UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

NÉDHER SÁNCHEZ RAMÍREZ

**Novos líquidos iônicos para aplicações como
eletrólitos**

Versão original da Tese corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG

30/06/2014

NÉDHER SÁNCHEZ RAMÍREZ

**Novos líquidos iônicos para aplicações como
eletrólitos**

Tese apresentada ao Instituto de

Química da Universidade de São Paulo para

Obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo

2014

Dedico este trabalho aos meus pais,

Amelia e Nedher,

e meus irmãos Kathy e Sammy.

AGRADECIMENTOS

Não é um exagero dizer que esta é a parte mais importante do trabalho, pois, os desafios de uma tese são tantos como as pessoas que te ajudam.

Gostaria de agradecer a meu orientador Roberto Manuel Torresi, por generosamente me abrir as portas de seu laboratório, por dar toda a liberdade para fazer a minha pesquisa, porem, sempre me deu as orientações acertadas para não perder nunca o rumo.

Também merecem serem ressaltadas as pessoas do laboratório e colegas: J. Lucas, Tânia, Vinas, Vitor, Lucas, Taka, Marcelo, Leo, Marco, Luiz Marcos, Fernando, Marcos, Jota, Filipe, Tatiana, Ariel, Prof. Susana, André, Vinicius, muitíssimo obrigado pela sua formidável ajuda e companhia!

Agradeço também a Tânia e Vinicius e suas respectivas famílias pela amizade, realmente me acolheram desde o momento que eu cheguei de forma eu me sentia como um mais na casa deles!

As técnicas de laboratório: Simone e Aline pela disposição e gentileza na compra de todos os reagentes, a Cinthia pela imensa ajuda na síntese do tetracianoborato.

Ao pessoal de química orgânica, Carlos Cerqueira, Willy, Liliana Marzorati, Alcindo, Fernando e Fernanda Camilo pelas discussões e ajuda. Também agradecer ao pessoal de espectroscopia vibracional em particular a Fernando Lepre, Romulo, Tatiana e Marcia Temperini.

Deixo também meu agradecimento aos funcionários da Central Analítica do IQ, especialmente Marcio, Janaina, João e á professora Fernanda Camilo, pela imensa ajuda nos experimentos com RMN.

Agradeço às agências financiadoras pela bolsa de pesquisa (FAPESP/CAPES).

A todos meus maravilhosos amigos: Marcus, J. Lucas, Juan*2, Rosita, Sandra, Christian, Sasaki, Ana, Ingrid, Fabio, Beto, Tiemi, Nazarena, Nacho, Aldo, DLB.

Por ultimo e nunca menos importante, eu quero agradecer a Deus, que entre tantas coisas extraordinárias, me permitiu ter uma família simples, mas cheia de amor, carinho e dignidade. A meus pais Amelia e Nedher, e meus irmãos Kathy e Sammy, a eles devo tudo o bom que tenho feito na minha vida. Também me presenteou com minha formosa Noiva Ivonne, uma mulher que seu amor e ternura faz de cada dia uma nova ilusão, muitas folhas precisaria para expressar o que ela significa para mim.

RESUMO

(Sanchez -Ramirez, N.) Novos líquidos iônicos para aplicações como eletrólitos. 2014. 124 páginas. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química Fundamental. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os líquidos iônicos (LIs) são eletrólitos promissores para uso em baterias de lítio e outros dispositivos eletroquímicos, devido às suas propriedades físico-químicas únicas como, por exemplo, ampla faixa de temperatura como líquido, boa condutividade, baixa pressão de vapor e estabilidade térmica, química e eletroquímica. Um LI é composto normalmente por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. Neste trabalho, foram sintetizados novos líquidos tanto modificando o ânion como o cátion. Em ambos os casos procurou-se LIs com ótimas propriedades de transporte e que melhorassem a condutividade do lítio em relação condutividade total da mistura LI - sal de lítio. Em primeira instância, foram sintetizados e caracterizados os seguintes líquidos iônicos derivados do ânion $[B(CN)_4]^-$: $[BMPYR][B(CN)_4]$ (N-butil-N-metilpirrolidínio tetracianoborato), $[BMP][B(CN)_4]$ (N-n-butil-N-metilpiperidínio tetracianoborato) e $[BMMI][B(CN)_4]$ (1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio tetracianoborato), sendo os dois primeiros são líquidos na temperatura ambiente. Quando comparados com os derivados de bis(trifluorometanosulfonil)imideto, $[Tf_2N]^-$, os líquidos iônicos derivados de tetracianoborato apresentam melhores valores de condutividade e viscosidade, sendo isto refletidos em um maior valor do parâmetro condutividade do lítio (σ_{Li}). Além disso, estes LI possuem maior estabilidade química e eletroquímica. Utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman para estudar os líquidos $[BMPYR][B(CN)_4]$ e $[BMP][B(CN)_4]$ e suas misturas com sal de lítio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $LiB(CN)_4$), demonstrando-se que a interação entre o íon lítio e o ânion tetracianoborato é muito baixa, o que explica o altos valores do número de transporte e condutividade do lítio nestes sistemas. já através da Modificação do cátion, foram sintetizados cinco líquidos iônicos derivados de fosfônio, usando sempre o ânion $[Tf_2N]^-$. Entre eles são líquidos na temperatura unicamente os LIs $[P_{2225}][Tf_2N]$ (Bis(trifluormetilsulfonil)imideto de trietilpentilfosfônio) e $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (Bis(trifluormetilsulfonil)imideto de trietil(2-metoxietil)fosfônio). Estes líquidos apresentaram excelentes propriedades de transporte e estabilidade eletroquímica quando comparados com seus equivalentes derivados de nitrogênio. Quando se adicionou o sal de lítio, $LiTf_2N$, em concentrações de 1 e 2 mol L^{-1} , os líquidos apresentaram um decréscimo das propriedades de transporte, embora demonstrarem efeito menor em comparação com os líquidos iônicos derivados de nitrogênio, apresentando inclusive maiores valores nos números de transporte e de condutividade do lítio nas misturas estudadas.

Palavras-chave: líquido iônico, eletrólito, tetracianoborato, fosfônio.

ABSTRACT

Sanchez-Ramirez, N. New ionic liquids for applications as electrolytes. 2014. Pages: 124. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Ionic liquids (ILs), are of great interest nowadays as electrolytes for lithium ion batteries due their unique characteristics, which include: liquid state over a wide temperature range; nonvolatility, which assures thermal stability and nonflammability; high ion content, which results in high ionic conductivity; and excellent chemical and electrochemical stability. ILs consists of an organic cation and an inorganic or organic anion. In order to improve the transport properties, the cation and anion of the ionic liquid were changed. Three ionic liquids derived from the anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ were synthesized and characterized: $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (N-n-butyl-N-methylpyrrolidinium tetracyanoborate) $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (N-n-butyl-N-methylpiperidinium tetracyanoborate) and $[\text{BMMI}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (1-n-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetracyanoborate). The first two are liquid at room temperature. When comparing these ionic liquid with the analogous ones containing the anion Tf_2N , it was found that ILs derivatives from tetracyanoborate have better transport properties which is reflected in a larger value of parameter conductivity of lithium (σ_{Li}). Moreover these ILs have higher chemical and electrochemical stability. The Raman spectroscopy was employed to study the $\text{BMPYR}[\text{B}(\text{CN})_4]$ and $\text{BMP}[\text{B}(\text{CN})_4]$ liquids and their mixtures with lithium salt (0.1 mol L^{-1} of $\text{LiB}(\text{CN})_4$); it was demonstrated that the interaction between the lithium ion and anion tetracyanoborate is very low, which explains the high values of conductivity and transport numbers of lithium in these systems. Furthermore five ionic liquids from the phosphonium cation was synthesized always using the anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$; being liquid at room temperature only the ILs $[\text{P}_{225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triethyl-n-pentylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) and $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triethyl (2-methoxyethyl) phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl imide) imide). It was found that these liquids have excellent transport properties and electrochemical stability when compared with their counterparts derived from nitrogen; furthermore, when lithium salt LiTf_2N , was added at concentrations of 1 and 2 mol L^{-1} , the ILs containing the phosphonium cations have also shown a decrease in the transport properties, however, the effect is less pronounced when compared to ionic liquids derived from nitrogen, presenting higher transport number and lithium ion conductivity.

Keywords: Ionic liquid, electrolyte, tetracyanoborate, phosphonium.

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de uma bateria de íon lítio.....	19
Figura 2. Densidade de energia (volumétrica e gravimétrica) para as diferentes tecnologias de baterias. PLiON: eletrólito polimérico.....	23
Figura 3. Gráfico de Ragone, para a) diferentes tipos de baterias b) baterias versus outros dispositivos de armazenamento de energia.....	24
Figura 4. Bateria recarregável de íon- Li.....	28
Figura 5. Cátions típicos usados em LIs.....	31
Figura 6. [Hmim][BF ₄].....	32
Figura 7. Características de um LI em função da intensidade das forças intermoleculares.....	36
Figura 8. Várias combinações de sais constituídos de cátions e ânions, dispostos em ordem de acidez de Lewis para cátions e basicidade de Lewis para ânions. [C _n mim]: 1-alkil-3-metilimidazólio, [bpy]: N-butilpiridina [bmpyr]: N-butil-N-metilpirrolidina, [N ₁₁₁₄] trimetilbutilamonio, [TFA]trifluoroacetato, [TfO]:trifluorometanosulfonato [NTf ₂]:bis(trifluormetanosulfonil) imideto.....	39
Figura 9. Decrescimento da condutividade de alguns LIs quando é adicionado sal de lítio.....	47
Figura 10. Snapshots de configurações obtidas por dinâmica molecular mostrando um cátion Li ⁺ e os ânions vizinhos de [Tf ₂ N] ⁻ a) [Li][BMMI][Tf ₂ N] (0.24) and b) [Li] [BMMI][Tf ₂ N] (0.38). No caso x _{Li⁺} = 0.24, o Li ⁺ experimenta uma coordenação bidentada por dois anions [Tf ₂ N] ⁻ , mais uma coordenação monodentada por um terceiro [Tf ₂ N] ⁻ . No caso X _{Li⁺} = 0.38, há três [Tf ₂ N] ⁻ monodentando e um bidentando o Li ⁺	49
Figura 11. Estrutura de ânion com pouca capacidade de coordenação E= Elemento, BL= Base de Lewis, AL= Acido de Lewis, n= 1, 2, 3, 4, 5,6.....	50
Figura 12. Síntese dos LIs inéditos derivados do tetracianoborato.....	50
Figura 13. Estrutura do sal de fosfônio.....	51
Figura 14. Estrutura dos cátions a) brometo de trietilpentil fosfônio (P ₂₂₂₅ Br) b) brometo de trietil(2 metoxietil) fosfônio P ₂₂₂₍₂₀₁₎ Br.....	52
Figura 15. Síntese dos LIs derivados de fosfônio.....	52

Figura 16. Reator desenhado para a obtenção de $K[B(CN)_4]$	56
Figura 17. Diagrama de fluxo de $K[B(CN)_4]$	57
Figura 18. Diagrama de fluxo do: $[BMMI][B(CN)_4]$. O processo é análogo para o $[BMP][B(CN)_4]$ e o $[BMPYR][B(CN)_4]$	65
Figura 19. Diagrama de fluxo do $P_{2225}Br$	66
Figura 20. Diagrama de fluxo do: $[P_{2225}][Tf_2N]$	67
Figura 21. Esquema da célula usado para medir a condutividades dos LIs.	68
Figura 22. Sequencia de pulso para a técnica de PGSE.....	69
Figura 23. Variação da temperatura de decomposição com o tipo de ânion.....	71
Figura 24. Mudança do potencial de oxidação com a energia do HOMO...	72
Figura 25. Gráfico de Arrhenius da viscosidade de todos os LIs puros: $[BMMI][B(CN)_4]$ (triângulo preto aberto), $[BMPYR][B(CN)_4]$ (círculo azul aberto) e $[BMP][B(CN)_4]$ (quadrado vermelho aberto).....	75
Figura 26. Gráfico de Arrhenius da condutividade de todos os LIs puros: $[BMMI][B(CN)_4]$ (triângulo preto aberto), $[BMPYR][B(CN)_4]$ (círculo azul aberto) e $[BMP][B(CN)_4]$ (quadrado vermelho aberto).....	79
Figura 27. Densidade dos LIs puros a diferentes temperaturas: $[BMMI][B(CN)_4]$ (triângulo preto aberto), $[BMPYR][B(CN)_4]$ (circulo azul aberto) e $[BMP][B(CN)_4]$ (quadrado vermelho aberto).....	80
Figura 28. Gráfico de Arrhenius para a viscosidade de líquidos iônicos puros (quadrado preto aberto) e suas misturas com lítio (circulo aberto vermelho), a) $[BMPYR][B(CN)_4]$ b) $[BMP][B(CN)_4]$; ambos são líquidos a temperatura ambiente. As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.....	81
Figura 29. Gráfico de Arrhenius para a condutividade de líquidos iônicos puros (quadrado preto aberto) e suas misturas com lítio (circulo aberto vermelho), a) $[BMPYR][B(CN)_4]$ b) $[BMP][B(CN)_4]$. As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.....	82
Figura 30. Densidade a diferentes temperaturas dos LIs puros (quadrado negro aberto) e misturados com Li^+ (circulo vermelho aberto) para (a) $[BMPyr][B(CN)_4]$, (b) $[BMP][B(CN)_4]$	82
Figura 31. Classificação dos LIs segundo Angell. Um bom LI minimiza	

as interações entre o ânion e o cátion..... 84

Figura 32. Gráfico de Walden dos LIs puros (quadrado preto aberto) e suas misturas com Li^+ (círculo vermelhos aberto) para (a) $[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4]$, (b) $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e (c) $[\text{BMMI}][\text{B}(\text{CN})_4]$. A condutividade iônica molar foi calculada considerando todos os íons..... 85

Figura 33. Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do cátion (quadrado preto), $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (círculo vermelho) e Li^+ (triângulo azul), para os LIs puros (símbolos abertos) e para as misturas de com lítio (0.1M) {símbolos fechados} para (a) $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]$, (b) $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e (c) $[\text{BMMI}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 89

Figura 34. Quociente da condutividade molar experimental e calculado ($\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}}$), para os LIs puros (quadrado preto aberto) e suas misturas com Li^+ (círculo vermelho aberto) para (a) $[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4]$, (b) $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e (c) $[\text{BMMI}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 90

Figura 35. Gráfico de Arrhenius da viscosidade para os LIs derivados de fosfônio puros e com adição do sal de lítio a) $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triângulo aberto), $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (círculo aberto) $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($2\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (quadrado aberto) b) $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triângulo fechado), $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (círculo fechado), $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($2\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (quadrado fechado). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT..... 92

Figura 36. Gráfico de Arrhenius da condutividade para os LIs com adição do sal de lítio a) $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triângulo aberto), $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (círculo aberto) $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($2\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (quadrado aberto) b) $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triângulo fechado), $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (círculo fechado), $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($2\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (quadrado fechado). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT..... 97

Figura 37. Variação da densidade com o inverso da temperatura para os LIs com adição de sal de lítio a) $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triângulo aberto), $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (círculo aberto) $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($2\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (quadrado aberto) b) $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triângulo fechado), $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (círculo fechado), $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($2\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (quadrado fechado).

LiTf ₂ N) (quadrado fechado).....	99
Figura 38. Gráfico de Walden, as linhas representam os resultados de regressão linear obtidos a partir dos dados experimentais. LIs puros(quadrado preto aberto) e suas misturas com Li ⁺ , círculo preto aberto (1 molL ⁻¹) e círculo preto preenchido (2 molL ⁻¹) para (a) [P ₂₂₂₅][Tf ₂ N], (b) [P ₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf ₂ N].....	100
Figura 39. Gráfico de Arrhenius para os coeficientes de difusão do a) [P ₂₂₂₍₂₀₁₎] ⁺ b) [Tf ₂ N] ⁻ c) Li ⁺ ; [P ₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf ₂ N] puro (círculo preto preenchido), [P ₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf ₂ N] (1molL ⁻¹)(quadrado preto aberto) e [P ₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf ₂ N] (2 molL ⁻¹) (círculo preto aberto).....	101
Figura 40. Gráfico de Arrhenius para os coeficientes de difusão do a) [P ₂₂₂₅] ⁺ b) [Tf ₂ N] ⁻ c) Li ⁺ ; [P ₂₂₂₅][Tf ₂ N] puro (círculo preto preenchido), [P ₂₂₂₅][Tf ₂ N] (1molL ⁻¹)(quadrado preto aberto) e [P ₂₂₂₅][Tf ₂ N] (2 molL ⁻¹) (círculo preto aberto).....	102
Figura 41. Gráfico de Walden dos LIs sintetizados na tese e sua comparação com outros LIs reportados na literatura.....	104
Figura 42. Gráfico de Walden dos LIs sintetizados nesta tese e sua comparação com outros LIs reportados na literatura.....	109

Lista de figuras

Tabela 1. Ânions típicos usados em LIs.....	32
Tabela 2. Relação de condutividade molar ($\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$) e concentração efetiva molar (C_{eff}) para LIs apróticos à 30 °C.....	38
Tabela 3. Algumas propriedades dos sais fundidos.....	45
Tabela 4. Estabilidade térmica e eletroquímica dos LIs derivados de tetracianoborato.....	72
Tabela 5. Parâmetros VTF para os dados de viscosidade.....	79
Tabela 6. Propriedades de transporte e densidade dos LIs.....	81
Tabela 7. Parâmetros VTF para os dados de condutividade.....	81
Tabela 8. Comparação entre $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	82
Tabela 9. Medidas de difusão dos LIs puros a 25 °C.....	90
Tabela 10. Medidas de difusão dos LIs e suas misturas com sal de lítio a 0,1 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	90
Tabela 11. Estabilidade térmica e eletroquímica dos LIs derivados de fosfônio.....	96
Tabela 12. Propriedades de transporte e densidade dos LIs a 25 °C.....	99
Tabela 13. Parâmetros VTF para os dados de viscosidade.....	102
Tabela 14. Tabela dos parâmetros VTF para os dados de condutividade.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

η	Viscosidade
Λ	Condutividade molar
σ	Condutividade
ρ	Densidade
σ_{ac}	Condutividade medida por impedância AC
σ_{RMN}	Condutividade estimada por PGSE-NMR
δ	Tempo entre os pulsos de radiofrequência
Δ	Intervalo de tempo entre os inícios dos dois pulsos de gradiente consecutivo
AC	Corrente alternada
BF_4	Ânion Tetrafluoroborato
BMMI	Cátion 1-n-butil-2,3-dimetil-imidazolio
BMP	Cátion N-n-butil-N-metil-piperidínio
BMPYR	Cátion N-n-butil-N-metil-pirrolidínio
D	Coefficiente de difusão ou Parâmetro VTF
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
Et ₂ OMMI	Cátion 1-etóxi-2,3-dimetilimidazolio
EW	Janela eletroquímica
g	Intensidade do pulso de gradiente
k	Constante de Boltzmann
LI	Líquido iônico
PF_6	Ânion Hexafluoroborato
PGSE	<i>Pulsed Gradient Spin Echo</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Segundos
T	Temperatura
T _d	Temperatura de decomposição
[Tf ₂ N]	Ânion bis(trifluormetanosulfonil)imideto
TGA	Termogravimetria
T _g	Temperatura de transição vítrea
VC	Voltametria cíclica

Sumário

1.	Introdução	18
1.1	O que é uma bateria?	18
1.2	Baterias primárias	18
1.3	Baterias secundárias	19
1.3.1	Quais são os componentes de uma bateria secundária? ¹	19
1.3.2	Porque o lítio é interessante para a fabricação de baterias?.....	23
1.4	Eletrólitos	27
1.4.1	Como os eletrólitos influenciam a segurança da bateria?	27
1.4.2	Por que existem problemas com o eletrólito para a bateria secundaria de íon-Li?	28
1.5	O que são os líquidos iônicos (LIs)?	29
1.5.1	Sinônimos	30
1.5.2	Atrativos dos LIs	30
1.5.3	Cátions e ânions ²⁹⁻³²	31
1.5.4	Nomenclatura de cátions e ânions ^{29,30}	31
1.5.5	LIs próticos e apróticos ^{29,30}	32
1.5.6	Gerações de líquidos iônicos	34
1.6	Propriedades dos líquidos iônicos LIs	35
1.6.1	Condutividade	35
1.6.2	Pressão de vapor	38
1.6.3	Viscosidade.....	38
1.6.4	Tensão superficial.....	41
1.6.5	Polaridade	41
1.6.6	Janela eletroquímica	43
1.6.7	Ponto de fusão	44
1.6.8	Janela eletroquímica	47

1.6.9	Densidade	48
1.7	Quais são os desafios dos (LIs) como eletrólitos?	48
1.8	Propostas para contornar o desafio das propriedades de transporte.....	51
2.	Objetivos.....	56
3.	Parte experimental.	57
3.1	Obtenção do $\text{KB}(\text{CN})_4$	57
3.2	Obtenção do $\text{LiB}(\text{CN})_4$	58
3.3	Sínteses dos novos LIs derivados do ânion tetracianoborato:.....	62
3.4	Obtenção do cátion: P_{2225}Br (brometo de trietilpencilfosfônio)	63
3.5	Obtenção do cátion: $\text{P}_{222(201)}\text{Br}$ [brometo de trietil(2-metoxietil)fosfonio]	64
3.6	Sínteses do Líquido iônico: $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$	64
3.7	Síntese do Líquido iônico: $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$	65
3.8	Síntese dos Líquidos iônicos: $[\text{P}_{222(201)}][\text{PF}_6]$, $[\text{P}_{2225}][\text{PF}_6]$ e $[\text{P}_{2225}][\text{BF}_4]$	66
3.9	Técnicas de caracterização.....	67
3.9.1	Análise térmica	67
3.9.2	Espectroscopia.....	67
3.9.3	Análise Elementar	67
3.9.4	Medidas de viscosidade e densidade	70
3.9.5	Medidas eletroquímicas	71
3.9.6	Medidas de difusão	71
4.	Resultados e discussão	73
4.1	LIs derivados de tetracianoborato: propriedades	73
4.1.1	Estabilidade térmica e eletroquímica.....	73
4.1.2	Propriedades de transporte e densidade	76
4.1.3	Efeito da adição de lítio: Propriedades de transporte e densidade	83
4.1.4	Gráfico de Walden.....	86

4.1.5	Cálculo do coeficiente de difusão	89
4.1.6	Espectroscopia Raman	95
4.2	LIs derivados de fôsfonio: propriedades.	97
4.2.1	Estabilidade térmica e eletroquímica.....	97
4.2.2	Propriedades de transporte e densidade.....	100
4.2.3	Propriedades de transporte e densidade: efeito da adição de lítio.....	101
4.2.4	Gráfico de Walden.....	105
4.2.5	Cálculo do coeficiente de difusão	106
4.3	Quadro comparativo dos LIs derivados de fosfônio e tetracianoborato.....	111
5.	Conclusões.....	114
6.	Referências	117

1. Introdução

1.1 O que é uma bateria?

Uma bateria é um dispositivo complexo que libera energia elétrica a expensas de uma reação química. A energia elétrica é obtida de uma reação eletroquímica (reação de oxidorredução) que acontece no ânodo e no cátodo da bateria ¹. Todas as baterias são compostas por dois eletrodos conectados por um condutor iônico chamado eletrólito. Os dois eletrodos têm potenciais eletroquímicos diferentes, determinados pelo ambiente químico de cada um. Quando estes eletrodos são ligados por meio de um dispositivo externo, os elétrons fluem espontaneamente a partir do potencial mais negativo para o mais positivo. Os íons são transportados através do eletrólito para manter o equilíbrio de carga, assim a energia elétrica pode ser aproveitada pelo circuito externo. Em baterias secundárias, ou recarregáveis, uma tensão exercida na direção oposta pode causar o recarregamento da bateria ². Embora o termo bateria muitas vezes seja aplicado no lugar de célula, bateria propriamente dita refere-se a um conjunto de células unitárias que são conectadas em série ou em paralelo em função da voltagem e da capacidade desejada ^{1,3}.

1.2 Baterias primárias

Uma bateria primária é um dispositivo desenhado para ser utilizado uma vez e descartado. Em geral, a reação eletroquímica que ocorre na célula não é reversível, tornando a célula não recarregável. As baterias primárias são úteis quando se necessita de longos períodos de armazenamento, pois podem ser construídas de modo a terem uma taxa de auto descarga menor do que uma bateria recarregável, portanto, toda a sua capacidade está disponível para obter trabalho. As aplicações que requerem uma pequena corrente durante um longo tempo, por exemplo, um detector de fumo, utilizam baterias primárias, pois a corrente

de auto descarga das baterias secundárias limitaria o tempo de serviço para alguns dias ou semanas.

1.3 Baterias secundárias

Em contraste, em uma célula secundária, a reação pode ser revertida através da aplicação de uma corrente elétrica com uma fonte externa de energia, levando o sistema a seu estado inicial. As pilhas recarregáveis são econômicas, quando seus custos iniciais e da recarga, podem ser distribuídos ao longo de muitos ciclos de uso; por exemplo, em ferramentas elétricas portáteis, seria muito caro substituir um pacote de baterias primárias de alta capacidade com só poucas horas de uso ^{4,5}. Entre os sistemas de conversão e armazenamento de energia, baterias recarregáveis estão atraindo a atenção, uma vez que podem ser usadas centenas de vezes, enquanto baterias primárias são descartadas após a energia ser consumida. As baterias secundárias mais usadas são: chumbo-ácido, níquel metal hidreto (NiMH), íon de lítio, fluxo redox e Na/S, com exceção das duas últimas, as outras são comumente usadas em dispositivos eletrônicos ^{4,6}.

1.3.1 Quais são os componentes de uma bateria secundária? ¹

A figura 1 apresenta o esquema de uma célula secundária de íon lítio, destacando os principais componentes de uma célula unitária: eletrodo negativo, eletrodo positivo, separador, eletrólito, aglomerante, recheio, coletor de corrente e *tabs* (que conectam a bateria diretamente com a parte externa).

Todos estes são componentes típicos de uma bateria, sendo que os materiais específicos para cada um dependem do tipo de bateria e da aplicação. A seguir se apresenta a descrição de cada um dos componentes.

Figura 1. Esquema de uma bateria de íon lítio. Adaptada da referência ¹.

Eletrodos

O eletrodo negativo é um tipo de carbono litiado, coque ou grafite (Li_xC_6) enquanto o eletrodo positivo é um composto de lítio representado por Li_{1-x}AB (por exemplo $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$). Em baterias secundárias, a designação de ânodo e cátodo depende da carga ou descarga, mas os eletrodos positivos e negativos são sempre os mesmos por definição. Escrevendo-se a reação no eletrodo negativo de acordo com a reação de oxidação tem-se:

onde x representa a fração de lítio desintercalado durante o processo. Analogamente para o eletrodo positivo pode-se escrever a reação na forma de redução:

As equações (1) e (2) são reversíveis, sendo a causa das baterias de íon lítio serem recarregáveis. Teoricamente, a desintercalação e intercalação da fração do lítio (x) em ambos os eletrodos deveria ser igual conforme as equações (1) e (2), porém, as reações colaterais ou de decomposição que acontecem durante o processo de carga-descarga do lítio afetam o balanço proposto nestas equações.

Existem dois tipos de eletrodo, eletrodo metálico e eletrodos porosos, por exemplo, as baterias de íon lítio têm eletrodos porosos, enquanto as baterias de chumbo ácido possuem eletrodos metálicos. A eleição de um ou outro depende da química e segurança da bateria. Os eletrodos porosos em uma bateria são muito finos para reduzir a resistência interna da bateria, eles são feitos normalmente de pequenas partículas para diminuir a limitação por difusão interna e prover grande área superficial para a reação eletroquímica. Independente do tipo de eletrodo, a capacidade do eletrodo positivo é normalmente diferente do eletrodo negativo. Se existe uma capacidade extra do eletrodo positivo, a bateria é limitada negativamente e vice-versa. Na célula ou bateria as reações de oxidação e redução (equações 1 e 2), respectivamente) acontecem em dois lugares diferentes da bateria, permitindo aos elétrons fluir a través do circuito externo e que podem ser usados em uma aplicação específica.

Eletrólito

Para que a bateria possa operar, os íons precisam ser transportados dentro da célula, a través do eletrólito. O eletrólito é outro componente da célula unitária mostrada na Figura 1. Os íons no eletrólito podem se mover por difusão, migração ou convecção (apesar de a convecção ser normalmente desprezível em baterias, devido à velocidade dos íons ser muito baixa). O eletrólito deve possuir uma alta condutividade iônica (para permitir o rápido transporte de íons e diminuir a resistência dentro da célula ou bateria), também deve ser quimicamente estável no contato com os eletrodos e outros componentes, além de ser

termicamente estável na temperatura de operação da célula ou bateria. Os eletrólitos podem ser líquidos ou sólidos, aquosos ou não aquosos. A seleção do eletrólito depende das características específicas da bateria.

Separador

O cátodo e o ânodo não devem estar em contato direto, caso contrário a bateria entraria em curto circuito; para evitar esta situação é usado um separador, como aparece na figura 1. O separador deve permitir o fácil transporte de íons, portanto, o material deve ser permeável aos íons e ele deverá também ter alta condutividade. O separador deve ser estável quimicamente com o eletrólito e os outros componentes na temperatura de operação da célula ou bateria.

Coletor de corrente.

O coletor de corrente funciona como suporte e caminho de condução para o material ativo, reduzindo a resistência interna da bateria. É usado só em materiais porosos, os eletrodos metálicos não precisam dele. O coletor deve ser quimicamente estável e resistente à corrosão além de possuir uma alta condutividade eletrônica. Nas baterias de íon lítio o cobre (+0,337 V) e alumínio (-1,66 V) são, respectivamente, os coletores de corrente para os eletrodos negativo e positivo.

Tabs

Encontram-se junto ao coletor de corrente (ou eletrodo no caso de eletrodo metálico), os *tabs* que conectam a bateria diretamente com a parte externa transportando a corrente elétrica. Para diminuir a resistência interna da bateria eles também devem apresentar estabilidade química, resistência à corrosão e alta condutividade eletrônica. Os *tabs* usados nas baterias de íon lítio são feitos de níquel.

Aglomerante e recheio

O aglomerante é um composto químico usado para colar o material ativo ao coletor de corrente. Nas baterias de íon lítio o aglomerante mais usado é o poli(fluoreto de vinilideno). Por outro lado, o recheio é o composto usado para incrementar a condutividade eletrônica do eletrodo e decrescer a resistência interna da célula. O negro de fumo é o recheio mais usado nas baterias de íon lítio.

Um dos maiores eventos na história das baterias modernas foi o desenvolvimento das baterias secundárias de lítio na década de 1980. Hoje, as baterias de íon lítio têm invadido o mercado de aplicações eletrônicas e existem inúmeras pesquisas no mundo inteiro para sua aplicação em dispositivos de grande porte como veículos elétricos e satélites ¹. Por exemplo, entre as diversas tecnologias existentes (figura 1) as baterias de Li (por causa de sua alta densidade de energia e flexibilidade de desenho) atualmente superam outros sistemas recarregáveis. No mercado das baterias de lítio aproximadamente o 25% correspondem a baterias primárias de lítio (não mostradas na figura 2) e o 75% correspondem a baterias secundárias ¹.

1.3.2 Porque o lítio é interessante para a fabricação de baterias?

A quantidade de energia elétrica que uma bateria é capaz de entregar (densidade de energia) é expressa por unidade de peso (Whkg^{-1}) ou por unidade de volume (WhL^{-1}). É função do potencial da célula (V) e da capacidade (Ahkg^{-1}), sendo que ambas estão diretamente ligadas às características químicas do sistema.

Portanto, o material e a estrutura do cátodo e do ânodo têm um papel fundamental no desempenho da bateria. Embora os dois eletrodos devam apresentar qualidades similares, tais como estabilidade eletroquímica e alta capacidade, é o ânodo que têm influenciado notavelmente desenvolvimento das baterias, graças à existência de um metal como o lítio.

Figura 2. Densidade de energia (volumétrica e gravimétrica) para as diferentes tecnologias de baterias. PLiON: eletrólito polimérico. Adaptada da referência ³.

A motivação para a utilização de uma tecnologia baseada no metal Li como ânodo inicialmente esta fundamentada no fato de que o Li é metal mais eletropositivo (-3,04 V versus eletrodo normal de hidrogênio), bem como o mais leve (massa molar, $M = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$, e densidade, $\rho = 0,53 \text{ gcm}^{-3}$), proporcionando uma enorme capacidade teórica específica de 3860 mAhg^{-1} , facilitando assim a fabricação de sistemas de armazenamento com elevada densidade de energia e de potencia ^{3,7-9}. O mundo moderno não seria o mesmo sem o desenvolvimento de baterias de lítio e sua evolução em baterias de lítio-íon. É fácil de entender se considerar que estas baterias são a fonte de poder mais usual para dispositivos portáteis eletrônicos, especialmente, dispositivos médicos implantáveis, celulares e laptops ¹⁰.

Densidade de potência versus densidade de energia.

Outra variável importante é a densidade de potência (Wkg^{-1}); enquanto a densidade de energia está relacionada com a capacidade de armazenamento e com quanto, por exemplo, um veículo pode viajar, a densidade de potência está associada com a quantidade de energia que pode ser liberada em um determinado tempo, afetando quão rápido o veículo pode se deslocar

A figura 3a apresenta a densidade de potência para diferentes tipos de baterias. Mais uma vez as baterias de lítio apresentam melhores especificações. Como indicado nessa figura, tanto a densidade de energia como a de potência nem sempre são compatíveis; isto fica claro quando se comparam as baterias com os capacitores (figura 3b).

Figura 3. Gráfico de Ragone para: a) diferentes tipos de baterias b) baterias versus outros dispositivos de armazenamento. Adaptada das referências ¹²⁻¹⁴.

Pelas vantagens acima mencionadas, a bateria de lítio recarregável é comumente usada em dispositivos portáteis que requerem baixo volume e peso, tais como computadores portáteis e telefones celulares. A demanda por baterias secundárias de tamanhos menores mais do que duplicou entre 1995 e 2006, passando de 180 a 380 milhões de unidades vendidas. A participação de baterias recarregáveis de lítio no mercado cresceu de 47% em 2006 para 70% em 2010 ⁶. Além disso, a bateria de lítio recarregável é uma fonte de energia promissora para veículos elétricos (EVs), devido à alta densidade de potência e energia. Os EVs são uma boa solução para diminuir a emissão de CO₂ e para enfrentar o esgotamento dos combustíveis fósseis. Após a Toyota abrir o mercado de veículos híbridos elétricos (HEVs) em 1997, surgiu no mercado outra modalidade: os veículos elétricos *Plug-in* (PHEV). Muitos esforços têm sido despendidos para desenvolver grandes baterias de lítio que satisfaçam os requisitos para a quilometragem, tempo rápido de carga, de baixo custo e de alta segurança. De fato, novos

materiais para eletrodos e eletrólitos estão sendo desenvolvidos para aperfeiçoar o desempenho das baterias comerciais de íon lítio ^{6,15-17}.

Em relação às formas de armazenamento, as baterias de íons de lítio devido à intensa pesquisa aplicada, têm permitido o aumento da escala de capacidade de Ah (aparelhos eletrônicos portáteis) para MWh (contêineres de armazenamento de energia). Por isso já existem aplicações para o transporte (público, militar, veículos pessoais) e para o armazenamento/ distribuição de energia. No entanto, as células de íon-lítio não estão isentas da disjunção entre a capacidade de armazenamento e a segurança ^{18,19}. O aumento da escala de baterias de íons de lítio em várias ordens de magnitude para atender às demandas de armazenamento e de transporte vem também a com uma maior proporção de incidentes de segurança ⁷.

De fato, estão bem documentados na indústria de eletrônicos de consumo incidentes com as baterias de íons lítio e a retirada massiva de celulares. Que nível de segurança é suficiente para um veículo elétrico? Para uma missão espacial da NASA? Para um local distribuidor de energia? O que está claro é que uma onda de incidentes de segurança com baterias de íon de lítio nesta escala pode danificar a percepção do público e atrasar a adoção generalizada desta interessante e promissora tecnologia. Os desafios associados com segurança para aumentar a escala das baterias íons de lítio não devem ser subestimados. Tem-se literalmente tomado uma tecnologia adequada para alimentar uma lanterna e se adaptado para ônibus, veículos e, até mesmo robôs através de Marte. Além do conhecimento dos processos químicos, os sistemas com armazenamento de energia de maior escala são muito mais complexos do que os aparelhos eletrônicos normais de consumo, devido a precisarem de componentes eletrônicos de controle mais avançados, hardware para os sensores de monitoramento, controle térmico e diferentes requisitos de embalagem. Além disso, as falhas das baterias grandes de lítio são uma função da sua aplicação e, provavelmente, serão

diferentes para eletrônicos portáteis. É lógico que a forma como nos aproximamos da segurança dessas grandes baterias também deve ser diferente. A necessidade de células intrinsecamente seguras com alta densidade de energia, com métodos de teste robustos e altos padrões de qualificação é maior agora do que nunca ¹⁹. Portanto, para aumentar a segurança da bateria existem dois caminhos: um é melhorar os sistemas de controle e outro é atacar os problemas intrínsecos que geram o problema. E neste segundo campo que atua este projeto de tese, visando a síntese de novos líquidos iônicos como eletrólitos com alta estabilidade química e eletroquímica.

1.4 Eletrólitos

1.4.1 Como os eletrólitos influenciam a segurança da bateria?

Quando se discute a segurança das baterias, é importante compreender que elas contêm tanto o oxidante (cátodo) como o redutor (ânodo) em um recipiente selado. (Isso raramente é feito, como exemplos podem ser citados os explosivos e propulsores de foguetes). Em condições de operação normal, o redutor e o oxidante convertem a energia química em energia elétrica, despreendendo um mínimo de calor e gás. Se a reação direta numa célula eletroquímica é permitida, o redutor e oxidante convertem a energia química em calor e gás. Uma vez iniciada a reação química, provavelmente esta progride até a conclusão por causa do contato íntimo entre oxidante- redutor e eletrólito (solvente orgânico) ²⁰. Para baterias recarregáveis de íons de lítio, o eletrólito é quase sempre uma combinação de alquil e ciclo carbonatos, tornando-o possível no uso do Li como o componente ativo anódico que causa a alta potência e densidades de energia características da química íon-Li. No entanto, os eletrólitos orgânicos convencionais são voláteis e inflamáveis representando um sério problema de segurança para a sua utilização nos mercados de grande porte. Se expostos a condições extremas de temperatura e tensão, estes eletrólitos podem reagir com os materiais ativos dos eletrodos e liberar bastante calor e gás. Portanto, a escolha do eletrólito tem um

impacto significativo na segurança, estabilidade térmica e tolerância ao uso excessivo da bateria. Além disso, a formulação de eletrólitos é desenvolvida para atender alguns critérios de desempenho, tais como, condutividade, faixa de temperatura líquida (alta e baixa) e janela de potencial ²¹.

1.4.2 Por que existem problemas com o eletrólito para a bateria secundaria de íon-Li?

Os dois eletrodos da bateria de lítio (figura 4) 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 oxirredução. Eles difundem de um eletrodo para o outro através do eletrólito, que, nas baterias atuais, consiste em uma 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 ²². 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 .

No entanto, quando se pensa na implementação das baterias de íon-Li em dispositivos de grande porte, verifica-se que esta 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), seguida de rápido aumento da temperatura da bateria e, eventualmente fogo ou explosão ²². 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 o lítio metálico como ânodo. Este material possui altíssima densidade de energia, atingindo até 3860 mAh/g²³. 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)²⁴. A formação destas estruturas dendríticas pode levar a curtos-circuitos, também oferecendo riscos à segurança dos usuários. Estas limitações impostas pelos eletrólitos chamaram a atenção para uma classe de substâncias conhecidos 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 eletroquímica²⁵⁻²⁸.

Figura 4. Bateria recarregável de íon- Li. Adaptada da referência³.

1.5 O que são os líquidos iônicos (LIs)?

Os líquidos iônicos (LIs) são sais que consistem totalmente ou quase totalmente de íons, que, portanto, apresentam condutividade iônica. Esta definição inclui os tradicionais sais fundidos, que têm um alto ponto de fusão^{29,30}. Durante as últimas duas décadas, o termo "líquidos iônicos" tem sido restringido aos sais que têm temperatura de fusão ou temperatura de transição vítrea abaixo de 100 °C. As soluções aquosas não são classificadas como líquidos iônicos, porque não consistem unicamente de íons. Líquidos tais como o nitrato de etilamônio ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HNO}_3$), que é composto quase inteiramente de

ânions e cátions, com pequenas quantidades de espécies moleculares, são classificados como líquidos iônicos. O nitrato de etilamônio é considerado um líquido iônico dado que o cátion é positivo como produto de uma protonação. Os LIs próticos não são bons eletrólitos devido a serem menos ionizáveis do que os apróticos, dada a sua tendência para formar espécies moleculares. Sistemas líquidos binários, que são constituídos inteiramente de íons, tais como aluminatos, são também chamados de LIs. LIs que já são líquidos à temperatura ambiente são denominados “RTIL”^{29,30}.

1.5.1 Sinônimos

Nas últimas duas décadas, vários sinônimos e abreviações foram e são usados para sais orgânicos com baixo ponto de fusão e baixa temperatura de transição de vítrea^{29,30}: líquidos iônicos (LIs); líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTIL); líquidos iônicos não-aquosos (NAIL); sais orgânicos fundidos; sais de baixo ponto de fusão; solventes moduláveis e solventes modernos.

1.5.2 Atrativos dos LIs

Desde os final de 1990, os LIs têm atraído a atenção de químicos em todo o mundo por diversas razões^{29,30}:

- apresentam várias vantagens como pressão de vapor desprezível (portanto, não se evaporam em condições normais), são termicamente estáveis, são líquidos em uma ampla faixa de temperaturas e têm uma ampla janela eletroquímica.
- as propriedades físicas, químicas e biológicas de líquidos iônicos podem ser moduladas por uso de diferentes ânions ou cátions, funcionalização da estrutura de ânions ou cátions e por mistura de dois ou mais LIs simples.
- como os LIs consistem de cátions e ânions, eles têm dupla funcionalidade e apresentam uma arquitetura única em comparação com líquidos moleculares. Portanto, os LIs podem ser

aplicados como solventes ou como novos materiais em uma grande quantidade de áreas, tais como eletroquímica, química orgânica, química inorgânica, bioquímica, ciência dos materiais e produtos farmacêuticos.

- Os LIs podem contribuir significativamente para o desenvolvimento de "química verde" e "tecnologia verde", porque podem substituir solventes orgânicos voláteis que são tóxicos e inflamáveis e podem reduzir ou evitar os resíduos químicos e a contaminação.

1.5.3 Cátions e ânions²⁹⁻³²

LIs são geralmente sais contendo cátions orgânicos grandes que têm nitrogênio ou fósforo em sua estrutura, além de cadeias alquílicas lineares. A figura 5 mostra a estrutura dos cátions mais utilizados. Os ânions tem uma influencia notável nas propriedades dos LIs, normalmente são usados ânions inorgânicos monoatômicos ou poliatômicos. Na tabela 1 são apresentados alguns dos ânions mais citados na literatura.

1.5.4 Nomenclatura de cátions e ânions^{29,30}

Os nomes dos cátions e ânions que formam os LIs são um pouco complexos, devido a serem usadas diferentes notações na literatura. Por exemplo, o cátion 1-etil-3-metilimidazólio é referido como $[C_2C_1Im]^+$, $[EtMeIm]^+$, $[EMIM]^+$, $[emim]^+$ ou $[EMI]^+$. Neste trabalho emprega-se principalmente a última nomenclatura, embora seja necessário em algumas ocasiões usar outros tipos. Da mesma forma, $[C_npy]^+$ é usada para o cátion 1-alkilpiridina. Por exemplo, $[C_6py]^+$ denota 1-hexilpiridina.

Para os cátions derivados do tetraalquilamônio como metiltrioctilamônio a nomenclatura será: $[N_{1888}]^+$ e para os derivados de tetraalquilfosfônio como tributil (tetradecil) fosfônio: $[P_{44414}]$. Para outros cátions diferentes será especificada em cada caso a nomenclatura utilizada. Colchetes são usados para ânions poliatômicos, mas não monoatômicos. Por exemplo, enquanto o cloreto é Cl^- , o formiato (carboxilato) é $[HCO_2]^-$.

Quando um cátion é ligado ao ânion, os sinais positivos e negativos desaparecem. Por exemplo, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio é escrito como [BMI]Cl e o tetrafluorborato 1-etilpiridina é [C₂py][BF₄].

Figura 5. Cátions típicos usados em LIs.

1.5.5 LIs próticos e apróticos^{29,30}

A maioria das pesquisas tem sido focadas em LIs apróticos. Estes são sais cujos cátions não são protonados. Exemplos disto são: [EMI][BF₄] (tetrafluorborato de etilmetilimidazólio) e [BMI][NTf₂] (bistriflamida de butilmetil imidazólio).

LIs próticos são formados pela transferência de prótons de um ácido que doa prótons (ácido Brønsted: HA) para uma base que pode aceitar um próton (base de Brønsted: B):

O exemplo clássico de líquido iônico prótico, é o nitrato etilamonio [C₂H₅NH₃][NO₃], que é formado por protonação da etilamina:

Tabela 1. Ânions típicos usados em LIs.

Ânion	Exemplo
Halogenetos	Br^- , Cl^-
Cloroaluminatos	$[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$
Hexafluorofosfato	$[\text{PF}_6]^-$
Tetrafluorborato	$[\text{BF}_4]^-$
Sulfatos	$[\text{SO}_4]^-$
Nitrato	$[\text{NO}_3]^-$
Alquilcarboxilatos	$[\text{CH}_3\text{CO}_2]^- = [\text{OAc}]^-$
Alquilsulfatos	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]^-$
p-toluenosulfônico	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^- = [\text{OTs}]^- = [\text{Ts}]^-$
Trifluormetilsulfônico, triflato	$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^- = [\text{TfO}]^-$
Perfluorobutanosulfônico, nanoflato	$[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^- = [\text{NfO}]^-$
Trifluoroacetato	$[\text{CF}_3\text{COO}]^- = [\text{TFA}]^- = [\text{TA}]^-$
Heptafluorobutanoato	$[\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}]^- = [\text{HB}]^-$
Bis(trifluormetilsulfonil)amida	$[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^- = [\text{NTf}_2]^- = [\text{TFSI}]^-$
Bis(perfluoretilsulfonil)amida	$[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^- = [\text{beti}]^-$
Tris(pentafluoretil)trifluorofosfato	$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^- = [\text{FAP}]^-$
Complexos metálicos	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$
Dicianoamida	$[\text{N}(\text{CN})_2]^- = [\text{dca}]^-$
Tetracianoborato	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Outro exemplo é o tetrafluorborato de 1-metilimidazólio (figura 6), que é preparado pela reação do 1-metilimidazólio e ácido tetrafluorobórico. $[\text{Hmim}][\text{BF}_4]$ é uma ácido forte de Brønsted.

Figura 6. $[\text{Hmim}][\text{BF}_4]$.

Os LIs próticos não necessariamente são formados por íons, cada líquido iônico contém uma pequena porcentagem de espécies moleculares se a transferência de prótons está for incompleta.

1.5.6 Gerações de líquidos iônicos

Os LIs são historicamente classificados em três gerações. A primeira geração é composta pelos haloaluminatos e os primeiros exemplos são misturas eutéticas de cloreto de alumínio e halogenetos de etilpiridina. Esta categoria inclui os LIs: cloroaluminatos de dialquilimidazólio, São formados por misturas de cloreto de alumínio e cloretos de dialquilimidazólio. Estes LIs têm sido estudados, como solventes ou catalisadores de muitas reações orgânicas. No entanto, estes solventes são altamente reativos com água, por isso devem ser manipulados em *dry-box*^{29,30}.

A segunda geração de líquidos iônicos foi sintetizada por Wilkes *et al.*³³. Consiste de cátions derivados de dialquilimidazólio e cátions pouco coordenantes como hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$ e tetrafluorborato $[\text{BF}_4]^-$. Supunha-se que estes LIs seriam estáveis em água e ao ar, mas demonstrou-se que para são hidrolisados, formando HF ^{34,35}, que é altamente tóxico e corrosivo. Em 1996 Bonhôte *et al.*³⁶ descreveram a síntese de LIs hidrofóbicos derivados de dialquilimidazólio e o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Esta segunda geração de líquidos iônicos é estável no ar e em água.

A terceira geração de LIs consiste em LIs *pre-designed* e LIs quirais (estes últimos têm mais aplicação no campo da química orgânica) e tem sido publicada desde 2000. Esta geração é muito ampla e não é exclusiva. Dentro dela se encontram derivados de piridina e, principalmente, os derivados de imidazólio. Outros tipos de LIs não aparecem em nenhuma categoria. Por exemplo, o nitrato de etilamônio não é considerado como pertencente à primeira geração de LIs, embora tenha sido reportado pela primeira vez em 1914²⁹.

1.6 Propriedades dos líquidos iônicos LIs

As determinações das propriedades dos LIs e suas tendências (correlação com sua estrutura) são essenciais para a indicação de suas aplicações específicas. Para algumas propriedades, tais como pressão de vapor, é possível fazer algumas generalizações que se aplicam a todos os líquidos iônicos, outras, não podem ser extrapoladas para todos os LIs, mas sim para grupos específicos. Uma das características mais impressionantes dos LIs é a grande variação em suas propriedades. Por exemplo, alguns são ácidos, alguns são bases e outros, neutros. Alguns são imiscíveis com a água e outros são miscíveis. Alguns são tóxicos e outros não. Portanto, a possibilidade de modular suas propriedades físicas e químicas, variando-se a natureza dos cátions e ânions presentes em suas estruturas específicas, torna os LIs realmente valiosos e com muitas aplicações potenciais ³⁷. O número total de LIs reportados faz com que a aquisição e compilação de suas propriedades químicas, físicas e biológicas seja um desafio. Dado que a maioria das pesquisas nos últimos anos usa cátions derivados de imidazólio, a explicação de algumas propriedades será baseada nos LIs sintetizados a partir dele. Algumas dessas propriedades e a relação com a estrutura dos LIs são expostas a seguir.

1.6.1 Condutividade

Os LIs, por definição, têm alta condutividade elétrica (também conhecida como condutividade específica). As unidades de condutividade são Siemens por metro (Sm^{-1}) ou miliSiemens por centímetro para baixas condutividades (mScm^{-1}). A condutividade do líquido iônico é uma medida da capacidade deste para transportar carga, uma vez que os íons atuam como portadores da mesma ²⁹.

A aplicação dos LIs em eletroquímica está focada em duas características: sua condutividade iônica e sua estabilidade eletroquímica (que será discutida adiante). Enquanto

os eletrólitos aquosos necessitam dissolver um sal para obter condutividade, os LIs tem condutividade iônica intrínseca, devido ao fato de, por definição, serem compostos por íons. A condutividade intrínseca de um líquido iônico depende da disponibilidade dos íons para se tornarem portadores de carga e sua mobilidade no líquido iônico. A disponibilidade dos íons é reduzida por interações íon-íon para formarem pares iônicos ou agregados de íons, que são neutros e, portanto, não transportam carga (não são atraídos por um campo elétrico).

Em geral, a mobilidade dos portadores de carga está correlacionada com a velocidade de difusão no eletrólito. A velocidade de difusão é inversamente proporcional à viscosidade do eletrólito. Os líquidos iônicos são geralmente mais viscosos do que outros tipos de eletrólito, mas, por outro lado, contêm mais portadores de carga. A viscosidade dos líquidos iônicos também tende a diminuir acentuadamente com o aumento da temperatura. Em geral, a velocidade de difusão dos portadores de carga em LIs é inferior aos convencionais solventes orgânicos apróticos, como a acetonitrila que é usada em experimentos eletroquímicos. Globalmente, a condutividade iônica é inferior às soluções eletrolíticas aquosas convencionais, mas é semelhante à das soluções de eletrólitos inorgânicos em solventes orgânicos apróticos (os transportadores de carga em LIs têm uma menor velocidade de difusão, mas aparecem em maior quantidade).

De acordo com Ueno ³⁸ esta propriedade está ligada a outras propriedades, como entalpia de evaporação ($\Delta_{\text{vap}}H$), polaridade, tensão superficial e viscosidade (η , equação de Walden). Nesse artigo o pesquisador afirma que a ionicidade de um líquido iônico é uma função das forças de interação (tipo Coulômbicas ou Van der Waals), portanto, um bom líquido iônico, do ponto de vista da condutividade, é aquele que minimiza essas forças como é mostrado na figura 7.

Figura 7. Características de um LI em função da intensidade das forças intermoleculares. Figura adaptada da referência ³⁸.

Para determinar a ionicidade são usados dois métodos. O método aproximado de Walden fornece um instrumento rápido de avaliação. O outro método é baseado no cálculo da razão de condutividade molar ($\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$) onde Λ_{RMN} e Λ_{imp} são as condutividades medidas por impedância e RMN. Este último fornece dados de condutividade mais precisos e quantitativos. A natureza iônica dos LIs é, conforme definido por estes métodos, é controlada pela magnitude e balanço de forças atrativas, principalmente acidez e basicidade de Lewis de cátions e ânions, assim como por forças de van der Waals. A relação $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ fornece a proporção de íons que realmente conduz a carga, sendo o valor máximo um, dado que Λ_{NMR} quantifica todos os íons (seu tempo de medição é menor na medida em que existem interações entre íons). Um valor menor do que 1, pode ser explicado, entre outros fatores, pela formação de pares de íons. Além disso, a relação fica mais perto de 1 na medida que cátions e ânions são ácidos e bases mais fracas de Lewis; simultaneamente, as interações de van der Waals devem ser minimizadas (ver tabela 2 e Figura 8).

1.6.2 Pressão de vapor

A pressão de vapor em LIs, mesmo a temperaturas perto da decomposição, é baixa. A explicação está na forte interação coulômbica dos íons no líquido. A pressão de vapor desprezível é uma das propriedades mais importantes dos LIs. Por exemplo, eles não evaporam no processo de reação, não geram poluição e não causam danos à saúde. No entanto, alguns líquidos (especialmente derivados de imidazólio) podem evaporar sob pressão reduzida. Em geral, tirando essas exceções, os LIs são muito difíceis de destilar^{39,40}. Existe uma forma de relacionar a entalpia de vaporização (ΔH_v , kJmol^{-1}) de um líquido iônico (inversamente proporcional à pressão de vapor, segundo a equação de Clausius Clapeyron) e sua estrutura.

Em 2010 Ueno *et al.*³⁸ mostraram que, com um cátion fixo $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ e variando o ânion, ΔH_v aumentava à medida que o ânion fosse menos capaz de se coordenar, ou seja, dominado por uma interação coulômbica. Entretanto, de acordo com esse artigo esta tendência não foi cumprida para o BF_4^- , que é um ânion de baixa capacidade de coordenação. Os ânions com halogênios não são desejáveis por gerarem processos de degradação³⁵. Simultaneamente para o LI $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ com diferentes cadeias de carbono, descobriu-se que ΔH_v aumenta quando a cadeia de carbono é maior. Finalmente fixando-se o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ e variando-se o cátion, ΔH_v diminui à medida que o cátion tem menor capacidade de coordenação. As forças de van der Waals tiveram também muita influência (tamanho do cátion).

1.6.3 Viscosidade

A viscosidade é definida como a resistência de um fluido a fluir. Fluidos de baixa viscosidade fluem facilmente. O centipoise (cP) é comumente usado como uma unidade física da viscosidade. Em geral, os líquidos iônicos são mais viscosos que os solventes moleculares

e a viscosidade à temperatura ambiente está aproximadamente no intervalo de 10 até valores superiores a 500 cP. Por exemplo, as viscosidades do [EMI][BF₄] e [BMI][PF₆] a 25 °C são, 34 e 270 cP respectivamente. O [EMI] Cl-AlCl₃, com razão molar de 1:1, tem uma viscosidade de 18 cP. Em comparação, acetona, água e etanol têm viscosidades (a 25 °C) 0,31; 0,89, e 1,07 cP, respectivamente.

À temperatura ambiente o etileno glicol tem uma viscosidade de 16,1 cP e o glicerol de 934 cP²⁹. A viscosidade está associada às forças intermoleculares, por isso, se a temperatura aumenta, as moléculas têm mais energia cinética, assim, a viscosidade diminui e vice-versa⁴¹. Esta variação é em alguns casos dramática. Por exemplo, a viscosidade do [BMI][PF₆] diminui em 30% quando a temperatura aumenta de 20 à 25 °C²⁹.

Tabela 2. Relação de condutividade molar ($\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$) e concentração efetiva molar (C_{eff}) para LIs apróticos à 30 °C. Adaptada da referência³⁸.

	LI	$\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$	$C_{\text{eff}}/10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
1	[C ₄ mim][Tf ₂ N]	0,61	2,1
2	[C ₄ mim]PF ₆	0,68	3,3
3	[C ₄ mim]BF ₄	0,64	3,4
4	[C ₄ mim][TfO]	0,57	2,6
5	[C ₄ mim]tfa	0,52	2,5
6	[C ₁ mim][Tf ₂ N]	0,76	3,1
7	[C ₂ mim][Tf ₂ N]	0,75	2,9
8	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	0,57	1,8
9	[C ₈ mim][Tf ₂ N]	0,54	1,5
10	[bmpyr][Tf ₂ N]	0,7	2,3
11	[bpy][Tf ₂ N]	0,63	2,2
12	[N ₁₁₁₄][Tf ₂ N]	0,65	2,3

Figura 8. Várias combinações de sais constituídos de cátions e ânions, dispostos em ordem de acidez de Lewis para cátions e basicidade de Lewis para ânions. $[C_n\text{mim}]$: 1-alkil-3-metilimidazólio, $[bpy]$: N-butilpiridina $[bmpr]$: N-butil-N-metilpirrolidina, $[N_{1114}]$: trimetil butilamônio, $[TFA]$ trifluoroacetato, $[TfO]$: trifluorometanossulfonato, $[NTf_2]$ bis(trifluorometanossulfonil) imideto. Adaptada da referência ³⁸.

As impurezas também têm um efeito dramático sobre a viscosidade. Impurezas por halogênios frequentemente ocorrem em LIs preparados em soluções aquosas por metátese do ânion de um haleto orgânico com um sal inorgânico. Por exemplo, $[EMI][BF_4]$, aumenta a viscosidade de 66,5 até 92,4 cP quando a concentração de Cl^- varia entre 0,01 e 1,8 mol L⁻¹. Ao contrário dos solventes tradicionais moleculares, a maior parte dos LIs não pode ser purificado por destilação ⁴². Para evitar a contaminação existem alternativas como precipitar os haletos com íon prata, purificar por cromatografia iônica e, quando é possível, lavar com água (LIs imiscíveis) ou cristalização. Além dos halogenetos, traços de água, ácidos, solventes, vestígios de reagentes, entre outros, têm um efeito pronunciado sobre outras propriedades físicas, espectroscópicas e químicas dos LIs ²⁹. De acordo com Ueno *et al.* ³⁸, a variação da viscosidade com a estrutura do LI é completamente análoga à ΔH_v , com base na análise dos mesmos LIs.

1.6.4 Tensão superficial

A superfície de qualquer líquido se comporta como se ela tivesse uma membrana tensionada. Este fenômeno é chamado tensão superficial. A tensão superficial de um líquido está associada à quantidade de energia necessária para aumentar a sua área de superfície por unidade de área. É causada pelos efeitos das forças intermoleculares que existem na interface e depende da natureza do líquido, do meio circundante e da temperatura. Segundo Ueno *et al.*³⁸, existe uma relação entre a tensão superficial e C_{eff} (molcm^{-3}) [$C_{\text{eff}} = C(\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}})$], onde C é a concentração total de íons e C_{eff} é a concentração efetiva de portadores de carga, e $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$, conforme mencionado, está associada com a estrutura e interação de íons e cátions no LI. Esta variável indica o predomínio das forças coulômbicas e foi encontrada uma proporcionalidade direta entre ambas.

Em outras palavras, a tensão é maior, quanto menos coordenados estão o ânion e o cátion do LI. Ou seja, se houver mais íons livres carregados, haverá presença de interações coulômbicas. As forças de van der Waals são menos intensas do que a coulômbica, e uma vez que o seu aumento provoca uma diminuição de C_{eff} também produz uma queda na tensão superficial. Para LIs derivados de imidazólio, a tensão superficial diminui com a temperatura. Em geral, a tensão superficial do LI é pequena quando comparada com a de líquidos orgânicos^{29,43}.

1.6.5 Polaridade

Os LIs são normalmente vistos como substâncias polares, porque consistem de íons e, portanto, são eletricamente carregados. Sabe-se que solventes polares, como a água, dissolvem solutos iônicos capazes de se dissociar, como muitos sais metálicos, melhor do que solventes orgânicos. No entanto, os LIs podem dissolver tanto os solutos polares como os apolares. Em geral, os LIs têm maior força de solvatação que os solventes orgânicos

moleculares convencionais. O principal fator determinante da capacidade global de um solvente (molecular ou iônico) para dissolver solutos é a polaridade. No entanto, a polaridade de um solvente é um conceito bastante complexo e tem sido definida como a capacidade de solvatação global (ou poder de solvatação) de um solvente. A solvatação é a associação de moléculas de solvente (ou íons, no caso do LI), com solutos orgânicos ou íons. A solvatação por LIs pode ocorrer por diferentes interações soluto- solvente (LI), tais como interações iônicas, interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações aromáticas. A interação predominante em solução depende da natureza do ânion e cátion do LI e do soluto. Muitos métodos têm sido utilizados para determinar a polaridade de solventes. Uma maneira é medir um parâmetro macroscópico físico conhecido como constante dielétrica (permissividade relativa). Os líquidos com moléculas não polares têm uma constante dielétrica baixa e vice-versa. Os líquidos que formam ligações de hidrogênio- caráter polar, como a água, têm uma alta constante dielétrica ^{29,30}.

Métodos convencionais para determinar a constante dielétrica, requerem um meio não condutor, uma vez que o LI é composto de íons. Assim, devem ser buscados métodos alternativos para medir a constante dielétrica do LI. No entanto, existe um método indireto de cálculo da constante dielétrica conhecido como espectroscopia dielétrica de microondas. Outros métodos também têm sido utilizados para medir a polaridade dos LIs, os quais são baseados em espectroscopia e corantes sensíveis à polaridade ³⁸.

A escala empírica com base nestes métodos coloca a polaridade do tetrametilsilano em 0,00 e em 1,00 para a água. Algumas polaridades medidas para LIs estão no intervalo 0,35-1,10. Por exemplo, polaridades de derivados de imidazólio estão entre 0,50 e 0,75, que é semelhante ao reportado para o etanol e o metanol. Para continuar a comparação, as polaridades de benzeno, dimetilformamida e dimetilsulfóxido são 0,10, 0,40 e 0,45, respectivamente ²⁹.

Ueno *et al.*³⁸, forneceram uma aproximação para correlacionar a polaridade e a estrutura, onde os autores afirmam que, em geral, quanto menor é a razão $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$, maior é a polaridade. A explicação é que ânions com capacidade de se coordenar poderiam apresentar maiores momentos de dipolo. Por outro lado, para os cátions há dois casos: no primeiro, os derivados imidazólio têm uma maior constante dielétrica na medida em que as cadeias não polares de carbono (substituintes) são mais curtas (maior razão $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$). Já o segundo caso é mais complexo, pois compara diferentes tipos de cátions e conclui que o nitrogênio derivado de cátions alifáticos apresenta maior constante dielétrica que a dos aromáticos. A última análise se opõe à coordenação, o que mostra a incompletude das teorias que explicam as propriedades dos LIs.

1.6.6 Janela eletroquímica

Os líquidos iônicos encontram-se no estado líquido em uma faixa de temperatura maior do que a dos convencionais solventes moleculares. Esse intervalo situa-se entre a temperatura de fusão e o ponto de ebulição ou temperatura de decomposição térmica²⁹.

Muitos LIs cristalizam lentamente a baixas temperaturas. Além disso, eles dificilmente entram em ebulição, porque eles apresentam uma pressão de vapor desprezível. O limite superior de temperatura é normalmente determinado pela temperatura de decomposição térmica. Por exemplo, sais de 1-alkil-3-metilimidazólio normalmente têm temperaturas de transição vítrea na faixa de -70 a -90 °C e temperaturas de decomposição na faixa de 250 °C a 450 °C ou superior. Estes sais, portanto, têm uma faixa onde eles são líquidos acima de 300 °C. Em comparação, a água é líquida entre 0 e 100 °C à pressão atmosférica. A alta temperatura de decomposição térmica (estabilidade térmica) do LI significa que muitos experimentos podem ser realizados neste solvente sem que haja degradação^{29,37}.

A temperatura de decomposição depende da natureza dos íons, cátions e ânions, que formam o líquido iônico. Assim, a temperatura de decomposição é menor no caso dos sais tetralaquilamônio do que nos baseados em cátion imidazólio. Ao mesmo tempo, a estabilidade de aromáticos aumenta com o grau de substituição, pois existe a formação de carbocátions. Em geral, diz-se que líquidos iônicos contendo ânions fracamente coordenados são mais estáveis à decomposição em altas temperaturas ⁴⁴.

1.6.7 Ponto de fusão

É possível que para a maioria dos químicos o termo "sal fundido" evoque imagens de um cadinho vermelho. Para sais comuns, tais como o NaCl, a imagem é válida, mas não para os LIs. O ponto de fusão de qualquer sal é ditado pelo potencial eletrostático entre seus cátions e ânions, e sais como o NaCl têm um potencial muito alto. O potencial eletrostático é expresso especificamente na energia reticular (equação 5).

$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{d} \quad (5)$$

Na equação (5), k é a constante de Madelung, Q_1 e Q_2 são as cargas dos íons e d é a separação interiônica.

Se os íons são grandes, d é efetivamente maior, resultando em uma energia reticular e ponto de fusão mais baixo. Apesar de não ser imediatamente evidente a partir da equação, o tamanho e a forma (simetria) dos íons tendem a impedir o empacotamento eficiente de íons e também contribuem para um aumento efetivo de d . Assim, os sais em que há grandes discrepâncias no tamanho e/ou na forma dos íons, apresentam menores energias reticulares e pontos de fusão ⁴⁵. Por exemplo, o ponto de fusão do [C₂mim]Cl é de 87 °C enquanto que para o [C₂mim][AlCl₄], que tem um ânion maior, é de 7 °C.

Pequenas variações no comprimento da cadeia alquílica do cátion produzem grandes alterações. Por exemplo, o ponto de fusão do [C₄mim] Cl é de 65 °C, 20 °C inferior ao do

[C₂mim]Cl, que tem um menor cátion. A simetria do cátion também é importante, já que isso aumenta a eficiência de empacotamento dos íons e, portanto, o ponto de fusão do líquido iônico aumenta. Por exemplo, [N₅₅₅]Br, que tem 4 cadeias pentil, tem um ponto de fusão de 101,3 °C. Em contraste, o [N₁₅₆₈]Br (com grupos metila, pentil, hexil e octil) é líquido à temperatura ambiente. Um exemplo de simetria aniônica é obtido através da comparação do [BMMI][Tf₂N] e [BMMI][B(CN)₄] que são líquido e sólido, respectivamente, à temperatura ambiente, porque o ânion tetracianoborato é mais simétrico. No entanto, o potencial total eletrostático ainda é prevaiente, e os cátions e ânions na amostra são atraídos entre si. Em conjunto, esses fenômenos parecem explicar os baixos pontos de fusão e a desprezível pressão de vapor dos LIs ^{29,45}.

Sais fundidos Versus líquidos iônicos.

Quase todas as "novas" descobertas foram precedidas por trabalhos anteriores que serviram de suporte, logo o conhecimento desses fatos é fundamental para se entender os logros atuais. Muitas vezes, as raízes se remontam a mais de cem anos, o que é o caso para líquidos iônicos. Claramente, as raízes dos LI estão firmemente relacionadas aos sais fundidos a alta temperatura. Uma pergunta importante a se responder é: Por que trabalhar em sais fundidos de alta temperatura quando a água e outros solventes moleculares são muito mais práticos? A resposta servirá para ambos, os sais fundidos e líquidos iônicos. Os sais fundidos têm várias propriedades que impulsionam o seu uso como meio de reação. Primeiro, e mais importante, é sua grande estabilidade térmica química e eletroquímica. Por exemplo, o alumínio (III) pode ser reduzido eletroquimicamente a partir da criolita fundida (NaAlF₆), mas este processo não seria prático em meios moleculares ⁴⁶.

Ao mesmo tempo, os sais inorgânicos fundidos têm geralmente uma ampla faixa operacional de temperatura, devido à combinação de estabilidade térmica e não volatilidade. Isso permite a produção de Al líquido a 980 °C no processo mencionado acima. Os sais inorgânicos

fundidos também são mais baratos e são disponíveis em grandes quantidades, uma vez que eles são geralmente obtidos a partir de minerais abundantes naturalmente. Finalmente, as elevadas concentrações de íons e as elevadas temperaturas dos sais fundidos os tornam bons eletrólitos para alguns processos eletroquímicos. Isto é devido à grande janela eletroquímica e elevada condutividade elétrica ⁴⁶. A tabela 3 apresenta algumas propriedades dos sais fundidos comparados com a água.

Tabela 3. Algumas propriedades dos sais fundidos e da água. Adaptada da referência⁴⁷

	Água 298 K	NaCl 1123 K
Viscosidade (mPa.s)	0,895	0,25
Índice de Refracção	1,332	1,408
Coeficiente de difusão (cm ² s ⁻¹)	Na ⁺ 3 x10 ⁻⁵	Na ⁺ 1,53 x10 ⁻⁴ Cl ⁻ 0,83 x10 ⁻⁴
Tensão Superficial (dyn cm ⁻¹)	72	111,8
Densidade (g cm ⁻³)	1,00	1,539

Da tabela 3 podemos ver que as propriedades de transporte dos sais fundidos são melhores que as da água, sendo isto refletido na sua menor viscosidade e nos maiores coeficientes de difusão dos íons.

No entanto, existem algumas boas razões para não se usar sais fundidos. Em primeiro lugar, as temperaturas de operação necessárias são muito elevadas. Por exemplo, o cloreto de sódio tem uma temperatura de fusão de 800 °C, e a conhecida mistura eutética LiCl -KCl tem um ponto de fusão de 355 °C. As altas temperaturas de operação podem resultar em graves incompatibilidades com alguns materiais, e além disso, existe um grande custo decorrente do gasto de energia para manter as altas temperaturas. Finalmente a área dos sais fundidos é desconhecida não sendo inclusive considerados como solventes ^{37,46}.

Os líquidos iônicos têm muitas das vantagens dos sais fundidos e podem evitar as piores desvantagens causadas pela alta temperatura. Na verdade, os LI são considerados como um

novo tipo de solventes não aquosos ⁴⁶. A completa compreensão destas substâncias ainda é um problema, não obstante, nesta tese pretende-se abordar alguns aspectos fundamentais para facilitar seu melhor entendimento.

1.6.8 Janela eletroquímica

Os líquidos iônicos mais estudados para aplicações eletroquímicas são compostos de cátions derivados de nitrogênio associados a uma variedade de ânions. Os cátions mais representativos são os derivados de imidazólio, aminas quaternárias e piridínio. Os ânions mais comuns são halogenetos, BF_4 , PF_6 e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Destes, os LIs derivados de imidazólio têm sido os mais estudados por sua estabilidade e boas propriedades de transporte, o que os torna mais adequados para o estudo em aplicações eletroquímicas ^{48,49}.

Min *et al.* em 2006 ⁵⁰, determinaram a janela de potencial de alguns líquidos iônicos derivados do imidazólio, fixando o ânion BF_4^- . Verificou-se que o limite catódico é o mesmo para todos os LIs analisados. No entanto, o limite anódico depende da natureza dos substituintes no imidazólio; líquidos iônicos substituintes saturados mostraram um limite anódico $< 2,5 \text{ V}$ (versus Ag/Ag^+), enquanto os LIs com substituintes insaturados mostraram um limite anódico superior. Normalmente, os limites anódico e catódico são determinados pela decomposição dos ânions e cátions, respectivamente. A decomposição catódica (processo redutivo) é o resultado da redução do próton localizado na posição C(2) do anel imidazólio, enquanto a decomposição anódica é associada à estabilidade do ânion na polarização positiva ^{48,51}. No entanto, alguns autores mostraram que os LIs com cadeias insaturadas como substituintes do imidazólio têm um limite anódico maior em comparação com os análogos de substituintes saturados que usam o mesmo ânion, mostrando assim que substituições no cátion têm um papel importante no limite anódico. Foi proposto a existência de algum tipo de camada passivadora sobre o eletrodo de Pt como resultado da oxidação de cadeias laterais insaturadas, pois as ligações duplas são mais vulneráveis à oxidação eletroquímica que as

saturadas. É provável que a passivação suprima a decomposição do ânion BF_4^- , resultando em uma extensão do limite anódico ⁵⁰.

Como conclusão sobre a janela de potencial, pode-se dizer que o seu tamanho para o LI oscila entre 2-6 volts e é afetada pela estrutura do ânion e cátion, assim como pelos substituintes dos íons e, também, em função do eletrodo de trabalho utilizado ⁵². Embora os LIs derivados de imidazólio junto a ânions como $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ tenham mostrado qualidades eletroquímicas interessantes, tem surgido novas formas para a fabricação de LIs com aplicações eletroquímicas, usando cátions derivados de fosfônio e ânions derivados de tetracianoborato, com a esperança de se melhorar as características dos LIs como eletrólitos ^{31,35}.

1.6.9 Densidade

Em geral, os valores de densidade de líquidos iônicos são maiores que os da água. É importante mencionar que a densidade é a propriedade física menos sensível à variação de temperatura. Além disso, a presença de impurezas tem muito menos influência sobre os valores desta propriedade quando comparada com a viscosidade. A densidade dos LIs derivados de $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ diminui adicionando-se CH_2 na cadeia alquílica, porque CH_2 é menos denso que o anel imidazólio ⁴⁴. Por outro lado, também foi proposto que a densidade aumenta à medida que aumenta a massa do ânion, pois é possível que eles possam ocupar posições favoráveis perto e em torno do cátion, contribuindo mais com o aumento de massa do que de volume ^{44,53}.

1.7 Quais são os desafios dos (LIs) como eletrólitos?

Tendo em vista a aplicação dos LIs como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos, uma das propriedades mais importantes para ser determinada é a condutividade iônica (σ). 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 (frequentemente 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 ²⁸.

À temperatura ambiente o etileno glicol tem uma viscosidade de 16,1 cP e o glicerol de 934 cP ²⁹. A viscosidade está associada às forças intermoleculares, por isso, se a temperatura aumenta, as moléculas têm mais energia cinética para escaparem umas de outras, assim, a viscosidade diminui e vice-versa⁴¹. Esta variação é em alguns casos dramática. Por exemplo, a viscosidade do [BMI][PF₆] diminui em 30% quando a temperatura aumenta de 20 à 25 °C ²⁹.

Em eletrólitos aquosos a adição de sal (composto iônico) incrementa a condutividade devido a uma maior presença de transportadores de carga. Paradoxalmente, quando se estudam LIs como eletrólitos para baterias de íon lítio as propriedades de transporte como, por exemplo, a condutividade sofre um decréscimo (figura 10).

Figura 9. Decréscimo da condutividade de alguns LIs quando se adiciona sal de lítio ²⁸.

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, causados pela formação dos pares iônicos e agregados. Os íons lítio são fortes ácidos de Lewis, o que o conduz à formação de pares iônicos com ânions bases de Lewis (no caso, o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^- = [\text{TFSI}]^-$), diminuindo o número de espécies livres e a carga efetiva total ^{24,28,54}.

Em resumo, precisam-se de LIs com melhores propriedades de transporte de modo que ao se adicionar um sal de lítio não exista um decréscimo das mesmas. Isto é de primordial importância levando-se em conta que nas baterias de íon lítio só a porção de corrente transportada pelo lítio é relevante. Devido ao fato do processo de intercalação depender fundamentalmente desta espécie, alguns pesquisadores 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 ²⁸.

1.8 Propostas para contornar o desafio das propriedades de transporte

As propriedades dos LIs podem ser moduladas trocando-se o ânion ou cátion ou os dois. Entre os anos 2007 a 2010 nosso grupo de pesquisa sintetizou numerosos LIs, visando sua aplicação como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos, os cátions usados foram basicamente derivados de imidazólio e piperidínio, e o ânion usado foi sempre o bis(trifluorometanosulfonil)imideto, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Em geral todos os LIs mostraram uma boas propriedades de transporte e estabilidade química e eletroquímica, mas, ao adicionar sal de lítio, existe um detrimento nas propriedades de transporte dos mesmos^{48,49,55,56}. Portanto, é necessária a síntese de novos LIs com melhores propriedades de transporte que facilitem a difusão do lítio. Contemplando este panorama, esta tese pode ser dividida em duas etapas fundamentais:

Etapa 1. Modulação das propriedades dos líquidos iônicos trocando o ânion.

O ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ foi reportado por Bonhôte e colaboradores³⁶, sendo, nesse momento, considerado um ânion muito bom porque os LIs dele derivados apresentavam ótimas propriedades tais como, condutividade, viscosidade, estabilidades térmica, química e eletroquímica, mas como foi mencionado, a adição de sal de lítio sobre os LIs produz um decréscimo das propriedades de transporte. Nosso grupo de pesquisa demonstrou usando dinâmica molecular que a explicação a esse fenômeno residia na interação do ânion do LI ($[\text{Tf}_2\text{N}]^-$) com o íon lítio, o qual é uma base forte de Lewis (figura 10).

Para contornar este problema propôs-se a sínteses de LIs com ânions de pouca capacidade de coordenação, os quais em teoria formariam LIs com boas propriedades de transporte (viscosidade e condutividade) além de diminuir a coordenação com o lítio. Um ânion com pouca capacidade de coordenação é aquele que estabiliza sua carga graças a uma estrutura como a mostrada na figura 11.

Figura 10. Snapshots de configurações obtidas por dinâmica molecular mostrando um cátion Li^+ e os ânions vizinhos de $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ a) $[\text{Li}][\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (0,24) e b) $[\text{Li}][\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (0,38). No caso $X_{\text{Li}^+} = 0,24$, o Li^+ experimenta uma coordenação bidentada por dois ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, mais uma coordenação monodentada por um terceiro ânion. No caso de $X_{\text{Li}^+} = 0,38$, há três ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ monodentando e um bidentando, o Li^+ . Figura adaptada da referência ⁴⁹.

Esta estrutura permite uma melhor estabilização da carga negativa em função dos grupos ao redor do elemento central. É por isso que neste projeto foi selecionado o ânion tetracianoborato de potássio. O ânion tetracianoborato ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$) é de interesse para sua utilização em eletroquímica por ser termicamente estável, além disso, com os grupos cianeto fortemente atraentes de e^- (a carga negativa é delocalizada uniformemente sobre os quatro grupos cianeto que formam uma geometria tetraédrica ao redor do boro) espera-se que o ânion possua várias propriedades desejáveis tais como, resistência à oxidação (o que é bom para a fabricação de materiais catódicos de alta capacidade) e pouca capacidade de coordenação (que garante alta concentração de transportadores de carga) ^{35,57}. Para sintetizar os líquidos iônicos foram utilizados cátions conhecidos por formar sais com boas propriedades de transporte tais como, 1-n-butil-2,3-dimetil-imidazólio(BMMI), N-butil-N-metilpirrolidínio(BMPYR) e N-n-butil-N-metilpiperidínio (BMP) ^{29,37,48}(figura12).

Para contornar este problema propôs-se a síntese de LIs com ânions de pouca capacidade de coordenação, os quais em teoria formariam LIs com boas propriedades de transporte (viscosidade e condutividade) além de diminuir a coordenação com o lítio. Um

ânion com pouca capacidade de coordenação é aquele que estabiliza sua carga graças a uma estrutura como a mostrada na figura 11.

Figura 11. Estrutura de ânion com pouca capacidade de coordenação **E= Elemento**, **BL= Base de Lewis**, **AL= Ácido de Lewis**, $n= 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Figura adaptada da referência ⁵⁸.

Figura 12. Síntese dos LIs inéditos derivados do tetracianoborato.

Etapa 2. Modulação das propriedades dos líquidos iônicos trocando o cátion.

Existem dois grandes grupos de LIs baseados nos cátions: os derivados de nitrogênio e os derivados de fósforo. Os cátions baseados em nitrogênio, em particular os sais de N-metilimidazólio, piperidínio, piridínio, pirrolidínio entre outros têm sido utilizados em muitos trabalhos e isto está exemplificado em publicações de revisão da área ^{29,37,59}. Os LIs baseados

no cátion fosfônio são menos estudados, apesar de apresentar propriedades muito interessantes. Os primeiros trabalhos N-n-butil-N-metilpiperidínio envolvendo o uso de cátion fosfônio são das décadas de 70 e 80 e desde então poucos trabalhos têm sido publicados. Isso se deve à dificuldade em sintetizar os materiais de partida como, por exemplo, a tributílfina, que só foi obtida em grande escala em 1990 ³¹. A figura 13 apresenta a estrutura de um sal de fosfônio. A variação dos quatro substituintes possibilita a síntese de diferentes tipos de sais.

Figura 13. Estrutura do sal de fosfônio.

Um dos requisitos mais importantes para um eletrólito é ter baixa viscosidade, uma vez que esta influencia a mobilidade dos íons e, por consequência, o transporte de massa. Nesse sentido, as aplicações dos LIs derivados do fosfônio são limitadas por causa da alta viscosidade e baixa condutividade, devido ao tamanho dos cátions utilizados muitos deles derivados da tri-n-hexílfina (C_6H_{13})₃P (THP) ^{31,60}. Por isso, para se obter um LI adequado, é necessário um cátion derivado de fosfônio de massa molar pequena. Por este motivo, neste projeto foram utilizados cátions pequenos derivados de fósforo. A substância mais adequada é a trietilfosfina (C_2H_5)₃P (TEP), que é uma alquílfosfina bem conhecida e pode gerar cátions de menor tamanho que os baseados em THP ^{61,62}. A figura 14 apresenta a estrutura dos cátions que foram sintetizados.

Figura 14. Estrutura dos cátions (a) brometo de trietil (2-metoxietil) fosfônio (b) brometo de trietilpentilfosfônio ($P_{2225}Br$).

Para sintetizar os líquidos iônicos propriamente ditos foi usado o ânion $[Tf_2N]^-$ conhecido por gerar LIs de alta estabilidade ^{36,48,49} e ânions de baixa capacidade de coordenação como o BF_4^- e o PF_6^- ³⁸ (figura 15).

Figura 15. Síntese dos LIs derivados de fosfônio.

2. Objetivos

O objetivo desta tese foi sintetizar novos líquidos iônicos com melhores propriedades de transporte, através da modificação do cátion e do ânion. A ideia foi sintetizar sais com menores interações entre seus íons, por meio da obtenção do ânion tetracianoborato que apresenta uma baixa capacidade de coordenação do íon lítio devido a não apresentar os átomos de oxigênio presentes no ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, amplamente usado. Por outro lado, também se pretende obter LIs derivados de cátions de fosfônio, com o intuito de diminuir as interações coulômbicas comparando-os com os já conhecidos LIs à base de cátions de nitrogênio.

3. Parte experimental.

Etapa 1. *Modulação das propriedades dos líquidos iônicos trocando o ânion.*

3.1 Obtenção do $\text{KB}(\text{CN})_4$

170,0 g (2,61 mol) de KCN, 116,2 g (2,74 mol) de LiCl e 36,9 g (0,29 mol) de $\text{K}[\text{BF}_4]$ foram colocados em uma câmara de atmosfera controlada e macerados até homogeneização. O sólido foi moído finamente em um moedor de café comercial. Posteriormente, a mistura de reação foi colocada em um reator de aço (figura 16), levado a uma mufla e aquecido por 1,5 horas à 300 °C. Após a reação, o reator foi retirado da mufla ainda quente e resfriado à temperatura ambiente. O resultado deste processo é uma mistura preta e porosa, que foi transferida do reator e colocada em um almofariz para ser triturada. Posteriormente, o material sólido foi colocado em um béquer de 3 L com 150 mL de água e foram adicionados 350 mL de H_2O_2 (3 mol -solução aquosa a 30%) em 12 alíquotas, sob agitação constante em um período de meia hora. Esta etapa é exotérmica, com grande liberação de gás, sendo necessária a adição de gelo no sistema para controlar tais fatores. Realizou-se um teste para verificar a presença de cianeto na mistura de reação (teste colorimétrico), **este passo é fundamental levando em conta o alto risco na manipulação do cianeto.** Em seguida, a mistura de reação ($V = 2,3 \text{ L}$) foi dividida em dois béqueres de 3L e acidificado utilizando ácido clorídrico concentrado (300 mL, 3 mol) (pH 5-7) até que não seja mais observada a liberação de gás. A mistura foi filtrada e a solução foi tratada sob agitação com 28 mL (0,34 mol) de ácido clorídrico concentrado. Então, foram adicionados 47 g (63 mL, 0,33 mol) de tripropilamina. Após 15 minutos de agitação, extraiu-se a mistura de reação com diclorometano (250, 150 e 50 mL). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com 200 mL de H_2O e a água de lavagem foi extraída com 25 mL de diclorometano. As fases de diclorometano combinadas foram secas com MgSO_4 e filtradas com o auxílio de um filtro de vidro. 35 g (0,63 mol) de

KOH foram dissolvidos em um pouco de água e adicionados sob agitação vigorosa à solução orgânica. Verificou-se a formação de uma substância oleosa que, após mais agitação (30 min), decantou na parte inferior. A mistura de diclorometano-tripropilamina foi decantada e o produto, extraído com THF (200, 100 e 50 mL). As fases de THF foram secas com K_2CO_3 e rotoevaporadas. O produto branco foi lavado com diclorometano, e seco no vácuo à temperatura ambiente. O diagrama de fluxo do processo é mostrado na figura 17 (rendimento $\approx 5\%$).

Caracterização: Todas as substâncias (ânion, cátions e LIs) e suas estruturas foram confirmadas por RMN (1H e ^{13}C), FTIR e análise elementar:

$KB(CN)_4$. Dados; Exp.: C; 31,1; N; 36,2. Calc para $KB(CN)_4$: C; 31,1; N; 35,6; ν (ATR) / cm^{-1} : 3440; 1880; 1650; 1631; 1385; 1350; 1005; 974; 941; 854; 831; 497; δ_C (300 MHz, CD_3CN , ppm): 121,9-124,7 (4C; q; $^1J_{BC} = 70,5$ Hz).

3.2 Obtenção do $LiB(CN)_4$

5 g (32 mmol) de $K[B(CN)_4]$ foram dissolvidos em 20 mL de água. Depois foram adicionados 8 mL de ácido clorídrico 37% (96 mmol) e 8 mL de tripropilamina (42 mmol). Esta mistura foi extraída duas vezes com 50 mL de CH_2Cl_2 e a fase orgânica foi seca usando-se $MgSO_4$. Em seguida, uma solução de 3 g de $LiOH.H_2O$ (72 mmol) em 20 mL de água foi adicionada à mistura e agitada vigorosamente durante uma hora. Todos os produtos voláteis foram então removidos sob pressão reduzida. O $Li[B(CN)_4]$ foi extraído a partir do resíduo, com 50 mL de CH_3CN em um extrator Soxhlet. Posteriormente, a fase orgânica foi evaporada em um rotoevaporador e o produto foi recristalizado a partir de água e lavado com 50 mL de CH_2Cl_2 seguido de rotoevaporação para remoção do solvente ³², rendimento $\approx 25\%$.

Caracterização:

LiB(CN)₄. Dados; Exp: C; 39,0; N; 45,2. Calc para LiB(CN)₄: C; 39,4; N; 46,0.; v (ATR) / cm⁻¹ : 986; 945; 857; 842; 518; 381.

Figura 16. Reator desenhado para a obtenção de $K[B(CN)_4]$.

Figura 17. Diagrama de blocos de $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$.

Figura 17. Diagrama de bloques de $K[B(CN)_4]$.

3.3 Sínteses dos novos LIs derivados do ânion tetracianoborato: [BMMI][B(CN)₄], [BMP][B(CN)₄] e [BMPYR][B(CN)₄] (1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio tetracianoborato, N-n-butil-N-metilpiperidínio tetracianoborato e N-n-butil-N-metilpirrolidínio tetracianoborato) ⁶³.

Em um frasco, foram dissolvidos 0,030 mol de [BMMI]Br (ou [BMP]Br ou [BMPYR]Br) (Iolitec) em 50 mL de água e adicionados a uma solução contendo 0,030 mol de KB(CN)₄ dissolvidos em 100 mL de água. A mistura reacional foi deixada em agitação por 2 horas, sendo observada a formação de duas fases heterogêneas. A esta mistura foram adicionados 100 mL de diclorometano para auxiliar na separação dos compostos e, em seguida, colocados em um funil de separação. A fase contendo o líquido iônico foi lavada várias vezes com água deionizada desprezando-se sempre a fase aquosa, pois esta contém os subprodutos (KBr p.e.). Na fase orgânica foi adicionado sulfato de magnésio anidro, como secante, e em seguida efetuou-se uma filtração simples. A fase orgânica foi, então, filtrada através de uma coluna de diclorometano-alumina. Finalmente, o diclorometano foi retirado via sistema de evaporação à pressão reduzida permanecendo os LIs, rendimento $\approx 64\%$ (figura 18).

Caracterização:

[BMMI][B(CN)₄]. Dados; Exp.: C; 58,1; H; 6,40; N; 30,6. Calc para C₁₃H₁₇N₆B: C; 58,3; H; 6,31; N; 31,3; ν (ATR) / cm⁻¹: 3184; 3144; 3093; 2966; 2938; 2876; 2222; 1623; 1591; 1544; 1518; 1463; 1425; 1388; 1375; 1343; 929; 843; 821; 761; 744; 723; 667; 627; 496; δ_H (300 MHz; CD₃CN; ppm): 0,93-0,97 (3H; t; $J=6,0$ Hz); 1,29-1,41 (2H; sh; $J=7,2$ Hz); 1,69-1,79 (2H; q; $J=7,5$); 3,05 (3H; s); 3,69 (3H; s); 4,00-4,05 (2H; t; $J=7,5$ Hz); 7,23 -7,26 (2H; m); δ_C (300 MHz; CD₃CN; ppm): 10,0; 13,7; 20,0; 32,2; 35,7; 49,0; 121,7; 123,3; 145,25; 121,7-124,5 (4C; q; $^1J_{BC} \equiv 70,5$ Hz).

[BMP][B(CN)₄]. Dados; Exp.: C; 61,5; H; 8,16; N; 25,8. Calc para C₁₄H₂₂N₅B: C; 62,0; H; 8,18; N; 25,8; ν (ATR) / cm⁻¹: 3038; 2965; 2940; 2877; 2222; 1481; 1467; 1113; 1058; 1030; 992; 969; 937; 884; 864; 739; 594; 567; 497; δ_{H} (300 MHz; CD₃CN; ppm): 0,95-1,00 (3H; t; $J=7,5$ Hz); 1,31-1,43 (2H; sh; $J=7,2$ Hz); 1,57-1,73 (4H; m); 1,79-1,88 (4H; m); 2,92 (3H; s) ; 3,18 -3,25(6H; m) ; δ_{C} (300 MHz; CD₃CN; ppm): 13,8; 20,4; 20,5; 21,6; 24,3; 48,8; 62,1; 64,2; 121,9- 124,7 (4C; q; $^1J_{\text{BC}} = 70,5$ Hz).

[BMPYR][B(CN)₄]. Dados; Exp.: C; 59,7; H; 7,83; N; 26,9. Calc para C₁₄H₂₂N₅B: C; 60,7; H; 7,84; N; 27,2; ν (ATR) / cm⁻¹: 3526; 3034; 2968; 2943; 2879; 2222; 1469; 1432; 1120; 1062; 1000; 962; 936; 844; 823; 760; 741; 496; δ_{H} (300 MHz; CD₃CN; ppm): 0,94-0,99 (3H; t; $J=7,5$ Hz); 1,31-1,44 (2H; sh; $J=7,8$ Hz); 1,67-1,77 (2H; m); 2,12-2,18 (4H; m); 2,93 (3H; s); 3,19 -3,25 (2H; m); 3,33-3,45 (4H; m); δ_{C} (500 MHz; CD₃CN; ppm): 13,8; 20,4; 22,3; 26,3; 49,3; 65,1; 65,4; 122,4-124,1 (4C; q; $^1J_{\text{BC}} = 70,5$ Hz).

Etapa 2. Modulação das propriedades dos líquidos iônicos trocando o cátion.

3.4 Obtenção do cátion: P₂₂₂₅Br (brometo de trietilpentilfosfônio)

Em um balão de fundo redondo com conexão para um condensador de refluxo, foram adicionados 0,085 mols de trietilfosfina (TEP, em solução 20% V/V de tolueno, Aldrich) e 0,085 mols de 1-bromopentano (Aldrich, 99%) sob atmosfera inerte (**Este passo é fundamental levando em conta que a trietilfosfina é extremamente explosiva**). Após tais adições, a mistura foi deixada em agitação durante 5 horas, sob aquecimento a 80 °C em banho a óleo. Após a reação ter sido concluída, foram adicionados à mistura da reação 20 mL de hexano. Os cristais resultantes foram filtrados e secos sob vácuo a 25 °C, durante 24 horas, para se obter 19 g do cátion (rendimento de 84%) de brometo de trietil-n-pentilfosfônio (figura 19).

Caracterização:

P₂₂₂₅Br. Dados; Exp.: C; 48,7; H; 9,85. Calc para C₁₁H₂₆BrP: C; 49,1; H; 9,73; ν (ATR) / cm⁻¹: 2962; 2914; 2882; 2814; 1456; 1415; 1390; 1283; 1257; 1108; 1085; 1052; 1020; 810; 776; 734; 616; δ_H (300 MHz; D₂O; ppm): 0,88-0,93 (3H; t; $J=7,5$ Hz); 1,18-1,29 (9H, m); 1,33-1,67 (6H, m); 2,14-2,28 (8H; m); $\delta^{13}C$ (300 MHz; D₂O; ppm): 7,50 (3C); 14,1-13,5 (3C; d; $^1J_{CP}=50$ Hz); 15,9; 19,8-19,1 (1C; d; $^1J_{CP}=47$ Hz); 23,1; 24,1; 35,0.

3.5 Obtenção do cátion: P₂₂₂₍₂₀₁₎Br [brometo de trietil(2-metoxietil)fosfonio]

O procedimento é totalmente análogo ao descrito no item anterior usando, neste caso, 2 bromo-etil metil eter para fazer a quaternização da trietilfosfina.

P₂₂₂₍₂₀₁₎Br. Dados; Exp.: C; 41,3; H; 8,73. Calc para C₉H₂₂BrOP: C; 42,0; H, 8,62; ν (ATR) / cm⁻¹: 2994; 2975; 2935; 2907; 2882; 2817; 2801; 2756; 1460; 1448; 1432; 1414; 1390; 1292; 1255; 1233; 1179; 1146; 1100; 1047; 1006; 979; 951; 815; 798; 784; 767; 733; 707; 616; 434; δ_H (300 MHz; D₂O; ppm): 1,22-1,33 (9H; m); 2,25-2,44 (6H; m); 2,54-2,67 (2H; m); 3,43 (3H; s); 3,80-3,90 (2H; m) ; $\delta^{13}C$ (300 MHz; D₂O; ppm): 4,96 (3C; s); 11,6-12,2 (3C; d; $^1J_{CP}=49$ Hz); 18,2-18,9 (1C; d; $^1J_{CP}=49$ Hz); 58,46; 65,02.

3.6 Sínteses do Líquido iônico: [P₂₂₂₅][Tf₂N]

Caracterização:

Em um frasco, foram dissolvidos 0,026 mol de P₂₂₂₅Br em 50 mL de água, adicionados a uma solução contendo 0,026 mol de LiTf₂N (Aldrich, 99 %) dissolvidos em 50 mL de água. A mistura reacional foi deixada em agitação por 2 horas e foi observada a formação de duas fases heterogêneas. A esta mistura foram adicionados 100 mL de diclorometano para auxiliar na separação dos compostos e, em seguida, transferida para um funil de separação. A fase contendo o líquido iônico foi lavada várias vezes com água deionizada, desprezando-se sempre a fase aquosa, pois esta contém os subprodutos (LiBr

p.e.). Na fase orgânica foi adicionado sulfato de magnésio anidro, como secante, e em seguida efetuou-se uma filtração simples. A seguir, a fase orgânica foi filtrada através de uma coluna de diclorometano-alumina. Finalmente, o diclorometano foi retirado via sistema de evaporação à pressão reduzida para se obter 8.3 g de LI ,67% de rendimento (figura 20).

[P₂₂₅][Tf₂N]. Dados; Exp.: C; 33,2; H; 5,63; N; 3,08. Calc para: C₁₃H₂₆F₆NO₄PS₂: C; 33,3; H; 5,58; N; 2,98; ν (ATR)/cm⁻¹: 3644; 3562; 2961; 2939; 2877; 1467; 1414; 1352; 1332; 1226; 1195; 1139; 1108; 1058; 807; 786; 740; 654; 618; 603; 571; 514; 409; δ_H (300 MHz; CD₃CN; ppm): 0,89-0,94 (3H; t; $J = 7,5$ Hz); 1,12-1,23 (9H; m); 1,33-1,57 (6H; m); 2,01-2,17 (8H; m); δ^{13}_C (300 MHz; CD₃CN; ppm): 5,77 (3C); 12,5-11,8 (3C; d; $^1J_{CP} = 48$ Hz); 14,1; 17,6-18,3 (1C; d; $^1J_{CP} = 47$ Hz); 21,5; 22,6; 33,5; 127,4-114,7 (1C; q; $^1J_{CF} = 318$).

3.7 Síntese do Líquido iônico: [P₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf₂N]

Em um frasco, foram dissolvidos 0,026 mol de P₂₂₂₍₂₀₁₎Br em 50 mL de água, foi adicionados a uma solução contendo 0,026 mol de LiTf₂N dissolvidos em 50 mL de água. A mistura reacional foi deixada em agitação por 2 horas, observando-se a formação de duas fases heterogêneas. A esta mistura foram adicionados 100 mL de diclorometano para auxiliar na separação dos compostos e, em seguida, transferiu-se para um funil de separação. A fase contendo o líquido iônico foi lavada várias vezes com água deionizada, desprezando-se sempre a fase aquosa, por conter os subprodutos (LiBr p.e.). Na fase orgânica foi adicionado sulfato de magnésio anidro, como secante, e em seguida efetuou-se uma filtração simples. A seguir, a fase orgânica foi filtrada através de uma coluna de diclorometano-alumina. Finalmente, o diclorometano foi retirado via sistema de evaporação à pressão reduzida para se obter 8,6g de LI (70% de rendimento). O diagrama de fluxo é totalmente análogo à figura 20.

[P₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf₂N]. Dados; Exp.: C; 28,8; H; 4,82; N; 3,04. Calc para C₁₁H₂₂F₆NO₅PS₂: C; 28,9; H; 4,85; N; 3,06; ν (ATR) / cm⁻¹: 3636; 3563; 2987; 2954; 2930; 2892; 2839; 2821;

1489; 1461; 1415; 1386; 1353; 1332; 1227; 1196; 1139; 1117; 1058; 949; 786; 740; 655; 618; 603; 571; 514; δ_{H} (300 MHz; CD_3CN ; ppm): 1,13-1,25 (9H; m); 2,10-2,22 (6H; m); 2,36-2,44 (2H; m); 3,33 (3H; s); 3,63-3,73 (2H; m); δ^{13}_{C} (300 MHz; CD_3CN ; ppm): 5,84 (3C; s); 12,7-13,4 (3C; d; $^1J_{\text{CP}} = 49$ Hz); 19,5-20,2 (1C; d; $^1J_{\text{CP}} = 49$ Hz); 59,2; 65,8; 127,4-114,7 (2C; q; $^1J_{\text{CF}} = 319$ Hz).

3.8 Síntese dos Líquidos iônicos: $[\text{P}_{222(201)}][\text{PF}_6]$, $[\text{P}_{2225}][\text{PF}_6]$ e $[\text{P}_{2225}][\text{BF}_4]$

O procedimento e resultado obtido são similares aos LIs derivados de $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$.

Caraterização:

$[\text{P}_{222(201)}][\text{PF}_6]$. Dados; Exp.: C; 33,6; H; 6,90. Calc para $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OF}_6\text{OP}_2$: C; 33,6; H; 6,88; ν (ATR) / cm^{-1} : 2994; 2966; 2948; 2938; 2891; 2843; 2824; 1467; 1456; 1419; 1401; 1390; 1304; 1273; 1252; 1238; 1215; 1174; 1113; 1048; 1022; 986; 943; 823; 799; 774; 555; δ_{H} (300 MHz; CD_3CN ; ppm): 1,13-1,25 (9H; m); 2,10-2,22 (6H; m); 2,36-2,44 (2H; m); 3,33 (3H; s); 3,63-3,73 (2H; m); δ^{13}_{C} (300 MHz; CD_3CN ; ppm): 5,84 (3C; s); 12,7-13,4 (3C; d; $^1J_{\text{CP}} = 49$ Hz); 19,5-20,1 (1C; d; $^1J_{\text{CP}} = 49$ Hz); 59,2; 65,8.

$[\text{P}_{2225}][\text{PF}_6]$. Dados; Exp.: C; 39,5; H; 7,84. Calc para $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{P}_2$: C; 39,6; H; 7,84; ν (ATR) / cm^{-1} : 2987; 2959; 2936; 2890; 2876; 2865; 1468; 1459; 1413; 1288; 1253; 1224; 1109; 1081; 1053; 1013; 876; 826; 810; 770; 740; 555; δ_{H} (300 MHz; CD_3CN ; ppm): 0,89-0,94 (3H; t; $J = 7,5$ Hz); 1,12-1,23 (9H; m); 1,33-1,57 (6H; m); 2,01-2,18 (8H; m); δ^{13}_{C} (300 MHz; CD_3CN ; ppm): 5,77 (3C); 12,5-11,8 (3C; d; $^1J_{\text{CP}} = 49$ Hz); 14,1; 17,6-18,3 (1C; d; $^1J_{\text{CP}} = 48$ Hz); 21,5; 22,7; 33,6.

$[\text{P}_{2225}][\text{BF}_4]$. Dados; Exp.: C; 39,5; H; 7,84. Calc para $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{P}_2$: C; 39,6; H; 7,84; δ_{H} (300 MHz; CD_3CN ; ppm): 0,90-0,93 (3H; t; $J = 5$ Hz); 1,15-1,21 (9H; m); 1,32-1,56 (6H; m); 2,04-2,16 (8H; m); δ^{13}_{C} (300 MHz; CD_3CN ; ppm): 5,82 (3C); 12,4-12,0 (3C; d; $^1J_{\text{CP}} = 49$ Hz); 14,1; 17,9-18,2 (1C; d; $^1J_{\text{CP}} = 48$ Hz); 21,5; 22,7; 33,5.

3.9 Técnicas de caracterização

3.9.1 Análise térmica

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada utilizando-se um T.A. Instruments Q.10 DSC acoplado de esfriamento (RCS), com software interface de análises térmica 2000, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras para medições de DSC foram colocadas em um recipiente de alumínio. Primeiro, as amostras foram esfriadas ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantido nesta temperatura por 1 h. Em seguida, foram aquecidas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. As medidas termogravimétricas foram realizadas em um T.A. Instrumentos TGA 2950 Hi-ResTMTGA, da temperatura ambiente até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com sensibilidade: 1, resolução: 3, sob atmosfera de nitrogênio, usando-se um cadinho de platina.

3.9.2 Espectroscopia

Para a análise por RMN ^{13}C , as amostras foram dissolvidas em acetonitrila deuterada e seus espectros de RMN foram registrados em um espectrômetro Varian Inova-300 MHz, operando no modo FT à temperatura ambiente. Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Bruker RFS 100, com radiação excitante em 1064 nm com o laser Nd/YAG, de potência de saída típica igual a 300 mW e resolução espectral de 1 cm^{-1} . Os espectros FTIR obtidos foram acumulados por 128 vezes no espectrômetro ALPHA FR-IR Bruker com 4 cm^{-1} de resolução. Utilizou-se um acessório de reflexão (ATR) equipado com janela de diamante.

3.9.3 Análise Elementar

A análise elementar foi feita em equipamento (uma unidade) Perkin- Elmer CHN 2400, operado a $925\text{ }^{\circ}\text{C}$, acoplado a um equipamento de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) Spectro Ciros CCD.

Figura 18. Diagrama de blocos do $[BMMI][B(CN)_4]$. O processo é análogo para o $[BMP][B(CN)_4]$ e o $[BMPYR][B(CN)_4]$.

Figura 19. Diagrama de blocos do $P_{2225} Br$.

Figura 20. Diagrama de blocos do: $[P_{2225}][Tf_2N]$.

3.9.4 Medidas de viscosidade e densidade

As medidas de viscosidade e densidade foram feitas utilizando - se um viscosímetro digital SVM 3000 / G2 (Anton Paar). As medidas foram determinadas tanto para o líquido iônico puro como para a mistura com sal de lítio.

3.9.5 Medidas eletroquímicas

As medidas de condutividade iônica para o líquido iônico e sua mistura com o sal de lítio (figura 21) foram feitas por impedância AC (Autolab PGSTAT30). A frequência variou de 10 kHz a 10 Hz com amplitude de 5mV (RMS). Os valores de condutividade foram calculados a partir do inverso do valor de resistência, obtido no gráfico de impedância, e multiplicados pela constante da cela ($k = 0.15 \text{ 1}/\Omega\cdot\text{cm}$), que foi determinada utilizando-se uma solução de KCl de condutividade conhecida.

Figura 21. Esquema da célula usada para medir a condutividades dos LIs.

As janelas eletroquímicas foram estimadas por voltametria cíclica, usando-se um potenciostato Autolab PGSTAT 30 (Eco Chemie) e utilizando carbono vítreo como eletrodo de trabalho, Pt como contraeletrodo e um fio de prata como pseudoreferência. A velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} .

3.9.6 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^{48,49,56}. Na presente tese, os núcleos de ^{19}F e ^{11}B foram usados para determinar a difusão dos ânions e o núcleo ^1H para os cátions. A técnica de PGSE-NMR funciona através da combinação de impulsos de radiofrequência, como utilizado em experimentos de rotina e em espectroscopia

de RMN, porém com gradientes de campo magnético que codificam informação translacional. Na forma mais simples de um experimento PGSE, a magnetização é excitada com um pulso radiofrequência de 90° , depois a magnetização é redirecionada usando-se um gradiente de campo magnético. Após um período de $\Delta/2$ um pulso de radiofrequência de 180° inverte a magnetização, sendo (Δ) o tempo decorrido entre os dois pulsos. Neste ponto, um segundo gradiente é aplicado para refocalizar o sinal. O movimento translacional dos núcleos reduz a eficácia do pulso refocalizador, resultando na diminuição da intensidade do sinal (figura 22).

Figura 22. Sequência de pulso para a técnica de PGSE.

Foi usado um espectrômetro Varian INOVA 300 MHz equipado com uma probe de 5 mm de detecção indireta ($22 \text{ G cm}^{-1} \text{ max}$), calibrado com água, $D = 2,299 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 25°C . As medidas foram feitas no intervalo de temperatura entre 25°C a 75°C .

A atenuação de eco foi ajustada pela seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \quad (6)$$

onde g é a força de gradiente, I_0 é a amplitude do eco quando g tende a zero, γ é o rádio giromagnético, δ é a duração do pulso de gradiente e Δ é o intervalo de tempo entre os inícios dos dois pulsos de gradiente consecutivos. Os experimentos foram conduzidos com $50 < \Delta < 150 \text{ ms}$ e $\delta = 20 \text{ ms}$.

4. Resultados e discussão

4.1 LIs derivados de tetracianoborato: propriedades

4.1.1 Estabilidade térmica e eletroquímica

A faixa em estado líquido exibida pelos LIs é normalmente maior que a encontrada em solventes moleculares comuns; por exemplo, a água líquida tem uma faixa de 100 °C (0 a 100 °C), o diclorometano tem um intervalo de 145 °C (-95 a 40 °C) à pressão atmosférica. O limite inferior de temperatura, é a solidificação e é regida pela estrutura e as interações entre os íons. Os líquidos iônicos que são compostas totalmente de íons e que apresentam fracas interações íon- íon (em comparação com sais fundidos), têm pressão de vapor desprezível e em contraste com os solventes moleculares, o limite superior da fase líquida é decomposição térmica, em vez de vaporização ³⁷. Em contraste com os sais fundidos, que formam clusters de pares de íons na fase de vapor, as reduzidas interações coulômbicas entre íons restringem energeticamente a formação de pares de íons requerida para a volatilização dos LIs, conduzindo a baixas pressões de vapor. A caracterização térmica dos três LIs é mostrada na tabela 4.

Tabela 4. Estabilidade térmica e eletroquímica dos LIs.

LIs	T _d /°C	T _m /°C	T _g /°C	JE/V
[BMMI][B(CN) ₄]	455	60	-	2,8 ^a
[BMP][B(CN) ₄]	414	17	-	5,7
[BMPYR][B(CN) ₄]	403	21	-	4,8
[BMMI][Tf ₂ N] ⁴⁸	430	-13	-	4,3
[BMP][Tf ₂ N] ⁴⁸	400	-25	-73	4,5
[BMPYR][Tf ₂ N]	426 ⁶⁴	-6 ⁶⁵	-87 ⁶⁶	4,2 ^b ⁶⁷

^a A 63 °C.

^b Janela eletroquímica (JE), densidade de corrente limite (j) de 1000 mAcm⁻² e velocidade de varredura de 100mVs⁻¹.

Outros valores de JE foram determinados usando: j=150 mAcm⁻², v. de varredura=50 mVs⁻¹.

Onde T_d , T_m , T_g , e JE são as temperaturas de decomposição, o ponto de fusão, a temperatura de transição vítrea e janela de eletroquímica, respectivamente. Tem sido reportado na literatura que a estabilidade térmica está relacionada com a capacidade de coordenação do ânion ^{37,68,69}, o que está explicitado na figura 23. Para aplicação eletroquímica de LIs, a estabilidade térmica é um parâmetro muito importante, e os LIs derivados de tetracianoborato têm maior T_d (tabela 4), isto confirma o fato que o tetracianoborato é um nucleófilo mais fraco que o $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$.

Os derivados de tetracianoborato que são líquidos à temperatura ambiente, $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]$, apresentam uma maior janela eletroquímica em relação aos homólogos derivados do ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (tabela 4), o qual é muito importante visando a aplicação dos mesmos como eletrólitos. Isto indica que o ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ é mais resistente à oxidação, uma vez que apresenta um HOMO com menor energia ^{50,51,70} (figura 24).

Figura 23. Variação da temperatura de decomposição com o tipo de ânion. Figura adaptada da referência ³⁷.

Figura 24. Mudança do potencial de oxidação com a energia do HOMO. Figura adaptada da tabela 2 da referência ⁷⁰.

Existe evidência que a resistência à redução não está necessariamente associada à energia do LUMO do cátion. Ong *et al.*⁷¹ demonstraram que o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ pode limitar tanto a janela oxidativa como a redutiva. Isso indica porque a mudança do ânion pode modificar de forma apreciável a janela eletroquímica.

O ponto de fusão de qualquer sal é ditado pelo potencial eletrostático entre seus cátions e ânions (vide seção 1.6.7). Os líquidos iônicos derivados do tetracianoborato têm menor ponto de fusão porque tal ânion é simétrico e apresenta menor tamanho ($<171 \text{ \AA}^3$)⁷² que o $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ($248 \text{ \AA}^3$)⁷³.

Quando materiais sólidos com estrutura desordenada ou semicristalina, ao passarem da fase sólida para a fase líquida, não estão realizando uma fusão, como os materiais cristalinos, mas sim uma transição de fase chamada de transição vítrea (T_g)⁷⁴. Devido a limitações experimentais não foi possível obter os valores destas variáveis para todos os LIs derivados de tetracianoborato.

4.1.2 Propriedades de transporte e densidade

Propriedades de transporte

Um bom LI do ponto de vista das propriedades de transporte (viscosidade e condutividade) é aquele que minimiza suas interações tanto coulômbicas como de van der Waals, entre o cátion e o ânion (figura 7).

Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade associada à resistência que o fluido oferece à deformação por cisalhamento ou, dito de outra maneira a viscosidade corresponde ao atrito interno nos fluidos devido basicamente a interações intermoleculares sendo, em geral, função da temperatura. As variações provocadas pela temperatura nas viscosidades dos líquidos iônicos podem ser descritas utilizando-se o conceito de volume livre. 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 a 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. Com o aumento da temperatura, a energia cinética média das moléculas torna-se maior e, conseqüentemente, o intervalo de tempo médio no qual as moléculas passam próximas umas das outras se torna menor. Assim, as forças intermoleculares se tornam menos efetivas e a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Por este motivo, um óleo lubrificante torna-se menos viscoso com o aumento da temperatura.

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. 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, em um solvente de

baixa viscosidade, os íons se moveriam mais facilmente em resposta ao campo elétrico aplicado, como expresso pela equação de Stokes -Einstein (equação 7), onde D é a constante de difusão, k é a constante de Boltzmann, η é a viscosidade, T é a temperatura e R é o raio hidrodinâmico^{28,75,76}.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (7)$$

A figura 26 mostra a variação do logaritmo da viscosidade com o inverso da temperatura para os LIs derivados de tetracianoborato. É importante ressaltar que outros líquidos iônicos que usam os mesmos cátions, mas que possuem o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, apresentam maiores viscosidades que os LIs derivados do ânion tetracianoborato (tabela 6). Isto ocorre porque no ânion tetracianoborato a carga negativa está delocalizada pelos grupos ciano fortemente retiradores de elétrons que formam o tetraedro⁵⁷. Portanto, o $\text{B}(\text{CN})_4^-$ é uma base de Lewis mais fraca, já que diminui as interações coulômbicas com o cátion.

Para modelar as curvas da figura 25 e para prever alguns comportamentos dos líquidos iônicos é usado o modelo VTF (iniciais dos nomes dos pesquisadores Vogel, Tammann e Fulcher):

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T-T_0}\right) \quad (8)$$

Onde η_0 , B , D e T_0 (temperatura de transição vítrea ideal, na qual a viscosidade “infinita” é atingida) são parâmetros ajustáveis. Um material que passa por uma transição vítrea, muda de um estado desordenado, rígido (vítreo) para um estado desordenado, onde as espécies possuem uma mobilidade maior. 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. Na vizinhança da transição vítrea, a viscosidade pode atingir até 10^{13} poise. 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. 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 8).

Figura 25. Gráfico de Arrhenius da viscosidade de todos os LIs puros: [BMMI][B(CN)₄] (triângulo preto aberto), [BMPYR][B(CN)₄] (círculo azul aberto) e [BMP][B(CN)₄] (quadrado vermelho aberto).

Alguns materiais ao passarem da fase sólida para a fase líquida, não estão realizando uma fusão, como os materiais cristalinos, mas sim uma transição de fase 5 chamada de transição vítrea (T_g)⁷⁴. Dado que muitas substâncias apresentam grandes mudanças em suas propriedades em torno de T_g com a variação da temperatura, e da importância de quantificar estes fenômenos foi introduzido o parâmetro de fragilidade^{77,78}:

$$m = \left[\frac{\partial \log \tau_\alpha}{\partial (T_g/T)} \right]_{T=T_g} \quad (9)$$

Onde τ_α é uma propriedade física do material, m descreve o desvio da dependência da temperatura da propriedade τ_α do comportamento tipo Arrhenius. Os sistemas com uma dependência da temperatura da variável τ_α muito desviada do comportamento tipo Arrhenius com variações acentuadas perto de T_g são chamados de "frágeis", e os sistemas que mostram uma dependência quase Arrhenius de τ_α são chamados de "fortes". Em outras palavras, um material frágil mostra uma mudança muito brusca nas propriedades físicas quando se aproxima de T_g , enquanto que materiais fortes mostram uma forte resistência à mudança nas propriedades com a temperatura, passando por uma transição relativamente suave do estado amorfo para o estado vítreo. Em particular, quando se estuda a viscosidade, que é uma propriedade interessante nos LIs tem-se:

$$m = \left[\frac{d(\log \eta)}{d(T_g/T)} \right]_{T=T_g} \quad (10)$$

Dado que a viscosidade varia com a temperatura para os diferentes líquidos, Angell⁷⁹ analogamente propôs uma classificação para os líquidos formadores de fases vítreas (*glass-forming liquids*), dividindo -os em “fortes” e “frágeis” com base nos mesmos critérios estabelecidos acima. Consirando a impossibilidade de avaliar sempre este parâmetro, Angell⁸⁰ demonstrou que existe uma relação entre m e o parâmetro $D=B/T_0$, obtido da equação VTF:

$$m \approx 16 + \frac{590}{D} \quad (11)$$

Líquidos “fortes” apresentam m pequeno e D grande, para os líquidos “frágeis” o inverso; por isso a fragilidade se torna um parâmetro muito importante para caracterizar os LIs. A tabela 5 apresenta os parâmetros VTF obtidos para os LIs derivados de tetracianoborato à temperatura ambiente.

Tabela 5. Parâmetros VTF para os dados de viscosidade.

LIs	η_0 / mPa.s	B//K	T_0 /K	$D=B/T_0$	R^2
[BMPYR][B(CN) ₄]	0,133	811	160	5,06	1,00
[BMP][B(CN) ₄]	0,141	782	176	4,43	1,00
[BMP][Tf ₂ N] ²⁸	0,17	780	186	4,2	-

A partir desta tabela pode-se concluir que do ponto de vista da fragilidade não existem diferenças significativas entre [BMPYR][B(CN)₄] e [BMP][B(CN)₄], o que é um resultado esperado, levando-se em conta que as características estruturais dos cátions são similares. Resultado igual é obtido quando se comparam os LIs derivados de tetracianoborato com o [BMP][Tf₂N].

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^{28,77}.

O [BMMI][B(CN)₄] não pode ser comparado devido ao pequeno número de pontos possíveis de serem usados para o ajuste (ponto de fusão 63°C).

Condutividade

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 26 mostra a variação do logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura para os LIs. De maneira similar, outros líquidos iônicos que são formados pelos mesmos cátions, mas que possuem o ânion [Tf₂N]⁻, apresentam menores

condutividades que os LIs derivados do ânion tetracianoborato (tabela 6). A explicação esta associada à viscosidade, pois quanto menor for essa propriedade, maior será o coeficiente de difusão(D) das espécies, este, por sua vez, é proporcional à condutividade ⁷⁶.

Devido ao fato de a condutividade ser indiretamente proporcional à outra propriedade de transporte a condutividade específica ⁷⁸, é possível ajustar os dados da figura 27 à equação VTF:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{-B'}{T-T_0'}\right) = \sigma_o \exp\left(\frac{-D'}{T-T_0'}\right) \quad (12)$$

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 pseudoenergia de ativação para a condução ⁸¹ e $T_{0\sigma}$ é a temperatura onde cessa a condutividade. Os valores para $T_{0\sigma}$ são comumente próximos à temperatura de transição vítrea das soluções ⁷⁵, D' é o quociente entre B'/T_0' . A tabela 7 mostra os parâmetros ajustados para os três LIs.

Para os LIs [BMP][B(CN)₄] e [BMP][Tf₂N], a diferença entre os valores de σ_0 (0,7 e 0,4, respectivamente) é coerente com o fato que o ânion tetracianoborato diminui as interações coulômbicas com o cátion. Quando se comparam [BMPYR][B(CN)₄] e [BMP][B(CN)₄] o parâmetro σ_0 é maior para o [BMPYR][B(CN)₄] devido a este cátion apresentar um menor tamanho e, portanto, menores forças dispersivas. Por outro lado, não existem diferencias significativas no parâmetro D' associado à fragilidade dos LIs.

Densidade

A figura 27 mostra a variação da densidade dos três LIs com o inverso da temperatura. Diferentemente dos líquidos iônicos reportados na literatura ³⁷, todos os LIs no presente trabalho apresentam densidade inferior à densidade da água. A tabela 6 mostra que os LIs derivados do ânion tetracianoborato são menos densos que os LIs derivados do

bis(perfluoretilsulfonil) imideto. Isso ocorre provavelmente porque o ânion tetracianoborato tem volume e massa molar menores (tabela 8).

Figura 26. Gráfico de Arrhenius da condutividade de todos os LIs puros: [BMMI][B(CN)₄] (triângulo preto aberto), [BMPYR][B(CN)₄] (círculo azul aberto) e [BMP][B(CN)₄] (quadrado vermelho aberto).

Tabela 6. Propriedades de transporte e densidade dos LIs.

LI	$\eta/\text{mPa.s}$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$\sigma/\text{mS cm}^{-1}$
[BMMI][B(CN) ₄] ^a	10,8	0,980	14,5
[BMP][B(CN) ₄] ^b	88,5	0,978	3,67
[BMPYR][B(CN) ₄] ^b	48,0	0,977	6,89
[BMMI][Tf ₂ N] ^{b 48}	93	1,42	1,6
[BMP][Tf ₂ N] ^{b 48}	183	1,38	1,2
[BMPYR][Tf ₂ N] ^b	76 ⁷⁸	1,41 ⁶⁶	2,2 ⁶⁶

^a A 63 °C. ^b A 25 °C

Tabela 7. Parâmetros VTF para os dados de condutividade

LI	$\sigma_0/\text{S cm}^{-1}$	B'/K	T_0'/K	D'	R^2
[BMPYR][B(CN) ₄]	0.74	611	168	3.64	1.00
[BMP][B(CN) ₄]	0.67	573	188	3.04	1.00
[BMP][Tf ₂ N] ²⁸	0.43	697	179	4.2	-----

Tabela 8. Comparação entre $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$.

Ânion	Volume / $\text{\AA}^3$	Massa molar/ g mol^{-1}
$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$	$<171^{72}$	114,87
$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	248^{73}	280,12

Figura 27. Densidade dos LIs puros a diferentes temperaturas: $[\text{BMMI}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (triângulo preto aberto), $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (círculo azul aberto) e $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (quadrado vermelho aberto).

4.1.3 Efeito da adição de lítio: Propriedades de transporte e densidade

Viscosidade

A figura 28 mostra o efeito da variação da viscosidade quando é adicionado o sal de lítio sobre os dos LIs que são líquidos a temperatura ambiente: $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (a) e $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (b). Diz-se que as mudanças estruturais no LI provocadas pela adição do sal de lítio, levam a uma estrutura menos aberta (diminuindo os volumes livres), causando aumento nos valores de densidade e viscosidade⁴⁹. No entanto, de acordo com o resultado apresentado na figura 29, não existe um aumento significativo da viscosidade com a presença do sal, como acontece quando são usados LIs derivados do ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ⁴⁹. As concentrações

do sal de 0.1 mol L^{-1} correspondem à máxima quantidade que foi possível dissolver em [BMPYR][B(CN)₄] e [BMP][B(CN)₄], respectivamente.

Figura 28. Gráfico de Arrhenius para a viscosidade de líquidos iônicos puros (quadrado preto aberto) e suas misturas com lítio (círculo aberto vermelho), a) [BMPYR][B(CN)₄] e b) [BMP][B(CN)₄]; ambos são líquidos à temperatura ambiente. As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.

Condutividade

Para LIs derivados de $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, as condutividades aumentam à medida que é adicionado o sal de lítio⁴⁹. Isto acontece ao aumento da viscosidade devido à fricção entre as moléculas, conjuntamente com o aumento da massa molar total das espécies, causados pela formação dos pares iônicos e agregados. A figura 29 mostra que para LIs derivados de tetracianoborato não acontecem mudanças notáveis com a adição de lítio; a afirmação anterior é devida à pouca capacidade de coordenação que possui este ânion, o que mostra que o mesmo é uma base muito fraca de Lewis e isto diminui as tanto as interações com o cátion do LI como com o Li^+ .

Figura 29. Gráfico de Arrhenius para a condutividade de líquidos iônicos puros (quadrado preto aberto) e suas misturas com lítio (círculo aberto vermelho), a) [BMPYR][B(CN)₄] e b) [BMP][B(CN)₄]. As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.

Figura 30. Densidade a diferentes temperaturas dos LIs puros (quadrado preto aberto) e misturados com Li⁺ (círculo vermelho aberto) para (a) [BMPyr][B(CN)₄] e (b) [BMP][B(CN)₄].

De acordo com Monteiro *et al.* ⁴⁹, para os líquidos iônicos contendo o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, a densidade aumenta à medida em que se aumenta a concentração do sal de lítio. Isso acontece porque em soluções de $\text{Li}[\text{cátion}][\text{ânion}]$, uma fração do número de cátions é substituída pelo íon Li^+ (muito menor em tamanho). Na figura 30 pode se observar que este efeito, como era de esperar, é menor quanto menos sal de lítio é adicionado.

4.1.4 Gráfico de Walden.

A baixa condutividade, especialmente a baixas temperaturas, muitas vezes é uma das principais desvantagens no uso de LIs em diferentes aplicações. Muitos grupos de pesquisa em todo o mundo estão desenvolvendo alternativas para melhorar esta importante variável. Uma compreensão dos fatores que influenciam a interação entre íons é de fundamental importância e implica conceitos sobre eletrólitos, eletroquímica e propriedades de solventes ⁷⁶.

A regra de Walden foi originalmente baseada em observações das propriedades de soluções aquosas diluídas, mas tem encontrado aplicação em soluções eletrolíticas não aquosas e em sais fundidos. De acordo com a regra de Walden, para o gráfico $\log \Lambda \text{ L versus } \log \eta$, prevê-se uma linha reta que passa pela origem. Os dados para uma solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl fornecem um sistema ótimo de calibração que permite estimar a constante k e, portanto, permite a colocar uma linha de referência no gráfico de Walden. Muitos líquidos iônicos caem abaixo desta linha, sugerindo que não existe uma ionização total e, portanto associação de íons ⁷⁶. O trabalho de Angell ⁸² apresenta uma classificação dos LIs (figura 31) e mostra onde é a região hipotética em que devem estar os líquidos iônicos com melhores propriedades de transporte.

Figura 31. Classificação dos LIs segundo Angell. Um bom LI minimiza as interações entre o ânion e o cátion. Adaptado da referência ⁸².

A Figura 32 apresenta o gráfico de Walden para os LIs derivados de tetracianoborato. O gráfico permite analisar como a condutividade iônica molar varia de acordo com a viscosidade levando em conta a formação de agregados. Os LI [BMPyr][B(CN)₄] e [BMP][B(CN)₄] apresentam uma inclinação muito semelhante (32 e $35 \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ mPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente), indicando que o aumento de condutividade iônica molar em ambos LIs está relacionada com a diminuição da viscosidade ou aumento da fluidez. Por outro lado, [BMMI][B(CN)₄] apresenta uma inclinação de $28 \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ mPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$, um pouco menor do que os outros dois LIs. Isso indica que o LI que contém [BMMI] deve formar mais agregados neutros ou agregados maiores que os LIs [BMPyr][B(CN)₄] e [BMP][B(CN)₄].

Comparando a inclinação do gráfico de Walden para os LIs contendo [B(CN)₄]⁻ com os análogos contendo [Tf₂N]⁻ é possível observar a grande diferença no comportamento relacionado à formação de agregados.

Figura 32. Gráfico de Walden dos LIs puros(quadrado preto aberto) e suas misturas com Li^+ (círculo vermelhos aberto) para (a) $[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4]$, (b) $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e (c) $[\text{BMMI}][\text{B}(\text{CN})_4]$. A condutividade iônica molar foi calculada considerando todos os íons.

Os LIs $[\text{BMPyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ apresentam uma inclinação de 28^{83-85} , 25^{48} e $14^{48} \text{ Scm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ mPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Todos os LIs contendo $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ estudados nesta tese apresentam maior inclinação no gráfico de Walden do que os análogos contendo $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, no caso de $[\text{BMMI}]$ é duas vezes maior. Como o $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ apresenta uma menor interação com os cátions, e portanto existem mais transportadores de carga, resultando em maior condutividade iônica molar em função da fluidez. Neste sentido, pode-se concluir

que os líquidos iônicos derivados de tetracianoborato estão mais perto da região de bons LIs que os derivados do ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$.

4.1.5 Cálculo do coeficiente de difusão

Outra forma de estudar os fenômenos de transporte é calculando os coeficientes de difusão. O método PGSE-NMR (*pulsed gradient spin echo*) permite a determinação da difusividade das espécies individualmente^{49,55,56}, onde os núcleos ^{19}B , ^1H e ^7Li são usados para detectar ânion e cátion 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 33.

As tabelas 9 e 10 apresentam os coeficientes de difusão dos LIs (derivados de $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$) puros e de suas misturas com lítio a 25 °C. Como modo de comparação aparecem os LIs derivados de $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ usando-se os mesmos cátions. Para todos os LIs contendo $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, os coeficientes de difusão de cátions e ânions aumentaram em relação aos LIs baseados em $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, isto está em conformidade com os resultados de viscosidade. Os coeficientes de difusão de Li^+ são menores quando comparados com os valores D_c e D_a obtidos para a mesma mistura, o que indica que entre as espécies, o Li^+ se difunde mais lentamente. Além disso, para o LI contendo $\text{LiB}(\text{CN})_4$, D_{Li^+} é aproximadamente 20% menor do que o D_c e D_a , enquanto que esta diferença é de aproximadamente 50% para os LIs contendo LiTf_2N .

Por meio dos coeficientes de difusão é possível estimar a condutividade iônica (σ_{NMR}) usando-se a equação de Nernst -Einstein⁵⁴ (equação 13):

$$\sigma_{\text{RMN}} = \frac{e^2}{kT} (n_{\text{cátion}} D_{\text{cátion}} + n_{\text{ânion}} D_{\text{ânion}} + n_{\text{Li}^+} D_{\text{Li}^+}) \quad (13)$$

Onde n é o número de íons por volume específico e e é carga do elétron. No caso do LI puro não existe contribuição do lítio na equação 4. A partir das tabelas 9 e 10, fica claro que os valores calculados para a condutividade são sempre maiores que os valores obtidos experimentalmente (σ_{exp} ou $\sigma_{\text{impedância}}$). 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 diminuído, porque o par iônico ou agregado possui carga total menor que a soma das cargas. A relação entre estes valores ($\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{RMN}}$), para os LIs puros e em suas misturas com sal lítio, foi calculada para se obter informação do equilíbrio iônico de dissociação / associação nos LIs, e é mostrada nas tabelas 9 e 10. Se todos os portadores de carga estivessem disponíveis para a condução, o quociente $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{RMN}}$ seria igual a 1; no entanto, se $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}} < 1$, uma porção das espécies móveis detectados nas experiências PGSE não contribui para a condutividade.

Ao comparar um par de LIs puros que contém a mesma espécie catiônica (p.e. [BMP][B(CN)₄] versus [BMP][Tf₂N], quinta coluna da tabela 9), pode-se afirmar que o ânion [B(CN)₄]⁻ contribui para o aumento de $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}}$, o que sugere que uma percentagem mais elevada de íons contribui para a condutividade iônica. As propriedades estruturais e eletrônicas podem explicar essa diferença: a carga negativa extensivamente delocalizada sobre o [B(CN)₄]⁻, juntamente com sua fraca capacidade de coordenação diminui as interações entre os íons, deixando-os mais fracamente vinculados e aumentando o quociente $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{RMN}}$.

Os valores de $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}}$ para as mistura contendo 0,1 mol L⁻¹ (sétima coluna da tabela 10) são semelhantes aos obtidos para os LIs puros (quinta coluna na tabela 10), o que é atribuído à pequena concentração do sal de Li⁺ em comparação com os outros resultados, em que as concentrações de sal de Li⁺ é 1 ou 2 molL⁻¹ ^{49,56}. A figura 34 mostra que a razão

$\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{RMN}}$ é independente da temperatura; isto coincide com os resultados obtidos com LIs derivados de $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$.

Tabela 9: Medidas de difusão dos LIs puros a 25 °C.

LIs	$D_c / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$D_a / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\sigma_{\text{NMR}}/\text{mS cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}}$
$[\text{BMMI}][\text{B}(\text{CN})_4]^{\text{a}}$	$13,4 \cdot 10^{-7}$	$13,3 \cdot 10^{-7}$	32,5	0,45
$[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	4,8	0,76
$[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4]$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	7,0	0,98
$[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]^{\text{a}48}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	17,2	0,23
$[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-7}$	2,2	0,68
$[\text{BMPyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	4,1	0,90

^a 63 °C.

Tabela 10: Medidas de difusão dos LIs e suas misturas com sal de lítio a 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C.

LI	$\sigma_{\text{exp}}/$ mS cm^{-1}	$D_c/$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$D_a/$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{Li}}/$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\sigma_{\text{NMR}}/$ mS cm^{-1}	$\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}}$	t_{Li}^{a}	$\sigma_{\text{Li}}^{\text{b}}/$ mS cm^{-1}
$[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$	3,6	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	4,5	0,80	0,01	0,044
$[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4]$	6,3	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,6	0,94	0,01	0,066
$[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$	1,2	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	1,7	0,70	0,01	0,017
$[\text{BMPyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$	3,0	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$	3,4	0,88	0,01	0,034

^a $t_i = (x_i D_i / \sum x_i D_i) \cdot x_i$, D_i = fração molar e coeficiente de difusão do i ésimo íon respetivamente.

^b $\sigma_{\text{Li}} = t(\text{Li}) \cdot \sigma_{\text{RMN}}$

A adição de um sal de lítio de um LI contendo $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ é conhecida por ter um efeito prejudicial sobre as suas propriedades de transporte, levando a uma diminuição substancial da condutividade e a um aumento na viscosidade e densidade^{49,56}.

Este efeito demonstra que o carácter de ácido forte de Lewis do Li^+ modifica os LIs para criar uma estrutura compacta de curto alcance. Nesta família de LI, os cátions Li^+ são coordenados por átomos de oxigénio do ânion para formar clusters. Assim, a contribuição do

Li^+ para a condutividade iônica não aumenta proporcionalmente com a concentração de Li^+ . A fim de estimar a contribuição de Li^+ no transporte de carga total, a condutividade iônica para misturas com sal de lítio foi calculada usando a equação de Nernst-Einstein, (sexta coluna da tabela 10). Embora os números transporte de Li^+ (t_{Li^+}) (oitava coluna da tabela 10) calculados a partir dos coeficientes de difusão e concentração de todas as espécies iônicas sejam semelhantes para ambas famílias de LIs, a contribuição de Li^+ para a condutividade total (σ_{Li}) (nona coluna na tabela 10) é de 2,6 vezes maior para $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ do que para $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e 2 vezes no caso de $[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Figura 33. Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do cátion (quadrado preto), $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (círculo vermelho) e Li^+ (triângulo azul), para os LIs puros {símbolos abertos} e

para as misturas de com lítio (0,1M) {símbolos fechados} para (a) [BMPYR][B(CN)₄], (b) [BMP][B(CN)₄] e (c) [BMMI][B(CN)₄].

Figura 34. Quociente da condutividade molar experimental e calculado ($\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{RMN}}$), para os LIs puros (quadrado preto aberto) e suas misturas com Li^+ (círculo vermelho aberto) para (a) [BMPyr][B(CN)₄], (b) [BMP][B(CN)₄] e (c) [BMMI][B(CN)₄].

Comparação dos resultados da tabela 10 com os eletrólitos convencionais.

Embora a condutividade total das misturas LI + sal de lítio sejam similares às utilizadas nas baterias convencionais de íon – lítio, tais como misturas de LiPF_6 com etil carbonato (EC), dietil carbonato (DEC) etil-metil carbonato (EMC) [vide tabelas 35.7 e 35.8 da referência ⁸⁶ e tabela 1 da referência ⁸⁷] o principal desafio consiste em incrementar a contribuição do lítio na condutividade total. Diz-se que um valor alto de contribuição do lítio corresponderia a um número de transporte (t_{Li^+}) aproximado de ~ 0.35 ⁸⁶. Este valor é calculado levando em conta uma solução onde o sal LiX é dissolvido totalmente em um solvente:

$$t(\text{Li}^+) = \frac{Q(\text{Li}^+)}{Q(\text{Li}^+) + Q(\text{X}^-)} = \frac{u(\text{Li}^+)}{u(\text{Li}^+) + u(\text{X}^-)}$$

onde $Q(i)$ é a carga transportada pela espécie iônica i e $u(i)$ é a correspondente mobilidade iônica.

Podemos ver que segundo este parâmetro e analisando a tabela 10 os valores de t_{Li^+} para LI são muito menores que os encontrados para os solventes tradicionais usados nas baterias de íon lítio.

Por outro lado Goodenough e colaboradores ⁸⁷ reportaram que um bom eletrólito para baterias de lítio deveria possuir uma condutividade do Li (σ_{Li^+}) $>10^{-1} \text{ mS cm}^{-1}$ no intervalo de temperatura de operação da bateria. Comparado este valor pode se ver que os líquidos iônicos derivados de tetracianoborato estão entre $\cong \sim 44\%$ e $\cong 66\%$ do valor indicado para solventes. Estes valores encontrados para os LIs podem ser considerados promissores. Claramente existe uma contradição na comparação dos parâmetros t_{Li^+} e σ_{Li^+} para comparar os LIs e os solventes orgânicos, isto acontece devido as interações existentes entre íons nos LIs que não ocorrem nos solventes moleculares. Não entanto, os parâmetros t_{Li^+} e σ_{Li^+} cumprem um papel fundamental na comparação entre eletrólitos com características química similares. Para realizar uma comparação adequada entre líquidos iônicos e solventes moleculares seria

conveniente fazer um processo de carga/descarga em um eletrodo de intercalação conhecido e usado nas baterias de íon lítio.

4.1.6 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman tem sido utilizada para examinar as alterações estruturais em vários sistemas contendo LI em função da concentração de Li^+ ^{49,88,89}. No caso de misturas contendo LIs baseados em $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, a banda Raman mais sensível para avaliar a formação de pares iônicos é o modo de vibração do $[\text{Tf}_2\text{N}]^-(\text{C-F})$, que se encontra em 740 cm^{-1} ^{88,90} é relatado que esta única banda localizada a 740 cm^{-1} para LIs puros se transforma em duplete a 740 e 747 cm^{-1} quando é adicionado sal Li^+ .

Esta mudança é atribuída à formação de pares de iônicos ou agregados devido à coordenação do Li pelo ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Portanto, avaliando essas duas bandas, é possível estudar a formação de agregados entre Li^+ e o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (em 747 cm^{-1}) e as interações entre os cátions orgânicos e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (em 740 cm^{-1}) ^{49,88,89}. No caso de sistemas de LIs contendo o $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, a espectroscopia de Raman (figura 18) é também útil para determinar a interação entre o lítio e o LI.

A 35 apresenta o espectro Raman para: $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{KB}(\text{CN})_4$, $[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e $[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4] + 0,1\text{ molL}^{-1}\text{ LiB}(\text{CN})_4$. Pode-se observar que os gráficos de LI com e sem o sal de lítio (figura 35a) são muito semelhantes, indicando o que existe pouco efeito da presença do lítio. Na figura 35b pode-se ver igualmente a semelhança nos espectros entre os sais de potássio e de lítio, o que é esperado levando-se em conta que têm a mesma estrutura e, portanto, modos de vibração similares. A região de maior interesse é o estiramento $\text{C} \equiv \text{N}$ que ocorre entre $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$.

A figura 35c apresenta o espectro na região dos modos de vibração do $\text{C} \equiv \text{N}$ ampliado para todas as substâncias. Quando a força de ácido de Lewis do cátion diminui, a banda

correspondente ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ se desloca para números de onda menores: $2262,4\text{ cm}^{-1}$ para $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $2233,4\text{ cm}^{-1}$ para $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ e $2222,2\text{ cm}^{-1}$ para $[\text{BMPyr}][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Tal comportamento foi observado anteriormente para uma série de sais derivados do $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, incluindo LIs, e segue uma tendência bem estabelecida de acordo com a razão carga/raio^{32,91}. Quando o $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ é adicionado ao LI puro, a banda atribuída para $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ se desloca ligeiramente para números mais elevados de número de onda, indicando uma interação fraca entre o Li^+ e $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Este comportamento é oposto ao observado para LIs contendo o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, este resultado é consistente com os valores mais elevados de $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}}$ e σ_{Li} obtidos para os LIs que contêm $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, levando a uma maior contribuição de Li^+ à condutividade iônica molar total.

Tanto os LIs puros derivados de $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ como suas misturas com o sal de Li^+ ostentam melhores propriedades de transporte, não só devido à diminuição da viscosidade, mas também pela diminuição da formação de agregados entre o Li^+ e os ânions $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, provocando interações eletrostáticas mais fracas. Esse comportamento permite que os íons Li^+ contribuam significativamente para a condutividade iônica total, que é crucial para o uso dos LIs como eletrólitos em baterias de lítio-íon.

Figura 35. Espectros Raman do LiB(CN)_4 (linha preta, círculo aberto), KB(CN)_4 (linha vermelha, círculo preenchido), $[\text{BMPyr}][\text{B(CN)}_4]$ (linha azul, quadrado aberto) e $[\text{Li}][\text{BMPyr}][\text{B(CN)}_4]$ (linha verde, quadrado preenchido). Figura adaptada da referência ⁹².

4.2 LIs derivados de fôsfonio: propriedades.

4.2.1 Estabilidade térmica e eletroquímica.

Os LIs derivados de fôsfônio que foram sintetizados estão apresentados na figura 16 e são: $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}](\text{triethylpentilfosfônio Bis(trifluormetilsulfonil)imideto})$ e $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}](\text{triethyl(2-metoxietil)fosfônio Bis(trifluormetilsulfonil)imideto})$, $[\text{P}_{2225}][\text{PF}_6](\text{triethylpentilfosfônio hexafluorofostato})$, $[\text{P}_{222(201)}][\text{PF}_6](\text{triethyl(2-metoxietil)fosfônio hexafluorofostato})$ e $[\text{P}_{2225}][\text{BF}_4](\text{triethylpentilfosfônio tetrafluoroborato})$. Entre eles, são líquidos à temperatura ambiente o $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e o $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$; os demais apresentam

temperatura de fusão maior a 25 °C. Os LIs derivados de fosfônio são pouco explorados na literatura científica, por isso se torna importante uma caracterização completa dos mesmos para se poder estabelecer uma comparação com os LIs derivados de nitrogênio.

A caracterização térmica dos dois LIs derivados de fosfônio, juntamente com outros líquidos derivados de nitrogênio, é mostrada na tabela 11.

Tabela 11. Estabilidade térmica e electromica dos LIs derivados de fosfônio.

	LI	T _d /°C	T _m /°C	T _g /°C	JE/V
1	[P ₂₂₂₅][Tf ₂ N]	457	16	-	4,9
2	[P ₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf ₂ N]	467	10	-	4,1
3	[N ₂₂₂₅][Tf ₂ N] ⁹³	385	<-50	-	-
4	[N ₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf ₂ N] ⁹³	384	<-50	-	-
5	[BMMI][Tf ₂ N] ⁴⁸	430	-13	-	4,3
6	[BMP][Tf ₂ N] ⁴⁸	400	-25	-73	4,5
7	[BMPYR][Tf ₂ N]	426 ⁶⁴	-6 ⁶⁵	-87 ⁶⁶	4,2 ^{b 67}
8	[P ₂₂₂₅][PF ₆]	463	172	-	-
9	[P ₂₂₂₍₂₀₁₎][PF ₆]	400	130	-	-
10	[P ₂₂₂₅][BF ₄]	419	108	-	-

^b Janela eletroquímica (JE), densidade de corrente limite (j) de 1000 mAcm⁻² e velocidade de varredura de 100mVs⁻¹. Outros valores de JE foram determinados usando: j=150 mAcm⁻², v. de varredura=50 mVs⁻¹.

T_d, T_m, T_g e JE são as temperaturas de decomposição, de fusão, de transição vítrea e janela de eletroquímica, respectivamente. Pode se observar que os LIs derivados de cátions de fosfônio possuem maior T_d, devido à maior estabilidade dos derivados de fósforo. Este resultado coincide com o previamente obtido por MacFarlane e Bradaric^{31,94}, isto é causado pela presença de orbitais **d** vazios do átomo central do P⁹⁵. Devido a limitações experimentais não foi possível obter os valores de T_g para os LIs derivados de fosfônio.

Na tabela 11 pode-se verificar que os LIs derivados de fosfônio apresentam uma janela eletroquímica igual ou maior que em relação aos homólogos derivados de nitrogênio, o que é

um resultado esperado tendo-se em conta o que está reportado na literatura; Tsunashima *et al.*⁹³ explica que os hidrogênios dos LIs derivados de fosfônio são mais ácidos que os hidrogênios dos LIs derivados de nitrogênio, isto é devido à maior eletronegatividade do átomo de nitrogênio. Para confirmar esta afirmação, Tsunashima *et al.*⁹³ estudaram, mediante a técnica de RMN, o deslocamento químico dos hidrogênios adjacentes ao átomo central (P ou N); em geral, foi encontrado um maior deslocamento para os hidrogênios próximos do átomo de N, o que confirma sua maior acidez. Os valores de deslocamento químico podem ser verificados tabela 2 da referência⁹³. A estabilidade eletroquímica é de particular importância levando-se em conta a aplicação potencial dos LIs como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos.

Os líquidos iônicos derivados do fosfônio (fixando o ânion) têm maior ponto de fusão porque estes apresentam maior tamanho quando comparados com os cátions derivados de nitrogênio³⁷. Deve-se notar que os LIs $[P_{2225}][PF_6]$, $[P_{222(201)}][PF_6]$ e $[P_{2225}][BF_4]$ são sólidos à temperatura ambiente, isto está relacionado com a alta simetria, tanto do ânion como do cátion, o que facilita o empacotamento⁴⁵, por tanto, não aptos para serem aplicados como eletrólitos. Doravante nenhuma outra propriedade será medida para eles.

4.2.2 Propriedades de transporte e densidade

Viscosidade e condutividade.

Na tabela 12 estão indicados os líquidos derivados de fosfônio, além de outros líquidos derivados de nitrogênio. Pode-se verificar que os líquidos iônicos derivados de fosfônio possuem viscosidades mais baixas. Claramente, a explicação não reside na redução das forças de dispersão (ver massas molares-M.M-), a diminuição da viscosidade (e o aumento resultante na condutividade) reside na redução da carga negativa do ânion (estabilização), devido à presença dos orbitais **d** vazios no átomo de fósforo ^{95,96}.

A tabela 12 mostra que a viscosidade do LI [P₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf₂N], é menor do que o [P₂₂₂₅][Tf₂N]. Uma explicação aceitável é que a doação de elétrons a partir do grupo metoxi para o centro catiônico pode diminuir a carga positiva no átomo central (P ou N). Assim, a interação eletrostática entre o cátion e o ânion é enfraquecida, o que resulta na redução da viscosidade e do ponto de fusão do LI. Também se afirma que a mobilidade do íon é estimulada pela flexibilidade do grupo metoxialquilo, proporcionando baixas viscosidades ⁹³.

Tabela 12. Propriedades de transporte e densidade dos LIs a 25 °C.

	LI	M.M/g mol ⁻¹	η /mPa.s	ρ /g cm ⁻³	σ /mS cm ⁻¹
1	[P ₂₂₂₅][Tf ₂ N]	469,4	85,3	1,30	2,34
2	[P ₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf ₂ N]	457,4	48,1	1,38	3,84
3	[N ₂₂₂₅][Tf ₂ N] ⁹³	452,5	172	1,33	0,98
4	[N ₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf ₂ N] ⁹³	440,4	85	1,40	2,16
5	[BMMI][Tf ₂ N] ⁴⁸	433,4	93	1,42	1,6
6	[BMP][Tf ₂ N] ⁴⁸	436,4	183	1,38	1,2
7	[BMPYR][Tf ₂ N]	422,4	76 ⁹⁷	1,41 ⁶⁶	2,2 ⁶⁶

Densidade

A partir da tabela 12 pode-se concluir que os LIs derivados de fosfônio mostram uma ligeira diminuição na densidade em comparação com os derivados de nitrogênio, que está associada a uma diminuição da interação eletrostática⁹³. Por outro lado, os líquidos com uma cadeia flexível cadeia "etoxi" podem ter densidades mais elevadas, devido à melhor capacidade de empacotamento.

4.2.3 Propriedades de transporte e densidade: efeito da adição de lítio.

Como no caso dos derivados de LIs derivados de tetracianoborato, adicionou-se sal de lítio sobre os LIs derivados de fosfônio e posteriormente foram analisadas as mudanças de suas propriedades. A Figura 36 mostra a dependência de η com a temperatura para $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ e $[P_{2225}][Tf_2N]$ para os LIs puros e misturados com o sal de lítio. A viscosidade aumenta à medida que é adicionado o sal de lítio, devido à fricção entre as moléculas, juntamente com o aumento da formação de pares iônicos. Afirma-se dito que as mudanças estruturais no LI provocadas pela adição do sal de lítio levam a uma estrutura menos aberta (diminuindo os volumes livres), causando aumento nos valores de densidade e viscosidade⁴⁹.

Propriedades de transporte

Viscosidade

Do um ponto de vista microscópico, o aumento da viscosidade é associado à formação de grandes agregados, tais como pares iônicos. O Li^+ experimenta uma coordenação bidentada ou monodentada pelos ânions $[P_{222(201)}][Tf_2N]$, o que provoca a formação de grandes agregados com mobilidade reduzida.

Como a figura 36 não é linear, é necessário ajustar a equação de Arrhenius com parâmetros VTF como foi explicado anteriormente:

$$\eta = \eta_o \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (8)$$

A tabela 13 apresenta os parâmetros obtidos para os LIs puros e as duas concentrações de sal de lítio. A fragilidade é mais elevada, quanto menor for o valor de $D = B/T_0$. Uma maior fragilidade indica menor capacidade de empacotamento (maior volume livre), e isto é alcançado com grupos volumosos e / ou com estruturas rígidas ⁷⁷. Para que exista uma diferença na fragilidade deve existir pelo menos uma diferença de três unidades no valor de B/T_0 ²⁸. A partir da tabela 13 pode-se concluir que do ponto de vista da fragilidade não existem diferenças significativas entre os diferentes LIs com e sem sal de lítio.

Figura 36. Gráfico de Arrhenius da viscosidade para os LIs derivados de fosfônio puros e com adição do sal de lítio a) $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (triângulo aberto), $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (1molL^{-1} $LiTf_2N$) (círculo aberto) e $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (2molL^{-1} $LiTf_2N$) (quadrado aberto); b) $[P_{2225}][Tf_2N]$ (triângulo fechado), $[P_{2225}][Tf_2N]$ (1molL^{-1} $LiTf_2N$) (círculo fechado), e $[P_{2225}][Tf_2N]$ (2molL^{-1} $LiTf_2N$) (quadrado fechado). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.

Tabela 13. Parâmetros VTF para os dados de viscosidade referentes aos LIs derivados de fosfônio.

LIs	$\eta_0/\text{mPa.s}$	B/K	T_0/K	$D=B/T_0$	R^2
[P ₂₂₂ (201)][Tf ₂ N]	0,122	849	156	5,44	1,00
[P ₂₂₂ (201)][Tf ₂ N] _ 1mol L ⁻¹ LiTf ₂ N	0,128	923	171	5,41	1,00
[P ₂₂₂ (201)][Tf ₂ N] _ 2mol L ⁻¹ LiTf ₂ N	0,112	1039	178	5,84	1,00
[P ₂₂₂₅][Tf ₂ N]	0,0929	940	160	5,87	1,00
[P ₂₂₂₅][Tf ₂ N] _ 1mol L ⁻¹ LiTf ₂ N	0,0945	991	176	5,62	1,00
[P ₂₂₂₅][Tf ₂ N] _ 2mol L ⁻¹ LiTf ₂ N	0,1051	1031	189	5,46	1,00

Condutividade

A figura 37 mostra a variação do logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura para os LIs. Pode-se ver que a adição de lítio prejudica a condutividade em comparação com o líquido iônico puro; a explicação está associada com a formação de agregados Li-Tf₂N, o que diminui a mobilidade das espécies na mistura ⁴⁹. A condutividade também foi ajustada com a equação VTF, e os parâmetros são apresentados na tabela 14.

Analogamente à viscosidade, a partir da tabela 14 pode-se concluir que do ponto de vista da fragilidade não existem diferenças significativas entre os diferentes LIs puros e entre os LIs com adição de sal de lítio.

Tabela 14. Tabela dos parâmetros VTF para os dados de condutividade

LI	$\sigma_0/\text{S cm}^{-1}$	B'/K	T_0'/K	$D'=B'/T_0'$	R^2
[P ₂₂₂ (201)][Tf ₂ N]	0,539	670	163	4,11	1,00
[P ₂₂₂ (201)][Tf ₂ N] _ 1mol L ⁻¹ LiTf ₂ N	0,410	604	191	3,16	1,00
[P ₂₂₂ (201)][Tf ₂ N] _ 2mol L ⁻¹ LiTf ₂ N	0,677	884	181	4,88	1,00
[P ₂₂₂₅][Tf ₂ N]	0,196	468	195	2,40	1,00
[P ₂₂₂₅][Tf ₂ N] _ 1mol L ⁻¹ LiTf ₂ N	0,334	619	200	3,10	1,00
[P ₂₂₂₅][Tf ₂ N] _ 2mol L ⁻¹ LiTf ₂ N	0,473	784	201	3,90	1,00

Densidade

A figura 38 mostra a variação da densidade dos LIs com e sem sal de lítio com o inverso da temperatura. De acordo com Monteiro *et al.* ⁴⁹, para os líquidos iônicos contendo o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ e cátions derivados de nitrogênio, a densidade aumenta à medida que se aumenta a concentração do sal de lítio. Isso acontece porque em soluções de $\text{Li}[\text{cátion}][\text{ânion}]$, uma fração do número de cátions é substituída pelo íon Li^+ (muito menor em tamanho), o que ocasiona diminuição do quociente massa/ volume da mistura. Na figura 39 pode-se comprovar que este fenômeno também acontece com os LIs derivados do fosfônio.

Figura 37. Gráfico de Arrhenius da condutividade para os LIs com adição do sal de lítio: a) $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triângulo aberto), $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (círculo aberto) e $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($2\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (quadrado aberto); b) $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (triângulo fechado), $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($1\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (círculo fechado) e $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($2\text{molL}^{-1} \text{LiTf}_2\text{N}$) (quadrado fechado). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.

Figura 38. Variação da densidade com o inverso da temperatura para os LIs com e sem adição de sal de lítio: a) $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (triângulo aberto), $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (1 molL^{-1} $LiTf_2N$) (círculo aberto) e $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (2 molL^{-1} $LiTf_2N$) (quadrado aberto); b) $[P_{2225}][Tf_2N]$ (triângulo fechado), $[P_{2225}][Tf_2N]$ (1 molL^{-1} $LiTf_2N$) (círculo fechado), e $[P_{2225}][Tf_2N]$ (2 molL^{-1} $LiTf_2N$) (quadrado fechado).

4.2.4 Gráfico de Walden

A figura 39 apresenta o gráfico de Walden para os LIs derivados de fosfônio. O $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ apresenta uma inclinação levemente superior ao $[P_{2225}][Tf_2N]$ e ($23,3$ e $20,8 \text{ Scm}^{-2}\text{mol}^{-1} \text{ mPa}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente), indicando que o aumento de condutividade iônica molar em ambos LIs está relacionado na mesma proporção com a diminuição da viscosidade ou aumento da fluidez. Por outro lado as misturas com sal de lítio do $[P_{2225}][Tf_2N]$ apresentam uma inclinações de $18,7$ e $14,9 \text{ Scm}^{-2}\text{mol}^{-1} \text{ mPa}^{-1}\text{s}^{-1}$ para as concentrações de 1 molL^{-1} e 2 molL^{-1} respectivamente; enquanto que o $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ tem uma inclinações de $23,2$ e $15,5 \text{ Scm}^{-2}\text{mol}^{-1} \text{ mPa}^{-1}\text{s}^{-1}$ para as concentrações de 1 molL^{-1} e 2 molL^{-1} , respectivamente. Isto indica que para o $[P_{2225}][Tf_2N]$ o decaimento da condutividade molar é afetado pela formação de agregados ocasionados pela interação do lítio com o contraíon, o que provoca uma diminuição no transporte de carga ⁴⁹. No caso do $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ a diminuição da condutividade molar para 1 molL^{-1} não é tão marcante ($0,4\%$) como no caso do $[P_{2225}][Tf_2N]$

(10 %); isto ocorre porque a cadeia éter no cátion de fósforo diminui a interação coulômbica entre Li-Tf₂N, ocasionando um menor decaimento na condutividade ⁵⁶. Por outro lado para a concentração de 2 molL⁻¹ ambos LIs- [P₂₂₂₅][Tf₂N] e [P₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf₂N]- sofrem uma diminuição importante na inclinação da curva (28% e 32%, respectivamente) devido à formação de agregados originada pela alta concentração de LiTf₂N.

4.2.5 Cálculo do coeficiente de difusão

A relação dos coeficientes de difusão com a temperatura, D(T), para o [P₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf₂N] está demonstrada na figura 40. No líquido iônico puro os cátions [P₂₂₂₍₂₀₁₎]⁺ difundem-se ligeiramente mais rápido que os ânions [Tf₂N]⁻ em todo o intervalo de temperatura, o que condiz com a similaridade de tamanho dos raios de van der Waals ([P₂₂₂₍₂₀₁₎]⁺ - 255 Å; [Tf₂N]⁻ - 248 Å). Pode se verificar que o Li⁺ não tem o elevado coeficiente de difusão, apesar de ser a menor espécie (0,68 Å), o que indica que este cátion também não está se difundindo isoladamente, mas acompanhado por outras espécies, talvez formando agregados de grande massa. O aumento a concentração de sal de lítio causa diminuição de D para todas as espécies, devido ao aumento da viscosidade conferido pela adição de LiTf₂N (Figura 41) e pela maior energia requerida para criar volumes livres, por onde os íons possam se difundir ²⁸.

Figura 39. Gráfico de Walden, onde as linhas representam os resultados de regressão linear, obtidos a partir dos dados experimentais. LIs puros (quadrado preto aberto) e suas misturas com Li⁺, círculo preto aberto (1 molL⁻¹) e círculo preto preenchido (2 molL⁻¹) para (a) [P₂₂₂₅][Tf₂N] e (b) [P₂₂₂₍₂₀₁₎][Tf₂N].

A figura 41 apresenta o resultado para o outro líquido iônico, o $[P_{2225}][Tf_2N]$. Os resultados são totalmente análogos aos obtidos com o $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ em relação ao detrimento das propriedades de transporte. Adicionalmente, ao se comparar as figuras 41 e 42 se observa que a presença do lítio afeta um pouco mais a mobilidade do ânion que a do cátion, o que esta em concordância com formação de agregados Li- Tf_2N de mobilidade reduzida.

Figura 40. Gráfico de Arrhenius para os coeficientes de difusão de: a) $[P_{222(201)}]^+$, b) $[Tf_2N]^-$ e c) Li^+ ; $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ puro (círculo preto preenchido), $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (1 mol L^{-1}) (quadrado preto aberto) e $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ (2 mol L^{-1}) (círculo preto aberto).

Ao comparar os dois LIs puros derivados de fosfônio contendo a mesma espécie aniônica (quinta coluna na tabela 15), pode-se afirmar que a presença de cadeia éter como substituinte no átomo de fósforo central contribui para o aumento de $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{RMN}}$, o que sugere que uma percentagem mais elevada de íons contribui para a condutividade iônica. A presença do átomo de oxigênio aumentaria a repulsão entre o cátion e o ânion diminuindo a formação de pares iônicos, aumentando o quociente $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{RMN}}$.

Comparando agora as misturas dos LIs com lítio, uma vez mais a presença do oxigênio na cadeia éter reduz a agregação do lítio com os ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$; pode-se observar na tabela 16, que para a concentração de 1 molL^{-1} de LiTf_2N , o quociente $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}}$ diminui em 17% para $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e em 13% para $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Para a concentração de 2 molL^{-1} , para o líquido iônico $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$, o quociente $\sigma_{\text{exp}}/\sigma_{\text{NMR}}$ apresenta um detrimento de 21%, este decrescimento, como foi explicado acontece pela formação de agregados impulsionada pela alta concentração do sal de lítio.

A fim de estimar a contribuição de Li^+ para o no transporte de carga total, a condutividade iônica para misturas com sal de lítio foi calculada usando a equação de Nernst-Einstein, (sexta coluna da tabela 16). Comparando os dois líquidos iônicos com concentração 1 molL^{-1} vê-se que, embora o número do transporte de Li^+ (t_{Li}^+) (oitava coluna na tabela 16) para $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ seja um pouco maior que para $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$, a contribuição de Li^+ para a condutividade total (σ_{Li}) (nona coluna na tabela 10) é de 1,5 vezes maior para $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ do que para $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Quando a concentração do LiTf_2N varia de 1 molL^{-1} para 2 molL^{-1} a σ_{Li} se reduz em quase 50%; isto é ocasionado pelo decaimento nas propriedades de transporte originado pela alta concentração do lítio.

Figura 41. Gráfico de Arrhenius para os coeficientes de difusão de: a) $[P_{2225}]^+$, b) $[Tf_2N]^-$ e c) Li^+ ; $[P_{2225}][Tf_2N]$ puro (círculo preto preenchido), $[P_{2225}][Tf_2N]$ (1 mol L^{-1}) (quadrado preto aberto) e $[P_{2225}][Tf_2N]$ (2 mol L^{-1}) (círculo preto aberto).

Tabela 15: Medidas de difusão dos LIs puros a $39\text{ }^\circ\text{C}$.

LIs	$D_c / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_a / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\sigma_{\text{RMN}} / \text{mScm}^{-1}$	$\sigma_{\text{exp}} / \sigma_{\text{RMN}}$
$[P_{222(201)}][Tf_2N]$	$3,85 \cdot 10^{-7}$	$3,30 \cdot 10^{-7}$	7,6	0,80
$[P_{2225}][Tf_2N]$	$2,27 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^{-7}$	4,8	0,75

Deve-se notar que os LIs $[P_{2225}][Tf_2N]$ e $[P_{222(201)}][Tf_2N]$, apresentam maiores valores tanto de número de transporte (t_{Li}) como de condutividade de lítio (σ_{Li}) quando comparados com outros líquidos bem conhecidos, como o $[BMMI][Tf_2N]$ e $[EtO(CH_2)_2MMI][Tf_2N]$. Este é um resultado muito relevante levando-se em conta que um dos maiores desafios para aplicação dos LIs como eletrólitos é justamente o incremento da contribuição do lítio na condutividade total do LI. Uma explicação para este fenômeno pode estar associado à presença do átomo central de fósforo que, como já mencionado, diminui o efeito da carga negativa do ânion $[Tf_2N]^-$ e, portanto, também diminui a interação deste contraíon com o lítio; consequentemente, existe uma maior mobilidade do Li^+ , proporcionando altos valores dos parâmetros t_{Li} e σ_{Li} .

Tabela 16: Medidas de difusão dos LIs e suas misturas com sal de lítio a 39 °C*.

LI	$\sigma_{exp}/$ mS cm ⁻¹	$D_c/$ cm ² s ⁻¹	$D_a/$ cm ² s ⁻¹	$D_{Li}/$ cm ² s ⁻¹	$\sigma_{NMR}/$ mS cm ⁻¹	$\sigma_{exp}/\sigma_{NMR}$	t_{Li}^a	$\sigma_{Li}^b/$ mS cm ⁻¹
$[P_{222(201)}][Tf_2N]_{1mol\ L^{-1}}$	2,8	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	4,0	0,69	0,17	0,74
$[P_{222(201)}][Tf_2N]_{2mol\ L^{-1}}$	0,37	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	1,3	0,62	0,30	0,39
$[P_{2225}][Tf_2N]_{1mol\ L^{-1}}$	0,61	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	2,1	0,63	0,24	0,50
$[BMMI][Tf_2N]_{1mol\ L^{-1}}^{49}$	0,60	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$9,2 \cdot 10^{-8}$	3,5	0,17	0,10	0,33
$[EtO(CH_2)_2MMI][Tf_2N]_{1mol\ L^{-1}}^{56}$	0,79	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	2,8	0,28	0,10	0,27

^a $t_i = (x_i D_i / \sum x_i D_i) \cdot x_i$, D_i = fração molar e coeficiente de difusão do i-ésimo íon respectivamente.

^b $\sigma_{Li} = t(Li) \cdot \sigma_{RMN}$

* A comparação foi feita a 39 °C devido à confiabilidade que existe nos dados de coeficientes de difusão dos LIs à medida que a temperatura aumenta.

Ao comparar os líquidos $[P_{222(201)}][Tf_2N]_{1mol\ L^{-1}} (\eta/48.1\ mPa.s)$ e $[EtO(CH_2)_2MMI][Tf_2N]_{1mol\ L^{-1}} (\eta/67\ mPa.s)$ chega-se a uma conclusão bastante interessante, embora a presença da cadeia éter do cátion melhore as propriedades de transporte dos LIs tais como a condutividade e a viscosidade, o efeito mais significativo no transporte do lítio é devido à presença do átomo central de fósforo; isto fica confirmado ao comparar $[P_{2225}][Tf_2N]$

$_{1\text{molL}}^{-1}$ ($\eta/85,3 \text{ mPa.s}$), que não possui cadeia éter lateral, com o $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]_{1\text{molL}}^{-1}$ ($\eta/67 \text{ mPa.s}$), mas que possui maiores valores de t_{Li} e σ_{Li} .

4.3 Quadro comparativo dos LIs derivados de fosfônio e tetracianoborato

A figura 42 mostra todos os LIs sintetizados nesta tese (derivados de tetracianoborato e fosfônio), tanto puros como nas suas mistura com lítio; para efeito comparativo também são apresentados outros líquidos derivados de Nitrogênio e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$.

Da figura 42a e 42b pode se observar que os LIs derivados de tetracianoborato, $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$, tanto puros como em suas misturas com lítio, estão próximos da região de bons LIs (figura 32- Gráfico de Angell), esta conclusão é muito coerente com o fato do tetracianoborato ser um ânion de baixa capacidade de coordenação que facilita a dissociação iônica, a qual esta relacionada diretamente com o fato dos pontos ficarem mais perto da linha de referência de KCl. Também se pode ver que o $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]$ é levemente superior ao $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ quanto às propriedades de transporte, dada sua proximidade com na região de bons LIs. Claramente a adição de lítio ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) não afeta as propriedades de transporte, basicamente pela pouca interação existente entre o lítio e o ânion tetracianoborato. Não é possível analisar o efeito de uma concentração maior de lítio, pois $0,1 \text{ molL}^{-1}$ é a concentração de saturação do sal de lítio.

Analisando-se a figura 42c e 42d pode-se concluir que existe diminuição das propriedades de transporte dos líquidos iônicos $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$ quando são adicionadas as concentrações de 1 molL^{-1} e 2 molL^{-1} de LiTf_2N ; isto fica claro ao ver o afastamento da linha ideal de KCl dos pontos correspondentes às misturas em tais gráficos. Além disso, o LI derivado de fosfônio com cadeia éter $[\text{P}_{222(201)}][\text{Tf}_2\text{N}]$ encontra-se mas próximo da região de bons LIs que o $[\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]$, segundo o gráfico de Angell. Como explicado anteriormente,

isto é devido à diminuição da carga positiva do átomo central pela presença da cadeia alcoxi que provoca em uma menor interação eletrostática entre o cátion e o ânion.

Em outro segmento da figura, 42e, comparam-se comparado LIs derivados dos ânions $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (fixando-se o cátion) puros e em suas misturas com lítio; levando em conta que o sal de lítio deve possuir o mesmo contraíon do LI, usou-se uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{LiB}(\text{CN})_4$ e LiTf_2N , respectivamente. Todos os pontos foram medidos a 25°C . Ao comparar os LIs puros $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]$ com $[\text{BMPYR}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ com $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$, pode-se ver que os líquidos derivados de tetracianoborato apresentam uma maior condutividade molar em função da fluidez. Isso implica que o ânion tetracianoborato apresenta uma melhor estabilização da carga negativa quando comparado com o $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ e, portanto, existe uma menor interação coulômbica.

Por outro lado, quando se comparam os LIs e suas mixturas com lítio, especificamente $[\text{BMPYR}][\text{B}(\text{CN})_4]_{0,1\text{mol L}^{-1}}$ versus $[\text{BMPYR}][\text{Tf}_2\text{N}]_{0,1\text{mol L}^{-1}}$ e $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]_{0,1\text{mol L}^{-1}}$ e $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]_{0,1\text{mol L}^{-1}}$, se verifica que o decaimento nas propriedades de transporte é mas notório nos LIs derivados de $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Isso implica que a mobilidade do íon lítio seja maior nos líquidos derivados do tetracianoborato, devido à existência de menor interação do lítio com o dito ânion. Este resultado é muito importante, levando-se em conta que um dos maiores desafios dos LIs, na atualidade, é incrementar o de transporte de carga do lítio no meio eletrolítico. Por tudo que se afirmou anteriormente, os líquidos iônicos derivados de tetracianoborato apresentam também maiores valores de σ_{Li} (condutividade do lítio) tal como está explicitado na tabela 10. Para efeitos comparativos é bom deixar claro que a concentração do sal de lítio que foi usada para estes LIs ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) é muito maior que para os LIs derivados de fosfônio (1 e 2 mol L^{-1}).

Finalmente, na figura 42f apresenta-se o gráfico de Walden a 25 °C para os líquidos puros $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ versus $[N_{222(201)}][Tf_2N]$ e $[P_{2225}][Tf_2N]$ versus $[N_{2225}][Tf_2N]$. Claramente nos dois casos os líquidos derivados de fosfônio apresentam melhores propriedades de transporte quando comparados com os derivados de nitrogênio. Isto se deve à capacidade do átomo central de fósforo de enfraquecer a interação eletrostática, devido à presença de orbitais *d* vazios que não existem no átomo de nitrogênio. A explicação de porque o LI $[N_{222(201)}][Tf_2N]$ é melhor que o $[N_{2225}][Tf_2N]$ é a mesma dada para os líquidos iônicos derivados de fosfônio.

Figura 42. Gráfico de Walden dos LIs sintetizados nesta tese e sua comparação com outros LIs reportados na literatura.

5. Conclusões

As propriedades físico-químicas dos LIs podem ser moduladas trocando-se o ânion ou cátion ou ambos. Portanto, em alguns casos, é possível prever quais são as propriedades dos LIs com base na sua estrutura; isto permite “desenhar” estes líquidos em função de cada aplicação específica.

Embora os LIs apresentem características únicas para serem aplicados como eletrólitos, tais como serem compostos exclusivamente por íons e terem boas estabilidades química e eletroquímica, existe, no entanto, uma dificuldade associada com o transporte de carga no meio eletrolítico. Em particular, quando se pretende a aplicação destes materiais em baterias de íon lítio é necessário incrementar a contribuição da condutividade do lítio em relação à condutividade total da mistura (LI+ sal de lítio). Este aspecto foi focado nesta tese. Em primeira instância, foram sintetizados três novos LIs modificando-se o ânion; deste modo, foram obtidas as seguintes substâncias derivadas de tetracianoborato de potássio:- [BMPYR][B(CN)₄], [BMP][B(CN)₄] e [BMMI][B(CN)₄]- sendo os dois primeiros líquidos à temperatura ambiente e o último apresenta ponto de fusão de 63°C.

Quando se comparou estes LIs com os derivados de ânion [Tf₂N]⁻, se verificou que as propriedades de transporte viscosidade e condutividades foram incrementadas pelo menos em 40%, enquanto que a condutividade do lítio (σ_{Li}) foi incrementada em mais de 50%. A janela eletroquímica passou de 4,2V para 4,8V para [BMPYR][Tf₂N] e [BMPYR][B(CN)₄] respectivamente; e passou de 4,5V para 5,7V para [BMP][Tf₂N] e [BMP][B(CN)₄] respectivamente. Ambos os resultados são bastante significativos, levando-se em conta que a estabilidade eletroquímica e o transporte de lítio são dois dos mais importantes parâmetros visando a aplicação dos LIs como eletrólitos. Do ponto de vista químico, as vantagens derivadas do uso do ânion tetracianoborato tem a ver com os quatro grupos cianeto fortemente atraentes de e⁻ que ocasionam o deslocamento uniforme da carga negativa sobre os quatro grupos que formam uma geometria tetraédrica ao redor do boro. A espectroscopia Raman foi usada para demonstrar esta baixa capacidade de coordenação do tetracianoborato. Observou-se que os gráficos de LI com e sem o sal de lítio são muito semelhantes, indicando o que existe pouca interação lítio-ânion.

Outro grupo importante de líquidos iônicos que foi sintetizado foi o dos LIs derivados do cátion fosfônio. Entre eles o $[P_{2225}][Tf_2N]$ e $[P_{222(201)}][Tf_2N]$ foram os únicos líquidos à temperatura ambiente. Encontrou-se que estes líquidos apresentam excelentes propriedades de transporte e estabilidade eletroquímica quando comparados com seus equivalentes derivados de nitrogênio. Quanto às propriedades de transporte, tanto a viscosidade como a condutividade, são incrementadas em mais de 43%. A diminuição da viscosidade (e o aumento resultante na condutividade) reside na redução da carga negativa do ânion (estabilização), devido à presença dos orbitais *d* vazios no átomo de fósforo. Consequentemente, quando foram estudadas as misturas de contração 1 mol L^{-1} de $LiTf_2N$ em LI, os LIs $[P_{2225}][Tf_2N]$ e $[P_{222(201)}][Tf_2N]$, apresentaram maiores valores tanto de número de transporte (t_{Li}) como de condutividade de lítio (σ_{Li}) em relação a outros líquidos bem conhecidos, como o $[BMMI][Tf_2N]$ e $[EtO(CH_2)_2MMI][Tf_2N]$.

Quando foi estudada a estabilidade eletroquímica, se encontrou igualmente uma maior janela eletroquímica para os líquidos iônicos derivados de fosfônio, isso é devido aos hidrogênios dos LIs derivados de fosfônio serem menos ácidos que os hidrogênios dos LIs derivados de nitrogênio, em função da menor eletronegatividade do átomo de fósforo.

Estes resultados mostraram a sensibilidade das propriedades dos LIs quando são mudados o ânion e o cátion. Em particular, nos dois grupos de LIs estudados nesta tese houve uma melhora notável nas suas propriedades físico-químicas, sendo isto um resultado importante para a aplicação potencial destes materiais como eletrólitos em baterias de íon lítio e que abre uma janela para um sem-número de pesquisas na área nos próximos anos.

6. Referências

- (1) Gerardine G. Botte. Batteries: Basic Principles, Technologies, and Modeling. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; Bard, A. J.; Stratmann, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007; pp. 379–423.
- (2) Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building Better Batteries. *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- (3) Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- (4) Pistoia, G. *Batteries for Portable Devices*; Elsevier, 2005.
- (5) Bocchi, N.; Ferracin, L. C.; Biaggio, S. R. Pilhas E Baterias: Funcionamento E Impacto Ambiental. *Química Nov. Na Esc.* **2000**, *11*, 3–9.
- (6) Kim, J. Advanced Materials for Rechargeable Lithium Batteries, Chalmers University of Technology, 2013.
- (7) Tarascon, J.-M. Key Challenges in Future Li-Battery Research. *Philos. Trans. R. Soc. A.* **2010**, *368*, 3227–3241.
- (8) Tao, H.; Feng, Z.; Liu, H.; Kan, X.; Chen, P. Reality and Future of Rechargeable Lithium Batteries. *Open Mater. Sci. J.* **2011**, *5*, 204–214.
- (9) Park, M. S.; Ma, S. B.; Lee, D. J.; Im, D.; Doo, S.-G.; Yamamoto, O. A Highly Reversible Lithium Metal Anode. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–8.
- (10) Damen, L. Advanced Lithium and Lithium-Ion Rechargeable Batteries for Automotive Applications, Università di Bologna, 2011.
- (11) Zhang, F.; Zhang, T.; Yang, X.; Zhang, L.; Leng, K.; Huang, Y.; Chen, Y. A High-Performance Supercapacitor-Battery Hybrid Energy Storage Device Based on Graphene-Enhanced Electrode Materials with Ultrahigh Energy Density. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1623–1632.
- (12) Winter, M.; Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245–4269.
- (13) Van den Bossche, P.; Vergels, F.; Van Mierlo, J.; Matheys, J.; Van Autenboer, W. SUBAT: An Assessment of Sustainable Battery Technology. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 913–919.
- (14) Benedetti, T. Caracterização Eletroquímica de Filmes Nanoestruturados de Óxido de Manganês E de Vanádio Em Líquidos Iônicos: Aplicação Em Baterias de Lítio E Supercapacitores, Universidade de São Paulo, 2011.
- (15) Hassoun, J.; Panero, S.; Reale, P.; Scrosati, B. A New, Safe, High-Rate and High-Energy Polymer Lithium-Ion Battery. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4807–4810.

- (16) Hassoun, J.; Derrien, G.; Panero, S.; Scrosati, B. A Nanostructured Sn-C Composite Lithium Battery Electrode with Unique Stability and High Electrochemical Performance. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3169–3175.
- (17) Derrien, G.; Hassoun, J.; Panero, S.; Scrosati, B. Nanostructured Sn–C Composite as an Advanced Anode Material in High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2336–2340.
- (18) Jeevarajan, J. A.; Winchester, C. S. Battery Safety Qualifications for Human Ratings. *Interface-Electrochemical Soc.* **2012**, *21*, 51–55.
- (19) Orendorff, C. J.; Doughty, D. Lithium Ion Battery Safety. *Interface-Electrochemical Soc.* **2012**, *21*, 1.
- (20) Doughty, D.; Roth, E. P. A General Discussion of Li Ion Battery Safety. *Interface-Electrochemical Soc.* **2012**, *21*, 37–44.
- (21) Roth, E. P.; Orendorff, C. J. How Electrolytes Influence Battery Safety. *Interface-Electrochemical Soc.* **2012**, *21*, 45–49.
- (22) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- (23) Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4301.
- (24) Lewandowski, A.; Świdarska-Mocek, A. Ionic Liquids as Electrolytes for Li-Ion batteries—An Overview of Electrochemical Studies. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609.
- (25) Rennie, A. J. R.; Sanchez-Ramirez, N.; Torresi, R. M.; Hall, P. J. Ether-Bond-Containing Ionic Liquids as Supercapacitor Electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 2970–2974.
- (26) Martins, V. L.; Sanchez-Ramírez, N.; Calderon, J. a.; Torresi, R. M. Electrochemistry of Copper in Ionic Liquids with Different Coordinating Properties. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14177–14182.
- (27) Benedetti, T. M.; Gonçalves, V. R.; Córdoba de Torresi, S. I.; Torresi, R. M. In Search of an Appropriate Ionic Liquid as Electrolyte for Macroporous Manganese Oxide Film Electrochemistry. *J. Power Sources* **2013**, *239*, 1–8.
- (28) Monteiro, M. J. Fenômenos de Transporte Em Líquidos Iônicos, Universidade de São Paulo, 2010.
- (29) Freemantle, M. *Introduction to Ionic Liquids*; RCS publishing, 2010.
- (30) Wassercheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-Weinheim, 2003.

- (31) Fraser, K. J.; Macfarlane, D. R. Phosphonium-Based Ionic Liquids : An Overview. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 309–321.
- (32) Küppers, T.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Rohm, H. W.; Köckerling, M. Tetracyanoborate Salts $M[b(CN)_4]$ with M = Singly Charged Cations: Properties and Structures. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015–1022.
- (33) Wilkes, J.; Zaworotko, M. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. **1992**, 965–967.
- (34) Swatloski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Ionic Liquids Are Not Always Green: Hydrolysis of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Green Chem.* **2003**, *5*, 361–363.
- (35) Scheers, J.; Johansson, P.; Jacobsson, P. Anions for Lithium Battery Electrolytes: A Spectroscopic and Theoretical Study of the $B(CN)_4^-$ Anion of the Ionic Liquid C2mim][$B(CN)_4^-$]. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A628–A634.
- (36) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *37*, 1168–1178.
- (37) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquid in Synthesis*; 2nd ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (38) Ueno, K.; Tokuda, H.; Watanabe, M. Physical Chemistry of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1649–1658.
- (39) Neto, B. a. D.; Meurer, E. C.; Galaverna, R.; Bythell, B. J.; Dupont, J.; Cooks, R. G.; Eberlin, M. N. Vapors from Ionic Liquids: Reconciling Simulations with Mass Spectrometric Data. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3435–3441.
- (40) Earle, M. J.; Esperança, J. M. S. S.; Gilea, M. a; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. a. The Distillation and Volatility of Ionic Liquids. *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- (41) Jones, L.; Atkins, P. *Princípios de Química*; Bookman: Porto Alegre, 1999.
- (42) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275–2287.
- (43) Law, G.; Watson, P. R. Surface Tension Measurements of N -Alkylimidazolium Ionic Liquids. *Langmuir* **2001**, *17*, 6138–6141.
- (44) Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.
- (45) Davis, Jr., J. H. Task-Specific Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072–1077.

- (46) Wilkes, J. S. A Short History of Ionic Liquids—from Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chem.* **2002**, *4*, 73–80.
- (47) Bockris, J.; Reddy, A. *Modern Electrochemistry*; Second.; Kluwer Academic Publisher: New York, 2002.
- (48) Bazito, F. F. C.; Kawano, Y.; Torresi, R. M. Synthesis and Characterization of Two Ionic Liquids with Emphasis on Their Chemical Stability towards Metallic Lithium. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6427–6437.
- (49) 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.
- (50) Min, G.; Yim, T.; Lee, H. Y.; Huh, D. H.; Lee, E.; Mun, J.; Oh, S. M.; Kim, Y. G. Synthesis and Properties of Ionic Liquids : Imidazolium Tetrafluoroborates with Unsaturated Side Chains. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 847–852.
- (51) Kroon, M. C.; Buijs, W.; Peters, C. J.; Witkamp, G.-J. Decomposition of Ionic Liquids in Electrochemical Processing. *Green Chem.* **2006**, *8*, 241–245.
- (52) Rogers, E. I.; Sljukic, B.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Electrochemistry in Room-Temperature Ionic Liquids : Potential Windows at Mercury Electrodes. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2049–2053.
- (53) Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. a.; Rogers, R. D. Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation. *Green Chem.* **2001**, *3*, 156–164.
- (54) Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Nakagawa, H.; Nukuda, T.; Price, W. S. Ionic Conduction and Ion Diffusion in Binary Room-Temperature Ionic Liquids Composed of [emim][BF₄] and LiBF₄. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19527–19532.
- (55) Monteiro, M. J.; Ando, R. a; Siqueira, L. J. a; Camilo, F. F.; Santos, P. S.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. Effect of SO₂ on the Transport Properties of an Imidazolium Ionic Liquid and Its Lithium Solution. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9662–9670.
- (56) Monteiro, M. J.; Camilo, F. F.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. Ether-Bond-Containing Ionic Liquids and the Relevance of the Ether Bond Position to Transport Properties. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12488–1294.
- (57) Kuang, D.; Wang, P.; Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Tetracyanoborate Ionic Liquid Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732–7733.
- (58) Bernsdorf, A.; Brand, H.; Hellmann, R.; Köckerling, M.; Schulz, A.; Villinger, A.; Voss, K. Synthesis, Structure, and Bonding of Weakly Coordinating Anions Based on CN Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.

- (59) Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475–1517.
- (60) Forsyth, S.; Pringle, J.; Macfarlane, D. R. Ionic Liquids--an Overview. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 113–119.
- (61) Tsunashima, K.; Kodama, S.; Sugiya, M.; Kunugi, Y. Physical and Electrochemical Properties of Room-Temperature Dicyanamide Ionic Liquids Based on Quaternary Phosphonium Cations. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 762–766.
- (62) Tsunashima, K.; Yonekawa, F.; Sugiya, M. Lithium Secondary Batteries Using a Lithium Nickelate-Based Cathode and Phosphonium Ionic Liquid Electrolytes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A54–A57.
- (63) Bernhardt, E.; Finze, M.; Willner, H. Eine Effiziente Synthese von Tetracyanoboraten Durch Sinterprozesse. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2003**, *629*, 1229–1234.
- (64) Jagadeeswara Rao, C.; Venkata Krishnan, R.; Venkatesan, K. a.; Nagarajan, K.; Srinivasan, T. G. Thermochemical Properties of Some Bis(trifluoromethyl-Sulfonyl)imide Based Room Temperature Ionic Liquids. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 937–943.
- (65) Kunze, M.; Montanino, M.; Appetecchi, G. B.; Jeong, S.; Schönhoff, M.; Winter, M.; Passerini, S. Melting Behavior and Ionic Conductivity in Hydrophobic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1776–1782.
- (66) MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; Sun, J.; Amini, N.; Forsyth, M. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4164–4170.
- (67) O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2884–2891.
- (68) Ohno, H. Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications. In *Electrodeposition from Ionic Liquids*; Endres, F.; MacFarlane, D., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
- (69) Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids. *Thermochim. Acta* **2000**, *357-358*, 97–102.
- (70) Tian, G.; Zhou, X.; Li, J.; Hua, Y. Quantum Chemical Aided Molecular Design of Ionic Liquids as Green Electrolytes for Electrodeposition of Active Metals. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2009**, *19*, 1639–1644.
- (71) Ong, S. P.; Andreussi, O.; Wu, Y.; Marzari, N.; Ceder, G. Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2979–2986.

- (72) Jenkins, H. D. B.; Liebman, J. F. Volumes of Solid State Ions and Their Estimation. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6359–6372.
- (73) Ye, C.; Shreeve, J. M. Rapid and Accurate Estimation of Densities of Room-Temperature Ionic Liquids and Salts. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1456–1461.
- (74) Souza, P. P. De; Goulart, G.; Otávio, L.; Amaral, F. A Transição Vítreia: Uma Apresentação. *Química Nov. Na Esc.* **2004**, 21–25.
- (75) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4417.
- (76) MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Izgorodina, E. I.; Abbott, A. P.; Annat, G.; Fraser, K. On the Concept of Ionicity in Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4962–4967.
- (77) Kunal, K.; Robertson, C. G.; Pawlus, S.; Hahn, S. F.; Sokolov, A. P. Role of Chemical Structure in Fragility of Polymers: A Qualitative Picture. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7232–7238.
- (78) Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H. J. Temperature Dependence of Viscosity and Specific Conductivity of Fluoroborate-Based Ionic Liquids in Light of the Fractional Walden Rule and Angell's Fragility Concept. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4372–4377.
- (79) Angell, C. A. Perspective on the Glass Transition. **1988**, *49*, 863–871.
- (80) Angell, C. a. Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2627–2650.
- (81) Seki, S.; Kobayashi, Y.; Miyashiro, H.; Ohno, Y.; Usami, A.; Mita, Y.; Kihira, N.; Watanabe, M.; Terada, N. Lithium Secondary Batteries Using Modified-Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10228–10230.
- (82) Austen Angell, C.; Ansari, Y.; Zhao, Z. Ionic Liquids: Past, Present and Future. *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 9–27.
- (83) Gardas, R. L.; Costa, H. F.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, and Piperidinium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 805–811.
- (84) Harris, K. R.; Woolf, L. A.; Kanakubo, M.; Rüther, T. Transport Properties of N - Butyl- N -Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4672–4685.
- (85) Vranes, M.; Dozic, S.; Djerić, V.; Gadzuric, S. Physicochemical Characterization of 1- Butyl-3-Methylimidazolium and 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 1072–1077.

- (86) Linden, D.; Reddy, T. B. *HANDBOOK OF BATTERIES*; 3 ed.; McGraw-Hill, 2002.
- (87) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- (88) Lassègues, J.-C.; Grondin, J.; Talaga, D. Lithium Solvation in Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-Based Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5629–5632.
- (89) Duluard, S.; Grondin, J.; Bruneel, J.-L.; Pianet, I.; Grélard, A.; Campet, G.; Delville, M.-H.; Lassègues, J.-C. Lithium Solvation and Diffusion in the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquid. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 627–632.
- (90) Castriota, M.; Caruso, T.; Agostino, R. G.; Cazzanelli, E.; Henderson, W. A.; Passerini, S. Raman Investigation of the Ionic Liquid N-Methyl-N-Propylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and Its Mixture with LiN(SO₂CF₃)₂. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 92–96.
- (91) Mao, J. X.; Lee, A. S.; Kitchin, J. R.; Nulwala, H. B.; Luebke, D. R.; Damodaran, K. Interactions in 1-Ethyl-3-Methyl Imidazolium Tetracyanoborate Ion Pair: Spectroscopic and Density Functional Study. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1038*, 12–18.
- (92) Sanchez-Ramirez, N.; Martins, V. L.; Ando, R.; Camilo, F.; Urahata, S.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. Physicochemical Properties of Three Ionic Liquids Containing Tetracyanoborate Anion and Their Lithium Salt Mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 8772–8781.
- (93) Tsunashima, K.; Sugiya, M. Physical and Electrochemical Properties of Low-Viscosity Phosphonium Ionic Liquids as Potential Electrolytes. *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 2353–2358.
- (94) Bradaric, C. J.; Downard, A.; Kennedy, C.; Robertson, A. J.; Zhou, Y. Industrial Preparation of Phosphonium Ionic liquids Portions of This Work Were Presented at the Following Meetings: (a) 224th American Chemical Society Conference, Boston, USA, 2002; (b) Green Solvents for Catalysis Meeting, Held in Bruchsal, Germany, 13–1. *Green Chem.* **2003**, *5*, 143–152.
- (95) Tsunashima, K.; Niwa, E.; Kodama, S.; Sugiya, M.; Ono, Y. Thermal and Transport Properties of Ionic Liquids Based on Benzyl-Substituted Phosphonium Cations. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15870–15874.
- (96) Garcia J.A. , Teijon J.M. , Olmo R.M., G. C. *Química: Teoría Y Problemas*; Tebar, 1996.
- (97) Okoturo, O. O.; VanderNoot, T. J. Temperature Dependence of Viscosity for Room Temperature Ionic Liquids. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *568*, 167–181.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Nedher Sánchez Ramírez

Local e data de nascimento: Colômbia, 11/02/1980

2. EDUCAÇÃO

Graduação em Engenharia Química – Universidad Nacional de Colombia (2004).

Especialização em pedagogia e didática. Universidad Autónoma Latinoamericana, Colombia (2006).

Mestrado em Ciências Químicas – Universidad de Antioquia, Colombia, (2010).

Bolsista da U. de A. Estudante- Instrutor.

Doutorado em andamento em Química– Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

Bolsista da fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

3. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Pesquisador- Laboratório Difer (2005)

Professor Ensino Médio em Química (2006-2010)

4. PUBLICAÇÕES

- (1) **Sanchez-Ramírez, N.**; Martins, V. L.; Ando, R.; Camilo, F., Urahata, S.; Ribeiro, M.; Torresi, R. M. Physicochemical Properties of Three Ionic Liquids Containing Tetracyanoborate Anion and Their Lithium Salt Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 118 (2014) 8772–8781.
- (2) Martins, V. L.; **Sanchez-Ramírez, N.**; Calderon, J. A.; Torresi, R. M. Electrochemistry of Copper in Ionic Liquids with Different Coordinating Properties. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 14177-14182.
- (3) Rennie, A.J.R.; **Sanchez-Ramirez, N.**; Torresi, R.M.; Hall, P.J. Ether-Bond-Containing Ionic Liquids as Supercapacitor Electrolytes. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, 4, 2970-2974.
- (4) **Sanchez, N.**; Benedetti, T. M.; Vazquez, M.; De Torresi, S. I.; Torresi, R.M. Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Reactive Red 239 by Carra Sawdust Treated with Formaldehyde. *Adsorption Science & Technology* **2012**, 30, 881-900.
- (5) **Sanchez, N.**; Vazquez, M. ; Torresi, R. M. Degradation and adsorption of AZO RR239 dye in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles immobilized on sawdust. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* **2010**, 55, 18-25.
- (6) Ramírez C. ; **Sanchez, N.** ; Vasco D. A. ; Vázquez M. V. Migration Effect of Ba²⁺ in the Extraction of a Larger Cation (K⁺) Naturally in Volcanic Soil. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2009**, 27, 299-307.
- (7) **Sanchez, N.**; Ramirez D.; Zapata A. Evaluation of an Extractive Fermentation System for the Production of Lactic Acid Using Whey as Substrate. *Vitae* **2007**, 14, 27-34.

5. PRÊMIOS

Prêmio Andres Bello- Ministerio de Educación, Colombia, 1996.