UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

VITOR LEITE MARTINS

**Líquidos iônicos como Eletrólitos para Baterias:
Comportamento Eletroquímico de Metais e
Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

20/01/2014

VITOR LEITE MARTINS

**Líquidos Iônicos como Eletrólitos para Baterias:
Comportamento Eletroquímico de Metais e
Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos**

*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
Co-orientador: Prof. Dr. Mauro Carlos Costa Ribeiro*

São Paulo

2014

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Martins, Vitor Leite

M386L Líquidos iônicos como eletrólitos para baterias: comportamento eletroquímico de metais e propriedades físico-químicas dos líquidos / Vitor Leite Martins. -- São Paulo, 2014.
115p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Torresi, Roberto Manuel

Co-orientador: Ribeiro, Mauro Carlos Costa

1. Eletroquímica 2. Líquidos iônicos 3. Eletrodeposição
I. T. II. Torresi, Roberto Manuel, orientador. II. Ribeiro, Mauro Carlos Costa, co-orientador

541.37 CDD

***UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS – GRADUAÇÃO***

VITOR LEITE MARTINS

Título da Tese de Doutorado:

**“Líquidos iônicos como eletrólitos para baterias:
comportamento eletroquímico de metais e propriedades
físico-químicas dos líquidos”**

Sessão Pública para o Julgamento da Tese:

Dia 18/02/2014

Horário: 13:30 horas.

Local: Sala A1 “Queijinho”

Programa: Química

Comissão Julgadora Professores Doutores:

Roberto Manuel Torresi - Orientador e Presidente

Paulo Teng An Sumodjo - IQ - USP

Rômulo Augusto Ando - IQ - USP

Fernanda Ferraz Camilo - UNIFESP - Diadema

Leonardo José Amaral de Siqueira - UNIFESP - Diadema

São Paulo, 07 de fevereiro de 2014.

Eu dedico esta Tese às pessoas que sempre
me apoiaram e serviram de modelo para mim.

Aos meus pais, Cláudia e Renato.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Roberto Torresi por esses cinco anos de orientação, por inúmeras conversas e discussões, sempre mostrando os melhores caminhos mas me dando liberdade para escolha. Ao Prof. Dr. Mauro Ribeiro, pela orientação e pelos socorros em minhas dúvidas.

À Profa. Susana Córdoba de Torresi pelo apoio e convívio, a todos os colegas do LME, especialmente Lucas Lodovico, Nédher Ramírez e Tânia Benedetti pelas colaborações e amizade, aos amigos do Lab., Leo, Tati, Su, Vina, Jota, Braga, Jadielson, Mari, Fernando, Marco, Ariel e tantos outros que passaram pelo Lab., valeu pela convivência.

Ao pessoal do LEM, especialmente Bruno Nicolau, Dr. Sergio Urahata, Marcelo Nobrega, Dra. Marcia Temperini pelas colaborações e amizade, aos amigos Tio e Tati por sempre me lembrarem: *você não é desse lab!*. À todos do Lab.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Junior e Dr. Gerardo Cebrián e todos os amigos do Lab. do bloco 11 pela ajuda em uma etapa e pelo convívio.

Ao Prof. Dr. Jorge Calderon e Dra. Paula Montoya por me receberem em Medellín e fazerem com que eu me sentisse em casa durante o mês de intercâmbio. À todos os colegas do Lab. na Universidad de Antioquia pelo convívio e amizade.

Ao Prof. Dr. Mauro Berotti e Dra. Maiara Salles pela colaboração e aos colegas do LSEME pelo suporte na fabricação de microeletrodos.

À todos os funcionários e técnicos do IQ e da Central Analítica, pelo suporte.

Às agências financiadoras CNPq e Colciencias (Colômbia) pelo suporte financeiro e à FAPESP (09/09209-4) pelo suporte financeiro e pela bolsa.

À toda a minha família, principalmente meus pais, Cláudia e Renato, e meus irmãos, Gabriel, Cecília e Bruno, pelo amor e suporte, aos meus tios Maria Amélia e Pico e primos Julia e Daniel, por me acolherem em São Paulo e ajudar na adaptação. À minha companheira de vida inteira, Natália, por todo o apoio e amor em todos os momentos.

Obrigado!

Intelligence is the ability to adapt to change.

Stephen Hawking

Resumo

Martins, VL. **Líquidos Iônicos como Eletrólitos para Baterias: Comportamento Eletroquímico de Metais e Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos**. 2014. 115p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O armazenamento de energia em larga escala é um dos maiores desafios que temos que sanar em médio prazo para que tenhamos um impacto importante na matriz energética. As baterias aparecem como fortes candidatas para esta função, porém, é preciso melhorar todos os componentes das baterias, como eletrodos e eletrólitos, para aplicação em larga escala. Líquidos Iônicos (LIs) são interessantes alternativas para a utilização como eletrólito em bateria, pois abrem amplas possibilidades, como a utilização de ânodos metálicos e operação em alta temperatura. Sendo assim, este trabalho apresenta o estudo do uso do LI bis(trifluorometanosulfonil)imidato de *N-n*-butil-*N*-metilpiperidínio ([BMP][Tf₂N]) na eletrodeposição de Mg utilizando vários procedimentos eletroquímicos e analíticos. A deposição/dissolução de Mg é irreversível quando há água (50 mmol L⁻¹) no sistema, e uma reversibilidade de apenas 7,4 % em sistemas mais secos (5 mmol L⁻¹). Imagens de MEV e espectros de EDS mostram que há Mg na superfície do eletrodo, porém é indicada a formação de um filme passivador. Além disso, também foi estudado o comportamento eletroquímico de Cu no LI [BMP][Tf₂N], que apresenta um ânion com boa capacidade de coordenação e no LI tetracianoborato de *N-n*-butil-*N*-metilpiperidínio ([BMP][B(CN)₄]), que apresenta um ânion com baixa capacidade de coordenação. A propriedade de coordenação tem grande influência na oxidação e corrosão do metal, enquanto que no [Tf₂N] há corrosão por *pitting* e não há passivação do metal, o uso do [B(CN)₄] leva a precipitação do sal Cu[B(CN)₄], causando a passivação do metal. Além disso, mesmo em baixa concentração de água, há formação de óxido durante a oxidação do metal nos dois LIs. Como a água afeta o comportamento eletroquímico dos LIs, foi realizado um estudo das propriedades físico-químicas do LI bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-2,3-dimetilimidazólio ([BMMI][Tf₂N]) e sua mistura com Li⁺ com diferentes quantidades de água. A presença de Li⁺ causa um grande aumento na capacidade do LI hidrofóbico em absorver água. Experimentos sugerem que há uma quebra nos agregados Li⁺-ânion, que foi confirmado por dinâmica molecular (DM). Ainda, a água apresenta grande modificação nas propriedades como densidade, viscosidade e condutividade iônica, sem contar que os resultados experimentais sugerem uma quebra na regra de Walden em altas temperaturas. Por fim, foi avaliado a estrutura local do LI tetracianoborato de 1-*n*-butil-2,3-dimetilimidazólio ([BMMI][B(CN)₄]), para entender como é a interação entre o ânion de baixa capacidade de coordenação e o Li⁺. A distância entre os ânions e o Li⁺ é maior do que no caso do [Tf₂N], indicando assim uma menor interação entre estes dois. A utilização de LIs como eletrólitos para baterias se apresenta como alternativa promissora, porém ainda demanda estudos para encontrar o melhor sistema.

Palavras-chave: líquidos iônicos, eletrodeposição, dinâmica molecular, passivação.

Abstract

Martins, VL. **Ionic Liquids as Electrolytes for Batteries: Electrochemical Behavior of Metals and the Liquids Physicochemical Properties**. 2014. 115p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Energy storage at large scale is one of the most important challenges that needs to be solved in medium term to have an important impact in the electrical grid. Batteries seem to be strong candidates for this function, however, it is needed to improve all battery components, as electrodes and electrolytes, to be applied in large scale. Ionic Liquids (ILs) are interesting alternatives to be used as electrolyte in a battery, since they open a wide range of possibilities, as the use of metallic anodes and operation at high temperature. This work presents the study of electrodeposition of Mg using the IL N-butyl,methyl-piperidinium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide ([BMP][Tf₂N]) by several electrochemical and analytical techniques. The deposition/dissolution is irreversible in presence of high water concentration (50 mmol L⁻¹), and a small reversibility of 7.4 % in dryer system (5 mmol L⁻¹). EDS spectra show Mg presence in the electrode surface, however it is also observed the formation of passivating film. Besides this, it was also studied the electrochemical behavior of Cu in the IL [BMP][Tf₂N], which presents a strong coordinating anion and in the IL N-butyl,methyl-piperidinium tetracyanoborate ([BMP][B(CN)₄]), which presents a weak coordinating anion. It was observed that the oxidation and corrosion of Cu depends strongly on the anions coordinating properties, while on [Tf₂N] it was observed pitting corrosion and no metal passivation, the use of [B(CN)₄] leads to salt (Cu[B(CN)₄]) precipitation, causing the metal passivation. It was also observed that even at low water concentration there is the formation of oxide in both ILs. As the water affects the electrochemical behavior of the ILs, it was realized a study of the physicochemical properties of the IL 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide ([BMMI][Tf₂N]) and its mixture with Li⁺ with different amounts of water. The Li⁺ presence provokes a huge increase in the water absorption ability of the hydrophobic IL. Experiments suggest that there is a break in the Li⁺-anion aggregates, which was confirmed by molecular dynamics (MD) simulations. In addition, water causes important changes in properties as density, viscosity and ionic conductivity; moreover, the experimental results suggest a break in the Walden's rule at high temperatures, due to aggregates modification. Lastly, it was evaluated the local structure of the IL 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetracyanoborate ([BMMI][B(CN)₄]), to understand how a weak coordinating anion and the Li⁺ interact. It was showed by MD simulations that this property results in a bigger distance between anion and Li⁺ than in the case of [Tf₂N], indicating a lower interaction between both. The use of ILs as electrolytes for batteries is a promising alternative, however it is needed more studies to find the best system.

Keywords: Ionic liquids, electrodeposition, molecular dynamics, passivation.

Lista de Ilustrações e Tabelas

Figura 1. Consumo total de energia elétrica no Brasil a cada mês. Fonte: Empresa de Pesquisa Energética – EPE	21
Figura 2. Gráfico de Ragone, que mostra energia específica por potência específica para alguns dispositivos de armazenamento de energia. Adaptado de Simon e Gogotsi, em <i>Nat. Mater.</i> ¹¹	24
Figura 3. Cátions comuns na síntese de LIs.	28
Figura 4. Ânions comuns na síntese de LIs.....	28
Figura 5. (a) VC de um eletrodo de Pt no LI [EtO(CH ₂) ₂ MMI][Tf ₂ N] limitando a corrente em 150 $\mu\text{A cm}^{-2}$. (b) VL de Pt no LI [EtO(CH ₂) ₂ MMI][Tf ₂ N] limitando a corrente em 150 $\mu\text{A cm}^{-2}$, em triplicata. CE: Pt, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	43
Figura 6. VL de Pt nos LIs [BMMI][Tf ₂ N] (linha sólida preta), [BMP][Tf ₂ N] (linha tracejada vermelha) e [EtO(CH ₂) ₂ MMI][Tf ₂ N] a 10 mV s^{-1} ; as voltametrias começaram do OCP (0,33 V, 0,0 V e 0,45 V vs Ag para [BMMI][Tf ₂ N], [BMP][Tf ₂ N] e [EtO(CH ₂) ₂ MMI][Tf ₂ N], respectivamente) indo para os dois sentidos (potenciais negativo e positivo). CE: Pt.....	44
Figura 7. VC de Pt em [BMP][Tf ₂ N] com 5,0 mmol L^{-1} (linha cheia preta) e 50 mmol L^{-1} (linha tracejada vermelha) de água a 10 mV s^{-1} . CE: Pt.....	45
Figura 8. VC de Pt em 100 mmol L^{-1} $\text{Mg(Tf}_2\text{N)}_2$ em [BMP][Tf ₂ N] com (a) 5 e (b) 50 mmol L^{-1} de água, a 10 mV s^{-1} . CE: Pt.	47
Figura 9. Micrografia da (a) superfície de Au e da (b) superfície de Pt depositada sobre o Au. Detector: LEI, tensão de aceleração: 3 kV, distância de trabalho: 8 mm.	48
Figura 10. Micrografia do filme de Mg sobre eletrodo de Pt obtido por cronoamperometria a -3,0 V vs Pt por 24 horas em 100 mmol L^{-1} de $\text{Mg(Tf}_2\text{N)}_2$ em	

[BMP][Tf₂N]. (a) e (b) mostram diferentes ampliações do mesmo filme. Detector: LEI, tensão de aceleração: 3 kV, distância de trabalho: 8 mm.....49

Figura 11. Espectros de EDS do filme de Mg (linha cheia preta), de um eletrodo de Pt submetido a cronoamperometria a -3,0 V vs Pt por 24 horas em [BMP][Tf₂N] puro (linha tracejada vermelha) e um eletrodo de Pt que permaneceu em OCP em 100 mmol L⁻¹ Mg(Tf₂N)₂ in [BMP][Tf₂N] por 24 horas (linha tracejada-pontilhada azul). Tensão de aceleração: 3 kV.....50

Figura 12. Estrutura de cloreto de fenilmagnésio (PhMgCl), reagente de Grignard utilizado neste estudo.....51

Figura 13. VC da eletrodeposição/dissolução de Mg a partir de 2,0 mol L⁻¹ de PhMgCl em THF a 10 mV s⁻¹. Pt como eletrodos de trabalho e CE.....51

Figura 14. (a) VC da eletrodeposição/dissolução de Mg a partir de 2,0 mol L⁻¹ de PhMgCl em THF à 10 mV s⁻¹. (b) cronoamperometria com dois pulsos de potenciais (E₁ = -1,5 V e E₂ = -2,5 V vs Pt) para a preparação do filme de Mg. Pt depositado sobre vidro como ET. CE: Pt.....52

Figura 15. Micrografia de Mg obtido no experimento da Figura 14b. (a) e (b) mostram diferentes ampliações para a mesma amostra. O em (b) representa a região que o espectro de EDS da Figura 16 foi obtido. Detector: SEI, tensão de aceleração: 20 kV, distância de trabalho: 10 mm.....52

Figura 16. Espectro EDS do filme de Mg da Figura 15. Tensão de aceleração: 20 kV.....53

Figura 17. VC da mistura de reagente de Grignard:[BMP][Tf₂N] 1:1 (v/v) a 10 mV s⁻¹ a 25 °C (linha cheia preta) e 50 °C (linha tracejada vermelha). Pt como ET e CE.54

Figura 18. (a) Micrografia do filme obtido por cronoamperometria (-2,5 V vs Pt) na mistura de reagente de Grignard:[BMP][Tf ₂ N] 1:1 (v/v) (procedimento similar a Figura 14). (b) espectro EDS da região marcada por O. Detector: SEI, tensão de aceleração: 20 kV, distância de trabalho: 10 mm.....	55
Figura 19. Estrutura do acetilacetona (ACAC).	56
Figura 20. VL do LI [BMP][Tf ₂ N] (linha cheia preta) e da mistura de 100 mmol L ⁻¹ de ACAC em [BMP][Tf ₂ N] (linha tracejada azul) a 10 mV s ⁻¹ , ET e CT: Pt.....	56
Figura 21. VL de uma fita de Mg (a) e Mg eletrodepositado sobre Pt a partir de PhMgCl (b) em [BMP][Tf ₂ N] (linha cheia preta) e mistura de 100 mmol L ⁻¹ de ACAC no LI (linha tracejada azul) a 1 mV s ⁻¹ , CE: Pt.	57
Figura 22. VC de Pt (linha preta cheia) e de Cu (linha verde tracejada) no LI [BMP][Tf ₂ N]. CE de Pt, $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$. i indica o OCP, setas indicam varredura.....	60
Figura 23. VC de Pt (linha preta cheia) de Cu (linha verde tracejada) no LI [BMP][B(CN) ₄]. CE de Pt, $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$. i indica o OCP, setas indicam varredura. .	61
Figura 24. Imagens de MEV do Cu após cronoamperometria por duas horas em [BMP][Tf ₂ N] em 1,0 V vs. Fc/Fc ⁺ (a) e em [BMP][B(CN) ₄] em 1,5 V vs. Fc/Fc ⁺ . Detector: SEI, tensão de aceleração: 20 kV, distância de trabalho: 11 mm.....	63
Figura 25. Representação esquemática de uma célula eletroquímica por elementos elétricos, com resistência da solução (R_{sol}), resistência a transferência de carga (R_{tc}), capacitor da dupla camada (C_{dc}) e impedância de Warburg (Z_{w}).	64
Figura 26. EIS de Cu em [BMP][Tf ₂ N] em 0,80 (○) e 1,0 (□) V vs. Fc/Fc ⁺ (a) e região de semicírculo em alta frequência para o mesmo experimento (b).....	64
Figura 27. EIS de Cu em [BMP][B(CN) ₄] em 0,00 (□) 0,25 (○), 0,90 (△) e 1,5 (▽) V vs. Fc/Fc ⁺	66

Figura 28. Espectros Raman da superfície de Cu após cronoamperometria nos potenciais indicados (vs. Fc/Fc^+) por 2 horas em $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$, do LI puro e do sal $\text{Cu}[\text{Tf}_2\text{N}]_2$67

Figura 29. Espectros Raman da superfície de Cu após cronoamperometria nos potenciais indicados (vs. Fc/Fc^+) por 2 horas em $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e do LI puro em baixo número de onda.69

Figura 30. Espectros Raman da superfície de Cu após cronoamperometria nos potenciais indicados (vs. Fc/Fc^+) por 2 horas em $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e do LI puro em alto número de onda.70

Figura 31. Representação esquemática da oxidação do Cu em $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (a) e em $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 70

Figura 32. Quantidade de água absorvida para uma mistura de $[\text{Li}]_{0,33}[\text{BMMI}]_{0,67}[\text{Tf}_2\text{N}]$ com agitação aberta ao ambiente.....73

Figura 33. (a) Densidade em diferentes concentrações de água em função da temperatura para LI puro (■ 0,004, ● 0,15, ▲ 0,40, ▼ 0,70 mol L^{-1} de água) e mistura com Li^+ (□ 0,01, ○ 0,30, △ 2,2, ▽ 4,7, ◁ 7,2, ▷ 9,9 mol L^{-1} de água). (b) Densidade do LI puro (●) e para mistura com Li^+ (□) em função da concentração de água em 298 K. Linhas cheias representam densidades calculadas através da equação 2....75

Figura 34. Gráfico de Arrhenius para (a) viscosidade e (b) condutividade iônica para LI puro (■ 0,004, ● 0,15, ▲ 0,40, ▼ 0,70 mol L^{-1} de água) e para mistura com Li^+ (□ 0,01, ○ 0,30, △ 2,2, ▽ 4,7 mol L^{-1} de água). Linhas cheias (LI puro) e linhas tracejadas (mistura com Li^+) são os melhores ajustes para o modelo de VTF, respectivamente.78

Figura 35. Relação entre condutividade iônica molar e fluidez para (a) LI puro (■ 0,004, ● 0,15, ▲ 0,40, ▼ 0,70 mol L^{-1} de água) e para (b) mistura com Li^+ (□ 0,01, ○

0,30, Δ 2,2, ∇ 4,7 mol L⁻¹ de água). Linhas cheias (a) e linhas tracejadas (b) representam a linearidade em baixa fluidez. 80

Figura 36. (a) Espectros Raman do LI puro ($\blacksquare$ - 0,004, $\bullet$ - 0,02, $\blacktriangle$ - 0,03, $\blacktriangledown$ - 0,04, $\blacktriangleleft$ - 0,3 mol L⁻¹ de água) e da mistura com Li⁺ ($\square$ -- 0,05, $\circ$ -- 0,30, $\triangle$ -- 0,40, ∇ -- 1,4, $\triangleleft$ -- 2,3, $\triangleright$ -- 5,0 mol L⁻¹ de água) na região de 730 até 760 cm⁻¹ normalizados pela área total. (b) fração de agregados fracos em função da relação molar de água e Li⁺. Linha vermelha é um guia visual. 82

Figura 37. Espectros Raman do (a) LI puro ($\blacksquare$ 0,004 e $\bullet$ 0,70 mol L⁻¹ de água) e (b) da mistura com Li⁺ ($\blacksquare$ 0,01, $\bullet$ 6,25 mol L⁻¹ de água) em 298 K (símbolos pretos e linhas cheias) e 345 K (símbolos vermelhos e linhas tracejadas), na região de 730 até 760 cm⁻¹ normalizados pela área total. 83

Figura 38. Esquema de representação de uma rdf. 84

Figura 39. Função de distribuição radial para o centro de massa de (a) [BMMI], (b) [Tf₂N], e o termo cruzado de (c) [BMMI]-[Tf₂N] calculado pela simulação de DM do LI puro variando a fração molar ($\blacksquare$) 0⁵⁴, ($\bullet$) 0,07 e ($\blacktriangle$) 0,10..... 85

Figura 40. Função de distribuição radial para o centro de massa de (a) [BMMI], (b) [Tf₂N], e o termo cruzado de (c) [BMMI]-[Tf₂N] e (d) Li⁺-[Tf₂N] calculado pela simulação de DM da mistura com Li⁺ variando a fração molar de água ($\square$) 0, ($\circ$) 0,14 and ($\triangle$) 0,40..... 88

Figura 41. Função de distribuição radia para o termo cruzado entre o centro de massa de íons-H₂O para (a) [BMMI], (b) [Tf₂N] and (c) Li⁺ para o LI puro (linha cheia) com fração molar de água de ($\bullet$) 0,07 e ($\blacktriangle$) 0,10 e para a mistura com Li⁺ (linha tracejada) com fração molar de água de ($\circ$) 0,14 e ($\triangle$) 0,40 calculado por simulação de DM. Inserida: região do primeiro pico na função de distribuição radial para Li⁺-H₂O. 91

Figura 42. Função de distribuição radial para o centro de massa de [BMMI]-Li⁺ (linha preta cheia) e [BMMI]-H₂O (linha vermelha tracejada) calculada por simulação por DM para mistura com Li⁺ com fração molar de água de (a) 0,14 e (b) 0,40.92

Figura 43. Função de distribuição radial para o centro de massa de H₂O para Li puro (a) com fração molar de água de 0,07 (linha cheia vermelha) e 0,10 (linha tracejada azul) e para mistura com Li⁺ (b) com fração molar de água de 0,14 (linha cheia vermelha) 0,40 (linha tracejada azul) calculado por simulação de DM.93

Figura 44. Função de distribuição radial para o centro de massa de [BMMI] (■ e □), [B(CN)₄] (● e ○) e o termo cruzado (▲ e △) calculado pela simulação de DM do Li puro (a) e para a mistura [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[B(CN)₄] (b).97

Figura 45. Função de distribuição radial para o centro de massa de Li⁺ com Li⁺(□), [BMMI] (○) e [B(CN)₄] (△) calculado pela simulação de DM para uma mistura de [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[B(CN)₄].98

Figura 46. Função de distribuição radial para o centro de massa de [BMMI] (□), [Tf₂N] (○) e o termo cruzado (△) calculado pela simulação de DM para uma mistura de [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[Tf₂N].99

Figura 47. Função de distribuição radial para o centro de massa de Li⁺ com Li⁺(□), [BMMI] (○) e [Tf₂N] (△) calculado pela simulação de DM para uma mistura de [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[Tf₂N].99

Figura 48. Função de distribuição radial para o centro de massa de Li-ânion na mistura [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[Tf₂N] (□), e na mistura [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[B(CN)₄] (○) calculado pela simulação de DM.100

Tabela 1. Relação entre eletrodos baseados em Li, Mg e Na mostrando sua massa molar e carga específica teórica. ¹³	25
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos LIs [BMP][Tf ₂ N] e [BMP][B(CN) ₄] à 25 °C e suas temperaturas de decomposição	60
Tabela 3. Relação de componentes elétricos e equações utilizadas na análise de EIS.....	64
Tabela 4. Valores de capacitância e resistência a transferência de carga em [BMP][B(CN) ₄].....	66
Tabela 5. Diferentes valores de viscosidade encontrados por grupos de pesquisa para o LI [EMI][Tf ₂ N].	72
Tabela 6. Relação entre diferentes formas de expressar a quantidade de água em LI em sistemas utilizados neste trabalho.	73
Tabela 7. Variação da Janela Eletroquímica com a adição de água em LI puro e mistura de Li ⁺	74
Tabela 8. Número de íons simulados em cada sistema. Densidade atingida durante pré-equilíbrio.....	96
Tabela 9. Número de ânions vizinhos do cátion Li ⁺ calculado pela equação 4.	100

Lista de Abreviaturas, Símbolos e Siglas

ACAC

BMMI

BMP

C_{dc}

Capacitância da dupla camada

CE

Contra-Eletrodo

D

Difusão

DM

Dinâmica Molecular

DSC

Differential Scanning Calorimetry

E

Energia

E

Potencial

e

Unidade fundamental de carga

e^-

elétron

EDS

Espectroscopia de Energia-Dispersiva por Raio X

EIS

Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

EMI

ET

Eletrodo de Trabalho

EtNH₃

EtO(CH₂)₂MMI

Fc

THF	Tetrahidrofurano
v	Velocidade de varredura
V	Volume
VC	Voltametria Cíclica
VL	Voltametria Linear
VTF	Equação de Vogel-Tammann-Fulcher
W	Massa molar
x	Fração molar
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio X
Z	Impedância
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
Z_w	Impedância de Warburg
ε_{ij}	Profundidade do poço de potencial (parâmetro Lennard-Jones)
η	Viscosidade
η^{-1}	Fluidez
θ_{eq}	Ângulo de ligação
ρ	Densidade
Λ	Condutividade iônica molar
σ	Condutividade iônica
σ	Distância entre duas partículas onde potencial é zero (parâmetro Lennard-Jones)
ν	Estiramento
$\bar{\nu}$	Número de onda
ψ_{eq}	Ângulo diedro

Sumário

1. Introdução.....	20
1.1. Prefácio.....	20
1.2. Revisão Bibliográfica.....	22
1.2.1. Baterias	22
1.2.2. Líquidos Iônicos.....	26
1.3. Objetivos	32
2. Materiais e Métodos	34
2.1. Procedimento Experimental	34
2.1.1. Líquidos Iônicos.....	34
2.1.2. Síntese de $\text{Mg}[\text{Tf}_2\text{N}]_2$	35
2.1.3. Preparo de mistura de LI e Li^+/LI com água	36
2.1.4. Medidas eletroquímicas.....	36
2.1.5. Medidas de viscosidade, densidade e condutividade iônica.....	37
2.1.6. Espectroscopia Raman.....	37
2.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
2.1.8. Obtenção de eletrodo de Pt.....	38
2.2. Simulação por Dinâmica Molecular	39
3. Eletrodeposição de Mg e seu Comportamento Eletroquímico em Líquidos Iônicos	42
3.1. Estabilidade Eletroquímica de Líquidos Iônicos	42

3.2.	O efeito da água no comportamento eletroquímico de [BMP][Tf ₂ N]	45
3.3.	A redução de Mg ²⁺ em [BMP][Tf ₂ N]	46
3.4.	Eletrodeposição de Mg a partir de reagente de Grignard.	50
3.5.	Eletrodeposição de Mg em mistura de LI com reagente de Grignard....	53
3.6.	Dissolução de Mg em LI com aditivos.	55
4.	Comportamento Eletroquímico de Cu em Líquidos Iônicos	59
4.1.	Perfil voltamétrico de Cu em [BMP][Tf ₂ N] e [BMP][B(CN) ₄]	60
4.2.	Análise morfológica	62
4.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	63
4.4.	Análise composicional	67
5.	A Influência de Água na Estrutura e Propriedades Físico-Químicas de Líquidos Iônicos e suas Misturas com Li ⁺	72
5.1.	Janela Eletroquímica	74
5.2.	Densidade	75
5.3.	Viscosidade e Condutividade	77
5.4.	Espectroscopia Raman.....	80
5.5.	Estrutura local e Dinâmica Molecular	84
6.	Estrutura Local de Líquido Iônico Baseado no Ânion [B(CN) ₄] e sua Mistura com Li ⁺	95
7.	Conclusão	101

1.Introdução

1.1. *Prefácio*

A matriz energética de um país é composta por vários fatores e sua análise é de profunda complexidade, mas em suma, busca-se produzir energia por diferentes tecnologias, para que não se tenha dependência de apenas uma fonte, além da busca por um consumo equilibrado.

Deste sistema complexo, diria que a geração de energia elétrica não é nosso maior problema, já que o Brasil tem diversas tecnologias disponíveis para este fim, como hidrelétrica, solar, eólica, nuclear, dentre outras.

Observando a Figura 1, podemos ver que o consumo de energia elétrica no Brasil tem picos e vales durante o ano. Como a produção de energia elétrica não apresenta o mesmo perfil de consumo (perfil de consumo não é mostrado), é de extrema importância o desenvolvimento de um sistema de armazenamento de energia em larga escala, e este se apresenta como o maior obstáculo para um salto na qualidade da matriz energética do país, deixando para trás a possibilidade de apagões nacionais, como em 2001 e 2002, e apagões regionais vistos durante as últimas duas décadas.

Figura 1. Consumo total de energia elétrica no Brasil a cada mês. Fonte: Empresa de Pesquisa Energética – EPE

Uma das formas de se armazenar energia é utilizando baterias secundárias, que podem ser recarregadas. Este dispositivo armazena a energia em forma química, e libera, através de reações redox, a energia elétrica.

Além da aplicação de baterias recarregáveis em larga escala, elas também são amplamente utilizadas em dispositivos menores como celulares, *notebooks*, e até mesmo em carros (elétricos ou híbridos).

As baterias secundárias utilizadas hoje contêm solventes orgânicos como eletrólitos, apresentando uma grande desvantagem quanto a aplicação em larga escala, devido a questões de segurança, já que o solvente orgânico está armazenado em um sistema fechado, e um sobreaquecimento pode causar a explosão da bateria.

Além disto, a busca por baterias com maior carga específica ($A \cdot h \cdot kg^{-1}$) torna a troca do ânodo necessária. Os compostos de intercalação utilizados como ânodos em baterias de íon Li^+ são feitos de carbono, como a energia gerada é proveniente da desintercalação de Li^+ , a massa de carbono não é aproveitada para gerar energia. Portanto, a troca do ânodo por lítio metálico já foi considerada, até mesmo em solventes orgânicos, porém esta alternativa tem apresentado grande resistência, já que para isto, é importante encontrar um sistema em que a deposição/dissolução de Li esteja

perto da completa reversibilidade, e que não haja mudanças estruturais drásticas do filme metálico, pois estas mudanças podem causar curtos-circuitos.

Portanto, é interessante encontrar novos materiais para se obter baterias mais eficientes e seguras. Neste trabalho, iremos abordar o uso de Líquido Iônico (LI) como eletrólito em dispositivo eletroquímico. Além disto, também iremos abordar o uso de Mg metálico como ânodo de bateria e mostrar quais são os principais desafios para a deposição/dissolução deste metal utilizando LI. Outros aspectos do LI como eletrólito também serão abordados, como o efeito que a água tem nestes líquidos e mistura Li^+/LI , como metais se comportam eletroquimicamente em contato com LIs com diferentes propriedades e entender como a mudança do ânion com diferentes propriedades de coordenação pode afetar a estrutura local de mistura de Li^+/LI .

1.2. *Revisão Bibliográfica*

1.2.1. Baterias

Em 1781, Luigi Galvani realizou seu experimento mais famoso. Enquanto cortava a perna de um sapo com auxílio de um bisturi de aço, viu que quando seu bisturi tocava um gancho de latão, que segurava o sapo, a perna do sapo mexia. Após repetir o experimento por diversas vezes, Galvani disse que isto era devido a *eletricidade animal*, ou a força da vida presente no animal.^{1,2}

Mais tarde, em 1797, Alessandro Volta reproduziu o experimento de Galvani com diferentes arranjos e diferentes metais. Volta não era entusiasta da ideia da *eletricidade animal*, e percebeu que a perna do sapo só mexia quando metais diferentes eram usados, e concluiu que a eletricidade era gerada por esses dois metais, e que o movimento da perna do sapo era apenas uma indicação da presença da eletricidade. Devido a estes estudos, em 1800, Volta desenvolveu a primeira pilha voltaica, que era constituída de discos de zinco e prata como eletrodos e uma solução

aquosa de sal como eletrólito, além disso, Volta percebeu que conectando pilhas em série era obtida uma corrente maior, assim nascia a primeira bateria. Volta também trabalhou com eletrodos de zinco e cobre em solução ácida.^{1,2}

Então, as baterias passaram a ter grande importância e avanço tecnológico, com empenho de muitos pesquisadores. Vale ressaltar que John Daniell alcançou a primeira bateria com uma corrente elétrica significativa e constante por longo período de tempo por volta de 1835, utilizando seu famoso sistema de Cu, CuSO₄, ZnSO₄ e Zn. Georges Leclanché, em 1866, apresentou um novo sistema muito eficiente que utilizava MnO₂ poroso no cátodo. A partir de então, muitas tecnologias surgiram, como Pb-ácido (a primeira recarregável, ou secundária, em 1859), baterias baseadas em Ni, como Ni-Cd, Ni-MH e diversas baterias baseadas em Li.^{1,2}

1.2.1.1. Baterias baseadas em Li

Como Li é o metal mais eletropositivo (-3,04 V vs eletrodo padrão de H₂) e mais leve (6,94 g mol⁻¹ e 0,53 g cm⁻³), ele é por si só o ânodo mais interessante para bateria.³ Primeiramente, baterias primárias foram preparadas com um ânodo de Li metálico, apresentando altíssima capacidade e taxa de descarga. Uma tentativa de se utilizar este eletrodo em baterias secundárias foi fracassada, pois, apesar do Li apresentar deposição/dissolução reversível eletroquimicamente, este apresenta uma drástica modificação em sua morfologia após alguns ciclos, com crescimento dendrítico,^{4,5} diminuindo assim a eficiência e causando grave problema quanto a segurança da bateria, já que isto pode causar um curto-circuito e a explosão da bateria.^{3,6,7}

Após isto, o uso de Li metálico como ânodo de baterias permaneceu sem grandes investimentos, e assim surgiram as baterias de íon Li⁺, que apresentam grande importância econômica até os dias de hoje. A primeira bateria baseada nesta

tecnologia foi desenvolvida pela Sony no começo da década de 1990.⁸ Esta bateria é composta por um cátodo de Li_xCoO_2 desenvolvido por Goodenough⁹ e por um ânodo de grafite desenvolvido por Yazami¹⁰. Os dois compostos são baseados na intercalação e desintercalação do íon Li^+ . Os eletrólitos são baseados em misturas de solventes orgânicos convencionais (carbonato de dietila e carbonato de etileno) e sais de Li^+ . Alguns avanços foram realizados quanto a bateria apresentada pela Sony, como a utilização de eletrólitos poliméricos secos ou poliméricos embebidos nos solventes orgânicos, sendo que o primeiro é utilizado à alta temperatura (80 °C) e mais indicado para grandes baterias.³

Para melhor entender como são as diferenças de energia e potência nas baterias baseadas em Li é interessante observar o gráfico de Ragone, mostrado na Figura 2. Apesar das dificuldades encontradas com o uso de Li metálico, é evidente que o seu uso traz grandes ganhos em termo de energia específica armazenada. A bateria de íon Li^+ está entre a bateria primária de Li e as baterias de chumbo e níquel, no quesito armazenagem de energia. Por fim, aparecerem os capacitores eletroquímicos, que apesar de armazenar uma quantidade de energia menor tem uma alta potência.

Figura 2. Gráfico de Ragone, que mostra energia específica por potência específica para alguns dispositivos de armazenamento de energia. Adaptado de Simon e Gogotsi, em *Nat. Mater.*¹¹

1.2.1.2. Baterias com outras fontes de energia

Como o uso de Li metálico tem se mostrado limitado, devido sua natureza de dissolução/deposição dendrítica, é natural que outros eletrodos negativos sejam sugeridos na literatura, como Na e Mg.^{7,12}

Esses dois metais são interessantes alternativas ao Li, já que apresentam alta carga específica, como pode ser visto na Tabela 1, e também apresentam elevada eletropositividade. É evidente que Li apresenta maior carga específica que Mg e Na, mas o custo e a abundância são fatores que favorecem o uso destes dois metais como fonte de energia.

Tabela 1. Relação entre eletrodos baseados em Li, Mg e Na mostrando sua massa molar e carga específica teórica.¹³

Eletrodo	Massa molar / g mol ⁻¹	Carga específica / Ah kg ⁻¹
Li	6,94	3862
Mg	24,31	2205
Na	23,94	1166
LiC ₆ (grafite)	79,01 (72,07)	339
MgC ₆ (grafite)	96,37 (72,07)	556
NaC ₆ (grafite)	96,01 (72,07)	~250

Alguns avanços quanto ao uso de Na⁺ em sistemas parecidos de íon Li⁺ já foram feitos, principalmente pelo grupo de Tarascon.^{12,14,15} Quanto ao Mg, o grupo de Aurbach já apresentou diversos trabalhos relacionados à deposição/dissolução de Mg em solventes convencionais^{16–18} e na busca por novos eletrólitos para este tipo de bateria,¹⁹ além de outros grupos também apresentarem algum avanço em busca por novos eletrólitos para bateria de Mg.^{20,21}

Porém, todos estes avanços, até mesmos os novos eletrólitos citados no parágrafo acima, são baseados em solventes orgânicos convencionais. As vantagens em se trabalhar com solventes orgânicos convencionais são o amplo conhecimento que temos de seu desempenho neste tipo de dispositivo, já que são largamente utilizados, a alta solubilidade de sais de Li⁺, Na⁺ e Mg²⁺, aumentando assim sua

condutividade iônica, sem ter grande impacto na viscosidade. Porém, ainda apresentam uma importante desvantagem referente a segurança de baterias, principalmente quando o objetivo é a construção de baterias para dispositivos de grande porte. A bateria é um dispositivo fechado, e em caso de superaquecimento, o solvente orgânico, composto volátil, irá evaporar e não encontrará saída, causando assim a explosão do dispositivo. Por isso, é importante a busca por eletrólitos que apresentem características interessantes para as baterias, como condutividade e baixa pressão de vapor. Os LIs se enquadram nestes requisitos²²⁻²⁴ e serão apresentados a seguir.

1.2.2. Líquidos Iônicos

Os LIs são sais compostos tipicamente por um cátion e um ânion poliatômicos que podem apresentar carga delocalizada, o que diminui a interação coulombica entre os íons e faz com que esses compostos iônicos tenham temperatura de fusão abaixo de 100 °C

O primeiro LI sintetizado foi o nitrato de etilamônio ([EtNH₃][NO₃]), que apresenta ponto de fusão de 12 °C, e foi descoberto por Walden, em 1914.²⁵ O processo tradicional de formação de um LI consiste em uma reação de complexação de espécies aniônicas com compostos neutros. Um exemplo clássico de formação de um LI consiste na mistura de cloreto de 1-etil-3-metil-imidazólio ([EMI]Cl) e cloreto de alumínio (AlCl₃). Quando os dois sólidos são misturados estequiometricamente ocorre a formação do LI [EMI][AlCl₄].^{26,27} Um dos problemas desta classe de LIs, da década de 70 e 80, é a instabilidade em meio aquoso.

Para contornar este problema, na década de 90, foi sugerido a substituição dos ânions complexos por tetrafluoroborato ([BF₄]) e hexafluorofosfato ([PF₆]), que apresentam menor capacidade de coordenação do que os anteriores, e maior

estabilidade química.²⁸ Mais tarde, ainda na década de 90, o primeiro ânion que garantia hidrofobicidade e elevada estabilidade química, surgiu paralelamente em dois grupos,^{29,30} desde então, este ânion, $[\text{Tf}_2\text{N}]$ (bis(trifluorometanosulfonil)imideto) vem sendo um dos mais utilizados.

Recentemente, novos íons para LI estão sendo desenvolvidos, como os cátions baseados em fosfônios,³¹ ou os ânions baseados em dicianamida ($[\text{N}(\text{CN})_2]$)³² e tetracianoborato ($[\text{B}(\text{CN})_4]$),³³ entre outros. A busca de novos íons formadores de LIs, normalmente, se baseia na melhora da estabilidade química, diminuição da viscosidade e aumento da condutividade. Um fator que chama muito a atenção nesses materiais é a possibilidade de se fazer pequenas modificações químicas em um dos íons para melhorar uma determinada propriedade, podendo assim, modular suas propriedades.³⁴ As propriedades mais interessantes dos LIs, em geral, para aplicação como eletrólitos, são:

- volatilidade muito baixa;
- alta estabilidade química e térmica;
- condutividade iônica intrínseca;
- ampla janela eletroquímica;

Além das propriedades que podem melhorar o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia, como a ampla janela eletroquímica e condutividade iônica intrínseca, a baixa volatilidade é de grande importância na segurança do dispositivo, já que reduz acentuadamente a chance de explosão, que existe em dispositivos com solventes convencionais.

Figura 3 e Figura 4 mostram, respectivamente, cátions e ânions que são comumente utilizados na preparação de LIs e mostram-se como bons formadores de LIs, sendo que os mais populares são aqueles baseados em cátions imidazólios e

ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Apesar destes serem os mais utilizados, é comum a utilização de outros íons formadores de LIs, dependendo da aplicação. Diz-se que a combinação entre os cátions e ânions pode levar a formação de 10^{18} possíveis LIs, mas um número mais realístico é que há aproximadamente 1000 LIs descritos na literatura e por volta de 300 disponíveis comercialmente.³⁵

Figura 3. Cátions comuns na síntese de LIs.

Figura 4. Ânions comuns na síntese de LIs.

Devido a estes pontos abordados, LIs tem sido utilizados em diversas áreas.

1.2.2.1. Eletrodeposição em LIs

Devido a sua ampla janela eletroquímica, os LIs são eletrólitos promissores para a eletrodeposição de metais e ligas, que devido ao alto potencial negativo necessário, não são possíveis de se obter em meio aquoso, principalmente Cr, Zn, Ti, Al e W.³⁶

Uma forma de se eletrodepositar metais que não são possível de se fazer em meio aquoso ou em solventes orgânicos convencionais é utilizando sais fundidos. Elevando a temperatura do sal do metal de interesse até que este se torne líquido. Esta técnica é utilizada para alguns metais, como Li, Na, Ti e Al³⁷. Para trabalhar em temperatura mais baixa que o ponto de fusão do sal de interesse, é possível utilizar misturas eutéticas de sais,³⁸ mas esta abordagem não se compara com a simplicidade de se trabalhar à temperatura ambiente.

O surgimento de LIs baseados em Al levou a sua utilização na eletrodeposição deste metal em um meio com alta concentração de alumínio, aprótico, com alta condutividade e ausência de água e, sobretudo, em temperatura ambiente. Com isto, a utilização destes líquidos para a eletrodeposição de outros metais se tornou muito interessante.³⁶

Além do fato dos LIs apresentarem uma ampla janela eletroquímica, é importante ressaltar que eles também apresentam uma pressão de vapor muito baixa, negligenciável na maioria dos casos, e alta estabilidade térmica, atingindo mais de 400 °C. Isto abre uma ampla faixa de possibilidades para a eletrodeposição de metais, possibilitando um maior controle do processo de nucleação e crescimento.³⁹

Como mencionado na seção sobre baterias secundárias, o uso de magnésio como eletrodo negativo pode trazer muitos benefícios, como alta densidade de carga e maior segurança. Por isso há um enorme esforço para se obter um sistema em que seja observado o processo reversível de deposição/dissolução de Mg.^{7,40,41}

Ao que se refere à eletrodeposição de Mg utilizando LI como eletrólito, alguns trabalhos tem sido reportados. Em uma série de trabalhos, Yang *et al.* mostraram a deposição/dissolução de Mg em LIs baseados no ânion [BF₄], utilizando o sal Mg[(CF₃SO₄)]₂ como fonte de magnésio.^{42–45}

Porém, Cheek *et al.* relataram que a mistura (LI/Mg²⁺) utilizada em alguns destes trabalhos não são possíveis de se reproduzir,⁴⁶ problema que também foi encontrado em nosso grupo. Neste mesmo trabalho⁴⁶ foi mostrado que a deposição de Mg não é possível em um LI baseado no ânion [CF₃SO₃] ou no ânion [Tf₂N], porém, sem investigação profunda do porquê. Além disso, eles mostraram que a deposição de Mg é observada em uma mistura de LI baseado no cátion pirrolidínio utilizando o reagente de Grignard cloreto de fenilmagnésio (PhMgCl) em presença e ausência de solvente orgânico, porém em alta temperatura (100-150 °C).⁴⁶

Após isto, Yoshimoto, et al.⁴⁷ mostraram a deposição de Mg a partir de uma mistura similar, porém em temperatura ambiente, utilizando um LI baseado em cátion de amônio quaternário, também com presença de solvente orgânico.⁴⁷ Por sua vez, Murase *et al.* mostrou qual é o efeito da água na dissolução de Mg em LI baseado em cátion de amônio quaternário.⁴⁸

Portanto, muitas questões quanto à irreversibilidade da eletrodeposição Mg utilizando sistemas com LI ainda deve ser investigado.

1.2.2.1. Corrosão e Passivação de metais em Líquidos Iônicos

O comportamento eletroquímico de metais em LI é de fundamental importância para o uso desse sistema. Como o cobre é largamente utilizado como coletor de corrente no ânodo de baterias secundárias, ter conhecimento de seu comportamento eletroquímico em LI é de grande importância

Como já mencionado, os LIs mais comuns no estudo para eletrólitos de baterias secundárias são aqueles baseados no ânion [Tf₂N], por isto a estabilidade de metais como Al,⁴⁹ Ni⁵⁰ e Cu⁵¹ em LIs baseados neste ânion já vem sendo investigada. No caso do Cu, cátions podem ser formados e dissolvidos no LI durante a descarga da bateria, mudando assim as propriedades de transporte do eletrólito. Além disso,

dependendo da solubilidade do cátion metálico, depósitos podem ser formados, como sais e óxidos, causando assim a passivação do eletrodo.

Pent *et al.*⁵¹ estudaram o comportamento de Cu em soluções orgânicas e em dois LIs baseados em [Tf₂N] contendo cátions imidazólios. Eles concluíram que o produto da redução do ânion do LI na superfície do Cu melhora sua proteção contra corrosão em altos potenciais, porém, outros aspectos da corrosão do metal não foram mais investigados.⁵¹

Além do ânion [Tf₂N], outro ânion interessante para o uso em baterias secundárias é o [B(CN)₄], pois apresenta uma baixa capacidade de coordenação,⁵² sendo assim, tem uma menor interação com Li⁺, garantindo uma maior mobilidade do cátion metálico na mistura com LI,^{52,53} algo que não acontece quando o ânion [Tf₂N] é utilizado.⁵⁴ Então, também é interessante conhecer o comportamento eletroquímico do Cu em LI baseado no ânion [B(CN)₄].

1.2.2.2. O Efeito da Água

Um ponto muito importante para se ressaltar dos LIs é que como são sistemas compostos apenas de íons, pequenas quantidades de impurezas podem causar grandes mudanças nas propriedades desses líquidos.⁵⁵ Devido a este fato, alguns grupos tem reportado irreprodutibilidade entre seus resultados.^{56–58}

Alguns trabalhos reportam estudos de misturas de LI hidrofóbico com água, mostrando o impacto em suas propriedades físicas. Com a adição de água, a viscosidade do LI tende a cair, aumentando assim a sua condutividade. Alguns trabalhos mostram estas tendências sistematicamente.^{59–61} Outros trabalhos abordaram a estrutura destas misturas por simulação de Dinâmica Molecular (DM), mostrando que há nano confinamento das moléculas de água em alta concentração,

devido às ligações de hidrogênio entre as moléculas de água; e que a cadeia lateral do cátion tem um papel importante nos agregados em presença de água.^{62,63}

Além dos LIs hidrofóbicos, misturas de água com LIs hidrofílicos também já foram abordados, devido à auto-organização e formação de micela pelos cátions quando em presença de água,⁶⁴ principalmente quando o cátion apresenta longas cadeias laterais. Quando o ânion é trocado por um ânion que apresenta característica hidrofóbica a estrutura se torna não micelar e ocorre a separação de fase.⁶⁵ Devido a estes fatos interessantes, LIs hidrofílicos tem recebido mais atenção nestes estudos.

Além disto, o uso de LIs em baterias secundárias requer misturas com Li^+ , já que os dois ânodos utilizados nas baterias de íon Li^+ são baseados em sua intercalação.^{66,67} As propriedades físico-químicas^{23,66,68–74} e a estrutura local^{54,75–82} destas misturas já vem sendo estudadas, considerando a sua aplicação em baterias secundárias. Portanto, é interessante entender como a água pode afetar as propriedades não só do LI, mas também nesse tipo de mistura.

1.3. *Objetivos*

Este trabalho tem como objetivo explorar as propriedades dos LIs como eletrólitos, especialmente para baterias. Especificamente, serão abordados os seguintes temas:

- estudo da eletrodeposição de Mg em LI baseado no ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$, explorando a irreversibilidade do sistema;
- estudo do comportamento eletroquímico de Cu em dois LIs, composto por ânions com diferentes propriedades coordenantes;
- estudo do efeito da água nas propriedades físico-químicas de LI e sua mistura com Li^+ ;
- estudo da estrutura local de LI baseado no ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$ e sua mistura com Li^+ .

Por fim, é importante ressaltar como este trabalho está estruturado.

Após o capítulo introdutório, o leitor irá encontrar um capítulo que descreve os detalhes experimentais que englobam todas as fases deste trabalho, além disso, este capítulo irá apresentar os detalhes computacionais para a realização das simulações por DM. Os resultados, as discussões e comparações com dados relevantes da literatura serão divididos em dois grandes grupos.

O primeiro grupo está relacionado com estudo eletroquímicos da utilização de LIs como eletrólitos em baterias. No primeiro capítulo será abordada a eletrodeposição irreversível de Mg em LI. Além disso, também será abordado os motivos da irreversibilidade, alternativas para a eletrodeposição reversível e a análise composicional dos filmes formados nesses estudos. No segundo capítulo será abordado o comportamento eletroquímico de Cu em dois LIs, um que apresenta o ânion com boa capacidade de coordenação e outro que apresenta o ânion com baixa capacidade de coordenação.

O segundo grande grupo está relacionado com as propriedades físico-químicas de LIs, com relevância para o uso em bateria. Sendo que no primeiro capítulo desta parte aborda como a água afeta as propriedades físico-químicas e a estrutura local do LI puro e sua mistura com Li^+ . O segundo capítulo desta parte aborda a estrutura local de um LI baseado no novo ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$, que apresenta baixa capacidade de coordenação.

Por fim, o capítulo final apresenta as conclusões do trabalho e suas perspectivas.

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão citados os procedimentos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho, tanto a parte experimental quanto a parte computacional.

2.1. *Procedimento Experimental*

Como os LIs absorvem H_2O e O_2 do ambiente, todos os experimentos envolvendo estes líquidos foram realizados dentro de uma *Glovebox* (GB) preenchida com Ar, com nível de H_2O e $\text{O}_2 < 0,1$ ppm. Casos especiais, onde os sistemas foram abertos ao ambiente, serão explicitados.

2.1.1. Líquidos Iônicos

Os LIs e precursores de LIs utilizados neste trabalho, e que foram adquiridos de forma comercial, são os seguintes:

- bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-*n*-butil-2,3-dimetilimidazólio ([BMMI][Tf₂N]), Iolitec (Alemanha) 99%; [H_2O] = 50 ppm;
- bis(trifluorometanosulfonil)imideto de N-*n*-butil-N-metilpiperidínio ([BMP][Tf₂N]), Iolitec (Alemanha) 99%; [H_2O] = 50 ppm;
- brometo de N-*n*-butil-N-metilpiperidínio ([BMP]Br), Iolitec (Alemanha) 99%;
- bis(trifluorometanosulfonil)imideto de lítio (Li[Tf₂N]), Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$.

O cátion 1-etoxietil-2,3-dimetilimidazólio ([EtO(CH₂)₂MMI]) foi preparado conforme descrito por Monteiro et al.⁸³ Sucintamente, a quantidade adequada de 1,2-dimetilimidazólio e de 2-bromoetil em relação molar 1:1 foi adicionada em um balão de fundo redondo conectado a um condensador. A mistura foi aquecida à 80 °C, agitada e mantida em refluxo por três horas, resultando em [EtO(CH₂)₂MMI]Br, um sólido amarelado. Este sólido foi recristalizado com a ajuda de acetonitrila/THF (1:3),

o sólido branco obtido foi mantido em dessecador. Com isto, é possível realizar a troca iônica em meio aquoso com um sal que apresenta o ânion de interesse, por exemplo $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$. Em seguida foi realizado um processo de extração (três vezes com diclorometano e água). A fase orgânica passou por uma coluna de alumina e diclorometano. Em seguida, a fase orgânica foi rotaevaporada para a obtenção de óleo incolor, ou seja, o LI $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Após a preparação do LI ou suas misturas, estes foram submetidas a um protocolo de secagem extensiva. Em um balão de fundo redondo conectado a um adaptador para vácuo com torneira, a mistura foi submetida à aproximadamente $90\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo constante e agitação mecânica, em média, por três dias. Após o procedimento de secagem, todas as amostras foram avaliadas por titulação coulométrica Karl-Fischer (Metrohm), para determinar quantidade de água. Se a amostra não apresentasse uma quantidade de água aceitável, de 30 a 70 ppm, retornava para o método de secagem.

Os LIs baseados no ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$ foram sintetizados a partir do precursor $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$, que também foi sintetizado em nosso laboratório, em colaboração com Nédher Sanchez-Ramírez. A síntese foi baseada no trabalho de Küppers *et al.*³³

2.1.2. Síntese de $\text{Mg}[\text{Tf}_2\text{N}]_2$

O sal $\text{Mg}[\text{Tf}_2\text{N}]_2$ não se encontra disponível comercialmente, portanto foi realizada sua síntese através da reação entre Mg metálico e o ácido $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$, baseada no método de Yamagata *et al.*⁸⁴. Raspas de Mg metálico (ligeiro excesso) foram adicionadas a uma apropriada quantidade de solução de $1,0\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$, esta mistura ficou em agitação por 24 horas. Após isto, a mistura foi filtrada para remoção do excesso de Mg metálico e a água foi removida por rotaevaporação. O sólido branco obtido foi seco sob vácuo à $80\text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho, análise elementar (encontrado: C, 8,05; H, 0,02; N, 4,74; S: 17,71;

calculado: C, 8,33; H, 0,00; N, 4,86; S: 22,25) e termoanálise por TG (T_d , 357 °C) e DSC (T_f , 264 °C) para caracterização do produto obtido.

Misturas de Mg^{2+}/LI geralmente apresentou umidade elevada e então foi submetido ao mesmo processo de secagem utilizado no item anterior.

Outros compostos químicos que não são citados neste capítulo foram adquiridos de forma comercial.

2.1.3. Preparo de mistura de LI e Li^+/LI com água

As misturas de $[BMMI][Tf_2N]$ com Li^+ e a adição de água no LI puro e na mistura Li^+/LI foram preparadas como segue. O LI de partida continha 50 ppm de água, e este foi o sistema mais seco estudado. Após adição da quantidade apropriada do sal $Li[Tf_2N]$ para se obter uma mistura de $[Li]_{0,33}[BMMI]_{0,67}[Tf_2N]$, a amostra ficou com 100 ppm, e esta foi a mistura Li^+/LI mais seca estudada. As amostras contendo água foram preparadas de duas formas. Em uma das abordagens o LI puro ou a mistura Li^+/LI permaneceu sob agitação aberto ao ambiente por um determinado tempo. Após selar o recipiente e mantê-lo fechado dentro da GB, uma quantidade de amostra foi utilizada para determinação da quantidade de água. A outra abordagem envolveu a adição de água deionizada com o auxílio de uma micropipeta, e então o recipiente foi selado e armazenado dentro da GB, para a posterior determinação da quantidade de água. Geralmente, a primeira abordagem foi utilizada para se obter amostras com pequenas quantidades de água e a segunda para se obter amostras com altas quantidades de água.

2.1.4. Medidas eletroquímicas

De forma geral, as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos, sendo que o eletrodo de trabalho (ET) de área conhecida, uma malha de Pt como contra eletrodo (CE) e um fio de Pt ou Ag como pseudo-referência.

Técnicas como voltametria cíclica (VC), voltametria linear (VL) cronoamperometria, cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) foram realizadas com a célula preparada dentro da GB, conectada a um potenciostato Autolab PGSTAT30. As condições experimentais específicas de cada caso será explicitado no texto da discussão ou na legenda da figura em questão.

2.1.5. Medidas de viscosidade, densidade e condutividade iônica

As medidas de viscosidade e densidade foram realizadas em um Viscosímetro SVM 3000 (Anton Paar) na faixa de temperatura de 4,7 até 71,8 °C.

A condutividade iônica foi medida por EIS de dois eletrodos de Pt paralelos de área igual com o auxílio de um potenciostato, PGSTAT 30 (Autolab, Eco Chemie) com módulo de impedância, na faixa de frequência de 0,01 até 10 kHz. A constante da célula foi calculada com uma solução aquosa padrão de KCl 1,0 mol L⁻¹ ($\sigma = 147,9 \text{ mS cm}^{-1}$). A célula foi montada e selada dentro da GB, as medidas foram realizadas fora da GB, variando a temperatura com o auxílio de um banho termostático (Lauda E106) na mesma faixa de temperatura das medidas de viscosidade e densidade (de 4,7 até 71,8 °C).

2.1.6. Espectroscopia Raman

No estudo de misturas de LI e Li⁺/LI com água, espectros Raman à temperatura ambiente foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman RFS 100 Bruker excitado com um laser Nd:YAG em 1064 nm, com uma potência de saída de 400 mW e resolução de 1 cm⁻¹ no LEM – IQUSP. Espectros Raman em alta temperatura foram obtidos em um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon T-6400 excitado com um laser íon Kr⁺ em 647,1 nm, com uma potência de saída de 400 mW e resolução de 0,34 cm⁻¹ no LEM – IQUSP. As amostras foram acondicionadas em um tubo de vidro dentro da

GB e selada com fita de teflon, após isto, os tubos de vidro foram selados com o auxílio de um maçarico.

No estudo do comportamento eletroquímico de Cu em LIs, espectros Raman foram obtidos em espectrômetro com microscópio óptico confocal Horiba Jobin-Yvon Labram excitado com um laser He/Ne em 633 nm com potência de 17 mW e resolução de 1 cm^{-1} no CIDEMAT – UDeA. Amostras de Cu foram preparadas dentro da GB e lavadas com acetona para remoção de excesso de LI antes das análises.

2.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

No estudo da eletrodeposição de Mg em LIs, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em microscópio JEOL JSM-7401F, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), na Central Analítica do IQUSP.

No estudo do comportamento eletroquímico de Cu em LIs, imagens de MEV foram obtidas em um microscópio JEOL JSM 6940 LV, também acoplado a um EDS, no CIDEMAT – UDeA.

Parâmetros para aquisição de imagem e de espectros EDS, como distância de trabalho, detector e tensão de aceleração serão detalhados na legenda de cada imagem.

2.1.8. Obtenção de eletrodo de Pt

Para obtenção das imagens de depósitos de Mg foram utilizados eletrodos de Pt depositados sobre um filme de Au em um cristal de quartzo. A deposição de Pt sobre Au foi realizada da seguinte forma: utilizando uma célula de 3 eletrodos, sendo Au o ET, uma malha de Pt como CE, em uma solução 0.5 mol L^{-1} de $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ em água, foi aplicado - 0,5 V vs Ag/AgCl/NaCl 3 mol L^{-1} por 15 minutos. Após isto o eletrodo obtido foi lavado com água e seco antes do uso.

2.2. Simulação por Dinâmica Molecular

As simulações por DM foram realizadas com uma função de potencial de energia (equação 1) considerando as interações intermoleculares Lennard-Jones (ϵ_{ij} e σ) e coulombica, e interações intramoleculares considerando estiramento de ligação, r , flexão de ângulo, θ , e a torsão de ângulo diedro, ψ :

$$V_{total} = \sum_{i,j;i < j} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} + \sum_{ligações} k_b (r - r_{eq})^2 + \sum_{ângulos} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{diedros} k_\psi [1 + \cos(n\psi - \delta)] \quad (1)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j para diferentes íons. Os parâmetros de comprimento de ligação, r_{eq} , ângulos, θ_{eq} , ângulos diedros ψ_{eq} e parâmetros de constante de força, k foram baseados em modelos da literatura, indicados a seguir.

O cátion [BMMI] foi baseado no modelo de átomos unidos de Morrow *et al.*⁸⁵ e Monteiro *et al.*,⁵⁴ ou seja, os hidrogênios não estão explícitos. Esta técnica se faz para economia no processamento da simulação, ganhando em tempo.

O ânion [Tf₂N] foi baseado no modelo de Lopes *et al.*⁸⁶ e Borodin *et al.*,⁸⁷ neste caso, todos os átomos são explícitos, já que este ânion não apresenta hidrogênio em sua estrutura.

O ânion [B(CN)₄] foi baseado no modelo de Koller *et al.*,⁸⁸ que desenvolveram três diferentes campos de força. Sendo que o primeiro (FF-1, utilizado neste trabalho) é utilizado em casos gerais, o segundo (FF-2) e terceiro (FF-3) são otimizados para casos específicos. Os dois últimos modelos garantem melhores resultados, principalmente na obtenção de propriedades dinâmicas, mas foi avaliado que o custo computacional para gerar um modelo específico para nosso caso fugiria do objetivo do trabalho.

Os parâmetros para o cátion Li⁺ foram retirados de Monteiro *et al.*⁵⁴ Sistemas contendo água foram simulados utilizando o modelo SPC/Fw,⁸⁹ que representa a

molécula de água por três pontos coincidentes com os átomos da molécula e adiciona flexibilidade ao modelo SPC (*simple point charge*).⁹⁰ Todos os parâmetros utilizados nas simulações presentes neste trabalho podem ser vistos no Anexo A.

As simulações foram realizadas utilizando um programa feito no LEM – IQUSP, em caixas com configurações aleatórias geradas pelo programa Packmol⁹¹. No caso do estudo do efeito da água em misturas de LI com Li⁺ e do LI [BMMI][B(CN)₄] foram utilizadas caixas cúbicas. Estudo de mistura de Li⁺ com LI baseado em [B(CN)₄] foi realizado em caixa com um lado maior que os outros dois lados, devido à baixa solubilidade do sal de Li⁺ no LI e portanto, o alto número de moléculas de LI necessário para termos um número aceitável de Li⁺. Para comparação, a mesma abordagem foi realizada em uma simulação de mistura de Li⁺ com o LI [BMMI][Tf₂N]. O tamanho e o número de íons em cada estudo podem ser visto no Anexo A.

Todos os sistemas passaram pelas seguintes etapas antes da simulação para produção: termalização em 200 K com lados das caixas ligeiramente maior do que as geradas pelo Packmol (em geral de 3 a 5 Å maior) permitindo a variação do tamanho da caixa, aumentando o passo de 0,01 a 5 fs. Após temperatura, energia do sistema, pressão e densidade estabilizarem, a temperatura foi mudada para 700 K para aumentar a aleatoriedade do sistema. Após aproximadamente 0,25 ns de simulação nesta condição a temperatura foi mudada para 400 K. Todas as simulações foram realizadas nesta temperatura para ter uma mobilidade iônica significativa e uma média estatística adequada.

A partir de então, simulações de pré-equilíbrio foram realizadas permitindo a variação do tamanho da caixa para se atingir uma pressão média de 0,1 MPa e densidade esperada para cada sistema. Variação do tamanho da caixa foi realizado com o barostato de Berendsen. Simulações de equilíbrio foram maiores que 2,0 ns

com passos de 5,0 fs. Simulações de produção foram maiores que 5,0 ns com passos de 5,0 fs em um *ensemble NVE* – número de partículas, volume e energia constantes.

Equação de movimento integrada foi realizada com o algoritmo de Verlet.⁹² A conservação de energia foi realizada pelo critério comum de flutuação da energia total, $\Delta E(t) = [E(0) - E(t)]/E(0)$, onde $E(t)$ é a energia total em tempo t e $E(0)$ é a energia inicial.⁹³ O fato da densidade dos sistemas estudados apresentarem valores próximos daquele esperado para tal nos diz que os resultados teóricos são confiáveis.

3. Eletrodeposição de Mg e seu Comportamento Eletroquímico em Líquidos Iônicos

3.1. *Estabilidade Eletroquímica de Líquidos Iônicos*

Foi abordado que uma das características interessantes do uso de LI como eletrólito em sistemas eletroquímicos é a sua ampla estabilidade eletroquímica – ou janela eletroquímica (JE). Para o estudo da eletrodeposição de metais, esta característica é de extrema importância, já que o potencial do processo redox do metal deve estar dentro da JE do LI. Portanto, será abordado a forma de se encontrar esta característica dos LIs e em seguida a escolha do LI em que o estudo de eletrodeposição de Mg foi realizado.

Usualmente, o método para se obter este dado é através de um experimento de voltametria cíclica, sendo que um limite de corrente anódica e catódica é imposto. A JE é estabelecida considerando o potencial em que não há corrente considerável referente a degradação do LI.

Um fato importante da utilização de experimento de VC para determinar a JE de LIs é a possibilidade do resultado apresentar artefatos, portanto, não é a técnica mais indicada para este fim. Normalmente a VC é feita partindo do potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*), impondo limites de densidade de corrente, como $\pm 150 \mu\text{A cm}^{-2}$ ou até mesmo $\pm 700 \mu\text{A cm}^{-2}$.³⁴ Quando esta varredura é feita e o potencial positivo limite é atingido, o material que oxidou pode adsorver no ET, desta forma, na varredura reversa, será obtido um perfil que não é apenas do LI, mas também daquele material oxidado. O mesmo se aplica quando é atingido o potencial negativo limite, pois o material reduzido também irá interferir no perfil na volta da varredura.

Estes efeitos podem ser observados na Figura 5a, onde o voltamograma do eletrodo de Pt no LI $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ foi obtido impondo um limite de $150 \mu\text{A cm}^{-2}$ de densidade de corrente,. Como pode ser observado na Figura 5a, picos de redução mostram que o material oxidado durante a varredura no sentido positivo realmente é adsorvida no ET, modificando o perfil potenciodinâmico.

Figura 5. (a) VC de um eletrodo de Pt no LI $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ limitando a corrente em $150 \mu\text{A cm}^{-2}$. (b) VL de Pt no LI $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ limitando a corrente em $150 \mu\text{A cm}^{-2}$, em triplicata. CE: Pt, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Uma forma de contornar este problema é realizando dois experimentos de VL. Primeiramente é feita a varredura no sentido positivo, partindo do OCP, após esta etapa, realiza-se o polimento do ET e então executa-se a varredura no sentido negativo, partindo novamente do OCP, sendo que este deve ser o mesmo da primeira etapa.

A Figura 5b apresenta as VLs, em triplicata, de Pt no mesmo LI, partindo de OCP e indo nos dois sentidos, positivo e negativo, após polimento do eletrodo. O perfil

potenciodinâmico não apresentou picos de corrente antes de atingir o limite da JE. Além disso, a JE encontrada é maior que a observada nos experimentos por VC, pois o efeito das espécies produzidas nos dois extremos é eliminado.

Adicionalmente, foi determinado a JE de outros dois LIs baseados no ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$, o $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e o $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$, usando duas VLs para cada LI. Como pode ser visto na Figura 6, os LIs apresentam limites positivos similares, aproximadamente 2,0 V vs Ag. Porém, os limites negativos variam. Enquanto o LI baseado no cátion imidazólio ($[\text{BMMI}]$) atinge -1,25 V vs Ag, o LI baseado no cátion piperidínio ($[\text{BMP}]$) atinge -1,60 V vs Ag. Isto está relacionado com o fato do $[\text{BMMI}]$ apresentar um anel aromático, com duplas ligações em conjugação, isto faz com que a redução desta espécie seja mais favorecida que o $[\text{BMP}]$, que não apresenta esta conjugação. Para comparação, também pode-se ver a JE do LI $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, que foi apresentada na discussão acima. O LI $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ apresenta a JE mais estreita entre os três LIs estudados aqui, isto se deve à cadeia lateral, que apresenta um grupo éter.

Figura 6. VL de Pt nos LIs $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (linha sólida preta), $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (linha tracejada vermelha) e $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ a 10 mV s^{-1} ; as voltametrias começaram do OCP (0,33 V, 0,0 V e 0,45 V vs Ag para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{EtO}(\text{CH}_2)_2\text{MMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, respectivamente) indo para os dois sentidos (potenciais negativo e positivo). CE: Pt.

Portanto, para o estudo de eletrodeposição de Mg será utilizado o LI baseado no cátion piperidínio, para potenciais mais negativos sejam alcançados. A escolha do

ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ foi baseada na estabilidade química e eletroquímica, nas propriedades de transporte e no fato deste ânion ser amplamente estudado para ser utilizado em dispositivos de armazenamento de energia.^{23,94}

Embora Zhao *et al.*⁹⁵ afirmarem que a deposição/dissolução de Mg usando o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ não pudesse ser obtida, é importante entender o comportamento eletroquímico do Mg em LIs baseados neste ânion, devido a sua larga utilização.

3.2. O efeito da água no comportamento eletroquímico de $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Os voltamogramas na Figura 7 mostram o efeito da concentração de água no comportamento eletroquímico do LI. O aumento na concentração de água em dez vezes leva a uma drástica modificação no perfil do voltamograma, sendo que o processo catódico é deslocado para potenciais mais baixos, levando a uma JE mais estreita. Este processo catódico é devido a redução da água à Hidrogênio Na varredura reversa, um pico anódico é observado próximo de $-1,75 \text{ V vs Pt}$, que pode estar relacionado com a oxidação das espécies geradas na degradação do LI e com a oxidação de H_2 formado durante a redução da água, já que o LI apresenta alta viscosidade, e assim, H_2 deve apresentar baixa difusão da superfície do eletrodo para o seio do LI. Os outros picos anódicos em altos potenciais, estão relacionados com a degradação do LI, já que estes não estão presentes nos voltamogramas da Figura 6.

Figura 7. VC de Pt em $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ com $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha cheia preta) e 50 mmol L^{-1} (linha tracejada vermelha) de água a 10 mV s^{-1} . CE: Pt.

3.3. A redução de Mg^{2+} em $[BMP][Tf_2N]$

O comportamento eletroquímico de Mg^{2+} foi avaliado em uma mistura de 100 mmol L⁻¹ de $Mg(Tf_2N)_2$ em $[BMP][Tf_2N]$. Escolha do sal de $Mg(Tf_2N)_2$ como fonte de Mg^{2+} é devido ao ânion em comum com o LI. Lis com este ânion apresenta alta solubilidade de sais que também apresentem este ânion, sendo possível o preparo de misturas com mais 2,0 mol L⁻¹ do sal no LI. Por outro lado, sais com outros contra íons, como $MgCl_2$, são de difíceis solubilização no LI.

A Figura 8a mostra a VC da mistura com a menor concentração de água obtida (5,0 mmol L⁻¹, o que representa 65 ppm). A primeira vista, é indicado que a redução de Mg^{2+} não é obtida, e que a corrente catódica está relacionada com a degradação do LI. Porém, alguns grupos tem reportado que a adição de sais de Li^+ estabiliza os Lis baseados em imidazólio contendo os ânions $[Tf_2N]$ ou $[BF_4]$, levando a uma JE mais ampla no limite de potencial negativo.^{73,96-98} Este fato também é notado quando Mg^{2+} é adicionado ao $[BMP][Tf_2N]$, como pode ser observado comparando as Figura 7 e Figura 8a, e pode permitir a redução de Mg^{2+} em sobrepotenciais mais elevados do que aquele da degradação do LI puro. Além disso, o intercruzamento de corrente (indicado pelas setas na Figura 8a) na varredura reversa sugere a formação de um filme na superfície do eletrodo causado pelo sobrepotencial do processo de nucleação e crescimento.⁹⁹ Resultados que suportam a redução de Mg^{2+} serão reportados mais à frente. Dois picos anódicos relacionados com a oxidação do filme são observados após o intercruzamento de corrente; embora a eficiência coulombica seja muito baixa (7,3 %), o que indica uma deposição/dissolução irreversível.

Figura 8. VC de Pt em 100 mmol L⁻¹ Mg(Tf₂N)₂ em [BMP][Tf₂N] com (a) 5 e (b) 50 mmol L⁻¹ de água, a 10 mV s⁻¹. CE: Pt.

Por sua vez, a Figura 8b mostra a VC de 100 mmol L⁻¹ Mg(Tf₂N)₂ em [BMP][Tf₂N] com a presença de 50 mmol L⁻¹ de água (ou 1300 ppm). O processo catódico é deslocado para potenciais menos negativos, além disso, há uma corrente catódica em -1,75 V vs Pt, que está relacionada com a redução de água, antes da redução concomitante de água e Mg²⁺ em potencial mais negativo. A deposição do metal é completamente irreversível, já que há ausência de corrente anódica. Esta ausência pode estar relacionada com a oxidação química e passivação do filme devido ao aumento da quantidade de água.

Figura 9. Micrografia da (a) superfície de Au e da (b) superfície de Pt depositada sobre o Au.

Detector: LEI, tensão de aceleração: 3 kV, distância de trabalho: 8 mm.

Para realizar o estudo da morfologia do filme de Mg obtido por eletrodeposição, foi utilizado um eletrodo plano para facilitar a obtenção das imagens no MEV. Eletrodos de Au de cristal de quartzo utilizados em microbalança facilitam este procedimento, e sua superfície pode ser observada na Figura 9a. Sua superfície se apresenta de forma irregular. Então, este eletrodo de Au foi utilizado para a eletrodeposição de Pt a partir de uma solução aquosa de H_2PtCl_6 . A superfície do eletrodo de Pt pode ser observada na Figura 9b. Além da irregularidade proveniente da base de Au, também é possível ver que a Pt eletrodepositada se apresenta de forma granulada.

Figura 10. Micrografia do filme de Mg sobre eletrodo de Pt obtido por cronoamperometria a -3,0 V vs Pt por 24 horas em 100 mmol L⁻¹ de Mg(Tf₂N)₂ em [BMP][Tf₂N]. (a) e (b) mostram diferentes magnificações do mesmo filme. Detector: LEI, tensão de aceleração: 3 kV, distância de trabalho: 8 mm.

Sendo assim, o eletrodo de Pt eletrodepositado foi utilizado para a eletrodeposição de Mg por cronoamperometria, aplicando -3,0 V vs Pt por 24 horas na mistura 100 mmol L⁻¹ de Mg(Tf₂N)₂ em [BMP][Tf₂N] (5 mmol L⁻¹ de água). É possível observar um filme granular sobre o eletrodo de Pt na Figura 10. Além disso, o filme formado não cobre totalmente a superfície do ET.

A espectroscopia de EDS (Figura 11) realizada no filme da Figura 10 confirmou a presença de Mg. É possível observar uma banda em 1,24 keV, sendo que a banda relacionada com Mg está localizada em 1,25 keV. Portanto, pode-se afirmar que há Mg no filme formado, porém, a presença da banda de Oxigênio levanta duas hipóteses: (a) a água presente no LI reage com Mg, levando a formação de MgO, ou a formação deste composto durante a preparação da amostra para o MEV, que foi realizada em atmosfera ambiente; (b) ocorrer a redução de água, levando assim a formação e precipitação de Mg(OH)₂. Estas considerações serão discutidas novamente mais à frente.

Figura 11. Espectros de EDS do filme de Mg (linha cheia preta), de um eletrodo de Pt submetido a cronoamperometria a -3,0 V vs Pt por 24 horas em [BMP][Tf₂N] puro (linha tracejada vermelha) e um eletrodo de Pt que permaneceu em OCP em 100 mmol L⁻¹ Mg(Tf₂N)₂ in [BMP][Tf₂N] por 24 horas (linha tracejada-pontilhada azul). Tensão de aceleração: 3 kV.

Para avaliar a presença de Mg no filme, mais duas amostras controle foram preparadas: uma em que o eletrodo de Pt foi submetido a cronoamperometria em -3,0 V vs Pt por 24 horas em LI puro e outra em que o eletrodo de Pt foi mantido em OCP por 24 horas na solução de 100 mmol L⁻¹ Mg(Tf₂N)₂ in [BMP][Tf₂N]. Os espectros de EDS referentes a estas duas amostras pode ser vistas na Figura 11, e mostram apenas a banda referente a Pt, confirmando assim que a corrente vista no voltamograma da Figura 8a é devido a um filme formado que contém Mg.

3.4. *Eletrodeposição de Mg a partir de reagente de Grignard.*

Para melhor entender a eletrodeposição de Mg e como a água pode afetar esta eletrodeposição foram realizados experimentos com reagente de Grignard (Figura 12) como fonte de Mg. Como é bem conhecido, reagente de Grignard reage com água,¹⁰⁰ através da seguinte reação:

desta forma, é garantido que os experimentos estão em meio livre de umidade. O reagente de Grignard utilizado neste estudo é o PhMgCl, e está em solução na

concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em THF, obtido comercialmente. A deposição/dissolução de Mg utilizando reagente de Grignard já é conhecida e reportada.^{18,101,102}

Figura 12. Estrutura de cloreto de fenilmagnésio (PhMgCl), reagente de Grignard utilizado neste estudo.

A eletrodeposição de Mg a partir do reagente de Grignard pode ser observada na Figura 13. Observa-se o início da deposição na varredura no sentido negativo próximo a $-1,5 \text{ V vs Pt}$ e na varredura reversa ocorre a deposição até ca. $-1,0 \text{ V vs Pt}$, obtendo assim um perfil típico de eletrodeposição (intercruzamento de corrente). O intercruzamento de corrente é observado devido a necessidade de um sobrepotencial maior para o início da deposição, que ocorre primeiramente sobre Pt; em seguida a deposição ocorre sobre Mg, sendo assim é preciso um sobrepotencial menor. De $-1,0$ a $0,25 \text{ V vs Pt}$ ocorre a dissolução do filme de Mg, observando-se que foi obtido uma alta reversibilidade com ca. 95% de eficiência.

Figura 13. VC da eletrodeposição/dissolução de Mg a partir de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de PhMgCl em THF a 10 mV s^{-1} . Pt como eletrodos de trabalho e CE.

Para obter as imagens de MEV, o mesmo experimento foi realizado em Pt depositada por *sputtering* sobre uma placa de vidro contendo fina camada de Cr. Como este eletrodo apresenta uma espessura reduzida é esperado que apresente

uma maior resistividade, impactando no perfil do voltamograma, como pode ser visto na Figura 14a. Assim, foi selecionado o potencial de -2,5 V vs Pt por 300 s para se obter o filme, este potencial foi aplicado após 30 s em 1,5 V vs Pt por 30 s. Foram aplicados dois saltos de potenciais para não ter um sobrepotencial muito alto do OCP para o potencial de interesse.

Figura 14. (a) VC da eletrodeposição/dissolução de Mg a partir de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de PhMgCl em THF à 10 mV s^{-1} . (b) cronoamperometria com dois pulsos de potenciais ($E_1 = -1,5 \text{ V}$ e $E_2 = -2,5 \text{ V}$ vs Pt) para a preparação do filme de Mg. Pt depositado sobre vidro como ET. CE: Pt

A Figura 15 mostra a micrografia do filme de Mg obtido na Figura 14. Pode se observar o filme de Mg formado sobre o eletrodo de Pt, e este filme apresenta rachaduras. As rachaduras devem ser provenientes do processo de lavagem com THF anidro e a secagem do filme sobre pressão reduzida.

Figura 15. Micrografia de Mg obtido no experimento da Figura 14b. (a) e (b) mostram diferentes magnificações para a mesma amostra. $\bigcirc$ em (b) representa a região que o espectro de EDS da Figura 16 foi obtido. Detector: SEI, tensão de aceleração: 20 kV, distância de trabalho: 10 mm.

No espectro de EDS do filme de Mg da Figura 15 (Figura 16) é possível observar a presença de Mg e de O, que pode estar relacionada com a formação de MgO durante a preparação da amostra. Além disso, o filme contém Cl, que está presente na estrutura do reagente de Grignard. Como a redução de Mg^{2+} em reagente de Grignard não é simplesmente um par Mg^{2+}/Mg , e várias reações são propostas,^{16,102} pode haver uma redução parcial do composto PhMgCl , resultando assim em um filme contendo Cl. É importante ressaltar que esta última afirmação é uma proposta, e para melhor entender este fenômeno, seria interessante o uso de espectroscopia de XPS.

Figura 16. Espectro EDS do filme de Mg da Figura 15. Tensão de aceleração: 20 kV.

3.5. Eletrodeposição de Mg em mistura de LI com reagente de Grignard.

Seguindo a ideia iniciada no item anterior, de entender o efeito da água na eletrodeposição de Mg, foram realizados estudos em misturas de LI com reagente de Grignard. Com a presença de PhMgCl , garantimos que não há água na mistura. É importante ressaltar que a mistura é feita em proporção de 1:1 em V/V, sendo que o reagente de Grignard está dissolvido em THF anidro.

Experimentos similares foram realizados por Cheek *et al.*⁴⁶, onde eles foram capazes de obter a eletrodeposição parcialmente reversível de Mg utilizando uma mistura de $[\text{BMPyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ com PhMgCl , porém removendo o solvente (THF) e realizando a VC a 150 °C.

A Figura 17 apresenta resultado de tentativas similares, porém em temperaturas mais baixas, 25 e 50 °C. Em ambos os voltamogramas, é possível observar um processo catódico que está relacionado com a redução de Mg^{2+} . Na varredura reversa, há o intercruzamento de corrente, que indica a formação de um filme, mas após isto, não há corrente anódica, assim como no caso da mistura de Mg^{2+} com LI. Para avaliar se realmente ocorre a formação do filme de Mg, foram realizados experimentos similares à Figura 14 para obtenção de amostra para o estudo por MEV e por espectroscopia de EDS.

Figura 17. VC da mistura de reagente de Grignard:[BMP][Tf₂N] 1:1 (v/v) a 10 mV s⁻¹ a 25 °C (linha cheia preta) e 50 °C (linha tracejada vermelha). Pt como ET e CE.

Na Figura 18a é possível observar a presença de um filme sobre o eletrodo de Pt. O espectro de EDS (Figura 18b) mostra que Mg está presente no filme, porém, outros elementos tais como Cl, O, F e S também podem ser observados. O primeiro está presente na estrutura do reagente de Grignard, e também foi observado no espectro de EDS do filme de Mg obtido a partir do reagente de Grignard puro. Os outros elementos estão presentes no ânion do LI. Uma proposição é que além da redução de Mg^{2+} , o ânion também sofre redução, formando assim uma camada passivadora sobre o filme de Mg, causando a irreversibilidade do sistema.

Figura 18. (a) Micrografia do filme obtido por cronoamperometria (-2,5 V vs Pt) na mistura de reagente de Grignard:[BMP][Tf₂N] 1:1 (v/v) (procedimento similar a Figura 14). (b) espectro EDS da região marcada por **O**. Detector: SEI, tensão de aceleração: 20 kV, distância de trabalho: 10 mm.

Com os resultados apresentados até o momento, pode-se concluir que a redução de Mg^{2+} em [BMP][Tf₂N] é viável, embora a sua dissolução não seja observada, pelo menos com eficiência alta. Duas hipóteses podem explicar a irreversibilidade da deposição/dissolução. Primeiro, a água também é reduzida, no caso em que PhMgCl não é usado, resultando na geração de OH^- , e então na formação e precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície do Mg depositado, causando assim a sua passivação. Segundo, o ânion [Tf₂N] também é reduzido, resultando na formação de sais de Mg^{2+} como $\text{Mg}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ e MgS_2O_4 , o que também pode causar a passivação de Mg. Um processo similar a esse é observado no caso de Li, porém, esta camada formada em Li é permeável ao $\text{Li}^{+103,104}$ e geralmente, filmes formados na superfície de Mg metálico não são permeáveis ao cátion.⁷

3.6. Dissolução de Mg em LI com aditivos.

Finalmente, foi realizado o estudo da eletrodissolução de Mg metálico no LI [BMP][Tf₂N], a partir de duas fontes diferentes de Mg. Foi utilizada uma fita de Mg, lixada e polida dentro da GB, tendo uma área delimitada, e Mg eletrodepositado sobre Pt a partir de PhMgCl (mesmo procedimento da Figura 14).

Além de conhecer a dissolução de Mg no LI, é interessante encontrar um aditivo para que esta dissolução seja maior, garantindo uma maior corrente anódica. Murase *et al.*⁴⁸ sugeriram a utilização de água para este fim. Eles observaram que conforme aumenta-se a concentração de água no LI, maior é a corrente anódica observada em um mesmo potencial.⁴⁸ Entretanto, como a água é um componente indesejável nos LIs, outros aditivos devem ser abordados.

Um composto que é conhecido por ser um bom coordenante de cátions metálicos é o acetilacetona (ACAC), principalmente para coordenar Mg^{2+} .¹⁰⁵ Sua estrutura pode ser vista na Figura 19.

Figura 19. Estrutura do acetilacetona (ACAC).

A Figura 20 mostra as VLs que determinam a JE do LI puro e da mistura com ACAC, partindo de OCP e varrendo em ambos os sentidos. É possível observar que a presença de ACAC diminui consideravelmente a JE da mistura, tanto em potencial positivo como negativo. Mesmo assim, a JE é suficientemente ampla para realizarmos o estudo de dissolução.

Figura 20. VL do LI [BMP][Tf₂N] (linha cheia preta) e da mistura de 100 mmol L⁻¹ de ACAC em [BMP][Tf₂N] (linha tracejada azul) a 10 mV s⁻¹, ET e CT: Pt

No caso da fita de Mg (Figura 21a), a VL começa do OCP em direção de potenciais positivos a 1 mV s^{-1} . É possível observar que a corrente permanece em zero até próximo $0,0 \text{ V vs Pt}$, e então a corrente aumenta, atingindo um pico, tanto no LI puro como na mistura com ACAC. Este resultado sugere uma saturação da superfície do eletrodo por Mg^{2+} , tendo assim uma limitação de transporte de massa. Quando o ACAC está presente, o perfil voltamétrico é diferente, sendo que o pico é deslocado para potenciais menores, devido ao favorecimento termodinâmico da oxidação na presença da espécie coordenante. O pico de corrente apresenta um aumento na ordem de quatro vezes, fato atribuído a solvatação de Mg^{2+} pelo ACAC, removendo assim o excesso desta espécie da superfície do eletrodo, garantindo que a corrente não seja limitada por difusão resultando em correntes mais altas.

Figura 21. VL de uma fita de Mg (a) e Mg eletrodepositado sobre Pt a partir de PhMgCl (b) em $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (linha cheia preta) e mistura de 100 mmol L^{-1} de ACAC no LI (linha tracejada azul) a 1 mV s^{-1} , CE: Pt.

Para garantir que o aumento de corrente não é devido a diferentes áreas obtidas durante o polimento da fita, outra abordagem foi feita. Foram preparados filmes de Mg partindo de PhMgCl , seguindo o mesmo procedimento visto na Figura 14. Nesse caso, pode-se normalizar a corrente de oxidação pela carga usada na deposição de Mg. A dissolução desses filmes podem ser vistos na Figura 21b. Perfis muito similares aos

vistos na Figura 21a podem ser observados, mostrando que o ACAC pode ser promissor para o aumento na taxa de dissolução de Mg em LIs.¹⁰⁶

Ao fim deste capítulo, concluiu-se que a presença de água altera as propriedades dos LIs, como a JE, por isso, iremos abordar de uma forma sistemática o efeito da água em diversas propriedades de LI e mistura com sal de Li^+ para ter uma melhor imagem de como e porque estas modificações ocorrem.

Além disso, também vimos que Mg sofre importante processo de passivação durante sua deposição, por isso entendemos que é importante abordar como os LIs podem levar a passivação e corrosão de outros metais, como Cu, que tem um papel importante na montagem de baterias secundárias.

4. Comportamento Eletroquímico de Cu em Líquidos Iônicos

Metais como Al, Ni e Cu tem grande importância tecnológica e entender o comportamento eletroquímico desses metais é de grande interesse.^{49–51} No caso do Cu, é interessante entender o seu comportamento eletroquímico nesse meio pois ele é usado como coletor de corrente nos ânodos de bateria, e sua dissolução durante a descarga da bateria pode causar mudanças nas propriedades de transporte do LI. Peng *et al.*⁵¹ estudaram o comportamento eletroquímico de Cu em solventes orgânicos e em dois LIs baseados em $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Eles concluíram que produtos da redução do ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ podem formar uma camada protetora no metal. Porém, não realizaram nenhum estudo mais profundo com a corrosão do metal no LI. Tendo isto em mente, decidiu-se realizar um estudo sobre o comportamento eletroquímico de Cu em dois LIs contendo diferentes espécies aniônicas que apresentam diferentes habilidades de coordenação.

Como já mencionado, os LIs apresentam diferentes propriedades quando um de seus componentes é trocado, na Tabela 2 é possível ver as propriedades físico-químicas dos LIs $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ à 25 °C. Devido à baixa habilidade de coordenação do ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$, os LIs baseados neste ânion apresentam densidade e viscosidade menores, e maior condutividade do que os LIs baseados no ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$.³³ Esta propriedade de coordenação baixa garante um sistema iônico com empacotamento menos denso. Como o ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$ tem menor interação com o cátion $[\text{BMP}]$, a mobilidade dos íons é maior do que no LI que contém o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$, resultando em menor viscosidade e maior condutividade iônica. Estes aspectos serão abordados em um capítulo à frente.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos LIs [BMP][Tf₂N] e [BMP][B(CN)₄] à 25 °C e suas temperaturas de decomposição

	ρ / g cm ⁻³	η / mPa s	σ / mS cm ⁻¹	T_d / °C
[BMP][Tf ₂ N] ³⁴	1,38	183	1,2	400
[BMP][B(CN) ₄]	0,979	88,5	3,7	414

4.1. Perfil voltamétrico de Cu em [BMP][Tf₂N] e [BMP][B(CN)₄]

Para garantir uma curva de polarização de estado estacionário, VCs com velocidade de varreduras mais baixas foram realizadas, até que o perfil j/E para o Cu não apresentasse mudança. A Figura 22 apresenta o voltamograma onde este requisito foi atingido, portanto as VCs foram realizadas à 50 $\mu\text{V s}^{-1}$. Primeiro, é possível observar que o voltamograma de Pt no LI [BMP][Tf₂N] não apresenta nenhum processo redox, indicando que não há degradação do LI na janela eletroquímica utilizada. A VC de Cu se iniciou no OCP (-0.19 V vs. Fc/Fc⁺) e a varredura foi realizada no sentido positivo. Não há corrente de oxidação até atingir 0.50 V vs. Fc/Fc⁺. Depois disso, dois picos de oxidação em 0.81 e 0.91 V vs. Fc/Fc⁺ foram observados. A varredura reversa apresenta uma corrente de reativação em 0.86 V vs. Fc/Fc⁺. Esta corrente anódica é mantida até o potencial atingir o OCP, onde ela cai a zero, e então, é possível observar um processo catódico relacionado a um processo de redução de um filme formado durante o processo de oxidação.

Figura 22. VC de Pt (linha preta cheia) e de Cu (linha verde tracejada) no LI [BMP][Tf₂N]. CE de Pt, $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$. i indica o OCP, setas indicam varredura.

Este perfil anódico e a corrente de reativação é uma clara indicação de corrosão por *pitting* na superfície do Cu. O aumento da corrente na varredura reversa ocorre pois a corrosão localizada aumenta a área eletroativa do eletrodo, resultando assim, na corrente de reativação. Depois, a corrente cai a zero pois o potencial não é mais suficiente para oxidar o Cu.

Para estudar como o comportamento eletroquímico do Cu pode variar alterando o LI, foi realizado um experimento similar ao da Figura 22, porém com o LI [BMP][B(CN)₄]. Na Figura 23 apresenta a VC de Pt, que mostra que nenhuma corrente considerável na janela de potencial estudada, portanto, neste caso também não há degradação do LI. A VC do Cu em [BMP][B(CN)₄] apresenta um perfil completamente diferente daquele observado no [BMP][Tf₂N]. Começando a VC do OCP (-0.40 V vs. Fc/Fc⁺) e indo na direção do potencial positivo, a corrente de oxidação começa a aumentar perto de 0.0 V vs. Fc/Fc⁺ e mostra um pico de oxidação em 0.48 V vs. Fc/Fc⁺, seguido por pequenos ombros. A corrente anódica cai a zero próximo de 0.95 V vs. Fc/Fc⁺. A varredura reversa não apresenta nenhuma corrente considerável, sendo apenas observada uma pequena corrente catódica próximo ao limite negativo.

Figura 23. VC de Pt (linha preta cheia) de Cu (linha verde tracejada) no LI [BMP][B(CN)₄]. CE de Pt, $v = 50 \mu\text{V s}^{-1}$. i indica o OCP, setas indicam varredura.

O perfil da VC da Figura 23 claramente indica uma passivação completa do eletrodo de Cu. A formação de um filme que causa a passivação pode ser explicado

considerando a propriedade de coordenação do ânion $[B(CN)_4]$. Já que este apresenta uma baixa habilidade de coordenação, os íons de cobre gerados durante o processo de oxidação não são solvatados pelo ânion, o que resulta na precipitação de algum sal na superfície do eletrodo, causando assim a passivação do metal. Isto será abordado novamente a frente.

É importante notar que o pico de oxidação na VC do Cu no $[BMP][B(CN)_4]$ é aproximadamente três vezes maior que o pico de oxidação na VC no $[BMP][Tf_2N]$. Uma explicação para este fato é a diferença de viscosidade entre os dois LIs. $[BMP][Tf_2N]$ apresenta viscosidade duas vezes maior que $[BMP][B(CN)_4]$, portanto a mobilidade iônica é menor em $[BMP][Tf_2N]$, o que resulta em uma corrente menor, já que esta pode ser limitada pela difusão dos íons cobre deixando a superfície do eletrodo. E $[BMP][B(CN)_4]$, a corrente é maior pois os íons de cobre difundem com maior mobilidade da superfície do eletrodo do que em $[BMP][Tf_2N]$. A corrente atinge um pico quando o LI fica saturado, e então, um sal precipita na superfície, causando a passivação.

4.2. *Análise morfológica*

Para avaliar se as propostas levantadas na análise dos perfis dos voltamogramas são coerentes, foram feitas imagens de MEV da superfície do eletrodo de Cu após cronoamperometria por duas horas nos dois LIs. A Figura 24 mostra essas imagens sendo que (a) é em $[BMP][Tf_2N]$ a 1,0 V vs. Fc/Fc^+ e (b) em $[BMP][B(CN)_4]$ a 1,5 V vs. Fc/Fc^+ . Como a VC já havia indicado, o Cu sofre corrosão localizada em $[BMP][Tf_2N]$. A superfície do metal mostra os *pits* formados durante a oxidação com diâmetros variando de 1 até 10 μm . Por outro lado, é evidente que a superfície de Cu em $[BMP][B(CN)_4]$ não apresenta *pit*. A precipitação do sal na superfície do metal forma um filme que protege o metal de corrosão localizada.

Figura 24. Imagens de MEV do Cu após cronoamperometria por duas horas em [BMP][Tf₂N] em 1,0 V vs. Fc/Fc⁺ (a) e em [BMP][B(CN)₄] em 1,5 V vs. Fc/Fc⁺. Detector: SEI, tensão de aceleração: 20 kV, distância de trabalho: 11 mm.

4.3. *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

Ainda para melhor entender o comportamento de Cu nestes LIs, foram feitos experimentos de EIS.

A técnica de EIS consiste em se aplicar um potencial de interesse e realizar uma perturbação senoidal neste potencial ($E = E_0 \sin(\omega t)$), medindo como resposta a corrente gerada ($i = i_0 \sin(\omega t + \Phi)$). Esta perturbação senoidal pode ter variação em sua frequência (ω) e a corrente medida pode ter um deslocamento de fase (Φ). Após tratamento matemático, a impedância (Z) pode ser apresentada como um número complexo, $Z(\omega) = Z_0 (\cos(\Phi) + j \cdot \sin(\Phi))$ ou $Z = Z' + j \cdot Z''$.

Uma célula eletroquímica pode ser representada por elementos eletrônicos, para facilitar análise da EIS. A Figura 25 mostra o exemplo mais simples desta representação, onde pode ser visto a resistência da solução ($R_{sol.}$) em série com o seguinte arranjo, a capacitância da dupla camada (C_{dc}) em paralelo com a resistência a transferência de carga (R_{tc}) em série com a impedância de Warburg (Z_w), que representa a difusão da espécie eletroativa. As equações para a impedância destes componentes podem ser vistas na Tabela 3.

Figura 25. Representação esquemática de uma célula eletroquímica por elementos elétricos, com resistência da solução ($R_{sol.}$), resistência a transferência de carga (R_{tc}), capacitor da dupla camada (C_{dc}) e impedância de Warburg (Z_w).

Tabela 3. Relação de componentes elétricos e equações utilizadas na análise de EIS.

Componente	i vs E	Z
Resistor	$E = i \cdot R$	$Z = R$
Capacitor	$i = C \cdot dE/dt$	$Z = 1/(j \cdot \omega \cdot C)$

A Figura 26 mostra o experimento de EIS em [BMP][Tf₂N] em dois potências, é importante ressaltar que a EIS só teve início após a corrente atingir o estado estacionário (o mesmo da VC). O primeiro semicírculo em frequências altas (Figura 26b) está relacionado com a C_{dc} e a R_{tc} . Os valores calculados para estes parâmetros são de $8 \mu F \text{ cm}^{-2}$ e $500 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente, que são valores típicos para superfície de metal com acesso livre.¹⁰⁷

Figura 26. EIS de Cu em [BMP][Tf₂N] em 0,80 (○) e 1,0 (□) V vs. Fc/Fc⁺ (a) e região de semicírculo em alta frequência para o mesmo experimento (b).

A 0,80 V vs. Fc/Fc⁺, as partes real e imaginária da impedância apresentam contribuição negativa devido a um evento de pré-passivação, mas para a parte real, a

impedância deve terminar em um valor positivo, como indicado pela inclinação do perfil j/E da VC neste potencial (Figura 22). Esta contribuição negativa deve estar relacionada com o fato do potencial crítico ser estável em um regime de potencial controlado porém instável em regime de corrente controlada.¹⁰⁸ A instabilidade na corrente é gerada pela formação de um filme pré-passivante e não protetor na superfície de Cu.

A formação de um filme pré-passivante e instável na superfície do cobre contribui para a dissolução anódica do metal através das áreas expostas e promove a corrosão localizada, que foi observada na imagem de MEV (Figura 24a). Por outro lado, quando 1,0 V vs. Fc/Fc^+ é aplicado e observa-se a região de baixas frequências no diagrama de impedância, a parte real indica uma resistência negativa com a frequência se aproximando de zero, isto também é indicado pela inclinação negativa do perfil j/E da VC (Figura 22) neste potencial. Este resultado indica uma possível estabilização do filme anódico.¹⁰⁹ Apesar desta estabilização durante a dissolução anódica em potenciais mais altos, este filme se comporta como não protetor, e a dissolução do metal ocorre através deste, como também visto pela reativação da corrente na VC.

Na Figura 27 é apresentado o diagrama de Nyquist para Cu em $[BMP][B(CN)_4]$ em diferentes potenciais. O procedimento para obtenção destes diagramas foi similar ao caso anterior, aguardando a corrente estacionária. Em todos os potenciais estudados é observado um semicírculo em altas frequências que está relacionado com a C_{dc} e a R_{tc} . Os valores para as C_{dc} estão na mesma ordem de grandeza que os observados no LI baseado em $[Tf_2N]$, que podem ser visto na Tabela 4. Os valores para R_{tc} são significativamente superiores para este LI, que também pode ser vistos na Tabela 4.

Figura 27. EIS de Cu em [BMP][B(CN)₄] em 0,00 (□) 0,25 (○), 0,90 (△) e 1,5 (▽) V vs. Fc/Fc⁺.

Tabela 4. Valores de capacitância e resistência a transferência de carga em [BMP][B(CN)₄]

E / V vs. Fc/Fc ⁺	C _{dc} / μF cm ⁻²	R _{tc} / kΩ cm ²
0,0	18	67,5
0,25	10	153
0,90	5,7	282
1,5	2,3	567

Estes valores mais altos para a R_{tc} indicam uma importante limitação na dissolução do metal, apesar da alta corrente anódica observada na VC. No caso de 0,25 V, um segundo semicírculo é observado para baixas frequências, que está relacionado com a formação de um filme anódico protetivo durante a dissolução do metal. A capacitância associada com este filme é de aproximadamente 400 μF cm⁻². Em potenciais mais positivos, o filme anódico se torna mais compacto e homogêneo, a resistência elétrica aumenta significativamente, indicando que o filme se comporta como uma camada passivante dielétrica, como pode ser visto para o diagrama de Nyquist para o potencial de 1,50 V vs. Fc/Fc⁺. Isto promove a passivação total do metal, e conseqüentemente, uma diminuição drástica da corrente anódica, como sugerido pela VC (Figura 23).

4.4. Análise composicional

A Figura 28 mostra os espectros Raman da superfície de Cu após cronoamperometria em diferentes potenciais no LI [BMP][Tf₂N]. É possível observar duas bandas largas centradas em 536 e 635 cm⁻¹ que estão relacionadas ao Cu₂O.^{110,111} Em 0,55 e 0,70 V vs. Fc/Fc⁺ é possível observar apenas estas duas bandas, mostrando que a polarização em baixos potenciais leva principalmente à formação de Cu₂O durante a oxidação de Cu. Por outro lado, em altos potenciais é possível observar bandas adicionais relacionadas ao LI [BMP][Tf₂N] em 715, 748 e 1452 cm⁻¹. Portanto, é formado um filme relacionado ao LI na superfície do metal, porém, não é claro se há formação de sal de Cu[Tf₂N], pois são observadas bandas atribuídas ao cátion e ao ânion.

Figura 28. Espectros Raman da superfície de Cu após cronoamperometria nos potenciais indicados (vs. Fc/Fc⁺) por 2 horas em [BMP][Tf₂N], do LI puro e do sal Cu[Tf₂N]₂.

A formação de óxido de cobre é possível devido a presença de água, até mesmo em baixa concentração (70 ppm). Como [BMP][Tf₂N] utilizado apresenta 5,4 mmol L⁻¹ de água, e o volume utilizando na célula eletroquímica foi de 2 mL, a quantidade de água durante os experimentos foi de 10,8 μmol. Supondo que a oxidação de Cu gera exclusivamente a Cu⁺, é possível calcular a quantidade de Cu₂O formada na reação entre os íons de cobre e água, sendo que a área dos eletrodos foi de 0,70 cm². Se todas as moléculas de água participarem da reação, 1430 μg de Cu₂O seria produzido. Como a densidade do óxido é de 6,0 g cm⁻³,¹¹² a espessura do filme será de 3,4 μm. Se supormos que a oxidação de Cu leva a Cu²⁺ e que todo ele reage com a água presente, 795 μg de CuO seria obtido. Novamente, como a densidade do óxido é de 6,3 g cm⁻³,¹¹² a espessura do filme seria de aproximadamente 1,8 μm. Portanto, até mesmo em concentração baixa, há água suficiente para formar óxido de cobre, que está em acordo com os espectros Raman da Figura 28.

O filme de Cu₂O e o filme formado pelos componentes do LI não como camada passivadora do metal, pois a VC mostra a oxidação de Cu e a reativação. Além disso, os resultados de EIS mostraram a instabilidade deste filme. Os compostos formados durante o processo de oxidação deve apresentar alta solubilidade em [BMP][Tf₂N], já que sais baseados em [Tf₂N] apresentam alta solubilidade em LIs baseados neste mesmo ânion, explicando a formação do filme instável de Cu₂O, a corrosão localizada e a não passivação.

O sal baseado nos componentes do LI formado no começo do processo de oxidação é dissolvido no LI, então, só uma pequena quantidade de sal é precipitado na superfície do metal em altos potenciais, como indicado pela espectroscopia Raman. Na varredura reversa da VC (Figura 22), pode ser observada a redução deste filme, que explica a presença da corrente catódica.

Figura 29 apresenta os espectros Raman de Cu após aplicar 0,0 V e 0,25 V em [BMP][B(CN)₄] em baixa frequência. As mesmas bandas largas relacionadas a Cu₂O vistas após polarização em [BMP][Tf₂N] podem ser observadas em 536 e 635 cm⁻¹ para este LI. Como a concentração de água é similar em ambos os LIs, a presença de Cu₂O pode ser explicada da mesma forma que a sugerida para o [BMP][Tf₂N].

Figura 29. Espectros Raman da superfície de Cu após cronoamperometria nos potenciais indicados (vs. Fc/Fc⁺) por 2 horas em [BMP][B(CN)₄] e do LI puro em baixo número de onda.

Na Figura 30 encontra-se os espectros em alta frequência. No LI puro é possível observar uma banda intensa em 2222 cm⁻¹ relacionada com $\nu(\text{CN})$. Nos espectros da superfície do Cu após aplicar 0,0 e 0,25 V é possível observar duas bandas em 2253 e 2259 cm⁻¹; as quais são vistas no espectro Raman do sal Cu[B(CN)₄], e estão relacionadas a $\nu(\text{CN})$ (A_1/T_2).³³ Neste caso, propõe-se que o sal e o óxido são responsáveis pela passivação do metal, já que considerando a baixa solubilidade de sais neste LI, o sal irá precipitar na superfície do metal, causando a drástica queda da corrente na VC (Figura 23).

Figura 30. Espectros Raman da superfície de Cu após cronoamperometria nos potenciais indicados (vs. Fc/Fc^+) por 2 horas em $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e do LI puro em alto número de onda.

Pode-se concluir então que as propriedades de coordenação dos LIs tem um grande e importante impacto no comportamento eletroquímico de Cu. Em $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$, a boa habilidade de coordenação do ânion faz com que o metal apresente importante processo de corrosão, com *pits* distribuídos sobre a sua superfície. O processo de passivação não ocorre, pois o sal formado durante o processo de oxidação do metal tem alta solubilidade no LI, conforme representado na Figura 31a.

Figura 31. Representação esquemática da oxidação do Cu em $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (a) e em $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$

Por outro lado, em $[\text{BMP}][\text{B}(\text{CN})_4]$, a baixa habilidade de coordenação do ânion faz com que o sal formado durante a oxidação de Cu tenha uma solubilidade muito

baixa no LI, causando assim, a sua precipitação na superfície do metal e então, causando sua passivação, conforme é representado na Figura 31b.

Estes resultados claramente indicam que a escolha apropriada de um LI para ser usado como eletrólito para bateria deve considerar sua capacidade de coordenação e não apenas considerando as propriedades de transporte e os processos redox de materiais de intercalação. O Cu metálico apresenta importantes processos de corrosão quando em contato com o ânion do LI mais utilizado em estudos de bateria ($\text{[Tf}_2\text{N]}$), indicando um problema a ser resolvido para futuras aplicações. Porém, o uso de um ânion com baixa habilidade de coordenação ($\text{[B(CN)}_4\text{]}$) mostra ser uma alternativa interessante, já que é observado a formação de um filme que pode promover a proteção do metal contra futura corrosão.¹¹³

Os dois primeiros capítulos da parte de resultados mostraram que a presença de água tem um papel importante durante alguns processos eletroquímicos quando LI é utilizado, mesmo quando sua quantidade é da ordem de dezenas de ppm. Portanto, o próximo capítulo irá abordar de forma sistemática como a água afeta as propriedades de LI e mistura com Li^+ .

5.A Influência de Água na Estrutura e Propriedades Físico-Químicas de Líquidos Iônicos e suas Misturas com Li^+

Como pôde ser visto no capítulo introdutório, os LIs apresentam características distintas de outros líquidos moleculares em temperatura ambiente. Os LIs apresentam uma estrutura local muito particular. Interação entre cátions e ânions resulta em agregados iônicos intimamente ligados e que podem sofrer grande influência de impurezas como Na^+ , Cl^- , Br^- , solventes orgânicos e água.⁵⁸ Todas estas impurezas podem ser provenientes da síntese destes líquidos.

Um dos grandes problemas destas impurezas é a não reprodutibilidade de resultados de um mesmo LI entre diferentes grupos de pesquisa, como pode ser visto na Tabela 5. Por este motivo, se torna importante realizar um estudo sistemático do efeito da água em LI e em mistura Li^+/LI , que tem importância em dispositivos de armazenamento de energia.

Tabela 5. Diferentes valores de viscosidade encontrados por grupos de pesquisa para o LI [EMI][Tf₂N].

Fonte	η / mPa s em 292 K
Widegren et al. (12590 ppm H ₂ O) ⁵⁶	26
Pringle et al. ¹¹⁴	34
Bonhôte et al. ³⁰	34
Noda et al. ¹¹⁵	38
Widegren et al. (10 ppm H ₂ O) ⁵⁶	39

Para a realização deste estudo foi utilizado o LI [BMMI][Tf₂N], já que este já foi amplamente estudado no grupo,³⁴ além de ter sido feito o estudo de mistura deste LI com sal de Li^+ .⁵⁴ Portanto, realizamos medidas em dois tipos de sistema, no LI [BMMI][Tf₂N] puro e sua mistura com Li^+ ($[\text{Li}]_{0,33}[\text{BMMI}]_{0,67}[\text{Tf}_2\text{N}]$) variando a quantidade de água presente nestes dois.

A Tabela 6 mostra todos os sistemas utilizados neste estudo com as três formas mais comuns de se indicar a concentração de água em LI.

Tabela 6. Relação entre diferentes formas de expressar a quantidade de água em LI em sistemas utilizados neste trabalho.

mistura	[H ₂ O]		
	ppm	mol L ⁻¹	x
[BMMI][Tf ₂ N][H ₂ O] _{0,001}	55,80	0,0040	0,0010
[BMMI][Tf ₂ N][H ₂ O] _{0,05}	1990	0,15	0,023
[BMMI][Tf ₂ N][H ₂ O] _{0,13}	5225	0,40	0,060
[BMMI][Tf ₂ N][H ₂ O] _{0,23}	9335	0,70	0,10
[Li] _{0,33} [BMMI] _{0,67} [Tf ₂ N][H ₂ O] _{0,003}	120	0,010	0,0010
[Li] _{0,33} [BMMI] _{0,67} [Tf ₂ N][H ₂ O] _{0,08}	3773	0,30	0,040
[Li] _{0,33} [BMMI] _{0,67} [Tf ₂ N][H ₂ O] _{0,58}	23273	2,2	0,22
[Li] _{0,33} [BMMI] _{0,67} [Tf ₂ N][H ₂ O] _{1,3}	57280	4,5	0,39

A coluna mistura indica a fórmula unitária, ou seja, todos os números indicados estão normalizados pela quantidade de mol do ânion [Tf₂N]. A coluna ppm indica a quantidade de água em partes por milhão da massa de água por massa total (mg kg⁻¹). A coluna mol L⁻¹ indica a concentração molar de água no sistema e por sua vez, a coluna x indica a fração molar de água no sistema.

A Figura 32 mostra como uma mistura de Li⁺/LI absorve água em um ambiente aberto com agitação mecânica. No início, com aproximadamente 100 minutos de agitação, há uma rápida absorção de água pelo sistema chegando perto de 10000 ppm. Perto de 24 horas há uma absorção de quase 60000 ppm de água, o correspondente a uma fração molar de água de 0,40.

Figura 32. Quantidade de água absorvida para uma mistura de [Li]_{0,33}[BMMI]_{0,67}[Tf₂N] com agitação aberta ao ambiente.

O primeiro ponto para se notar é a mudança na capacidade de absorção de água que o LI sofre ao adicionar Li⁺. O LI [BMMI][Tf₂N] é hidrofóbico, porém apresenta uma

certa capacidade de absorver água, podendo chegar a 20000 ppm, sendo que após isto é observado separação de fases. Já a sua mistura com Li^+ apresenta uma maior solubilidade de água, chegando superar 150000 ppm sem apresentar separação de fase. Este efeito do Li^+ será abordado no decorrer do capítulo.

5.1. Janela Eletroquímica

A Tabela 7 mostra o efeito da água na janela eletroquímica. Primeiro, é importante notar que a adição de Li^+ estabiliza o LI e resulta em uma JE mais ampla, principalmente no limite catódico. Isto pode estar relacionado com a mudança na estrutura do líquido, levando à necessidade de uma maior diferença de potencial negativa para realizar a reação de redução. Este fato já foi notado em outros trabalhos com Li^+ e LIs baseados em cátions de imidazólio e ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{BF}_4]$.^{73,96–98} Até mesmo em mistura Li^+/LI com maior concentração de água, a janela eletroquímica é mais ampla do que no LI puro.

Tabela 7. Variação da Janela Eletroquímica com a adição de água em LI puro e mistura de Li^+ .

LI puro – $[\text{H}_2\text{O}] / \text{mol L}^{-1}$	Janela Eletroquímica / V
0,004	3,3
0,25	2,0
0,70	1,6
Mistura de Li^+ – $[\text{H}_2\text{O}] / \text{mol L}^{-1}$	Janela Eletroquímica / V
0,01	4,0
0,25	3,1
0,4	2,4
6,5	1,6

A janela eletroquímica diminui com o aumento na concentração de água em ambos os casos, como esperado e já reportado.¹¹⁶ Os dois atingem a mesma janela eletroquímica (1,6 V) quando o LI puro contém 0,7 mol L^{-1} de água e a mistura com Li^+ contém 6,5 mol L^{-1} de água.

5.2. Densidade

A Figura 33a apresenta as densidades medidas para todos os sistemas estudados. Como já reportado,⁵⁴ a adição de sal de Li^+ aumenta a densidade do sistema, comparando com LI puro, devido à formação de agregados mais rígidos, que diminui o volume total do sistema. O incremento de água diminui a densidade de ambos os sistemas, LI puro e mistura com Li^+ , já que a água apresenta uma menor densidade do que ambos. Em 25 °C, há uma diminuição de 0,5% entre as amostras de LI puro mais seca e mais úmida. Para a mistura com Li^+ , na mesma temperatura, há um decaimento significativo para maiores concentrações de água, e este valor é de 6,7% entre as amostras mais seca e mais úmida. Os valores de densidade para mistura com Li^+ e adição de água é maior do que os valores para o LI puro e se torna igual somente quando é atingido 9,9 mol L⁻¹ de água, mostrando claramente que, até com uma grande quantidade de água na mistura Li^+/LI , os agregados formados entre Li^+ e $[\text{Tf}_2\text{N}]$ não são completamente quebrados pelas moléculas de água.

Figura 33. (a) Densidade em diferentes concentrações de água em função da temperatura para LI puro (■ 0,004, ● 0,15, ▲ 0,40, ▼ 0,70 mol L⁻¹ de água) e mistura com Li^+ (□ 0,01, ○ 0,30, △ 2,2, ▽ 4,7, ◁ 7,2, ▷ 9,9 mol L⁻¹ de água). (b) Densidade do LI puro (●) e para mistura com Li^+ (□) em função da concentração de água em 298 K. Linhas cheias representam densidades calculadas através da equação 2.

A Figura 33b mostra a variação da densidade experimental e da densidade teórica em função da quantidade de água a 298 K. A densidade teórica foi calculada considerando o volume de cada íon, como proposto por Ye e Shreeve:¹¹⁷

$$\rho = \frac{W}{0,6022 V} \quad (2)$$

onde W é a massa molar e V é o volume proposto para cada espécie presente na mistura. Assumindo que o volume de [BMMI] é 266 Å³, [Tf₂N] é 248 Å³, Li⁺ é 1,99 Å³,^{54,117} e H₂O é 29,7 Å³ (consideração direta da densidade da água) e que as fórmulas unitárias são [BMMI][Tf₂N].(H₂O)_y e [Li]_{0.33}[BMMI]_{0.67}[Tf₂N].(H₂O)_x, foi possível observar que a densidade calculada (linhas na Figura 33b) sempre apresenta um valor menor do que a densidade experimental (pontos na Figura 33b). Isto acontece, pois a densidade calculada considera o volume teórico de cada espécie, e isto não considera a interação entre os íons.¹¹⁷ Estas interações são fortes, resultando em um volume real menor do que o previsto. Como discutido acima, as moléculas de água interagem com o LI puro e com a mistura Li⁺/LI, resultando em perfil de $\rho(x_{\text{água}})$ diferente. No caso do LI puro, não é possível atingir uma concentração de água maior já que [BMMI][Tf₂N] é um LI hidrofóbico. Para ambos os sistemas, a diferença entre a densidade prevista e a densidade experimental é menor com o aumento na concentração de água, sugerindo que a água diminui as interações entre os íons. É importante ressaltar que as densidades atingidas no pré-equilíbrio das simulações por DM apresentam um comportamento similar e o perfil de $\rho(x_{\text{água}})$ é parecido com a densidade experimental, já que essas interações entre os íons são consideradas – esses valores podem ser observados no Anexo A. Além disto, por esta figura, é possível ver como a capacidade de absorver água aumenta com a presença de Li⁺. Portanto, a adição de água na mistura Li⁺/LI e no LI puro é similar à uma dissolução.

As moléculas de água passam a ter um papel importante nas propriedades de transporte, como será visto.

5.3. *Viscosidade e Condutividade*

Figura 34a mostra o gráfico de Arrhenius para a viscosidade para cada concentração de água tanto para o LI puro quanto para a mistura Li^+/LI . Os valores de viscosidade apresentam uma diminuição com o aumento de temperatura. A viscosidade também diminui com o aumento na quantidade de água. Duas hipóteses são sugeridas: (a) a água é solvente menos viscoso do que estas misturas, então a sua adição diminui a viscosidade; ou (b) como sugerido pelas medidas de densidade, as moléculas de água diminuem a interação entre íons, e esta interação menor resulta em agregados iônicos menos rígidos do que no sistema seco, resultando assim em uma mistura menos viscosa. Quando a mistura com Li^+ contém $2,2 \text{ mol L}^{-1}$ de água, sua viscosidade é 20% maior do que o LI puro seco, e, quando a mistura com Li^+ contém $4,7 \text{ mol L}^{-1}$ de água, sua viscosidade é menor do que LI puro seco.

Figura 34. Gráfico de Arrhenius para **(a)** viscosidade e **(b)** condutividade iônica para LI puro (■ 0,004, ● 0,15, ▲ 0,40, ▼ 0,70 mol L⁻¹ de água) e para mistura com Li⁺ (□ 0,01, ○ 0,30, △ 2,2, ▽ 4,7 mol L⁻¹ de água). Linhas cheias (LI puro) e linhas tracejadas (mistura com Li⁺) são os melhores ajustes para o modelo de VTF, respectivamente.

As linhas na Figura 34a representam o melhor ajuste pela equação de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) para a viscosidade:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (3)$$

onde A , B e T_0 são parâmetros ajustáveis. A temperatura de Vogel T_0 é aquela que a viscosidade tende ao infinito.¹¹⁸ T_0 não muda para o LI puro com a adição de água, permanecendo em aproximadamente 172 K para todas as concentrações de água estudadas, porém, para a mistura Li⁺/LI, T_0 diminui de 178 K para 168 K nas concentrações de água estudadas, mostrando que a viscosidade tende ao infinito em temperatura mais baixa quando água é adicionada na mistura Li⁺/LI.

A relação B/T_0 está relacionada com a fragilidade do líquido, indicando como as propriedades de transporte dependem da temperatura: os coeficientes de transporte

de líquidos fortes sofrem menores modificações drásticas com a mudança da temperatura, enquanto que líquidos frágeis mostram grandes modificações nestas propriedades com a mudança da temperatura.¹¹⁸ Esta classificação forte/frágil é normalmente utilizada próximo da temperatura de transição vítrea, porém, aqui iremos considerar a fragilidade destes sistemas apenas na faixa de temperatura estudada, já que modificações no perfil da curva $\eta(T)$ em temperaturas mais baixas devem ser consideradas.¹¹⁹

A adição de água no LI puro não tem efeito na fragilidade do LI, permanecendo em $B/T_0 \sim 4,5$ para todas as concentrações de água; em contraste, a mistura Li^+/LI apresenta um decaimento na fragilidade com a adição de água indo de $B/T_0 \sim 6,0$ na mistura seca para $B/T_0 \sim 4,5$ em misturas úmidas. Portanto, as propriedades de transporte devem variar mais na mistura Li^+/LI com maior umidade do que naquela seca. Novamente, a variação de fragilidade para a mistura Li^+/LI sugere que a água tem um papel mais importante na estrutura desta mistura do que no LI puro.

Figura 34b mostra o gráfico de Arrhenius para condutividade iônica para cada concentração de água do LI puro e para a mistura com Li^+ . A condutividade iônica aumenta com a adição de água como esperado, já que a viscosidade apresentou diminuição, e a condutividade iônica é inversamente proporcional a viscosidade. É importante notar que, como no caso da viscosidade, a adição de $2,2 \text{ mol L}^{-1}$ de água faz com que a condutividade iônica da mistura Li^+/LI diminua em 19% do valor do LI puro seco. Este resultado mostra uma boa concordância entre os experimentos de viscosidade e condutividade iônica, já que a viscosidade da mistura Li^+/LI é 20% maior do que o LI puro seco em 25°C .

A Figura 35 mostra o gráfico de Walden para o LI puro (Figura 35a) e para a mistura com Li^+ (Figura 35b). Este formato de gráfico é uma forma efetiva de analisar

a relação entre a condutividade iônica molar (Λ / S cm² mol⁻¹), que foi calculada considerando todos os íons presentes na mistura, e a fluidez (η^{-1} / mPa⁻¹ s⁻¹). De acordo com a regra de Walden, o produto da condutividade iônica molar e a viscosidade deve ser constante para eletrólitos aquosos fortes,¹²⁰ e esta regra é seguida para baixas concentrações de água para ambos os sistemas, onde a relação é linear. Em sistemas com maiores concentrações de água, a linearidade só foi observada em baixa fluidez (baixa temperatura), sendo perdida em fluidez mais alta. Então, a condutividade iônica molar é menor do que o esperado neste ponto, já que a fluidez está aumentando e o transporte de massa e carga deveria ser facilitada. Estes resultados sugerem uma modificação na natureza físico-química dos agregados entre os íons, principalmente na mistura com Li⁺, onde este desvio é mais proeminente.

Figura 35. Relação entre condutividade iônica molar e fluidez para **(a)** LiI puro (■ 0,004, ● 0,15, ▲ 0,40, ▼ 0,70 mol L⁻¹ de água) e para **(b)** mistura com Li⁺ (□ 0,01, ○ 0,30, △ 2,2, ▽ 4,7 mol L⁻¹ de água). Linhas cheias **(a)** e linhas tracejadas **(b)** representam a linearidade em baixa fluidez.

5.4. Espectroscopia Raman

Uma forma efetiva de analisar mudanças ao redor do ânion [Tf₂N] é por espectroscopia Raman, já que o espectro Raman de Lis baseados neste ânion tem sido estudados extensamente.^{54,76} Figura 36a apresenta os espectros Raman na região de 730 a 760 cm⁻¹, a qual apresenta uma banda intensa em 740 cm⁻¹ relacionada com a expansão e contração de todo o ânion [Tf₂N].⁷⁶ Com a adição de

sal de Li^+ esta banda diminui e uma nova banda é formada em 747 cm^{-1} . A intensidade destas duas bandas depende da concentração de Li^+ , e a relação entre a integral desta nova banda em 747 cm^{-1} e a integral de toda a região de 730 a 760 cm^{-1} ($A_{747}/(A_{740}+A_{747})$) é proporcional à quantidade de Li^+ adicionada. A divisão desta banda é devido a formação de dois tipos de agregados: o agregado fraco está relacionado com o ânion no LI puro e o agregado forte está relacionado com o ânion na esfera de coordenação do Li^+ na mistura, como discutido previamente por Lassègues *et al.*,⁷⁶ Umebayashi *et al.*^{75,77,121,122} e Monteiro *et al.*⁵⁴ Enquanto a adição de água no LI puro não tem nenhum efeito nesta banda, o mesmo não pode ser dito para a mistura com Li^+ . O efeito da adição de água na mistura Li^+/LI é parecido com o efeito da adição de sal de Li^+ no LI, há uma mudança na intensidade relativa de ambas as bandas. Porém, neste caso, há uma diminuição na intensidade da banda em 747 cm^{-1} , e um aumento na intensidade da banda em 742 cm^{-1} , indicando um aumento na quantidade de agregados fracos. Entretanto, a banda relacionada com os agregados fracos está agora deslocada para 742 cm^{-1} (no caso do LI puro, a banda é localizada em 740 cm^{-1}), indicando um diferente tipo de agregado quando a água está presente. Outra observação importante que indica a formação de agregados diferentes é o fato da condutividade iônica da mistura de Li^+/LI com $2,2\text{ mol L}^{-1}$ de água ainda é menor do que para o LI puro, como já mostrado.

Figura 36. (a) Espectros Raman do LI puro (—■— 0,004, —●— 0,02, —▲— 0,03, —▼— 0,04, —◀— 0,3 mol L⁻¹ de água) e da mistura com Li⁺ (—□— 0,05, —○— 0,30, —△— 0,40, —▽— 1,4, —◁— 2,3, —▷— 5,0 mol L⁻¹ de água) na região de 730 até 760 cm⁻¹ normalizados pela área total. **(b)** fração de agregados fracos em função da relação molar de água e Li⁺. Linha vermelha é um guia visual.

Considerando a similaridade do perfil das bandas relacionadas com os agregados fortes e fracos e assumindo que o a seção de choque de espalhamento de ambas as espécies é similar, é possível estimar a quantidade destas espécies em função da relação da fração molar água/Li⁺ ajustando duas componentes com perfil gaussiano. Figura 36b mostra que a fração de agregados fracos aumenta com o aumento da relação da fração molar água/Li⁺, partindo de aproximadamente 0,4 no sistema mais seco, chegando a aproximadamente 0,9 no sistema mais úmido. As moléculas de água substituem os ânions [Tf₂N] na esfera de coordenação do Li⁺, diminuindo a população de agregados fortes. Isto quer dizer que a presença de água reduz a interação Li⁺ - [Tf₂N], fazendo que os agregados fortes fiquem parecidos com os fracos. É importante ressaltar que as proporções Li⁺/ânion, Li⁺/cátion e cátion/ânion são mantidas constantes.

A Figura 37 mostra os espectros Raman obtidos a 293 e 345 K para o LI puro e para a mistura com Li⁺ para sistemas secos e úmidos para avaliar se há diferença nos agregados em temperatura mais alta, já que isto poderia explicar o menor aumento da condutividade iônica molar do que esperado em fluidez mais alta. Porém, a

temperatura não tem efeito na população de agregados já que os espectros são muito similares, então a diferença entre as frações de agregados fracos é insignificante. Vale ressaltar que os ajustes também foram realizados para o LI puro considerando agregados fracos e fortes para comparação entre os dois sistemas. Não há nenhuma evidência de formação de novos agregados em diferentes temperaturas, e portanto, o menor aumento do que esperado da condutividade iônica molar não está relacionado com a formação de novos agregados.

Figura 37. Espectros Raman do (a) LI puro (■ 0,004 e ● 0,70 mol L⁻¹ de água) e (b) da mistura com Li⁺ (■ 0,01, ● 6,25 mol L⁻¹ de água) em 298 K (símbolos pretos e linhas cheias) e 345 K (símbolos vermelhos e linhas tracejadas), na região de 730 até 760 cm⁻¹ normalizados pela área total.

A relação de Stoke-Einsten mostra que a condutividade iônica está relacionada com a viscosidade e o raio efetivo do carregador de carga, $D \propto (\eta \cdot r_{ef})^{-1}$, onde D , η , e r_{ef} são, respectivamente, a difusão, a viscosidade e a o raio efetivo, e a viscosidade é o inverso da fluidez, a única explicação para o menor aumento da condutividade iônica molar do que o esperado deve ser a mudança no raio efetivo. Os agregados iônicos (carregadores de carga) apresentam um tamanho maior em temperatura mais alta, mantendo a população dos ânions [Tf₂N] nos clusters, como sugerido pelos espectros Raman. Quanto maior o tamanho do carregador de carga, menor será a difusão, resultando assim em uma menor condutividade iônica molar.

5.5. Estrutura local e Dinâmica Molecular

A estrutura de curto alcance do líquido foi avaliada por simulação de DM. O equilíbrio de estrutura local foi avaliada pela função de distribuição radial (*rdf* – *radial distribution function*) entre o centro de massa das moléculas, $g_{\alpha\beta}(r)$.

A *rdf* é uma forma eficiente de se analisar a estrutura local do líquido, e a Figura 38 exemplifica como uma *rdf* deve ser lida. Considerando uma espécie no centro, a *rdf* irá dizer qual a probabilidade de se encontrar uma segunda espécie (que pode ser do mesmo tipo ou diferente) em uma determinada distância.

Figura 38. Esquema de representação de uma *rdf*.

Além disto, é possível calcular o número de vizinhos (n) através da *rdf* através da seguinte equação:

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

onde ρ é a densidade da espécie (número de íons $\text{\AA}^{-3}$) em estudo, e não a densidade do líquido. Neste trabalho, a integral da $g(r)$ foi calculada até o primeiro mínimo após o pico em questão, considerando assim uma camada de solvatação, em alguns casos dois picos são considerados, porém, estes casos especiais estarão explícitos na discussão.

A Figura 39 mostra a $g_{\alpha\beta}(r)$ para (a) [BMMI]-[BMMI], (b) [Tf₂N]-[Tf₂N] e (c) [BMMI]-[Tf₂N] para o LI puro com três concentrações de água: seco⁵⁴, e fração molar de água de 0,07 e 0,10.

Figura 39. Função de distribuição radial para o centro de massa de (a) [BMMI], (b) [Tf₂N], e o termo cruzado de (c) [BMMI]-[Tf₂N] calculado pela simulação de DM do LI puro variando a fração molar (■) 0⁵⁴, (●) 0,07 e (▲) 0,10.

As oscilações fora de fase entre as rdfs de [BMMI]-[BMMI] (Figura 39a) e [Tf₂N]-[Tf₂N] (Figura 39b) e a rdf de [BMMI]-[Tf₂N] (Figura 39c) é devido ao empacotamento de carga de forma ordenada na estrutura do LI. Até mesmo quando água é adicionada na caixa de simulação, estas oscilações fora de fase são mantidas, indicando que as moléculas de água não mudam o arranjo ordenado na estrutura do líquido.

O principal efeito da adição de água pode ser observada na rdf de [BMMI]-[BMMI] (Figura 39a), em que há uma diminuição significativa na intensidade dos dois primeiros picos, em aproximadamente 6,0 e 8,5 Å. O primeiro pico parece ser um ombro da esfera de coordenação, além disso, há um pequeno deslocamento no primeiro pico para r menor e no segundo pico para r maior, mostrando assim uma coordenação mais solta, ou indefinida, nos sistemas mais úmidos.

O primeiro pico apresenta uma diminuição no número de vizinhos (4,3, 2,0 e 1,8) com o aumento na concentração de água, mas este tem um perfil mais definido quando água é adicionada. O segundo pico apresenta um aumento no número de vizinhos com a adição de água (12,4, 16,5 e 18,8). Estes dados voltarão a ser discutidos em seguida.

As rdfs relacionando [Tf₂N]-[Tf₂N] (Figura 39b) não mostram uma mudança significativa com a adição de água, apesar de ter uma ligeira diminuição em sua intensidade, mantendo o mesmo perfil, isto também será discutido em seguida. Estes resultados estão de acordo com as conclusões feitas a partir dos espectros Raman (veja Figura 36a), onde a adição de água não tem efeito na banda (740 cm⁻¹) relacionada com o ânion.

As rdfs de termos cruzados, entre cátion e ânion (Figura 39c) apresentam perfil similar nas três concentrações de água estudadas, porém, o sistema mais seco apresenta um mínimo mais profundo perto de 10 Å do que os sistemas úmidos, e isto está relacionado com a organização das esferas de coordenação, a primeira e segunda esferas apresentam uma melhor organização no caso sem água, assim como indicado pela Figura 39a. A adição de água quebra a estrutura de agregados cátion-ânion, formando assim pares iônicos menos organizados do que no caso seco. A presença de água entre as esferas de coordenação cátion-ânion leva a uma

organização mais solta entre os íons, impactando as rdfs cátion-cátion e ânion-ânion. Nas rdfs cátion-cátion, a diminuição no número de vizinhos leva a um aumento na importância dos segundos vizinhos, e esta esfera de coordenação está mais espalhada em r maiores do que no sistema seco. Isto explica o fato do segundo número de vizinhos ter aumentado em aproximadamente 4 cátions com a adição de água (de seco para 0,07 fração molar de água) e mais 2,5 cátions na segunda adição de água (de 0,07 para 0,10 fração molar de água). Então, o segundo número de vizinhos aumenta em 6,5 cátions e o primeiro diminui em 2,5, levando a uma esfera de coordenação de 4 cátion do seco para 0,10 em fração molar de água, devido a coordenação mais solta. No caso das rdfs ânion-ânion, há uma pequena diminuição na população de vizinhos devido a presença de água, mas a ordem das cargas é mantida com esta adição, como já discutido.

A Figura 40 apresenta as rdfs para o centro de massa de [BMMI]-[BMMI], [Tf₂N]-[Tf₂N], [BMMI]-[Tf₂N] e [Tf₂N]-[Li] para a mistura Li⁺/Li com três concentrações de água, seco, 0,14 e 0,40 em fração molar de água.

Figura 40. Função de distribuição radial para o centro de massa de **(a)** [BMMI], **(b)** [Tf₂N], e o termo cruzado de **(c)** [BMMI]-[Tf₂N] e **(d)** Li⁺-[Tf₂N] calculado pela simulação de DM da mistura com Li⁺ variando a fração molar de água (□) 0, (○) 0,14 and (△) 0,40.

A rdf [BMMI]-[BMMI] (Figura 40a) mostra uma pequena mudança em seu perfil com a adição de água na mistura Li⁺/LI. O primeiro pico observado no caso do LI puro (ombro da esfera de coordenação) (Figura 39a) não está presente na mistura com Li⁺,

devido aos novos agregados formados quando o cátion metálico está presente. Como os agregados formados são mais rígidos, a compactação do líquido aumenta, então, o ombro na esfera de coordenação perde importância. No caso do LI puro, a adição de água resulta em um primeiro pico melhor definido, e na mistura com Li^+ , a adição de água resulta em um aparecimento de um ombro em r menor, levando a um perfil similar com o caso do LI puro.

As rdfs $[\text{Tf}_2\text{N}]-[\text{Tf}_2\text{N}]$ mostram uma grande modificação quando Li^+ está presente, devido a formação dos agregados rígidos entre o cátion metálico e o ânion, como já reportado por Monteiro *et al.*⁵⁴ (veja Figura 39b e Figura 40b). Estes agregados são os mais afetados pela adição de água (Figura 40b), e quando a mistura Li^+/LI tem 0,40 em fração molar de água, o perfil $g_{[\text{Tf}_2\text{N}]-[\text{Tf}_2\text{N}]}(r)$ atinge exatamente o mesmo perfil que o LI puro apresenta. A concentração de água intermediária apresenta um perfil de transição entre as duas estruturas, o que também é observado nos espectros Raman da Figura 36a.

As rdfs do termo cruzado entre $[\text{BMMI}]-[\text{Tf}_2\text{N}]$ (Figura 40c) apresentam um perfil similar àquele visto no caso do LI puro. Quando mais água é adicionada na mistura com Li^+ , o primeiro pico atinge aproximadamente 1,9 contra 2,3 no caso do LI puro. Esta mudança é esperada, já que os cátions Li^+ estão solvatados pelas moléculas de água e a estrutura da mistura se torna similar a estrutura do LI puro.

As rdfs do termo cruzado entre $[\text{Tf}_2\text{N}]-\text{Li}^+$ (Figura 40d) apresentam uma redução drástica na intensidade do sistema seco para o sistema com fração molar de água de 0,40 e o primeiro pico é deslocado para maiores r . Ainda, o número de vizinhos apresenta uma pequena diminuição de 1,2 para 0,9 com a primeira adição de água, enquanto a segunda adição de água gera um aumento no número de vizinhos para 7,5, como pode ser calculado do pico espalhado causado pela compactação solta da

esfera de coordenação. Estes 7,5 ânions estão espalhados em volta do Li^+ hidratado, como uma segunda esfera de coordenação.

Figura 41a mostra as rdfs para o termo cruzado [BMMI]- H_2O para o LI puro e para a mistura com Li^+ , e pode ser visto que não há alteração no perfil quando água é adicionada, mas, a presença de Li^+ produz um impacto importante nesta rdf, deslocando o primeiro pico para r maior. Isto ocorre porque as moléculas de água interagem preferencialmente com Li^+ e, neste sentido, a distância entre [BMMI] e água aumenta. A Figura 42 mostra exatamente este efeito, o perfil da rdf [BMMI]- Li^+ é muito similar ao perfil da rdf [BMMI]- H_2O nas duas concentrações de água estudadas.

Figura 41. Função de distribuição radia para o termo cruzado entre o centro de massa de íons-H₂O para (a) [BMMI], (b) [Tf₂N] and (c) Li⁺ para o LI puro (linha cheia) com fração molar de água de (●) 0,07 e (▲) 0,10 e para a mistura com Li⁺ (linha tracejada) com fração molar de água de (○) 0,14 e (△) 0,40 calculado por simulação de DM. Inserida: região do primeiro pico na função de distribuição radial para Li⁺-H₂O.

Figura 42. Função de distribuição radial para o centro de massa de [BMMI]-Li⁺ (linha preta cheia) e [BMMI]-H₂O (linha vermelha tracejada) calculada por simulação por DM para mistura com Li⁺ com fração molar de água de **(a)** 0,14 e **(b)** 0,40.

Figura 41b mostra as rdfs para o termo cruzado entre [Tf₂N]-H₂O para o LI puro e a mistura com Li⁺. As rdfs para o LI puro apresentam o mesmo perfil para ambas as concentrações de água, mostrando um pico muito bem definido na primeira camada de solvatação na mesma região vista para o termo cruzado entre [BMMI]-H₂O. Isto sugere que as moléculas de água não interagem preferencialmente com nenhum íon no LI puro e o número de vizinhos entre íons e água confirma esta observação, já que são praticamente iguais (0,5 para a fração molar de água de 0,07 e 0,7 para a fração molar de água de 0,10). Então, no LI puro, as moléculas de água interagem preferencialmente entre elas mesmas. A Figura 43 mostra as rdfs para H₂O-H₂O, onde o primeiro pico se apresenta em r menor do que para as rdfs íons-H₂O, mostrando que as moléculas de água se agregam. Ainda na Figura 41b, as misturas com Li⁺ apresentam diferentes perfis para as rdfs [Tf₂N]-H₂O com o aumento de água. Com fração molar de água de 0,14, um pico único é observado, enquanto para fração molar

de água de 0,40 é obtido o mesmo perfil que o LI puro (dois picos na primeira camada de solvatação). Isto ocorre porque em baixa concentração de água, o ânion ainda tem um papel importante na coordenação de Li^+ , conseqüentemente, ficando mais próximos das moléculas de água. Por outro lado, em concentração de água elevada, o ânion perde importância na coordenação do Li^+ , já que a água irá coordenar o cátion metálico. É importante ressaltar que a alta intensidade nas rdfs para $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (Figura 43) está relacionada com alta densidade destes sistemas, e a água irá se agregar dentro do sistema iônico empacotado.

Figura 43. Função de distribuição radial para o centro de massa de H_2O para LI puro (a) com fração molar de água de 0,07 (linha cheia vermelha) e 0,10 (linha tracejada azul) e para mistura com Li^+ (b) com fração molar de água de 0,14 (linha cheia vermelha) 0,40 (linha tracejada azul) calculado por simulação de DM.

A Figura 41c apresenta as rdfs para o termo cruzado entre $\text{Li}^+-\text{H}_2\text{O}$ para as duas concentrações de água. Um pico muito bem definido aparece em 1,835 e 1,875 Å com número de vizinhos de 1,0 e 3,8 para a baixa e a alta concentração de água, respectivamente. Isto ocorre porque com um número menor de moléculas de água, a

interação entre Li^+ e H_2O será mais forte, garantindo assim que estas moléculas fiquem mais próximas umas das outras. Após 3,0 Å, picos secundários podem ser observados nos dois casos e eles são mais intensos para a menor concentração de água, devido a mudança de densidade de cada sistema. Em baixa concentração de água, os agregados ainda apresentam uma certa rigidez devido a interação entre Li^+ e $[\text{Tf}_2\text{N}]$ e a densidade do sistema é maior. Então, os agregados água – cátion metálico – ânion são firmes, resultado em uma segunda camada de solvatação. Em alta concentração de água, a densidade é menor devido a formação de agregados menos firmes, então há a perda da segunda camada de solvatação.

De forma geral, a quantidade de água que um LI hidrofóbico, ou a sua mistura com Li^+ , podem absorver quando abertos ao ambiente já é suficiente para modificar suas propriedades de transporte e a estrutura local do sistema. A presença de Li^+ leva a um grande aumento na capacidade do líquido de absorver água. No LI puro, a água irá formar agregado que irá ter algum impacto na estrutura local do líquido, já na mistura Li^+/LI , a água quebra os agregados entre Li^+ e ânions, modificando de forma significativa o número de vizinhos do ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Propriedades de transporte como viscosidade e condutividade iônica também são alteradas, assim como há uma considerável diminuição da estabilidade eletroquímica dos líquidos. Estas observações devem ser levadas em consideração no estudo de LI como eletrólitos.⁹⁸

Foi visto neste capítulo que a simulação por DM é uma forma eficaz de avaliar mudanças na estrutura local de líquidos, portanto, iremos abordar no próximo capítulo a estrutura local de um LI baseado no ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$ e sua mistura com Li^+ , já que este ânion já mostrou ter propriedades interessantes.

6. Estrutura Local de Líquido Iônico Baseado no Ânion $[B(CN)_4]$ e sua Mistura com Li^+

Como foi mencionado no começo do capítulo sobre corrosão de Cu, iremos abordar os aspectos da estrutura local de um LI baseado no ânion $[B(CN)_4]$, já que LIs baseados neste ânion apresentam propriedades de transporte interessantes quando comparado ao ânion $[Tf_2N]$ como pode ser visto na Tabela 2.

Apesar do LI $[BMMI][B(CN)_4]$ ser sólido à temperatura ambiente, esta parece ser uma escolha interessante para realizar este estudo, já que LI $[BMMI][Tf_2N]$ e sua mistura com Li^+ já veem sendo estudados em nosso grupo.^{54,98} O ponto de fusão do LI $[BMMI][B(CN)_4]$ é 63 °C (336 K), e como as simulações são realizadas à 400 K, para garantir maior mobilidade dos íons, portanto, este alto ponto de fusão não é um problema.

Com o interesse em se utilizar LIs com melhores propriedades de transporte está estritamente relacionado com a utilização em baterias secundárias, é importante estudar a mistura destes líquidos com sais de Li^+ , portanto, além da simulação do $[BMMI][B(CN)_4]$ puro, sua mistura com Li^+ , na concentração de 0,1 mol L⁻¹ também será abordada.

A concentração de 0,1 mol L⁻¹ de Li^+ leva a fórmula unitária de $[Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[B(CN)_4]$. Como o $[B(CN)_4]$ tem baixa capacidade de coordenação, a quantidade de Li^+ que ficará dissolvida é muito mais baixa que nas misturas com LIs baseados em $[Tf_2N]$. É importante manter os estudos por simulação de DM nesta concentração para que, no futuro, seja realizado a comparação com resultados experimentais.

Só que isto leva a uma peculiaridade na simulação desse sistema, enquanto o LI puro pode ser simulado com 150 pares de íons, a mistura deve apresentar um número maior de íons, já que é preciso um número aceitável de Li^+ para uma estatística adequada. Sendo assim, é necessária a utilização de uma caixa contendo ao menos 20 Li^+ , isto nos leva a 730 [BMMI] e 750 $[\text{B}(\text{CN})_4]$. O volume de uma caixa desta mistura tem aproximadamente $363.537 \text{ \AA}^3$. Para evitar a simulação de uma caixa com cada lado de $71,4 \text{ \AA}$, e assim, levando a um raio de corte grande e elevando o custo computacional, foi utilizada uma caixa retangular, com dois lados de $44,6 \text{ \AA}$ e um lado com $182,4 \text{ \AA}$. Veja os números na Tabela 8.

Tabela 8. Número de íons simulados em cada sistema. Densidade atingida durante pré-equilíbrio.

	n° Li^+	n° [BMMI]	n° $[\text{B}(\text{CN})_4]$	$\rho_{\text{eq}} / \text{g cm}^{-3}$
[BMMI][$\text{B}(\text{CN})_4$]	0	150	150	0,9051
$[\text{Li}]_{0,027}[\text{BMMI}]_{0,973}[\text{B}(\text{CN})_4]$	20	730	750	0,9052

A Figura 44a mostra as rdfs de [BMMI]-[BMMI], $[\text{B}(\text{CN})_4]$ - $[\text{B}(\text{CN})_4]$ e o termo cruzado entre eles para o LI puro. A primeira vista, é possível notar uma grande diferença comparando este resultado com as rdfs de outros LIs, como o [BMMI][Tf_2N] (veja Figura 39). Normalmente, é observado uma oscilação fora de fase entre o termo cruzado e as outras rdfs, que se deve ao fato da organização de cargas, pois, apesar de ser líquido, há uma certa organização de cargas positivas – cargas negativas. Quando o ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$ é utilizado, esta organização parece ser quebrada.

Figura 44. Função de distribuição radial para o centro de massa de [BMMI] (■ e □), [B(CN)₄] (● e ○) e o termo cruzado (▲ e △) calculado pela simulação de DM do LI puro (a) e para a mistura [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[B(CN)₄] (b).

A rdf [BMMI]-[BMMI] apresenta o primeiro pico por volta de 8,2 Å, calculando o número de vizinhos, é obtido que aproximadamente 1,85 cátions fazem parte desta primeira camada de solvatação.

No caso da rdf [B(CN)₄]-[B(CN)₄], o primeiro pico é observado por volta de 5,4 Å, com número de vizinhos de 0,30; já o segundo pico está em 10 Å, com número de vizinhos de 1,75, sendo que no total, estas duas camadas de solvatação apresentam um número de vizinhos de 2,05. Como mencionado anteriormente, o primeiro pico localizado em baixa distância sugere uma quebra na organização de cargas do LI. Mas é preciso levar em consideração que este pico apresenta uma baixa intensidade, e corresponde à menos de um vizinho. Ou seja, o pico que representa este ânion está próximo de outro ânion não apresenta intensidade suficiente para ser considerado como uma camada de solvatação, e está relacionado com a presença de um ânion lateral ao cátion [BMMI], ficando assim, mais próximo do ânion que está sob o cátion.

A rdf do termo cruzado apresenta um pico de solvatação em 5,6 Å, com número de vizinhos de 1,52. É importante notar que o cálculo do número de vizinhos foi realizado até o primeiro mínimo do pico em questão.

Por sua vez, a Figura 44b apresenta as mesmas rdfs para a mistura com Li^+ , como pode ser observado não há nenhuma modificação nas curvas. A concentração de Li^+ adicionada é tão pequena que não é suficiente para alterar significativamente as rdfs.

Apesar da Figura 44b não apresentar nenhuma diferença quando comparado com o LI puro, é óbvio que o Li^+ apresenta sua estrutura local, e de forma mínima irá impactar os íons que estão ao seu redor, aqueles mais próximos, porém, estatisticamente, esta presença não é importante.

A Figura 45 apresenta as rdfs do centro de massa do cátion metálico entre o próprio e os termos cruzados com os outros íons. É possível observar que o íon mais próximos do cátion metálico é o ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$, com uma intensidade muito mais alta do que os outros íons. O primeiro pico de solvatação $\text{Li}^+ - [\text{B}(\text{CN})_4]$ está em 4,5 Å, com número de vizinhos de 4,25.

Figura 45. Função de distribuição radial para o centro de massa de Li^+ com Li^+ ($\square$), $[\text{BMMI}]$ ($\circ$) e $[\text{B}(\text{CN})_4]$ ($\triangle$) calculado pela simulação de DM para uma mistura de $[\text{Li}]_{0,027}[\text{BMMI}]_{0,973}[\text{B}(\text{CN})_4]$.

Para podermos comparar estes resultados com misturas de Li^+ em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, foi realizada uma simulação na mesma concentração, já que os sistemas estudados na literatura apresentam uma concentração muito maior de Li^+ .⁵⁴ Então, a Figura 46

apresenta as rdfs para o centro de massa de [BMM]-[BMMI], [Tf₂N]-[Tf₂N] e o termo cruzado entre eles. É possível observar que não há mudança nos perfis, quando comparado com as rdfs do LI puro (Figura 39), assim como no caso anterior.

Figura 46. Função de distribuição radial para o centro de massa de [BMMI] ($\square$), [Tf₂N] ($\circ$) e o termo cruzado ($\triangle$) calculado pela simulação de DM para uma mistura de [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[Tf₂N].

Por sua vez, a Figura 47 mostra as rdfs para o centro de massa de Li⁺ entre o próprio e os termos cruzados com os outros íons para a mistura [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[Tf₂N]. Como no caso anterior, neste também é evidente que o cátion metálico está mais próximo do ânion, o primeiro pico está em 3,1 Å com número de vizinhos de 3,09.

Figura 47. Função de distribuição radial para o centro de massa de Li⁺ com Li⁺ ($\square$), [BMMI] ($\circ$) e [Tf₂N] ($\triangle$) calculado pela simulação de DM para uma mistura de [Li]_{0,027}[BMMI]_{0,973}[Tf₂N].

A Figura 48 mostra a diferença entre as rdfs de Li – ânion nas duas misturas abordadas aqui. Fica evidente como o ânion [Tf₂N] apresenta maior interação com o

cátion metálico, sendo que os ânions $[\text{B}(\text{CN})_4]$ estão 45 % mais distantes do cátion metálico do que os ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]$

Figura 48. Função de distribuição radial para o centro de massa de Li-ânion na mistura $[\text{Li}]_{0,027}[\text{BMMI}]_{0,973}[\text{Tf}_2\text{N}]$ (□), e na mistura $[\text{Li}]_{0,027}[\text{BMMI}]_{0,973}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (○) calculado pela simulação de DM.

A Tabela 9 resume estes números. O número de vizinhos parece contradizer a proposta de que o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ interage mais com o cátion metálico do que o $[\text{B}(\text{CN})_4]$. Porém, é preciso levar em consideração que o ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ apresenta quatro Oxigênios em sua estrutura, e que apresenta uma coordenação bidentada com relação ao cátion metálico.

Tabela 9. Número de ânions vizinhos do cátion Li^+ calculado pela equação 4.

	Centro de pico	Número de vizinhos
$\text{Li}^+ - [\text{Tf}_2\text{N}]$	3,1	3,09
$\text{Li}^+ - [\text{B}(\text{CN})_4]$	4,5	4,27

Assim, como relatado no capítulo sobre Cu, o ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$ tem uma menor interação com os cátions metálicos, pois apresenta menor habilidade de coordenação, isto impacta de forma direta as propriedades do LI. Foi visto que a estrutura local do LI não sofre impacto com a adição do sal de Li^+ , mas isto deve estar mais ligado com a baixa concentração de Li^+ do que a baixa coordenação pelo ânion. De qualquer forma, como a camada de solvatação é mais distante, e assim deve ter uma menor interação entre Li^+ e ânion, a difusão deste cátion deve ser maior.

7. Conclusão

Ao fim, a eletrodeposição de metais utilizando LIs como eletrólitos é uma alternativa promissora para aqueles que não é possível utilizar meio aquoso, orgânico convencional ou que apresenta baixa eficiência coulombica nesses meios.

A redução de Mg^{2+} à Mg metálico ocorreu de forma irreversível em LI. Diferentes abordagens, como adição de água e o uso de outra fonte de Mg, foram feitas para melhor entender o porquê da irreversibilidade deste sistema.

Foi evidenciado que durante a eletrodeposição de Mg em [BMP][Tf₂N], o metal depositado sofre processo de passivação que pode estar relacionando com a presença de água, mesmo em baixa concentração. Outra proposta é que a redução do ânion [Tf₂N] forma uma camada passivadora sobre o Mg metálico.

Mesmo utilizando um reagente de Grignard (PhMgCl) como fonte de Mg em mistura com o LI o processo deposição/dissolução é irreversível, também devido a passivação do metal depositado. Análises de EDS mostraram que o filme apresenta os elementos que compõem o ânion.

Além disso, foi mostrado que o uso de um aditivo coordenante (ACAC) pode influenciar na dissolução de Mg no LI, aumentando a corrente de oxidação e deslocando o potencial para valor menor.

O fato de Mg sofrer processo de passivação nos levou a investigar o comportamento eletroquímico de Cu em LIs com propriedades de coordenação diferentes. O comportamento eletroquímico do Cu tem uma grande dependência com a propriedade de coordenação do LI utilizado.

A utilização de um ânion com boa capacidade de coordenação, como o [Tf₂N], leva a produtos solúveis durante a oxidação do metal, que previne a passivação do metal. Além disso, a corrosão de Cu leva a formação de pits e é observada uma

corrente de reativação. Análises por espectroscopia Raman mostraram que quando o metal é polarizado em potenciais menores, Cu_2O é formado na superfície devido a presença de água, mesmo em baixa concentração, enquanto em potenciais mais altos é formado um sal. Devido a solubilidade do óxido e do sal formado no LI não ocorre a passivação.

Em contraste, quando um ânion com baixa capacidade de coordenação é utilizado, como o $[\text{B}(\text{CN})_4]$, o produto da oxidação de Cu tem baixa solubilidade no LI. Então, o sal precipita na superfície do metal, causando sua passivação. Análises por espectroscopia Raman mostraram a formação de Cu_2O e $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ em potenciais baixos e altos.

Estes resultados nos levaram a estudar o efeito da água nas propriedades de LI e mistura com Li^+ . Foi mostrado que a quantidade de água que estes sistemas absorvem em um ambiente aberto é o suficiente para modificar as propriedades de transporte e a estrutura local do sistema. A presença de sal de Li^+ aumenta a capacidade de absorção de água, devido a interação entre o cátion metálico e as moléculas de água.

A absorção de água diminui a viscosidade e aumenta a condutividade iônica, mas a condutividade iônica molar tem um aumento menor do que o esperado em alta fluidez (alta temperatura). Isto revela uma quebra na lei de Walden, e sugere que o tamanho do agregados aumenta em temperaturas mais altas, diminuindo assim a mobilidade dos carregadores de carga.

No LI puro, as moléculas de água formam pequenos agregados, diminuindo a organização entre cátions e ânions, mas não é o suficiente para quebrar a ordem de carga dos íons. Na mistura com Li^+ , a adição de água levou a uma mudança que fez com os agregados fortes de $\text{Li}^+[\text{Tf}_2\text{N}]$ parecessem como agregados fracos. As

moléculas de água interagem preferencialmente com o cátion metálico mudando a sua vizinhança de ânions $[\text{Tf}_2\text{N}]$, como mostrado por espectroscopia Raman e simulação por DM.

A estrutura local do LI $[\text{BMMI}][\text{B}(\text{CN})_4]$ e sua mistura com Li^+ também foi avaliada por DM. Ficou evidente que o ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$ tem uma menor interação com o Li^+ , ficando mais distante deste, quando comparado com sistema similar com $[\text{Tf}_2\text{N}]$, devido à baixa capacidade de coordenação do ânion $[\text{B}(\text{CN})_4]$ em comparação ao $[\text{Tf}_2\text{N}]$.

Com isto, foi mostrado que a utilização de LI como eletrólito para baterias secundárias é uma abordagem promissora, porém, ainda é necessário estudos fundamentais para melhor conhecer os sistemas utilizados, como abordado aqui. A utilização de Mg como eletrodo negativo não se mostra como alternativa em LIs baseados no ânion $[\text{Tf}_2\text{N}]$, que é o mais utilizado pela comunidade, mas entender esta desvantagem é importante para se criar propostas que contorne este problema. E também foi importante entender como alguns interferentes modificam as propriedades de transporte, que são pontos importantes para eletrólitos. Além disso, é interessante saber como outros componentes da bateria, Cu como coletor de corrente, se comporta quando em contato com LIs.

Referências

- (1) Tarascon, J. M. From Volta to Today Li-ion Batteries **2013**.
- (2) Curtiswood Battery Facts <http://www.batteryfacts.co.uk> (accessed Jan 3, 2014).
- (3) Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- (4) Aurbach, D.; Cohen, Y. Morphological Studies of Li Deposition Processes in LiAsF₆ / PC Solutions by In Situ Atomic Force Microscopy. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3355–3360.
- (5) Yoshimatsu, I.; Hirai, T.; Yamaki, J. Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cell. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2422–2427.
- (6) Marom, R.; Amalraj, S. F.; Leifer, N.; Jacob, D.; Aurbach, D. A Review of Advanced and Practical Lithium Battery Materials. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9938–9954.
- (7) Aurbach, D.; Gofer, Y.; Lu, Z.; Schechter, A.; Chusid, O.; Gizbar, H.; Cohen, Y.; Ashkenazi, V.; Moshkovich, M.; Turgeman, R. A Short Review on the Comparison between Li Battery Systems and Rechargeable Magnesium Battery Technology. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 28–32.
- (8) Akira, Y.; Kenichi, S.; Takayuki, N. Secondary battery. US4668595, 1987.
- (9) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- (10) Yazami, R.; Touzain, P. A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, *9*, 365–371.
- (11) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- (12) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- (13) Novák, Petr; Imhof, R.; Haas, O. Magnesium Insertion Electrodes for Rechargeable Nonaqueous Batteries - a Competitive Alternative to Lithium? *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 351–367.
- (14) Hamani, D.; Ati, M.; Tarascon, J.-M.; Rozier, P. Na_xVO₂ as Possible Electrode for Na-Ion Batteries. *Electrochem. commun.* **2011**, *13*, 938–941.
- (15) Senguttuvan, P.; Rousse, G.; Arroyo y de Dompablo, M. E.; Vezin, H.; Tarascon, J.-M.; Palacín, M. R. Low-Potential Sodium Insertion in a NASICON-Type Structure through the Ti(III)/Ti(II) Redox Couple. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3897–903.
- (16) Lu, Z.; Schechter, A.; Moshkovich, M.; Aurbach, D. On the Electrochemical Behavior of Magnesium Electrodes in Polar Aprotic Electrolyte Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *466*, 203–217.
- (17) Aurbach, D.; Lu, Z.; Schechter, A.; Gofer, Y.; Gizbar, H.; Turgeman, R.; Cohen, Y.; Moshkovich, M.; Levi, E. Prototype Systems for Rechargeable Magnesium Batteries. *Nature* **2000**, *407*, 724–7.
- (18) Aurbach, D.; Schechter, A.; Moshkovich, M.; Cohen, Y. On the Mechanisms of Reversible Magnesium Deposition Processes. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1004.
- (19) Amir, N.; Vestfrid, Y.; Chusid, O.; Gofer, Y.; Aurbach, D. Progress in Nonaqueous Magnesium Electrochemistry. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1234–1240.
- (20) Guo, Y.; Zhang, F.; Yang, J.; Wang, F.; Nuli, Y.; Hirano, S. Boron-Based Electrolyte Solutions with Wide Electrochemical Windows for Rechargeable Magnesium Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9100.
- (21) Wang, F.; Guo, Y.; Yang, J.; Nuli, Y.; Hirano, S. A Novel Electrolyte System without a Grignard Reagent for Rechargeable Magnesium Batteries. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48*, 10763–5.
- (22) Sakaebe, H.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K. Application of Room Temperature Ionic Liquids to Li Batteries. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1048–1054.
- (23) 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.
- (24) Castner, E. W.; Wishart, J. F. Spotlight on Ionic Liquids. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 120901.

- (25) Walden, P. Ueber Die Molekulargrösse Und Elektrische Leitfähigkeit Einiger Geschmolzener Salze (Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts). *Bull Acad. Imper. Sci. St. Petersburg*. **1914**, 8, 405–422.
- (26) Arnett, E. M.; Wolf, J. F. An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264–3265.
- (27) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263–1264.
- (28) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965.
- (29) Koch, V. R.; Dominey, L. A.; Nanjundiah, C. The Intrinsic Anodic Stability of Several Anions Comprising Solvent-Free Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 798.
- (30) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts †. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168–1178.
- (31) Byrne, R.; Coleman, S.; Gallagher, S.; Diamond, D. Designer Molecular Probes for Phosphonium Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 1895–1904.
- (32) Adebahr, J.; Grozema, F.; Deleeuw, S.; Macfarlane, D.; Forsyth, M. Structure and Dynamics of the Plastic Crystal Tetramethylammonium Dicyanamide—a Molecular Dynamics Study. *Solid State Ionics* **2006**, 177, 2845–2850.
- (33) 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.
- (34) Bazito, F.; Kawano, Y.; Torresi, R. Synthesis and Characterization of Two Ionic Liquids with Emphasis on Their Chemical Stability Towards Metallic Lithium. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 6427–6437.
- (35) Sigma-Aldrich Ionic Liquids <http://www.sigma-aldrich.com/ionicliquids> (accessed Dec 19, 2013).
- (36) Abbott, A. P.; McKenzie, K. J. Application of Ionic Liquids to the Electrodeposition of Metals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4265–4279.
- (37) Fray, D. J.; Chen, G. Z. Reduction of Titanium and Other Metal Oxides Using Electrodeoxidation. *Mater. Sci. Technol.* **2004**, 20, 295–300.
- (38) Lantelme, F.; Alexopoulos, H.; Chemla, M.; Haas, O. Thermodynamic Properties of Aluminum Chloride Solutions in the Molten LiCl–KCl System. *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 761–767.
- (39) Endres, F. Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 144–154.
- (40) Levi, E.; Gofer, Y.; Aurbach, D. On the Way to Rechargeable Mg Batteries: The Challenge of New Cathode Materials. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 860–868.
- (41) Peng, B.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. Magnesium Nanostructures for Energy Storage and Conversion. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2877–2883.
- (42) Feng, Z.; NuLi, Y.; Wang, J.; Yang, J. Study of Key Factors Influencing Electrochemical Reversibility of Magnesium Deposition and Dissolution. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, C689–C693.
- (43) NuLi, Y.; Yang, J.; Wang, J.; Xu, J.; Wang, P. Electrochemical Magnesium Deposition and Dissolution with High Efficiency in Ionic Liquid. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, C166–C169.
- (44) NuLi, Y.; Yang, J.; Wang, P. Electrodeposition of Magnesium Film from BMIMBF₄ Ionic Liquid. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 8086–8090.
- (45) NuLi, Y.; Yang, J.; Wu, R. Reversible Deposition and Dissolution of Magnesium from BMIMBF₄ Ionic Liquid. *Electrochem. commun.* **2005**, 7, 1105–1110.
- (46) Cheek, G. T.; O'Grady, W. E.; El Abedin, S. Z.; Moustafa, E. M.; Endres, F. Studies on the Electrodeposition of Magnesium in Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, D91–D95.

- (47) Yoshimoto, N.; Matsumoto, M.; Egashira, M.; Morita, M. Mixed Electrolyte Consisting of Ethylmagnesiumbromide with Ionic Liquid for Rechargeable Magnesium Electrode. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2096–2098.
- (48) Murase, K.; Sasaki, I.; Kitada, A.; Uchimoto, Y.; Ichii, T.; Sugimura, H. Enhanced Anodic Dissolution of Magnesium in Quaternary-Ammonium-Based Ionic Liquid Containing a Small Amount of Water. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, D453–D458.
- (49) Kühnel, R.-S.; Lübke, M.; Winter, M.; Passerini, S.; Balducci, A. Suppression of Aluminum Current Collector Corrosion in Ionic Liquid Containing Electrolytes. *J. Power Sources* **2012**, *214*, 178–184.
- (50) Bozzini, B.; Gianoncelli, A.; Kaulich, B.; Kiskinova, M.; Mele, C.; Prasciolu, M. Corrosion of Ni in 1-Butyl-1-Methyl-Pyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Room-Temperature Ionic Liquid: An in Situ X-Ray Imaging and Spectromicroscopy Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7968–7974.
- (51) Peng, C.; Yang, L.; Fang, S.; Wang, J.; Zhang, Z.; Tachibana, K.; Yang, Y.; Zhao, S. Electrochemical Behavior of Copper Current Collector in Imidazolium-Based Ionic Liquid Electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 653–662.
- (52) 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.
- (53) Scheers, J.; Pitawala, J.; Thebault, F.; Kim, J.-K.; Ahn, J.-H.; Matic, A.; Johansson, P.; Jacobsson, P. Ionic Liquids and Oligomer Electrolytes Based on the B(CN)₄[−] Anion; Ion Association, Physical and Electrochemical Properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14953–14959.
- (54) 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.
- (55) Endres, F. Physical Chemistry of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1649–1658.
- (56) Widegren, J. a; Laesecke, A.; Magee, J. W. The Effect of Dissolved Water on the Viscosities of Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2005**, 1610–1612.
- (57) Jacquemin, J.; Husson, P. Density and Viscosity of Several Pure and Water-Saturated Ionic Liquids. *Green Chem.* **2006**, 172–180.
- (58) 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.
- (59) Liu, W.; Zhao, T.; Zhang, Y.; Wang, H.; Yu, M. The Physical Properties of Aqueous Solutions of the Ionic Liquid [BMIM][BF₄]. *J. Solution Chem.* **2006**, *35*, 1337–1346.
- (60) Rodriguez, J.; Elola, M. D.; Laria, D. Ionic Liquid Aqueous Solutions under Nanoconfinement. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5394–5400.
- (61) Sturlaugson, A. L.; Fruchey, K. S.; Fayer, M. D. Orientational Dynamics of Room Temperature Ionic Liquid/Water Mixtures: Water-Induced Structure. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 1777–1787.
- (62) Jiang, W.; Wang, Y.; Voth, G. A. Molecular Dynamics Simulation of Nanostructural Organization in Ionic Liquid/Water Mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4812–4818.
- (63) Feng, S.; Voth, G. A. Molecular Dynamics Simulations of Imidazolium-Based Ionic Liquid/Water Mixtures: Alkyl Side Chain Length and Anion Effects. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 148–156.
- (64) Jeon, J.; Kim, H.; Goddard, W. A.; Pascal, T. A.; Lee, G.-I.; Kang, J. K. The Role of Confined Water in Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 556–559.
- (65) Blesic, M.; Marques, M. H.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Rebelo, L. P. N.; Lopes, A. Self-Aggregation of Ionic Liquids: Micelle Formation in Aqueous Solution. *Green Chem.* **2007**, *9*, 481–490.
- (66) 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.

- (67) Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. Ionic Liquids as Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- (68) Spahr, M. E.; Novák, P.; Haas, O.; Nesper, R. Electrochemical Insertion of Lithium, Sodium and Magnesium in Molybdenum (VI) Oxide. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 346–351.
- (69) 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.
- (70) Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Hollenkamp, A. F. High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A97–A101.
- (71) Garcia, B.; Lavallée, S.; Perron, G.; Michot, C.; Armand, M. Room Temperature Molten Salts as Lithium Battery Electrolyte. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4583–4588.
- (72) Zheng, H.; Jiang, K.; Abe, T.; Ogumi, Z. Electrochemical Intercalation of Lithium into a Natural Graphite Anode in Quaternary Ammonium-Based Ionic Liquid Electrolytes. *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 203–210.
- (73) Fukuda, Y.; Tanaka, R.; Tshikawa, M. Beneficial Effects of a Li Salt on Electrode Behavior in an Ionic Liquid for Electric Double Layer Capacitors. *Electrochemistry* **2007**, *75*, 589–591.
- (74) Endres, F.; Zein El Abedin, S. Air and Water Stable Ionic Liquids in Physical Chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101–2116.
- (75) Umebayashi, Y.; Mitsugi, T.; Fukuda, S.; Fujimori, T.; Fujii, K.; Kanzaki, R.; Takeuchi, M.; Ishiguro, S.-I. Lithium Ion Solvation in Room-Temperature Ionic Liquids Involving Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Anion Studied by Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13028–13032.
- (76) Lassegues, J.-C.; Grondin, J.; Talaga, D. Lithium Solvation in Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-Based Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5629–5632.
- (77) Umebayashi, Y.; Harnano, H.; Seki, S.; Minofar, B.; Fujii, K.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Kameda, Y.; Kohara, S.; Watanabe, M. Liquid Structure of and Li⁺ Ion Solvation in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Based Ionic Liquids Composed of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium and N-Methyl-N-Propylpyrrolidinium Cations. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12179–12191.
- (78) Nicolau, B. G.; Sturlaugson, A.; Fruchey, K.; Ribeiro, M. C. C.; Fayer, M. D. Room Temperature Ionic Liquid–Lithium Salt Mixtures: Optical Kerr Effect Dynamical Measurements. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8350–8356.
- (79) Zhou, Q.; Boyle, P. D.; Malpezzi, L.; Mele, A.; Shin, J.-H.; Passerini, S.; Henderson, W. A. Phase Behavior of Ionic Liquid–LiX Mixtures: Pyrrolidinium Cations and TFSI[−] Anions – Linking Structure to Transport Properties. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4331–4337.
- (80) Niu, S.; Cao, Z.; Li, S.; Yan, T. Structure and Transport Properties of the LiPF₆ Doped 1-Ethyl-2,3-Dimethyl-Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *114*, 877–881.
- (81) Umecky, T.; Saito, Y.; Okumura, Y.; Maeda, S.; Sakai, T. Ionization Condition of Lithium Ionic Liquid Electrolytes under the Solvation Effect of Liquid and Solid Solvents. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3357–3364.
- (82) Figueiredo, P. H.; Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C. The Equilibrium Structure of Lithium Salt Solutions in Ether-Functionalized Ammonium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12319–12324.
- (83) 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*, 12488–12494.
- (84) Yamagata, M.; Tachikawa, N.; Katayama, Y.; Miura, T. Electrochemical Behavior of Several Iron Complexes in Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3317–3322.
- (85) Morrow, T. I.; Maginn, E. J. Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-N-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12807–12813.

- (86) Canongia Lopes, J. N.; Pádua, A. A. H. Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16893–16898.
- (87) Borodin, O.; Smith, G. D. Structure and Dynamics of N-Methyl-N-Propylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquid from Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11481–11490.
- (88) Koller, T.; Ramos, J.; Garrido, N. M.; Fröba, A. P.; Economou, I. G. Development of a United-Atom Force Field for 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetracyanoborate Ionic Liquid. *Mol. Phys.* **2012**, *110*, 1115–1126.
- (89) Wu, Y.; Tepper, H. L.; Voth, G. A. Flexible Simple Point-Charge Water Model with Improved Liquid-State Properties. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 24503–24512.
- (90) Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269–6271.
- (91) Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M. PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2157–2164.
- (92) Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 637–649.
- (93) Figueirido, F.; Levy, R. M.; Zhou, R.; Berne, B. J. Large Scale Simulation of Macromolecules in Solution: Combining the Periodic Fast Multipole Method with Multiple Time Step Integrators. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9835–9849.
- (94) Zhao, L.; Yamaki, J.; Egashira, M. Analysis of SEI Formed with Cyano-Containing Imidazolium-Based Ionic Liquid Electrolyte in Lithium Secondary Batteries. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 352–358.
- (95) Zhao, Q.; NuLi, Y.; Nasiman, T.; Yang, J.; Wang, J. Reversible Deposition and Dissolution of Magnesium from Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Int. J. Electrochem.* **2012**, *2012*, 1–8.
- (96) Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. The Room Temperature Ionic Liquid Electrochemical Couples and Physical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881–3886.
- (97) Matsumoto, H.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y. Effect of Ionic Additives on the Limiting Cathodic Potential of EMI-Based Room Temperature Ionic Liquids. *Electrochemistry* **2003**, *71*, 1058–1060.
- (98) Martins, V. L.; Nicolau, B. G.; Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. The Influence of the Water Content on the Structure and Physicochemical Properties of an Ionic Liquid and Its Li⁺ Mixture. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8782–8792.
- (99) El Abedin, S. Z.; Pölleth, M.; Meiss, S. A.; Janek, J.; Endres, F. Ionic Liquids as Green Electrolytes for the Electrodeposition of Nanomaterials. *Green Chem.* **2007**, *9*, 549–553.
- (100) Tuulmets, A.; Heinoja, K. Influence of Inhibitors on Initiation of the Grignard Reaction - Nature of Induction Period. In *Organic Reactivity*; 1990; Vol. 27, pp. 42–62.
- (101) Cheng, G.; Xu, Q.; Ding, F.; Sang, L.; Liu, X.; Cao, D. Electrochemical Behavior of Aluminum in Grignard reagents/THF Electrolytic Solutions for Rechargeable Magnesium Batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 790–797.
- (102) Guo, Y.; Yang, J.; NuLi, Y.; Wang, J. Study of Electronic Effect of Grignard Reagents on Their Electrochemical Behavior. *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1671–1673.
- (103) Howlett, P. C.; Brack, N.; Hollenkamp, A. F.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Characterization of the Lithium Surface in N-Methyl-N-Alkylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Room-Temperature Ionic Liquid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A595–A606.
- (104) Zheng, J.; Gu, M.; Chen, H.; Meduri, P.; Engelhard, M. H.; Zhang, J.-G.; Liu, J.; Xiao, J. Ionic Liquid-Enhanced Solid State Electrolyte Interface (SEI) for Lithium–sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8464–8470.
- (105) Kundu, D.; Roy, S. K. De-Masking of Magnesium-Acetylacetonate Complex for Direct Ethylenediaminetetraacetic Acid Titration of Calcium and Magnesium in the Same Solution and at the Same pH. *Analyst* **1993**, *118*, 905–907.

- (106) Lodovico, L.; Martins, V. L.; Benedetti, T. M.; Torresi, R. M. Electrochemical Behavior of Iron and Magnesium in Ionic Liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 460–468.
- (107) Singh Raman, R. K.; Chakraborty Banerjee, P.; Lobo, D. E.; Gullapalli, H.; Sumandasa, M.; Kumar, A.; Choudhary, L.; Tkacz, R.; Ajayan, P. M.; Majumder, M. Protecting Copper from Electrochemical Degradation by Graphene Coating. *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 4040–4045.
- (108) Keddam, M.; Takenouti, H.; Yu, N. Transpassive Dissolution of Ni in Acidic Sulfate Media: A Kinetic Model. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2561–2566.
- (109) Sadkowsky, A. Unusual Electrochemical Immittance Spectra with Negative Resistance and Their Validation by Kramers–Kronig Transformation. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1987–1996.
- (110) Hamilton, J. C.; Farmer, J. C.; Anderson, R. J. In Situ Raman Spectroscopy of Anodic Films Formed on Copper and Silver in Sodium Hydroxide Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 739–745.
- (111) Schwartz, D. T.; Muller, R. H. Oxidation Films on Copper in Alkaline Media: Intensity Modulated Photoelectrochemical and Raman Spectroscopy Studies. *Surf. Sci.* **1991**, *248*, 349–358.
- (112) Properties of the Elements and Inorganics Compounds. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: New York, 1995; p. 55.
- (113) 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.
- (114) Pringle, J. M.; Golding, J.; Baranyai, K.; Forsyth, C. M.; Deacon, G. B.; Scott, J. L.; MacFarlane, D. R. The Effect of Anion Fluorination in Ionic Liquids - Physical Properties of a Range of Bis(methanesulfonyl)amide Salts. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1504–1510.
- (115) Noda, A.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. Pulsed-Gradient Spin-Echo ¹H and ¹⁹F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4603–4610.
- (116) Schroder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. Water-Induced Accelerated Ion Diffusion: Voltammetric Studies in 1-Methyl-3-[2,6-(S)-Dimethylocten-2-yl]Imidazolium Tetrafluoroborate, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Ionic Liquids. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009–1015.
- (117) 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.
- (118) Angell, C. A. Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2627–2650.
- (119) Ribeiro, M. C. C. Low-Frequency Raman Spectra and Fragility of Imidazolium Ionic Liquids. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 024503.
- (120) Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A. Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170–6178.
- (121) Umebayashi, Y.; Yamaguchi, T.; Fukuda, S.; Mitsugi, T.; Takeuchi, M.; Fujii, K.; Ishiguro, S. Raman Spectroscopic Study on Alkaline Metal Ion Solvation in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquid. *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1297–1304.
- (122) Shirai, A.; Fujii, K.; Seki, S.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S.-I.; Ikeda, Y. Solvation of Lithium Ion in N,N-Diethyl-N-Methyl-N-Amide Using Raman and Multinuclear NMR Spectroscopy. *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1291–1296.

Anexo A

Tabela A1: número de íons simulados em cada sistema no estudo do efeito da água em LIs e suas misturas com Li⁺. Densidade atingida durante pré-equilíbrio.

Sistema – fração molar de H ₂ O	[BMMI]	[Tf ₂ N]	Li ⁺	H ₂ O	Total	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
[BMMI][Tf ₂ N][H ₂ O] – 0,07	132	132	0	20	284	1,33
[BMMI][Tf ₂ N][H ₂ O] – 0,1	132	132	0	30	294	1,33
[Li] _{0,33} [BMMI] _{0,67} [Tf ₂ N] – 0	90	135	45	0	270	1,45
[Li] _{0,33} [BMMI] _{0,67} [Tf ₂ N][H ₂ O] – 0,14	40	60	20	20	140	1,42
[Li] _{0,33} [BMMI] _{0,67} [Tf ₂ N][H ₂ O] – 0,4	40	60	20	80	200	1,39

Tabela A2: número de íons simulados em cada sistema no estudo de mistura de Li⁺ em LI baseado no ânion [B(CN)₄]. Densidade atingida durante pré-equilíbrio.

Sistema	[BMMI]	[B(CN) ₄]	[Tf ₂ N]	Li ⁺	Total	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
[BMMI][B(CN) ₄]	150	150	0	0	300	0,9051
[Li] _{0,027} [BMMI] _{0,973} [B(CN) ₄]	730	750	0	20	1500	0,9052
[BMMI][Tf ₂ N]	150	0	150	0	300	
[Li] _{0,027} [BMMI] _{0,973} [Tf ₂ N]	730	750	750	20	1500	

Tabela A3: parâmetros Lennard Jones e carga parcial para o cátion [BMMI]

Átomo	$\epsilon / 10^{-20} \text{ J}$	$\sigma / \text{\AA}$	q / e
N1	0,10651	3,58	-0,154
C2	0,06629	4,27	0,522
N3	0,10651	3,58	-0,317
C4	0,06629	4,27	0,217
C5	0,06629	4,27	0,168
C6	0,129319	4,153	0,435
C7	0,073705	4,296	0,555
C8	0,073705	4,296	-0,192
C9	0,073705	4,296	0,114
C10	0,109426	4,296	-0,173
C11	0,129319	4,153	-0,176

Tabela A4: constantes de força para ligação e ângulo para o cátion [BMMI]

	$k_b / 10^{-20} \text{ J } \text{\AA}^{-2}$	$r_{eq} / \text{\AA}$		$k_\theta / \text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$	θ_{eq}
N3 – C7	153,01	1,477	C2 – N3 – C7	90,42	125,8
N3 – C2	278,19	1,34	C4 – N3 – C7	90,42	125,8
N3 – C4	278,19	1,39	C2 – N3 – C4	90,42	108,3
C4 – C5	285,15	1,37	N3 – C4 – C5	90,42	109,1
C2 – C11	154,75	1,53	N1 – C2 – C11	90,42	125,9
N1 – C5	278,19	1,39	C4 – C5 – N1	90,42	107,2
N1 – C2	279,19	1,34	C2 – N1 – C5	90,42	108,3
N1 – C6	153,01	1,477	C2 – N1 – C6	90,42	125,9
C7 – C8	139,10	1,53	C5 – N1 – C6	90,42	125,9
C8 – C9	154,75	1,534	N3 – C7 – C8	97,38	112,6
C9 – C10	154,75	1,534	C7 – C8 – C10	40,62	111,6
			C8 – C9 – C10	40,62	111,6

Tabela A5: constantes de força para ângulos diedros para o cátion [BMMI]

	$k_{\psi,n} / 10^{-20} \text{ J } \text{\AA}^{-2}$	N	$\psi / ^\circ$
C6 – N1 – C5 – C4	9,73	1	0
C7 – N3 – C4 – C5	9,73	1	0
C7 – N3 – C2 – N1	9,73	1	0
C6 – N1 – C2 – N3	9,73	1	0
C4 – N3 – C2 – N1	9,73	2	180
N3 – C2 – N1 – C5	9,73	2	180
N3 – C4 – C5 – N1	9,73	2	180
C5 – C4 – N3 – C2	9,73	2	180
C2 – N1 – C5 – C4	9,73	2	180
C2 – N3 – C7 – C8	0,06977	1	180
C4 – N3 – C7 – C8	0,13953	1	0
C7 – C8 – C9 – C10	0,10465	1	0
C5 – N1 – C2 – C11	9,73	0	0
C4 – N3 – C2 – C11	9,73	0	0

Tabela A6: parâmetros Lennard Jones e carga parcial para o ânion [Tf₂N]

Átomo	$\varepsilon / 10^{-20} \text{ J}$	$\sigma / \text{\AA}$	q / e
C	0,034	3,566	0,299
S	0,134	3,420	0,485
N	0,106	3,066	-0,426
O	0,063	3,082	-0,359
F	0,037	2,910	-0,118

Tabela A7: constantes de força para ligação e ângulo para o ânion [Tf₂N]

	$k_b / 10^{-20} \text{ J } \text{\AA}^{-2}$	$r_{eq} / \text{\AA}$		$k_\theta / \text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$	θ_{eq}
C – S	327,24	1,818	F – C – F	129,73	107,1
S – N	517,11	1,570	F – C – S	115,22	111,8
C – F	614,12	1,323	C – S – N	135,54	100,2
S – O	885,54	1,442	S – N – S	111,46	125,6
			C – S – O	144,51	102,6
			O – S – O	160,96	118,5
			O – S – N	131,06	113,6

Tabela A8: constantes de força para ângulos diedros para o ânion [Tf₂N]

	$k_{\psi,n} / 10^{-20} \text{ J } \text{\AA}^{-2}$	N	$\psi / ^\circ$
C – S – N – S	2,7200	1	0
C – S – N – S	-0,8650	2	180
C – S – N – S	-0,2650	3	0
S – N – S – O	-0,0012	3	180
F – C – S – N	0,1100	3	0
F – C – S – O	0,1200	3	0

Tabela A9: parâmetros Lennard Jones e carga parcial para o ânion [B(CN)₄]

Átomo	$\varepsilon / 10^{-20} \text{ J}$	$\sigma / \text{\AA}$	q / e
B	0,000166	3,581	0,2191
C	0,0458	3,300	0,2058
N	0,0847	3,200	-0,5106

Tabela A10: constantes de força para ligação e ângulo para o ânion [B(CN)₄]

	$k_b / 10^{-20} \text{ J } \text{\AA}^{-2}$	$r_{eq} / \text{\AA}$		$k_\theta / \text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$	θ_{eq}
B – C	48,64	1,572	B – C – N	69,41	180,00
C – N	90,32	1,157	N – B – N	69,41	109,47

Tabela A11: parâmetros Lennard Jones e carga parcial para Li⁺

Átomo	$\varepsilon / 10^{-20} \text{ J}$	$\sigma / \text{\AA}$	q / e
Li	0,00001	3,100	1,00

SÚMULA CURRICULAR

<http://lattes.cnpq.br/9533983037830528>

Dados Pessoais

Nome	Vitor Leite Martins
Nascimento	17/07/1986 – Catanduva/SP – Brasil
Endereço Profissional	Universidade de São Paulo, Instituto de Química Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Lab. de Materiais Eletoativos, B5S Cidade Universitária – São Paulo 05508-900, SP - Brasil
e-mail	martinsv@iq.usp.br / vitormartinss@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

2009 - Atual	Doutorado em andamento em Química. Universidade de São Paulo, USP, Brasil. Título: Líquidos Iônicos como Eletrólitos para Baterias: Comportamento Eletroquímico de Metais e Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos. Orientador: Roberto Manuel Torresi. Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP.
2005 - 2008	Graduação em Química. Universidade Estadual de Londrina, UEL, Brasil. Título: Biossensor de Lacase/Botriosferana Imobilizados por <i>Layer-by-Layer</i> para Detecção de Dopamina. Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia. Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.

Formação Complementar

2011 - 2011	New developments in synchrotron radiation – Escola São Paulo de Ciência Avançada. (Carga horária: 34h). Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.
2010 - 2010	Métodos avançados de caracterização de materiais. (Carga horária: 6h). Sociedade Brasileira de Química.
2007 - 2007	Preparación de foto-catalizadores y sus aplicacion. (Carga horária: 15h). Universidade Estadual de Londrina, UEL, Brasil
2005 - 2005	Cromatografia Viva. (Carga horária: 4h). Universidade Estadual de Londrina, UEL, Brasil.

Atuação Profissional

Universidade de São Paulo, USP, Brasil.	
2009 – 2014	Vínculo: Bolsista FAPESP, Enquadramento Funcional: Doutorado, Regime: Dedicação exclusiva.

12/2013 - 12/2013	Treinamentos ministrados, Instituto de Química, Monitoria na 8ª Escola de Eletroquímica/ São Paulo School of Advanced Sciences on Electrochemistry, Energy Conversion and Storage
12/2012 - 12/2012	Treinamentos ministrados, Instituto de Química, Monitoria na 7ª Escola de Eletroquímica
12/2011 - 12/2011	Treinamentos ministrados, Instituto de Química, Monitoria na 6ª Escola de Eletroquímica
02/2011 - 07/2011	Ensino, Química Inorgânica, Nível: Graduação, Monitoria na Disciplina Química Inorgânica
12/2010 - 12/2010	Treinamentos ministrados, Instituto de Química, Monitoria na 5ª Escola de Eletroquímica
08/2010 - 12/2010	Ensino, Engenharia, Nível: Graduação, Monitoria na Disciplina Físico-Química Experimental
02/2010 - 07/2010	Ensino, Química, Nível: Graduação, Monitoria na Disciplina Eletroquímica e Eletroanalítica
12/2009 - 12/2009	Treinamentos ministrados, Instituto de Química, Monitoria na 4ª Escola de Eletroquímica
08/2009 - 12/2009	Ensino, Engenharia, Nível: Graduação, Monitoria na Disciplina Físico-Química Experimental
Universidad de Antioquia, UdeA, Colômbia.	
2012 – 2012	Vínculo: Estágio, Enquadramento Funcional: Estudante de Doutorado, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva
Universidade Estadual de Londrina, UEL, Brasil.	
2006 – 2009	Vínculo: Estágio, Enquadramento Funcional: Estagiário, Carga horária: 20

Produções

Artigos publicados

1. Lodovico, Lucas; Martins, Vitor L. ; Benedetti, Tânia M.; Torresi, Roberto M. Electrochemical Behavior of Iron and Magnesium in Ionic Liquids. <i>Journal of Brazilian Chemical Society</i> , 25, 460-468, 2014.
2. Nobrega, Marcelo M.; Martins, Vitor L. ; Torresi, Roberto M.; Temperini, Marcia L. A. One-Step Synthesis, Characterization, and Properties of Emeraldine Salt Nanofibers Containing Gold Nanoparticles. <i>Journal of Physical Chemistry. C</i> , 118, 4267-4274, 2014
3. Martins, Vitor L. ; Nicolau, Bruno G.; Urahata, Sérgio M.; Ribeiro, Mauro C. C.; Torresi, Roberto M. Influence of the Water Content on the Structure and Physicochemical Properties of an Ionic Liquid and Its Li Mixture. <i>Journal of Physical Chemistry. B</i> , 117, 8782-8792, 2013.
4. Valenti, Laura E.; Martins, Vitor L. ; Herrera, Elisa G.; Torresi, Roberto M; Giacomelli, Carla E. Ni(II)-Modified

Solid Substrates as a Platform to Adsorb His-tag Proteins. *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 4921-4931, 2013.

5. **Martins, Vitor L.**; Sanchez-Ramirez, Nedher; Calderon, Jorge A.; Torresi, Roberto M. Electrochemistry of Copper in Ionic Liquids with Different Coordinating Properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 14177-14182, 2013.

6. Salles, Maiara O.; **Martins, Vitor L.**; Torresi, Roberto M.; Bertotti, Mauro. An EQCM-D Study of the Influence of Chloride on the Lead Anodic Oxidation. *Electrochimica Acta*, 78, 347-352, 2012.

Capítulos de livros
publicados

1. Valenti, L. E.; Herrera, E.; Stragliotto, M. F.; **Martins, Vitor L.**; Torresi, Roberto M.; Giacomelli, C. E. Optimizing the Bioaffinity Interaction between His-Tag Proteins and Ni(II) Surface Sites. In: Thomas Horbett, John L. Brash, Willem Norde. (Org.). Proteins at Interfaces III State of the Art. 1ed.: American Chemical Society, 2012, v. 112, p. 37-53.

Artigos aceitos para
publicação

1. Silva, M. F.; Silva Fo, Arnaldo F.; **Martins, Vitor L.**; Andrade, M. M.; Giarola, D. A.; Dall'Antonia, Luiz H. Effect of Mediator Added in Modified Paste Carbon Electrodes with Immobilized Laccase from *Aspergillus oryzae*. *Acta Scientiarum. Technology*.