

Preparação de um eletrodo nanoestruturado de dióxido de manganês e sua caracterização eletroquímica em um novo líquido iônico

Fernanda F. C. Bazito (PQ) e Roberto M. Torresi* (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, São Paulo, SP e-mail: rtorresi@iq.usp.br

Palavras Chave: *Nanomaterias, líquido iônico, dióxido de manganês*

Introdução

As baterias de íon-lítio têm sido muito estudadas devido às suas excelentes propriedades.¹ Dentre os materiais que têm sido mais usados como catodo estão os compostos de manganês em escala nanométrica devido a sua excelente performance eletroquímica.² Além disso, líquidos iônicos estão surgindo como solventes alternativos aos orgânicos voláteis, normalmente usados em baterias, devido as suas apreciáveis características, tais como, baixa pressão de vapor, excelente estabilidade térmica e eletroquímica e alta condutividade iônica. Neste trabalho apresentaremos a preparação de um eletrodo nanoestruturado de dióxido de manganês e sua respectiva caracterização eletroquímica em um novo líquido iônico.

Resultados e Discussão

As nanopartículas de dióxido de manganês foram preparadas via sol-gel através da redução do permanganato de tetrametilamônio (TMAMnO₄) com 2-butanol a temperatura ambiente. Essas nanopartículas foram caracterizadas tanto em solução como no estado sólido por UV-Vis, IV, microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento de luz dinâmico e difração de Raios-X. Utilizando-se essas nanopartículas (50 nm), um novo eletrodo nanoestruturado, contendo monocamadas alternadas de nanopartículas de dióxido de manganês e de um polímero catiônico, cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA) (Figura 1) foi preparado pela técnica de camada por camada.

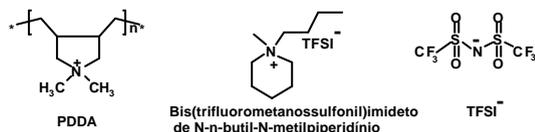


Figura 1. Estruturas do PDDA e do líquido iônico

O crescimento do filme foi acompanhado por UV-Vis, IV e voltametria cíclica, e os resultados indicam um crescimento constante e linear, sendo observado conectividade elétrica entre as camadas devido ao aumento da corrente elétrica com o número de deposições. O novo líquido iônico, bis(trifluorometanossulfonil)imideto de N-n-butil-N-

metilpiperidíneo (BMPTFSI) foi preparado a partir de quaternização do N-metilpiperidina com 1-bromobutano, seguido pela reação de troca iônico com LiTFSI com excelente rendimento global. Tal composto foi caracterizado por IV, RMN e análise elementar. O composto apresentou excelente estabilidade térmica (> 400 °C) e ampla janela eletroquímica (5 V).

Esse líquido iônico dopado com LiTFSI foi então usado como eletrólito suporte para estudar o comportamento eletroquímico do novo eletrodo nanoestruturado de dióxido de manganês por voltametria cíclica (Figura 2).

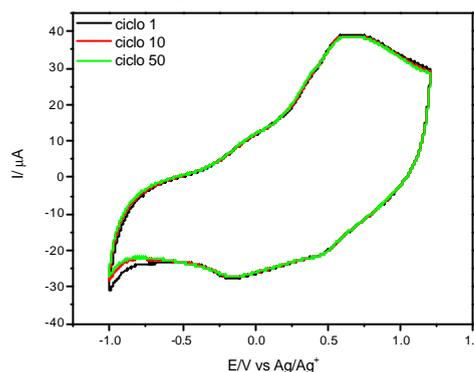


Figura 2 Voltametria cíclica de uma bicamada de MnO₂/PDDA em BMPTFSI/LiTFSI 1 M. $v=0.05 \text{ V s}^{-1}$

Picos largos são vistos tanto na oxidação como redução, indicando que a extração e adição de lítio ocorre em vários estágios. O baixo grau de cristalinidade do dióxido de manganês nesses filmes automontados também explicaria tal alargamento. O sistema é reversível por pelo menos 50 ciclos. Em uma solução eletrolítica sem LiTFSI, os filmes não apresentam qualquer atividade eletroquímica. Uma explicação é que durante o processo de carga e descarga, cátions são inseridos e removidos do sistema e que, devido ao grande volume do BMP, esses íons não conseguem participar do processo de eletroneutralidade.

Conclusões

O eletrodo nanoestruturado de MnO₂ preparado pela técnica de camada por camada apresentou resposta eletroquímica em um novo líquido iônico dopado com

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

LiTFSI, viabilizando seu uso como catodo em baterias de íon-lítio.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq

¹ Tarascon, J. M. e Armand, M., *Nature* **2001**, *414*, 359.

² Kim, J. e Manthiram, A. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, *1*, 207.