

Eletrólitos poliméricos baseados em polietileno glicol di-metil éter (PEGdME) e líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim]PF₆: Estudo teórico e experimental.

Luciano T. Costa^{1*} (PG), Rodrigo L. Lavall² (PG), Raquel S. Borges² (IC), Jacques Rieumont^{2,3} (PQ), Glaura G. Silva² (PQ), Mauro C.C. Ribeiro¹ (PQ)

1- LEM, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P.26077, CEP 05513-970 São Paulo-SP, Brazil.

2- DQ-Universidade Federal de Minas Gerais, C.P.720, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brazil.

3- FQ - Universidad de La Habana, Habana, 10400, Cuba.

Palavras Chave: líquidos iônicos, eletrólitos poliméricos, condutividade iônica, dinâmica molecular.

Introdução

Eletrólitos poliméricos (EP) sólidos (SPE, do inglês) possuem grande importância devido a suas aplicações tecnológicas no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos tais como baterias de íon lítio, células combustíveis, capacitores e dispositivos biocompatíveis¹. Nesta linha, técnicas experimentais² e computacionais³ têm sido empregadas no estudo de propriedades estruturais e dinâmicas destes materiais. Um dos polímeros mais investigados têm sido o poli (oxietileno) (POE), devido a sua habilidade em coordenar espécies iônicas através do oxigênio éter da cadeia. De outro lado, nos últimos anos, líquidos iônicos (LI) tornaram-se um dos sistemas mais investigados, possuindo aplicações em eletrólitos devido a sua alta condutividade e estabilidade térmica. Sendo assim, estas características nos motivaram no preparo de eletrólitos poliméricos baseados em POE e líquido iônico [bmim]PF₆ e seu respectivo estudo computacional usando a Dinâmica Molecular (MD) como técnica.

Tabela 1. Condutividades do líquido iônico puro ([bmim]PF₆) e dos eletrólitos baseados em PEGdME experimentais e dos sistemas modelo por MD*.

Material	Condutividades / S.cm ⁻¹ (25°C até 100°C)
[bmim]PF ₆	1.8 x 10 ⁻³ to 1.7 x 10 ⁻²
P(OE) ₉₄ -[bmim]PF ₆	3.8 x 10 ⁻⁸ to 2.7 x 10 ⁻⁴
P(OE) ₄₈ -[bmim]PF ₆	2.1 x 10 ⁻⁷ to 1.1 x 10 ⁻³
P(OE) ₂₄ -[bmim]PF ₆	1.0 x 10 ⁻⁶ to 2.2 x 10 ⁻³
P(OE) ₁₆ -[bmim]PF ₆	4.1 x 10 ⁻⁶ to 3.5 x 10 ⁻³
P(OE) ₁₂ -[bmim]PF ₆	9.2 x 10 ⁻⁶ to 5.1 x 10 ⁻³
P(OE) ₈ -[dmim]PF ₆	0.31 x 10 ⁻⁴ (100°C)*
P(OE) ₈ -[bmim]PF ₆	0.11 x 10 ⁻³ (100°C)*

* Condutividades calculadas pelo MSD coletivo da Fig 1. por simulações MD. [dmim] = dimetilimidazólio

Resultados e Discussão

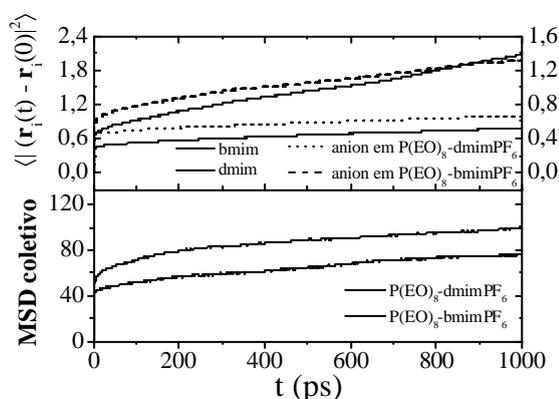


Figura 1. Deslocamento quadrático médio (MSD) e a respectiva propriedade coletiva dos íons para os sistemas P(OE)₈-[dmim]PF₆ and P(OE)₈-[bmim]PF₆ a 100 °C, calculados por simulações MD.

Conclusões

Simulações MD foram realizadas para os modelos P(OE)₈-[dmim]PF₆ e P(OE)₈-[bmim]PF₆. As condutividades calculadas pelo método do MSD coletivo (Fig 1.) são mostradas na Tabela 1. e evidenciam uma boa concordância, em ordem de magnitude, em relação às condutividades experimentais obtidas para o sistema PEGdME/IL. Caracterização por análise térmica e resultados por difração de raio-X também foram obtidos e mostram que estudos prévios³ de MD são coerentes em relação a estrutura de EP baseados em POE e no líquido iônico derivado do hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazólio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

¹ P. G. Bruce, Solid State Sciences, 12 (2005) 1456.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² R.A. Silva, G.G. Silva, C.A. Furtado, R.L. Moreira, M.A. Pimenta, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1493.

³ L.T. Costa, M.C.C. Ribeiro, *J. Chem. Phys* 124 (2006) 184902.