

Efeitos da concentração de Li^+ e da temperatura no sistema [BMMI] TFSI - Li^+

Marcelo José Monteiro^{1*} (PG), Leonardo J. A. Siqueira (PQ)¹, Mauro Carlos Costa Ribeiro¹ (PQ), Fernanda Camilo Bazito (PQ)², Roberto Manuel Torresi (PQ)¹

1 Instituto de Química – Universidade de São Paulo - SP – Brasil

2 Universidade Federal de São Paulo, Campus de Diadema, Diadema - SP – Brasil

*marcelom@iq.usp.br

Palavras Chave: líquidos iônicos, dinâmica molecular, BMMI, TFSI, eletrólitos.

Introdução

Baterias de íon-lítio são um dos tipos mais populares de baterias, principalmente pela sua alta densidade de carga e por serem recarregáveis. Líquidos iônicos têm sido muito estudados devido às propriedades únicas que apresentam, tais como baixa pressão de vapor, não-flamabilidade, estabilidade térmica. A possibilidade de ter um condutor iônico em estado líquido e estável química e eletroquimicamente fez com que surgissem nos últimos anos vários trabalhos onde se discute a viabilidade do uso dos líquidos iônicos como eletrólitos em baterias recarregáveis de lítio. Um dos líquidos iônicos mais estudados em baterias é o bis(trifluorometanossulfonil imideto de 1-n-butil-3-metil-imidazólio (BMITFSI). Este sal apresenta problemas de estabilidade frente ao lítio porque possui um hidrogênio ácido que pode ser facilmente reduzido. Para resolver tal problema novos líquidos iônicos com cátions imidazólios com substituintes no C-2 (e.g. 1-n-butil-2,3-dimetil-imidazólio-TFSI, BMMITFSI) estão sendo preparados e testados, mostrando uma elevada estabilidade química e eletroquímica em células com lítio metálico.

Resultados e Discussão

A adição de um sal de lítio (LiTFSI) no BMMITFSI, para viabilizar o seu uso como eletrólitos em baterias de íon-lítio, leva a uma redução acentuada da condutividade iônica e do número de transporte de lítio, dificultando o emprego real dessas soluções¹. A Mecânica Molecular é uma ferramenta fundamental para investigar como a microestrutura do líquido iônico é afetada pela adição de várias concentrações de Li^+ e pela temperatura. Preliminarmente, foram preparados quatro sistemas: A) BMMI-TFSI puro; B) BMMI-TFSI + 0,5 mol.L⁻¹ LiTFSI (400K); C) BMMI-TFSI + 1,0 mol.L⁻¹ LiTFSI (400K); D) BMMI-TFSI + 1,0 mol.L⁻¹ LiTFSI (450K). As análises mostram que a presença do Li^+ deforma a microestrutura, causando uma aglomeração do TFSI em torno deste mesmo Li^+ . Isso pode ser notado na figura 1, onde cálculos da função $g(r)$ mostram a coordenação do Li^+ pelos oxigênios. Com o aumento da concentração de lítio ocorre uma maior aglomeração do TFSI, evidenciada

pela diminuição da distância TFSI – TFSI e TFSI – Li^+ . O

aumento da temperatura faz com que a distância TFSI – Li^+ aumente. Nota-se também que a adição de lítio provoca um aumento no número de cátions BMMI em torno do TFSI e vice-versa, evidenciado pelo aumento do $n(r)$ de 6,8 para 7,8.

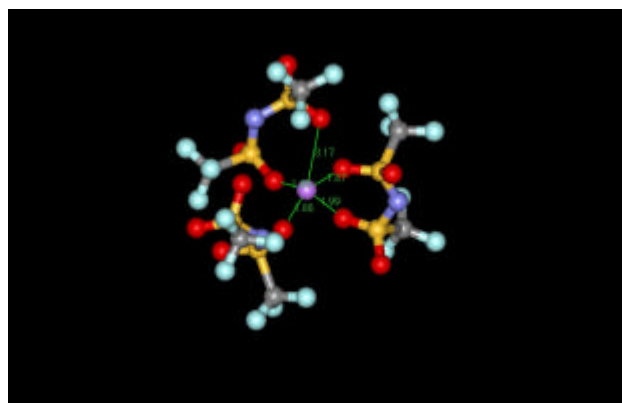


Figura 1. Lítio coordenado pelos oxigênios do TFSI.

Conclusões

Os resultados obtidos até agora concordam com os dados experimentais que evidenciam formação de pares iônicos à medida que o sal de lítio é adicionado ao líquido iônico, sendo este um fator decisivo para os baixos números de transporte obtidos para este sistema. Os efeitos do aumento da concentração de lítio e da temperatura poderão ser melhor explicitados com cálculos computacionais de propriedades de transporte.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, CAPES e CNPq pelas bolsas e financiamento da pesquisa

¹ Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Nakagawa, H.; Nukuda, T.; Price, W. S.J. Phys. Chem B. **2004**, 108, 19527.