

Dinâmica molecular de eletrólitos para baterias de lítio formados por líquidos iônicos.

Leonardo J. A. Siqueira* (PQ) e Mauro C. C. Ribeiro(PQ). *siqueira.leo@gmail.com

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: eletrólito, líquido iônico, dinâmica molecular, bateria de lítio.

Introdução

Líquidos iônicos têm despertado interesse recente devido às suas aplicações como solventes para eletrodeposições ou como solventes para inúmeras sínteses em Química Orgânica.¹ No contexto de baterias de lítio, estudos têm sido realizados para se obter eletrólitos com elevada condutividade, baixa inflamabilidade e segurança. Líquidos iônicos não são inflamáveis e são capazes de dissolver íons o que possibilita sua aplicação como eletrólitos para baterias de lítio. Entretanto, eletrólitos contendo sais de lítio formados por líquidos iônicos apresentam condutividade iônica menor que a do líquido iônico puro.² Para entender a razão deste efeito, realizamos simulações de dinâmica molecular de eletrólitos contendo LiTFSI e o líquido iônico MOEN-TFSI, onde MOEN⁺ é o cátion $[(CH_3OCH_2CH_2)N(CH_3)_2(CH_2CH_3)]^+$ em duas concentrações de LiTFSI (0,5 mol/L e 1,0 mol/L) em temperaturas entre 350 e 400 K.

Resultados e Discussão

Ao ser adicionado LiTFSI no líquido iônico MOEN-TFSI, átomos de oxigênio de um determinado cátion MOEN⁺ passaram a ter uma maior interação pelo N⁺ de outro cátion MOEN⁺, devido ao seqüestro de ânion TFSI⁻ pelo cátion Li⁺. Os íons Li⁺ no eletrólito encontram-se complexados por 5 átomos de oxigênio de 3 ânions TFSI, ou seja, 2 ânions formam um complexo bidentado com o Li⁺ e o terceiro complexa-se de forma monodentada, Figura 1. Além disso, os cátions Li⁺ também podem ser complexados por átomos de oxigênio do cátion MOEN⁺, com distância característica de 1,95 Å.

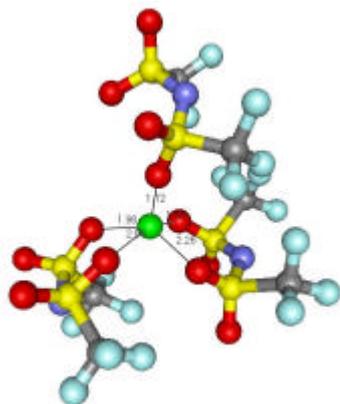


Figura 1. Arranjo estrutural dos ânions TFSI em torno do cátion Li⁺ retirado de uma configuração arbitrária obtida por simulação MD da solução 1M de LiTFSI em MOEN-TFSI a 400 K.

A conseqüência deste tipo de arranjo, Figura 1, aparece na densidade de estados (DOS) dos cátions Li⁺, que apresenta bandas que vão desde 200 até 1000 cm⁻¹. Isto mostra que a dinâmica dos íons Li⁺ está acoplada com movimentos intramoleculares do ânion TFSI⁻.

Valores calculados de coeficiente de difusão e condutividade iônica são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Coeficientes de difusão, 10⁻⁷ cm²/s, estimativa da condutividade Nernst-Einstein e condutividade calculada, mS cm⁻¹, para soluções de LiTFSI em MOEN-TFSI.

	1,0 mol/L			0,5 mol/L	
	400 K	375 K	350 K	400 K	350 K
D_{MOEN}	0.92	0.25	0.17	3.88	1.03
D_{TFSI}	1.00	0.24	0.16	3.65	1.01
D_{Li^+}	0.62	0.23	0.13	3.15	1.00
k^{NE}	2.02	0.58	0.43	7.70	2.50
k	1.85	0.47	0.06	1.67	0.17

Em uma dada temperatura, ambos o coeficiente de difusão e a condutividade são menores que os respectivos calculados para MOEN-TFSI puro. Em todas as temperaturas e concentrações de LiTFSI simuladas, o coeficiente de difusão dos cátions Li⁺ apresentou-se menor que o do cátion MOEN⁺, que possui massa muito maior. Isto se explica devido ao ambiente em que estão estes cátions Li⁺, Figura 1, pois para se deslocarem, estes arrastam os ânions TFSI⁻ complexados.

Conclusões

A partir das simulações, foi possível atribuir o abaixamento da condutividade no eletrólito à complexação dos ânions pelos Li⁺, que além diminuir a mobilidade dos ânions, diminui também a mobilidade dos cátions MOEN⁺.

Agradecimentos

FAPESP, CNPQ.

¹ Welton, T., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.

² Cooper, E. I., Angell, C. A., *Solid State Ionics* **1983**, 9-10, 617.