

Obtenção de filmes finos de nanopartículas de MnO_2 e caracterização eletroquímica em um líquido iônico

Tânia Machado Benedetti(PG)^{1*}, Fernanda Ferraz Camilo Bazito(PQ)² e Roberto Manuel Torresi(PQ)¹

¹Laboratório de Materiais Eletroativos - Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo - SP – Brasil;

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

*e-mail: tania@iq.usp.br

Palavras Chave: baterias de lítio, líquidos iônicos, layer-by-layer, microbalança eletroquímica à cristal de quartzo

Introdução

As baterias de íon-lítio contendo solventes orgânicos como eletrólito apresentam diversas vantagens, como alta densidade de energia e boa ciclabilidade. No entanto, o fato de esses solventes serem inflamáveis compromete a segurança do dispositivo, limitando-o a sistemas pequenos, tais como celulares e laptops. Além disso, esse tipo de eletrólito não permite o uso de lítio metálico como ânodo (o que aumentaria a densidade de energia), devido à formação de dendritos durante o processo de carga/descarga¹. Os líquidos iônicos apresentam-se como uma alternativa aos solventes orgânicos, pois não são voláteis nem inflamáveis e por sua alta condutividade. Este trabalho apresenta a preparação e caracterização morfológica de filmes finos de nanopartículas de MnO_2 e sua caracterização eletroquímica em um líquido iônico. O líquido iônico utilizado nesse trabalho, o bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-butiril-2,3-dimetil-imidazolólio (BMMITFSI) é estável frente ao lítio, permitindo o uso desse metal como ânodo.

Resultados e Discussão

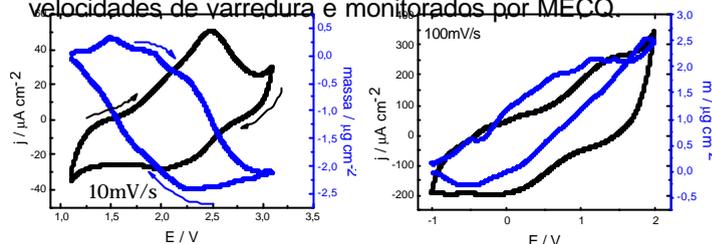
As nanopartículas de MnO_2 foram preparadas a partir da redução do permanganato de tetrametilamônio com 2-butanol² e foram caracterizadas por HRTEM e difração de raios-X. Os filmes finos de nanopartículas de MnO_2 foram preparados pela técnica de automontagem camada-por-camada (LBL) sobre substrato de ouro (tratado com ácido mercaptoundecanóico) por meio de imersões alternadas em suspensão das nanopartículas e em solução aquosa de cloreto de poli(dialil-dimetil-amônio) – PDDA.

O crescimento das bicamadas de MnO_2 /PDDA foi monitorado por microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) e os resultados mostraram que a massa de material depositada aumenta linearmente com o número de bicamadas pelo menos até a 30^a bicamada. O filme obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando que o filme obtido é nanoestruturado e a sua espessura foi determinada por microscopia de força atômica (AFM) em 10nm/bicamada.

A caracterização eletroquímica foi feita utilizando uma mistura de LiTFSI 0,1 mol/L de

BMMITFSI como eletrólito e placa de lítio metálico como eletrodo de referência e contra-eletrodo. A interconectividade elétrica entre as nanopartículas de diferentes bicamadas foi mantida até a 16^a bicamada.

A figura 1 apresenta os voltamogramas cíclicos de eletrodo de 12 bicamadas obtidos em diferentes velocidades de varredura e monitorados por MECQ.



Os resultados obtidos, juntamente com resultados obtidos em experimentos de pulso de potencial monitorados por MECQ, mostraram que quanto maior a velocidade de varredura, maior é a participação dos ânions TFSI nos processos de compensação de carga. A participação dos cátions BMMI⁺ e Li⁺ se dá em tempos mais longos e como, apesar do tamanho, o BMMI⁺ difunde-se mais rapidamente que o íon lítio³, o cátion do líquido iônico forma uma barreira na superfície do eletrodo, dificultando a inserção dos íons Li⁺.

Conclusões

Esse trabalho mostra a preparação de filmes finos de nanopartículas de MnO_2 pela técnica de LBL. O crescimento das bicamadas é linear e o filme obtido é nanoestruturado. O eletrodo apresenta resposta eletroquímica na mistura LiTFSI+BMMITFSI, porém a participação do cátion BMMI⁺ no processo de compensação de carga dificulta a inserção dos íons Li⁺ no filme.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à Fapesp (05/59135-6 e 03/10015-3) e ao LNLS.

¹ Brodd, R.J., Tagawa, K., *Advances in Lithium-ion batteries*, Plenum publishing corp., New York, chapter 9, 2002.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Brock, S.L., Sanabria, M., Suib, S.L., *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 7416.

³Lee Sang-Young; Yong Hyun Hang; Lee Young Joo; Kim Seok Koo; Ahn Soonho, *Journal of physical chemistry B*, **2005**, 109, 136637.