

O Efeito da Água nas Propriedades Físico-Químicas de Líquidos Iônicos

Vitor L. Martins* (PG), Bruno G. Nicolau (PG), Mauro C. C. Ribeiro (PQ), Roberto M. Torresi (PQ)
martinsv@iq.usp.br

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química – USP, São Paulo, SP, Brasil.

Palavras Chave: líquidos iônicos, efeito da água, propriedades físico-químicas.

Introdução

Os líquidos iônicos (LIs) tem despertado o interesse de diversas áreas, principalmente em aplicação como solventes para baterias secundárias, já que apresentam condutividade iônica intrínseca, alta estabilidade química e térmica, e principalmente uma ampla janela eletroquímica [1]. O LI bis(trifluorometanossulfonil)amideto de 1-n-butil-1,2-imetilimidazólio ([BMMI][TFSI]) se apresenta como um bom candidato a esta aplicação pela maior estabilidade química frente a Li metálico [2] em relação ao [BMI⁺]. As propriedades físico-químicas do LI BMMITFSI [2] e suas misturas com LiTFSI [3] já são conhecidas, porém, é de grande importância o conhecimento de como impurezas, como água, podem alterar estas propriedades.

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram estudados dois sistemas em que a concentração de água foi variada, um em [BMMI][TFSI] puro e em outro com [Li_{0.16}][BMMI][TFSI], sendo χ a fração molar de Li⁺ igual a 0.16.

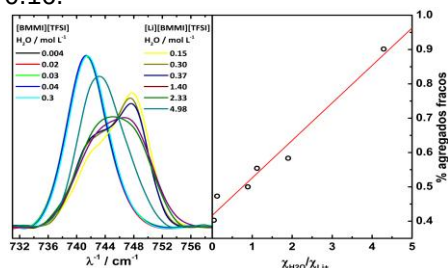


Figura 1. (A) Espectro Raman dos sistemas [BMMI][TFSI] e [Li_{0.16}][BMMI][TFSI] com diferentes quantidades de H₂O. (B) Porcentagem de agregados fracos em relação a proporção de H₂O/Li⁺. O LI puro apresenta uma banda intensa em 741 cm⁻¹ no espectro Raman referente à expansão e contração de todo o ânion [TFSI], e esta banda é sensível à adição de Li, sendo que diminui quantitativamente com a formação de uma nova banda em 747 cm⁻¹, como pode ser visto na **figura 1(A)**, devido a formação de novo agregado Li-TFSI [3]. Quando água é adicionada ao LI puro não é observada modificação na banda em 741 cm⁻¹, portanto não há quebra e nem formação de novos agregados, porém, quando água é adicionada ao sistema [Li_{0.16}][BMMI][TFSI] há uma diminuição da

banda em 747 cm⁻¹ e o aumento de uma banda em 743 cm⁻¹, efeito oposto a adição de LiTFSI. A **figura 1(B)** mostra que a proporção de agregado fraco (743 cm⁻¹) em relação ao agregado forte (747 cm⁻¹) aumenta linearmente em função da relação água/Li⁺. Como a banda referente ao agregado fraco esta deslocada em relação à banda do LI puro, a adição de água ao sistema [Li_{0.16}][BMMI][TFSI] quebra o agregado Li-TFSI para a formação de um terceiro agregado diferente.

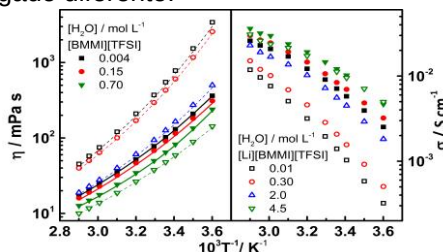


Figura 2. Variação de viscosidade (A) e condutividade (B) para sistemas [BMMI][TFSI] e [Li_{0.16}][BMMI][TFSI] com diferentes concentrações de água.

Foram estudadas as propriedades físico-químicas, como densidade, viscosidade e condutividade iônica tanto para o LI puro quanto para o sistema com Li⁺. A água diminui a densidade e viscosidade dos dois sistemas, mas a variação para o LI puro é menor, pois este apresenta menor solubilidade da água, já que é hidrofóbico. O sistema com Li⁺ apresenta maior solubilidade de água, então é possível observar maiores modificações (**figura 2(A)**). Como a viscosidade diminui com a adição de água, a condutividade iônica segue esta tendência (**figura 2(B)**).

A água modifica os agregados iônicos quando o Li⁺ esta presente. As propriedades de transporte sofrem modificações como a diminuição da viscosidade e consequente aumento da condutividade.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo apoio financeiro ao CNPq e FAPESP (09/09209-4 e 09/53199-3).

¹ Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B.; Nature Materials, 2009, 8, 621.

² Camilo, F. C.; Kawano, Y. e Torresi, R. M. *Electroch. Acta.* **2007**, 52, 6427.

³ Monteiro, M. J.; Camilo, F. F.; Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C. e Torresi, R. M. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, 112, 2102.