

Estrutura de eletrólitos para baterias de lítio investigada por simulação de dinâmica molecular

Pedro H. Figueiredo^{1*} (IC), Mauro C. Costa Ribeiro² (PQ) e Leonardo J. A. Siqueira¹ (PQ)

¹ Laboratório de Materiais Híbridos, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo. ² Laboratório de Espectroscopia Molecular, IQ-USP. * pedrinhofig@hotmail.com

Palavras Chave: Líquidos iônicos, baterias de lítio, Dinâmica Molecular.

Introdução

Líquidos iônicos são sais fundidos em temperatura baixa, tipicamente abaixo de 100 °C.¹ A partir do final da década de noventa do último século, os líquidos iônicos têm sido investigados como solvente/catalisador para reações orgânicas, absorvedores de gases causadores do efeito estufa, eletrólito para deposição eletroquímica de metais, como eletrólitos para materiais dentre outras aplicações.¹ Nossa contribuição neste trabalho é o estudo da estrutura de eletrólitos para bateria de lítio formados por líquidos iônicos, com cátions de amônio quaternário, contendo cadeias com unidades CH₂CH₂O de tamanho variável e o sal LiTFSI. A razão de se considerar cátions contendo átomos de oxigênio é que estes poderiam diminuir a interação entre Li⁺ e os ânions, levando à formação de agregados iônicos, os quais são indesejáveis para um bom eletrólito.

Resultados e Discussão

Mostramos recentemente,² que a presença dos átomos de oxigênio na cadeia dos cátions diminui as interações entre cátions e ânions, observadas por meio do decréscimo da intensidade do pico das correlações de cargas no fator de estrutura estático (0,85 Å⁻¹) quando o tamanho da cadeia é aumentado (linhas vermelhas, Fig. 1). Nas soluções destes mesmos líquidos iônicos contendo LiTFSI, observamos que as correlações de cargas são menos intensas que nos correspondentes líquidos iônicos puros (linhas pretas, Fig. 1). Além disso, surgem correlações de cargas em vetor de onda menor (0,5 Å⁻¹), que são devidos aos agregados formados por Li⁺ e ânions TFSI e que não apareciam nos líquidos puros. Nesta região de vetor de onda, nos líquidos iônicos puros aparecem as correlações dos átomos das cadeias dos cátions, que evidencia a formação de domínios polares apolares em escala nanométrica.² Nas soluções de LiTFSI em líquidos iônicos mostramos que existe heterogeneidade estrutural devido tanto à formação de agregados de íons, quanto devido à agregação das cadeias, formando domínios tipo poli(oxi-etileno). A evolução da variação da estrutura dos agregados de lítio com o tamanho da cadeia dos

cátions não é muito clara nos $S_{qq}(k)$ mostrados na Fig. 1.

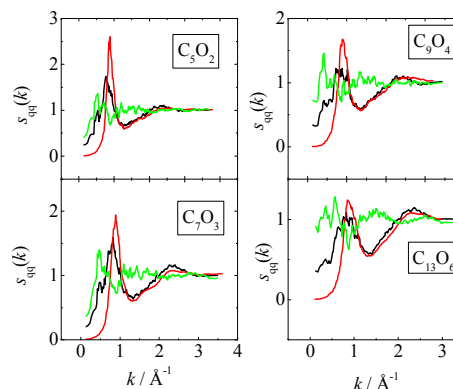


Figura 1. Fatores de estrutura estático calculados para as soluções de LiTFSI em líquidos iônicos.

Devido à forte interação entre Li⁺ e os ânions TFSI, observamos por meio de histograma de vizinho dos íons Li⁺ que existe uma ligeira alteração na estrutura dos agregados de Li⁺ com o aumento da cadeia CH₂CH₂O. Isto é, os átomos de oxigênio da cadeia dos cátions competem pelo Li⁺ com os ânions TFSI, diminuindo o número de ânions que participam do agregado iônico.

Conclusões

Líquidos iônicos contendo átomos de oxigênio na cadeia auxiliam na diminuição do tamanho do agregado iônico formado por Li⁺ e ânions TFSI. Este comportamento está diretamente relacionado com o que foi observado experimentalmente para líquidos iônicos contendo apenas um átomo de oxigênio na cadeia.³

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelos auxílios financeiros

¹ P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* (Wiley, New York, **2003**). ² L. J. A. Siqueira, M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 204506. ³ M. Kunze, E. Paillard, S. Jeong, G. B. Appetecchi, M. Schonhoff, M. Winter, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 19431.