

PREPARAÇÃO E ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM CADEIA LATERAL CONTENDO DIFERENTES SEGMENTOS DE OXIETILENO

Ana Amélia P. Horta* (IC), Fernanda F. Camilo (PQ) e Leonardo J. A. Siqueira (PQ)

Laboratório de Materiais Híbridos, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo. * anahorta05@hotmail.com

Palavras Chave: Líquidos iônicos, oxietileno.

Introdução

Líquidos iônicos, LI, podem ser definidos como sais que se encontram como líquido a temperatura ambiente ou em temperaturas inferiores a 100 °C. As interações eletrostáticas mais fracas entre o cátion e o ânion são as responsáveis pelo estado físico destes compostos. Os LI têm sido considerados um sistema altamente versátil empregados como solventes para síntese orgânica, meio extrator de metais e como eletrólitos.¹

Atualmente, em baterias de íons lítio de pequeno porte ainda são muito utilizados os solventes orgânicos voláteis com sais dissolvidos como eletrólito, porém as características dos LI, tais como boa estabilidade térmica, química e eletroquímica e não volatilidade os tornam atraentes eletrólitos destas baterias. Vale ressaltar, entretanto, que o uso dos LI como potenciais eletrólitos para baterias de lítio ainda enfrenta dificuldades, pois quando o sal de lítio é adicionado ao LI, ocorre a diminuição da condutividade iônica e o aumento da viscosidade, fatores que influenciam negativamente o seu uso.²

Com o objetivo de diminuir o efeito do aumento da viscosidade e da formação de aglomerados iônicos esse trabalho foca na preparação e estudo físico químico de LI derivados de cátions de dimetiletilamônio e 1-metilimidazólios contendo segmentos de diferentes tamanhos de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ($n=2, 3$ e $7,5$) e o ânion bis(trifluorometanossulfonil)imidato (TFSI) para futuro uso como eletrólitos para baterias de lítio. A motivação pela preparação de LI com cadeia lateral de segmentos de oxietileno deve-se ao fato que poliéteres são capazes de solvatar sais de lítios pela complexação do Li^+ com os átomos de oxigênio do éter.

Resultados e Discussão

Os LI foram preparados preparados pela quaternização da respectiva amina seguida por uma reação de troca iônica com LiTFSI . Os líquidos incolores produzidos tiveram sua composição química confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C e por espectroscopia vibracional Raman e no infravermelho. Medidas de viscosidade e densidade também foram avaliadas.

A partir dos espectros Raman dos LI preparados observa-se que o aumento de segmentos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ na cadeia nas duas classes de LI não ocasiona alteração nas posições das bandas dos espectros, sugerindo que a estrutura local dos íons é inalterada. Este resultado está de acordo com as simulações de dinâmica molecular realizadas em nosso grupo.³ Os LI derivados do cátion imidazólico apresentaram densidade maior que os seus respectivos LI derivados do cátion dimetiletilamônio.

O aumento da temperatura ocasionou uma diminuição na viscosidade de todos os LI, sendo que na temperatura de 353 K as viscosidades obtidas para todos os LI eram muito próximas. O aumento da cadeia de poliéter ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ocasiona um aumento da viscosidade nos líquidos iônicos independente da natureza da região carregada positivamente dos cátions. Por outro lado, LI formados por cátions imidazólicos apresentaram maior viscosidade que os formados por cátions quaternários de amônio, considerando que tenham a mesma cadeia lateral, devido as diferentes interações existentes em cada cátion.

Conclusões

A estrutura local dos íons parece não ser alterada quando se aumenta o tamanho da cadeia lateral de segmentos de oxietileno. Líquidos iônicos formados por cátions imidazólicos apresentaram valores de viscosidade superiores ao LI formados por cátions quaternários de amônio. Esta característica tornam os LI de quaternários de amônio bons candidatos para eletrólitos para baterias de lítio, pois apresentam menor viscosidade, maior condutividade iônica, além de serem mais estáveis eletroquimicamente.

Agradecimentos

FAPESP e LEM-IQ/USP.

¹ P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* (Wiley, New York, 2003). ²M. J. Monteiro, F.F.C.Bazito, L. J. A. Siqueira, M. C. C. Ribeiro, R. M. Torresi, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2102. ³L. J. A. Siqueira, M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 204506.