

Investigação Computacional de Íons de Sódio em Eléttodos

Ana S. A. Ribeiro¹, Luana S. Moreira¹, Luís G. Dias², Juarez L. F. Da Silva¹

¹Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brasil.

²Departamento de Química, FFCLRP, USP, São Carlos, SP, Brasil.

ana.ribeiro364@usp.br

Objetivos

O trabalho investiga, por meio de simulações, o transporte do cátion Na^+ no líquido iônico $[\text{C4mim}][\text{Tf2N}]$ [1], analisando mecanismos de mobilidade iônica e formação de agregados que podem favorecer transporte por hopping [2], avaliando diferentes concentrações para caracterizar difusão e propriedades estruturais e dinâmicas [3], e estimando a janela eletroquímica do sistema para o desenvolvimento de eletrólitos em baterias de íon-sódio [4].

Métodos e Procedimentos

Foram realizadas simulações clássicas de dinâmica molecular utilizando GROMACS (v.2018.3) para investigar o transporte de Na^+ no líquido iônico $[\text{C4mim}][\text{Tf2N}]$ [1], utilizando o campo de força CL&P [2]. As geometrias moleculares foram obtidas via DLPGEN [3], e as caixas de simulação foram construídas com PACKMOL, considerando a neutralidade elétrica e diferentes frações molares de Na^+ (0.0, 0.1 e 0.2), com base na densidade experimental do líquido iônico [4]. A simulação incluiu as seguintes etapas: (1) minimização de energia (integrador steep), (2) termalização NVT a 400 K, (3) annealing de 400 a 600 K, (4) equilíbrio NPT, (5) ajuste manual da caixa, (6) reequilíbrio em NVT e (7) produção final em NVT por 82 ns com acoplamento Nose-Hoover [5]. As cargas atômicas foram escaladas em

0.8 para melhor representação da polarização [2]. Foram monitorados energia, densidade e temperatura, avaliando a estabilidade e ergodicidade dos sistemas simulados [6].

Resultados

Nossas simulações de dinâmica molecular caracterizaram as propriedades estruturais e dinâmicas do líquido iônico $[\text{C4mim}][\text{Tf2N}]$ dopado com Na^+ . As análises de RDF e CN confirmaram a formação de agregados de solvatação entre o Na^+ e os ânions Tf2N^- , enquanto os resultados de condutividade (Figura 1) mostraram crescimento aproximadamente linear com o tempo, evidenciando que o sistema atinge regime difusivo.

Esse comportamento revela que a dopagem com Na^+ introduz novos portadores de carga e aumenta a condutividade iônica. O Deslocamento Quadrático Médio (Figura 2) indicou que o cátion $[\text{C4mim}]^+$ é o mais móvel, seguido por $[\text{Tf2N}]^-$ e pelo Na^+ . Apesar de sua menor mobilidade, o Na^+ reorganiza o meio, favorecendo a difusão dos demais íons e contribuindo para o aumento global da condutividade.

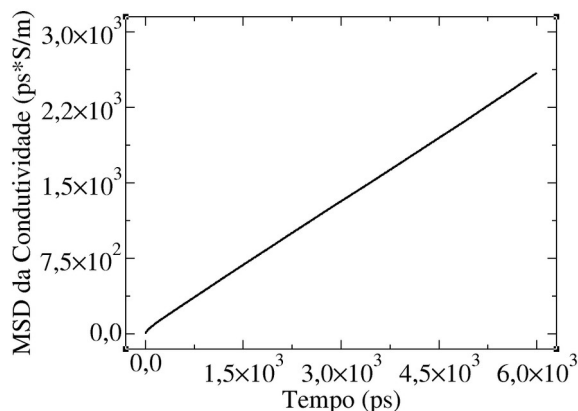


Figura 1: Condutividade do líquido iônico [C4mim][Tf2N] em função da concentração 0.2 de dopagem com Na^+ .

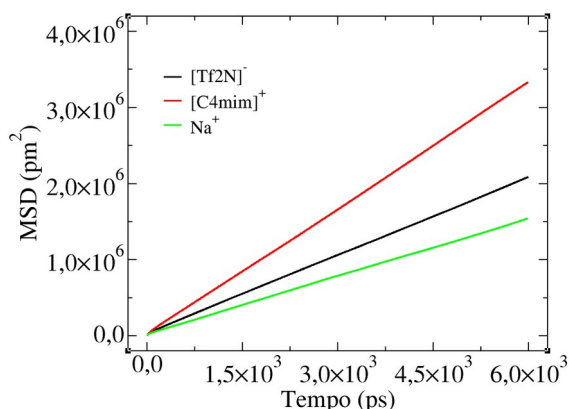


Figura 2: Deslocamento Quadrático Médio (MSD) em função do tempo para o líquido iônico [C4mim][Tf2N] em função da concentração 0.2 de dopagem com Na^+ .

Esses resultados indicam que a dopagem modifica tanto a mobilidade individual quanto os mecanismos coletivos de transporte, reforçando a importância do Na^+ na dinâmica iônica.

Conclusões

A dopagem com Na^+ aumentou a condutividade do líquido iônico [C4mim][Tf2N], pois introduz novos portadores de carga e reorganiza a dinâmica iônica. Apesar da baixa mobilidade do Na^+ , sua presença favorece a difusão dos

demais íons, indicando um transporte cooperativo. Assim, a dopagem com cátions alcalinos surge como estratégia promissora para otimizar eletrólitos em baterias de íon-sódio.

Os autores declaram não haver conflito de interesses. Ana Silvia Araujo Ribeiro realizou as simulações e análises, e redigiu o manuscrito; os orientadores planejaram, orientaram e revisaram o estudo, aprovando todos a versão final.

Referências

- [1] T. C. Lourenço, L. G. Dias, and J. L. F. Da Silva. Theoretical investigation of the Na^+ transport mechanism and the performance of ionic liquid-based electrolytes in sodium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 4, 4444–4458 (2021).
- [2] S. V. Sambasivarao and O. Acevedo. Development of OPLS-AA force field parameters for 68 unique ionic liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5, 1038–1050 (2009).
- [3] N. H. Morgon and K. Coutinho (Eds). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria de Física, São Paulo, 1ª edição (2007).
- [4] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30, 2157–2164 (2009).
- [5] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 2ª edição (2001).
- [6] Ubuntu Project. *Ubuntu Linux Documentation*. Disponível em: <https://ubuntu.com>, acesso em 22 julho 2025.