

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Marco Antônio Domingues Assad e Brito

Monitoramento da condutividade e dos espectros vibracionais de eletrólitos à base de Mg(II) e híbridos contendo Mg(II) e Li(I): informações de interesse à área de baterias de metais multivalentes

Juiz de Fora

2026

Marco Antônio Domingues Assad e Brito

Monitoramento da condutividade e dos espectros vibracionais de eletrólitos à base de Mg(II) e híbridos contendo Mg(II) e Li(I): informações de interesse à área de baterias de metais multivalentes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner A. Alves

Juiz de Fora

2026

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Brito, Marco Antonio Domingues Assad e.

Monitoramento da condutividade e dos espectros vibracionais de eletrólitos à base de Mg(II) e híbridos contendo Mg(II) e Li(I) : informações de interesse à área de baterias de metais multivalentes / Marco Antonio Domingues Assad e Brito. -- 2026.

67 p. : il.

Orientador: Wagner de Assis Alves

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.

1. Baterias de Magnésio. 2. Eletrólitos híbridos Mg-Li. 3. Espectroscopia vibracional. 4. Condutividade iônica. 5. Estruturas de solvatação. I. Alves, Wagner de Assis, orient. II. Título.

Monitoramento da condutividade e dos espectros vibracionais de eletrólitos à base de Mg(II) e híbridos contendo Mg(II) e Li(I): informações de interesse à área de baterias de metais multivalentes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 17 de julho de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wagner de Assis Alves - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

Universidade de Brasília

Prof. Dr. Jorge Luiz Sonogo Milani

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 14/07/2026.



Documento assinado eletronicamente por **Wagner de Assis Alves, Professor(a)**, em 17/07/2026, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alex Fabiano Cortez Campos, Usuário Externo**, em 17/07/2026, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jorge Luiz Sonogo Milani, Professor(a)**, em 17/07/2026, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **3086144** e o código CRC **E23ED02E**.

Dedico este trabalho a toda minha família de sangue e de coração que sempre foram minha base.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que mesmo eu não sendo uma pessoa tão religiosa, me trouxe ainda assim a base espiritual para ter forças e chegar até esse momento sem Ele não seria possível chegar tão longe.

Agradeço a minha família que são de longe as pessoas mais aguerridas com quem tenho a honra de compartilhar os momentos mais simples, mas certamente mais marcantes. Meus Pais, Muniriã e Luiz Claudio, que entre trancos e barrancos foram um escudo a todo momento para o que a vida poderia oferecer de pior e sempre deram apoio em todas as minhas escolhas é por eles que vim até aqui. Meu irmão, Luiz Claudio (Cacau), que entre brigas e intrigas me ajuda e me dá apoio por trás de tudo está sempre do meu lado ainda que um pouco contra sua vontade.

Agradeço ao meu orientador Wagner por seu apoio na condução do trabalho entre broncas e ensinamentos cheguei até aqui ainda com uma sensação de que não consegui entregar 100%, mas isso fonte de uma orientação rigorosa e que sempre buscou o melhor de mim.

Agora um agradecimento aos amigos que estiveram comigo em toda minha formação no ensino superior: Gaab, Gabi, Olívia e Thayla. Passamos por tanta coisa desde o ingresso na UFJF em 2019, entre elas uma pandemia onde só nos víamos em vídeos chamadas e conversávamos por whatsapp e meet. Em especial quero agradecer a Gabi que se aventurou comigo no mestrado com o mesmo orientador sempre disposta a ler um texto meu e me acompanhar em um experimento no laboratório. A vocês desejo todo sucesso do mundo pois vocês merecem e Gabi e Thayla muito sucesso nessa trilha do doutorado de vocês.

Um agradecimento extremamente importante e sem dúvida não poderia nunca faltar aqui é àqueles amigos que a vida trouxe para perto, ainda que sem querer. Aqui eu destaco dois que me deram muito apoio na trilha do mestrado. Primeiramente ao Thomas meu amigo professor de física, que veio comigo entre vias, cafés e jogos de sinuca trabalhando ao meu lado e ouvindo meus desabafos rindo do que dava para rir e NUNCA me deixou desistir, assim como eu não vou te deixar desistir. E também ao Fred que chegou de supetão na minha vida, meu líbero/levantador favorito entre vôleis para distrair a cabeça chegou criando uma amizade que, ainda que recente, quero levar para a vida, esse último semestre ainda que rápido você se fez um apoio emocional muito forte para tudo que eu construí. Se cheguei até aqui, a culpa é de vocês.

Aqueles que não mencionei nominalmente não são menos importantes de forma alguma. Sou grato a cada um, por cada pequeno suporte ao longo da caminhada até aqui que cheguei não só por mim, mas por muitos que vieram antes de mim e não tiveram a oportunidade de chegar até aqui.

OBRIGADO!

RESUMO

Medidas de condutividade iônica e espectros vibracionais foram realizadas para os eletrólitos $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ em tetrahidrofurano (THF)/*N,N*-dimetilformamida (DMF) e $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{:LiCl-THF/DMF}$, e os dados estão em excelente concordância. Pares iônicos separados por solvente (PISSs) são as espécies majoritárias em ambos os sistemas e são caracterizados por uma banda em 754 cm^{-1} (modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ do triflato). Associações iônicas que ocorrem em menor proporção são descritas por uma banda em 758 cm^{-1} , que é atribuída a pares iônicos de contato (PICs) do tipo $\text{Mg}^{2+}\text{:CF}_3\text{SO}_3^-$ no primeiro eletrólito, e CIPs dos tipos $\text{Cl}^-:\text{Mg}^{2+}\text{:CF}_3\text{SO}_3^-$ e $\text{Li}^+:\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ no segundo sistema. Mudanças espectrais também são observadas para os modos vibracionais do THF e da DMF coordenados aos cátions. Na região do éter ($\nu(\text{CO}+\text{CC})$), os espectros Raman dos eletrólitos mostram a mesma assimetria em 895 cm^{-1} , que é melhor resolvida nos espectros de IV. Bandas em 687 e 672 cm^{-1} são observadas e atribuídas às vibrações $\delta_s(\text{OCN})$ da DMF ligada ao $\text{Mg}(\text{II})$ e ao $\text{Li}(\text{I})$, respectivamente. Os resultados aqui relatados são certamente de interesse para a comunidade de baterias de Mg.

Palavras-chave: Baterias de magnésio; Eletrólitos híbridos Mg-Li; Espectroscopia vibracional; Condutividade iônica; Estruturas de Solvatação.

ABSTRACT

Ion conductivity and vibrational spectra measurements were carried out for the $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ tetrahydrofuran(THF)/N,N-dimethylformamide (DMF) and $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{:LiCl}$ -THF/DMF electrolytes and the data are in excellent agreement. Solvent-separated ion pairs (SSIPs) are the major species in both systems and are characterized by a band at 754 cm^{-1} ($\delta_s(\text{CF}_3)$ mode of triflate). Ion associations taking place in minor proportion are described by a band at 758 cm^{-1} , which is assigned to $\text{Mg}^{2+}\text{:CF}_3\text{SO}_3^-$ type contact ion pairs (CIPs), in the former electrolyte, and $\text{Cl}^-:\text{Mg}^{2+}\text{:CF}_3\text{SO}_3^-$ and $\text{Li}^+:\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ kind CIPs in the second system. Spectral changes are also observed for the vibrational modes of THF and DMF coordinated to the cations. At the region of the ether ($\nu(\text{CO}+\text{CC})$), the Raman spectra of the electrolytes show the same asymmetry at 895 cm^{-1} , which is better resolved from the IR ones. Bands at 687 and 672 cm^{-1} are observed and attributed to the $\delta_s(\text{OCN})$ vibrations of DMF bound to $\text{Mg}(\text{II})$ and $\text{Li}(\text{I})$, respectively. The findings reported here are certainly of interest to Mg battery community.

Keywords: Magnesium batteries; Mg-Li hybrid electrolytes; Vibrational spectroscopy; Ionic conductivity; Solvation structures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de trabalhos publicados sobre RMBs	14
Figura 2 – Representação de uma célula de medição de condutividade	21
Figura 3 – Representação da transição no infravermelho	22
Figura 4 – Esquema da transição ocorrida no espalhamento Raman normal	24
Figura 5 – Ilustração dos espalhamentos Raman Stokes, anti-Stokes e Rayleigh	25
Figura 6 – Solução LiCl-THF 0,9 molal	32
Figura 7 – Eletrólito 1:2 MLCC-THF logo após 8h de agitação (esquerda) e após descanso de um dia (direita)	33
Figura 8 – Eletrólito 1:1 MLCC-THF logo após 8h de agitação	34
Figura 9 – Solubilidade dos eletrólitos $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl-THF/DMF}$ nas proporções 1:1 (superior esquerda), 1:2 (superior direita) e 2:1 (inferior).....	34
Figura 10 – Solução $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{-THF/DMF}$ 0,2 molal	35
Figura 11 – Condutividade iônica dos eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (preto) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (branco) em função da concentração de soluto (valores correspondem ao teor do sal de $\text{Mg}(\text{II})$).....	36
Figura 12 – Espectros Raman dos eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (cinza) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (preto) para uma concentração molal de 0,5. $\nu_s(\text{SO}_3)$: superior; $\delta_{as}(\text{CF}_3 + \text{SO}_3)$: meio; $\delta_s(\text{CF}_3)$: inferior.....	38
Figura 13 – Segunda derivada (azul) da banda em torno de 754 cm^{-1} nos espectros Raman dos eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (inferior) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (superior) para uma concentração molal de 0,5.	39
Figura 14 – Espectros Raman na região do modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ para os eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (inferior) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (superior) em diferentes concentrações (mol kg^{-1}): 0,3 (esquerda); 0,4 (meio); 0,5 (direita). Molalidades referem-se ao teor do sal de $\text{Mg}(\text{II})$	41
Figura 15 Espectros Raman na região do modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ para os eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ com concentrações de 0,6 (superior) e 0,7 mol kg^{-1} (inferior). Valores referem-se ao teor do sal de $\text{Mg}(\text{II})$	42
Figura 16 – Espectros Raman simulados por dinâmica molecular ab initio para o modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ do ânion CF_3SO_3^-	43
Figura 17 – Estruturas do ânion OTf^- e de seus PICs (Pares Iônicos de Contato) à base de $\text{Li}(\text{I})$ e $\text{Mg}(\text{II})$. Números preto – distâncias relativas ao cátion (Å). Números verde – comprimentos médio das ligações C-F (Å). Cores utilizadas para os elementos: lítio – rosa, magnésio – malva, cloro – violeta, carbono – cinza, oxigênio – vermelho, nitrogênio – azul, enxofre – amarelo, flúor – verde, hidrogênio – branco.	44

Figura 18 – Espectros Raman dos eletrólitos à base de LiCl-THF (inferior) e à base de LiCl-THF/DMF (superior) no limite de solubilidade do sal.	45
Figura 19 – Espectros Raman do eletrólito à base de LiCl-THF/DMF no limite de solubilidade do sal. $\delta_s(\text{OCN})$ de DMF: superior; $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ e $\nu(\text{C}'\text{N})$ de THF e DMF, respectivamente: inferior. C' corresponde ao átomo de carbono do grupo metil.....	46
Figura 20 – Espectros Raman na região do modo $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ de THF (rosa), e dos eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (vermelho) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (verde) na concentração mais alta de soluto.	47
Figura 21 – Ajuste de bandas no espectro de absorção no IV para o modo $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ de THF na mistura equimolar dos solventes.....	48
Figura 22 – Ajustes de bandas na região do modo $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ do éter para os eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (a) e $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{:LiCl}$ (b), e o envelope experimental (c) para a mistura binária equimolar (rosa) e os eletrólitos livre de Li(I) (vermelho) e com Li(I) (verde).....	49
Figura 23 – Espectros Raman na região do modo $\delta_s(\text{OCN})$ de DMF para o eletrólito à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ em diferentes concentrações (mol kg^{-1}): 0,1 (superior); 0,3 (meio); 0,5 (inferior).	51
Figura 24 – Espectros Raman do eletrólito 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ na concentração de $0,3 \text{ mol kg}^{-1}$ (teor de Mg(II)) e em diferentes proporções molares da mistura THF:DMF: inferior - 1:2 THF:DMF; superior - 2:1 THF:DMF. O detalhe destaca o ombro em 762 cm^{-1} no eletrólito rico em THF.....	53
Figura 1A – Espectros Raman de THF (superior), DMF (meio) e da mistura binária equimolar dos solventes (inferior).	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações relevantes sobre os reagentes utilizados	28
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGN	Agregado Neutro
AIMD	Dinâmica molecular <i>ab initio</i>
APC	All-Phenyl Complex
DCC	Dichloro Complex
DFT	Density Functional Theory
DME	1,2-Dimetóxietano
DMF	N,N-Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X
FA	Formamida
G2	Diglima
IV	Infravermelho
MACC	Magnesium Aluminum Chloride Complex
MLCC	Magnesium Lithium Chloride Complex
MOEA	2-Metóxietilamina
NC	Número de Coordenação
ND	Número Doador
OEM	Organic Electrode Material
OTf	Triflato
PIC	Par Iônico de Contato
PISS	Par Iônico Separado por Solvente
QC	Químico-quântico
RMB	Rechargeable Magnesium Battery
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEI	Solid-Electrolyte Interphase
THF	Tetraidrofurano
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
VE	Veículo Elétrico

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área dos eletrodos
d	Distância entre eletrodos
E	Vetor do campo elétrico
E_0	Amplitude do campo elétrico
K	Condutância específica
L	Condutância
P	Vetor do momento de dipolo induzido
R	Resistência elétrica
q	Coordenada normal de vibração
t	Tempo
α	Polarizabilidade
α_0	Polarizabilidade na posição de equilíbrio
ε	Constante dielétrica
μ	Momento de dipolo
μ_0	Momento dipolo na posição de equilíbrio
ν	Frequência
ν_0	Frequência da radiação incidente
ν_V	Frequência vibracional
ρ	Resistência específica
τ	Variável de integração
Ψ	Função de onda

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 CONDUTIMETRIA	20
1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	21
1.2.1 Absorção no infravermelho	21
1.2.2 Espalhamento Raman	23
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	28
3.1 REAGENTES	28
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	28
3.2.1 Medidor de condutividade.....	29
3.2.2 Espectrômetro Raman	29
3.2.3 Espectrômetro de absorção no infravermelho	29
3.3 TRATAMENTO DE DADOS	29
3.4 PREPARO DOS ELETRÓLITOS E MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES	29
3.4.1 Eletrólitos à base de LiCl e do tipo MLCC em THF	30
3.4.2 Eletrólitos contendo Mg(OTf) ₂ :LiCl e à base de Mg(OTf) ₂ em THF/DMF	30
3.5 CÁLCULOS QUÂNTICOS E SIMULAÇÕES POR DINÂMICA MOLECULAR <i>AB INITIO</i>	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 SOLUÇÕES DE LiCl-THF	32
4.2 SOLUÇÕES DE MgCl ₂ :LiCl-THF	33
4.3 SOLUÇÕES DE Mg(OTf) ₂ :LiCl-THF/DMF E Mg(OTf) ₂ -THF/DMF	34
4.4 CONDUTIVIDADE DOS ELETRÓLITOS 2:1 Mg(OTf) ₂ :LiCl E Mg(OTf) ₂ EM THF/DMF	35
4.5 ESPECTROS VIBRACIONAIS DOS ELETRÓLITOS 2:1 Mg(OTf) ₂ :LiCl E Mg(OTf) ₂ EM THF/DMF	36
5 CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS	56
APÊNDICE A – Espectros dos solventes.....	66

1 INTRODUÇÃO

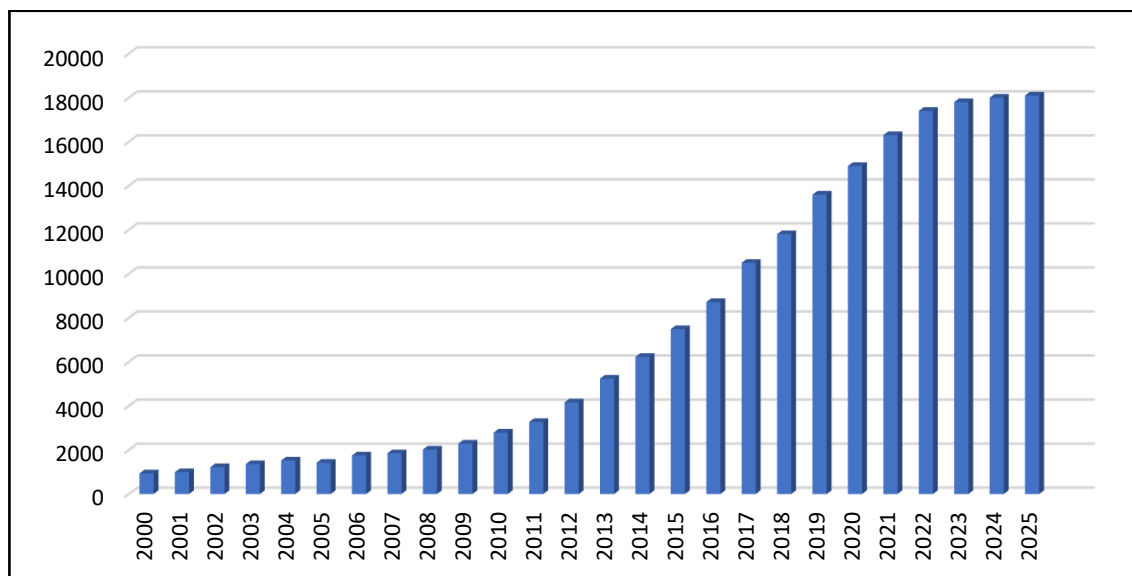
Baterias recarregáveis de Li(I) são cada vez mais usadas e o consumo desses dispositivos tem aumentado substancialmente nos últimos anos devido à fabricação de veículos elétricos (VE), como alternativa ao uso de combustíveis fósseis (Li et al., 2018). Por exemplo, cada VE utiliza cerca de 20 kg de Li (Wanger, 2011) mas a demanda atual é de somente 50 mil toneladas para atender um mercado que, como já mencionado, está em projeção de crescimento (Shah et al., 2021). Estudos recentes revelam que o consumo atual pode levar à escassez do metal, uma vez que Li é o trigésimo terceiro elemento em ordem de abundância no planeta e suas reservas contabilizam 80 milhões de toneladas, como estimado pela United States Geological Survey (Shah et al., 2021). Além disso, o uso contínuo de baterias de Li(I) tem enfrentado desafios socioambientais significativos, devido à baixa reciclagem e dependência de matérias-primas cuja extração e beneficiamento envolvem questões políticas, sociais e econômicas complexas (Dühnen et al., 2020).

Diante deste cenário, a busca por alternativas ao lítio faz-se necessária para o avanço de um desenvolvimento sustentável, onde baterias de metais multivalentes têm alcançado uma posição de destaque (Ye; Li, 2021). Suas altas capacidades volumétricas revelam a alta eficiência desses metais para o armazenamento de energia, por exemplo, as capacidades volumétricas de Zn (5855 mAh cm^{-3}), Mg (3834 mAh cm^{-3}), Ca (2072 mAh cm^{-3}) e Al (8046 mAh cm^{-3}) são todas superiores às de materiais anódicos consolidados para baterias de Li(I), como grafite (840 mAh cm^{-3}) e Li metálico (2061 mAh cm^{-3}) (Guo et al., 2025). Apesar dessas vantagens, baterias de Li(I) ainda dominam o mercado devido a limitações dos sistemas à base de íons multivalentes, como elevada densidade de carga, que leva a altas barreiras de dessolvatação e fortes interações eletrostáticas com materiais de catodos inorgânicos.

Baterias recarregáveis de Mg (RMBs, do inglês *rechargeable magnesium batteries*) surgiram como boa opção principalmente devido à maior abundância deste metal (sétimo elemento mais comum na Terra - Ponrouch et al., 2019), levando assim à confecção de um produto de menor custo (Yoo et al., 2013). O fato deste metal não formar compostos com certo grau de toxicidade, quando comparado ao Li, é uma outra importante vantagem, mas deve-se mencionar também sua baixa tendência à formação de dendritos, o que aumenta a vida útil do dispositivo e a segurança durante a operação (Jäckle et al., 2018). Como consequência, o número de publicações científicas sobre o tema cresceu exponencialmente nas últimas décadas,

como ilustrado na Figura 1 produzida utilizando o mesmo método de Shah e colaboradores (2021) com atualização até de 2025.

Figura 1 – Número de trabalhos publicados sobre RMBs.



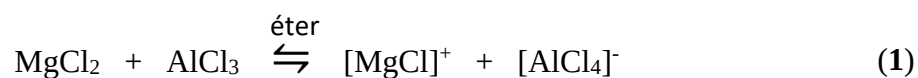
Fonte: Google Scholar.

Embora seja um agente redutor mais fraco, Mg é ainda capaz de reduzir alguns solventes utilizados em sistemas à base de lítio (alquilcarbonatos e ésteres, por exemplo), resultando na formação de camadas isolantes, em contraste com os filmes formados na superfície de Li, que apresentam propriedades condutoras (Song et al., 2016). Sem dúvida, a compatibilidade do anodo de Mg e dos materiais empregados no catodo, com a solução eletrolítica, é um fator primordial para a confecção de baterias com alta performance e tem recebido atenção especial nos últimos anos (Zhao-Karger; Fichtner, 2019).

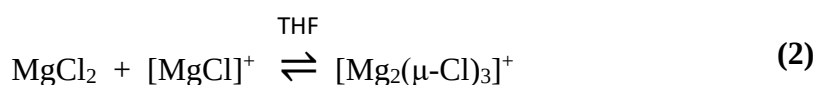
Sabe-se que o eletrólito ideal deve reunir propriedades tais como fácil dissolução/deposição dos íons no anodo, alta condutividade iônica, ampla janela de voltagem, boa compatibilidade com os materiais do catodo e robusta estabilidade química e térmica (Mohtadi et al., 2021). Nesse sentido, a elevada estabilidade à redução dos éteres frente ao anodo de Mg é, certamente, uma propriedade muito importante (Salama et al., 2017), mas a diminuição da solubilidade dos sais causa não apenas queda da condutividade iônica, mas também passivação do anodo. Inicialmente, uma alternativa para evitar a formação da interface isolante consistiu no emprego de eletrólitos à base de organohaloaluminatos de Mg(II) em tetraidrofurano (THF), como $[Mg(AlCl_3R)_2]$ e $[Mg(AlCl_2RR')_2]$ (R e R' = grupo alquil), que foram preparados a partir da reação de um reagente de Grignard ($MgEt_2$ ou $MgBu_2$) com um

ácido de Lewis (AlCl_3 e AlEtCl_2) e tipicamente representados pela sigla DCC (do inglês dichloro complex) (Aurbach et al., 2000). Contudo, a janela eletroquímica (2,5 V) estava ainda distante do valor comumente reportado para baterias de Li(I) (3,6 V). A substituição do grupo alifático pelo grupo fenil levou à obtenção do eletrólito APC (do inglês all-phenyl complex), que exibiu eficiência eletroquímica próxima de 100% e estabilidade anódica igual a 3,3 V (Pour et al., 2011). Infelizmente, eletrólitos à base de compostos de Grignard tornaram-se inviáveis, para uso em sistemas práticos, devido ao alto custo (Li et al., 2021).

Em 2014, um eletrólito de baixíssimo custo e fácil síntese foi preparado a partir da seguinte reação ácido-base de Lewis (1) (Doe et al., 2014; Liu et al., 2014):



A combinação desses sais totalmente inorgânicos leva à formação de complexos iônicos solúveis no solvente etéreo e, portanto, ao aumento da condutividade. Essa solução eletrolítica, representada pela sigla MACC (do inglês, *Magnesium Aluminum Chloride Complex*), apresenta eficiência eletroquímica próxima de 100% e estabilidade anódica de 3,5 V, tendo desempenho semelhante ao exibido pelas baterias de Li(I) . Embora a reação (1) seja, aparentemente, muito simples, diferentes complexos de Mg(II) são produzidos e mostram forte dependência da estequiometria do par ácido-base e do tipo de éter empregado. Por exemplo, o eletrólito 1:1 $\text{MgCl}_2:\text{AlCl}_3$ (MACC)-1,2 dimetóxietano (DME) tem atividade eletroquímica superior àquela apresentada pelas estequiometrias 2:1 e 1:2, e medidas de difração de raios X (DRX) revelaram que o cátion $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{DME})_4]^{2+}$ é o complexo formado a partir da cristalização da solução eletrolítica (He et al., 2017; Salama et al., 2017). Os espectros Raman do sólido e do eletrólito 1:1 mostraram a presença de uma banda em 222 cm^{-1} , que foi atribuída à vibração de estiramento Mg-Cl (ν_{MgCl}). De fato, sua ausência no espectro de infravermelho (IV) distante associada ao aparecimento de uma banda em 250 cm^{-1} (Chaffin et al., 2019), inativa no espectro Raman, está em excelente acordo com a estrutura centrossimétrica evidenciada por DRX. A substituição de DME por THF revelou que a estequiometria 2:1 apresenta melhor performance eletroquímica e o complexo $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$ é agora a espécie dominante em solução, em conformidade com a reação (2) (He et al., 2017):



O equilíbrio acima foi então confirmado por uma investigação vibracional dependente da concentração e estequiometria, na qual uma banda Raman em 240 cm^{-1} , característica do dímero, teve sua intensidade aumentada às custas de uma banda em 212 cm^{-1} , que pertence ao precursor (Chaffin; Alves, 2020). A elevada polarização provocada pelo cátion divalente torna a vibração ν_{MgCl} , no complexo $[\text{MgCl}(\text{THF})_5]^+$, inativa no espectro Raman, sendo posteriormente identificada no espectro de IV por uma banda em 286 cm^{-1} (Eilmes; Alves, 2021)

Apesar dos bons resultados, alguns obstáculos ainda limitam o uso de eletrólitos à base de MACC, como por exemplo (See et al., 2016; Li et al., 2021): a) a alta eficiência é somente alcançada após vários ciclos eletroquímicos (condicionamento eletrolítico), que têm por objetivo remover o filme inicialmente formado sobre o anodo; b) o alto teor de Cl^- na formulação tem causado corrosão dos coletores de corrente das baterias, que são comumente confeccionados por materiais à base de aço inoxidável, Al e Cu - embora a ação corrosiva de Cl^- seja bem conhecida, há consenso na literatura sobre a importância do haleto para a despassivação do anodo, o que leva à uma eletrodeposição eficiente de Mg.

A maior densidade de carga de Mg(II) ($0,86\text{ \AA}$, número de coordenação (NC) = 6) em comparação ao Li(I) ($0,73\text{ \AA}$, NC = 4) causa fortes interações eletrostáticas com as redes hospedeiras de catodos cristalinos, resultando assim em barreiras de difusão mais altas do que as observadas para Li(I) e, portanto, em uma lenta cinética de inserção/desinserção (Shannon, 1976; Canepa et al., 2017; Mohtadi; Mizuno, 2014). A mobilidade de Mg(II) em sólidos cristalinos é governada por fatores estruturais fundamentais, incluindo a conectividade entre sítios de difusão, o tamanho dos canais cristalinos e a intensidade da interação entre o cátion intercalado e a rede hospedeira. Do ponto de vista energético, barreiras de migração inferiores a aproximadamente 525 meV são necessárias para permitir difusão eficiente à temperatura ambiente, enquanto valores superiores, comumente observados em óxidos de metais de transição, resultam em cinética limitada (Rong et al., 2015; Liu et al., 2015). Além disso, a migração de Mg(II) envolve frequentemente mudanças no ambiente de coordenação ao longo do caminho de difusão, como transições entre sítios octaédricos e tetraédricos, o que aumenta ainda mais a energia de ativação (Emly; Van der Ven, 2015; Canepa et al., 2017). A topologia estrutural também desempenha papel decisivo, sendo estruturas tridimensionais mais favoráveis do que redes unidimensionais ou bidimensionais, embora mesmo nesses casos a mobilidade do Mg(II) permaneça limitada (Sun et al., 2016; Rong et al., 2015).

Óxidos de metais de transição com estruturas lamelares ou em túneis, como V_2O_5 e MnO_2 , foram amplamente estudados devido à suas altas tensão teórica e capacidade

gravimétrica, inspirados pelo sucesso desses materiais em baterias de íon-lítio. Contudo, a aplicação direta desses materiais em RMBs tem se mostrado extremamente desafiadora. A forte interação eletrostática entre o cátion divalente e a rede de oxigênio resulta em barreiras de difusão elevadas. Estudos teóricos indicam que, enquanto Li(I) apresenta barreiras de migração da ordem de 400-600 meV, em estruturas de espinélio do tipo Mn_2O_4 , valores na faixa de 600-800 meV e 900-1400 meV são reportados para Mg(II) e Al(III), respectivamente (Liu et al., 2015; Canepa et al., 2017).

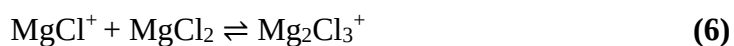
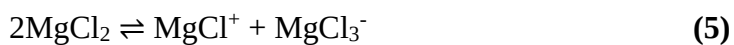
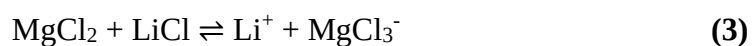
Diante das dificuldades encontradas com os óxidos, cujas redes cristalinas levam à difusão lenta ou a reações de conversão, a comunidade científica voltou sua atenção para sulfetos e selenetos de metais de transição, como TiS_2 e TiSe_2 . A substituição do ânion O^{2-} por S^{2-} ou Se^{2-} reduz a interação eletrostática entre Mg(II) e a rede hospedeira, além de aumentar o tamanho dos canais de difusão. Estudos demonstraram que TiS_2 pode intercalar Mg(II) a 60°C , atingindo uma capacidade gravimétrica de 115 mAh g^{-1} , enquanto TiSe_2 opera à temperatura ambiente com capacidade máxima de aproximadamente 110 mAh g^{-1} (Sun et al., 2016; Gu et al., 2015). Tais valores são próximos daquele reportado para o conhecido Mo_6S_8 na fase Chevrel ($\sim 120 \text{ mAh g}^{-1}$), que apresenta excelente reversibilidade de intercalação (Levi et al., 2006), mas sua baixa tensão operacional ($\sim 1,2 \text{ V vs. Mg/Mg}^{2+}$) é insuficiente para competir com as baterias de Li(I) comerciais (Mao et al., 2018).

Compostos à base de fosfatos e silicatos também foram investigados como catodos, mas apresentam desafios semelhantes aos óxidos. Ou seja, a inserção direta de Mg(II) nessas estruturas leva a barreiras de difusão elevadas, acima de 700 meV, e à amorfização da superfície do material, resultando em capacidades gravimétricas muito baixas, da ordem de 12 mAh g^{-1} (Zhang e Ling, 2016; Chen et al., 2016).

Diante das dificuldades encontradas com hospedeiros inorgânicos cristalinos, eletrodos confeccionados com materiais orgânicos (OEMs, do inglês *Organic Electrode Materials*) têm emergido como uma alternativa promissora para armazenamento de íons multivalentes. Diferentemente dos óxidos, sulfetos e fosfatos, que dependem da difusão do cátion em uma rede cristalina rígida, os materiais orgânicos operam por mecanismos de coordenação reversível baseados em reações redox, envolvendo grupos funcionais específicos como carbonilas (C=O), iminas (C=N) e azo (N=N). A principal vantagem dos OEMs reside na ausência de uma rede cristalina rígida, o que elimina as altas barreiras de difusão. Além disso, a química sintética permite a modulação das propriedades dos catodos orgânicos, possibilitando o ajuste de potencial redox, estabilidade e capacidade específica por meio da introdução de diferentes grupos funcionais e arquiteturas moleculares (Song; Zhou, 2013; Wang et al., 2024). No

entanto, os materiais orgânicos enfrentam desafios como alta solubilidade em eletrólitos orgânicos e baixas condutividade elétrica e densidade aparente. Estratégias para superar esses desafios incluem a polimerização de monômeros redox-ativos, a formação de compósitos com carbono (grafeno, nano tubos de carbono) e o uso de eletrólitos concentrados para suprimir a dissolução (Wang et al., 2024).

Com o propósito de superar as limitações anteriormente mencionadas, OEMs foram então utilizados em conjunção com eletrólitos à base de MgCl_2 e LiCl (Han et al., 2022), conhecidos como MLCC (do inglês, *Magnesium Lithium Chloride Complex*). O sistema híbrido tem se destacado como uma via promissora para combinar a rápida cinética dos íons monovalentes, no catodo, com a alta capacidade volumétrica e segurança do anodo de Mg (Yagi et al., 2014; Cheng et al., 2014). Durante a descarga (funcionamento da bateria), Li(I) é intercalado no catodo e Mg é oxidado no anodo, mas o processo é invertido durante a carga. Além disto, nenhuma deposição de Li ($E_R = -3,04 \text{ V}$) tem sido identificada no anodo de Mg ($E_R = -2,36 \text{ V}$), ao contrário do depósito de Al ($E_R = -1,68 \text{ V}$) inicialmente formado no eletrólito MACC. Por outro lado, a estabilidade anódica (2,2 V) e a condutividade iônica ($1,3 \text{ mS cm}^{-1}$) foram muito baixas quando comparadas à tecnologia de Li(I) atual e aos eletrólitos do tipo MACC (em torno de 10 mS cm^{-1}). Do ponto de vista espectroscópico, bandas Raman em 210, 240 e 350 cm^{-1} foram identificadas para o eletrólito MLCC e correlacionadas às respectivas espécies Mg_2Cl_3^+ , MgCl_3^- e MgCl_4^{2-} , com base na metodologia DFT (do inglês Density Functional Theory). A formação de cada uma foi então proposta segundo a sequência (3)-(6):



Baseado na interpretação daqueles autores, observa-se claramente que MgCl_2 e LiCl atuam como os respectivos ácido e base de Lewis, em desacordo com a natureza básica do sal de Mg(II) no eletrólito MACC. A inconsistência pode também ser identificada na atribuição de algumas bandas anteriormente mencionadas nesta Introdução.

O eletrólito 1:1 $\text{MgCl}_2\text{:LiCl-THF}$ foi também investigado por Fan e colaboradores (2020) com o propósito de avaliar o desempenho eletroquímico e o perfil espectral. Segundo eles, tal formulação é capaz de aumentar substancialmente o número de ciclos de operação de uma bateria de Mg/S, preservando sua máxima eficiência e alcançando estabilidade anódica de

3,5 V. O baixo sobre potencial de redução de Mg(II) foi então relacionado à presença do haleto de lítio. Em total acordo com a literatura, bandas Raman em 212 e 242 cm^{-1} foram atribuídas ao modo ν_{MgCl} dos respectivos complexos de $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_4]$ e $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$, onde o último tem sua carga contrabalaneada por uma espécie do tipo $[\text{LiCl}_2(\text{THF})_2]^-$, cuja formação foi sugerida pelo espectro de RMN de ^7Li e posteriormente suportada pelo método DFT. Como pode ser visto, a transferência de Cl^- ocorre do sal de Mg(II) para o de Li(I), levando-nos a concluir que o primeiro sal atua agora como base e o segundo como um ácido de Lewis. De fato, discrepâncias podem também ser identificadas no procedimento experimental reportado por ambos grupos de pesquisa. Ou seja, Fan et al. (2023) reportaram recentemente que a concentração máxima de Mg(II), nos eletrólitos com diferentes estequiometrias, é igual a 0,3 M e as soluções necessitam ser filtradas para remover o excesso do sal de Mg(II). Na ausência de LiCl, a baixa solubilidade de MgCl_2 em THF não é capaz de alcançar aquela molaridade, inclusive. Contudo, uma concentração de 0,6 M do eletrólito 1:1 foi estudada no trabalho anterior (2020), bem como na investigação realizada por Han et al. (2022), e tal informação sugere que se trata de uma molaridade *nominal*, principalmente porque nenhum método de determinação quantitativa do cátion divalente foi mencionado naqueles trabalhos.

Formulações livres de Cl^- também têm sido estudadas para aplicações práticas e, nesse sentido, trifluórmetano-sulfonato de magnésio ($\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$; $\text{CF}_3\text{SO}_3^- = \text{OTf}^- = \text{triflato}$) destaca-se como uma boa opção devido ao baixo custo e por ser comercialmente fornecido com alta pureza. Além disto, o sal é menos higroscópico e mais solúvel nos éteres, quando comparado a MgCl_2 , mas seus eletrólitos são frequentemente caracterizados por baixos valores de condutividade, devido à formação de agregados neutros (AGNs) e/ou pares iônicos de contato (PICs). Com o propósito de superar tais obstáculos, cossolventes apresentando alta constante dielétrica (ϵ) e números doador (ND) e aceptor (NA) de Gutmann têm sido adicionados aqueles eletrólitos, não apenas para enfraquecer a interação $\text{Mg(II)}\dots\text{OTf}^-$, mas também para modular a camada de solvatação dos íons e suprimir eventuais decomposições do ânion e moléculas do éter na superfície do eletrodo. Por exemplo, a adição de 2-metóxi-etilamina (MOEA) ao eletrólito do tipo $\text{Mg}(\text{OTf})_2/\text{diglima}$ (G2) resultou em tempo de vida ultralongo da célula, com alta eficiência mesmo após 8200 ciclos de operação (11 meses) e na presença de 5300 ppm de água (Zhang et al., 2023). O mecanismo de ação foi interpretado em termos da substituição de moléculas de OTf^- e G2 pela amina, na esfera de coordenação de Mg(II), seguida por sua decomposição em reações interfaciais. A solução eletrolítica composta por $\text{Mg}(\text{OTf})_2/\text{G2}/1,2\text{-dimethoxyethane}$ (DME) também exibiu alta atividade eletroquímica quando MOEA foi adicionada, e dados teórico e experimental indicaram fortemente mudanças na

estrutura de solvatação e formação de uma interfase do eletrólito sólido (SEI, do inglês *solid-electrolyte-interphase*) contendo espécies inorgânicas e orgânicas (Du et al., 2023). Em ambos estudos as condutividades iônicas aumentam em função do teor de MOEA, mas a estabilidade anódica decresce devido à redução dos átomos de H próticos da amina (Xu, 2004). Curiosamente, apesar das boas habilidades dissociativa e de solvatação de MOEA, PICs e AGNs foram ainda identificados naqueles sistemas.

Considerando que medidas de condutividade não permitem obter informações sobre AGNs, espectroscopia vibracional é então frequentemente empregada com este propósito, mas também monitorar a participação de PICs e íons moleculares não envolvidos em tais arranjos. Assim, a fundamentação teórica de cada técnica utilizada neste estudo será apresentada a seguir.

1.1 CONDUTIMETRIA

A elétrica de um material está relacionada a sua natureza e ocorre quando as cargas conseguem se mover transmitindo a corrente elétrica do circuito. Os condutores se dividem em duas classes: (i) materiais cuja condução ocorre por meio dos elétrons que se movem sem alteração de suas propriedades físicas; (ii) soluções eletrolíticas cujo movimento elétrico se dá pelos íons em solução. A movimentação de massa nos condutores de segunda classe torna sua condutividade menor frente aos de primeira classe. É válido ressaltar que, com o aumento da temperatura, os condutores de primeira classe diminuem sua condutividade, diferentemente das soluções eletrolíticas que se tornam mais condutoras. Isso ocorre porque a agitação térmica produz um movimento desordenado dos elétrons, nos condutores de primeira classe, enquanto que fatores tais como diminuição de viscosidade e solvatação dos íons estão relacionados com a performance dos condutores de segunda classe. Por definição, uma solução contida entre um par de eletrodos de mesma área A e separados por uma distância d possui uma resistência R comumente representada por (Cienfuegos; Vaitsman, 2000):

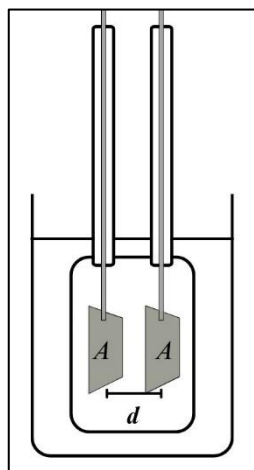
$$R = \rho \cdot \frac{d}{A} \quad (7)$$

O termo ρ (Ω cm) é uma constante de proporcionalidade associada à resistência específica da solução. Portanto, a condutância (L) e a condutância específica (K) correspondem ao inverso de R e ρ , como demonstrado abaixo:

$$L = K \cdot \frac{A}{d} \quad (8)$$

K é tipicamente expresso em $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e está relacionado à condutividade de 1 cm^3 de solução entre dois eletrodos de área igual a 1 cm^2 e afastados por 1 cm (Figura 2). Apesar da dependência da temperatura, como já mencionado, soluções eletrolíticas com alto grau de associação iônica tendem a exibir condutividades decrescentes, ou seja, um dado eletrólito apresentará uma concentração na qual K será máximo.

Figura 2 – Representação de uma célula de medição de condutividade.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

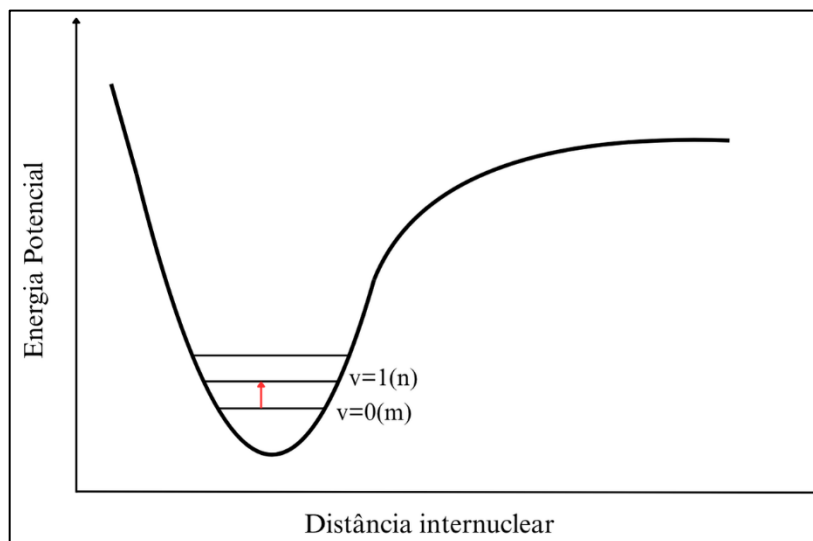
1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia vibracional investiga as transições que ocorrem entre níveis vibracionais de uma molécula e é dividida nas técnicas de absorção no infravermelho e espalhamento Raman. Como as regras de seleção diferem em cada caso, tais técnicas podem ser usadas de modo complementar e, portanto, são comumente empregadas na obtenção de informações acerca da estrutura molecular e sua dinâmica. A partir deste ponto, uma abordagem destacando aspectos fundamentais deste tipo de espectroscopia será então apresentada.

1.2.1 Absorção no infravermelho

Trata-se da transição de uma molécula após exposição a uma radiação policromática, onde a molécula, no estado vibracional fundamental, absorve fótons com energia igual à diferença energética entre este estado e o estado vibracional excitado, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Representação da transição no infravermelho.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Pelo modelo clássico, para que haja absorção no infravermelho, é necessário que o campo elétrico da radiação incidente oscile na mesma frequência do momento de dipolo da molécula ou de pelo menos uma de suas componentes x , y e z . Considerando uma molécula diatômica, a coordenada normal do sistema (q) coincide com a coordenada normal de ligação, e assim o momento de dipolo pode ser expresso pela série de Taylor abaixo, em primeira ordem (equação (9))

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q \quad (9)$$

O termo μ_0 é o momento de dipolo da molécula na posição de equilíbrio e quando diferente de zero garante absorção no infravermelho, como é o caso de moléculas diatômicas heteronucleares e moléculas poliatômicas com ligações polarizadas. Além disto, a variação do momento de dipolo com a vibração deve obedecer a condição $(d\mu/dq)_0 \neq 0$.

Do ponto de vista quanto mecânico, a absorção no infravermelho depende do momento de dipolo na transição.

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad (10)$$

Onde os termos Ψ_m e Ψ_n representam as funções de onda dos estados estacionários envolvidos e μ é o operador do momento de dipolo. Utilizando também a expansão de Taylor, em primeira ordem, temos:

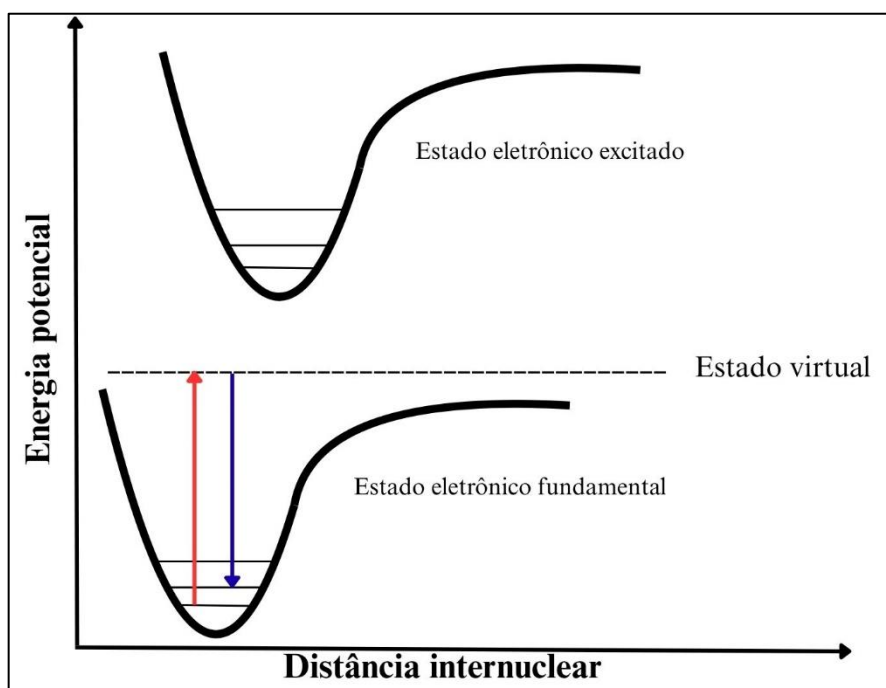
$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (11)$$

De acordo com a Figura 3, Ψ_m e Ψ_n são ortogonais e, portanto, o primeiro termo é nulo. Assim, a atividade de uma vibração está condicionada ao segundo termo da expressão acima e deve ser diferente de zero. Ou seja, é necessário que haja variação do momento de dipolo com a vibração e que o produto $\Psi_m q \Psi_n$ seja uma função par. A última condição é obedecida, de fato, porque a coordenada q é descrita por uma função ímpar. Dessa forma as únicas transições permitidas, no espectro de infravermelho, são aquelas onde $\Delta v = \pm 1$ para o oscilador harmônico (Sala, 2008; McQuarrie; Simon, 1997).

1.2.2 Espalhamento Raman

O efeito Raman trata-se, em síntese, de um espalhamento inelástico do fóton incidente, cuja a diferença de energia corresponde à transição entre dois estados vibracionais. A Figura 4 ilustra a promoção de uma molécula a um estado impróprio de energia, que em seguida espalha o fóton e relaxa para um estado vibracional excitado.

Figura 4 – Esquema da transição ocorrida no espalhamento Raman normal.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

No espalhamento Raman, ao contrário da absorção no infravermelho, é necessário que o campo elétrico incidente induza um dipolo na molécula. O vetor do momento de dipolo induzido (P) resulta do produto do vetor do campo elétrico (E) com uma grandeza escalar chamada polarizabilidade (α).

$$P = \alpha E \quad (12)$$

Classicamente, o termo α também pode ser representado por uma série de Taylor em função da coordenada interna de vibração (q).

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \quad (13)$$

Onde α_0 corresponde à polarizabilidade avaliada na posição de equilíbrio. Os termos q e E são tipicamente descritos pelas equações (14) e (15), onde q_0 é a amplitude máxima da vibração molecular, E_0 refere-se à amplitude do campo elétrico, ν_0 e ν_V são as respectivas frequências da radiação incidente e da vibração molecular, e t é a variável tempo.

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_V t) \quad (14)$$

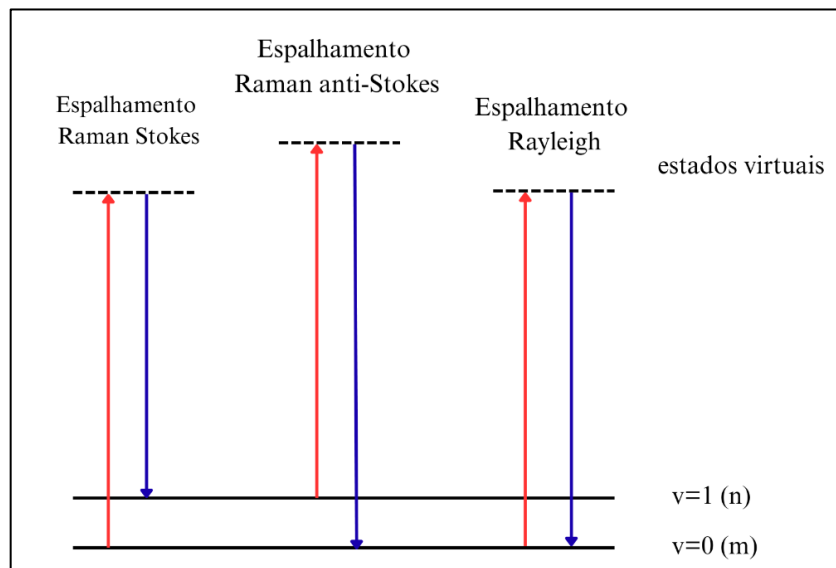
$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (15)$$

Combinando as equações (12)-(15), o momento de dipolo induzido pode agora ser reescrito como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_V)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_V)t] \} \quad (16)$$

Os três fenômenos de espalhamento são identificados na equação (16) e representados na Figura 5. Como pode ser visto, o efeito Raman normal (ou Raman Stokes) está presente na parcela contendo a diferença $\nu_0 - \nu_V$, em que o fóton espalhado tem uma energia menor que a do fóton incidente. A parcela contendo a soma $\nu_0 + \nu_V$ descreve o espalhamento Raman anti-Stokes, cujo o fóton espalhado tem agora energia maior que a da radiação excitante. Por fim, a parcela contendo somente o termo ν_0 descreve o espalhamento elástico em que a molécula retorna ao estado original, chamado de espalhamento Rayleigh.

Figura 5 – Ilustração dos espalhamentos Raman Stokes, anti-Stokes e Rayleigh para os mesmos estados estacionários.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Deve-se destacar que α estabelece uma relação linear entre os vetores P e E , sendo então definido como um tensor simétrico no efeito Raman normal, ou seja, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, $\alpha_{yz} =$

α_{zy} , além de α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} . Assim, do ponto quanto mecânico de vista, a transição $m \rightarrow n$ será permitida quando ao menos uma das seis integrais for diferente de zero (equação (17)).

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \quad (17)$$

Novamente, a expansão em uma série de Taylor pode ser aplicada, como mostra a equação (18).

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (18)$$

O primeiro membro da equação equivale a zero devido à ortogonalidade das funções de onda. O segundo termo deve ser diferente de zero e isso ocorre quando há variação da polarizabilidade com o deslocamento e o produto $\Psi_m q \Psi_n$ corresponde à uma função par ($\Delta v = \pm 1$, para o oscilador harmônico).

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como propósito preparar e caracterizar eletrólitos à base de Mg(II) e híbridos contendo Mg(II) e Li(I), visando à obtenção de sistemas eletrolíticos estáveis e com elevada condutividade iônica, que possam ser empregados futuramente em baterias recarregáveis de metais multivalentes. Para tanto, os objetivos foram organizados em duas frentes complementares: uma de caráter geral, que define a finalidade ampla da pesquisa, e outra de caráter específico, que detalha as etapas experimentais e analíticas necessárias para alcançar o propósito proposto.

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar eletrólitos à base de Mg(II) e híbridos contendo Mg(II) e Li(I), que podem atuar como bons candidatos aos testes de compatibilidade frente aos materiais do anodo e catodo. Para tanto, as técnicas de absorção no infravermelho e espalhamento Raman, além de medidas de condutividade iônica, são empregadas visando descrever as estruturas de solvatação mais abundantes nesses sistemas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Substituir MgCl_2 por $\text{Mg}(\text{OTF})_2$ devido à instabilidade do eletrólito etéreo do tipo MLCC, como informado no capítulo introdutório e será ainda detalhado nos Procedimentos Experimentais, e Resultados e Discussão.

Adicionar *N,N*-dimetilformamida (DMF) ao eletrólito etéreo pelas seguintes razões: (i) reversibilidade de Mg tem sido reportada para o eletrólito $\text{Mg}(\text{OTF})_2\text{-DMF}$, sugerindo que a amida é estável ao ciclo eletroquímico (Lossius; Emmenegger, 1996); (ii) como os valores de ϵ (36,7) e ND (26,6 kcal mol⁻¹) de DMF são maiores do que aqueles determinados para THF (7,6 e 20 kcal mol⁻¹; Reimers e Hall, 1999), a formação de AGNs e/ou PICs pode ocorrer em pequenas proporções.

Investigar também eletrólitos contendo somente $\text{Mg}(\text{OTF})_2$, como soluto, não apenas para auxiliar na comparação dos dados, mas também porque os resultados podem ser úteis para investigações eletroquímicas futuras de um sistema livre de Cl^- .

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo descreve todos os procedimentos adotados para a execução deste trabalho, abrangendo desde a lista de reagentes utilizados e suas respectivas purezas, até a instrumentação empregada nas medidas de condutividade iônica e nas aquisições dos espectros Raman e de absorção no infravermelho. São também detalhados os métodos de preparo das soluções eletrolíticas e das misturas binárias de solventes, bem como os critérios adotados para o tratamento dos dados espectrais e as condições utilizadas nos cálculos quânticos e nas simulações por dinâmica molecular *ab initio*, realizados em colaboração com pesquisadores da Jagiellonian University, Polônia.

3.1 REAGENTES

Algumas especificações dos reagentes empregados e seus fabricantes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Informações relevantes sobre os reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	Fabricante
Cloreto de Lítio – LiCl	99,95	42,319	Sigma-Aldrich
Triflato de Magnésio – Mg(OTf) ₂	99,5	322,44	Solvionic
Cloreto de Magnésio – MgCl ₂	≥98	95,21	Sigma-Aldrich
Tetraidrofurano – THF	≥99	72,11	Sigma-Aldrich
N,N-dimetilformamida – DMF	99,8	73,09	Êxodo científica

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

A caracterização estrutural e o monitoramento das propriedades de transporte dos eletrólitos preparados neste trabalho foram realizados por meio de três técnicas experimentais complementares: condutimetria, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção no infravermelho. A condutimetria permitiu a avaliação da capacidade de condução iônica das soluções, enquanto as técnicas espectroscópicas vibracionais forneceram informações detalhadas sobre as interações cátion-ânion e cátion-solvente, bem como permitiram a proposição de diferentes espécies iônicas presentes em solução. A seguir, são descritas as condições experimentais empregadas em cada uma dessas técnicas.

3.2.1 Medidor de condutividade

A condutividade iônica foi medida à 25 °C por meio de um instrumento MS TECNOPON, que é equipado com uma célula de vidro do tipo Kraus e contém eletrodos de platina com constante igual a 1 cm⁻¹.

3.2.2 Espectrômetro Raman

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman, da marca Bruker e modelo MultiRAM, equipado com um laser de Nd:YAG (1064 nm) e um detector de Ge operando em temperatura de nitrogênio líquido. A potência do laser foi ajustada para 1000 mW, os espectros foram adquiridos com resolução de 2 cm⁻¹ e 512 varreduras foram suficientes para a obtenção de espectros com boa relação sinal/ruído (S/R).

3.2.3 Espectrômetro de absorção no infravermelho

Os espectros foram adquiridos em um equipamento FT-IR, da marca Bruker e modelo Vertex 70, contendo um acessório ATR equipado com um cristal de diamante de única reflexão e faixa espectral de 4000 à 400 cm⁻¹. Uma resolução de 2 cm⁻¹ foi também usada e um total de 64 varreduras produziu espectros de boa qualidade.

3.3 TRATAMENTO DE DADOS

Normalizações, correções de linha base, segundas derivadas dos espectros originais e ajustes de curvas foram realizados utilizando o programa OMNIC 7.3. Para a última tarefa, funções do tipo Voigt foram escolhidas porque produzem os melhores ajustes e porque são comumente usadas em estudos sobre interações intermoleculares e iônicas. Essas funções correspondem à uma combinação de funções Lorentziana e Gaussiana em iguais proporções (Meier, 2005). Durante o tratamento, o usuário especifica o número de componentes sob o envelope de bandas e o programa utiliza um ajuste de curvas não linear, conhecido como algoritmo de Levenberg-Marquadt. A posição de cada componente é selecionada manualmente e em seguida refinada pelo programa, de modo que apenas as intensidades integradas (áreas) tornam-se as variáveis do algoritmo.

3.4 PREPARO DOS ELETRÓLITOS E MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

O preparo cuidadoso das soluções eletrolíticas é etapa fundamental para garantir a reprodutibilidade dos resultados e a confiabilidade das análises espectroscópicas e

condutimétricas. Os procedimentos de preparo foram realizados separadamente para cada sistema estudado, conforme descrito nos subitens a seguir.

3.4.1 Eletrólitos à base de LiCl e do tipo MLCC em THF

Inicialmente, soluções de LiCl em THF foram preparadas com o propósito de reproduzir os resultados reportados por Fan (2020; 2023) e por Han (2022), e seus respectivos colaboradores. Soluções com concentrações na faixa de 0,1-1,5 molal (mol kg^{-1}) foram avaliadas, mas aquelas a partir de 1,0 molal mostraram instabilidade após alguns dias, resultando na sedimentação do sal. Em seguida tentou-se dissolver o haleto de Mg(II) juntamente com o de Li(I), de modo a produzir o eletrólito MLCC. A proporção de 1:2 ($[\text{MgCl}_2] = 0,2$ molal) não dissolveu completamente durante 8 h de agitação e o mesmo resultado foi obtido para a estequiometria igual a 1:1.

3.4.2 Eletrólitos contendo $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ em THF/DMF

Inicialmente, uma mistura equimolar de THF (44,45 g) e DMF (45,05 g) foi preparada com o propósito de minimizar as associações iônicas nas soluções eletrolíticas. Testou-se então a solubilidade para as proporções 2:1, 1:1 e 1:2 ($\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$), mantendo-se a concentração do sal de Mg(II) igual a 0,2 molal. As estequiometrias 1:2 e 1:1 apresentaram aspecto turvo após 30' de agitação, em contraste com a proporção 2:1, que exibiu aspecto límpido e manteve-se estável por um longo tempo.

Baseado no último resultado, soluções com concentrações na faixa de 0,1-0,5 molal (em relação ao sal de Mg(II)) foram preparadas e mantidas sob agitação até total dissolução dos solutos (cerca de 2h). Concentrações acima desta faixa produziram soluções heterogêneas, com depósito de sólido.

A fim de ampliar o conhecimento sobre as interações cátion-ânion, preparou-se também duas novas proporções da mistura 2:1 THF:DMF (44,45 g de THF e 22,52 g de DMF) e 1:2 (22,22 g de THF e 45,05 g de DMF), fixando a concentração de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ em 0,3 molal e de LiCl em 0,15 molal.

Para os sistemas contendo somente Mg(II) na mistura equimolar, uma faixa de concentração mais ampla foi alcançada (0,1-0,7 molal) e soluções límpidas foram obtidas com 2h de agitação também.

3.5 CÁLCULOS QUÂNTICOS E SIMULAÇÕES POR DINÂMICA MOLECULAR *AB INITIO*

Para auxiliar na atribuição das bandas e na interpretação das interações iônicas, foram então empregados métodos químico-quânticos (QC) e simulações por dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) realizados em colaboração com o Prof. Andrzej Eilmes, da *Jagiellonian University*, Polônia.

Os cálculos QC foram executados com o programa Gaussian 09, revisão D01 (Frisch et al., 2009), empregando-se o funcional ω B97XD e o conjunto de base aug-cc-pVDZ para otimizações de geometria dos PICs, envolvendo Li(I) e OTf⁻, solvatados por moléculas explícitas de DMF e/ou THF. O efeito do solvente foi incluído usando o modelo de contínuo polarizável, com $\epsilon = 22$, que corresponde à média dos valores já reportados para os solventes individuais.

As estruturas de menor energia livre de Gibbs, obtidas a partir dos cálculos QC, foram então empregadas como geometrias de partida para as simulações de AIMD. Essas simulações foram realizadas com o programa Terachem v. 1.93 (PentaChem, 2017) em GPUs Nvidia Tesla V100, utilizando-se o funcional ω B97X e o conjunto de base 6-31+G*, cujo tamanho foi reduzido para viabilizar o custo computacional das simulações. O solvente implícito foi modelado via abordagem COSMO, fixando também ϵ com um valor de 22. Cada sistema foi inicialmente equilibrado durante 10 ps, com passo de tempo de 1 fs, à temperatura de 298 K, controlada pelo termostato de Langevin. Na sequência, foram realizadas simulações no conjunto NE por mais 20 ps e passo de 0,5 fs. O espectro Raman foi então simulado por meio da transformada de Fourier da função de autocorrelação do tensor de polarizabilidade, calculado a cada segundo da trajetória NE, e cada componente espectral foi descrito por uma função Gaussiana com largura de 5 cm⁻¹. Os espectros simulados para o ânion OTf⁻ não coordenado e o solvato de Mg(II) mais abundante, na mistura equimolar THF/DMF, foram extraídos de um trabalho anterior de nosso grupo (Lamas et al., 2026), para uma melhor análise dos dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das medidas de condutividade iônica e das análises espectroscópicas (Raman e infravermelho) realizadas para os eletrólitos preparados. A discussão foi organizada de forma a abordar inicialmente os sistemas contendo LiCl e MLCC em THF, cujas limitações de solubilidade motivaram a substituição dos sais de cloreto e a adição da DMF como cossolvente. Em seguida, são apresentados os resultados para os eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ e para o sistema híbrido $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ em THF/DMF, com ênfase na correlação entre as estruturas de solvatação, identificadas espectroscopicamente, e os valores de condutividade iônica medidos. Por fim, os dados experimentais são interpretados com o auxílio de cálculos quânticos e simulações por dinâmica molecular ab initio, que permitem a atribuição inequívoca das bandas vibracionais e a proposição das espécies iônicas predominantes em cada sistema.

4.1 SOLUÇÕES DE LiCl-THF

A boa solubilidade de LiCl em THF é conhecida desde uma investigação vibracional, realizada por Edgell e colaboradores (1969), de diversos sais de metais alcalinos. Anos depois, tal propriedade foi também destacada por Fan et al. (2020, 2023) e Han et al. (2022)) visando preparar eletrólitos do tipo MLCC.

Ao reproduzir essas soluções a concentração máxima encontrada para uma solução estável foi igual a 0,9 molal, que está de acordo com a concentração descrita por Han et al. (2022) e, portanto, é mostrada na Figura 6.

Figura 6 – Solução LiCl-THF 0,9 molal.

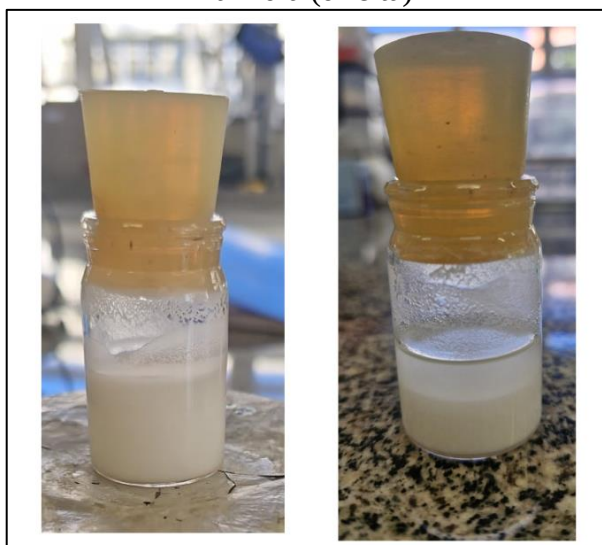


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.2 SOLUÇÕES DE $\text{MgCl}_2\text{:LiCl-THF}$

Como mencionado no subitem 3.4.1, os eletrólitos do tipo MLCC com estequiometrias 1:2 e 1:1 não exibem aspectos límpidos, e tal fato é ilustrado nas Figuras 7 e 8. Os resultados sugerem que uma reação ácido-base entre LiCl e MgCl_2 parece não ocorrer, ao contrário do aumento de solubilidade do sal de Mg(II) na presença de AlCl_3 , como muito bem estabelecido na literatura para eletrólitos do tipo MACC (reação **(1)**). Além disto, a proposta de Fan et al. (2020; 2023) e Han et al. (2022) foi inspirada no trabalho original de Feng e colaboradores (2016), onde compostos organometálicos apresentaram aumento de solubilidade quando LiCl foi adicionado ao sistema. Contudo, a investigação baseou-se principalmente em compostos contendo Zn(II) e não Mg(II) .

Figura 7 – Eletrólito 1:2 MLCC-THF logo após 8h de agitação (esquerda) e após descanso de um dia (direita)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 8 – Eletrólito 1:1 MLCC-THF logo após 8h de agitação.

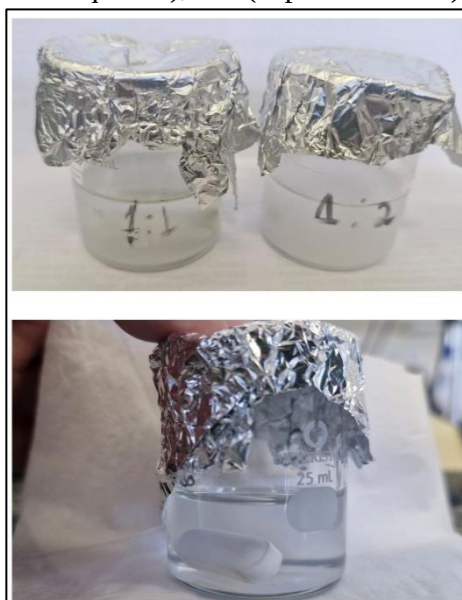


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.3 SOLUÇÕES DE $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl-THF/DMF}$ E $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{-THF/DMF}$

A Figura 9 ilustra o aspecto dos eletrólitos 1:2; 1:1 e 2:1, onde observa-se que a última estequiometria é límpida e pode-se confirmar que o sal de Li(I) é incapaz de aumentar a solubilidade do sal de Mg(II). A aparência do eletrólito contendo somente o sal de Mg(II), com concentração idêntica àquela usada nos eletrólitos híbridos, é então mostrada na Figura 10 para efeito comparativo.

Figura 9 – Solubilidade dos eletrólitos $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl-THF/DMF}$ nas proporções 1:1 (superior esquerda), 1:2 (superior direita) e 2:1 (inferior).



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 10 – Solução $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ -THF/DMF 0,2 molal.

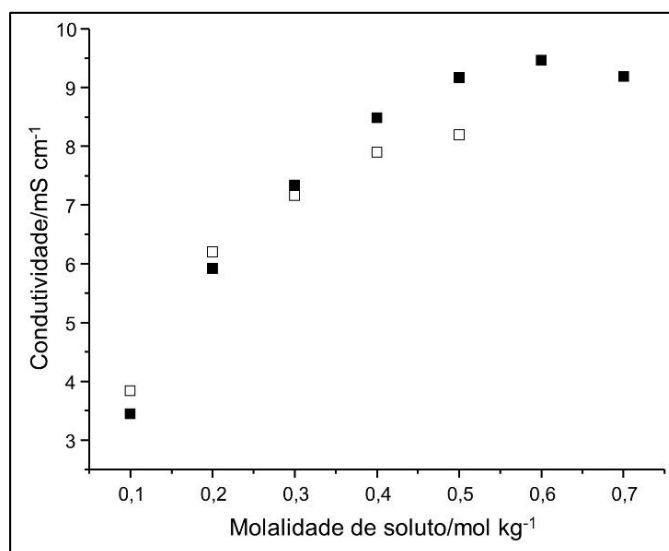


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.4 CONDUTIVIDADE DOS ELETRÓLITOS 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ E $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ EM THF/DMF

O comportamento da condutividade em função do conteúdo de soluto, nos eletrólitos 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ -THF/DMF e $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ -THF/DMF, é mostrado na Figura 11. Em baixas concentrações, a condutividade aumenta apreciavelmente para ambos sistemas, mas o incremento torna-se menor em concentrações mais altas e este perfil está de acordo com o limite de solubilidade reportado para cada eletrólito (“Procedimentos experimentais”). No intervalo 0,1-0,2 molal, as condutividades iônicas do eletrólito híbrido são mais altas do que àquelas observadas na ausência de Li(I) , indicando a presença de uma maior quantidade de íons no meio. A situação inverte a partir da solução 0,3 molal e este fato sugere fortemente a existência de associações iônicas. Apesar das pequenas diferenças, em concentrações mais altas de soluto, as condutividades medidas para ambos eletrólitos estão entre 7,3 e 14 mS cm^{-1} , que é a faixa comumente reportada para sistemas à base de Li(I) (Linden e Reddy, 2002). Além disto, os valores são muito maiores do que aqueles determinados até aqui para eletrólitos do tipo MLCC (Fan et al., 2020; 2023 e Han et al., 2022) e sistemas à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (Zhang et al., 2023 e Du et al., 2023). Segundo Brouillette et al. (2002), soluções eletrolíticas, onde a participação de Pares Iônicos Separados por camadas do Solvente (PISSs) é dominante, exibem valores de condutividade mais altos do que aqueles encontrados para sistemas dominados por PICs e AGNs.

Figura 11 – Condutividade iônica dos eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (preto) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (branco) em função da concentração de soluto (valores correspondem ao teor do sal de $\text{Mg}(\text{II})$).



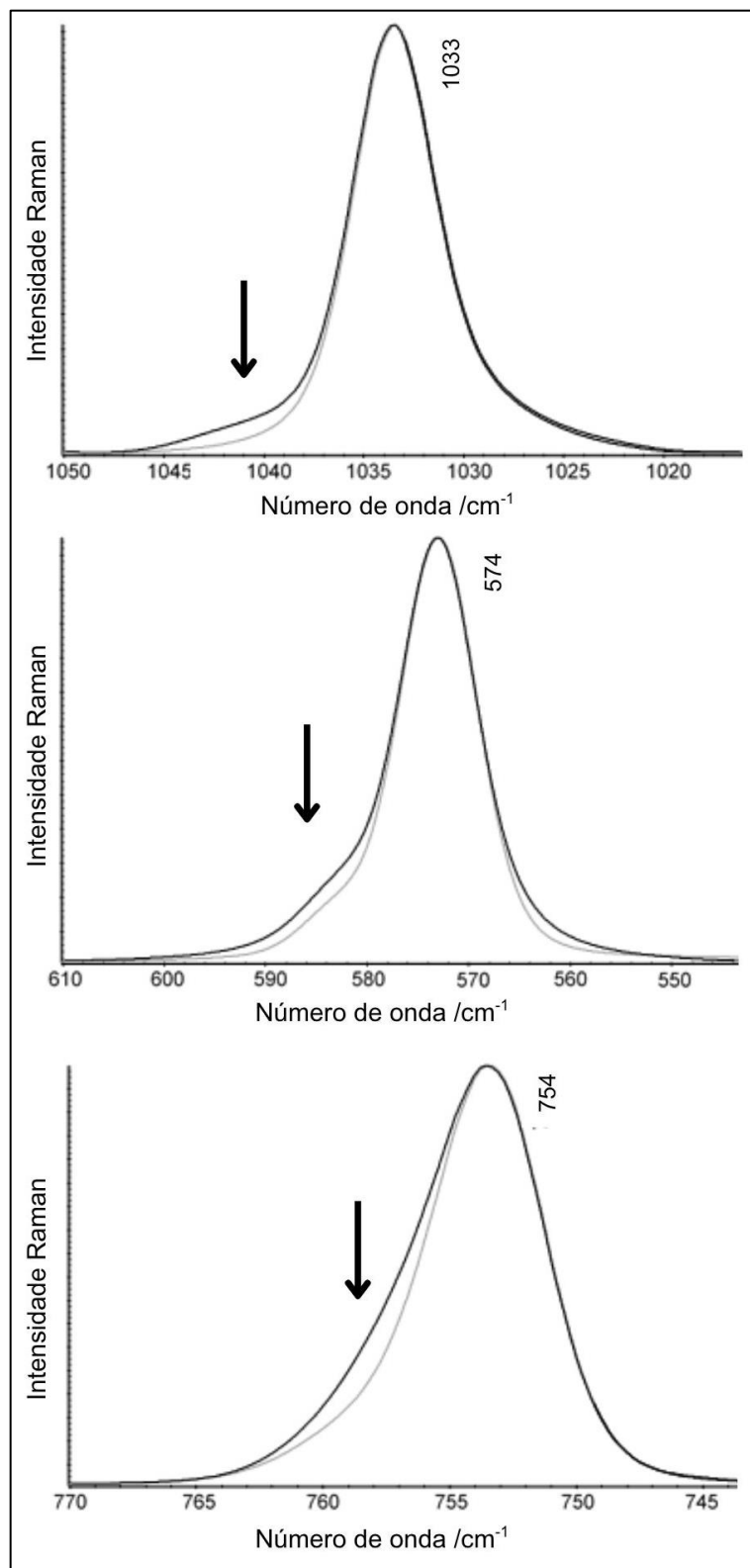
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.5 ESPECTROS VIBRACIONAIS DOS ELETRÓLITOS 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ E $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ EM THF/DMF

As bandas em 1033 e 754 cm^{-1} do ânion triflato são tipicamente usadas para checar mudanças no ambiente local provocadas por associações iônicas (Huang et al., 1994; Alía e Edwards, 2000). A primeira é atribuída à vibração de estiramento simétrico do grupo SO_3 , $\nu_s(\text{SO}_3)$, enquanto a segunda corresponde à deformação angular simétrica do grupo CF_3 , $\delta_s(\text{CF}_3)$. Recentemente, Lamas et al. (2025) reportaram que a banda em 574 cm^{-1} (deformação angular assimétrica dos grupos SO_3 e CF_3 acoplados, $\delta_{as}(\text{CF}_3+\text{SO}_3)$) pode ser usada também para revelar interações iônicas envolvendo este ânion. Aqueles autores mostraram que as três regiões espectrais exibem novas bandas em números de onda mais altos (*upshift*) quando associações iônicas estão presentes no eletrólito $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ -diglima(G2)/formamida(FA). Além disto, as variações espectrais observadas para as vibrações $\nu_s(\text{SO}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CF}_3+\text{SO}_3)$ são similares e ambos modos vibracionais são menos sensíveis do que a vibração $\delta_s(\text{CF}_3)$. Como pode ser visto na Figura 12, as regiões mencionadas mostram a presença majoritária do ânion triflato, livre de associações iônicas, quando o eletrólito contendo somente $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ é estudado (cinza). Por outro lado, uma assimetria, em número de onda mais alto, é mais facilmente observada na presença de LiCl (preto) e, sem dúvida, destaca-se na região do modo $\delta_s(\text{CF}_3)$.

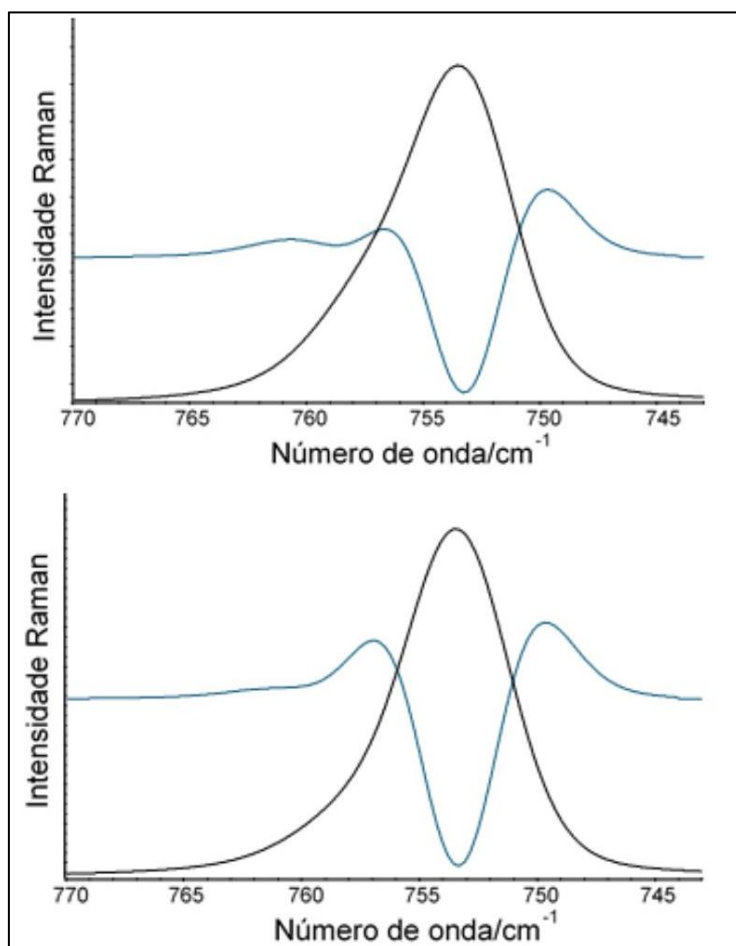
Considerando que, segundo Lamas et al. (2025), a assimetria em número de onda mais alto pode conter PICs do tipo $\text{Mg}^{2+} \dots \text{OTf}^-$ (banda em 758 cm^{-1}) e $\text{OTf}^- \dots \text{Mg}^{2+} \dots \text{OTf}^-$ (banda em 762 cm^{-1}), seria recomendável investigar o número de componentes sob o envelope de bandas. Para isto, as segundas derivadas dos espectros são bastante úteis no suporte à uma posterior análise de ajustes de curvas. De fato, as segundas derivadas dos espectros dos eletrólitos $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{-THF/DMF}$ e $2:1 \text{ Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl-THF/DMF}$, na região do modo mais sensível do ânion triflato, claramente mostram depressões (mínimos) significativas centradas em 754 cm^{-1} . Um discreto mínimo em 758 cm^{-1} é mais facilmente observado para o eletrólito híbrido e tal resultado garante que, no máximo, dois componentes podem ser extraídos do envelope de bandas em torno de 754 cm^{-1} (Figura 13).

Figura 12 – Espectros Raman dos eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (cinza) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (preto) para uma concentração molar de 0,5. $\nu_s(\text{SO}_3)$: superior; $\delta_{as}(\text{CF}_3 + \text{SO}_3)$: meio; $\delta_s(\text{CF}_3)$: inferior.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 13 – Segunda derivada (azul) da banda em torno de 754 cm^{-1} nos espectros Raman dos eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (inferior) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (superior) para uma concentração molar de 0,5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os ajustes de bandas, na região do modo de $\delta_s(\text{CF}_3)$, são mostrados na Figura 14 para os eletrólitos na presença (superior) e ausência (inferior) de LiCl. Considerando que os dados de condutividade apontam para associações iônicas a partir da solução 0,3 molal, os espectros Raman dos eletrólitos mais concentrados são então ilustrados. Como pode ser visto, a banda em 754 cm^{-1} é dominante em ambos sistemas e este resultado justifica os altos valores de condutividade. Para o eletrólito livre do sal de Li(I), a única banda em número de onda mais alto (758 cm^{-1}), cuja intensidade aumenta ligeiramente com a concentração, é a razão para as condutividades iônicas muito maiores do que àquelas reportadas para o sistema $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{-G2/FA}$, que estão em torno de $2,9\text{ mS cm}^{-1}$ (Lamas et al., 2025). Naquele trabalho, a presença de uma outra banda em 762 cm^{-1} caracteriza a formação de um PIC do tipo 1:2 ($\text{OTf}^- \dots \text{Mg}^{2+} \dots \text{OTf}^-$), que é então responsável pela redução das espécies carregadas no meio. Para o

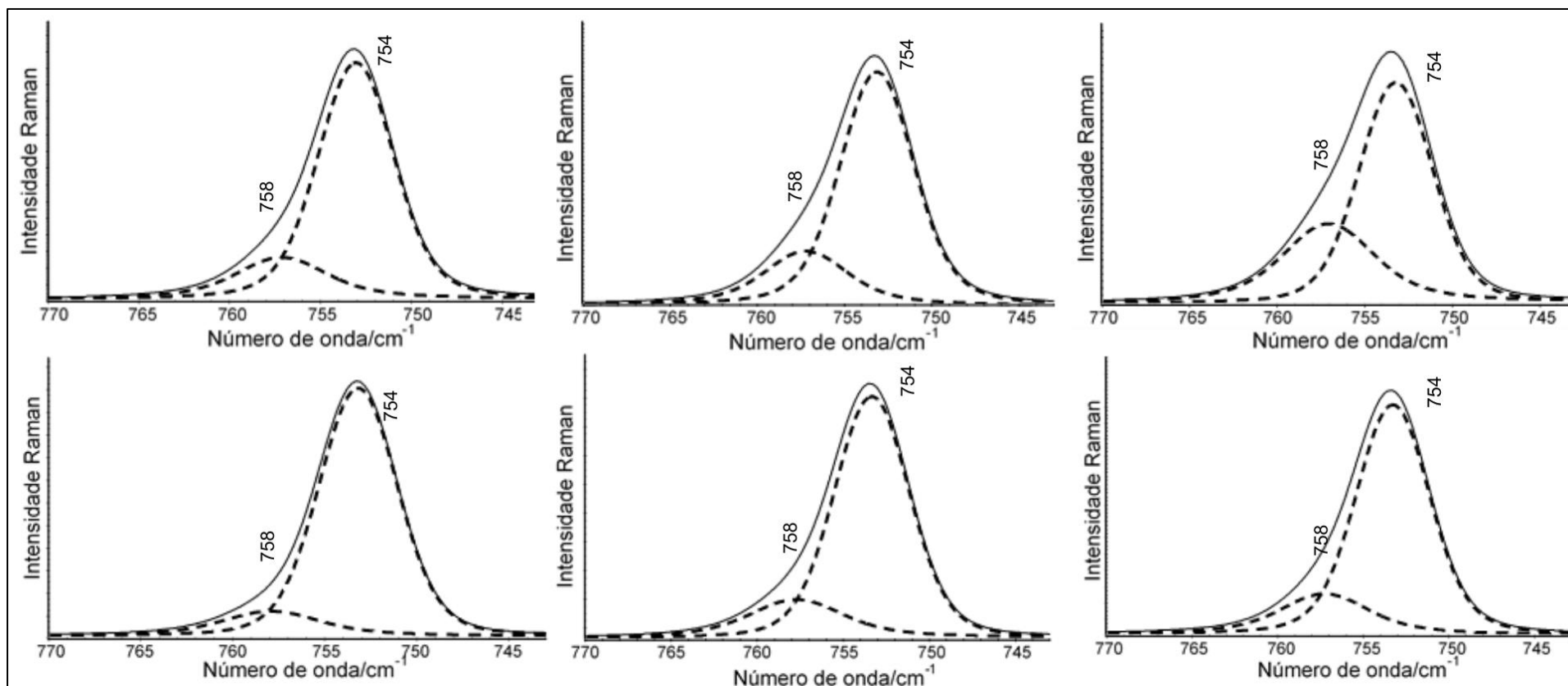
eletrólito contendo o sal de Li(I), a banda em 758 cm^{-1} é indiscutivelmente mais intensa do que àquela identificada no sistema livre do íon de metal alcalino. O aumento de intensidade desta banda pode ser atribuído à presença do PIC $\text{Li}^+ \dots \text{OTf}^-$, que tem sido também identificado por Alía e Edwards (2000) na mesma posição e, portanto, não pode ser resolvido a partir da segunda derivada dos espectros. A formação deste PIC é então explicada pela reação abaixo:



E o aumento na concentração de espécies neutras justificaria a menor condutividade iônica do eletrólito híbrido, em molalidades mais altas (Figura 11).

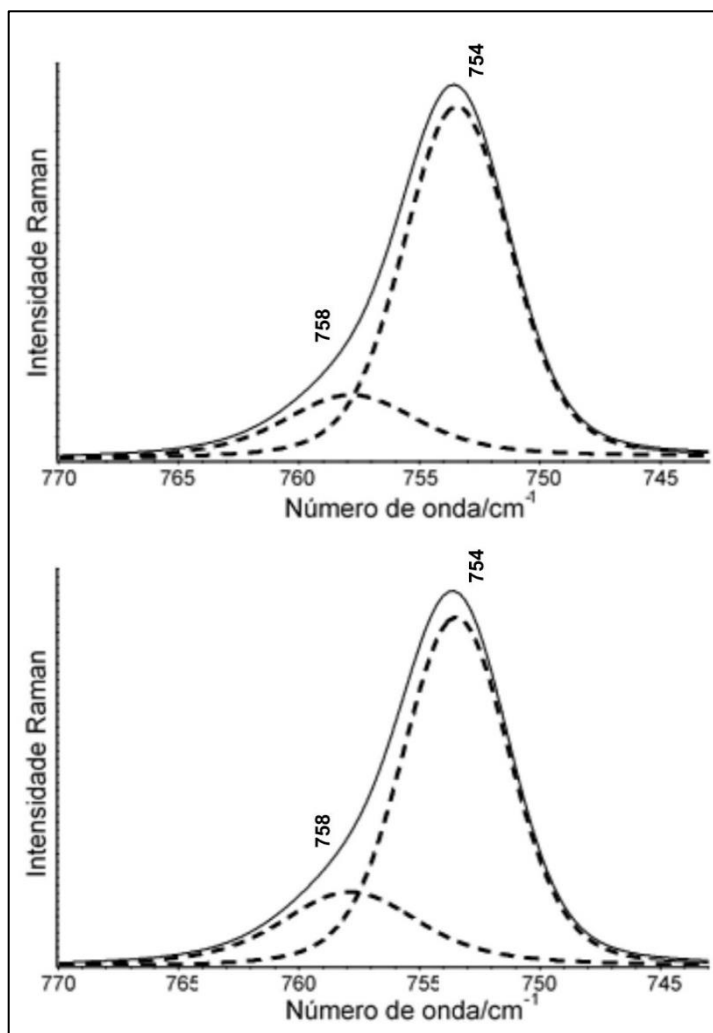
Os espectros Raman para concentrações iguais a 0,6 e 0,7 molal do eletrólito à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ são mostrados na Figura 15, onde observa-se também a presença de apenas dois arranjos: um primeiro contendo moléculas de OTf^- não associado e um segundo do tipo $\text{Mg}^{2+} \dots \text{OTf}^-$. Este último parece estar no limite de sua concentração, uma vez que há queda da condutividade iônica na concentração molal de 0,7 (Figura 11) e concentrações mais altas levam à formação de depósito. Concentrações superiores foram alcançadas numa recente investigação de Lamas et al. (2025), onde a elevada solubilidade do sal de $\text{Mg}(\text{II})$ foi relacionada aos altos números doador ($\text{ND} = 24\text{ kcal mol}^{-1}$) e aceptor ($\text{NA} = 39,8\text{ kcal mol}^{-1}$) de FA (Reimers e Hall, 1999), que são responsáveis pelas fortes interações com o cátion e o ânion, na esfera de coordenação, além das interações com moléculas do éter na esfera externa.

Figura 14 – Espectros Raman na região do modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ para os eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (inferior) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ (superior) em diferentes concentrações (mol kg^{-1}): 0,3 (esquerda); 0,4 (meio); 0,5 (direita). Molalidades referem-se ao teor do sal de $\text{Mg}(\text{II})$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

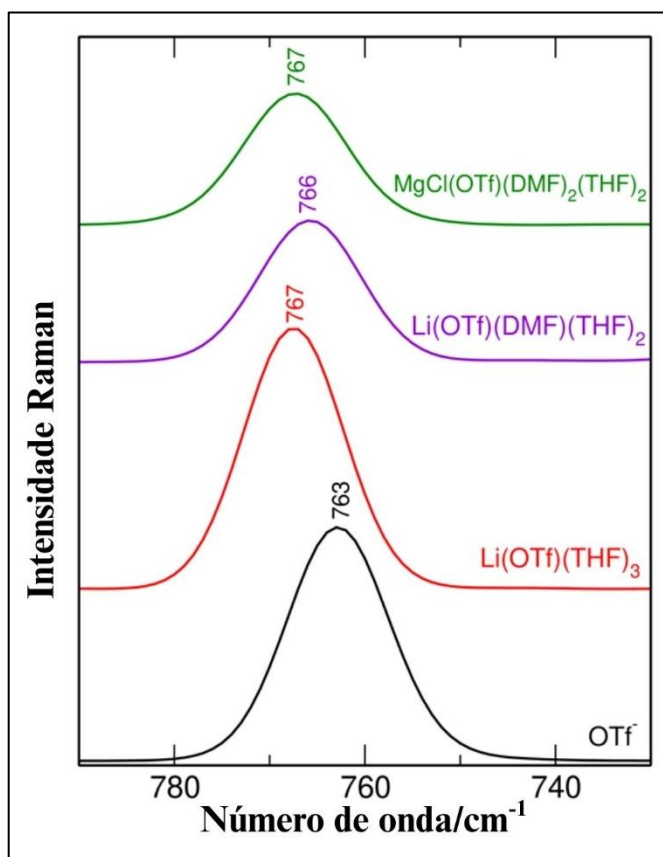
Figura 15 – Espectros Raman na região do modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ para os eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ com concentrações de 0,6 (superior) e 0,7 mol kg^{-1} (inferior). Valores referem-se ao teor do sal de $\text{Mg}(\text{II})$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

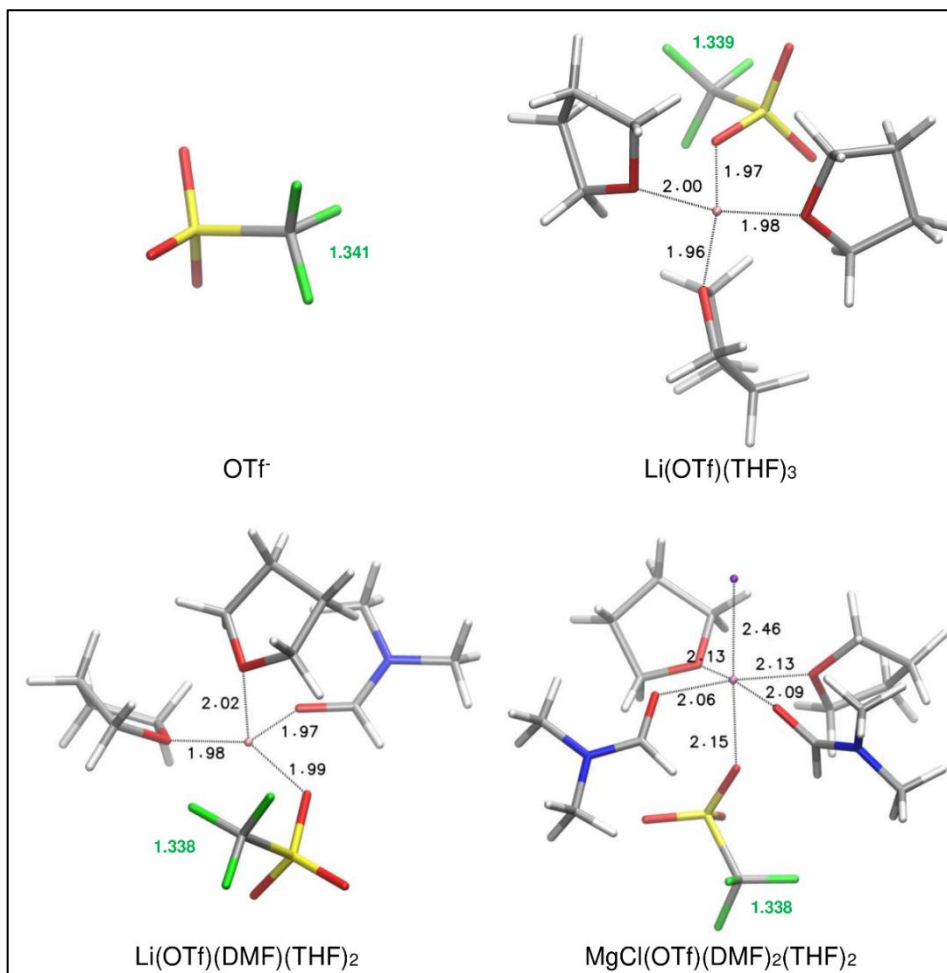
Para corroborar as atribuições experimentais, simulações por dinâmica molecular *ab initio* foram realizadas para os complexos mais abundantes nos eletrólitos estudados. Os espectros Raman apresentados na Figura 16 reproduzem com excelente acordo o deslocamento para maior número de onda (4 cm^{-1}) da banda mais sensível do ânion triflato. As estruturas dos PICs, que deram origem aos espectros simulados, são mostradas na Figura 17, na qual observa-se coordenação direta do oxigênio do grupo SO_3^- ao centro metálico, como esperado. Adicionalmente, o ambiente ao redor do oscilador CF_3 é bastante similar nos PICs, como evidenciado pelos comprimentos médios das ligações C-F ($1,338\text{-}1,339 \text{ \AA}$), que, embora variem pouco em relação ao ânion livre ($1,341 \text{ \AA}$), são suficientes para produzir o deslocamento Raman observado e a sobreposição das bandas em 758 cm^{-1} .

Figura 16 – Espectros Raman simulados por dinâmica molecular *ab initio* para o modo $\delta_s(\text{CF}_3)$ do ânion OTf^-



Fonte: Elaborado pelo colaborador Prof. Andrzej Eilmes (2026).

Figura 17 – Estruturas do ânion OTf⁻ e de seus PICs (Pares Iônicos de Contato) à base de Li(I) e Mg(II). Números preto – distâncias relativas ao cátion (Å). Números verde – comprimentos médio das ligações C-F (Å). Cores utilizadas para os elementos: lítio – rosa, magnésio – malva, cloro – violeta, carbono – cinza, oxigênio – vermelho, nitrogênio – azul, enxofre – amarelo, flúor – verde, hidrogênio – branco.

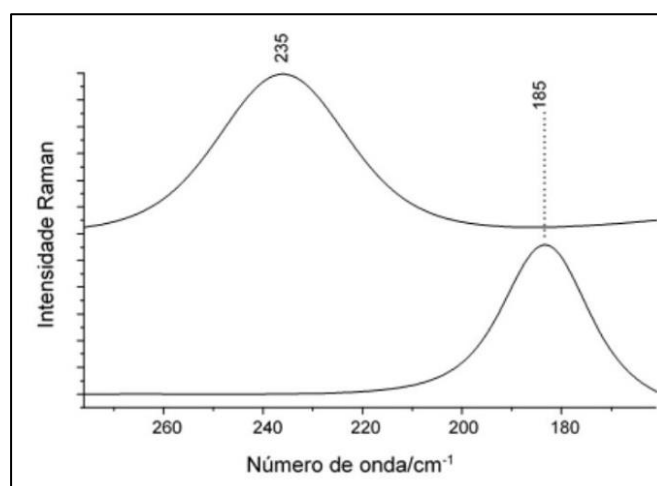


Fonte: Elaborado pelo colaborador Prof. Andrzej Eilmes (2026).

Até aqui, observa-se que espécies associadas e dissociadas compõem os eletrólitos estudados, e as últimas estão em maior proporção devido ao apreciável valor de ϵ de DMF. A Figura 18 exemplifica muito bem a influência da amida sobre a solução de LiCl-THF. Inicialmente, uma banda em 185 cm^{-1} é identificada no espectro do eletrólito livre de DMF (inferior). Esta banda foi atribuída por Kameda e colaboradores (2016) ao estiramento da interação $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}^-$, presente em um PIC solvatado por três moléculas do éter na primeira esfera. Os dados foram obtidos usando as técnicas Raman e de difração de nêutrons, onde a última é, sabidamente, uma ferramenta poderosa para a obtenção de informações estruturais, tais como distância de ligação e número de coordenação (NC). A adição da amida causa a dissociação do

PIC do tipo 1:1 e o espectro revela somente uma banda em 235 cm^{-1} (superior), que é atribuída à torção das ligações N-CH₃ de DMF (Jao et al., 1982). Os espectros dos solventes isolados e da mistura binária são anexados a esta redação no Apêndice A para facilitar a compreensão do leitor.

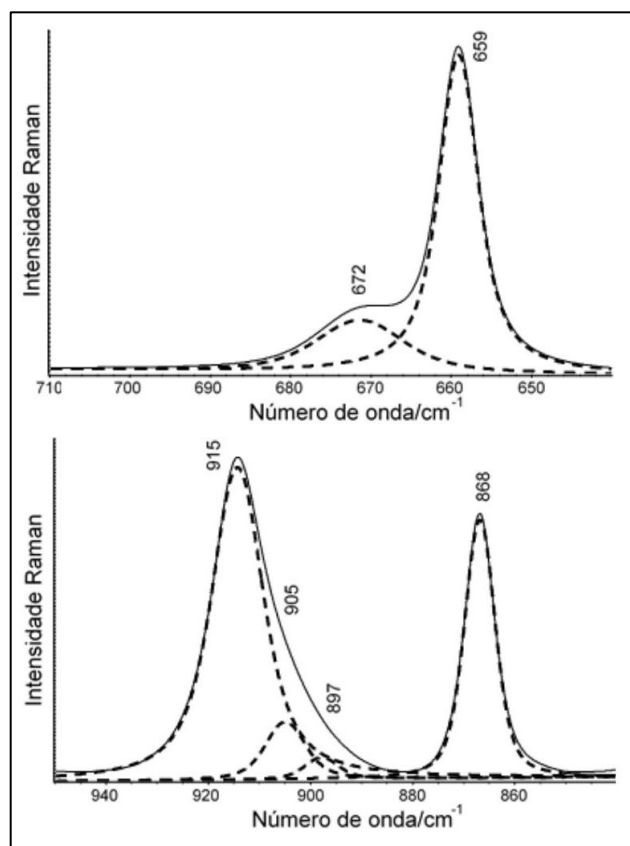
Figura 18 – Espectros Raman dos eletrólitos à base de LiCl-THF (inferior) e à base de LiCl-THF/DMF (superior) no limite de solubilidade do sal.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O ND de DMF reflete a sua capacidade de interagir com ácidos de Lewis e o seu maior valor pode resultar em interações preferenciais com Mg(II). De fato, a Figura 19 (espectro superior) mostra que a banda em 659 cm^{-1} , atribuída à vibração de deformação angular simétrica, $\delta_s(\text{OCN})$, da amida não coordenada (Jao et al., 1982), está acompanhada por uma nova banda em 672 cm^{-1} quando o sal de Li(I) está presente. Apesar do efeito preferencial da amida sobre o cátion, moléculas de THF também competem pelo Li(I) (espectro inferior). É bem conhecido na literatura que a banda do éter não coordenado, em torno de 915 cm^{-1} , contém um outro sinal de intensidade baixa em 905 cm^{-1} (Ojha et al., 2005; Benevenuto e Alves, 2008). Ambos componentes correspondem aos modos de estiramento do grupo CO acoplado ao grupo CC), $\nu(\text{CO}+\text{CC})$, e a interação com um ácido de Lewis, com densidade de carga variando de moderada a baixa, leva tipicamente ao aparecimento de uma banda em 897 cm^{-1} , como já documentado para sistemas contendo água (Ojha et al., 2005), FA (Benevenuto e Alves, 2008), Mg(II) (Chaffin e Alves, 2020) e agora um cátion de metal alcalino. Uma banda em 868 cm^{-1} pode ainda ser vista no espectro e pertence à vibração de estiramento $\nu(\text{C}'\text{N})$, C' = átomo de carbono do grupo metil) de DMF, mas este modo é insensível às mudanças no ambiente local (Asada et al, 2006).

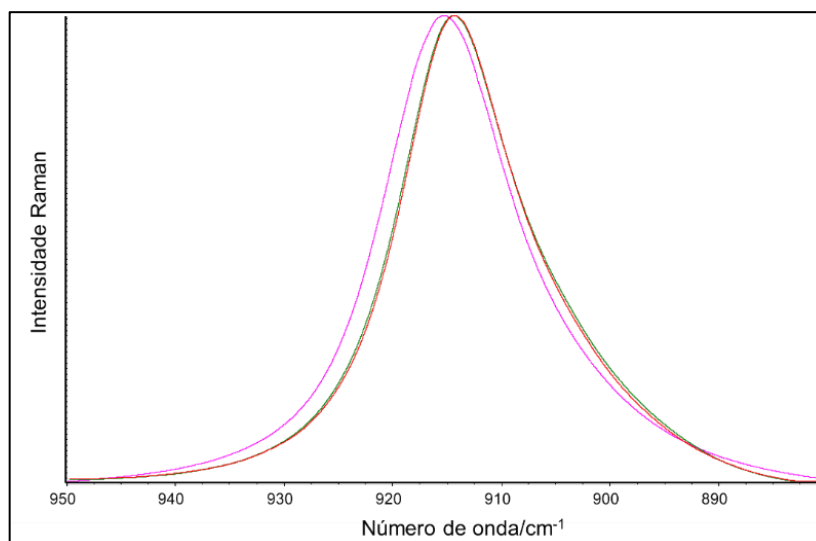
Figura 19 – Espectros Raman do eletrólito à base de LiCl-THF/DMF no limite de solubilidade do sal. $\delta_s(\text{OCN})$ de DMF: superior; $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ e $\nu(\text{C}'\text{N})$ de THF e DMF, respectivamente: inferior. C' corresponde ao átomo de carbono do grupo metil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A Figura 20 claramente mostra o deslocamento da banda Raman de THF (rosa), em torno de 915 cm^{-1} , nos espectros dos eletrólitos $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{-THF/DMF}$ (vermelho) e $2:1\text{ Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl-THF/DMF}$ (verde) e tal resultado confirma a declaração anterior, no qual o oscilador OCC do éter é perturbado de modo semelhante por ambos $\text{Mg}(\text{II})$ e $\text{Li}(\text{I})$. Contudo, ao contrário do comportamento observado nas regiões características do ânion triflato (Figura 12), não é possível observar qualquer diferença na intensidade da banda em torno de 895 cm^{-1} , na presença e ausência do sal de $\text{Li}(\text{I})$.

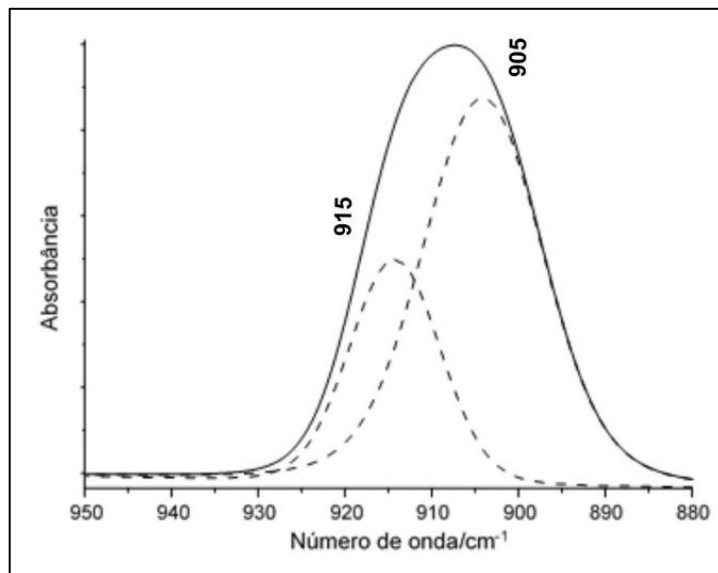
Figura 20 – Espectros Raman na região do modo $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ de THF (rosa), e dos eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (vermelho) e à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl}$ (verde) na concentração mais alta de soluto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

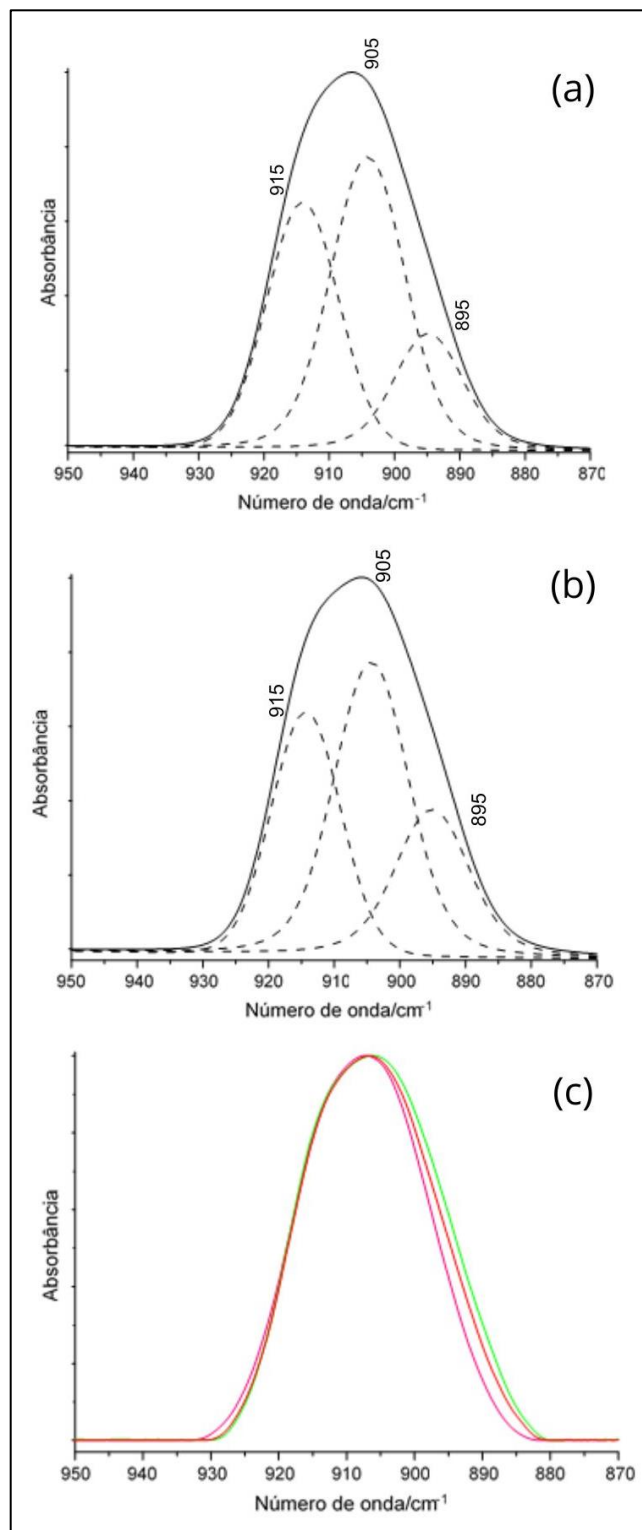
Com o propósito de esclarecer esta questão, os espectros de absorção no IV foram então adquiridos e, como pode ser visto na Figura 21, as bandas de THF não coordenado tem suas intensidades relativas invertidas, como esperado a partir da regra de seleção para esta técnica. Os ajustes de curvas permitem-nos também identificar que a banda relacionada à população de moléculas de THF ligadas ao cátion $\text{Mg}(\text{II})$, observada em 895 cm^{-1} , tem intensidade menor do que àquela presente no eletrólito híbrido (Figuras 22(a) e (b)). Consequentemente, é possível agora distinguir os espectros nessa região, como claramente mostra a Figura 22(c).

Figura 21 – Ajuste de bandas no espectro de absorção no IV para o modo $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ de THF na mistura equimolar dos solventes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

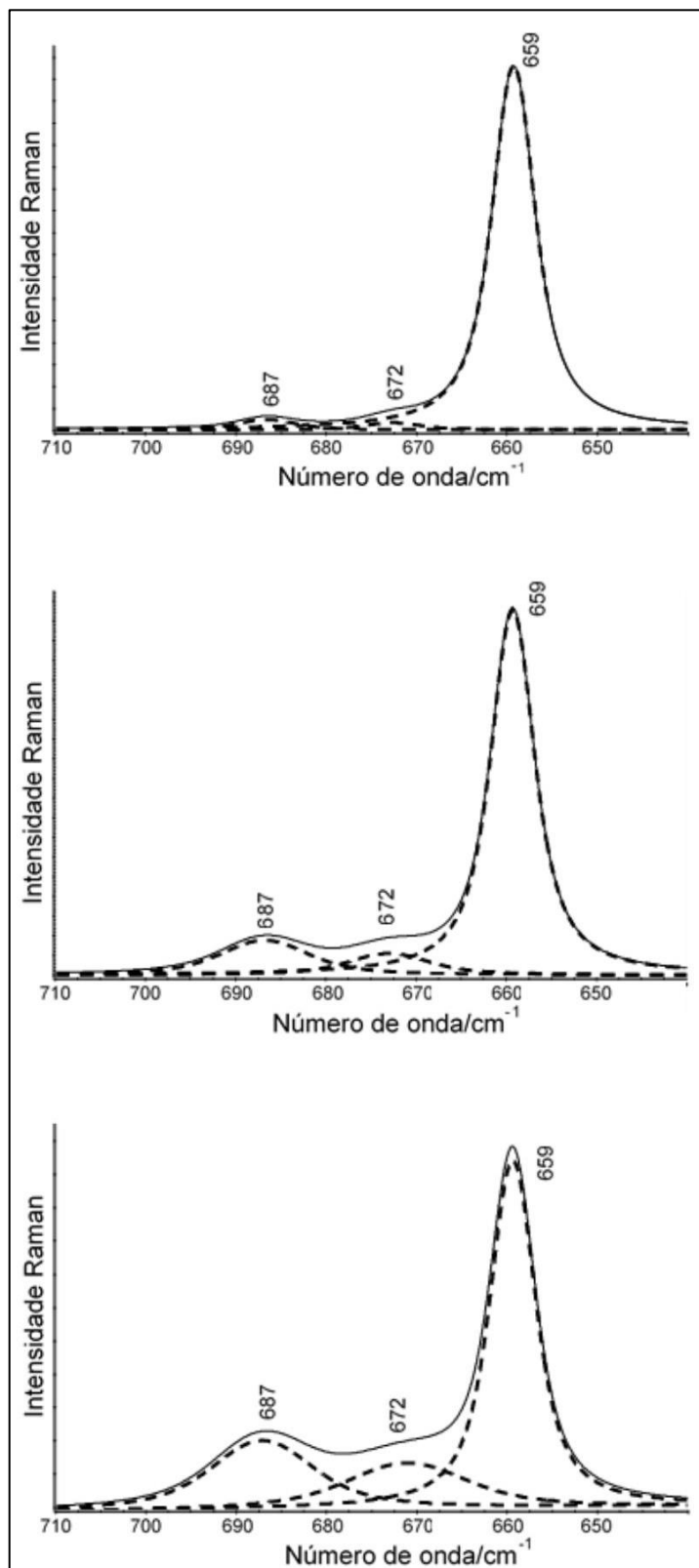
Figura 22 – Ajustes de bandas na região do modo $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ do éter para os eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (a) e $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2:\text{LiCl}$ (b), e o envelope experimental (c) para a mistura binária equimolar (rosa) e os eletrólitos livre de Li(I) (vermelho) e com Li(I) (verde).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os espectros Raman do eletrólito 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl}\text{-THF/DMF}$, em diferentes concentrações, são mostrados na Figura 23 para a região do modo $\delta_s(\text{OCN})$ da amida. As bandas já atribuídas em 659 e 672 cm^{-1} são novamente observadas, mas o aparecimento de mais um componente em 687 cm^{-1} caracteriza o eletrólito híbrido. A segunda banda foi observada também por Fujii e colaboradores (2016) em soluções contendo um sal de lítio em DMF, onde um complexo catiônico tetraédrico, $[\text{Li}(\text{DMF})_4]^+$, foi proposto com base na metodologia DFT. A terceira banda já tinha sido identificada por Asada et al. (2006) e associada à espécie octaédrica $[\text{Mg}(\text{DMF})_6]^{2+}$. Pode-se observar que as duas cargas positivas de Mg, associadas a seu raio de 86 pm, são responsáveis pela maior densidade de carga frente ao lítio, que apresenta uma única carga e raio de 73 pm (Huheey et al., 1993). Como resultado, a maior perturbação do íon divalente ao oscilador OCN resulta no surgimento de uma banda em maior número de onda.

Figura 23 – Espectros Raman na região do modo $\delta_s(\text{OCN})$ de DMF para o eletrólito à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl}$ em diferentes concentrações (mol kg^{-1}): 0,1 (superior); 0,3 (meio); 0,5 (inferior).



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

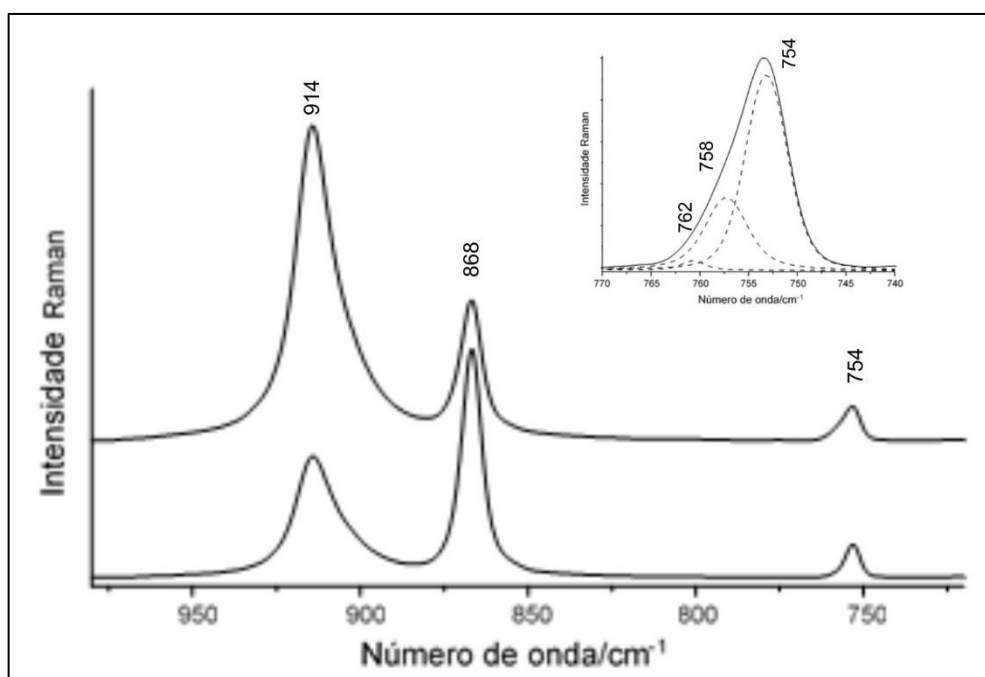
Baseado nas variações observadas em diferentes regiões espectrais, uma questão precisa ainda ser explicada: por que somente o modo $\delta_s(\text{OCN})$ da amida é capaz de resolver as bandas relacionadas aos íons Mg(II) e Li(I) , em contraste com as vibrações $\delta_s(\text{CF}_3)$ de triflato e $\nu(\text{CO}+\text{CC})$ de THF? Do ponto espectroscópico de vista, as vibrações do éter estão também misturadas com as deformações angulares no plano (“rock”) e fora do plano CH_2 (“wag”) (Cadioli et al., 1993), enquanto que o modo do ânion contém contribuições de $\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{CF})$, $\delta(\text{FCS})$ e $\delta(\text{OSC})$ (Huang et al., 1994). A vibração da amida mistura-se apenas com $\nu(\text{C}'\text{N})$ (Jao et al., 1982) e este menor grau de mistura pode ser a explicação para a sua maior sensibilidade.

A influência da constante dielétrica do meio sobre a associação iônica foi também avaliada para o eletrólito 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl}$. A Figura 24 apresenta os espectros Raman para a concentração de $0,3 \text{ mol kg}^{-1}$ (teor de Mg(II)) nas misturas 1:2 THF:DMF e 2:1 THF:DMF, conforme identificado pelas intensidades relativas das bandas em 914 cm^{-1} e 868 cm^{-1} . No espectro do sistema rico em DMF (Figura 24 - inferior), observa-se que a banda atribuída ao ânion triflato não coordenado, em 754 cm^{-1} , é simétrica e tal perfil espectral é consistente com o alto valor de condutividade iônica deste sistema ($11,37 \text{ mS cm}^{-1}$), que é bem maior do que aquele medido na presença da mistura equimolar ($7,16 \text{ mS cm}^{-1}$). A contribuição majoritária de espécies dissociadas indica que DMF, devido à sua constante dielétrica moderada ($\epsilon = 36,7$; Reimers e Hall, 1999), é capaz de dissociar eficientemente os sais, aumentando assim a concentração de íons livres em solução. Em contraste, o sistema rico em THF (Figura 24 - superior) apresenta uma banda assimétrica, com o surgimento de um ombro em 762 cm^{-1} (destaque na Figura 24). Este componente em maior número de onda é atribuído a PICs do tipo 1:2 ($\text{OTf}^- \dots \text{Mg}^{2+} \dots \text{OTf}^-$) e agregados neutros (AGNs) contendo Li(I) (Lamas et al., 2025; Alía e Edwards, 2000). A presença dessas espécies de carga neutra explica a menor condutividade deste sistema ($6,20 \text{ mS cm}^{-1}$), quando comparada à mistura rica em DMF. Este comportamento está de acordo com a menor constante dielétrica de THF ($\epsilon = 7,6$; Reimers e Hall, 1999), que favorece a associação iônica no meio. Apesar disto, a condutividade medida é ainda significativamente superior ao limite considerado aceitável para sistemas práticos de baterias de Mg (1 mS cm^{-1} ; Zhang et al., 2025).

Esses resultados abrem também caminho para futuros estudos sobre novas estequiometrias do eletrólito $\text{Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl}$, bem como para a avaliação de sua compatibilidade com diferentes materiais de catodo. O sistema $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{-THF/DMF}$, por exemplo, poderia ser testado em combinação com materiais orgânicos, cuja estrutura menos cristalina favorece a intercalação de íons Mg(II) (Han et al., 2022). Já o eletrólito híbrido 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl}\text{-THF/DMF}$ seria mais adequado para uso com materiais inorgânicos que

tenham Li(I) em sua composição, compensando assim o menor teor deste íon no eletrólito formulado e aproveitando a maior mobilidade do lítio em estruturas cristalinas (Yagi et al., 2014; Cho et al., 2018).

Figura 24 – Espectros Raman do eletrólito 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl}$ na concentração de $0,3 \text{ mol kg}^{-1}$ (teor de $\text{Mg}(\text{II})$) e em diferentes proporções molares da mistura THF:DMF: inferior - 1:2 THF:DMF; superior - 2:1 THF:DMF. O detalhe destaca o ombro em 762 cm^{-1} no eletrólito rico em THF.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5 CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou que a substituição do sistema MLCC-THF, baseado em MgCl_2 e LiCl , pelo eletrólito $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{:LiCl-THF/DMF}$ representa uma estratégia eficaz para superar as limitações de solubilidade e estabilidade dos eletrólitos anteriormente reportados na literatura.

Os altos valores de condutividade iônica medidos para ambos os sistemas investigados situam-se na faixa de 7,3 a 14 mS cm^{-1} , comparáveis aos sistemas comerciais de Li(I) e significativamente superior aos reportados para eletrólitos à base de $\text{Mg}(\text{OTf})_2$. Esta performance foi atribuída à presença majoritária de PISSs, cuja formação é favorecida pela constante dielétrica moderada de DMF e confirmada por uma banda dominante em 754 cm^{-1} ($\delta_s(\text{CF}_3)$) nos espectros vibracionais.

O sistema contendo apenas $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ revelou também a presença de PICs do tipo $1(\text{Mg}^{2+}):1(\text{OTf}^-)$, caracterizados pela banda em 758 cm^{-1} , cuja intensidade cresce com o aumento da concentração sem, no entanto, comprometer significativamente a condutividade, uma vez que tais espécies ainda são carregadas. Para o eletrólito híbrido, a formação do PIC $\text{Li}^+\cdots\text{OTf}^-$, identificado na mesma posição no espectro, e de espécies neutras do tipo $\text{OTf}^-\cdots\text{Mg}^{2+}\cdots\text{Cl}^-$, justifica a queda de condutividade observada em concentrações superiores a 0,3 molal.

Bandas em 672 e 687 cm^{-1} confirmam a participação de moléculas de DMF ligadas ao Li(I) , com $\text{NC}=4$, e ao Mg(II) , com $\text{NC}=6$, respectivamente. A resolução dessas bandas foi possível devido ao menor grau de acoplamento vibracional do modo $\delta_s(\text{OCN})$, quando comparado aos modos do ânion triflato e da vibração $\nu(\text{CO+CC})$ de THF, em 915 cm^{-1} .

As investigações conduzidas com diferentes composições da mistura THF:DMF revelaram que o aumento da proporção de DMF favorece à formação de espécies dissociadas, que tornam a banda em 754 cm^{-1} totalmente simétrica e elevam a condutividade para 11,37 mS cm^{-1} . Por outro lado, o excesso de THF estabiliza agregados neutros, como evidenciado pelo surgimento da banda em 762 cm^{-1} (PICs do tipo 1:2 ($\text{OTf}^-\cdots\text{Mg}^{2+}\cdots\text{OTf}^-$) e 1:1 ($\text{Li}^+\cdots\text{OTf}^-$)) e redução da condutividade para 6,20 mS cm^{-1} . Essas informações demonstram que a composição da mistura de solventes é um parâmetro importante para as propriedades de transporte em eletrólitos de RMBs.

Do ponto de vista da aplicabilidade, os resultados obtidos indicam que o sistema $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{-THF/DMF}$ apresenta-se como um candidato promissor para testes com materiais orgânicos de catodo, cuja estrutura não cristalina facilita a intercalação de Mg(II) sem as

barreiras de difusão características de óxidos inorgânicos. Por sua vez, o eletrólito 2:1 $\text{Mg}(\text{OTf})_2:\text{LiCl}-\text{THF}/\text{DMF}$ seria mais adequado para uso com catodos inorgânicos que já incorporam lítio em sua estrutura, como LiFePO_4 , explorando a maior mobilidade do íon monovalente na rede cristalina e viabilizando tensões de célula da ordem de 2,3-2,5 V (Yagi et al., 2014; Cho et al., 2018).

A combinação das técnicas de condutividade, Raman e no infravermelho permitiu a caracterização estrutural de eletrólitos complexos, descrevendo não apenas as espécies majoritárias, mas também os equilíbrios iônicos comumente relacionados ao desempenho de células eletroquímicas.

Em síntese, este trabalho fornece uma base sólida para o desenvolvimento de eletrólitos alternativos ao lítio. A substituição do ânion cloreto pelo triflato, associada ao uso da mistura THF/DMF, resultou em eletrólitos estáveis, altamente condutores e com capacidade de solvatação diferenciada para $\text{Mg}(\text{II})$ e $\text{Li}(\text{I})$, abrindo perspectivas promissoras para a próxima geração de baterias recarregáveis baseadas em metais multivalentes, bem como a compatibilidade com catodos de materiais orgânicos, cujos testes serão realizados em parceria com o Departamento de Física/UFJF, durante o trabalho de doutorado.

REFERÊNCIAS

- ALÍA, Jose M.; EDWARDS, Howell GM. Ion solvation and ion association in lithium trifluoromethanesulfonate solutions in three aprotic solvents. An FT-Raman spectroscopic study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 24, n. 2, p. 185-200, 2000.
- ASADA, Mitsunori; FUJIMORI, Takao; FUJII, Kenta; KANZAKI, Ryo; UMEBAYASHI, Yasuhiro; ISHIGURO, Shin-ichi. Solvation structure of magnesium, zinc, and alkaline earth metal ions in N, N-dimethylformamide, N, N-dimethylacetamide, and their mixtures studied by means of Raman spectroscopy and DFT calculations—Ionic size and electronic effects on steric congestion. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 4, p. 417-426, 2006.
- AURBACH, Doron; LU, Zhonghua; SCHECHTER, Alex; GOFER, Yosef ; GIZBAR, Haim; TURGEMAN, Rachel; COHEN, Yaron; MOSHKOVICH, Moty; Levi, Elena. *et al.* Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. **Nature**, v. 407, n. 6805, p. 724–727, out. 2000.
- BENEVENUTO, Rodrigo L.; ALVES, Wagner A. Acid–base interactions between formamide and tetrahydrofuran molecules: Raman investigation of speciation in a binary system of biological interest. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. 4, p. 490-494, 2008.
- BROUILLETTE, Dany; IRISH, Donald E.; TAYLOR, Nicholas J.; PERRON, Gérald; ODZIEMKOWSKI, Marek; DESNOYERS, Jacques E. Stable solvates in solution of lithium bis (trifluoromethylsulfone) imide in glymes and other aprotic solvents: Phase diagrams, crystallography and Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 24, p. 6063-6071, 2002.
- CADIOLI, Beniamino; GALLINELLA, Enzo; COULOBEAU, Christian; JOBIC, Hervé; BERTHIER, Gaston. Geometric structure and vibrational spectrum of tetrahydrofuran. **The Journal of physical chemistry**, v. 97, n. 30, p. 7844-7856, 1993.7
- CANEPA, Pieremanuele; GAUTAM, Gopalkrishnan Sai; HANNAH, Daniel C.; MALIK, Rahul; LIU, Miao; GALLAGHER, Kevin G.; PERSSON, Kristin A.; CEDER,

Gerbrand. Odyssey of multivalent cathode materials: open questions and future challenges. **Chemical reviews**, v. 117, n. 5, p. 4287-4341, 2017.

CHAFFIN, Vinicius O.; ALVES, Wagner A. Composition dependence on the spectral behavior of magnesium aluminum chloride complex electrolytes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, p. 113722, 2020.

CHAFFIN, Vinicius O.; PESSANHA, Matheus C.; ALVES, Wagner A. Solvation structures formed in the $MgCl_2:AlCl_3$ -dimethoxyethane system: A look through Raman and IR spectroscopies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 100, p. 167–171, 2019.

CHEN, X.; BLEKEN, F. L.; LØVIK, O. M.; VULLUM-BRUER, F. Comparing electrochemical performance of transition metal silicate cathodes and chevrel phase Mo_6S_8 in the analogous rechargeable Mg-ion battery system. **Journal of Power Sources**, v. 321, p. 76-86, 2016.

CHENG, Yingwen; SHAO, Yuyan; ZHANG, Ji-Guang; SPRENKLE, Vincent L; LIU, Jun; LI, Guosheng. High performance batteries based on hybrid magnesium and lithium chemistry. **Chemical communications**, v. 50, n. 68, p. 9644-9646, 2014.

CHO, Jae-Hyun; KIM, Su Jin; OH, Jinwoo; HA, Jung Hoon; KIM, Kwang-Bum; Lee, Kwan-Young; LEE, Jae Kyun. Strategic design of highly concentrated electrolyte solutions for Mg^{2+}/Li^{+} dual-salt hybrid batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 49, p. 27866-27874, 2018.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p ISBN 8571930422.

DOE, Robert E.; HAN, Ruoban; HWANG, Jaehee; CMITTER, Andrew J.; SHTENBERG, Ivenig; YOO, Deon; POUR, Nir; AURBACH, Doron. Novel, electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 2, p. 243–245, 2014.

DU, Yaoyao; CHEN, Yanmin; TAN, Shuangshuang; CHEN, Jinling; HUANG, Xueting; CUI, Lianmeng; LONG, Juncai; WANG, Zhongting; YAO, Xuhui; SHANG, Bo; HUANG, Guangsheng; ZHOU, Xiaoyuan; LI, Lingjie; WANG, Jingfeng; PAN, Fusheng. Strong solvent coordination effect inducing gradient solid-electrolyte-

interphase formation for highly efficient Mg plating/stripping. **Energy Storage Materials**, v. 62, p. 102939, set. 2023.

DÜHNEN, Simon; BETZ, Johannes; KOLEK, Martin; SCHMUCH, Richard; WINTER, Martin; PLAKE, Tobias. Toward green battery cells: perspective on materials and technologies. **Small Methods**, v. 4, n. 7, p. 2000039, 2020.

EDGEELL, Walter F.; LYFORD, Jhon; IV; WRIGHT, Rose; RISEN, William; WATTS, ALAN. Intermolecular vibration of ions in solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 8, p. 2240-2246, 1970.

EILMES, Andrzej; ALVES, Wagner A. Combining experimental and theoretical vibrational spectroscopy to study magnesium aluminum chloride complex electrolytes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 333, p. 116053, jul. 2021.

EMLY, Alexandra; VAN DER VEN, Anton. Mg intercalation in layered and spinel host crystal structures for Mg batteries. **Inorganic chemistry**, v. 54, n. 9, p. 4394-4402, 2015.

FAN, Haiyan; ZHANG, Xinxin; ZHAO, Yuxing; XIAO, Jianhua; YUAN, Hua; WANG, Guang; LIN, Yitao; ZHANG, Jifang; PAN, Ludi; PAN, Ting; LIU, Yang; ZHANG, Yuegang. Tailoring Mg²⁺ Solvation Structure in a Facile All-Inorganic [MgxLi_yCl_{2x+y}·nTHF] Complex Electrolyte for High Rate and Long Cycle-Life Mg Battery. **Energy e Environmental Materials**, v. 6, n. 2, p. e12327, 2023.

FAN, Haiyan; ZHENG, Zhaozhao; ZHAO, Lijuan; LI, Wanfei; WANG, Jian; DAI, Mimi; ZHAO, Yuxing; XIAO, Jianhua; WANG, Guang; DING, Xiaoyu; XIAO, Hai; LI, Jun; WU, Yang; ZHANG Yuegang. Extending Cycle Life of Mg/S Battery by Activation of Mg Anode/Electrolyte Interface through an LiCl-Assisted MgCl₂ Solubilization Mechanism. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 9, p. 1909370, 2020.

FENG, Chao; CUNNINGHAM, Drew W.; EASTER, Quinn T.; BLUM, Suzanne A. Role of LiCl in generating soluble organozinc reagents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 35, p. 11156-11159, 2016.

FUJII, Kenta; WAKAMATSU, Hideaki; TODOROV, Yanko; YOSHIMOTO, Nobuko; MORITA, Masayuki. Structural and electrochemical properties of Li ion solvation complexes in the salt-concentrated electrolytes using an aprotic donor solvent, N, N-dimethylformamide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 31, p. 17196-17204, 2016.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚLOWSKI, J.; FOX, D. **J. Gaussian 09, Revision D.01**. Wallingford: Gaussian, Inc., 2009.

GU, Yunpeng; KATSURA, Yukari; YOSHINO, Takafumi; TAKAGI, Hidenori; TANIGUCHI, Kouji. Rechargeable magnesium-ion battery based on a TiSe₂-cathode with d-p orbital hybridized electronic structure. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 12486, 2015.

GUO, Quanquan; XU, Hao; CHU, Xingyuan; HUANG, Xing; YU, Minghao; FENG, Xinliang. Structural codes of organic electrode materials for rechargeable multivalent metal batteries. **Chemical Society Reviews**, v. 54, n. 8, p. 4035-4086, 2025.

HAN, Yan; LI Gaofeng; HU Zijun; WANG, Feng; CHU, Jun; HUANG, Liang; SHI, Tingting; ZHAN, Hui; SONG, Zhiping. High-performance Mg-organic batteries based

on hybrid $\text{MgCl}_2\text{--LiCl/THF}$ electrolytes. **Energy Storage Materials**, v. 46, p. 300-312, 2022.

HE, Shuijian; NIELSON, Kevin V.; LUO, Jian; LIU, T. Leo. Recent advances on MgCl_2 based electrolytes for rechargeable Mg batteries. **Energy Storage Materials**, v. 8, p. 184–188, jul. 2017.

HUANG, Weiwei; WHEELER, Ralph A.; FRECH, Roger. Vibrational spectroscopic and ab initio molecular orbital studies of the normal and ^{13}C -labelled trifluoromethanesulfonate anion. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 50, n. 5, p. 985-996, 1994.

HUHEEY, James E.; KEITER, Ellen A.; KEITER, Richard L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4th ed. New York: HarperCollins, c1993. 1052p.

JÄCKLE, Markus; HELMBRECHT, Katharina; SMITS, Malte; STOTTMEISTER, Daniel; GROß, Axel. Self-diffusion barriers: possible descriptors for dendrite growth in batteries? **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 12, p. 3400–3407, 2018.

JAO, T. C.; SCOTT, I.; STEELE, D. The vibrational spectra of amides—Dimethyl formamide. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 92, n. 1, p. 1-17, 1982.

KAMEDA, Yasuo; EBINA, Saki; AMO, Yuku; USUKI, Takeshi; OTOMO, Toshiba. Microscopic Structure of Contact Ion Pairs in Concentrated LiCl -and LiClO_4 -Tetrahydrofuran Solutions Studied by Low-Frequency Isotropic Raman Scattering and Neutron Diffraction with $6\text{Li}/7\text{Li}$ Isotopic Substitution Methods. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 20, p. 4668-4678, 2016.

LAMAS, Gabriel R.; QUINTANILHA, Olívia, B. A.; JAMRÓZ, Dorota; EILMES, Andrzej; ALVES, Wagner A. Increasing solubility of $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ and spectroscopic monitoring of the ion association and solvation phenomena in a magnesium battery electrolyte. **Chemical Physics Letters**, v.878, p. 142339, 2025.

LAMAS, Gabriel R; EILMES, Andrzej; YAMAGUCHI, Toshio; TSENG, Jochi; HONDA, Takashi; ALVES, Wagner A.. Structural and spectroscopic information of a

potential magnesium triflate-based electrolyte. **Journal of Molecular Structure**, p. 145337, 2026.

LEVI, Elena; LANCRY, Eli; MITELMAN, Ariel; AURBACH, Doron; CEDER, Gerbrand; MORGAN, Dane; ISNARD, Olivier. Phase diagram of Mg insertion into chevrel phases, $\text{Mg} \times \text{Mo}_6\text{T}_8$ (T= S, Se). 1. Crystal structure of the sulfides. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 23, p. 5492-5503, 2006.

LI, Matthew; LU Jun; CHEN, Zhongwei; AMINE, Khali. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. **Advanced Materials**, v. 30, n. 33, 14 ago. 2018.

LI, Yaqi; GUAN, Shaoliang; HUO, Hua; MA, Yulin; GAO, Yuzhi; ZUO, Pengjian; YIN, Geping. A Review of Magnesium Aluminum Chloride Complex Electrolytes for Mg Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 24, 31 jun. 2021.

LINDEN, David; REDDY, Thomas B. **Handbook of batteries**. McGraw-hill, 2002.

LIU, Miao; RONG, Ziqin; MALIK, Rahul; CANEPA, Pieremanuele; JAIN, Anubhav; CEDER, Gerbrand; PERSSON, Kristin. Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 964-974, 2015.

LIU, Tianbiao; SHAO, Yuyan; LI, Guosheng; GU, Meng; HU, Jianzhi; XU, Suochang; NIE, Zimin; CHEN, Xilin; WANG, Chongmin; LIU, Jun. A facile approach using MgCl_2 to formulate high performance Mg^{2+} electrolytes for rechargeable Mg batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 10, p. 3430, 2014.

LOSSIUS, Lorentz Petter; EMMENEGGER, Franzpeter. Plating of magnesium from organic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 3, p. 445-447, 1996.

MAO, Minglei; GAO, Tao; HOU, Singyuk; WANG, Chunsheng. A critical review of cathodes for rechargeable Mg batteries. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 23, p. 8804-8841, 2018.

MCQUARRIE, Donald A; SIMON, John D. **Physical chemistry: a molecular approach**. Estados Unidos: University Science Books, c1997. 1360 p ISBN 9780935702996.

MEIER, Robert J. On art and science in curve-fitting vibrational spectra. **Vibrational spectroscopy**, v. 39, n. 2, p. 266, 2005.

MOHTADI, Rana; MIZUNO, Fuminori. Magnesium batteries: current state of the art, issues and future perspectives. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 5, p. 1291-1311, 2014.

MOHTADI, Rana; TUTUSAUS, Oscar; ARTHUR, Timothy S.; ZHAO-KARGER, Zhirong; FICHTNER, Maximilian. The metamorphosis of rechargeable magnesium batteries. **Joule**, v. 5, n. 3, p. 581-617, 2021.

OHASHI, Kazuhiko; TAKESHITA, Hayato. Infrared spectroscopic and computational studies of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ dissolved in N, N-dimethylformamide (DMF). Vibrations of DMF influenced by Co^{2+} or ClO_4^- or both. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 248, p. 119289, 2021.

OJHA, Animesh K.; SRIVASTAVA, Sunil K.; PEICA N.; SCHLÜCKERB S.; KIEFERB W.; Asthanaa, B. P. Concentration dependent wavenumber shifts and linewidth changes of some prominent vibrational modes of $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ investigated in a binary system ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) by polarized Raman study and ab initio calculations. **Journal of molecular structure**, v. 735, p. 349-357, 2005.

PETACHEM. TeraCem 1.93. 2017. Disponível em <https://www.petachem.com/>. Acesso em Dezembro de 2025.

PONROUCH, Alexandre; BITENC, Jan; DOMINKO, Robert; LINDAHAL, Niklas. JOHANSSON, Patrik; PALACÍN, Rosa. Multivalent rechargeable batteries. **Energy Storage Materials**, v. 20, p. 253–262, 2019.

POUR, Nir; GOFER, Yossi; MAJOR, Dan T. AURBACH, Dorosn. Structural Analysis of Electrolyte Solutions for Rechargeable Mg Batteries by Stereoscopic Means and DFT Calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 16, p. 6270–6278, 27 abr. 2011.

REIMERS, Jeffrey R.; HALL, Lachlan E. The solvation of acetonitrile. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 15, p. 3730-3744, 1999.

RONG, Ziqin; MALIK, Rahul; CANEPA, Pieremanuele; GAUTAM, Gopalkrishnan Sai; LIU, Miao; JAIN, Anubhav; PERSSON, Kristin; CEDER, Gerbrand. Materials design rules for multivalent ion mobility in intercalation structures. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 17, p. 6016-6021, 2015.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Ed. da UNESP, c2008. 276 p. ISBN 8571398689.

SALAMA, Michael; SHTERENBERG, Ivgeni; SHIMON, Linda J. W., KEINAN-ADAMSKY, Karen; AFRI, Michalm; GOFER, Yosef; AURBACH, Doron. Structural Analysis of Magnesium Chloride Complexes in Dimethoxyethane Solutions in the Context of Mg Batteries Research. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 45, p. 24909–24918, 16 nov. 2017.

SEE, Kimberly A.; CHAPMAN, Karena W.; ZHU, Lingyang; WIADEREK, Kamila M.; BORKIEWICZ, Olaf J.; BARILE, Christopher J.; CHUPAS, Peter J.; GEWIRTH, Andrew A.. The Interplay of Al and Mg Speciation in Advanced Mg Battery Electrolyte Solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 1, p. 328–337, 13 jan. 2016.

SHAH, Raj; MITTAL, Vikram; MATSIL, Eliana; ROSENKRANZ, Andreas. Magnesium-ion batteries for electric vehicles: Current trends and future perspectives. **Advances in Mechanical Engineering**, v. 13, n. 3, 11 mar. 2021.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976

SONG, Jaehee; SAHADEO, Emily; NOKED, Malachi; LEE, Sang Bok. Mapping the Challenges of Magnesium Battery. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 9, p. 1736–1749, 5 maio 2016.

SONG, Zhiping; ZHOU, Haoshen. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 8, p. 2280-2301, 2013.

SUN, Xiaoqi; BONNICK, Patrick; NAZAR, Linda F. Layered TiS_2 positive electrode for Mg batteries. **ACS Energy Letters**, v. 1, n. 1, p. 297-301, 2016.

WANG, Dong; ZHANG, Zhenyu; HAO, Yue; JIA, Hongxing; SHEN, Xing; QU, Baihua; HUANG, Guangsheng; ZHOU, Xiaoyuan; WANG, Jingfeng; XU, Chaohe; PAN, Fusheng. Challenges and Progress in Rechargeable Magnesium-Ion Batteries: Materials, Interfaces, and Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 34, n. 51, p. 2410406, 2024

WANGER, Thomas Cherico. The Lithium future-resources, recycling, and the environment. **Conservation Letters**, v. 4, n. 3, p. 202–206, jun. 2011.

XU, Kang. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4303–4418, 1 out. 2004.

YAGI, Shunsuke; ICHITSUBO, Tetsu; SHIRAI, Yoshimasa; YANAI, Shingo; DOI, Takayuki; MURASE, Kuniaki; MATSUBARA, Eiichiro. A concept of dual-salt polyvalent-metal storage battery. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 4, p. 1144-1149, 2014.

YE, Hualin; LI, Yanguang. Review on Multivalent Rechargeable Metal–Organic Batteries. **Energy e Fuels**, v. 35, n. 9, p. 7624–7636, 6 maio 2021.

YOO, Hyun Deog; SHTERENBERG, Ivgeni; GOFER, Yosef; GERSHINSKI, Gregory; POUR, Nir; AURBACH, Doron. Mg rechargeable batteries: an on-going challenge. **Energy e Environmental Science**, v. 6, n. 8, p. 2265, 2013.

ZHANG, Duo; WANG, Yaru; YANG, Yang; ZHANG, Yang; ZHAO, Yazhen; PAN, Ming; SUN, Yukun; CHEN, Shaopeng; LIU, Xiaoshuo; WANG, Jiulin; NULI, Yanna. Constructing Efficient $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ Electrolyte via Tailoring Solvation and Interface Chemistry for High-Performance Rechargeable Magnesium Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 13, n. 39, 3 out. 2023.

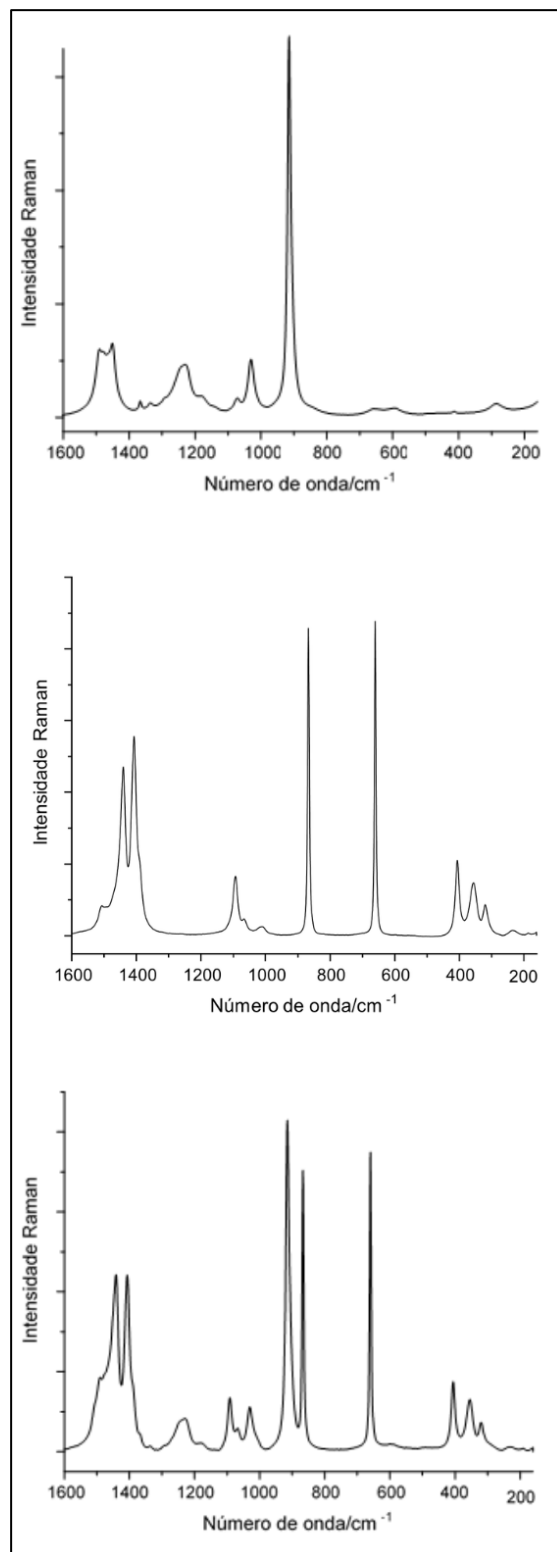
ZHANG, Meng; ZHAO, Wanyu; LIU, Yuan; ZHOU, Mengyuan; PAN, Zhenghui; YANG, Xiaowei. Contact ion-pair-dominated electrolyte enabling inorganic-rich solid–electrolyte interphase for long-cycling magnesium metal anodes. **ACS Energy Letters**, v. 10, n. 1, p. 552-561, 2025.

ZHANG, Ruigang; LING, Chen. Unveil the Chemistry of Olivine FePO₄ as Magnesium Battery Cathode. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 28, p. 18018-18026, 2016.

ZHAO-KARGER, Zhirong; FICHTNER, Maximilian. Beyond Intercalation Chemistry for Rechargeable Mg Batteries: A Short Review and Perspective. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, 15 jan. 2019.

APÊNDICE A – Espectros dos solventes

Figura 1A – Espectros Raman de THF (superior), DMF (meio) e da mistura binária equimolar dos solventes (inferior).



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).