

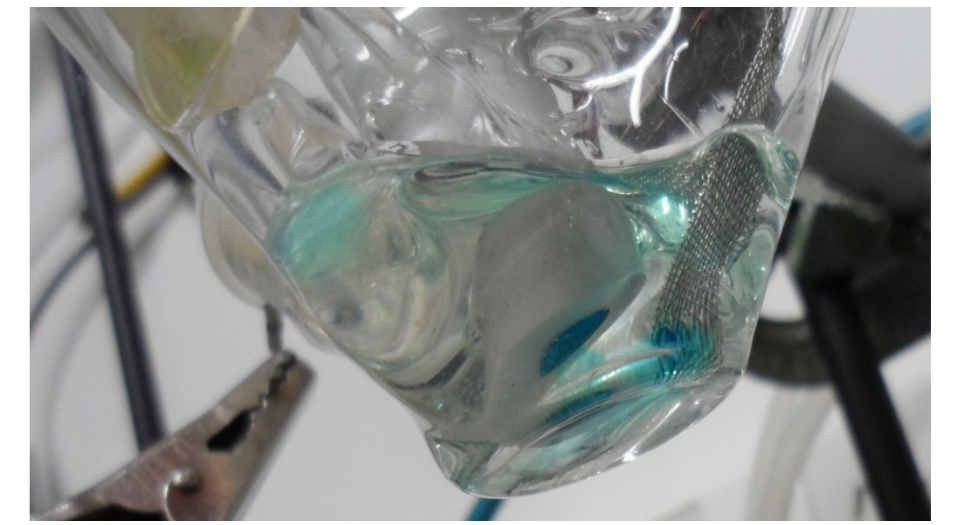
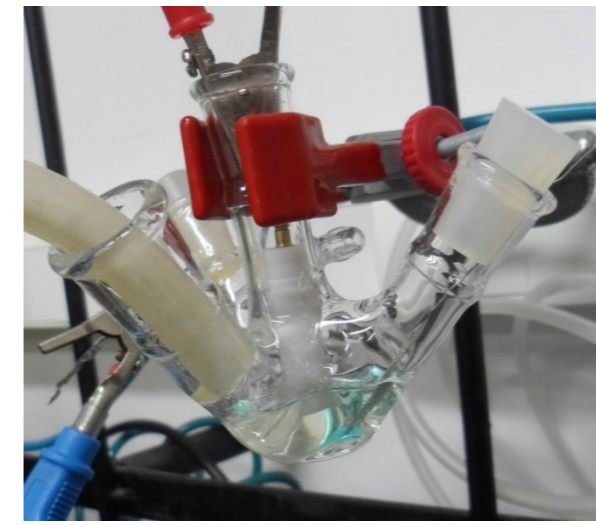
COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO COBALTO EM MISTURAS DE γ -BUTIROLACTONA E LÍQUIDO IÔNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (BMI.BF₄)

Introdução

Equipamentos eletroquímicos, como baterias e capacitores, utilizam eletrólitos para permitir a condução de eletricidade, tanto na geração de energia quanto em seu armazenamento. Eletrólitos aquosos apresentam baixa voltagem de decomposição, estreita faixa de temperatura operacional e propriedades corrosivas que limitam a seleção de materiais eletrodos. Eletrólitos não-aquosos apresentam baixa condutividade, levando à alta resistência em série e dissipação de calor devido ao efeito Joule. Os líquidos iônicos (LIs), como por exemplo o BMI.BF₄, são sais fundidos à temperatura ambiente, formados inteiramente por espécies iônicas e possuem várias propriedades atrativas, como estabilidade química e térmica, não inflamabilidade, alta condutividade iônica, pressão de vapor desprezível e grande janela eletroquímica, podendo ser dissolvidos em solventes orgânicos e aumentando seu potencial como eletrólito de impregnação de dispositivos eletroquímicos.

Metodologia

Experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) no Potencial de Circuito Aberto (PCA) e de Voltametria Cíclica para estudar a interface Co/solução foram feitos em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Medidas de capacitância em diferentes potenciais foram feitas para a determinação do Potencial de Carga Zero (PCZ), no momento e após 2 h de imersão. Como eletrodo de trabalho foi utilizado Co 99,999%, sendo um fio de Pt e uma rede de Pt os eletrodos de quase referência e contra-eletrodo, respectivamente. As soluções consistiram de γ -butirolactona como solvente na presença e na ausência de 2% de cloreto em massa e concentrações variáveis do líquido iônico BMI.BF₄.



Resultados

A **Figura 1 (a)** apresenta o diagrama de Nyquist do Co no PCA no momento da imersão, e a **Figura 1 (b)**, após 2 horas de imersão em solução com diferentes concentrações de BMI.BF₄, com cloreto e sem cloreto (10 mM). A **Tabela 1** mostra que, para 0 h de imersão, os valores de R_p e de C variam aleatoriamente com o aumento da concentração de líquido iônico, provavelmente devido a uma barreira de óxido formada ao ar durante a preparação do eletrodo. Contudo, após 2 h de imersão, os valores de R_p aumentam com o aumento da concentração de líquido iônico e os valores de C diminuem devido à formação de um filme de adsorção de BMI.BF₄ sobre a superfície do Co, que atua como uma barreira física contra o ataque de cloreto.

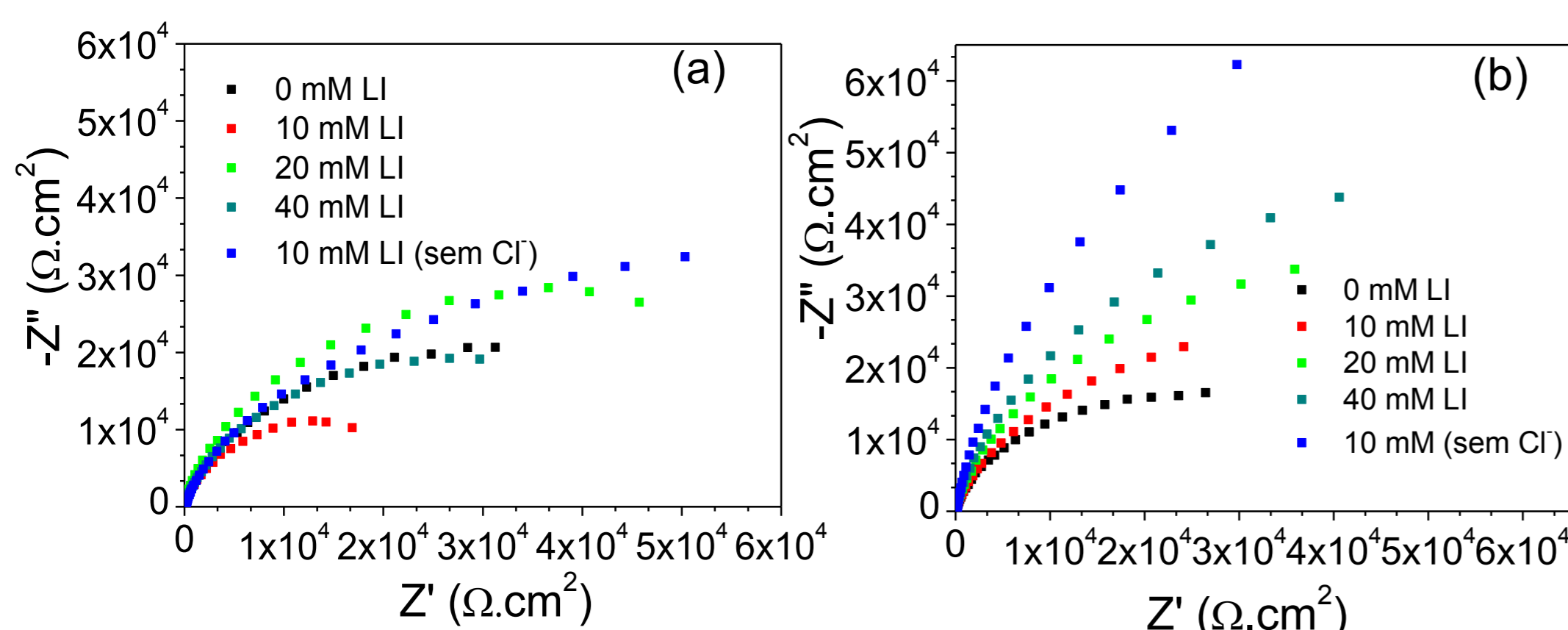


Figura 1: Diagramas de Nyquist para o Co no momento da imersão (a) e após duas horas de imersão (b) em solução de γ -butirolactona, em diferentes concentrações de líquido iônico, com cloreto e sem cloreto (10 mM), no Potencial de Circuito Aberto (PCA).

Tabela 1: Resistência à polarização e capacitância para o Co em diferentes soluções

[LI] (mM)	0 h		2 h	
	R _p (kΩ.cm ²)	C (μF/cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	C (μF/cm ²)
0	55,7	22,9	46,6	27,3
10	26,3	24,8	65,7	24,2
20	70,3	20,2	91,3	17,4
40	52,4	23,3	111	14,5
10 (sem Cl ⁻)	101,2	15,72	349	4,54

Agradecimentos

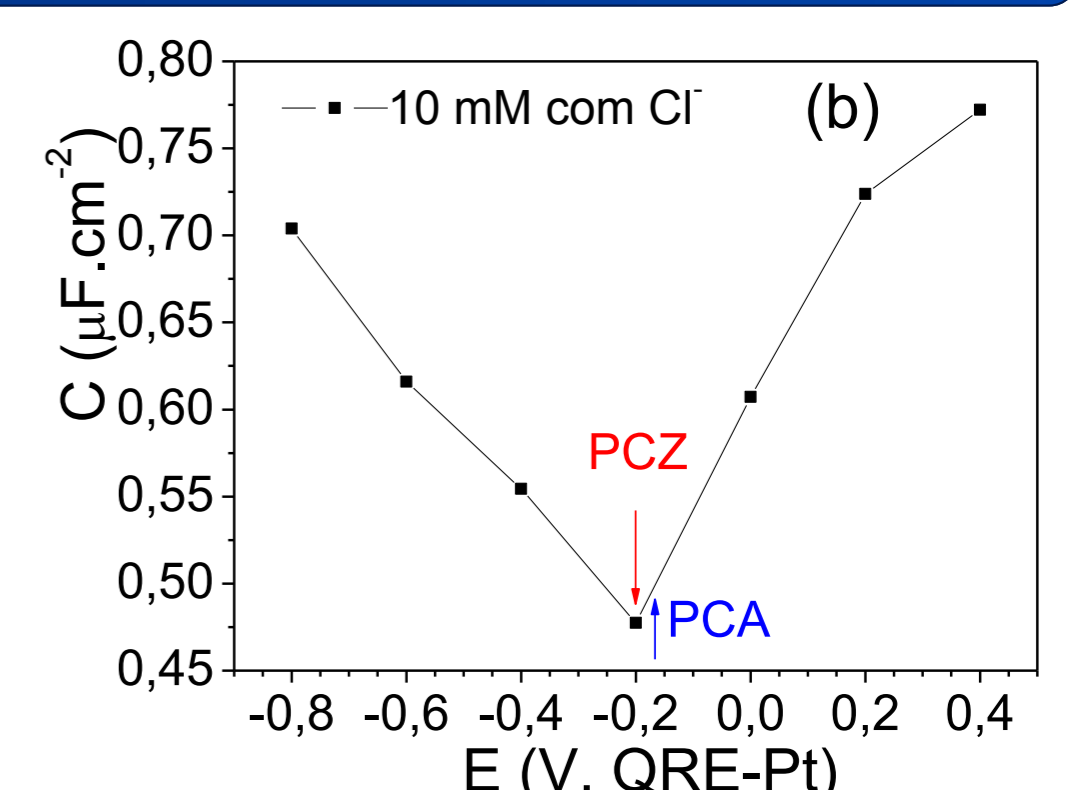
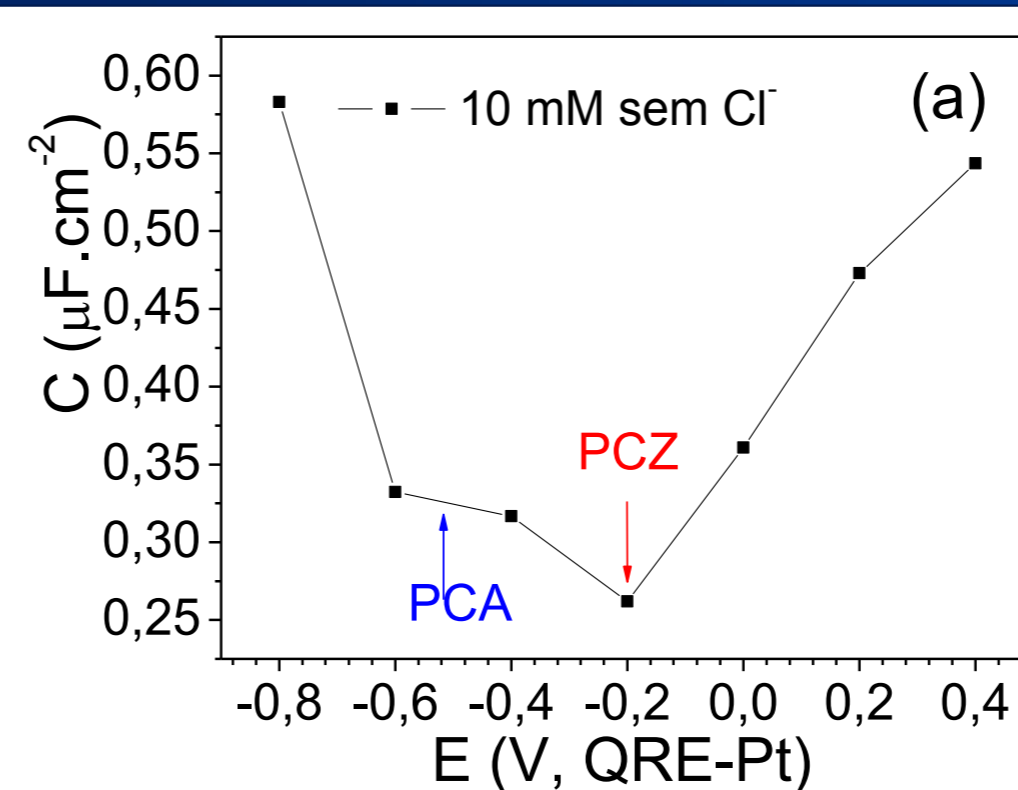


Figura 2: Determinação do PCZ em 0 hora de imersão na ausência (a) e na presença (b) de cloreto.

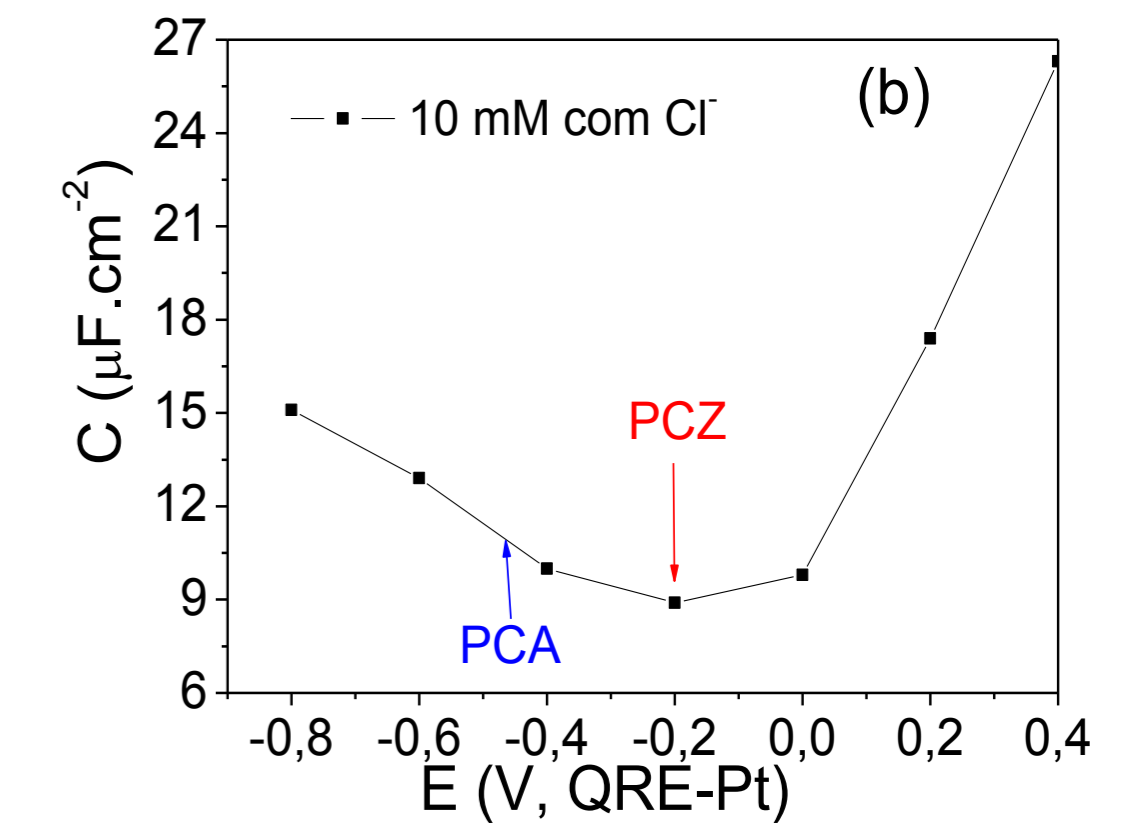
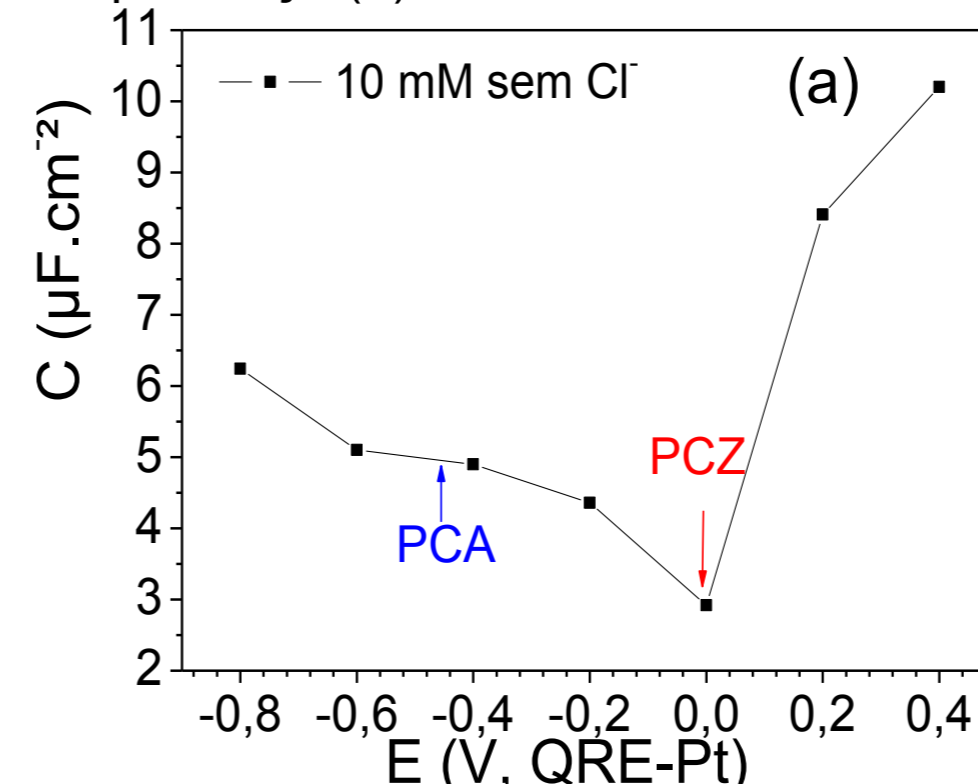
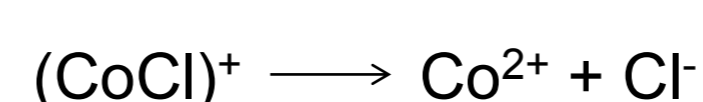
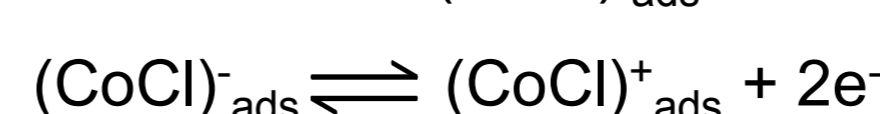
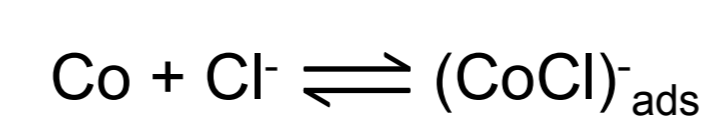


Figura 3: Determinação do PCZ após 2 horas de imersão na ausência (a) e na presença (b) de cloreto.

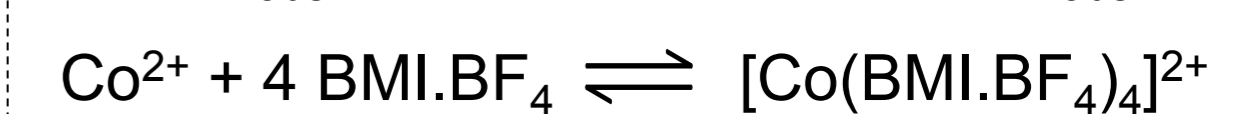
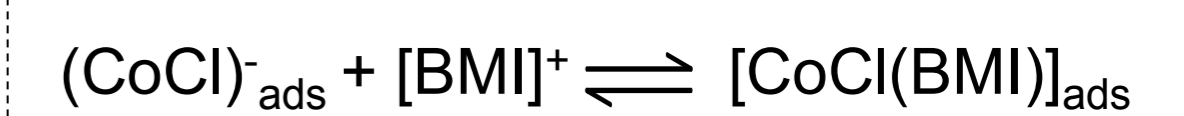
Na **Figura 2 (a)**, sem cloreto, o PCA é mais negativo que o PCZ, favorecendo a adsorção do BMI⁺ na superfície do eletrodo. Entretanto, na **Figura 2 (b)** o PCA é mais positivo que o PCZ, sugerindo que o cloreto está adsorvido na superfície do eletrodo. Após 2 h de imersão, **Figura 3 (a)** e **Figura 3 (b)**, o PCA se torna mais negativo que o PCZ, sugerindo a dessorção do cloreto e a adsorção do cátion BMI⁺.

Mecanismo de inibição proposto:

- 0 h de imersão:



- 2 h de imersão:



Conclusão

A corrosão do cobalto em solução de GBL e BMI.BF₄ contendo cloreto é reduzida com o tempo de imersão e com o aumento da concentração de BMI.BF₄ devido à adsorção dos cátions BMI⁺ sobre o metal. Com o tempo de imersão, ocorre a dessorção do cloreto e a adsorção do BMI⁺ e/ou complexos formados entre o BMI.BF₄ e os produtos de corrosão. Este filme protege o Co contra os ataques do cloreto.