

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ELETRÓLITOS À BASE DE LÍQUIDO IÔNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-  
BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO PARA A APLICAÇÃO EM CAPACITORES  
ELETROLÍTICOS DE ALUMÍNIO**

**Fernanda Trombetta**

**Dissertação de Mestrado**  
Porto Alegre, março de 2010

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ELETRÓLITOS À BASE DE LÍQUIDO IÔNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-  
BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO PARA A APLICAÇÃO EM CAPACITORES  
ELETROLÍTICOS DE ALUMÍNIO**

**Fernanda Trombetta**

Dissertação realizada sob da orientação da Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais

Dedico esta dissertação a minha  
família, Flávio, Nelsi e Flaviana.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, principalmente ao Instituto de Química pela oportunidade de concretizar esta dissertação.

Aos meus pais, Flávio e Nelsi, pelo carinho, amor, atenção, dedicação e principalmente pelo incentivo que me deram para seguir a carreira acadêmica. O amor deles é essencial para mim.

À minha irmã Flaviana, que sempre serviu de incentivo devido a sua grande dedicação profissional. Eu tenho muito orgulho de ti.

À Professora Dra. Emilse Maria Agostini Martini, pela excelente orientação, apoio, dedicação, empenho e oportunidade no desenvolvimento desta dissertação. Sua orientação foi de extrema importância para meu crescimento profissional.

Ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza por me acolher em seu laboratório, podendo desfrutar de toda a infra-estrutura essencial para o bom rendimento do trabalho, além dos questionamentos pertinentes para a melhoria do trabalho.

À Professora Dra. Michèle Oberson de Souza pela colaboração na execução das microscopias e apoio a esse projeto.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Eletroquímica pelas discussões e apoio ao trabalho realizado.

Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela ajuda prestada.

À empresa EPCOS do Brasil, especialmente a Desiree Vellinho e ao André Maisonnave, pela contribuição direta oferecida nesta dissertação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

Aos professores da Pós-graduação de Ciências de Materiais (PGCIMAT) pelos ensinamentos, colaborando com minha formação profissional. Em especial, agradeço à Professora Naira Maria Balzaretto por toda a atenção e orientações prestadas.

Às amigas Viviane Dalmoro, Yara Patricia da Silva, Tanara Campos, Patrícia Corrêa, Lívia Brandão, Lúcia Ries, Daniele Marros, por todo o apoio, estímulo, paciência e principalmente amizade.

Ao Cauã Brum Borges pela ajuda na execução dos experimentos e amizade. À Natália Panno pela ajuda na execução do trabalho.

Ao Tiago Giordani pelo carinho, amor, incentivo e dedicação perante meu trabalho.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>IV</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XV</b>
<b>LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 Capacitores eletrolíticos</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2 Líquidos Iônicos</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3 Alumínio</b> .....	<b>36</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1 Eletrodos</b> .....	<b>44</b>
<b>3.2 Preparação da superfície</b> .....	<b>44</b>
<b>3.3 Eletrólitos testados</b> .....	<b>45</b>
3.3.1 Síntese do Líquido Iônico .....	<b>46</b>
<b>3.4 Técnicas experimentais utilizadas</b> .....	<b>47</b>
3.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	<b>48</b>
3.4.2 Voltametria Cíclica (VC).....	<b>49</b>
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) .....	<b>51</b>
3.4.4 Medidas de Condutividade .....	<b>51</b>

3.4.5	Tensão de Chispamento .....	51
3.4.6	Teste de Vida e Teste de Armazenamento.....	51
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
4.1	Análise do Líquido Iônico BMI.BF <sub>4</sub> .....	53
4.2	Análise do Alumínio .....	54
4.3	Anodização .....	55
4.4	Parte A – Evidência do BMI.BF <sub>4</sub> como eletrólito de capacitor eletrolítico de alumínio .....	58
4.5	Parte B – Susceptibilidade à corrosão do alumínio em meio líquido iônico . .....	76
4.6	Parte C – Aplicação do líquido iônico como eletrólito em capacitores industrializados .....	95
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>110</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>112</b>

## RESUMO

Capacitores eletrolíticos de alumínio são formados por um ânodo de alumínio coberto por um filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e um cátodo de alumínio, separados por uma folha de papel poroso, bobinados e embebidos em uma solução eletrolítica. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é o dielétrico e deve ser estável no meio. O eletrólito geralmente é constituído por um solvente orgânico e sais que aumentam a condutividade da solução e servem como inibidores de corrosão. Água é adicionada para aumentar a solubilidade dos sais e diminuir a impedância do capacitor, porém este constituinte pode dissolver o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por formação de aluminatos, além de formar vapores e gases durante o funcionamento do dispositivo.

O presente trabalho propõe a substituição da água pelo líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> (tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio) e tem como objetivo avaliar as propriedades elétricas e a estabilidade do óxido de alumínio nesse meio para aplicação em capacitores eletrolíticos de alumínio. O líquido iônico foi sintetizado e analisado por ressonância magnética nuclear de próton (RMN de <sup>1</sup>H). O alumínio foi anodizado pela técnica potenciostática em solução de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O (bórax) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. As técnicas eletroquímicas utilizadas para avaliar o comportamento do alumínio no novo eletrólito de impregnação proposto foram espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica. A superfície do eletrodo foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EED) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A influência dos sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio, da presença de água, do teor de etilenoglicol e do tempo de imersão sobre o desempenho do ânodo constituinte do capacitor foi estudada.

Os resultados mostram que a utilização do BMI.BF<sub>4</sub> é promissora como eletrólito não-aquoso para capacitores. A alta condutividade da solução na ausência de água garante o bom desempenho do eletrólito. A capacitância é estável e a resistência do dielétrico é alta, como requerido na construção de capacitores. Além disso, os testes com o tempo de imersão indicam a estabilidade do óxido dielétrico em BMI.BF<sub>4</sub> puro e na ausência de umidade. Quando etilenoglicol é adicionado ao eletrólito, a presença de sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio exercem um papel de proteção do óxido.

## ABSTRACT

Aluminum electrolytic capacitors are constituted by an aluminum anode covered by an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film and an aluminum cathode, soaked in an electrolytic solution. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is the dielectric and must be stable in the environment. The electrolyte is usually composed by an organic solvent and salts which increase the solution conductivity and are also corrosion inhibitors. Water is added to increase solubility of salts and to reduce capacitor impedance, but it may dissolve the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide producing aluminates.

The present work propose the substitution of the water for ionic liquid BMI.BF<sub>4</sub> (1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) and it has as objective to evaluate the electric properties and the stability of aluminum oxide in this way for application in electrolytic aluminum capacitors. The ionic liquid was synthesized and analyzed for nuclear magnetic proton resonance (RMN <sup>1</sup>H). The aluminum was anodized by the potentiostatic technique in solution of 0.10 mol. L<sup>-1</sup> NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O. The electrochemical techniques used to evaluate the behavior of aluminum in the new electrolyte of impregnation proposed had been spectroscopy of electrochemical impedance and cyclic voltammetry. The electrode surface was analyzed by energy-dispersive spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). The influence of borax and sodium dihydrogen phosphate, of the water presence, the percentage of ethylene glycol and the time of immersion on the performance of the constituent anode of the capacitor was studied.

The results show that the use of the BMI.BF<sub>4</sub> is promising as non-aqueous electrolyte for capacitors. The high conductivity of the solution, without water, guarantees the good performance of the electrolyte. The capacitance is stable and the resistance of the dielectric one is high, as required in the construction of capacitors. Moreover, the tests with the immersion time indicate the stability of dielectric oxide in BMI.BF<sub>4</sub> and without humidity. When etilenoglicol is added to the electrolyte, the presence of the borax and sodium dihydrogen fosfate of exerts a paper of protection of oxide.



## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 – Modelo do alinhamento de carga na interface metal/solução eletrolítica, em capacitores eletroquímicos<sup>[2]</sup>.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.2 – Estrutura externa e interna, respectivamente, de um capacitor eletrolítico de alumínio.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.3 - Ataque ao próton da posição 2 do anel do cátion imidazólio durante a redução eletroquímica.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 2.4 – Estrutura do anel 1,3-dialquilimidazólio.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2.5 – Modelo tridimensional simplificado da desagregação dos líquidos iônicos a base de 1,3-dialquilimidazólio em misturas com solventes<sup>[28]</sup>.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2.6 – Sistema eletroquímico de um óxido bicamada de alumínio e seu circuito elétrico<sup>[66]</sup>.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 2.7 - Diagrama de Pourbaix do Alumínio para soluções aquosas, à 25°C<sup>[68]</sup>.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 2.8 - Sistema eletroquímico de um óxido bicamada de alumínio e seu circuito elétrico equivalente<sup>[66]</sup>.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.1 – Estrutura do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.2 – Esquema ilustrativo da varredura de potencial em uma voltametria cíclica. ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.3 – Representação de um voltamograma cíclico<sup>[76]</sup>.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.1 – Espectro de RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do BMI.BF<sub>4</sub>.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.2 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de placas de alumínio.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.3 – Polarização anódica do eletrodo de alumínio em solução aquosa de bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup> no potencial de 2,0 V (ECS) durante 1,0 h.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.4 – Diagramas de Nyquist e de Bode do alumínio anodizado em bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>: (■) 20%EG/80%H<sub>2</sub>O (v/v), (■) 60%EG/40%H<sub>2</sub>O (v/v), (■) 90%EG/10%H<sub>2</sub>O (v/v). E<sub>CC</sub> = 1,0 V (Pt-EQR). ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.5 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) do alumínio anodizado em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio e com 50% EG/50% (v/v) H<sub>2</sub>O. E<sub>CC</sub> = 1,0 V (Pt-EQR). ....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.6 - Circuito equivalente para o alumínio anodizado em sistemas eletrolíticos contendo água e etilenoglicol. ....</i>	<i>61</i>

<i>Figura 4.7 - Diagramas de Nyquist e de Bode do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>: (▲) 20%EG/80%BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), (▲) 60%EG/40% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), (▲) 90%EG/10% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v). E<sub>CC</sub> = 1,0 V (Pt-EQR).</i>	64
<i>Figura 4.8 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup> em 50% EG/50% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>, após 1,0 h de imersão. E<sub>CC</sub> = 1,0 V (Pt-EQR).</i>	65
<i>Figura 4.9 - Circuito equivalente para o alumínio anodizado em sistemas eletrolíticos contendo BMI.BF<sub>4</sub> e etilenoglicol.</i>	65
<i>Figura 4.10 – Resistência da solução (R<sub>S</sub>) em função da porcentagem volumétrica de EG para o alumínio passivado nos eletrólitos contendo EG/H<sub>2</sub>O (●) e EG/BMI.BF<sub>4</sub> (▲).</i>	66
<i>Figura 4.11 – Capacitância total (C<sub>T</sub>) em função da porcentagem volumétrica de EG para o alumínio anodizado nos eletrólitos contendo de EG/H<sub>2</sub>O (●) e EG/BMI.BF<sub>4</sub> (▲).</i>	67
<i>Figura 4.12 – Resistência à polarização (R<sub>P</sub>) em função da porcentagem volumétrica de EG para o alumínio passivado nos eletrólitos contendo EG/H<sub>2</sub>O (●) e EG/BMI.BF<sub>4</sub> (▲).</i>	68
<i>Figura 4.13 – Voltamogramas cíclicos do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, a 10 mV.s<sup>-1</sup>: (—) 20% EG/80% H<sub>2</sub>O (v/v), (—) 60% EG/40% H<sub>2</sub>O (v/v), (—) 90%EG/10% H<sub>2</sub>O (v/v).</i>	69
<i>Figura 4.14 – Voltamogramas cíclicos do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, a 10mV.s<sup>-1</sup>: (—) 20% EG/80% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), (—) 60% EG/40% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), (—) 90%EG/10% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), após 1,0 h de imersão.</i>	71
<i>Figura 4.15 – Voltamogramas cíclicos do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, a 10mV.s<sup>-1</sup>: (a) 50% EG/50% H<sub>2</sub>O (v/v), (b) 50% EG/ 50% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v).</i>	71
<i>Figura 4.16 – Micrografias do alumínio anodizado sem imersão (A) e após o 4º dia de imersão (B) em 100% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub> na presença de bórax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O) e dihidrogenofosfato de sódio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.</i>	72
<i>Figura 4.17 - Diagramas de Nyquist e de Bode do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato 0,10 mol.L<sup>-1</sup>: (▲) 80%EG/20%BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), (▲) 40%EG/60% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), (▲) 100% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v). E<sub>CC</sub> = 1,0 V (Pt-EQR). Sistema seco.</i>	73
<i>Figura 4.18 - Diagramas de Bode para o alumínio anodizado, em BMI.BF<sub>4</sub>, na ausência (A) e na presença (B) de bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em diferentes tempos de imersão. E<sub>CC</sub> = PCA (Pt-EQR).</i>	77

Figura 4.19 – Resistência à polarização ( $R_p$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em $BMI.BF_4$ , na presença (▲) e na ausência (■) de sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , em PCA. ....	79
Figura 4.20 - Capacitância total ( $C_T$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado, em $BMI.BF_4$ , na presença (▲) e na ausência (■) de sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , em PCA. ....	80
Figura 4.21 - Micrografias do alumínio anodizado após o 4º dia de imersão em $BMI.BF_4$ na presença (A) e na ausência (B) de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) e dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ ) $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . ....	81
Figura 4.22 - Diagramas de Bode para o alumínio anodizado em soluções eletrolíticas de 50% (v/v) $BMI.BF_4/EG$ , após 15 min (A) e 4 dias (B) de imersão, na ausência (▲) e na presença (▲) de bórax e hidrogenofosfato de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . $E_{CC} = PCA (Pt-EQR)$ . ....	82
Figura 4.23 - Diagramas de Bode do alumínio anodizado em $BMI.BF_4$ com bórax e dihidrogenofosfato de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , em solução úmida (A) e em solução seca (B), em diferentes tempos de imersão. $E_{CC} = PCA (Pt-EQR)$ .....	85
Figura 4.24 - Resistência à polarização ( $R_p$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em $BMI.BF_4$ e bórax e dihidrogenofosfato $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , em solução úmida (■) e em solução seca (▲).....	86
Figura 4.25 – Capacitância total ( $C_T$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em $BMI.BF_4$ e bórax e dihidrogenofosfato $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , em solução úmida (■) e em solução seca (▲). ....	87
Figura 4.26 - Micrografias do alumínio anodizado após o 4º dia de imersão em 100% $BMI.BF_4$ na presença de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) e dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ ) $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , em solução úmida (A) e em solução seca (B). ....	88
Figura 4.27 - Diagramas de Bode do alumínio anodizado em 50% (v/v) $BMI.BF_4/EG$ após 15 min (A) e 4 dias (B) de imersão, em solução seca (▲) e em solução úmida (●). ....	89
Figura 4.28 - Diagramas de Bode do alumínio anodizado em misturas de etilenoglicol e $BMI.BF_4$ : 20% (v/v) $BMI.BF_4/EG$ (A); 50% (v/v) $BMI.BF_4/EG$ (B); 100% (v/v) $BMI.BF_4$ (C), em diferentes tempos de imersão. $E_{CC} = PCA (Pt-EQR)$ . ....	92
Figura 4.29 - Capacitância total ( $C_T$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em: 20% (v/v) $BMI.BF_4/EG$ (■); 50% (v/v) $BMI.BF_4/EG$ (●); 100% (v/v) $BMI.BF_4$ (▲).....	93
Figura 4.30 - Resistência à polarização ( $R_p$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em: 20% (v/v) $BMI.BF_4/EG$ (■); 50% (v/v) $BMI.BF_4/EG$ (●); 100% (v/v) $BMI.BF_4$ (▲). ....	94

<i>Figura 4.31 - Condutividade iônica em função das concentrações volumétricas (A) e das concentrações molares (B) das misturas de EG/BMI.BF<sub>4</sub> na temperatura de 30°C. ....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4.32 - Condutividade iônica função da temperatura em diversas concentrações das misturas de EG-BMI.BF<sub>4</sub>: (●) 100%; (■) 80%; (▼) 50%; (▲) 20% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>. ....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 4.33 – Condutividade molar em função da temperatura na concentração de 100% (●), 80% (▼), 50% (■) e 20% (▲) (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>/EG. ....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 4.34 – Condutividade molar em função da concentração molar de líquido iônico na temperaturas de (■) 85 °C, (■) 65 °C, (■) 30 °C, (■) 0 °C, (■) -25 °C. ....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.35 – Grau de dissociação (<math>\alpha</math>) em função da temperatura na concentração de 100% (■), 80% (■), 50% (■) e 20% (■) (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>/EG. ....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 4.36 – Condutividade iônica em função das concentrações das misturas de EG/BMI.BF<sub>4</sub> em diferentes temperaturas. ....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.37 – Tensão de chispamento em função da porcentagem volumétrica de BMI.BF<sub>4</sub>/EG, com aplicação de corrente fixa de 33 mA. ....</i>	<i>104</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e do etilenoglicol (EG).....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 3.1 – Concentração molar das misturas de EG/H<sub>2</sub>O e EG/BMI.BF<sub>4</sub> em função de sua porcentagem volumétrica.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 4.1 – Picos do espectro de RMN <sup>1</sup>H do BMI.BF<sub>4</sub>.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 4.2 – Valores R<sub>S</sub>, C<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e R<sub>2</sub> para o alumínio anodizado em misturas de EG e água no potencial de 1,0V (Pt-EQR). .....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 4.3 – Valores de resistência da solução (R<sub>S</sub>), resistência à polarização (R<sub>P</sub>) e a capacitância total (C<sub>T</sub>) dos sistemas secos e úmidos para os eletrólitos à base de BMI.BF<sub>4</sub> e EG.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 4.4 – Concentração molar das soluções eletrolíticas.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 4.5 – Energia de ativação para a condução iônica (E<sub>A</sub>) correspondente a cada concentração molar de BMI.BF<sub>4</sub> .....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 4.6 – Condutividade molar de soluções em diluição infinita (Λ<sup>0</sup>) de BMI.BF<sub>4</sub>/EG em diferentes temperaturas.....</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 4.7 – Valores de Capacitância (C), Resistência em série equivalente (R<sub>SE</sub>) e Corrente de fuga (I<sub>f</sub>) com o tempo de armazenamento para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo BMI.BF<sub>4</sub> puro. ....</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 4.8 - Valores de Capacitância (C), Resistência em série equivalente (R<sub>SE</sub>) e Corrente de fuga (I<sub>f</sub>) com o tempo de armazenamento para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo 80% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG.....</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 4.9 - Valores de Capacitância (C), Resistência em série equivalente (R<sub>SE</sub>) e Corrente de fuga (I<sub>f</sub>) com o tempo de armazenamento para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo 50% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG.....</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 4.10 - Valores de Capacitância (C), Resistência em série equivalente (R<sub>SE</sub>) e Corrente de fuga (I<sub>f</sub>) com o tempo de vida para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo BMI.BF<sub>4</sub> puro.....</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 4.11 - Valores de Capacitância (C), Resistência em série equivalente (R<sub>SE</sub>) e Corrente de fuga (I<sub>f</sub>) com o tempo de vida para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo 80% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG. ....</i>	<i>108</i>

*Tabela 4.12 - Valores de Capacitância (C), Resistência em série equivalente ( $R_{SE}$ ) e Corrente de fuga ( $I_f$ ) com o tempo de teste de vida para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo 50% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG..... 109*

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PCA – potencial de circuito aberto	EMI – 1-etil-3-metilimidazólio
EED – espectroscopia de energia dispersiva	DEME – N,N-dietil-N-metil-N-(2-metóxi)etil)amônio
MEV – microscopia eletrônica de varredura	DMP <sub>r</sub> – N,N-dimetilpirrolidínio
RMN de <sup>1</sup> H – ressonância magnética nuclear de próton	BF <sub>4</sub> – tetrafluoroborato
EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica	PF <sub>6</sub> – hexafluorofosfato
VC – voltametria cíclica	Tf – trifluorometilsulfonato
R <sub>S</sub> – resistência da solução	TFSI – bis(trifluorometilsulfonil)imidato
R <sub>P</sub> – resistência à polarização	TEA – trietanolamina
C <sub>T</sub> – capacitância total	EC – etilenocarbonato
C <sub>N</sub> – capacitância Nominal	AlO.OH – boemita
R <sub>SE</sub> – resistência em série equivalente	Al(OH) <sub>3</sub> – gibsite
I <sub>f</sub> – corrente de fuga	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O – bórax
Z <sub>T</sub> – impedância total	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – dihidrogenofosfato de sódio
PVC – policloreto de vinila	EG – etilenoglicol
EQR – eletrodo de quasi-referência	LI – líquido iônico
BMI – 1-butil-3-metilimidazólio	$\bar{M}$ – massa molar
	d <sub>25</sub> – densidade à 25°C
	P <sub>F</sub> – ponto de fusão

$P_E$  – ponto de ebulição

$\eta_{25}$  – viscosidade à 25°C

JE – janela eletroquímica

$\epsilon_r$  – permissividade relativa

$\sigma_{25}$  – condutividade elétrica à 25°C

ENH – eletrodo normal de hidrogênio

ECS – eletrodo de calomelano saturado

EQR – eletrodo de quasi-referência

Pt-EQR - eletrodo de quasi-referência de platina



## LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

### *Trabalho submetidos resumidos e completos*

- Borges, C.B., Trombetta, F., Martini, E. M. *Estudo da corrosão do alumínio em líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio* In: Salão de Iniciação Científica, 2008, Porto Alegre. **XX Salão de Iniciação Científica**, 2008.
- Trombetta, F., de Souza, M. O., de Souza, R. F., Martini, E. M. *Estabilidade do óxido de alumínio sobre Al em misturas etilenoglicol / líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>* In: Intercorr, 2008, Recife. **Intercorr 2008**, 2008.
- Trombetta, F., Martini, E. M., de Souza, R. F., de Souza, M. O. *Comportamento Eletroquímico do alumínio no líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio* In: XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza. **XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 2009.

### *Artigo Científico*

- Trombetta, F., de Souza, M. O., de Souza, R. F., Martini, E. M. A. Electrochemical behavior of aluminum in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid electrolytes for capacitor applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.39, p.2315 - 2321, 2009.

## 1 INTRODUÇÃO

Os estudos na área tecnológica estão em contínuo desenvolvimento devido a grande exigência do mercado eletrônico, principalmente microeletrônico, que necessita de inovações contínuas. Inseridos dentro deste contexto, os capacitores são dispositivos eletrônicos com elevada relevância para o desenvolvimento tecnológico devido a sua ampla aplicação, tal como em televisores, em telefones celulares, em computadores e em automóveis.

Esses dispositivos são classificados conforme a sua capacidade de armazenar energia na presença de um campo elétrico, chamada de capacitância. Os capacitores são basicamente classificados em capacitores eletroquímicos, onde o alinhamento de carga ocorre na interface metal/eletrólito, e em capacitores eletrolíticos, com o alinhamento de carga na interface dielétrico/eletrólito<sup>[1-3]</sup>. Os capacitores eletrolíticos são formados por duas placas metálicas, onde a placa anódica é revestida por um material dielétrico. O ânodo e o cátodo são separados por um papel poroso entre esses eletrodos, bobinados e impregnados com um eletrólito. O alumínio é o metal mais utilizado na construção de capacitores, pois possibilita a formação de um filme de óxido de alumínio que tem ótimas propriedades dielétricas, além de proteger o substrato contra a corrosão. O eletrólito de impregnação é o verdadeiro cátodo, pois é na interface dielétrico/eletrólito que ocorre o alinhamento de carga<sup>[4]</sup>. As soluções eletrolíticas são compostas por misturas contendo solventes orgânicos, diversos tipos de sais, água, agentes tamponantes e inibidores de corrosão.

O elevado valor da capacitância por unidade de volume, característica marcante do capacitor eletrolítico de alumínio, possibilita a fabricação de circuitos miniaturizados como requerido para componentes eletrônicos do tipo *chip*. A capacitância está relacionada diretamente com a área eletródica do capacitor e inversamente com a espessura do filme dielétrico. Uma solução eletrolítica com elevada condutividade iônica e baixa viscosidade facilita a resposta da tensão aplicada para o alinhamento de carga e, conseqüentemente, para o carregamento e descarregamento do capacitor. O eletrólito ainda deve possuir elevada estabilidade térmica e eletroquímica frente à tensão aplicada.

A água é adicionada na composição dos eletrólitos tradicionais para aumentar a solubilidade dos sais e, desse modo, aumentar a condutividade do meio<sup>[5,6]</sup>. Contudo, a água apresenta como desvantagens a baixa voltagem de decomposição e uma faixa operacional de

temperatura limitada, podendo ocasionar geração de gases e de vapor de água, o que leva a um aumento da pressão interna e até a ruptura do capacitor<sup>[7]</sup> durante seu funcionamento. Além disso, a eletrólise da água alcaliniza localmente a solução, levando à dissolução do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na forma de aluminatos solúveis. Para evitar as desvantagens causadas pela presença de água nas soluções eletrolíticas, são desenvolvidos eletrólitos não-aquosos que têm como base os solventes orgânicos como acetonitrila, etilenoglicol,  $\gamma$ -butirolactona. Entretanto, soluções preparadas a partir desses solventes não atingem a elevada condutividade muitas vezes requeridas por capacitores de baixa impedância devido à dificuldade de solubilizar grande quantidade de sais<sup>[2,8-15]</sup>.

Com o crescente desenvolvimento tecnológico focado na portabilidade dos equipamentos eletrônicos, a pesquisa contínua na busca de eletrólitos não-aquosos torna-se indispensável. Estudos em busca de novos sistemas eletrolíticos, que possuam alta condutividade, alta estabilidade térmica, alto ponto de ebulição e ampla janela de estabilidade eletroquímica, revelam os líquidos iônicos como candidatos promissores para atuarem como eletrólito de impregnação para capacitores miniaturizados<sup>[7,10,12,13]</sup>.

Líquidos iônicos são sais fundidos à temperatura ambiente e são formados por cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos, fracamente coordenados. Os principais cátions são à base de tetra-alquilamônio, dialquilimidazólio, alquilpirrolidínio, alquilfosfônio e alquilsulfônio. Os principais ânions sintetizados são o tetrafluoroborato, o hexafluorofosfato, o tiocianeto, metiltrifluoroborato e o carboxilato. Os líquidos iônicos apresentam como vantagens, em relação aos solventes orgânicos, uma elevada condutividade iônica, grande estabilidade térmica e química, não-inflamabilidade e ampla janela eletroquímica. Estas propriedades são essenciais para que estes líquidos possam ser empregados como eletrólitos de capacitores eletrolíticos de alumínio do tipo *chip*.

Essa dissertação tem como objetivo investigar o comportamento do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.BF}_4$ ), tanto puro como em misturas com o solvente orgânico etilenoglicol, como eletrólito de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio. Experimentos eletroquímicos, como espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica, foram utilizados para avaliar o potencial dessas misturas como eletrólito de impregnação, em substituição à água. Para isso, foram testados alguns parâmetros importantes, como a presença e a ausência de água absorvida pelo eletrólito, a presença de

## Introdução

---

bórax e dihidrogenofosfato de sódio e a composição da mistura eletrolítica formada por líquido iônico e etilenoglicol.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CAPACITORES ELETROLÍTICOS

Capacitores são elementos de circuitos usados em dispositivos eletrônicos, juntamente com resistores e indutores. A principal função de um capacitor é armazenar energia elétrica na presença de um campo elétrico. A energia armazenada é liberada pelo capacitor quando há uma brusca queda de potencial na rede elétrica, evitando danificar o equipamento que está em uso. Ao restabelecer o equilíbrio da rede elétrica, os capacitores tornam a recarregar a energia perdida. Além desta finalidade, o capacitor também pode apresentar outra relevante função que é a de eliminar possíveis ondulações da tensão que estão presentes em uma rede elétrica de corrente contínua. O capacitor é responsável por uniformizar esta tensão, atenuando os seus picos e preenchendo os seus vales. Estes dispositivos são utilizados em qualquer tipo de componente eletrônico, e a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico sobre este elemento de circuito é de relevante importância em uma sociedade que apresenta demanda crescente na área da eletrônica.

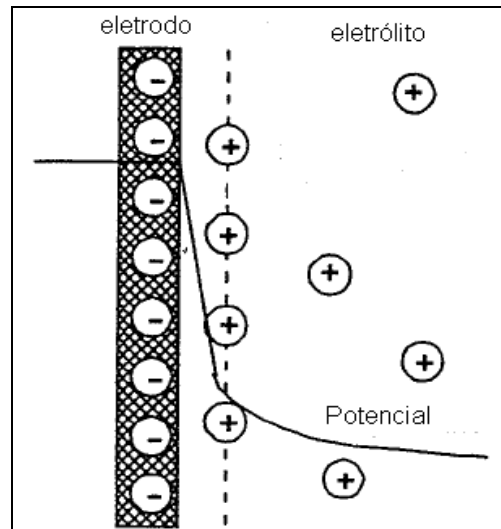
Capacitores fazem parte tanto de equipamentos eletro-eletrônicos de uso cotidiano quanto de equipamentos de áreas extremamente específicas. No caso dos *no-breaks*, os capacitores têm a função de estabilizar a fonte de alimentação, evitando que o aparelho desligue quando há queda de energia. Já em automóveis, é imprescindível o uso dos capacitores para dar a ignição dos motores elétricos, facilitando o seu arranque. Na área médica, os capacitores são requeridos principalmente nos desfibriladores cardiovasculares, pois é necessário que estes liberem uma elevada densidade energética, além de uma grande tensão. Há ainda aplicações deste elemento de circuito em telefones celulares, televisores, computadores, sistema de acionamento de air-bags, entre outros.

Existem diversos tipos de capacitores, de acordo com as suas aplicações. Os capacitores são classificados conforme a sua capacidade de armazenar energia, chamada de capacitância, que varia desde alguns picoFarads até centenas de microFarads. Esta variação de capacitância está relacionada com a área eletrodica do capacitor. De um modo geral, quanto maior a capacitância desejada, maior será o tamanho do capacitor. A capacitância é calculada pela Equação 2.1:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

onde  $C$  é a capacitância, expressa em Farad (F);  $\epsilon_0$  é a permissividade eletrostática do vácuo ( $8,5 \times 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>);  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica ou permissividade relativa do isolante utilizado;  $A$  é a área das placas do capacitor, expressa em cm<sup>2</sup> e  $d$  é a distância entre as placas, expressa em cm.

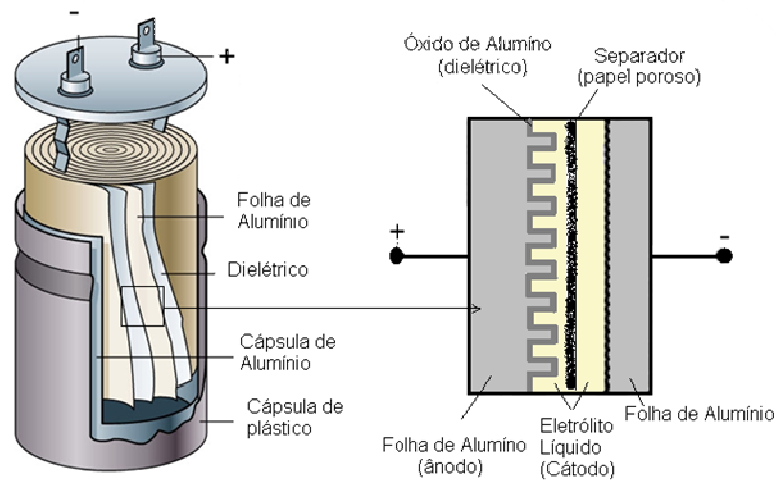
Os capacitores costumam ser divididos em eletroquímicos e eletrolíticos. Os capacitores eletroquímicos são também conhecidos como capacitores de dupla camada, porque o alinhamento de carga elétrica ocorre na interface metal/solução eletrolítica (Figura 2.1), gerando uma diferença de potencial eletroquímico entre essas duas fases. Um capacitor eletroquímico pode ser constituído por um eletrodo polarizável ou um eletrodo não-polarizável, dependendo da viabilidade do eletrodo em realizar transferência de carga quando o dispositivo é submetido a uma variação de potencial. Se o eletrodo é polarizável, não ocorre transferência de carga e o aumento do potencial aplicado irá provocar um aumento da carga armazenada na dupla camada elétrica. Em um eletrodo não-polarizável, há transferência de carga envolvendo processos faradaicos reversíveis. Quando o capacitor carrega, ocorre uma reação de oxidação, e quando descarrega, ocorre uma reação de redução na superfície eletródica. A carga faradaica envolvida no processo também faz parte da capacitância total do sistema, que é então denominada de pseudocapacitância. Os capacitores eletroquímicos são divididos basicamente em dois tipos, de acordo com o eletrodo empregado: *i*) o primeiro tipo são os capacitores de dupla camada, baseados na capacitância da dupla camada de carbono ativado, conhecidos como supercapacitores; *ii*) o segundo tipo são os capacitores do tipo redox, fundamentados na pseudocapacitância de óxidos metálicos. Nesta categoria se incluem os capacitores de polímeros condutores redox, e são baseados na pseudocapacitância de polímeros condutores. Capacitores eletroquímicos baseados em pseudocapacitância são conhecidos como ultracapacitores<sup>[1-3]</sup>.



**Figura 2.1 – Modelo do alinhamento de carga na interface metal/solução eletrolítica, em capacitores eletroquímicos<sup>[2]</sup>.**

Os capacitores eletrolíticos, por sua vez, são constituídos por duas folhas metálicas paralelas. Uma folha é o ânodo do capacitor e é recoberta por um dielétrico, e a outra folha é o cátodo. Entre estas folhas há um papel poroso que tem a função de evitar um possível curto circuito entre as placas do capacitor, em algum ponto onde o dielétrico apresente falhas, e absorver o eletrólito de impregnação. O dielétrico é um material isolante elétrico, com elevada resistência à passagem de corrente entre as placas do capacitor. Outro componente importante destes dispositivos é a solução eletrolítica que fica em contato com o ânodo, cátodo e o papel poroso. A separação da carga elétrica, quando é aplicado um potencial elétrico, ocorre na interface dielétrico/solução eletrolítica. Por isso, a solução eletrolítica é considerada o verdadeiro cátodo, pois é aonde ocorre o alinhamento da carga iônica.

Entre os capacitores eletrolíticos fabricados, os capacitores eletrolíticos de alumínio são considerados um dos mais importantes dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, principalmente devido a sua alta capacitância por unidade de volume, além da estabilidade do óxido de alumínio utilizado como dielétrico, abundância de matéria-prima e tecnologia de manufatura de folhas de alumínio dominada, levando a um baixo custo. A Figura 2.2 apresenta um esquema da montagem de um capacitor eletrolítico de alumínio convencional.



**Figura 2.2 – Estrutura externa e interna, respectivamente, de um capacitor eletrolítico de alumínio<sup>i</sup>.**

Na fabricação de um capacitor eletrolítico, primeiramente a folha de alumínio que constituirá o ânodo do capacitor é submetida a um processo de cauterização. Este processo consiste na imersão da folha em uma solução aquosa de ácido clorídrico e na aplicação de uma corrente elétrica, o que provoca a formação de microporos, aumentando sua área superficial de 60 a 150 vezes. A folha é lavada com água corrente a fim de retirar todos os ânions cloreto, evitando a sua corrosão. Após, a folha é levada ao processo de pré-oxidação para que ocorra a formação do óxido de alumínio, utilizado como dielétrico. A solução eletrolítica utilizada para a pré-oxidação tem composição variável, de acordo com as características que o capacitor deve apresentar. De um modo geral, ela é constituída por uma solução aquosa contendo ácido adípico, ácido fosfórico, ácido bórico e amônia<sup>[2]</sup>. A espessura do óxido dielétrico depende da tensão aplicada na pré-oxidação, sendo a razão de crescimento do óxido igual a  $14 \text{ \AA} \cdot \text{V}^{-1}$ <sup>[4]</sup>. As Equações 2.2 e 2.3 mostram as reações eletroquímicas que ocorrem durante a pré-oxidação. Nesta etapa são definidas a capacitância e a tensão de uso do capacitor.



<sup>i</sup> Retirado do site: <http://reprap.org/pub/Main/ElectrolyticCapacitor/capacitor-breakdown.jpg> em 17/01/2010



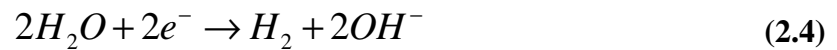
A folha anódica já recoberta com o óxido dielétrico e a folha catódica, também de alumínio, são cortadas nas dimensões requeridas e são soldados os terminais elétricos, identificando os pólos positivo e negativo. Uma folha de papel poroso é adicionada para separar o cátodo do ânodo. Este conjunto é enrolado mecanicamente, formando uma bobina cilíndrica. A partir desta etapa, as bobinas passam pelo processo de impregnação a vácuo com a solução eletrolítica. Esta etapa é muito importante porque é necessário garantir um total contato entre as folhas metálicas e o eletrólito. O eletrólito de impregnação, além de ser o verdadeiro cátodo, tem a função de restabelecer a camada dielétrica que foi danificada no processo de corte. O processo seguinte consiste em encapsular e selar a bobina, para evitar a possível evaporação do eletrólito e a contaminação por agentes externos. É nesta parte da fabricação que o capacitor recebe o invólucro de PVC (cloreto de polivinila), onde são impressas informações sobre o componente. Para finalizar a fabricação, o capacitor é submetido a uma re-oxidação, que consiste em aplicar um potencial para recompor a camada do dielétrico nas regiões onde ocorreram falhas, devido aos processos passados anteriormente pelas folhas de alumínio. Após a fabricação, os capacitores passam por um processo de controle de qualidade, onde são avaliadas a Capacitância Nominal ( $C_N$ ), a Resistência de Série Equivalente ( $R_{SE}$ ) e a corrente de fuga ( $I_f$ ), que são comparadas com os valores descritos na embalagem. Os produtos que atendem às especificações são embalados para comercialização.

A elevada capacitância específica fornecida pelos capacitores eletrolíticos de alumínio é consequência da grande área eletródica obtida durante o processo de cauterização da folha de alumínio utilizada como ânodo, e da pequena e controlável espessura do óxido de alumínio que constitui seu dielétrico (Equação 2.1).

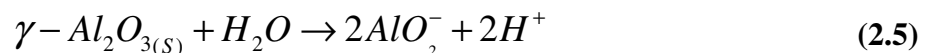
O eletrólito de impregnação tem enorme relevância para o bom desempenho e elevada durabilidade do capacitor. Em capacitores eletrolíticos de alumínio, o eletrólito é uma solução líquida e tem a função de ser um facilitador do transporte iônico, permitindo o alinhamento de carga através das interfaces. O eletrólito deve, então, apresentar alta condutividade iônica e baixa viscosidade, além de elevada estabilidade térmica e eletroquímica frente à tensão aplicada.

As soluções eletrolíticas de impregnação são, tradicionalmente, constituídas por sistemas aquosos, pela fácil solubilização dos sais em água, que aumenta a condutividade e diminui a viscosidade do meio eletrolítico<sup>[5,6]</sup>. Os sais adicionados, além de aumentar a condutividade, também servem como inibidores de corrosão, estabilizadores de pH

(tamponantes) e absorvedores de gases. Por muitas décadas, os capacitores com eletrólitos aquosos foram satisfatórios para a tecnologia até então desenvolvida. A busca de novas possíveis aplicações para capacitores eletrolíticos de alumínio levou ao desenvolvimento de eletrólitos não aquosos, pois a água, utilizada em grandes quantidades como solvente, apresenta propriedades que limitam seu uso em capacitores. Durante o funcionamento de um capacitor, sua temperatura pode atingir até 105 °C, devido ao efeito Joule, que é causado pela resistência de série equivalente ( $R_{SE}$ ). A alta temperatura provoca a formação de vapor de água, que leva ao abaulamento e rompimento do capacitor. Além disso, a água apresenta um intervalo relativamente pequeno de estabilidade eletroquímica, denominado de janela eletroquímica. Durante a operação do capacitor, a oxidação para recuperar falhas no dielétrico leva à redução da água no cátodo, produzindo gás  $H_2$ , de acordo com a Equação 2.4:



O gás produzido, da mesma forma que o vapor de água, também pode levar ao rompimento do capacitor. Além disso, a produção de  $OH^-$  localmente, e muito próximo do ânodo, pode causar a solubilização do óxido de alumínio utilizado como dielétrico, por formação de aluminato (Equação 2.5), podendo ocasionar um curto circuito no dispositivo. Essas limitações são agravadas pela tendência atual de miniaturização dos capacitores eletrolíticos, denominados do tipo *chip*, pois esse apresenta menor volume.



Os eletrólitos não-aquosos têm primeiramente como base os solventes orgânicos. As vantagens de seu uso como componente dos eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio estão no fato de, diferentemente da água, apresentarem elevado potencial de decomposição eletroquímica, ampla faixa operacional de temperatura e menor suscetibilidade de causar processos corrosivos no material eletródico. Devido à baixa condutividade dos solventes orgânicos, é necessária a adição de solutos iônicos, como sais amoniacais<sup>[8]</sup>, e os sais de borato<sup>[9]</sup>. Outro critério para escolher qual solvente não-aquoso pode ser usado em um capacitor é o valor de sua permissividade elétrica relativa ou constante dielétrica, que é a capacidade do solvente em alinhar carga em resposta a um campo elétrico aplicado entre as placas eletródicas. De acordo com Makoto Ue<sup>[2]</sup>, um solvente orgânico deve possuir permissividade relativa acima de 20, a 30 °C, para ser considerado um bom solvente de uma solução eletrolítica, permitindo a solubilização de muitas espécies salinas. Os

solventes orgânicos mais utilizados na composição de eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio são: propilenocarbonato (PC),  $\gamma$ -butirolactona (GBL), carbonato de etileno (EC), acetonitrila (AN), etilenoglicol (EG) e N-N-dimetilformamida (DMF)<sup>[2, 8-15]</sup>. A patente 4.107.761, da Hitachi (Japão), de 1978, inventada por M. Oyama<sup>[16]</sup>, relata o uso de etilenoglicol (EG) em grande proporção no eletrólito de impregnação de capacitores eletrolíticos em relação à quantidade de água, evidenciando a composição das soluções eletrolíticas com base em solventes orgânicos.

Com o crescente desenvolvimento tecnológico, tendo como finalidade a portabilidade de equipamentos eletrônicos, existe a necessidade da pesquisa continua na busca de eletrólitos não-aquosos que apresentem alta condutividade, não inflamabilidade, boa solubilidade, alta confiabilidade e estabilidade térmica e química. Tendo como foco a miniaturização, os capacitores eletrolíticos do tipo *chip* necessitam de novos eletrólitos para ter um desempenho satisfatório<sup>[7]</sup>, pois são capacitores de baixa impedância elétrica, alcançada através de eletrólitos muito condutores. A alta condutividade pode ser obtida por adição de água ao solvente orgânico, mas essas misturas têm causado uma diminuição no desempenho do capacitor, que facilmente se deteriora pela decomposição dos sais de amônio na temperatura de solda e a formação de vapor de água.

A partir de 2004, diversos estudos de eletrólitos não-aquosos para aplicação em capacitores relatam a classe dos líquidos iônicos<sup>[10,12,13]</sup> como candidatos promissores na composição do eletrólito de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio do tipo *chip*.

## 2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são sais fundidos a temperatura ambiente, sendo constituídos por espécies iônicas, cátions e ânions. Estes são fracamente coordenantes e não conseguem formar retículos cristalinos como ocorre comumente nos sais inorgânicos. Assim, apresentam temperaturas de fusão muito baixas, o que faz estes compostos estarem no estado líquido mesmo à temperatura ambiente.

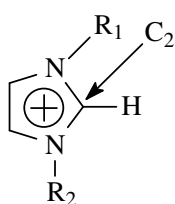
O primeiro líquido iônico (LI) sintetizado foi o nitrato de etanolamônio<sup>[17]</sup> descoberto por Gabriel em 1888, que apresenta ponto de fusão em torno de 54°C. Em 1914, Walden realizou a troca do cátion e sintetizou o nitrato de etilamônio (EtNH<sub>3</sub>.NO<sub>3</sub>), com ponto de fusão de 12,5°C<sup>[17]</sup>. A propriedade de baixo ponto de fusão dos líquidos iônicos revela uma gama de compostos até então não conhecida, estimulando um intenso estudo nesta área. Patentes foram depositadas com as sínteses destes compostos, merecendo destaque casos como os do ânion cloroaluminato ( $AlCl_4^-$ ), desenvolvida por Hurley em 1948<sup>[18]</sup>. A partir da década de 60, foram desenvolvidos os líquidos iônicos à base do cátion tetra-alquilamônio juntamente com o ânion cloroaluminato. Em 1981, Wilkes e colaboradores<sup>[19]</sup> desenvolveram líquidos iônicos com base em misturas de cloroaluminato de dialquilimidazólio para aplicações em eletroquímica. Entretanto, seu uso para este fim é limitado, pois os halogenoaluminatos, ao reagirem com a água, produzem halogeneto de hidrogênio. Na busca de novos ânions para interagir com cátions dialquilimidazólio, para formação de líquidos iônicos, em 1992 são sintetizados os ânions hexafluorofosfato,  $[PF_6]^-$  e tetrafluoroborato,  $[BF_4]^-$ <sup>[20]</sup>. Estes são citados como uma alternativa de ânions fracamente coordenantes, ampliando as possibilidades de aplicações dos líquidos iônicos. A partir disso, muitos estudos surgem com intenção de ampliar a gama de líquidos iônicos, além de encontrar aplicações adequadas para cada tipo desenvolvido. Em 1998, é publicada a síntese e as propriedades físico-químicas do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>)<sup>[21]</sup>.

Atualmente, as composições dos líquidos iônicos constituem uma combinação de vários cátions e ânions, sendo os principais cátions os derivados de tetra-alquilamônio, dialquilimidazólio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio, alquilpiperidínio, alquilfosfônio e alquilsulfônio. Entre os ânions, há os inorgânicos que se coordenam fracamente, como o tetrafluoroborato (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), o hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), o tiocianato (SCN<sup>-</sup>), o nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>),

além dos ânions orgânicos, como o metiltrifluoroborato ( $\text{MeBF}_3^-$ ), o carboxilato ( $\text{RCOO}^-$ ), o trifluoroacetato ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), entre outros.

As principais propriedades dos LIs incluem pressão de vapor desprezível, elevada estabilidade térmica e química, elevada condutividade iônica, não-inflamabilidade, ampla janela eletroquímica, isto é, faixa de potencial sem decomposição por oxidação ou redução, além de baixa nocividade, o que fazem os LIs serem conhecidos como solventes ambientalmente aceitáveis ou “*Green solvents*”<sup>[2,7, 22,23]</sup>.

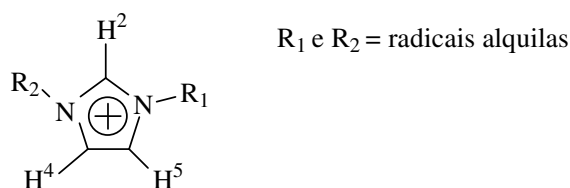
Essa classe de substâncias tem uma grande diversidade de propriedades, pois qualquer substituição de cátion ou de ânion provoca alteração nas suas propriedades, tanto químicas quanto físico-químicas. Na área da eletroquímica, são requeridas algumas propriedades muito específicas e que são incomuns na maioria dos líquidos, tanto orgânicos quanto inorgânicos. A ampla janela eletroquímica, aliada à grande estabilidade química e à pressão de vapor desprezível, indica que os LIs podem ser submetidos a elevados potenciais elétricos com pequena possibilidade de formação de vapores ou gases, sendo esse um fator extremamente importante para o tempo de vida dos capacitores eletrolíticos. Capacitores constituídos com líquidos iônicos apresentam uma faixa operacional de potencial que varia entre 4 e 6 V, enquanto que com eletrólitos aquosos estes valores são menores que 2 V. No caso de capacitores com LIs do tipo imidazólio, a decomposição catódica, que não ocorre facilmente, é devida à redução do próton ácido localizado na posição  $\text{C}_2$  do anel imidazólio, conforme Figura 2.3<sup>[24]</sup>.



**Figura 2.3 - Ataque ao próton da posição 2 do anel do cátion imidazólio durante a redução eletroquímica.**

Para entender as propriedades singulares destes líquidos, é necessário conhecer suas interações. Alguns estudos foram realizados com o objetivo de relacionar as propriedades com a estrutura destes compostos. Os líquidos iônicos derivados de 1,3-dialquilimidazólio apresentam baixa temperatura de fusão, uma vez que existem interações Coulombianas fracas entre seus íons<sup>[25]</sup> e uma distorção dos grupamentos alquilas,

dificultando a interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre os elétrons  $\pi$  do anel imidazólio. A Figura 2.4 mostra a estrutura do cátion 1,3-dialquilimidazólio.



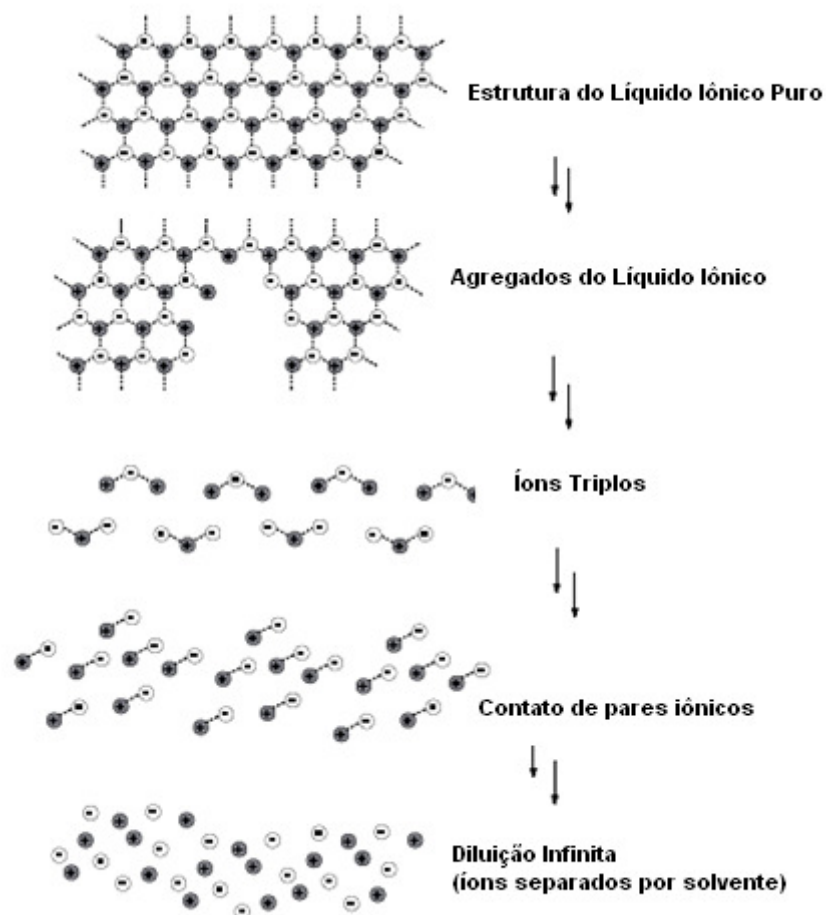
**Figura 2.4 – Estrutura do anel 1,3-dialquilimidazólio.**

A presença de interações fortes do tipo ligação de hidrogênio é responsável pela agregação dos pares iônicos e explicam a desprezível pressão de vapor característica desses compostos. Consorti et. al.<sup>[26]</sup> mostram que os LIs à base do cátion 1,3-dialquilimidazólio estão agregados por ligações de hidrogênio, estruturadas tridimensionalmente, a partir dos três hidrogênios com certa acidez no anel imidazólio, permitindo sua ligação com três ânions.

A densidade dos líquidos iônicos foi estudada por Wilkes e colaboradores<sup>[27]</sup> em 1984. Estes pesquisadores encontraram uma relação de proporcionalidade entre a densidade e o número de carbonos nos grupos alquila do cátion 1,3-dialquilimidazólio. De acordo com este estudo, quanto maior o número de carbonos nas cadeias alquílicas, menor a densidade, devido ao aumento do número de graus de liberdade rotacional, o que dificulta o empacotamento das espécies.

As propriedades como viscosidade e condutividade estão relacionadas de forma inversa. Assim, há uma interação de van der Waals maior nos líquidos iônicos que possuem elevado número de carbonos nas cadeias alquílicas, diminuindo a mobilidade dos íons. Isto acarreta a elevação da viscosidade e a diminuição da condutividade. A combinação das propriedades dos LIs permite concluir que, para fins eletroquímicos, é importante utilizar um líquido iônico com pequenas cadeias alquílicas.

Como citado anteriormente, os líquidos iônicos puros apresentam estruturas bem organizadas, entretanto em soluções diluídas de líquidos iônicos esta estrutura pode ser rompida, principalmente com solventes de elevada permissividade, havendo separação dos pares iônicos por mais de uma molécula de solvente<sup>[28]</sup>, conforme é observado na Figura 2.5.



**Figura 2.5 – Modelo tridimensional simplificado da desagregação dos líquidos iônicos a base de 1,3-dialquilimidazólio em misturas com solventes<sup>[28]</sup>.**

A Tabela 2.1 apresenta as propriedades do LI tetrafluoroborato de 1-butil-3metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>), comparadas com as do etilenoglicol, que é o solvente orgânico utilizado neste trabalho.

**Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e do etilenoglicol (EG).**

	$\overline{M}$ ( $g.mol^{-1}$ )	$d_{25}$ ( $g.mL^{-1}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )	$\eta_{25}$ ( $P$ )	$JE$ ( $V / Pt$ )	$\epsilon_r$	$\sigma_{25}$ ( $\mu S.cm^{-1}$ )
<b>BMI.BF<sub>4</sub></b> <sup>[28]</sup>	226,0	1,21	-85	1,8	4,6 <sup>[18]</sup>	68,9 <sup>[29]</sup>	3500
<b>EG</b> <sup>[30]</sup>	62,07	1,11	-13	0,2	-	41	28

Recentemente, Kumar e colaboradores<sup>[31]</sup> relataram a total miscibilidade entre o solvente orgânico etilenoglicol e o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio. A permissividade de misturas de 30% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub> em EG é 44,7<sup>[32]</sup> valor que credencia essa mistura como um bom eletrólito suporte para aplicações eletroquímicas.

Os estudos científicos e as aplicações tecnológicas dos líquidos iônicos estão em ascensão em diversas áreas, principalmente nas áreas tecnológicas que requerem propriedades específicas. Inicialmente, os líquidos iônicos foram utilizados somente como solventes com elevada condutividade<sup>[28]</sup>. Atualmente, outras aplicações específicas têm sido descobertas. A aplicação de líquidos iônicos como solvente e agentes direcionadores da estrutura, *template*, foi descoberta por Cooper e colaboradores<sup>[33]</sup>. Estes sintetizaram quatro novos tipos de zeólitas com base de aluminofosfatos no líquido iônico brometo de 1-metil-3-etilimidazólio ( $P_F=83^{\circ}C$ ). Na área catalítica, de Souza et. al realizaram a catálise bifásica, utilizando o BMI.BF<sub>4</sub> na hidrogenação catalítica com complexos de ródio<sup>[34]</sup>, além de pesquisarem sobre a oligomerização em meio bifásico<sup>[35]</sup>. Além destas aplicações, há ênfase para o uso destes compostos em eletroquímica, como em supercapacitores<sup>[25,36,37]</sup>, em eletrodeposição<sup>[38-40]</sup>, em baterias<sup>[41-45]</sup>, em sensores eletroquímicos<sup>[46]</sup> e em células a combustível<sup>[47-49]</sup>. Na eletrodeposição, o líquido iônico é utilizado como solvente<sup>[38,39]</sup>. Legeai et. al<sup>[38]</sup> realizaram a eletrodeposição de tântalo na presença de bis(trifluorometilsulfonil)imidato de 1-octil-1-metil-pirrolidínio. Este LI foi escolhido, devido à sua janela eletroquímica de 4,8 V, à sua elevada estabilidade catódica, além do baixo caráter higroscópico, não necessitando de atmosfera inerte. Aurbach e colaboradores<sup>[43]</sup> desenvolveram baterias recarregáveis de íon Li com potencial de 5 V, usando como eletrólito os líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.BF<sub>4</sub>) e BMI.BF<sub>4</sub>. Em células a combustível, a eficiência do sistema



contendo BMI.BF<sub>4</sub> foi de 67%, o que representa valor relevante frente aos eletrólitos comerciais de células a combustível<sup>[46]</sup>.

Pesquisas recentes, a partir de 2004, mostram a aplicação de líquidos iônicos como eletrólitos em capacitores. Sato e colaboradores<sup>[22]</sup> construíram um capacitor de dupla camada elétrica (EDLC) com carbono ativado e com os líquidos iônicos tetrafluoroborato de N,N-dietil-N-metil-N-(2-metóxi)etilamônio (DEME.BF<sub>4</sub>) e bis(trifluorometilsulfonil)imidato de N,N-dietil-N-metil-N-(2-metóxi)etilamônio (DEME.TFSI) e os compararam com o um eletrólito convencional de tetrafluoroborato de tetraetilamônio/carbonato de propileno (TEA.BF<sub>4</sub>/PC). Através de técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e ensaios de carga-descarga, concluíram que o DEME.BF<sub>4</sub> exibe excelente estabilidade eletroquímica, além de durabilidade na ciclagem mesmo em temperaturas acima de 100°C. Dois anos mais tarde, estes autores<sup>[23]</sup> relataram que a capacitância de um capacitor de dupla camada elétrica depende principalmente da natureza do ânion, através do estudo das propriedades dos ânions BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub> e TFSI em comparação com o solvente tradicional propilenocarbonato. Os autores mostram que a resistência do sistema aumenta com o aumento da massa molar dos ânions, de acordo com BF<sub>4</sub> < PF<sub>6</sub> < TFSI.

Um estudo para aplicação de LI em supercapacitores híbridos foi realizado por Mastragostino et. al<sup>[50]</sup>. Eletrodos de carvão ativado foram testados em meio de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF<sub>6</sub>)/poli(3-metiltofeno). Medidas de condutividade e ensaios de voltametria cíclica em temperaturas de 60°C e de 80°C mostram que este sistema é eficiente principalmente em aplicações nas células à combustível veicular. Alguns anos depois, estes autores<sup>[37]</sup> investigaram outros líquidos iônicos, como o bis(trifluorometilsulfonil)imidato de N-butil-N-metilpirrolidínio (PYR<sub>14</sub>.TFSI) e o bis(trifluorometilsulfonil)imidato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.TFSI), através de técnicas eletroquímicas. Os resultados destes ensaios apresentaram valores de capacidade específica maiores de 200 F.g<sup>-1</sup> à 60 °C para ambos os LIs. Ishikawa et. al<sup>[11]</sup> também realizaram estudos com o EMI.TFSI juntamente com carbono ativado, mostrando que 90% da capacitância inicial foi mantida, mesmo após 10000 ciclos de carga/descarga.

Frackowiak et. al<sup>[13]</sup> também descreveram a aplicação de LI em supercapacitores à base de carvão ativado, testando o bis(trifluorometilsulfonil)imidato de trihexil(tetradecil)fosfônio e o dicianoimidato de trihexil(tetradecil)fosfônio, com até 25% em peso de acetonitrila, a fim de diminuir a viscosidade do meio eletrolítico. Análises

eletroquímicas, como EIE, VC e ciclagens galvanostáticas, serviram para avaliar a capacitância dos sistemas. Os resultados mostraram valores de capacitância de  $100 \text{ F.g}^{-1}$  no potencial de 3,4 V, além de uma elevada energia ( $\sim 40 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ).

Lewandowski e Swiderska<sup>[8,15]</sup> investigaram o uso do LI trifluorometilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Tf) em conjunto com polímeros plastificantes, como poli(acrilonitrila) (PAN), poli(vinilidenofluorido) (PVdF), e os seus copolímeros com hexafluoropropileno (HFP), poli(óxido etileno) (PEO), poli(vinilálcool) (PVA) e poli(metilmetacrilato) (PMMA). Neste trabalho as técnicas utilizadas foram voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de carga/descarga. De forma geral, os eletrólitos poliméricos apresentaram condutividade iônica superior a  $16 \text{ mS.cm}^{-1}$  e uma capacidade específica de  $230 \text{ F.g}^{-1}$ , sendo ressaltadas as características do LI EMI.Tf, como elevada condutividade, ampla janela eletroquímica, não-volatilidade, além de elevada densidade energética ( $38 \text{ kW.kg}^{-1}$ ) e densidade de potência de aproximadamente  $80 \text{ kW.kg}^{-1}$ .

Um estudo distinto dos anteriores foi realizado por Song e colaboradores<sup>[51]</sup>. Estes autores elaboraram soluções eletrolíticas com misturas de  $\gamma$ -butirolactona e LI. Assim sintetizaram 8 tipos de LIs, tendo o imidazólio e o pirrolidínio como base catiônica e o maleato e o ftalato como base aniônica. Para análise destes eletrólitos foram avaliadas a condutividade, a estabilidade eletroquímica, o potencial de chispamento e a estabilidade térmica. Os eletrólitos com os cátions  $\text{EMI}^+$  e  $\text{DMP}^+$  apresentaram condutividade acima de  $18,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ , uma elevada estabilidade térmica, um janela eletroquímica superior a 3,6 V, que está intimamente relacionada com o cátion. A pequena tensão de chispamento obtida indica a aplicação destes LI para capacitores de baixa voltagem, como no caso dos capacitores do tipo *chip*.

As pesquisas relatadas têm como foco principal a aplicação dos LIs como eletrólito para os capacitores eletroquímicos. Entretanto, na literatura dificilmente são encontrados trabalhos que estudam os LIs como solução de impregnação em capacitores eletrolíticos. Song e colaboradores<sup>[52]</sup> estudaram os líquidos iônicos com base nos cátions imidazólio e pirrolidínio e nos ânions maleato e ftalato como eletrólitos de capacitores eletrolíticos de alumínio do tipo *chip*, utilizando o solvente orgânico  $\gamma$ -butirolactona (GBL). As conclusões mostram que a condutividade destas soluções eletrolíticas varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius. Ensaios de refluxo de soldagem revelam

a estabilidade térmica destes eletrólitos, enfatizando que os líquidos iônicos têm aplicações promissoras nesta área.

### 2.3 ALUMÍNIO

O alumínio é um metal encontrado na crosta terrestre em grande abundância, na forma de aluminossilicatos ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), hidróxi-óxidos ( $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ ) e criolitas ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Entretanto, somente em 1854 foi realizada primeira obtenção industrial do alumínio. Atualmente, o alumínio é produzido em duas etapas: a primeira é relativa à formação do óxido de alumínio, através do processo Bayer, e a segunda é a eletrólise ígnea deste óxido, reduzindo o  $\text{Al}^{3+}$  à Al metálico. Este metal possui excelentes características, tais como pequena densidade, maleabilidade, além de apresentar elevada resistência à corrosão, viabilizando seu uso em diversos setores da economia mundial. O alumínio é utilizado como matéria-prima principal na indústria automotiva, aeronáutica, civil, além da relevante aplicação na área tecnológica.

O principal responsável pela resistência à corrosão do alumínio é a presença de um filme passivo de óxido de alumínio formado espontaneamente ao ar. O crescimento do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sob ação da atmosfera, segundo Moon et. al, ocorre através de um movimento de vacâncias, originando um filme extremamente fino, com espessura da ordem de poucos nanômetros<sup>[53]</sup>. O óxido anidro é conhecido como *alumina*, e pode se apresentar em duas formas:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A forma alfa é estável apenas em altas temperaturas, enquanto a forma gama, com estrutura tipo espinélio, se forma por desidratação de óxido-hidróxido em temperaturas mais baixas. A *alumina*, quando hidratada, se apresenta na forma de  $\text{AlO}\cdot\text{OH}$  (boemita) e  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsita)<sup>[54,55]</sup>. A alumina formada sobre a superfície metálica, sob ação do ar, pode ter ainda outra estrutura, com defeitos por vacâncias de íons  $\text{Al}^{3+}$ .

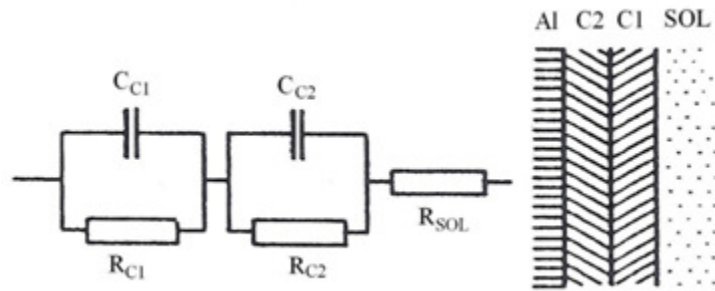
A espessura da camada natural de óxido de alumínio pode ser alterada através de processos eletroquímicos de anodização, visando melhorias em suas propriedades físicas, como dureza, resistência à corrosão e à abrasão, entre outras. A espessura, a morfologia e as propriedades do óxido obtido dependem fortemente das condições de anodização, como temperatura, composição da solução eletrolítica, pH do meio<sup>[5,54]</sup> e o tipo de técnica eletroquímica empregada<sup>[5,54,56-60]</sup>.

Estas técnicas consistem em aplicar uma densidade de corrente fixa<sup>[56-59]</sup> ou aplicar um potencial fixo<sup>[61,62]</sup>, sendo conhecidas como método galvanostático e método potencioestático, respectivamente. Os filmes de óxido de alumínio podem ser formados em soluções aquosas tanto neutras quanto básicas ou ácidas. Soluções aquosas com fosfato de

amônio, borato de amônio, ácido bórico, sulfato de sódio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio são comumente utilizadas para a preparação anódica de filmes de óxido de alumínio<sup>[53,56-58,60-65]</sup>.

Estudos revelaram que o óxido de alumínio obtido por anodização é um típico óxido de bicamada, tendo uma camada barreira próximo ao metal alumínio e uma camada externa porosa, em contato com a solução eletrolítica. A camada barreira é extremamente compacta e é constituída por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[56,66]</sup> enquanto que a camada externa é formada por  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{AlO}(\text{OH})$ <sup>[67]</sup>. O óxido de alumínio obtido por anodização tem propriedades dielétricas e é estável em diversos meios aquosos. De acordo com Awitt et. al<sup>[57]</sup>, o filme de alumina que constitui a camada barreira, próximo ao metal, tem características cristalinas, enquanto que o filme de oxi-hidróxido, em contato com a solução e portanto mais hidratado, é amorfo. As duas fases apresentam densidades diferentes, iguais a  $3,5 - 3,8 \text{ g.cm}^{-3}$ , para o filme barreira, e  $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$ , para o filme externo, mais poroso. Essa diferença entre as densidades causa rachaduras e vacâncias que podem desestabilizar o filme passivo, levando a rompimento local, conforme observado pelos autores através de microscopia eletrônica de transmissão<sup>[67]</sup>.

Juttner e colaboradores<sup>[66]</sup>, utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), descreveram um modelo para o filme anodicamente formado sobre o alumínio. De acordo com os autores, o óxido consiste de duas fases quase-homogêneas e sua resposta aos experimentos de impedância pode ser simulada através de um circuito equivalente na forma de  $R_{SOL}(R_{C1}C_{C1})(R_{C2}C_{C2})$ , como mostrado na Figura 2.6. Nesse circuito,  $R_{SOL}$  é a resistência da solução eletrolítica,  $R_{C1}$  e  $C_{C1}$  são a resistência e a capacitância da camada porosa (C1), mais externa e em contato com a solução, e  $R_{C2}$  e  $C_{C2}$  são a resistência e a capacitância da camada barreira (C2), interna e compacta, onde ocorre a maior queda de potencial. A impedância total do sistema é igual à soma das impedâncias de cada camada.



**Figura 2.6 – Sistema eletroquímico de um óxido bicamada de alumínio e seu circuito elétrico<sup>[66]</sup>.**

A composição do filme passivo anodicamente formado sobre o alumínio também pode ser afetada pelo pH da solução eletrolítica. O diagrama de Pourbaix para o alumínio, que relaciona o potencial do metal com o pH da solução na qual ele está em contato e é construído a partir de dados termodinâmicos, permite prever a espécie mais estável sobre o metal em função do pH do meio<sup>[70]</sup>. De acordo com esse diagrama, apresentado na Figura 2.7, o alumínio permanece imune em toda a faixa de pH, nos potenciais menores que -1,8 V (ENH). Para potenciais mais altos e na faixa de pH entre 4 e 8,8, o alumínio está passivado pela presença de um filme de óxido ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). A faixa de pH em que o filme passivo é estável varia com a concentração de íons  $\text{Al}^{3+}$  presentes no meio.

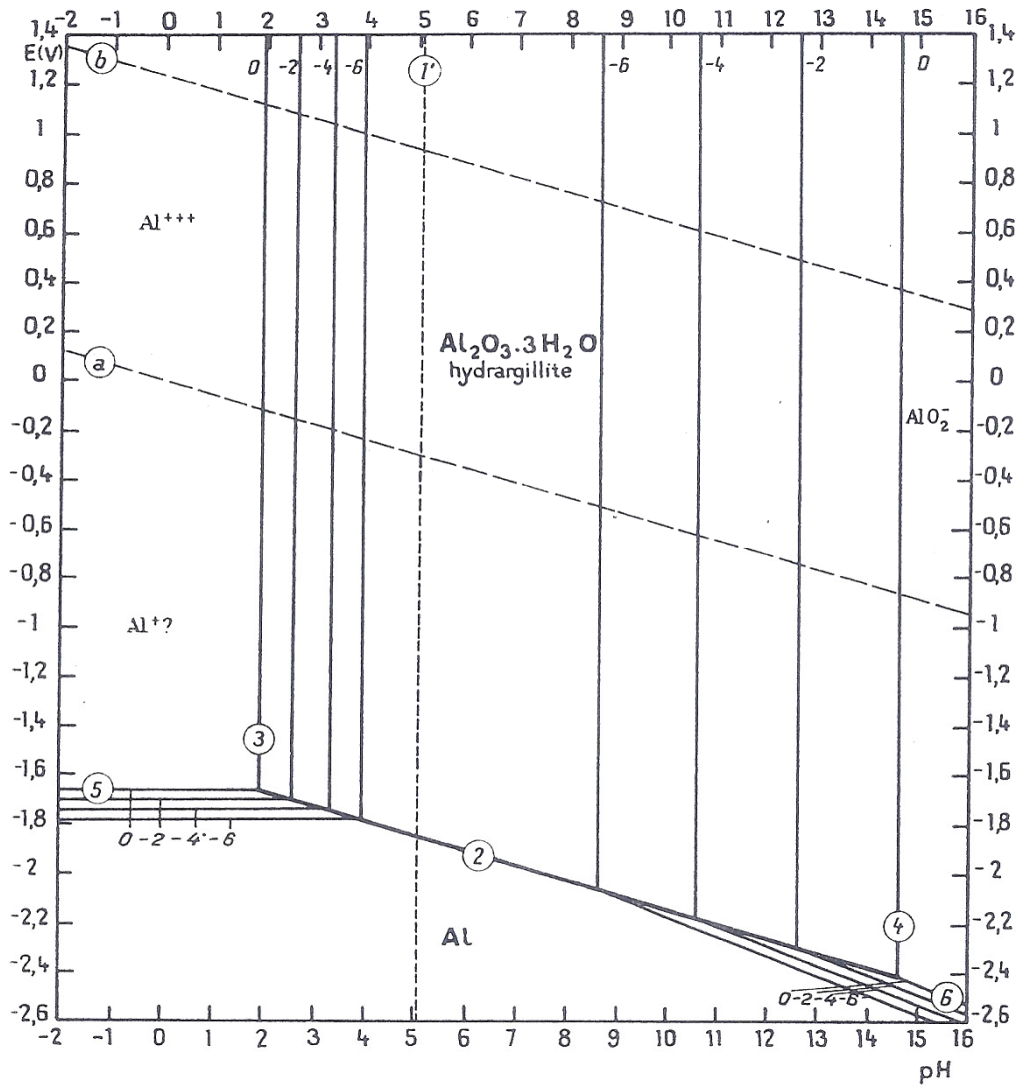
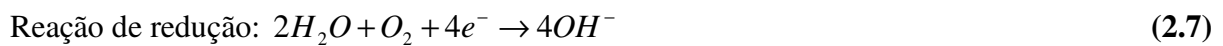


Figura 2.7 - Diagrama de Pourbaix do Alumínio para soluções aquosas, à 25°C<sup>[68]</sup>.

Os processos envolvidos na passivação do alumínio metálico, em meio úmido, são<sup>[68]</sup>:



Em pH abaixo de 4, ocorre a dissolução oxidativa do alumínio na forma de íons  $Al^{3+}$ , caracterizando um processo de corrosão, de acordo com<sup>[68]</sup>:

Reação de oxidação:  $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$

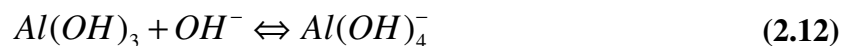
Reação de redução:  $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$  (2.10)

Em pH acima de 8,8, a alumina se dissolve, formando aluminatos ( $AlO_2^{-}$ ) (Equação 2.5) e expondo a base metálica, que também é atacada por íons  $OH^{-}$ , de acordo com o seguinte processo de oxi-redução:

Reação de oxidação:  $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$

Reação de redução:  $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} + H_2$  (2.11)

Moon e Pyun<sup>[69]</sup> estudaram o crescimento e a dissolução do filme de óxido de alumínio em soluções de NaOH de diferentes concentrações. O óxido foi anodicamente formado pelo método galvanostático, aplicando densidades de correntes que variaram entre 3 e 100 mA.cm<sup>-2</sup>, e pelo método potencioestático, aplicando um potencial fixo que variou de 1 a 10 V (ECS). É descrito neste trabalho a formação do  $Al(OH)_3$  que, em presença do íon hidroxila, produz  $Al(OH)_4^{-}$  solúvel em solução aquosa, de acordo com o equilíbrio mostrado na Equação 2.12:

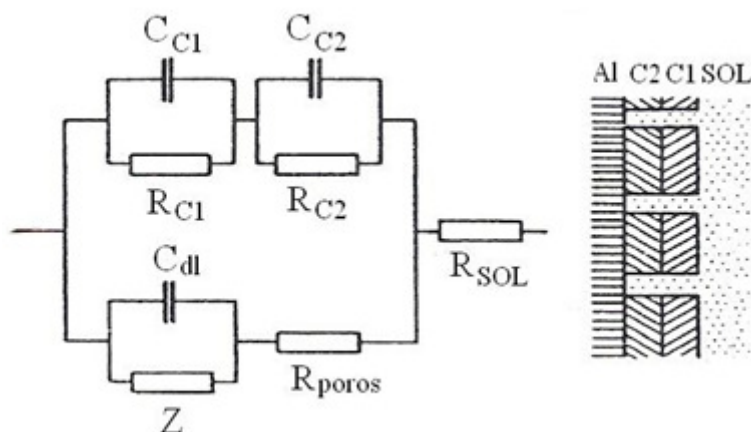


Segundo os autores<sup>[69]</sup>, a taxa de crescimento do filme anódico é controlada pela taxa de sua dissolução em meios alcalinos, devido ao equilíbrio estabelecido.

A presença de íons agressivos, principalmente ânions de ácidos fortes, também afeta a estabilidade da camada de óxido sobre o alumínio. Juttner e colaboradores mostram que, quando o filme de óxido de alumínio é exposto a uma solução aquosa de NaCl 0,50 mol.L<sup>-1</sup>, é observada a formação de pites, isto é, uma corrosão localizada que forma cavidades com profundidade muito maiores do que seu diâmetro<sup>[66]</sup>. Sob essas condições, os diagramas de impedância obtidos exibiram significantes variações devido à dissolução ativa do metal dentro dos pites, que não são repassivados na presença de íons cloreto. O circuito equivalente proposto pelos autores, que descreve a resposta de impedância para o alumínio coberto com um óxido de bicamada deteriorado pela presença de pites, é apresentado na Figura 2.8. De acordo com o circuito, o óxido, consistindo de duas fases quase-homogêneas, pode ser representado por um circuito paralelo na forma de  $R_{SOL}(R_{C1}C_{C1})(R_{C2}C_{C2})$ , onde  $R_{SOL}$  é a



resistência da solução eletrólítica,  $R_{C1}$  e  $C_{C1}$  são a resistência e a capacitância da camada porosa (C1) e  $R_{C2}$  e  $C_{C2}$  são a resistência e a capacitância da camada barreira (C2). Nesse circuito,  $C_{dl}$  representa a capacitância da dupla camada elétrica, no fundo do pite, onde não existe a presença de óxido.  $Z$  é a impedância associada à dissolução ativa do metal, no fundo do pite e é aproximadamente igual à resistência à corrosão. Finalmente,  $R_{poros}$  é a resistência associada aos poros do filme deteriorado devido à presença de cloreto, que dissolve o óxido.



**Figura 2.8 - Sistema eletroquímico de um óxido bicamada de alumínio e seu circuito elétrico equivalente<sup>[66]</sup>.**

A adição de inibidores de corrosão permite aumentar a estabilidade do óxido de alumínio em eletrólitos aquosos contendo íons agressivos. Metikos-Hukovic et. al<sup>[70]</sup> investigaram a corrosão do alumínio em solução aquosa de  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl no  $\text{pH}=1,3$  na presença e na ausência de  $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$  trietanolamina (TEA). Para verificar a influência de TEA, foram utilizadas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e potenciodinâmica. Os resultados mostraram que a adição de TEA inibe a reação catódica sem afetar a polarização anódica e, portanto, essa substância pode ser considerada um inibidor catódico por adsorção na superfície do eletrodo, seguindo a isoterma de adsorção de Frumkin. Estudos da interação do alumínio anodizado em solução aquosa  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl na presença e na ausência de inibidores à base de N-arilpirrol mostram que a eficiência inibidora depende do grupos substituintes no anel heterocíclico. Essas substâncias são classificadas também como inibidores catódicos porque diminuem a corrente catódica de produção de  $\text{H}_2$  por adsorção sobre a superfície metálica via par de elétrons isolados do nitrogênio ou via elétrons  $\pi$  dos substituintes<sup>[71]</sup>. Portanto, substâncias que possuem elétrons  $\pi$  deslocalizados

em sua estrutura, como o anel imidazólio do LI BMI.BF<sub>4</sub>, podem atuar como inibidores catódicos da corrosão do alumínio.

A busca de eletrólitos não-aquosos para a construção de capacitores eletrolíticos de alumínio mostra a necessidade da investigação do comportamento do alumínio em solventes orgânicos, como carbonato de etileno e  $\gamma$ -butirolactona. Morita e Matsuda<sup>[72]</sup> estudaram a interação dos eletrólitos à base de etilenocarbonato (EC) com o óxido dielétrico, em capacitores eletroquímicos de alumínio. A mistura contendo 20% em mol de EC e 80% em mol de  $\gamma$ -butirolactona (GBL) além de hidrogenomaleato de tetraetilamônio (TEAM) 0,50 mol.L<sup>-1</sup>, resultaram em um eletrólito com uma condutividade de 9,8 mS.cm<sup>-1</sup>, mas com grande instabilidade térmica, que aumenta com a quantidade de EC. Entretanto, a adição de 2700 ppm de água aumenta a habilidade do sistema em repassar a camada de óxido de alumínio.

Zhang e colaboradores<sup>[63]</sup> pesquisaram o comportamento de folhas de alumínio anodizadas em misturas não-aquosas de etilenoglicol e bórax na presença e na ausência de íons Cl<sup>-</sup>, na temperatura de 80 °C. O estudo mostra que, mesmo em soluções não-aquosas, há presença de nano-pites devido à presença do íon Cl<sup>-</sup>. Entretanto, a formação dos nano-pites é controlada pelo equilíbrio entre a formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a dissolução do alumínio como Al<sup>+3</sup>. Os resultados também mostram uma maior corrente de fuga com o acréscimo de íons cloreto na solução eletrolítica de etilenoglicol e bórax.

A literatura apresenta poucos trabalhos sobre a interação do alumínio com líquidos iônicos. Somente em 2007, um estudo de Bermúdez e colaboradores<sup>[73]</sup> relataram os testes de imersão de três ligas de alumínio em sete eletrólitos à base de alquilimidazólio, onde foi observada uma boa resistência à corrosão.

A revisão bibliográfica apresentada mostra que tanto capacitores eletroquímicos quanto capacitores eletrolíticos de alumínio têm recebido muita atenção porque constituem um dos mais importantes equipamentos de armazenamento de energia, principalmente por causa de sua alta capacitância por unidade de volume. Capacitores eletrolíticos de alumínio de alta impedância utilizam eletrólitos de impregnação à base de solventes orgânicos com alta permissividade. Já os de baixa impedância, principalmente os miniaturizados do tipo *chip*, alcançam a condutividade necessária por acréscimo de água ao eletrólito. Isto constitui um grande problema tecnológico, devido à decomposição eletroquímica da água e à formação de vapor por aquecimento, que levam à ruptura do capacitor. Portanto, é necessária a pesquisa de

novos eletrólitos não-aquosos e de alta condutividade, entre outras propriedades, e os líquidos iônicos são candidatos promissores devido as suas propriedades peculiares. Apesar disso, a literatura apresenta poucos trabalhos sobre a utilização de líquidos iônicos como eletrólito de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio, principalmente no que se refere ao estudo sistemático da estabilidade química da camada de óxido dielétrico nesse meio. A causa mais provável está no fato do tema ser novo e a síntese de novos líquidos iônicos ainda estar em desenvolvimento. O presente trabalho de dissertação vem, então, acrescentar novos resultados experimentais sobre a atuação do BMI.BF<sub>4</sub> como um componente do eletrólito de impregnação de capacitores eletrolíticos, não só em relação ao seu desempenho, mas também através do estudo de corrosão do alumínio nesse meio.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 ELETRODOS

Para os testes eletroquímicos foi utilizado como eletrodo de trabalho um disco de alumínio puro (99,999%, Goodfellow) de área exposta igual a  $0,28 \text{ cm}^2$ , embutido em Teflon. Para os ensaios de imersão, foram usadas chapas retangulares (99,9% de pureza) com área exposta delimitada com resina epóxi. Também foram utilizadas bobinas de capacitores cedidas pela empresa EPCOS do Brasil, na tensão de 35 V, isto é, a diferença de tensão entre a folha anodizada e o eletrodo de referência foi de 35 V. Como contra-eletrodo foi utilizado uma rede de platina (99,999% de pureza) e como referência, eletrodo de calomelano saturado (ECS - Digimed), para a formação eletroquímica do filme de óxido, em soluções aquosas, e um fio de platina para os ensaios em eletrólitos não-aquosos. O uso deste eletrodo, classificado como quasi-referência (Pt-EQR)<sup>[74]</sup> é necessário para evitar o surgimento de um potencial de junção líquida na interface entre a solução aquosa do eletrodo de referência tradicional, e a solução eletrolítica não aquosa.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Em cada ensaio, o eletrodo de trabalho foi polido com lixas de água nº 400 e 600, respectivamente, lavados com água destilada e acetona e posteriormente secados com ar frio. Na sequência, a superfície do eletrodo foi ativada por imersão em solução de hidróxido de sódio NaOH  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  por 3 minutos, para retirar o óxido formado ao ar durante o tratamento da superfície eletródica.

Para os ensaios do alumínio recoberto com filme passivo, o eletrodo de trabalho, depois de lavado e seco, foi imediatamente imerso em uma solução de bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) e dihidrogenofosfato de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  com pH 7 e polarizado durante 1,0 h no potencial de 2 V, utilizando uma rede de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. A densidade de carga registrada no fim de cada oxidação foi de  $70 \pm 5 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Logo após, o eletrodo foi seco com ar frio e imerso nas soluções onde as medidas eletroquímicas foram feitas.

### 3.3 ELETRÓLITOS TESTADOS

Neste trabalho foram testados três diferentes meios eletrolíticos:

- **Eletrólitos tipo 1:** misturas de etilenoglicol (EG) *p.a.* (marca REAGEN) e água deionizada, na proporção volumétrica de 10% a 100% em etilenoglicol, contendo os sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.
- **Eletrólitos tipo 2:** misturas de etilenoglicol e líquido iônico tetrafluoroborato de 1- butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>), na proporção volumétrica de 0% a 90% em etilenoglicol, contendo os sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, para possibilitar uma comparação dos resultados dos ensaios realizados nos dois tipos de eletrólito.
- **Eletrólitos tipo 3:** misturas de etilenoglicol e líquido iônico tetrafluoroborato 1- butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>), na proporção volumétrica de 0% a 90% em etilenoglicol, sem adição de bórax e dihidrogenofosfato.

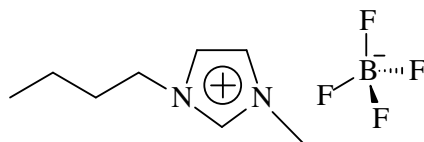
A Tabela 3.1 relaciona as percentagens volumétricas para as diferentes misturas etilenoglicol/água e etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub> com sua correspondente concentração molar.

**Tabela 3.1 – Concentração molar das misturas de EG/H<sub>2</sub>O e EG/BMI.BF<sub>4</sub> em função de sua porcentagem volumétrica.**

$\% (v/v)$ EG	$C_{EG} \left( \frac{mol}{L} \right)$	$C_{H_2O} \left( \frac{mol}{L} \right)$	$C_{BMI.BF_4} \left( \frac{mol}{L} \right)$
0	0,00	55,5	5,35
10	1,78	50,0	4,81
20	3,58	44,4	4,28
30	5,36	38,8	3,75
40	7,15	33,3	3,71
50	8,94	27,7	2,67
60	10,7	22,2	2,14
70	12,5	16,6	1,61
80	14,3	11,1	1,07
90	16,1	5,50	0,53
100	17,9	0,00	0,00

### 3.3.1 Síntese do Líquido Iônico

O líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>) foi sintetizado no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul conforme descrito na literatura<sup>[75]</sup>. A Figura 3.1, representada abaixo, apresenta a estrutura do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>, sendo este o líquido iônico em estudo nesta dissertação.

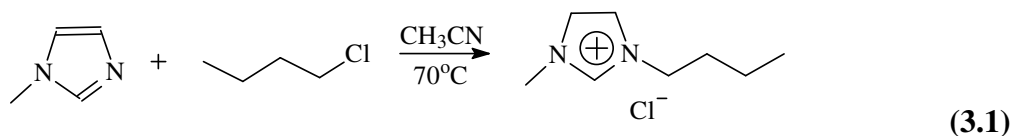


**Figura 3.1 – Estrutura do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>.**

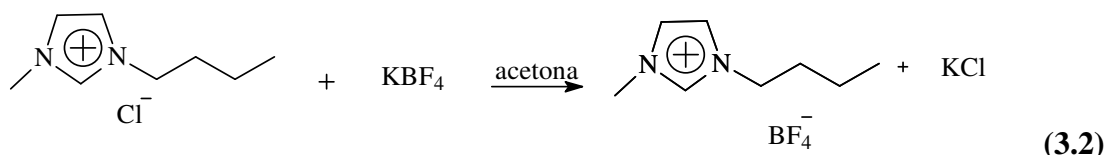
Nesta síntese, os reagentes utilizados foram 1-metilimidazólio redestilado 99% ALDRISH, acetonitrila *p.a.* VETEC, acetato de etila *p.a.* VETEC, tetrafluoroborato de potássio AEROS Organic, 1-clorobutano *p.a.* AEROS Organic, acetona *p.a.* NUCLEAR.

Para a secagem dos solventes, foi utilizado o pentóxido de fósforo VETEC para o caso da acetonitrila e do acetato de etila, e o sulfato de magnésio VETEC, para a secagem da acetona. Ainda foi necessário alumina FLUKA e celite NUCLEAR para a purificação. Todas as etapas da síntese foram realizadas sobre atmosfera inerte de Argônio (Linde, 99,999% de pureza).

Primeiramente, a destilação do 1-metilimidazólio foi realizada. Uma mistura de 1-metilimidazólio com 1-clorobutano, este sem qualquer purificação, em acetonitrila destilada foi deixada em refluxo por 48 h, sob agitação. O produto desta reação é o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (Equação 3.1). Após o refluxo, a acetonitrila foi retirada parcialmente sob vácuo e o balão foi colocado sob refrigeração por 24 h. Assim, o restante foi precipitado em acetato de etila e o produto, um sólido branco, constituído por cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl), foi seco sob vácuo.



A etapa seguinte da síntese é a reação do BMI.Cl com tetrafluoroborato de potássio em acetona durante 24 h. Como produto desta reação, é obtido um sólido branco (KCl) e um líquido transparente amarelado (BMI.BF<sub>4</sub>), como é possível observar na Equação 3.2. Para separar este sólido, uma filtração foi realizada, em coluna de frita com celite. Entretanto há ainda a possibilidade de ter íons cloreto na fase líquida, assim uma filtração com uma coluna de frita com alumina foi efetuada.



Teste de cloreto de prata foi realizado para verificar a ocorrência de cloreto residual. O teste consistiu em gotear 2 gotas de BMI.BF<sub>4</sub> em 2 mL de água deionizada e, após, gotear uma solução 10% em peso de AgNO<sub>3</sub>. Se a solução resultar em um precipitado branco é indicativo de presença de cloreto, pois há a formação de AgCl, que é insolúvel em água, sendo considerado o teste positivo para cloreto. O procedimento de filtração com alumina foi repetido até que o teste com nitrato de prata 10% em peso (AgNO<sub>3</sub>) desse negativo. A acetona foi removida sob pressão reduzida. Como produto, foi obtido um líquido translúcido e viscoso, BMI.BF<sub>4</sub>.

Após o BMI.BF<sub>4</sub> ser sintetizado, este foi submetido a análise de quantidade de água, através de medidas de Karls-Fisher (Titrino 756 KF Metrohm), onde mostrou que a presença de água é de cerca de 200 ppm.

Análise de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de <sup>1</sup>H) foi efetuada a fim de certificar a pureza do BMI.BF<sub>4</sub>. Esta foi realizada em um espectrômetro Varian VXR 300 na frequência de 300MHz, em CDCl<sub>3</sub>, à temperatura ambiente.

### 3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

As técnicas experimentais utilizadas consistiram em Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Voltametria Cíclica (VC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), Condutividade, Tensão de Chisramento, Teste de Vida Útil e Teste de Armazenamento.

### 3.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste em aplicar um potencial ao sistema eletrodico, na forma de uma onda senoidal. A corrente resposta do sistema também tem a forma de uma onda senoidal, que poderá estar em fase ou fora de fase do sinal de excitação. A impedância do sistema eletroquímico é definida como a razão entre a onda senoidal de potencial aplicado e a onda senoidal de corrente resposta (Equação 3.3):

$$Z = Z' - jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (3.3)$$

onde  $E' + jE''$  representa a notação complexa do fasor de potencial de excitação;  $I' + jI''$  representa a notação complexa do fasor de corrente resposta e  $j = \sqrt{-1}$  [76].

Ambos os fasores têm a mesma frequência, mas podem diferir em amplitude e ângulo de fase. A diferença de amplitude ou de fase é causada por fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica e são associados a elementos de circuito, como resistor, indutor ou capacitor. A técnica de impedância possibilita avaliar a dificuldade da resposta do sistema eletroquímico frente a uma excitação através da análise dos valores apresentados pelos elementos de circuito associados à interface eletrodica.

A representação mais usual da impedância eletroquímica é feita através de dois tipos de gráficos:

- o *diagrama de Nyquist*, que relaciona a parte imaginária ( $Z''$ ) da impedância em função da parte real ( $Z'$ ). A parte real está associada à resistência ôhmica e a parte imaginária à reatância capacitiva e à reatância indutiva. A resistência independe da frequência do sinal de excitação. Já as reatâncias, tanto capacitiva quanto indutiva, são dependentes da frequência, de acordo com as Equações 3.4 e 3.5, respectivamente.

$$X_c = \frac{1}{2\pi fC} \quad (3.4)$$

$$X_L = 2\pi fL \quad (3.5)$$



onde:  $X_C$  é a reatância ou impedância capacitiva;  $X_L$  é a reatância ou impedância indutiva;  $f$  é a frequência;  $C$  é a capacitância;  $L$  é a indutância.

- o diagrama de Bode, que relaciona o logaritmo da impedância total do sistema,  $\log(|Z|)$ , e a diferença do ângulo de fase,  $\theta$ , em função do logaritmo da frequência.

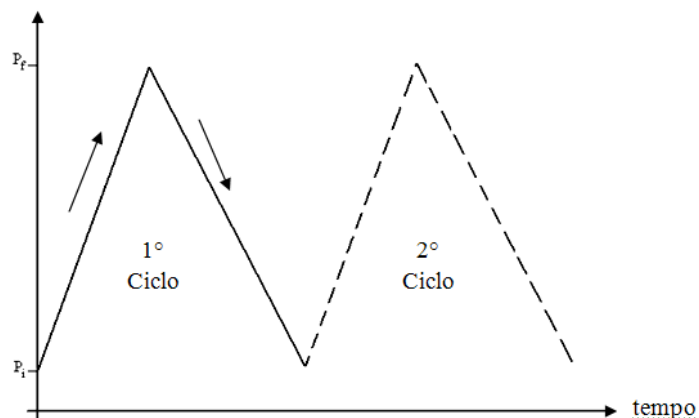
Esta técnica foi utilizada para investigar a interface eletrodo de alumínio/soluções eletrolíticas, procurando associar a resposta de impedância do sistema aos elementos de circuito, identificando-os e quantificando-os, assim, viabilizando a comparação entre os diferentes eletrólitos investigados.

Os experimentos de EIE foram realizados em um potenciostato PGSTAT 30, com módulo FRA/2. Os ensaios foram feitos com a célula eletrolítica aberta, sistema úmido, ou em atmosfera de Argônio, sistema seco, na temperatura ambiente. As análises foram conduzidas em diferentes potenciais, com amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com 10 pontos por década. Para todos os ensaios foram utilizados um fio de platina como eletrodo de quasi-referência, e uma rede de platina como contra-eletrodo.

Os ensaios de imersão consistiram em acompanhar o comportamento do alumínio frente aos eletrólitos que estavam sendo expostos. Assim, foi realizado EIE em PCA (potencial de circuito aberto) em diferentes tempos de imersão, sendo eles após 15 minutos, 1 dia, 2 dias, 3 dias, 4 dias e após 17 dias de imersão. Os ensaios foram realizados em atmosfera aberta (sistema úmido) e em atmosfera inerte de Argônio (sistema seco). Os eletrólitos escolhidos para estes ensaios apresentam as seguintes proporções volumétricas: 100% BMI.BF<sub>4</sub>, 50% BMI.BF<sub>4</sub>/EG e 20% BMI.BF<sub>4</sub>/EG, sendo experimentos na presença e na ausência de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O e NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. Todos os testes foram realizados em triplicata.

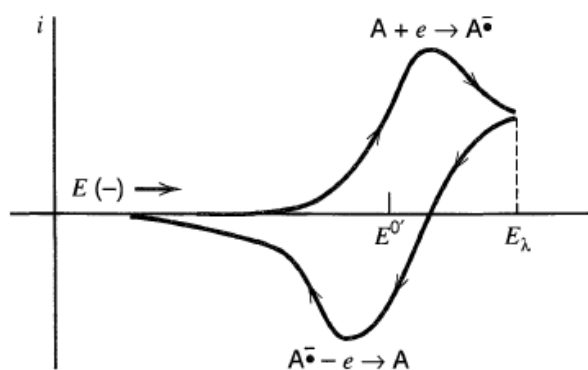
### 3.4.2 Voltametria Cíclica (VC)

A técnica de voltametria cíclica consiste na varredura do potencial com o tempo. Inicialmente é feita uma varredura linear do potencial, de um valor inicial até um valor final, com uma velocidade  $v$ . Quando o potencial final é alcançado, o sentido da varredura é invertido, geralmente na mesma taxa, até alcançar novamente o potencial inicial. A resposta da corrente do sistema é registrada em função do potencial aplicado. A Figura 3.2 mostra um esquema de como é feita esta varredura.



**Figura 3.2 – Esquema ilustrativo da varredura de potencial em uma voltametria cíclica.**

O resultado da varredura é apresentado em um voltamograma cíclico, onde a corrente resposta do sistema é representada na ordenada e o potencial aplicado é representado na abscissa (Figura 3.3). Os picos de corrente representam processos de oxidação e de redução do sistema eletroquímico.



**Figura 3.3 – Representação de um voltamograma cíclico<sup>[76]</sup>.**

Esta técnica foi utilizada para caracterizar a estabilidade eletroquímica do filme de óxido de alumínio ou do alumínio metálico nos eletrólitos testados. O equipamento usado foi um potenciostato PGSTAT 30 com módulo GPES. Os ensaios foram feitos na faixa de potencial de -2,0V (Pt-EQR) a +2,0V (Pt-EQR), com a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , na temperatura ambiente, com célula aberta ou em atmosfera de Argônio. Os experimentos foram feitos em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de quasi-referência um fio de platina e o contra-eletrodo uma rede de platina.

### **3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)**

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) foram utilizadas para avaliação da superfície do alumínio antes e após os experimentos eletroquímicos. Os equipamentos usados foram JEOL-JSM 6060 e JEOL-JSM 5800, respectivamente, com tensão de aceleração de 20 kV e magnitude de 120.

### **3.4.4 Medidas de Condutividade**

As medidas de condutividade dos diferentes eletrólitos foram feitas em um condutivímetro da marca Micronal (modelo B330) com uma microcélula (Metler Toledo) de constante no valor de 10, nas temperaturas de -25 °C, 0 °C, 30 °C, 65 °C, 85 °C, utilizando uma estufa de marca Nova Ética. Estes testes foram realizados na empresa EPCOS do Brasil.

### **3.4.5 Tensão de Chispamento**

A tensão de chispamento é a tensão máxima suportada pelo capacitor sem que ocorra o rompimento do filme dielétrico. Se um potencial muito alto é imposto ao capacitor, o filme de óxido do dielétrico irá romper, ocorrendo prontamente à descarga do capacitor. Essa descarga abrupta acarretará na liberação de calor e na formação de gases no interior deste dispositivo, tornando o capacitor inoperante.

As medidas de tensão de chispamento foram realizadas na empresa EPCOS do Brasil, impregnando capacitores reais de capacitância total igual a 330  $\mu\text{F}$  com os eletrólitos do tipo 3. Este teste consistiu em aplicar uma corrente de 10 mA para cada 100  $\mu\text{F}$  de capacitância do capacitor (Fonte: marca TECTROL) e foi registrada (Científicos do Brasil PB102) a tensão de chispamento.

### **3.4.6 Teste de Vida e Teste de Armazenamento**

Estes ensaios são realizados na indústria de capacitores para avaliar o desempenho de novos eletrólitos nas propriedades elétricas do capacitor, bem como a estabilidade do dielétrico nos eletrólitos propostos.

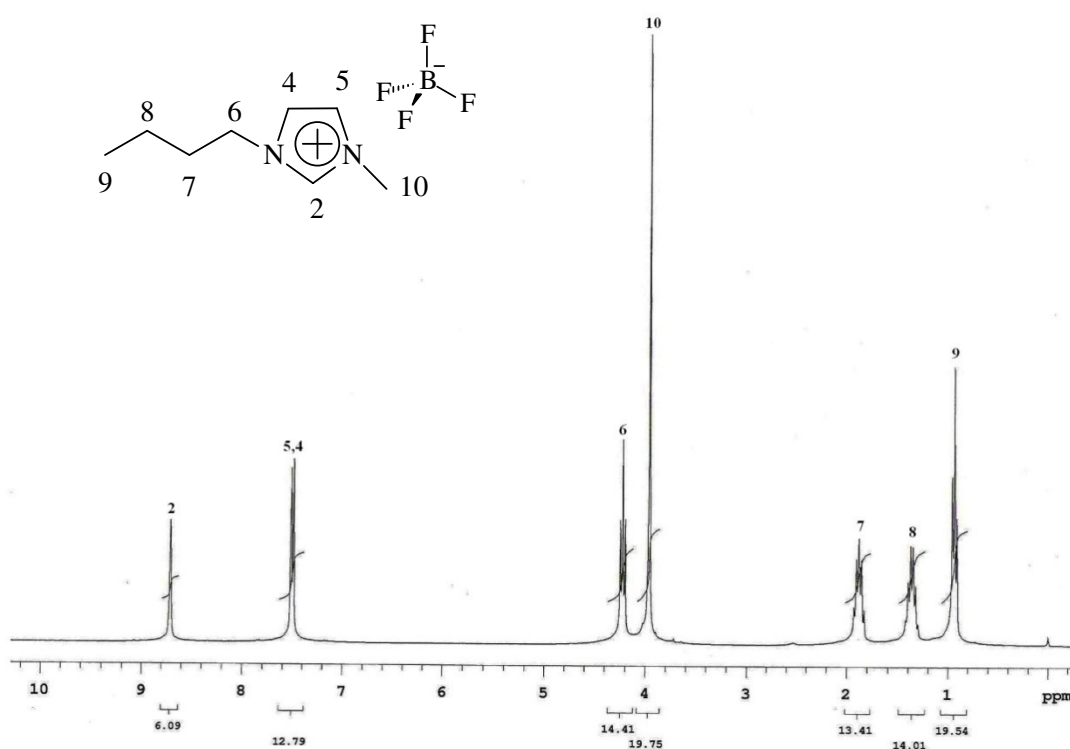
No teste de armazenamento, os capacitores impregnados com os eletrólitos do tipo 3 e encapsulados são colocados em uma estufa a 105 °C. No teste de vida, o armazenamento é feito com a aplicação de um potencial de 35 V entre os terminais do capacitor. Os testes

tiveram duração de 500 horas com medições intermediárias das capacitâncias em 0 h, 250 h, 500 h e 1000 h. Estes ensaios foram realizados na empresa EPCOS do Brasil.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF<sub>4</sub>

Após sua síntese, o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de <sup>1</sup>H), que tem como finalidade determinar a estrutura da molécula obtida. A Figura 4.1 mostra o espectro RMN de <sup>1</sup>H do BMI.BF<sub>4</sub>.



**Figura 4.1 – Espectro de RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do BMI.BF<sub>4</sub>.**

O espectro da substância sintetizada apresenta sete picos bem distintos, mostrando a presença de pelo menos sete hidrogênios quimicamente distintos, que interagem com os hidrogênios vizinhos podendo formar dubletos, tripletos, ou ainda multipletos. A Tabela 4.1 descreve os picos observados no RMN <sup>1</sup>H do BMI.BF<sub>4</sub>.

**Tabela 4.1 – Picos do espectro de RMN <sup>1</sup>H do BMI.BF<sub>4</sub>.**

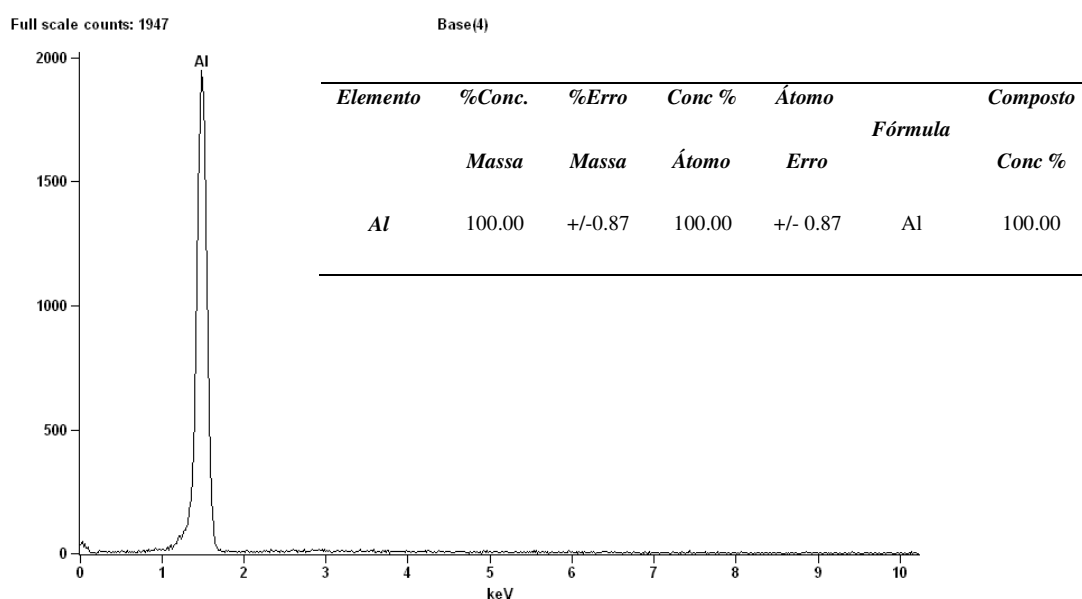
Hidrogênios distintos	2	5	4	6	10	7	8	9
Deslocamento (ppm)	8,72	7,52	7,48	4,22	3,97	1,90	1,38	0,98
Multiplicidade	s	d	d	t	s	m	m	t
<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> (Hz)	-	-	-	7,4	-	-	-	7,3

s:singleteo; d: dubleteo; t: tripleteo; m: multipleteo

O resultado obtido nesta análise evidencia claramente a formação da estrutura esperada para o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio<sup>[75]</sup>. Este líquido iônico (LI) foi sintetizado através da reação entre o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) e o tetrafluoroborato de potássio (KBF<sub>4</sub>).

#### 4.2 ANÁLISE DO ALUMÍNIO

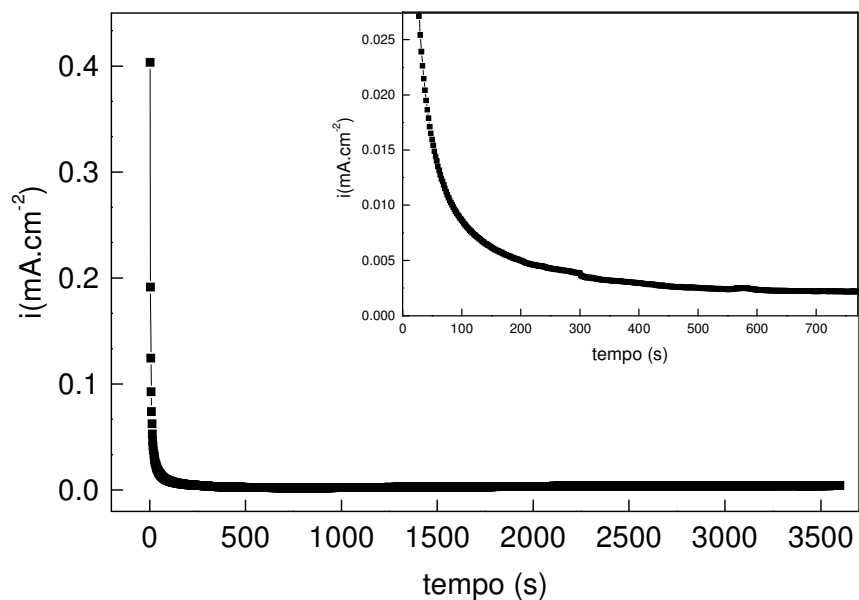
O alumínio utilizado para os testes de imersão nos diferentes eletrólitos, adquirido na forma de folha, foi submetido à análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED). A Figura 4.2 mostra o resultado obtido, indicando que o alumínio apresenta 100,0% de pureza com um erro de 0,87%.



**Figura 4.2 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de placas de alumínio.**

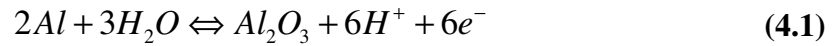
### 4.3 ANODIZAÇÃO

O alumínio utilizado como eletrodo de trabalho primeiramente recebeu um pré-tratamento químico em solução de NaOH, para dissolver o óxido formado ao ar. Após, foi feita a anodização para formação de um filme eletroquímico de óxido de alumínio, por aplicação de um potencial constante de + 2,0 V/ECS durante uma hora, em uma solução de bórax e dihidrogenofosfato de sódio  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . O eletrodo de trabalho, que foi anodizado, consistiu do eletrodo de disco de Al, para os experimentos de impedância eletroquímica e de voltametria cíclica, e de placas de Al, para os experimentos de corrosão. A Figura 4.3 mostra a variação da densidade de corrente com o tempo, durante a anodização.



**Figura 4.3 – Polarização anódica do eletrodo de alumínio em solução aquosa de bórax e dihidrogenofosfato de sódio  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  no potencial de 2,0 V (ECS) durante 1,0 h.**

A Figura 4.3 mostra que a corrente anódica diminui bruscamente no início da polarização, permanecendo constante até o final do tempo de anodização. O baixo valor de corrente estacionária ( $1,2 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ) comprova a formação de um filme barreira em toda a superfície do alumínio, dificultando sua dissolução oxidativa. Com o tempo de polarização, a corrente anódica atinge um valor limite, provavelmente associado à difusão das espécies na fase sólida. A partir do valor limite de corrente, o crescimento do filme ocorre a uma taxa constante, limitada pelo transporte de massa dentro do sólido formado. A formação anódica do filme de óxido de alumínio pode ser representada pela Equação 4.1<sup>[5,64,68]</sup>.



No processo de anodização ocorre um processo faradaico, onde a carga passada é calculada pela área abaixo da curva do gráfico *i versus t*. Nos experimentos realizados, a carga  $Q$  obtida resultou em valores que variaram entre 60 e 80  $mC.cm^{-2}$  em todos os experimentos. A carga média,  $\bar{Q}$ , calculada pela média aritmética das cargas dos experimentos realizados, é de 70,2  $mC.cm^{-2}$ . Através deste valor médio de carga é possível realizar um cálculo teórico da espessura do filme dielétrico.

A espessura média do dielétrico,  $\bar{d}$ , é calculada pelo produto entre o volume de filme obtido por unidade de carga e a carga média passada durante a anodização, como expressa a Equação 4.2:

$$\bar{d} = c \times \bar{Q} \quad (4.2)$$

onde  $\bar{Q}$  é a carga média passada durante 1 hora de anodização e  $c$  é o volume de filme produzido por unidade de carga.

O volume de filme por unidade de carga,  $c$ , é calculado através da Equação 4.3:

$$c = \frac{1}{q \times \rho} \quad (4.3)$$

onde  $q$  é a carga para formar 1g de  $Al_2O_3$  e  $\rho$  é a densidade do  $Al_2O_3$  ( $3,93 g.cm^{-3}$ )<sup>[77]</sup>.

A reação de oxidação do eletrodo de alumínio, Equação 4.1, envolve 6 elétrons, e  $q$  é calculado, como segue abaixo.

$$q = 6 \frac{F}{mol} \times 96500 \frac{C}{F} \times \frac{1}{102 gmol^{-1}} = 5,68.10^3 C.g^{-1}$$

O valor de  $c$  é calculado substituindo o valor de  $q$  e de  $\rho$ , como representado abaixo.

$$c = \frac{1}{5,676.10^3 C.g^{-1} \times 3,965 g.cm^{-3}} = 4,44.10^{-5} cm^3.C^{-1}$$



Ao substituir o valor de  $c$  por  $4,44.10^{-5} \text{ cm}^3.C^{-1}$  e o valor de  $\bar{Q}$  por  $70,2 \text{ mC.cm}^{-2}$  na Equação 4.2, a espessura média teórica,  $\bar{d}$ , do filme produzido durante a anodização é de  $3,12.10^{-8} \text{ m}$ .

Este valor leva em consideração que toda a carga passada foi utilizada para oxidar o Al para  $Al^{+3}$ , isto é, não houve perda em reações de oxidação paralelas, como por exemplo, a oxidação do solvente, água, que poderia ocorrer em potenciais acima de 1,0 V. Isto pode ser considerado correto porque o  $Al_2O_3$  é um semicondutor do tipo n ou doador, que permite a condução eletrônica em baixos potenciais, mas em altos potenciais tem comportamento dielétrico, não permitindo reações anódicas na interface com a solução. Esta é, aliás, a razão para ser utilizado como dielétrico sobre o ânodo de capacitores de Al<sup>[78]</sup>.

A capacitância nominal de um capacitor eletrolítico é definida como o valor de capacitância para o qual o capacitor foi fabricado. O valor real da capacitância pode apresentar desvios em relação ao valor nominal. A capacitância nominal é calculada pela Equação 4.4:

$$C_N = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (4.4)$$

onde  $C_N$  é a capacitância nominal, expressa em Farad (F);  $\epsilon_0$  é a permissividade eletrostática do vácuo ( $8,5 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ );  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica ou permissividade relativa do dielétrico,  $Al_2O_3 = 9,5^{[79]}$ ;  $A$  é a área do eletrodo de disco de Al =  $0,28.10^{-4} \text{ m}^2$ ;  $\bar{d}$  é a média das espessuras dos dielétricos ( $Al_2O_3$ ).

Ao substituir o valor obtido da espessura teórica média do filme dielétrico,  $\bar{d}$ , e os demais valores citados acima na Equação 4.4, e supondo que a área do eletrodo seja igual à área geométrica, o valor de capacitância nominal é de  $C_N = 7,62.10^{-8} \text{ F}$ , como segue abaixo.

$$C_N = \frac{9,5 \times 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}}{3,12.10^{-8} \text{ m}} \times 0,28.10^{-4} \text{ m}^2 = 7,62.10^{-8} \text{ F}$$

Ao normalizar este valor,  $C_N$ , a capacitância nominal por unidade de área é de  $\frac{C_N}{A} = 0,27 \mu\text{F.cm}^{-2}$ , conforme abaixo.

$$\frac{C_N}{A} = \frac{7,62 \cdot 10^{-8} F}{0,28 \text{ cm}^2} = 0,27 \mu F \cdot \text{cm}^{-2}$$

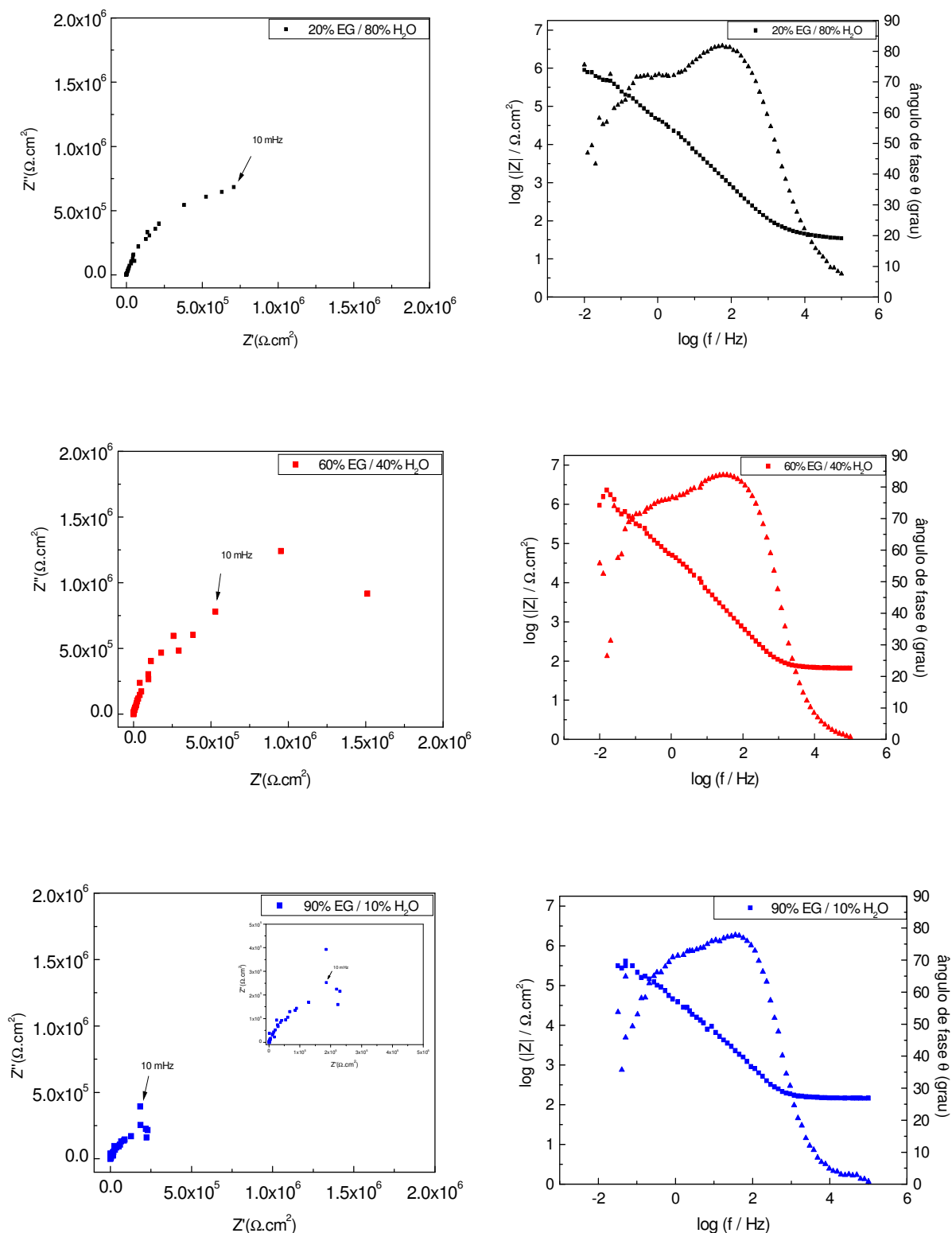
Desta forma, os valores experimentais obtidos para capacitância maiores que  $0,27 \mu F \cdot \text{cm}^{-2}$  podem estar relacionados com uma maior área de contato entre a solução e o dielétrico, indicando a formação de um filme poroso no processo de anodização.

#### 4.4 PARTE A – EVIDÊNCIA DO BMI.BF<sub>4</sub> COMO ELETRÓLITO DE CAPACITOR ELETROLÍTICO DE ALUMÍNIO

Para analisar a possibilidade da aplicação do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> como eletrólito de capacitor eletrolítico de alumínio, é necessário comparar o seu desempenho em relação a um eletrólito convencional. Os eletrólitos utilizados para comparação foram os sistemas aquosos com etilenoglicol na presença de sais de bórax e dihidrogenofosfato de sódio. Estes sais foram adicionados para aumentar a condutividade da mistura de solventes, possibilitando a realização das medidas eletroquímicas, além da sua função como inibidores de corrosão e como agentes tamponantes.

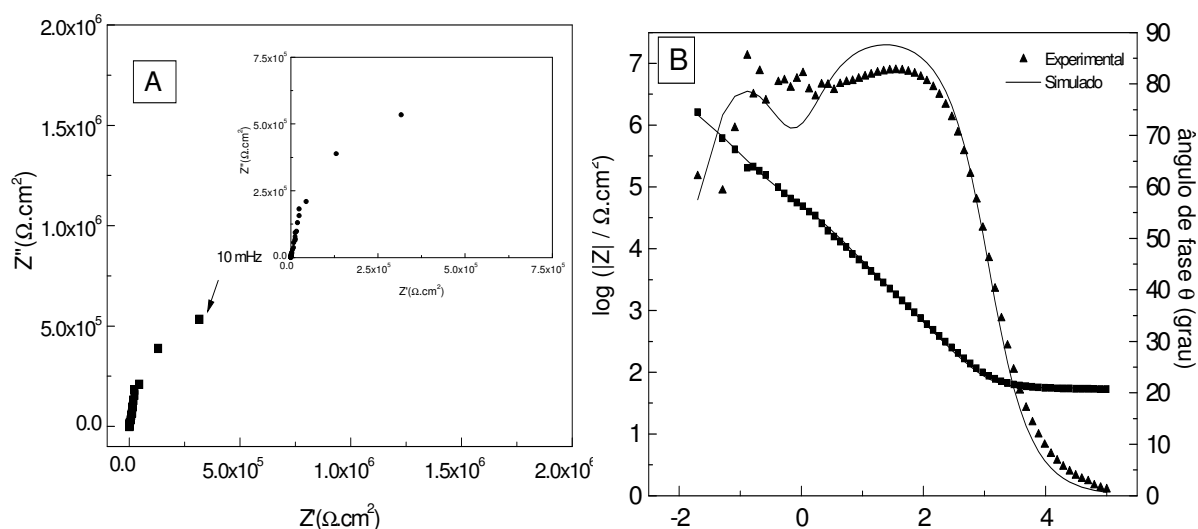
A principal técnica escolhida para analisar o sistema alumínio anodizado/eletrólito em estudo foi a EIE, pois esta técnica permite determinar parâmetros elétricos fundamentais de avaliação de um capacitor, como capacitância, resistência à polarização e resistência em série equivalente. A capacitância é uma medida da capacidade de armazenamento de carga do sistema eletrodico e está relacionada com as propriedades dielétricas do óxido. A resistência à polarização é a resistência à transferência de carga através do óxido e permite avaliar a corrente de fuga, ou corrente faradaica através do dielétrico. A resistência em série equivalente é a resistência dos terminais do capacitor, dos contatos elétricos e do eletrólito de impregnação. Medidas de impedância eletroquímica foram feitas para o sistema alumínio anodizado imerso na solução tipo 1, com percentagens volumétricas variáveis de água e etilenoglicol. A Figura 4.4 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos para os diferentes sistemas estudados no potencial *cc* de 1,0 V. Em Nyquist, é observada a formação de um arco incompleto na faixa de frequência analisada, característico de um sistema capacitivo. Os diagramas de Bode apresentam duas constantes de tempo ( $\tau = R \times C$ ), que são identificadas como dois máximos no gráfico  $\theta$  vs  $\log f$ , independentemente da quantidade de água adicionada ao etilenoglicol. Estes sistemas apresentaram o ângulo de fase de aproximadamente 90° na faixa de frequência intermediária, o que indica um comportamento capacitivo, como requerido para a aplicação destas soluções como eletrólito de impregnação

de capacitores. As duas constantes de tempo podem estar relacionadas com um filme de óxido de alumínio de duas camadas, uma mais compacta, junto ao metal, e outra porosa e hidratada, próximo à solução<sup>[80]</sup>.

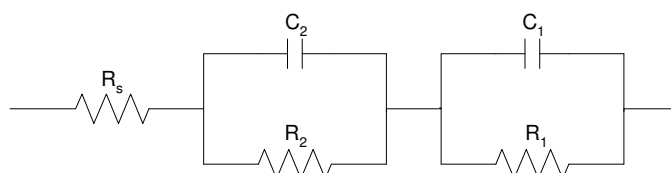


**Figura 4.4 – Diagramas de Nyquist e de Bode do alumínio anodizado em bórx e dihidrogenofosfato de sódio  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ : (■) 20%EG/80% $\text{H}_2\text{O}$  (v/v), (■) 60%EG/40% $\text{H}_2\text{O}$  (v/v), (■) 90%EG/10% $\text{H}_2\text{O}$  (v/v).  $E_{\text{CC}} = 1,0 \text{ V}$  (Pt-EQR).**

Um circuito equivalente foi ajustado aos dados experimentais, para modelar e melhor interpretar os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução. A Figura 4.5 mostra o Diagrama de Bode com os resultados experimentais juntamente com a simulação obtida, e a Figura 4.6 apresenta o circuito equivalente utilizado para essa simulação.



**Figura 4.5 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) do alumínio anodizado em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio e com 50% EG/50% (v/v) H<sub>2</sub>O. E<sub>CC</sub> = 1,0 V (Pt-EQR).**



**Figura 4.6 - Circuito equivalente para o alumínio anodizado em sistemas eletrolíticos contendo água e etilenoglicol.**

No circuito equivalente proposto,  $R_s$  representa a resistência em série equivalente, associada à resistência da solução. Os elementos em paralelo ( $R_1C_1$ ) e ( $R_2C_2$ ), estão relacionados com as constantes de tempo,  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , respectivamente, e estão arranjados em série. Estas constantes de tempo são associadas ao filme de óxido composto por duas camadas sobrepostas, formando um filme bicamada. A primeira camada está localizada mais próxima ao metal e corresponde a um material mais compacto, como o  $Al_2O_3$  barreira, onde ocorre a maior queda de potencial. A segunda camada está localizada na interface com a solução e corresponde a camada mais porosa e menos resistente, tal como  $Al(OH)_3$  ou  $AlO\cdot OH$

(bohemita)<sup>[62,66]</sup>. A Tabela 4.2 apresenta os valores simulados através do circuito equivalente em paralelo proposto para os eletrólitos contendo EG e água.

**Tabela 4.2 – Valores  $R_S$ ,  $C_1$ ,  $R_1$ ,  $C_2$  e  $R_2$  para o alumínio anodizado em misturas de EG e água no potencial de 1,0V (Pt-EQR).**

Sistema (%EG/%H <sub>2</sub> O)	$R_S$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_1$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$R_1$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$C_2$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$R_2$ ( $M\Omega.cm^2$ )
100/0	316	4,1	0,61	1,7	53
90/10	155	4,2	1,7	2,8	19
80/20	94	5,2	0,73	6,5	11
70/30	77	4,8	0,43	4,3	3,9
60/40	69	4,4	0,38	4,7	19
50/50	55	8,1	0,31	3,7	44
40/60	47	11	0,08	2,8	32
30/70	39	5,2	0,54	3,8	13
20/80	36	5,9	0,63	2,9	33
10/90	25	4,8	0,16	5,2	1,6

Os valores dos diferentes elementos de circuito obtidos por simulação dos resultados experimentais mostram o efeito da adição da água sobre as propriedades elétricas do óxido de alumínio. A resistência da solução ( $R_S$ ) diminui com a adição de água. A condutividade de uma solução eletrolítica é função tanto da carga dos íons quanto da sua viscosidade, em um sistema à temperatura constante. Os resultados de  $R_S$  indicam que quantidades crescentes do teor de água levam a um maior grau de dissociação dos sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio, como também diminuem a viscosidade do meio. Os valores de capacitância  $C_1$  e  $C_2$  variam em torno de um valor médio de  $4 \mu F.cm^{-2}$ , independentemente da quantidade de água adicionada ao eletrólito. A capacitância de filmes de óxidos são da ordem de  $0,10$  a  $1,0 \mu F.cm^{-2}$  e estão relacionadas com as suas propriedades dielétricas<sup>[76]</sup>. Os maiores valores de capacitância obtidos experimentalmente podem estar associados a áreas superficiais maiores devido à rugosidade da superfície do óxido ou a sua porosidade. As resistências  $R_1$  e  $R_2$  do filme de bicamada diminuem drasticamente na solução contendo 90% de água em volume, indicando seu efeito deletério sobre o óxido de alumínio.

A capacitância total do sistema ( $C_T$ ) é a soma da capacitância do óxido ( $C_1$ ) e a capacitância do composto de alumínio hidratado ( $C_2$ ) arranjados em série, conforme a Equação 4.5.

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (4.5)$$

Na equação,  $C_T$  é a capacitância total,  $C_1$  é a capacitância da camada barreira e  $C_2$  é a capacitância da camada porosa.

A resistência à polarização,  $R_p$ , corresponde à soma de  $R_1$  e  $R_2$  arranjados em série, isto é, a soma da resistência de cada camada do filme dielétrico, conforme a Equação 4.6:

$$R_p = R_1 + R_2 \quad (4.6)$$

onde  $R_p$  é a resistência à polarização,  $R_1$  é a resistência da camada barreira e  $R_2$  é a resistência da camada porosa. Como o sistema estudado é formado por um óxido heterogêneo e tridimensional,  $R_p$  é uma função complexa da taxa de reação eletroquímica na interface metal/óxido e da transferência de massa através do sólido<sup>[72]</sup>.

Os experimentos empregando misturas de etilenoglicol e água, que são eletrólitos de impregnação comumente utilizados na indústria de capacitores, foram feitos para possibilitar uma comparação com eletrólitos à base de etilenoglicol e líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> (eletrólitos do tipo 2) na presença de bórax e dihidrogenofosfato de sódio. Estes sais foram mantidos para certificar que qualquer mudança do comportamento do eletrodo de alumínio seja atribuído exclusivamente à substituição da água pelo BMI.BF<sub>4</sub>.

De modo semelhante aos sistemas aquosos, o eletrodo de alumínio foi previamente anodizado para formar a camada de óxido e então foi transferido para as soluções do tipo 2. As análises de EIE foram realizadas duas vezes, a primeira imediatamente após a imersão do eletrodo e a segunda, após uma hora de imersão. Este procedimento foi adotado para garantir a molhabilidade do eletrodo, pois as misturas de etilenoglicol e BMI.BF<sub>4</sub> são mais viscosas que etilenoglicol e água. A Figura 4.7 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode, obtidos no potencial cc de 1,0 V, de alguns dos sistemas estudados nos eletrólitos do tipo 2. Os diagramas de Nyquist também apresentam um arco incompleto na faixa de frequência analisada, mostrando sistemas com caráter capacitivo. Além disso, é possível observar nos diagramas de Bode  $\theta$  vs  $\log f$  um largo pico em aproximadamente 90°, o que também caracteriza um sistema capacitivo.

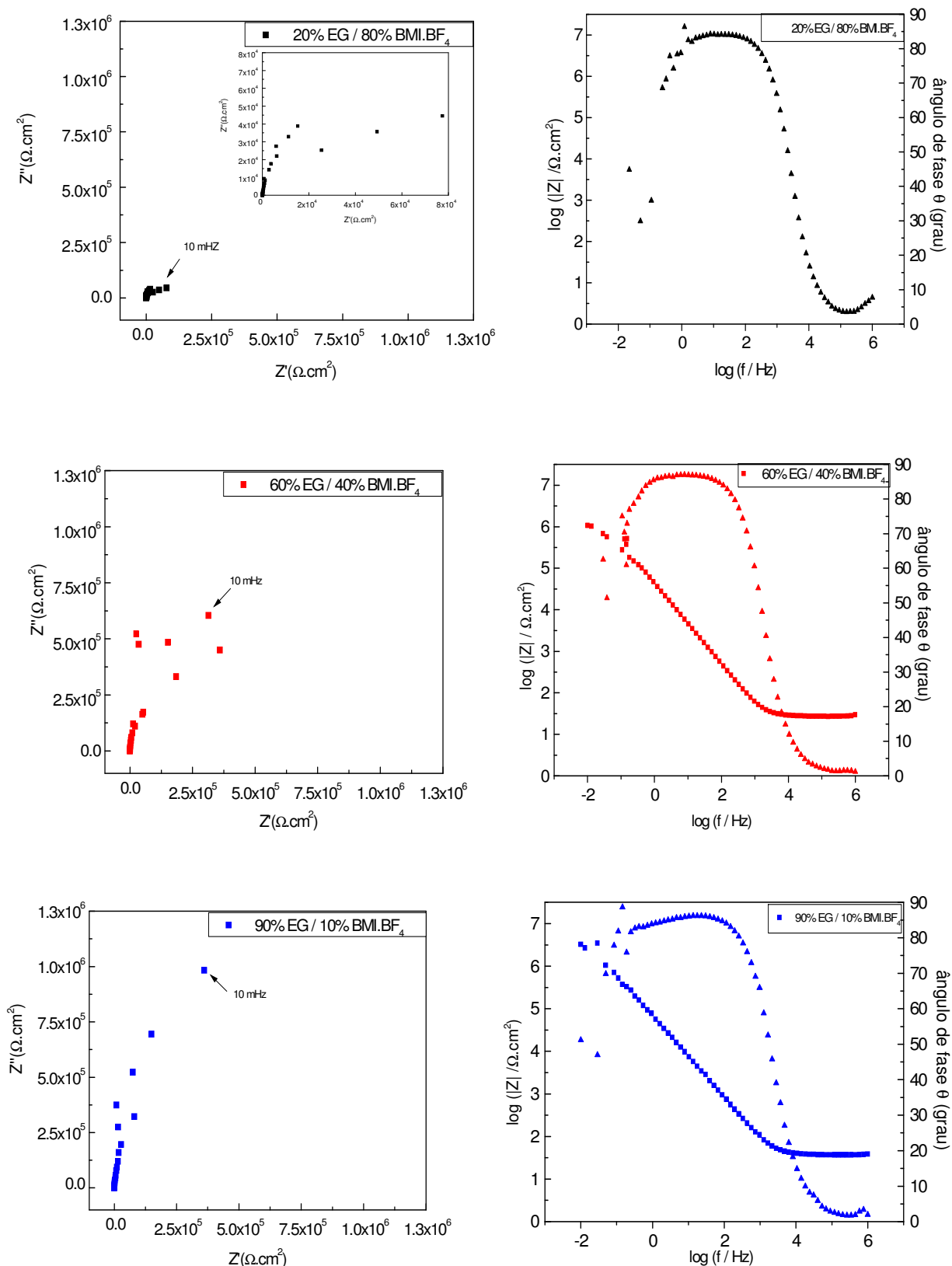
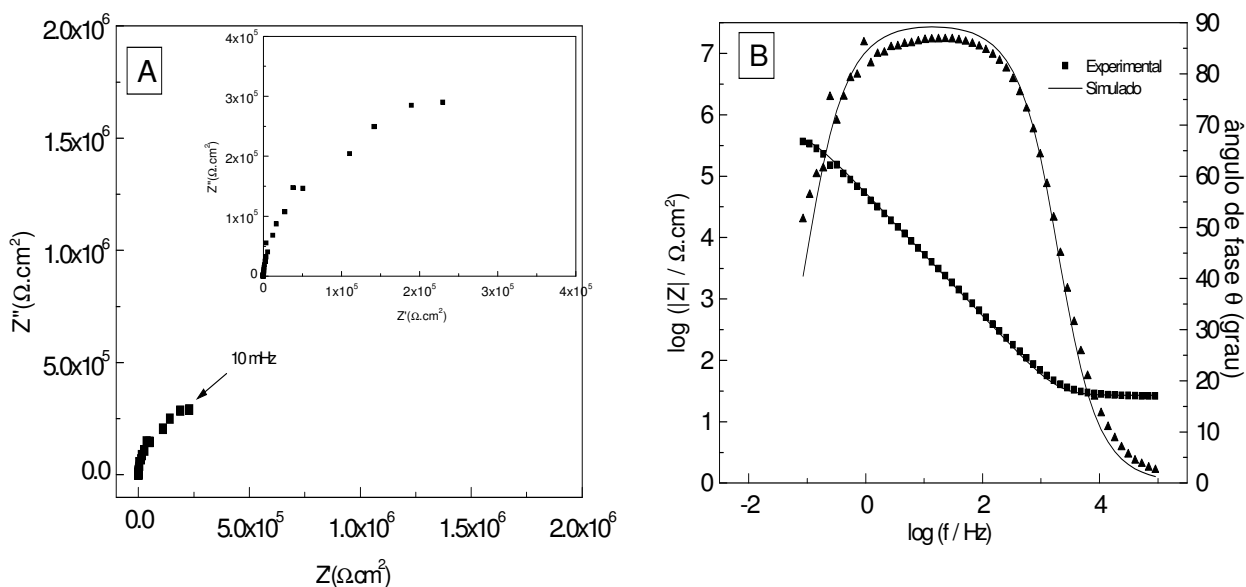


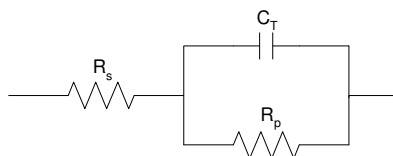
Figura 4.7 - Diagramas de Nyquist e de Bode do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ : ( $\blacktriangle$ ) 20%EG/80%BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), ( $\blacktriangle$ ) 60%EG/40% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), ( $\blacktriangle$ ) 90%EG/10% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v).  $E_{CC} = 1,0 \text{ V (Pt-EQR)}$ .



Os dados experimentais foram ajustados a um circuito equivalente, representando a interface eletrodo de alumínio anodizado/solução. A Figura 4.8 apresenta os dados experimentais e o resultado da simulação, e a Figura 4.9 mostra o circuito equivalente proposto. Nesse circuito,  $R_S$  é a resistência de solução,  $R_P$  é a resistência do filme de óxido que reveste o eletrodo de alumínio e  $C_T$  é a capacitância associada com o óxido dielétrico.

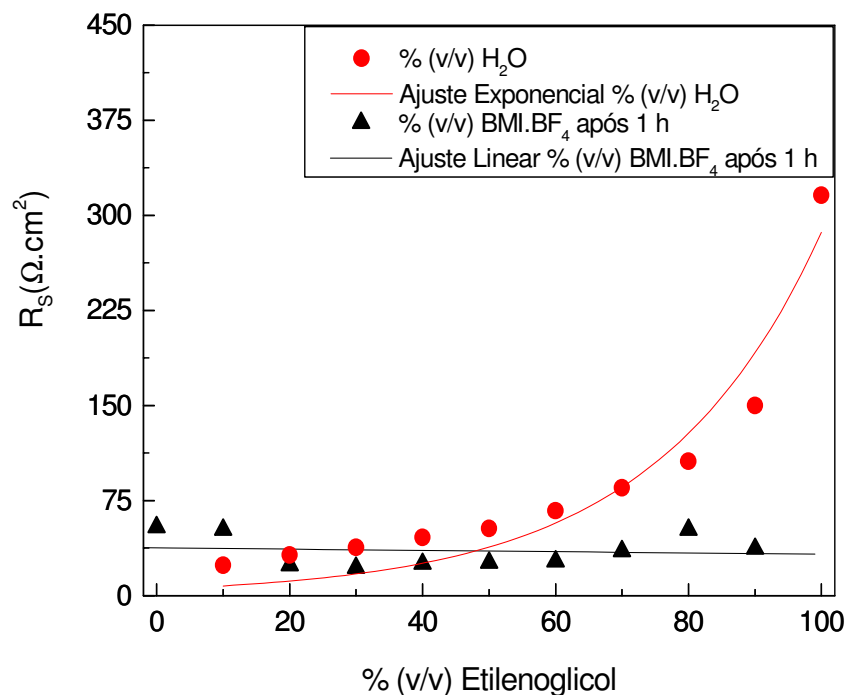


**Figura 4.8 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  em 50% EG/50% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>, após 1,0 h de imersão.  $E_{CC} = 1,0 \text{ V (Pt-EQR)}$ .**



**Figura 4.9 - Circuito equivalente para o alumínio anodizado em sistemas eletrolíticos contendo BMI.BF<sub>4</sub> e etilenoglicol.**

A resistência da solução para ambos os eletrólitos é comparada na Figura 4.10. Esta foi obtida através do Diagrama de Bode ( $\log |Z|$  vs  $\log f$ ) na alta frequência conforme a equação  $R_{S(f \rightarrow \infty)} = 10^{\log|Z|}$ .



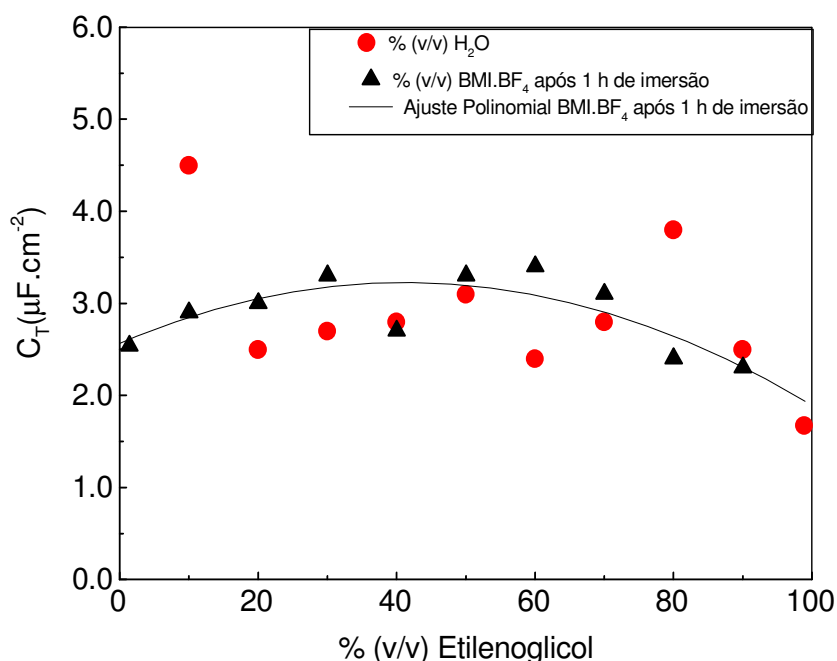
**Figura 4.10 – Resistência da solução ( $R_s$ ) em função da porcentagem volumétrica de EG para o alumínio passivado nos eletrólitos contendo EG/H<sub>2</sub>O (●) e EG/BMI.BF<sub>4</sub> (▲).**

No primeiro sistema (etilenoglicol/água), a resistência da solução aumenta com o aumento da quantidade de etilenoglicol na mistura, indicando uma diminuição da condutividade do meio. A solução preparada somente com etilenoglicol apresentou uma suave turbidez, associada à maior dificuldade de solubilização dos sais de bórax e dihidrogenofosfato de sódio, que desaparece com a adição de água. A viscosidade também diminuiu, pois o etilenoglicol puro ( $\eta = 0,2P$  a 20 °C) é mais viscoso que a água ( $\eta = 0,01P$  a 20 °C). Portanto, a adição de água aumenta a condutividade iônica da solução, devido ao aumento da dissolução dos sais e da mobilidade dos íons. Valores de  $R_s$  obtidos para sistemas contendo etilenoglicol e BMI.BF<sub>4</sub> são menores que para os obtidos para etilenoglicol e água, indicando que, além dos sais de bórax e dihidrogenofosfato de sódio, o BMI.BF<sub>4</sub> também apresenta um certo grau de dissociação. Os cátions BMI<sup>+</sup> e os ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> dissociados são os responsáveis pelo aumento da condutividade das soluções.

Comparando os resultados de  $R_s$  para os dois tipos de soluções, é interessante notar que a resistência da solução etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub> contendo somente 10% (v/v) de líquido iônico é tão baixa quanto a da solução etilenoglicol/água contendo 70% (v/v) ou mais de água. Tal quantidade de água corresponde a uma condição desfavorável na fabricação de

capacitores de alumínio, pois resultaria na produção de uma quantidade elevada de vapor de água e de gás  $H_2$ , durante o seu funcionamento<sup>[2]</sup>. Esses resultados são causados pela alta solubilidade do BMI.BF<sub>4</sub> no etilenoglicol, e mostram que o uso do líquido iônico como componente eletrolítico na fabricação de capacitores do tipo *chip* é plausível.

A Figura 4.11 mostra o comportamento da capacitância total da camada dielétrica nos diferentes sistemas-solvente. Esta foi calculada através do Diagrama de Bode ( $\log |Z|$  vs  $\log f$ ) na média frequência conforme a equação  $C_T = (2\pi f 10^{\log|Z|})^{-1}$ .

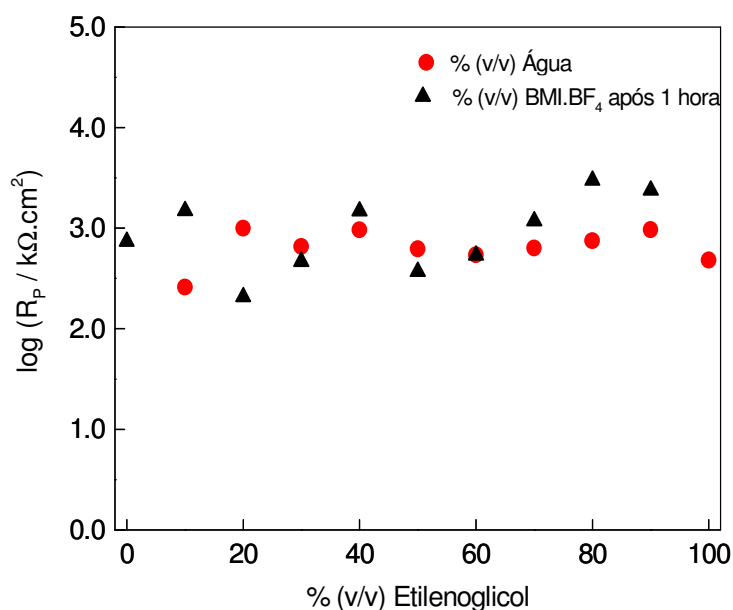


**Figura 4.11 – Capacitância total ( $C_T$ ) em função da porcentagem volumétrica de EG para o alumínio anodizado nos eletrólitos contendo de EG/H<sub>2</sub>O (●) e EG/BMI.BF<sub>4</sub> (▲).**

A capacitância total em ambos os sistemas apresentou valores entre 1,7 e 4,5  $\mu F \cdot cm^{-2}$ . Esses valores são menores que o esperado para capacitâncias de dupla camada elétrica para um metal sem filme de óxido, tipicamente entre 30 e 100  $\mu F \cdot cm^{-2}$ ,<sup>[22]</sup> confirmando a presença do óxido sobre o alumínio. Do mesmo modo, os valores são maiores do que o calculado a partir da Equação 4.4 (0,27  $\mu F \cdot cm^{-2}$ ), em função da espessura do óxido calculada a partir da carga passada, indicando uma maior área de contato dielétrico/solução, devido à presença de poros. No sistema etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub>, os valores de capacitância foram semelhantes aos valores obtidos para o sistema etilenoglicol/água, entretanto mais uniformes em toda a faixa de composições estudada. Como a separação de cargas ocorre na interface dielétrico/solução, o eletrólito é considerado o verdadeiro cátodo em um capacitor

eletrolítico. É importante observar que a constante de tempo ( $R_2C_2$ ), associada à camada mais porosa e hidratada nos sistemas etilenoglicol/água (Figura 4.5) está ausente ou acoplada a ( $R_1C_1$ ) nos sistemas etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub> (Figura 4.8), resultando em somente uma constante de tempo ( $R_P C_T$ ). Então, em meio de etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub>, o filme de óxido sobre o alumínio é constituído, provavelmente, somente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compacto perto do metal e poroso, na interface com o eletrólito. As dimensões e propriedades de ambas as camadas não são substancialmente diferentes para produzir duas constantes de tempo nos resultados de impedância. Esses resultados mostram que o óxido dielétrico é mais uniforme e estável na presença do líquido iônico.

A Figura 4.12 apresenta uma comparação dos valores de resistência à polarização da camada dielétrica nos diferentes sistemas solvente estudados. A  $R_p$  está relacionada com a impedância na baixa frequência, conforme a equação  $R_{p(f \rightarrow 0)} = 10^{\log|Z|}$ .

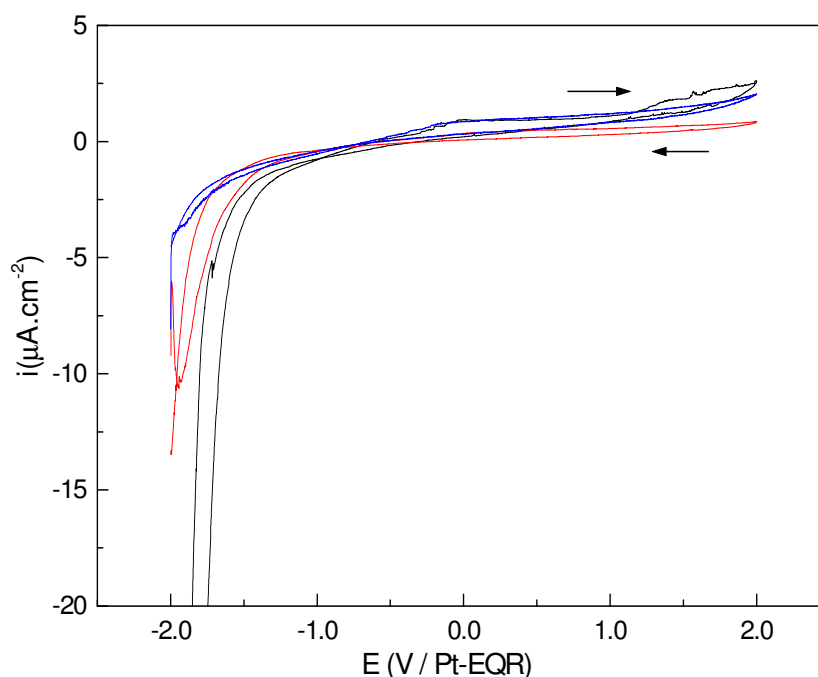


**Figura 4.12 – Resistência à polarização ( $R_p$ ) em função da porcentagem volumétrica de EG para o alumínio passivado nos eletrólitos contendo EG/H<sub>2</sub>O (●) e EG/BMI.BF<sub>4</sub> (▲).**

Os resultados indicam que a  $R_p$  medida nas misturas etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub>, para sistemas contendo 50% (v/v) ou menos de líquido iônico, é maior que aquela obtida em sistemas etilenoglicol-água. Estes resultados indicam que, nas condições experimentais examinadas, a camada de óxido é mais estável em soluções de EG/BMI.BF<sub>4</sub> do que em soluções de EG/H<sub>2</sub>O. Além disso, a estabilidade de um capacitor eletrolítico pode ser avaliada

pela sua tensão de chispamento, correspondente ao valor limite de potencial, a partir do qual ocorre a ruptura do dielétrico, quando uma corrente anódica é aplicada. A ruptura do dielétrico é causada pela penetração da carga negativa dentro da camada de óxido<sup>[52]</sup> que ocorre para balancear a falta de carga negativa na interface metal/óxido devido à oxidação do metal. A  $R_p$  também contribui para o valor da tensão de chispamento. Quanto maior a queda de potencial através do dielétrico, maior  $R_p$  e mais difícil é a oxidação do metal na interface metal/dielétrico.

Após cada experimento de EIE, ensaios de voltametria cíclica (VC) foram realizados para investigar a estabilidade eletroquímica do óxido nos eletrólitos testados. Foi feita uma varredura de potencial de +2 V a -2 V (Pt-EQR), no sentido direto e inverso, nas mesmas soluções das medidas de EIE. A Figura 4.13 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrólitos aquosos.



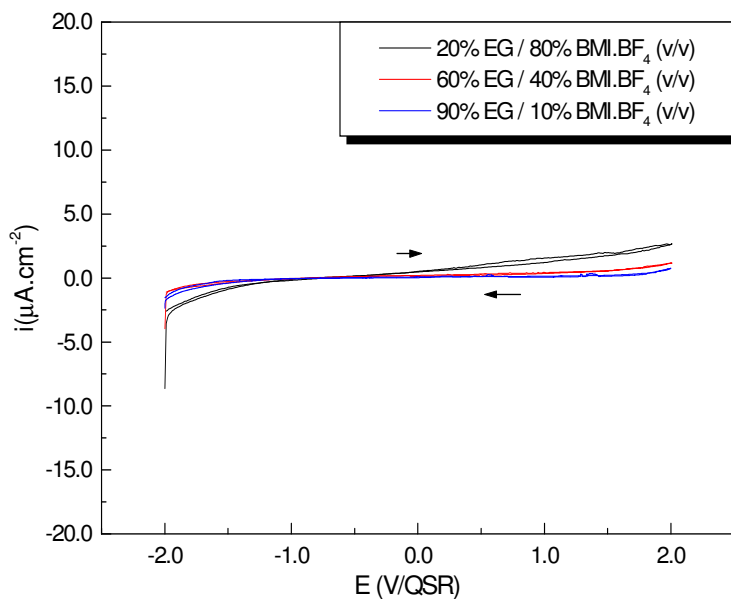
**Figura 4.13 – Voltamogramas cíclicos do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , a  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ : (—) 20% EG/80%  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v), (—) 60% EG/40%  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v), (—) 90% EG/10%  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v).**

As elevadas correntes observadas no limite catódico de potenciais são devido à redução da água, de acordo com a Equação 4.7:

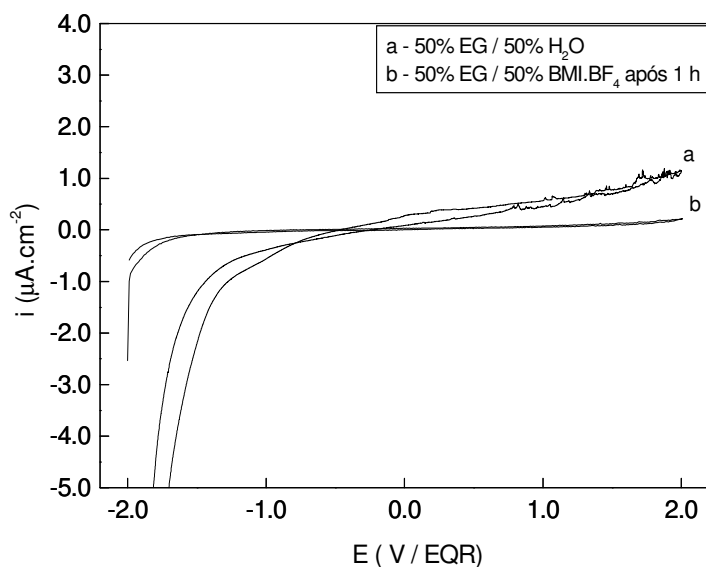


Com o aumento do potencial no sentido anódico, nenhum pico de corrente é registrado, indicando a passividade do metal. Correntes de oxidação muito baixas ( $0,85 - 2,60 \mu A \cdot cm^{-2}$ ) representam a soma de dois termos: a corrente capacitiva, responsável pelo carregamento das diferentes interfaces, e a corrente faradaica, que corresponde à reação de transferência de carga de oxidação do Al a  $Al^{3+}$  na interface Al/óxido. Essa oxidação leva a um aumento da espessura do dielétrico e também caracteriza a corrente de fuga do capacitor, durante o seu funcionamento. Quando o teor de água aumenta, a corrente passiva e a corrente de produção de  $H_2$  também aumentam.

As voltametrias cíclicas também foram feitas para o alumínio em eletrólitos à base de BMI.BF<sub>4</sub>. Os voltamogramas, obtidos após 1,0 h de imersão na solução eletrolítica, são mostrados na Figura 4.14. Na faixa de potenciais anódicos não há registro de zona ativa ou picos de corrente, indicando a passividade do alumínio. A corrente anódica, que permaneceu constante com o aumento do potencial, tem uma contribuição capacitiva e uma contribuição faradaica devido à oxidação do alumínio na interface metal/óxido, pois a janela eletroquímica do BMI.BF<sub>4</sub> é de 4 a 6 V, quando eletrodos de Pt são utilizados como eletrodo de referência<sup>[48]</sup>. Quando a quantidade de líquido iônico aumenta, a corrente passiva também aumenta, embora menos que em sistemas etilenoglicol/água. Durante a polarização anódica, a taxa de oxidação do Al a  $Al^{3+}$  na interface metal/óxido em meio de líquido iônico é menor do que em solução aquosa porque o óxido mais anidro e cristalino oferece um efeito barreira maior, tornando mais difícil o movimento de íons e vacâncias através do filme, assistido pelo campo elétrico local<sup>[66]</sup>. A Figura 4.15 – mostra uma comparação dos voltamogramas cíclicos em diferentes sistemas-solvente.



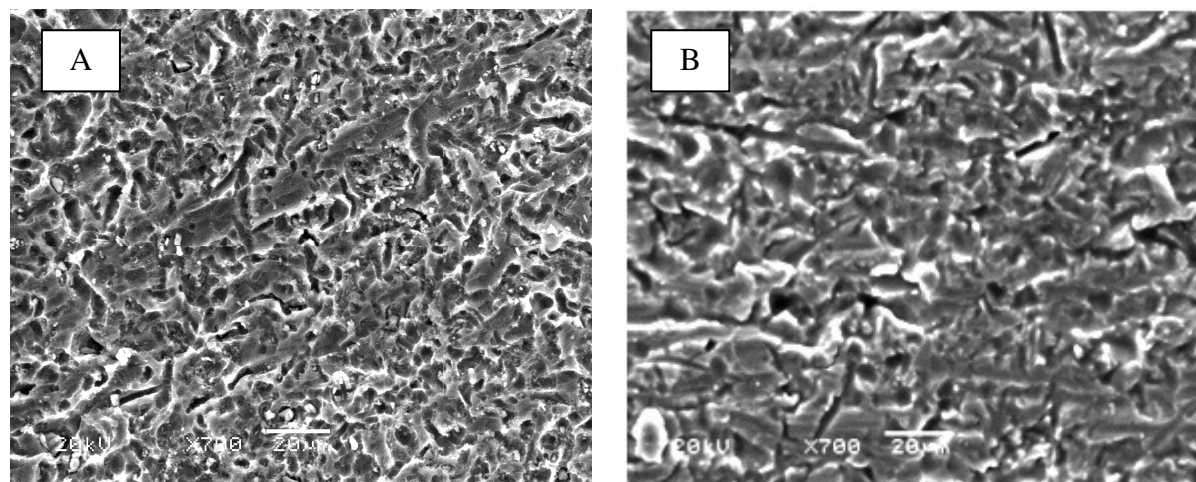
**Figura 4.14** – Voltamogramas cíclicos do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ : (—) 20% EG/80% BMLBF<sub>4</sub> (v/v), (—) 60% EG/40% BMLBF<sub>4</sub> (v/v), (—) 90% EG/10% BMLBF<sub>4</sub> (v/v), após 1,0 h de imersão.



**Figura 4.15** – Voltamogramas cíclicos do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ : (a) 50% EG/50% H<sub>2</sub>O (v/v), (b) 50% EG/50% BMLBF<sub>4</sub> (v/v).

Comparando os voltamogramas, é possível verificar que, em meio aquoso, tanto a corrente de produção de  $H_2$  quanto a corrente correspondente à zona passiva são maiores que no meio contendo líquido iônico, o que confirma a estabilidade do alumínio nesse meio.

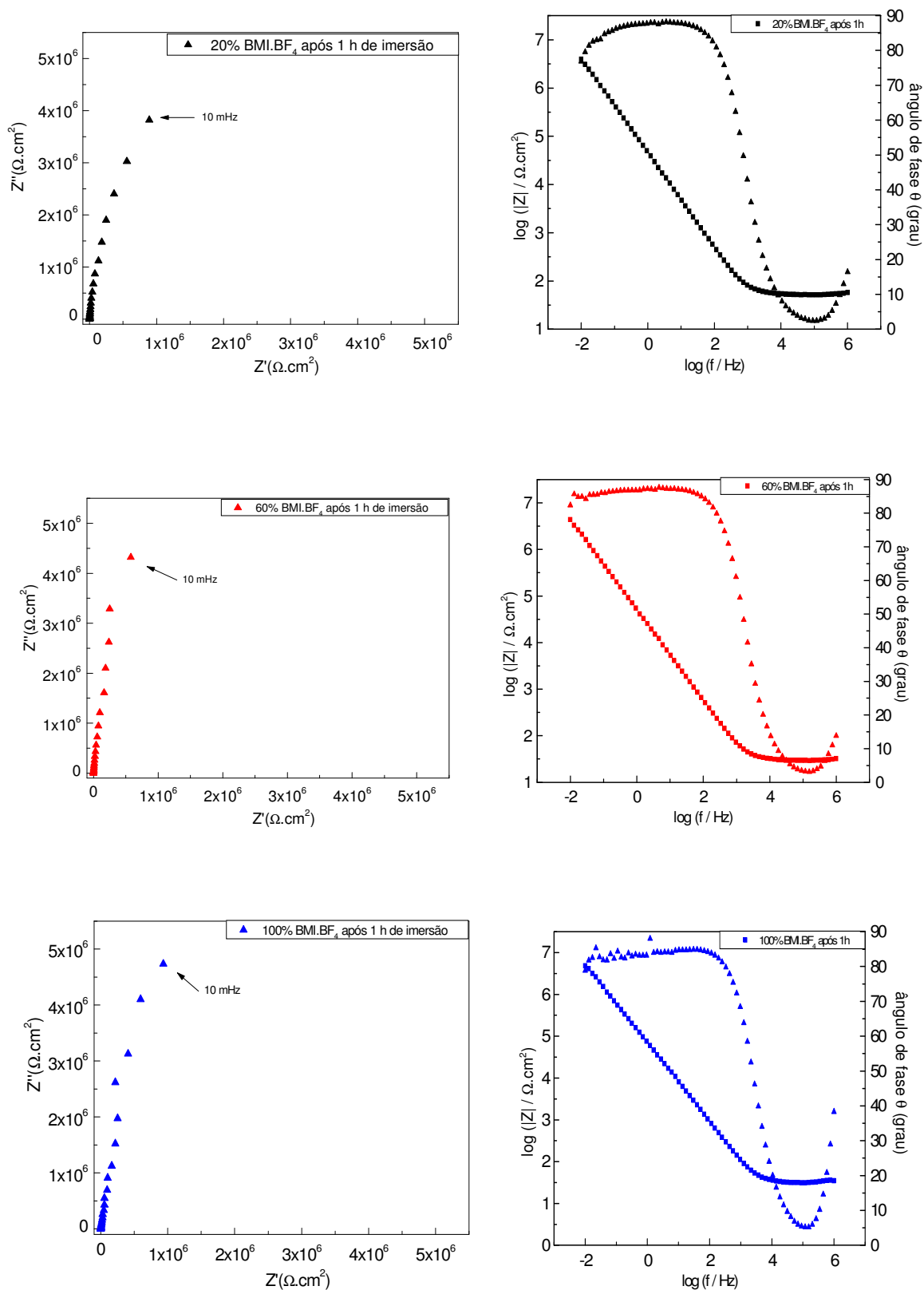
A Figura 4.16 apresenta as imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura para o eletrodo de alumínio anodizado sem imersão (A) e no 4º dia de imersão (B) na solução com 100 % LI (v/v). A camada de óxido porosa é observada em ambas as micrografias. Essa análise mostra a ausência de corrosão na superfície do alumínio, uma propriedade favorável para o uso deste eletrólito em capacitores.



**Figura 4.16 – Micrografias do alumínio anodizado sem imersão (A) e após o 4º dia de imersão (B) em 100% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub> na presença de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) e dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ ) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.**

Em meios expostos ao ar, a absorção de vapor de água e a presença de sais com ânions provenientes de oxiácidos garantem o oxigênio necessário para repassar o óxido de alumínio quando ocorre alguma falha na sua estrutura, nos sistemas-solvente com EG/BMI.BF<sub>4</sub>. Experimentos eletroquímicos foram feitos sob atmosfera inerte, em leito de Argônio, com o objetivo de verificar o comportamento eletroquímico do óxido na ausência de água. A Figura 4.17 mostra os espectros de impedância obtidos no potencial *cc* de 1,0 V. Em Nyquist, uma linha quase paralela ao eixo das ordenadas demonstra o caráter altamente capacitivo do sistema eletródico. Em Bode, ângulos de fase próximos 90°, inexistência de patamar de impedância independente da frequência, característico da resistência à polarização, na faixa de baixas frequências, e reta com inclinação -1, na região de frequências intermediárias, também atestam o caráter capacitivo do sistema, devido à presença de um dielétrico estável.





**Figura 4.17 - Diagramas de Nyquist e de Bode do alumínio anodizado em sais bórax e dihidrogenofosfato  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ : (▲) 80% EG/20% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), (▲) 40% EG/60% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v), (▲) 100% BMI.BF<sub>4</sub> (v/v).  $E_{CC} = 1,0 \text{ V}$  (Pt-EQR). Sistema seco.**

A Tabela 4.3 apresenta uma comparação entre os valores dos parâmetros obtidos nos experimentos de impedância para os sistemas expostos ao ar e umidade e os sistemas secos a vácuo e mantidos sob Argônio. Como, para esses, não é evidente o elemento de resistência à polarização, nas baixas frequências, é feita uma comparação entre a impedância de cada sistema na frequência de 10 mHz. Nessa frequência, o sistema úmido tem caráter resistivo, enquanto que no sistema seco, predomina o caráter capacitivo.

O teor de água para a solução contendo 100% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>, após um experimento conduzido em célula aberta, foi determinado por titulação coulométrica pelo método de Karl-Fischer, apresentando um valor 3000 ppm. Esse valor diminui para 200 ppm, quando o experimento é realizado em atmosfera de Argônio. O baixo teor de água das soluções em experimentos abertos não influenciou o valor da resistência da solução, como seria esperado, inicialmente. A influência sobre a capacitância total do sistema também não foi marcante. Por outro lado, a impedância nas baixas frequências aumentou drasticamente, mostrando que o filme, na ausência de água, é menos condutor, provavelmente devido a maior cristalinidade, apresentando melhores propriedades dielétricas. A água, mesmo em pequenas quantidades, como nos sistemas abertos, hidrata a camada mais externa do filme de óxido. Essa hidratação pode alterar seu caráter morfológico, tornando-o mais amorfo. Estruturas amorfas são mais defeituosas, e defeitos intersticiais ou por vacâncias mudam as características eletrônicas das camadas de óxido. Os defeitos podem atuar como espécies doadoras ou receptoras de elétrons, e o filme adquire propriedades semicondutoras, permitindo reações redox através da suas interfaces.

**Tabela 4.3 – Valores de resistência da solução ( $R_S$ ), resistência à polarização ( $R_P$ ) e a capacitância total ( $C_T$ ) dos sistemas secos e úmidos para os eletrólitos à base de BMI.BF<sub>4</sub> e EG.**

Eletrólito %(v/v)BMI.BF <sub>4</sub>	Sistema Úmido			Sistema Seco		
	$R_S(\Omega.cm^2)$ $R_{S(f \rightarrow \infty)}$	$R_P(M\Omega.cm^2)$ $R_{P(f \rightarrow 0)}$	$C_T$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$R_S(\Omega.cm^2)$ $R_{S(f \rightarrow \infty)}$	$Z_T(M\Omega.cm^2)$ $Z_{T(f \rightarrow 0)}$	$C_T$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )
<b>20</b>	52	2,0	2,4	51	4,0	3,4
<b>60</b>	23	1,5	2,7	29	4,5	6,2
<b>100</b>	54	0,70	2,6	31	4,8	2,2

***Conclusão Parcial:***

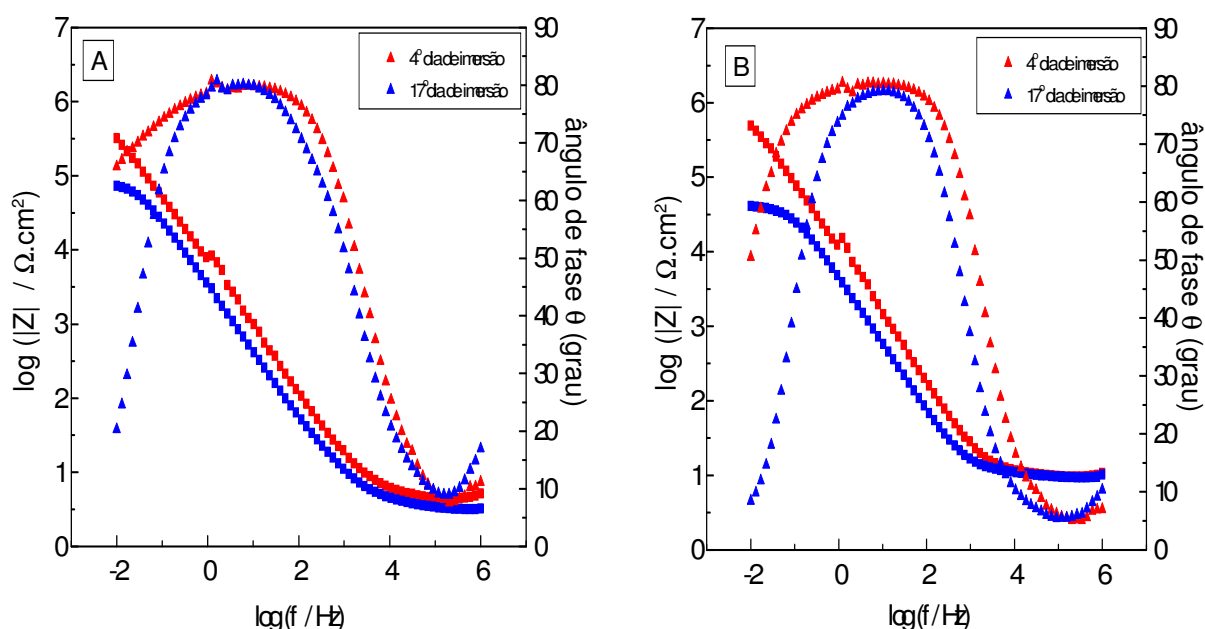
*O uso de misturas etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub> como um eletrólito de impregnação não-aquoso em capacitores eletrolíticos de alumínio é proposto nesse estudo. A comparação do desempenho do alumínio, previamente anodizado, com um eletrólito aquoso tradicional mostra que, em presença do líquido iônico: i) a resistência da solução é menor e, portanto, a solução possui maior condutividade; ii) a resistência à polarização é maior, indicando que o filme de óxido dielétrico é mais estável; iii) a corrente passiva, que pode ser associada à corrente de fuga em capacitores, é menor e iv) a capacitância é mais uniforme. Esses fatores confirmam a estabilidade do óxido dielétrico em meio de líquido iônico. Os resultados mostram que uma pequena R<sub>s</sub>, como requerido para capacitores de baixa impedância do tipo chip, é obtida em soluções de EG/BMI.BF<sub>4</sub> contendo apenas 10% em volume de líquido iônico, enquanto que em eletrólitos aquosos o mesmo resultado é alcançado com adição de 70 % em volume de água. Esses fatos demonstram que soluções contendo o líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> são candidatas promissoras como eletrólito de impregnação na fabricação de capacitores eletrolíticos de alumínio.*

#### 4.5 PARTE B – SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO DO ALUMÍNIO EM MEIO LÍQUIDO IÔNICO

Após sua fabricação, um capacitor eletrolítico de alumínio permanece estocado por períodos de tempo variáveis, até sua comercialização. Durante sua vida útil, um capacitor experimenta tensões operacionais e aumento de temperatura, decorrente do efeito Joule. Tanto a folha catódica de alumínio quanto o dielétrico formado sobre a folha anódica devem ser estáveis na solução eletrolítica de impregnação, não podendo apresentar tendência à corrosão. Por isso são adicionados sais inibidores de corrosão em eletrólitos convencionais. Com o objetivo de averiguar a estabilidade do dielétrico com o tempo de imersão em soluções contendo misturas de etilenoglicol e BMI.BF<sub>4</sub> e a suscetibilidade do alumínio à corrosão nesses sistemas, testes eletroquímicos foram realizados ao longo de 17 dias de imersão do alumínio anodizado, variando os seguintes parâmetros: *i)* influência da presença dos sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio. Esses sais foram adicionados inicialmente para garantir condutividade e permitir medidas eletroquímicas sem efeitos migracionais no sistema de comparação (etilenoglicol e água) e podem influir na estabilidade do óxido em meio de líquido iônico; *ii)* influência da presença de água. Em experimentos realizados com célula fechada, sob Argônio, a absorção de água diminui para 200 ppm. Nesse meio, os resultados anteriores mostraram um aumento do caráter capacitivo do dielétrico, uma propriedade requerida para um capacitor. Por outro lado, traços de água, mesmo em um eletrólito convencional, garantem a fonte de oxigênio para recuperação de falhas no dielétrico. A comparação dos dois sistemas, seco e úmido, com o tempo de imersão, pode auxiliar na elucidação do papel ambíguo da presença de água; *iii)* influência do teor de etilenoglicol e de BMI.BF<sub>4</sub>. Os poucos estudos sobre corrosão de metais na presença de líquidos iônicos à base do cátion imidazólio mostram que o anel aromático tem propriedades inibidoras de corrosão [73,81-84], mas os experimentos citados não foram realizados ao longo do tempo de imersão. Os resultados experimentais são a seguir relatados:

**Influência da presença de sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio**

Folhas de alumínio previamente anodizadas foram imersas em misturas de etilenoglicol e BMI.BF<sub>4</sub>, na presença e na ausência de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) e dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ ) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em célula fechada com filme de PVC, mas sem adição de Argônio, isto é, em solução úmida. As medidas de impedância eletroquímica foram feitas no potencial de circuito aberto (PCA), para que a técnica utilizada não interferisse no estado do filme de óxido previamente formado. A Figura 4.18 mostra os Diagramas de Bode, obtidos em diferentes tempos de imersão, em 100% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>, contendo ou não os sais citados acima.



**Figura 4.18 - Diagramas de Bode para o alumínio anodizado, em BMI.BF<sub>4</sub>, na ausência (A) e na presença (B) de bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em diferentes tempos de imersão. E<sub>CC</sub> = PCA (Pt-EQR).**

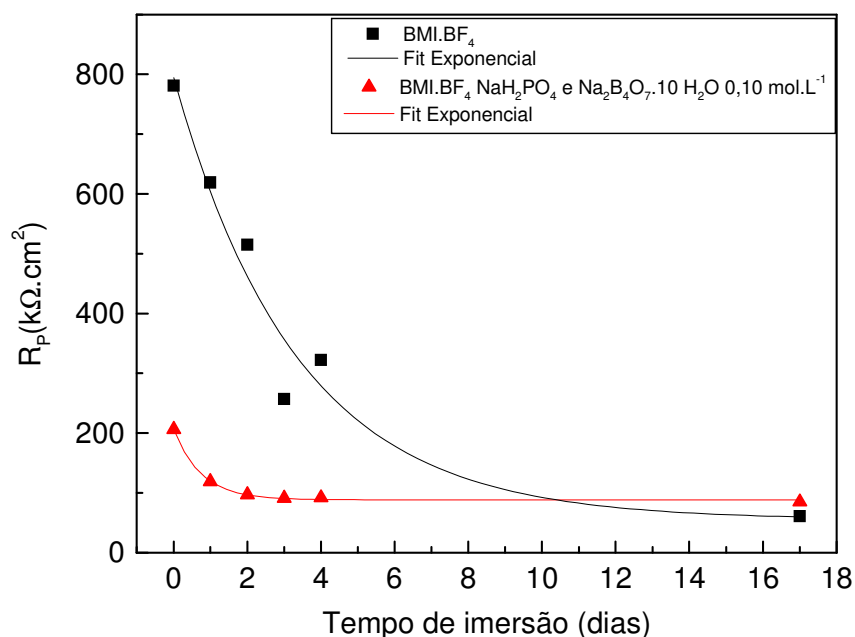
Tanto na presença quanto na ausência de sais, os diagramas de Bode, no 4º dia de imersão, apresentam um patamar de impedância independente da frequência, na faixa de altas frequências, relacionado com a resistência da solução. Seu valor não se altera após 17 dias de imersão. Pode ser observado que  $R_s$  é maior na presença de bórax e dihidrogenofosfato de sódio do que em líquido iônico puro. Provavelmente o aumento da força iônica do meio,

devido à adição de sais, favorece a formação de aglomerados iônicos, como previsto pela teoria de Debye-Hückel, diminuindo sua atividade ou concentração iônica efetiva. Soluções com alta concentração real de eletrólitos, mas baixa dissociação, apresentam menor condutividade e, conseqüentemente, maior  $R_s$ .

Na região de frequências intermediárias, ambos os sistemas apresentam comportamento capacitivo, com retas de inclinação -1 e ângulos de fase próximos a  $90^\circ$ , até o 4º dia de imersão. No 17º dia, a reta capacitiva se desloca para frequências mais baixas, indicando um aumento da constante de tempo relacionado com um aumento da capacitância interfacial do sistema eletródico.

Nas baixas frequências, o aparecimento de um patamar de impedância independente da frequência com o tempo de imersão, associada à resistência à polarização do dielétrico, indica mudança no comportamento de sistema, de capacitivo para resistivo, independentemente da presença de bórax e dihidrogenofosfato de sódio.

A Figura 4.19 apresenta a variação da resistência à polarização do alumínio anodizado, com o tempo de imersão em  $\text{BMI.BF}_4$ , na presença e ausência de bórax e dihidrogenofosfato de sódio. Para ambos os sistemas,  $R_p$  diminui com o tempo de imersão, atingindo, após 17 dias, valores semelhantes e ainda elevados, da ordem de  $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , o que demonstra a presença de óxido passivante. A diminuição de  $R_p$  pode estar relacionada com um afinamento do dielétrico, causada por dissolução química ou por penetração da solução através dos poros do filme. Em presença de sais dissolvidos, a  $R_p$  alcança um valor estável já no 2º dia de imersão. Provavelmente esses sais estabilizam a camada de óxido, por precipitação sobre sua superfície.

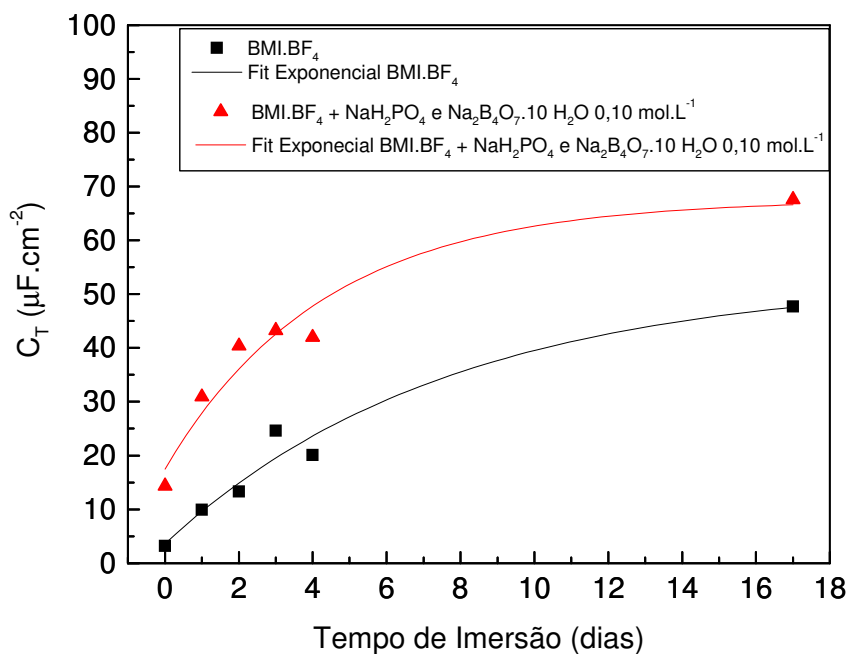


**Figura 4.19 – Resistência à polarização ( $R_p$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em BMI.BF<sub>4</sub>, na presença (▲) e na ausência (■) de sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em PCA.**

A Figura 4.20 mostra a variação da capacitância do sistema eletrodico com o tempo de imersão em circuito aberto. Independentemente da presença de sais, o aumento da capacitância também pode refletir um afinamento do dielétrico causado por dissolução química, ou um aumento da área interfacial óxido/eletrolito, devido à penetração de solução nos poros do filme. Em sistemas contendo sais de bórax e dihidrogenofosfato de sódio, os valores de capacitância foram maiores, independentemente do tempo de imersão, indicando que o efeito do eletrólito sobre o dielétrico é mais acentuado.

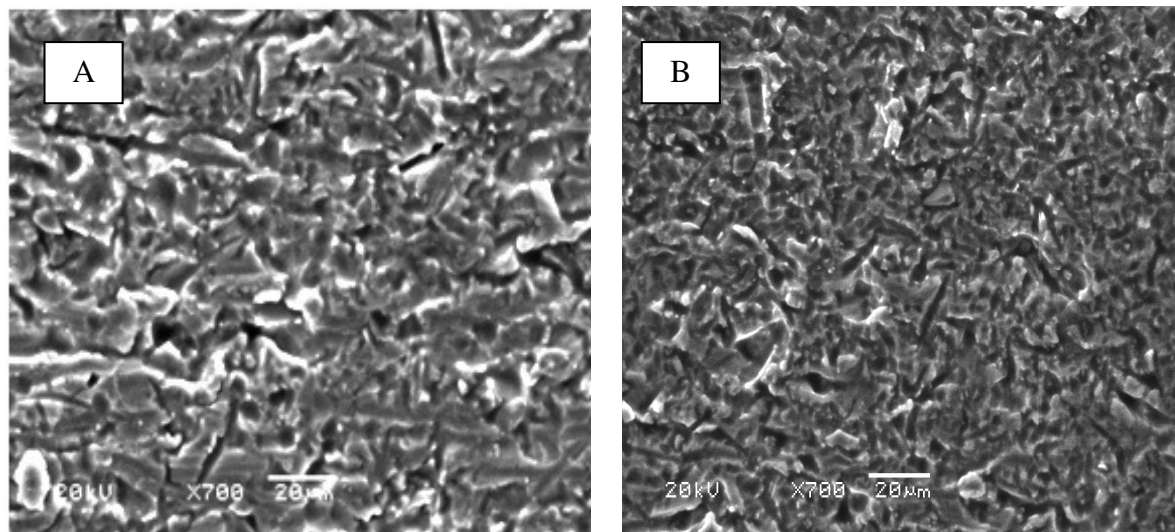
Apesar dos resultados de impedância apontar para uma modificação estrutural do filme de óxido sobre o alumínio com o tempo de imersão, os Diagramas de Bode não apresentam impedância indutiva, relacionada com a dissolução oxidativa do alumínio metálico, na forma de corrosão localizada ou generalizada. Os altos valores de resistência à polarização confirmam a presença do óxido passivante, após 17 dias de imersão, independentemente da presença de bórax e dihidrogenofosfato de sódio. As microscopias após o 4º dia de imersão (Figura 4.21) mostram filmes porosos, não uniformes, mas sem

evidências de processos de corrosão. O filme imerso em líquido iônico com bórax e dihidrogenofosfato de sódio dissolvidos parecem mais intumescidos, provavelmente devido à maior absorção de eletrólito através dos poros e precipitação dos sais fosfatos e boratos sobre sua superfície.



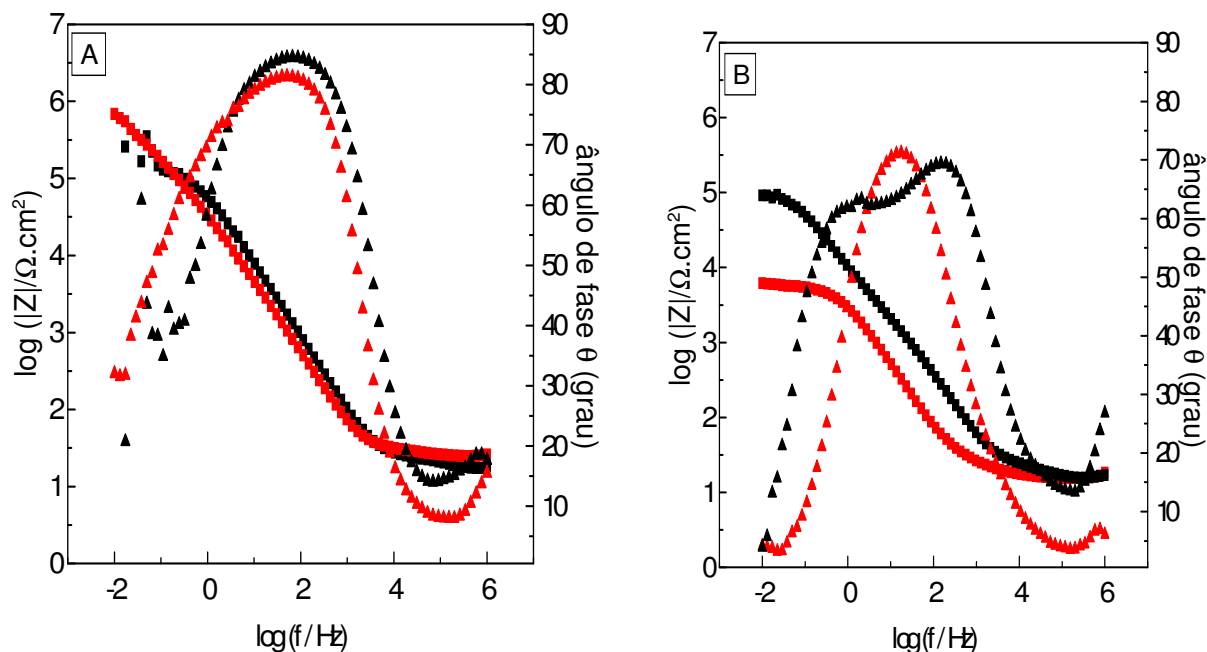
**Figura 4.20 - Capacitância total ( $C_T$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado, em BMI.BF<sub>4</sub>, na presença (▲) e na ausência (■) de sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em PCA.**





**Figura 4.21 - Micrografias do alumínio anodizado após o 4º dia de imersão em BMI.BF<sub>4</sub> na presença (A) e na ausência (B) de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) e dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ ) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.**

Quando etilenoglicol é adicionado ao eletrólito, a impedância total do sistema eletrodo diminui, para um mesmo tempo de imersão. A Figura 4.22 compara a resposta de impedância do alumínio anodizado em meio contendo 50% (v/v) de etilenoglicol e 50% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>, na presença e na ausência de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) e dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ ) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados em célula fechada, sob Argônio.



**Figura 4.22 - Diagramas de Bode para o alumínio anodizado em soluções eletrolíticas de 50% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG, após 15 min (A) e 4 dias (B) de imersão, na ausência (▲) e na presença (▲) de bórax e hidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. E<sub>CC</sub> = PCA (Pt-EQR).**

Após 15 minutos de imersão, os Diagramas de Bode são semelhantes, independentemente da adição de bórax e dihidrogenofosfato de sódio. Os espectros apresentam, na alta frequência, um patamar de impedância resistiva, relacionada com a resistência da solução. A presença de etilenoglicol, um eletrólito fraco, diminui a força iônica da solução. Com isso, as espécies iônicas estão mais dissociadas e a solução é mais condutora do que em líquido iônico puro. Na faixa de frequências intermediárias, os espectros apresentam uma reta com inclinação -1 e ângulos de fase próximos a 90°, evidenciando o caráter capacitivo do filme dielétrico. Após 4 dias de imersão, ocorrem alterações na região de frequências intermediárias e baixas. Na ausência de bórax e dihidrogenofosfato de sódio, o diagrama apresenta apenas uma constante de tempo, com ângulo de fase que diminui para 70°, o que é um indicativo que a resposta capacitiva do sistema passa a ter um componente resistivo. Nas baixas frequências há o aparecimento de um patamar de impedância relacionado à resistência à polarização. A impedância total do sistema em 10 mHz diminui em duas décadas. Esses resultados, aliados ao valor de  $R_P$  igual a 6,2 kΩ.cm<sup>2</sup>, mostram que, em presença de etilenoglicol, o filme prévio diminui suas características de barreira dielétrica com o tempo de imersão, mas os experimentos de impedância não apresentam valores que

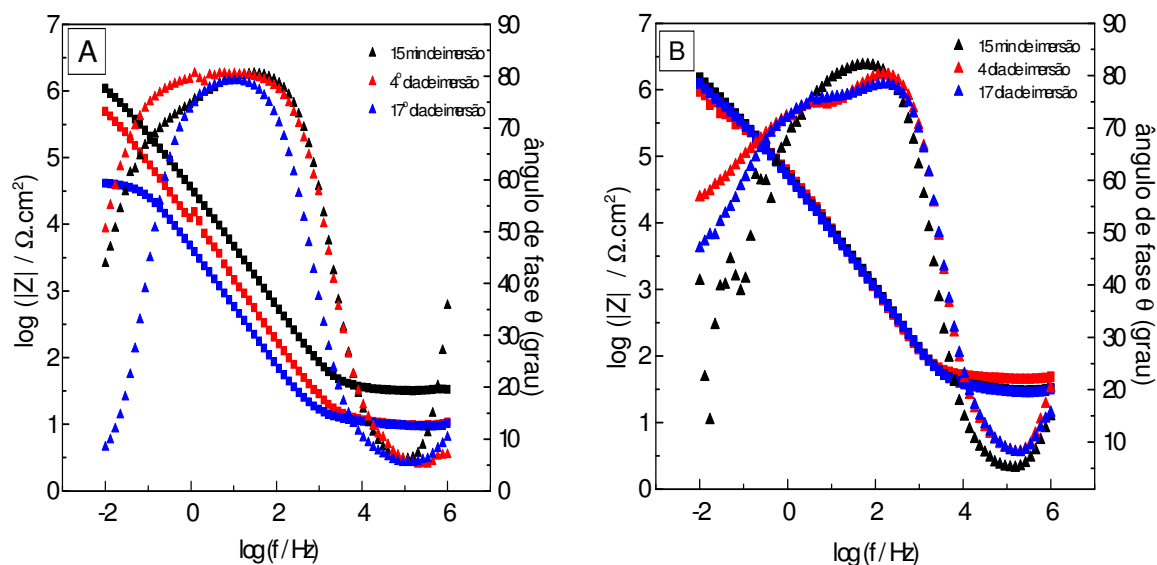
possam ser interpretados como uma oxidação ativa da matriz metálica em circuito aberto. Na presença de bórax e dihidrogenofosfato de sódio, esse efeito é minimizado: a impedância final do sistema diminui em uma década. Dois máximos no ângulo de fase, nas frequências intermediárias, podem estar relacionados com uma superfície eletródica mais heterogênea, uma interna de óxido, e uma externa com precipitados salinos. Provavelmente, a acidez do etilenoglicol provoca solubilização parcial do óxido inicial, mas os ânions fosfato e borato diminuem esse processo, se incorporando ao óxido e atuando como inibidores de corrosão.

### ***Conclusão Parcial:***

*A presença ou não de bórax e dihidrogenofosfato de sódio em meio de líquido iônico puro parece não influenciar marcadamente o comportamento eletroquímico do alumínio anodizado. Com o tempo de imersão, ocorre uma diminuição da resistência à polarização e um aumento da capacitância do sistema. Ambos os parâmetros estão relacionados com as propriedades do dielétrico. A  $R_p$  avalia a corrente de fuga através do dielétrico, isto é, a dificuldade à transferência de carga na interface alumínio/óxido e o transporte das espécies através da fase sólida. A capacitância é a capacidade de armazenamento de carga nas interfaces e é função da área e da espessura do dielétrico. A variação em seus valores é um indicativo de mudança estrutural do filme anódico crescido previamente sobre o alumínio. Em soluções contendo etilenoglicol, a impedância do sistema é menor que em líquido iônico puro, indicando o efeito deletério do solvente, mas os sais de bórax e de dihidrogenofosfato atuam como inibidores de corrosão, estabilizando o filme de óxido e diminuindo os efeitos do tempo de imersão.*

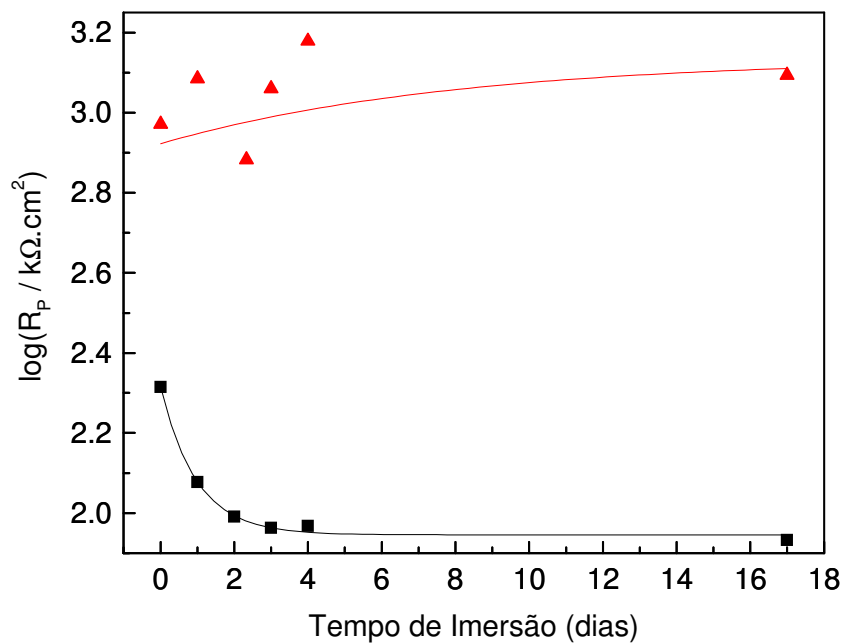
### **Influência da absorção de água**

Testes de impedância foram feitos para evidenciar o efeito da absorção de água com o tempo de imersão e sua influência sobre a estabilidade do óxido de alumínio. Em meio contendo BMI.BF<sub>4</sub> puro, como solvente, e bórax e dihidrogenofosfato de sódio, os resultados apresentaram uma forte influência da presença de água. A Figura 4.23 apresenta os Diagramas de Bode em função do tempo de imersão. Nos experimentos realizados em célula aberta, o diagrama mostra que, em altas frequências, a resistência da solução diminui com o tempo de imersão. O aumento do teor de água provoca uma maior dissociação iônica das espécies eletrolíticas, levando a uma solução mais condutora. Na faixa intermediária de frequências, a reta capacitiva se desloca para menores frequências, indicando um aumento no tempo de relaxação devido ao aumento da capacitância do sistema. Em baixas frequências, a reta capacitiva é substituída por um patamar relacionado com a resistência à polarização do dielétrico. O ângulo de fase diminui de 45° para valores próximos a zero, indicando que a resposta de impedância do sistema muda de controle difusional para resistivo. Quando o sistema eletrolítico é seco a vácuo e mantido sob Argônio, dificultando a entrada de água, a variação da impedância está relacionada apenas com o transporte de massa do eletrólito através dos poros do filme, como pode ser constatado pelo ângulo de 45° nas baixas frequências, característico da impedância de Warburg. A reta capacitiva não se desloca com o tempo de imersão, e a resistência da solução é constante.



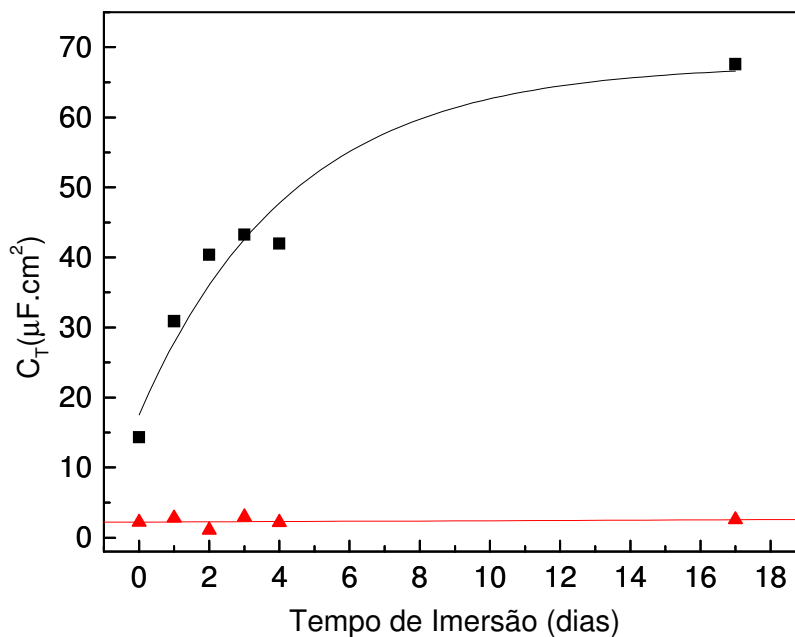
**Figura 4.23 - Diagramas de Bode do alumínio anodizado em BMI.BF<sub>4</sub> com bórax e dihidrogenofosfato de sódio 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em solução úmida (A) e em solução seca (B), em diferentes tempos de imersão. E<sub>CC</sub> = PCA (Pt-EQR).**

A Figura 4.24 apresenta os valores de  $\log R_p$  em função do tempo de imersão. Os maiores valores de resistência à polarização apresentados pelos sistemas secos comprovam um dielétrico mais estável, em meio de líquido iônico puro. Na presença de água, a resistência à polarização diminui exponencialmente até o 4º dia de imersão, e depois se mantém constante. Esses resultados mostram que, mesmo que a água tenha um efeito deletério, tornando o óxido mais hidratado na sua parte externa, em contato com a solução, e menos estável, uma situação de equilíbrio é atingida. O óxido hidratado mantém as características passivantes do filme, impedindo processos de corrosão, pelo menos durante o tempo em que os experimentos foram conduzidos. Em eletrólito seco, o dielétrico apresenta uma resistência à polarização mais elevada, que varia com o tempo de imersão ao redor de um valor médio, comprovando a alta estabilidade do óxido em meio de líquido iônico à base de cátion imidazólio.



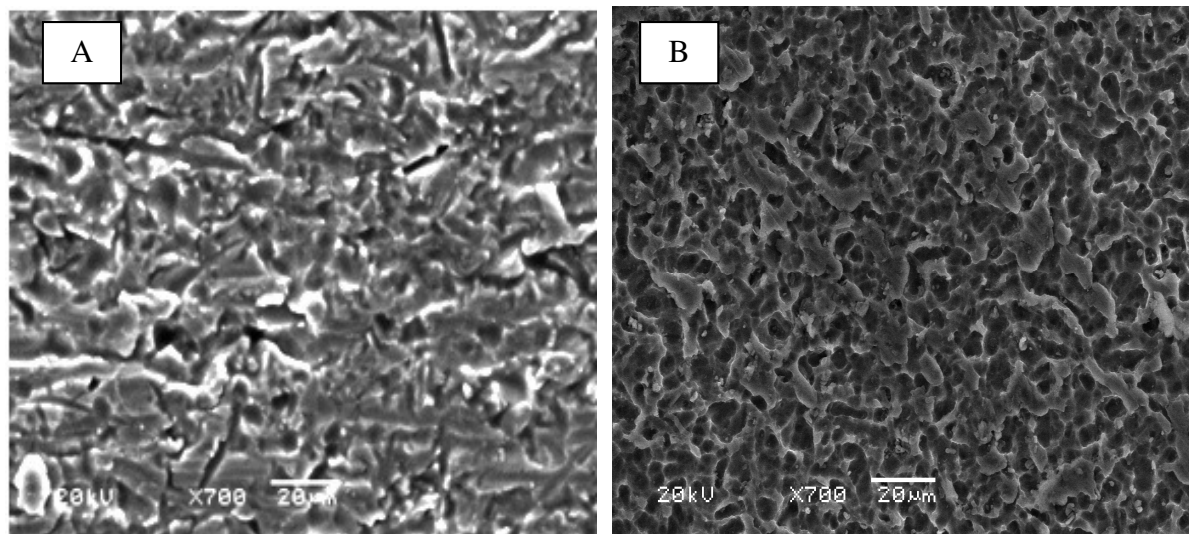
**Figura 4.24 - Resistência à polarização ( $R_p$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em  $BMI.BF_4$  e bórax e dihidrogenofosfato  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , em solução úmida (■) e em solução seca (▲).**

A capacitância total ( $C_T$ ) do sistema eletrodico, mostrada na Figura 4.25, aumenta com o tempo de imersão nos experimentos abertos, mas permanece constante nos experimentos secos sob Argônio. A hidratação da parte externa do óxido produz óxi-hidróxidos mais amorfos e porosos. A penetração da solução através dos poros leva a um aumento da área interfacial filme/solução, e a um conseqüente aumento da capacitância<sup>[66]</sup>.



**Figura 4.25 – Capacitância total ( $C_T$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em BMI.BF<sub>4</sub> e bórax e dihidrogenofosfato 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em solução úmida (■) e em solução seca (▲).**

As microscopias obtidas após o 4º dia de imersão do alumínio anodizado em BMI.BF<sub>4</sub> com bórax e dihidrogenofosfato de sódio, em meios úmido e seco, são mostradas na Figura 4.26. Na presença de água, o filme poroso apresenta vales mais profundos e um aspecto mais intumescido, provavelmente devido à hidratação de sua parte mais externa, diferentemente do filme seco.



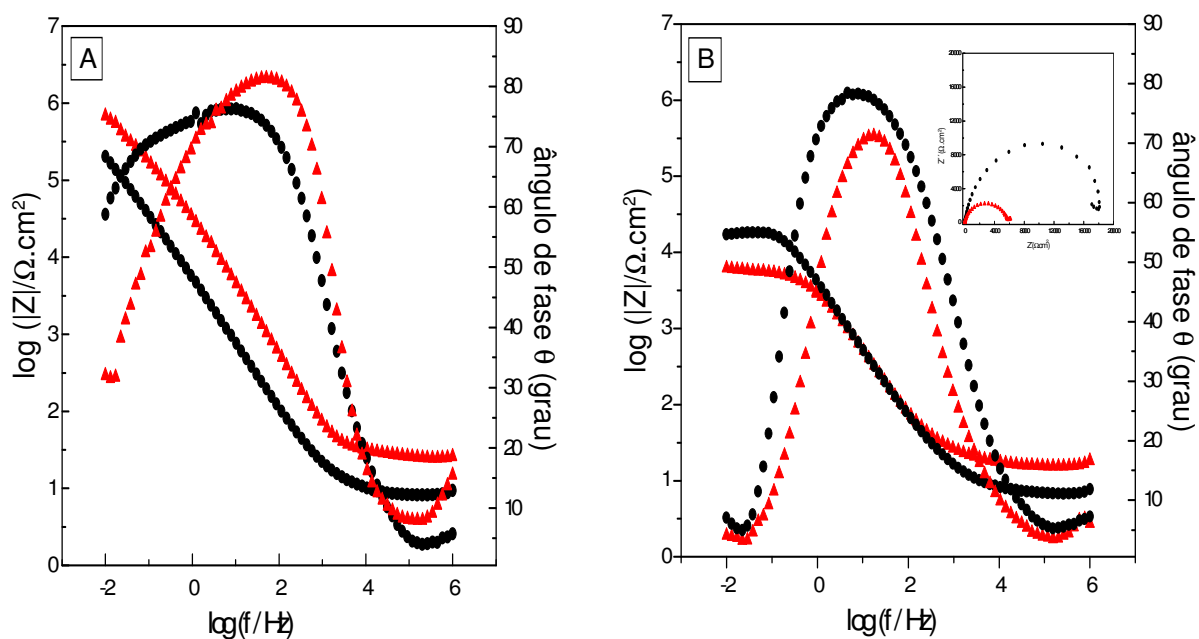
**Figura 4.26 - Micrografias do alumínio anodizado após o 4º dia de imersão em 100% BMI.BF<sub>4</sub> na presença de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) e dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ ) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em solução úmida (A) e em solução seca (B).**

Com a adição de etilenoglicol ao BMI.BF<sub>4</sub>, a impedância total do sistema diminui, para um mesmo tempo de imersão, e de forma mais marcante nos experimentos realizados com a célula fechada, isto é, com o eletrólito seco a vácuo e experimentos realizados sob Argônio. A Figura 4.27 mostra os Diagramas de Bode para o alumínio anodizado, imerso em eletrólito com 50% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub> e 50% (v/v) de etilenoglicol, seco e úmido.

No início da imersão (A), ambos os sistemas são caracterizados por um comportamento capacitivo porque apresentam uma reta de inclinação -1 e ângulos de fase próximos a 80° na faixa intermediária de frequência. Em solução úmida, a reta capacitiva está deslocada para menores frequências, indicando um maior valor de capacitância, provavelmente devido à hidratação da parte externa do óxido, que origina uma espécie mais amorfa e porosa, aumentando a área de contato com o eletrólito. A resistência da solução é menor, nesse meio, devido à maior dissociação do líquido iônico na presença de água. Após quatro dias (B), os picos dos ângulos de fase ficam mais estreitos, indicando uma homogeneização do filme de óxido, possivelmente por efeitos de molhabilidade devido à penetração do eletrólito. No eletrólito seco, a diminuição do ângulo de fase e o aparecimento do patamar de impedância, na baixa frequência, associada à resistência à polarização com valor igual a 6,3 kΩ.cm<sup>2</sup>, mostram que o caráter capacitivo do sistema, relacionado com as propriedades dielétricas do filme de óxido, diminuiu. Os resultados apontam o etilenoglicol



como uma espécie agressiva ao filme de óxido de alumínio, provavelmente devido ao aumento da atividade dos íons  $H^+$  no meio, o que pode levar a sua solubilização parcial. No eletrólito úmido, a  $R_p$  apresenta um valor mais alto, igual a  $20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , mas surge, nas baixas frequências, uma reta com inclinação positiva, característica de impedância indutiva. A origem de indutância para o alumínio não é clara. Ela é frequentemente atribuída a processos de relaxação das espécies na camada de óxido, isto é, ela estaria relacionada com a existência de um filme passivo sobre o alumínio e é o resultado de um rearranjo de carga na interface metal/óxido<sup>[71]</sup>. Também é atribuída a processos faradaicos de dissolução generalizada ou localizada do alumínio<sup>[70]</sup>. Portanto, nesse caso, a indutância pode estar relacionada à oxidação do alumínio metálico a íons  $Al^{3+}$  na interface metal/óxido, modificando o arranjo de cargas nessa interface. Esse resultado indica que, em circuito aberto, a matriz metálica está sofrendo um processo de oxidação, devido à presença de água.



**Figura 4.27 - Diagramas de Bode do alumínio anodizado em 50% (v/v) BMLBF<sub>4</sub>/EG após 15 min (A) e 4 dias (B) de imersão, em solução seca (▲) e em solução úmida (●).**

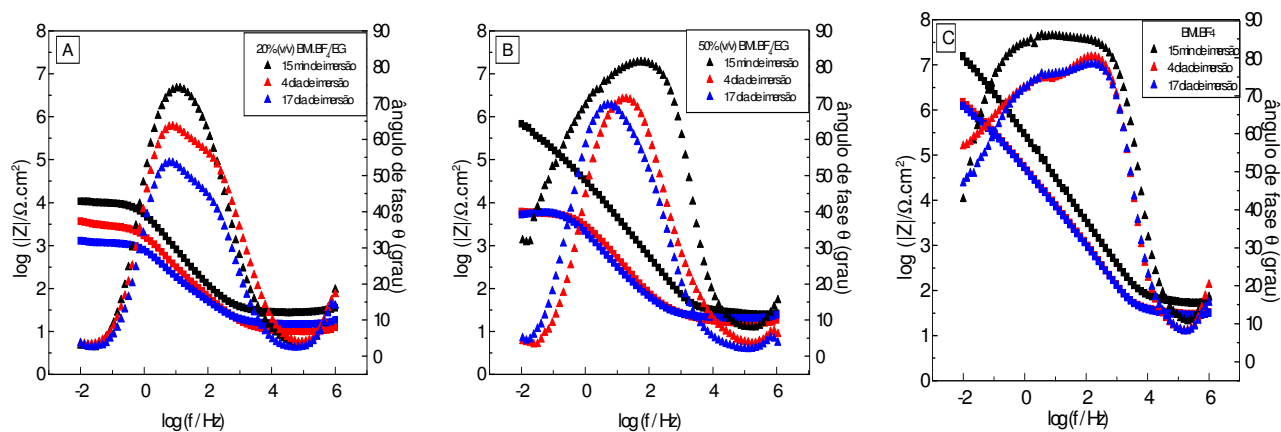
***Conclusão Parcial:***

*A presença da água altera as propriedades dielétricas do alumínio anodizado imerso em solução contendo BMI.BF<sub>4</sub> com bórax e dihidrogenofosfato de sódio. Em meio úmido, a resistência à polarização é menor e diminui com o tempo de imersão. A capacitância, associada às propriedades do óxido dielétrico, é maior e aumenta com o tempo de imersão. Esses resultados mostram uma interação do eletrólito úmido com o filme de óxido, por penetração através dos poros e dissolução parcial. Quando etilenoglicol é misturado ao BMI.BF<sub>4</sub>, na ausência de bórax e dihidrogenofosfato de sódio, tanto a água como o etilenoglicol atuam como espécies agressivas à camada de óxido previamente formada. Entretanto, processos faradaicos de oxidação da matriz metálica só são identificados, nos experimentos de impedância, nas soluções úmidas contendo etilenoglicol.*

### **Influência do etilenoglicol**

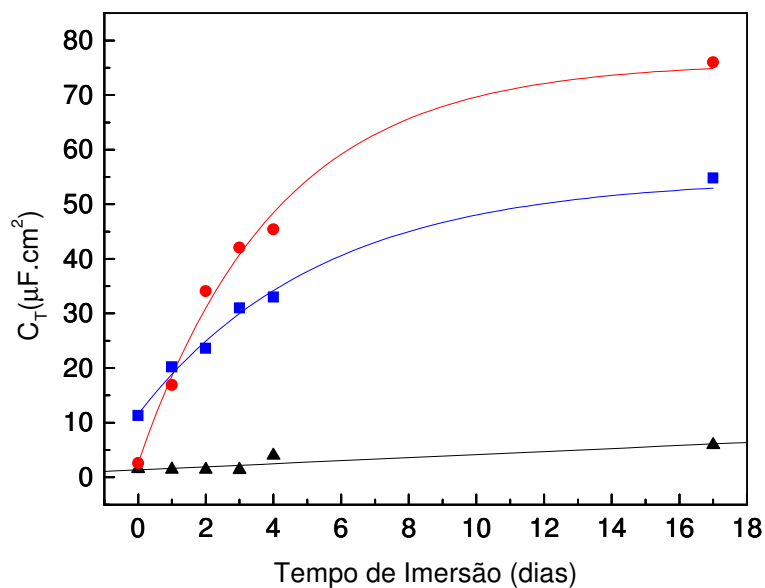
Os resultados do comportamento eletroquímico do alumínio anodizado com o tempo de imersão em misturas de BMI.BF<sub>4</sub> e etilenoglicol mostram que a presença deste solvente tem um efeito marcante sobre a estabilidade do óxido dielétrico. Em função disso, foram feitas medidas de impedância ao longo do tempo para o alumínio anodizado e imerso em soluções contendo 20% de BMI.BF<sub>4</sub> e 80% de etilenoglicol (v/v) e também 50 % de BMI.BF<sub>4</sub> e 50% de etilenoglicol (v/v), e os resultados foram comparados com experimentos realizados em 100 % de BMI.BF<sub>4</sub>. Todos os experimentos foram realizados sem adição de bórax e dihidrogenofosfato de sódio e em solução seca a vácuo e mantida sob Argônio, para excluir os efeitos desses componentes sob os resultados experimentais. A Figura 4.28 apresenta os Diagramas de Bode obtidos. Todos os espectros apresentam, na região de alta frequência, o patamar de impedância relacionado com a resistência da solução.  $R_S$  é maior na solução com 20% de líquido iônico e menor na solução com 50 % (v/v), isto é, quanto maior sua concentração, mais condutora é a solução porque o solvente promove a dissociação das espécies iônicas em cátions BMI<sup>+</sup> e ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. A maior  $R_S$  é apresentada no meio com 100 % de líquido iônico provavelmente devido a sua pequena auto-ionização.

Os espectros ainda apresentam uma reta capacitiva, em frequências intermediárias, que se desloca para menores frequências e diminui de inclinação, com o tempo de imersão, indicando uma diminuição do caráter capacitivo e aumento do caráter resistivo, que podem estar relacionados com mudanças estruturais do óxido dielétrico. Isto também pode ser deduzido pela diminuição do pico do ângulo de fase com o tempo de imersão. Na baixa frequência, os espectros apresentam, nos meios com etilenoglicol, um patamar referente à resistência à polarização, que diminui com o tempo de imersão e, de forma mais drástica, com o aumento do teor de etilenoglicol. Em meio de líquido iônico puro, o comportamento é puramente capacitivo no início da imersão, mas a reta diminui sua inclinação com o tempo, nas baixas frequências. O pico inicial do ângulo de fase de 90° diminui e aparecem dois picos menores, nas frequências intermediárias, e o ângulo de fase é igual a 45° nas baixas frequências. Todos esses dados indicam a presença da impedância de Warburg, relacionada com o transporte difusional do eletrólito através dos poros do óxido.



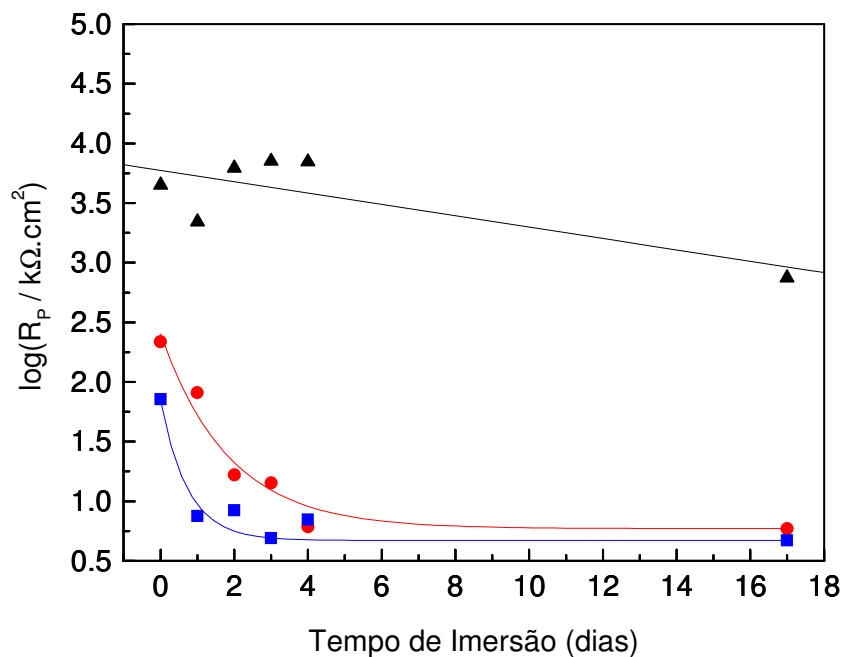
**Figura 4.28 - Diagramas de Bode do alumínio anodizado em misturas de etilenoglicol e BMI.BF<sub>4</sub>: 20% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG (A); 50% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG (B); 100% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub> (C), em diferentes tempos de imersão. E<sub>CC</sub> = PCA (Pt-EQR).**

A Figura 4.29 mostra a variação da capacitância total do sistema com o tempo de imersão para as três soluções estudadas. Enquanto que a capacitância permanece praticamente constante em meio de líquido iônico puro, seu valor aumenta com o tempo e com o teor de etilenoglicol. A penetração do solvente através dos poros do óxido com o aumento da área interfacial óxido/solução, aliado à possível dissolução do óxido devido à acidez do etilenoglicol, causando um afinamento da camada de filme, podem justificar esse aumento da capacitância dos sistemas estudados.



**Figura 4.29 - Capacitância total ( $C_T$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em: 20% (v/v) BML.BF<sub>4</sub>/EG (■); 50% (v/v) BML.BF<sub>4</sub>/EG (●); 100% (v/v) BML.BF<sub>4</sub> (▲).**

Ao longo do tempo de imersão, a resistência à polarização diminui para as três soluções, mas de forma exponencial e para menores valores, em meios contendo etilenoglicol, como mostra a Figura 4.30. Os resultados indicam que, na presença de etilenoglicol, o óxido perde suas características dielétricas, adquirindo uma estrutura mais amorfa, que pode permitir reações de transferência de carga na interface com o metal e difusão através do sólido.



**Figura 4.30 - Resistência à polarização ( $R_p$ ) em função do tempo de imersão do alumínio anodizado em: 20% (v/v) BMLBF<sub>4</sub>/EG (■); 50% (v/v) BMLBF<sub>4</sub>/EG (●); 100% (v/v) BMLBF<sub>4</sub> (▲).**

***Conclusão Parcial:***

*O etilenoglicol, um solvente comumente utilizado na fabricação de capacitores eletrolíticos de alumínio, possui propriedades agressivas, que modificam a camada de óxido dielétrico. O aumento da capacitância e a diminuição da resistência à polarização com o tempo de imersão em circuito aberto e com o aumento do teor de etilenoglicol indicam uma interação química entre o solvente e o óxido, podendo levar a sua dissolução e perda de suas propriedades dielétricas. Em meio contendo apenas BMLBF<sub>4</sub>, tanto a capacitância quanto a resistência à polarização permanecem constantes com o tempo de imersão, atestando a estabilidade do óxido dielétrico nesse meio.*

#### **4.6 PARTE C – APLICAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO EM CAPACITORES INDUSTRIALIZADOS**

Para verificar a possibilidade de utilização do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> como eletrólito de capacitores eletrolíticos de alumínio industrializados, a empresa EPCOS do Brasil, fabricante de produtos eletrônicos e com sede em Gravataí, RS, foi contatada e concordou em fazer testes em laboratório que avaliam a potencialidade de diferentes misturas de eletrólito em capacitores reais. Assim, bobinas de alumínio fornecidas pela EPCOS do Brasil foram impregnadas com o eletrólito do tipo 3, contendo misturas de etilenoglicol e BMI.BF<sub>4</sub>. Os testes realizados foram: *i*) medidas de condutividade nas temperaturas de -25 °C, 0 °C, 30°, 65 °C e 85 °C para os eletrólitos com composição de 20%, 50%, 80% e 100% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>/EG; *ii*) tensão de chispamento de cada eletrólito; *iii*) teste de armazenamento e *iiii*) teste de vida. Estes testes são essenciais para avaliar o desempenho dos capacitores eletrolíticos de alumínio, e constituem os ensaios normalmente realizados na empresa, quando eletrólitos de diferentes composições são colocados na linha de produção de capacitores. Os capacitores fornecidos pela empresa para realizar os testes foram do tipo 330 µF/35 V. Isso significa que a bobina tem uma área total capaz de armazenar 330 µF de carga, e a diferença de potencial através do dielétrico é de 35 V, que é função de sua espessura. A escolha do capacitor foi baseada no seu tamanho, isto é, no volume de eletrólito necessário para impregnação.

##### ***i) Medidas de Condutividade***

A condutividade do eletrólito está relacionada com a composição da solução e é função do grau de dissociação das espécies iônicas presentes. A condutividade deve ser avaliada em diferentes temperaturas porque os capacitores produzidos são exportados e estão sujeitos às mais variadas condições ambientais. Além disso, durante seu funcionamento, um capacitor sofre aquecimento devido ao efeito Joule, relacionado com a resistência em série equivalente, podendo chegar a temperaturas de até 105 °C, dependendo de seus parâmetros de construção. Essa resistência, em capacitores industrializados, está associada com os terminais de contato elétrico, solda e condutividade do eletrólito de impregnação. Assim, as medidas foram realizadas com os eletrólitos do tipo 3 em diversas temperaturas, para analisar o comportamento deste parâmetro frente à variação de concentração do líquido iônico em

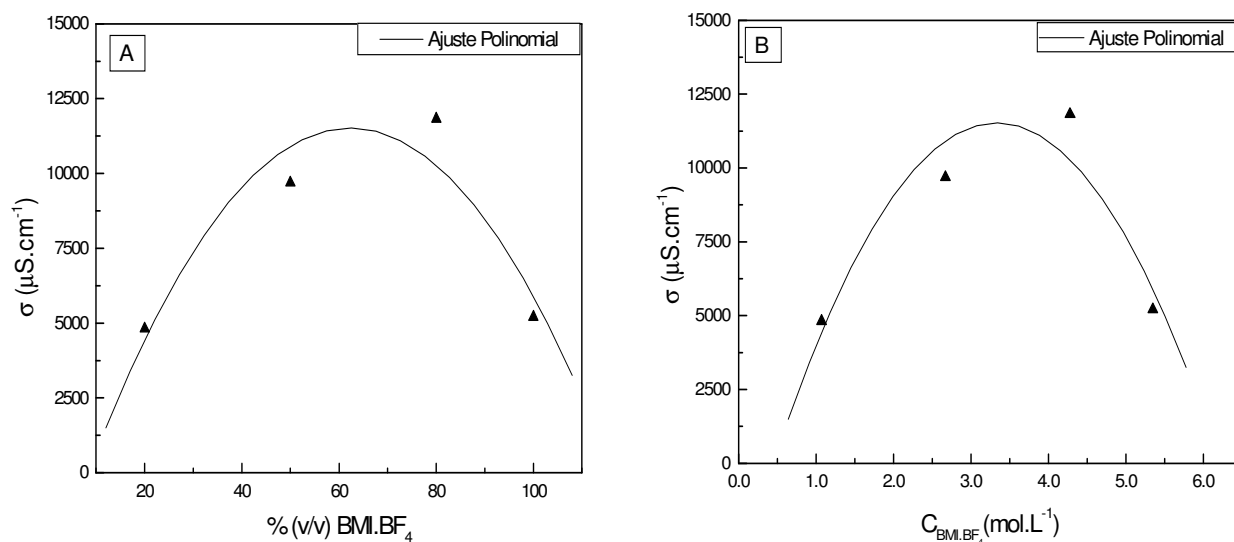
estudo. Os ensaios consistiram na avaliação dos eletrólitos com composição representada na Tabela 4.4 na forma de concentração molar.

**Tabela 4.4 – Concentração molar das soluções eletrolíticas.**

$\% (v/v)$ BMI.BF <sub>4</sub> /EG	$C_{\text{BMI.BF}_4} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$	$C_{\text{EG}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$
100	5,35	0,00
80	4,28	3,58
50	2,67	8,94
20	1,07	14,3

A condutividade iônica tem grande influência da concentração do eletrólito. A Figura 4.31 (A) mostra que, a 30 °C, há um aumento da condutividade com a adição do líquido iônico até 80% (v/v) e depois seu valor diminui. Isto indica que o EG penetra na rede polimérica do líquido iônico, provocando a dissociação entre os cátions BMI<sup>+</sup> e os ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, aumentando a quantidade de íons livres e, conseqüentemente, a condutividade<sup>[28]</sup>. Entretanto, a partir de 80% EG (v/v), este se torna a fase contínua, com concentração de 14,3 mol.L<sup>-1</sup> de EG, diminuindo a condutividade do eletrólito devido à diminuição da concentração das espécies iônicas de BMI<sup>+</sup> e BF<sub>4</sub><sup>-</sup> na solução eletrolítica (Figura 4.31 (B))<sup>[21]</sup>. Em BMI.BF<sub>4</sub> puro, existe uma rede polimérica de íons não dissociados, causando uma menor condutividade do eletrólito. A condutividade medida do BMI.BF<sub>4</sub> puro, à 30 °C, é de 5,2 mS.cm<sup>-1</sup> que está de acordo com o valor encontrado na literatura, de 5,8 mS.cm<sup>-1</sup> na mesma temperatura<sup>[81]</sup>.



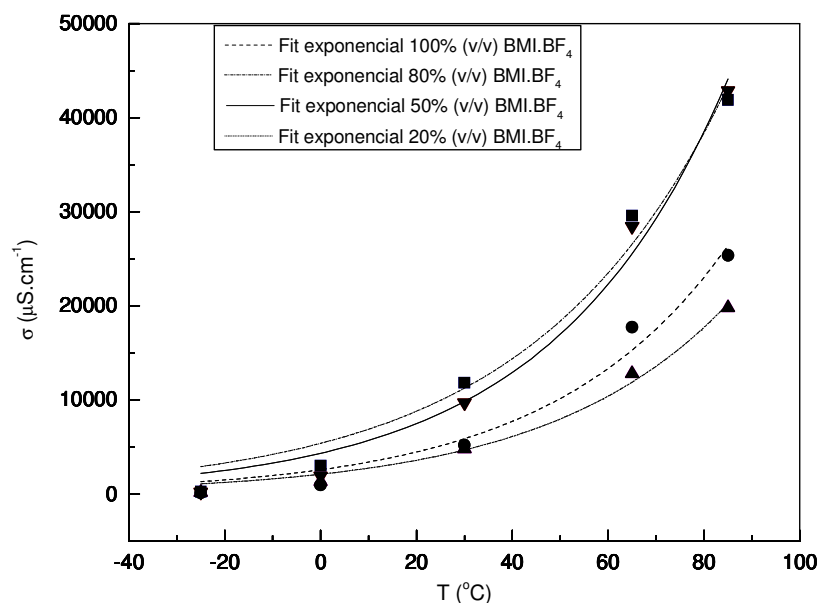


**Figura 4.31 - Condutividade iônica em função das concentrações volumétricas (A) e das concentrações molares (B) das misturas de EG/BMI.BF<sub>4</sub> na temperatura de 30°C.**

A Figura 4.32 mostra a variação da condutividade de cada eletrólito testado com a temperatura. Os eletrólitos contendo 50 e 80% (v/v) apresentaram maior variação da condutividade com o aumento da temperatura. A condutividade de uma solução eletrolítica em função da temperatura segue uma relação tipo de Arrhenius<sup>[22,82]</sup>, conforme Equação 4.8:

$$\sigma = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.8)$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial;  $E_a$  é a Energia de Ativação;  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta (K).



**Figura 4.32 - Condutividade iônica função da temperatura em diversas concentrações das misturas de EG-BMI.BF<sub>4</sub>: (●) 100%; (■) 80%; (▼) 50%; (▲) 20% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>.**

A condutividade molar é calculada a partir da condutividade iônica medida e da concentração da solução, conforme Equação 4.9:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C} \quad (4.9)$$

onde  $\Lambda$  é a condutividade molar ( $\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\sigma$  é a condutividade iônica ( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e  $C$  é a concentração molar ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) do eletrólito.

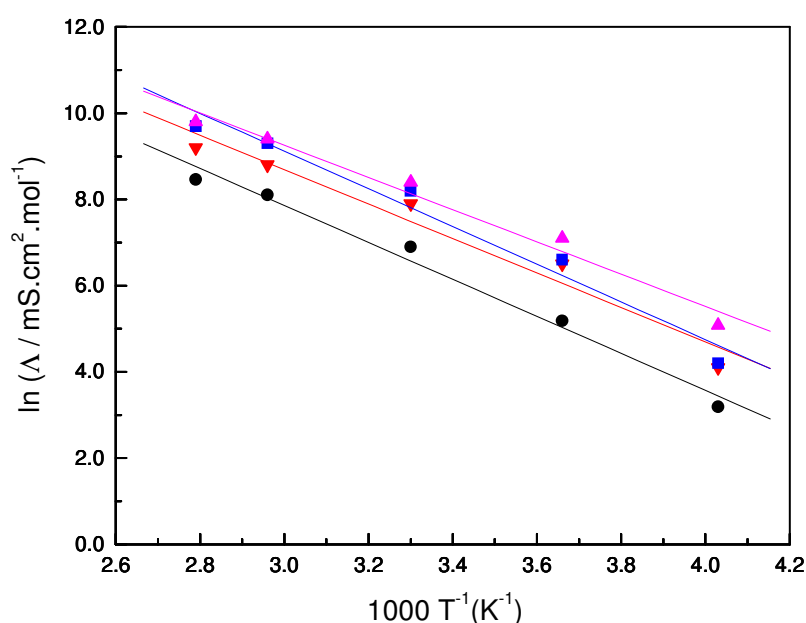
Combinando a Equação 4.8 com a Equação 4.9 se obtém Equação 4.10<sup>[83]</sup> e, em forma logarítmica, a Equação 4.11, que relaciona a condutividade molar de soluções eletrolíticas e a temperatura, de acordo com uma relação linear:

$$\Lambda = \Lambda_o e^{-E_\Lambda / RT} \quad (4.10)$$

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_o - \frac{E_\Lambda}{RT} \quad (4.11)$$

O gráfico  $\ln \Lambda$  versus  $1/T$  (Figura 4.33) mostra uma reta de inclinação negativa, como esperado para líquidos puros e soluções iônicas, de acordo com a relação de Arrhenius.

Assim, é possível encontrar o valor do limite da condutividade molar ( $\Lambda_0$ ) para cada composição e a energia de ativação para a condução iônica ( $E_A$ ), apresentados na Tabela 4.5. A Figura 4.33 mostra uma suave curvatura para todos os eletrólitos testados em função da temperatura, característica dos líquidos iônicos, como encontrado em trabalhos da literatura<sup>[84,85]</sup>. Esta curvatura revela uma mudança estrutural do solvente durante a variação da temperatura, sendo característica de sistemas poliméricos, tais como os líquidos iônicos<sup>[83]</sup>. Os baixos valores de energia de ativação para a condução iônica ( $E_A$ ) (Tabela 4.5), que diminui com a concentração molar de líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>, mostram que este sal facilmente se dissocia em meio de etilenoglicol.



**Figura 4.33 – Condutividade molar em função da temperatura na concentração de 100% (●), 80% (▼), 50% (■) e 20% (▲) (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>/EG.**

**Tabela 4.5 – Energia de ativação para a condução iônica ( $E_A$ ) correspondente a cada concentração molar de BMI.BF<sub>4</sub>**

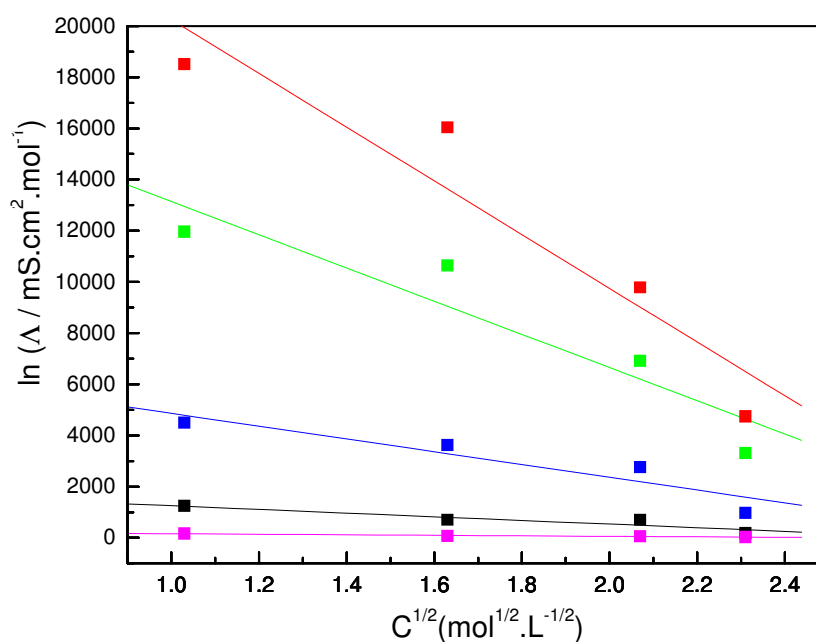
$C_{BMI.BF_4} \left( \frac{mol}{L} \right)$	$E_A (J.mol^{-1})$
5,35	35,7
4,28	33,2
2,67	36,3
1,07	31,1

A condutividade molar ( $\Lambda$ ) varia com a concentração molar de um eletrólito ( $C$ ) de acordo com a equação empírica de Kohlrausch<sup>[86]</sup> (Equação 4.12):

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{C} \quad (4.12)$$

onde  $\Lambda^0$  é a condutividade molar para diluição infinita e  $A$  é o fator de ajuste.

A Figura 4.34 mostra que em temperaturas baixas (-25 °C e 0 °C), a condutividade não varia com a concentração molar. Com o aumento da temperatura, há desvios da linearidade prevista pela equação de Kohlrausch. Este comportamento não depende tanto da particularidade do eletrólito, nem tão pouco do tipo de eletrólito quanto à carga dos íons, mas está relacionado com as interações cátion-ânion e sua influência durante o movimento<sup>[86]</sup>, podendo provocar uma diminuição da condutividade. A condutividade molar em diluição infinita é obtida por extrapolação da reta para  $\Lambda_{C \rightarrow 0} = \Lambda^0$ . A Tabela 4.6 apresenta os valores obtidos para a condutividade molar em diluição infinita para misturas de BMI.BF<sub>4</sub> e etilenoglicol em diferentes temperaturas.



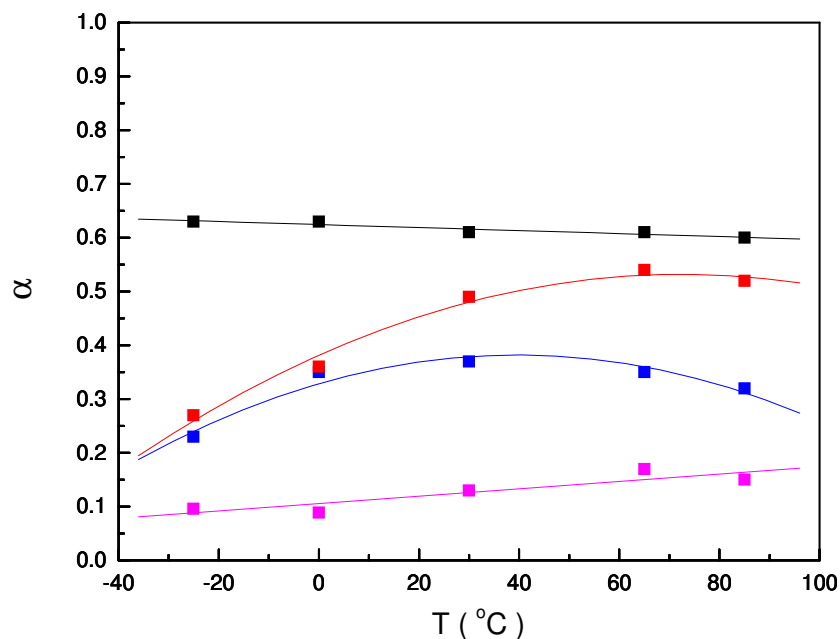
**Figura 4.34 – Condutividade molar em função da concentração molar de líquido iônico na temperaturas de (■) 85 °C, (■) 65 °C, (■) 30°C, (■) 0 °C, (■) -25 °C.**

**Tabela 4.6 – Condutividade molar de soluções em diluição infinita ( $\Lambda^0$ ) de BMI.BF<sub>4</sub>/EG em diferentes temperaturas.**

T (°C)	$\Lambda^0$ (S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
- 25	0,254
0	1,98
30	7,35
65	19,6
85	30,7

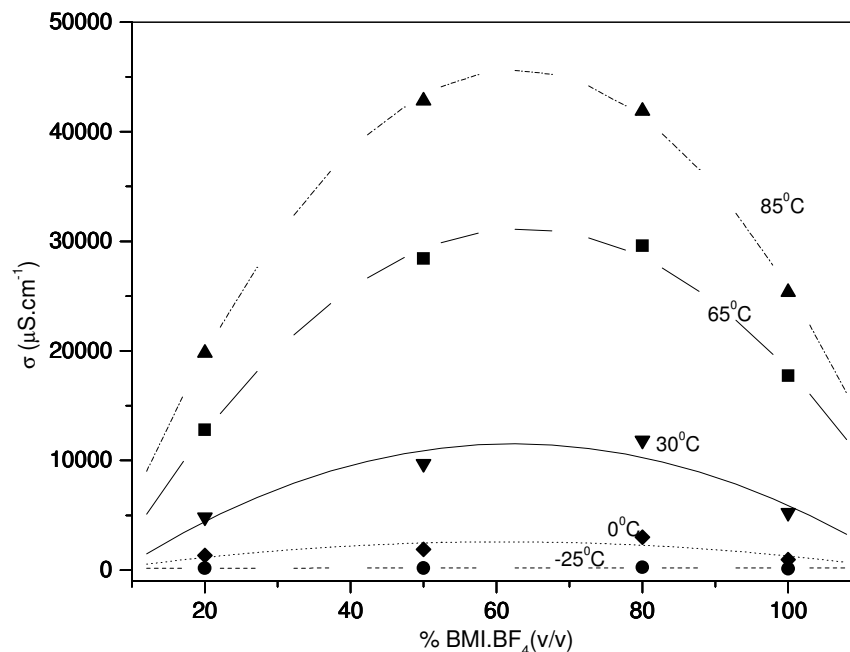
De acordo com Ue<sup>[2]</sup>, o grau de dissociação ( $\alpha$ ) (Equação 4.13) é a razão entre a condutividade molar e a condutividade molar para diluição infinita. Assim, é possível calcular o grau de dissociação para cada eletrólito testado em função da temperatura. A Figura 4.35 mostra que o grau de dissociação do líquido iônico aumenta com a diluição em etilenoglicol. Para as soluções diluídas (20% BMI.BF<sub>4</sub>), o grau de dissociação é elevado e não varia com a temperatura. Para as soluções mais concentradas, o grau de dissociação aumenta com a temperatura até um valor máximo e após diminui. Isto mostra que, com o aquecimento, a condutividade aumenta não somente pela diminuição da viscosidade, levando a uma maior difusão, mas também devido a uma maior dissociação iônica. Em líquido iônico puro, o grau de dissociação aumenta linearmente com a temperatura, indicando que, devido à baixa energia de dissociação iônica, ocorre um rompimento das forças coulômbicas entre o BMI<sup>+</sup> e o BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (4.13)$$



**Figura 4.35 – Grau de dissociação ( $\alpha$ ) em função da temperatura na concentração de 100% (■), 80% (■), 50% (■) e 20% (■) (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>/EG.**

A Figura 4.36 apresenta a variação da condutividade iônica com a temperatura para cada mistura de líquido iônico e etilenoglicol. Os resultados confirmam o já observado para as soluções a 30 °C: a condutividade inicial é menor devido à baixa concentração iônica, aumenta com a concentração e depois diminui devido ao menor grau de dissociação do líquido iônico no etilenoglicol, quando esse passa a ser a fase preponderante. Essa variação é mais acentuada com o aumento da temperatura devido ao aumento do grau de dissociação com o aquecimento para todas as soluções, independentemente da sua composição. Em baixas temperaturas, como -25 °C e 0 °C, as condutividades medidas são semelhantes, mesmo para eletrólitos com diferentes composições, pois estas temperaturas são próximas ou inferiores à temperatura de fusão do etilenoglicol ( $P_F = -13$  °C). Os eletrólitos contendo 80% (v/v) de LI e 50% (v/v) de LI a 65 °C apresentam condutividade semelhante ao sistema contendo 100% (v/v) de LI a 85 °C.



**Figura 4.36 – Condutividade iônica em função das concentrações das misturas de EG/BMI.BF<sub>4</sub> em diferentes temperaturas.**

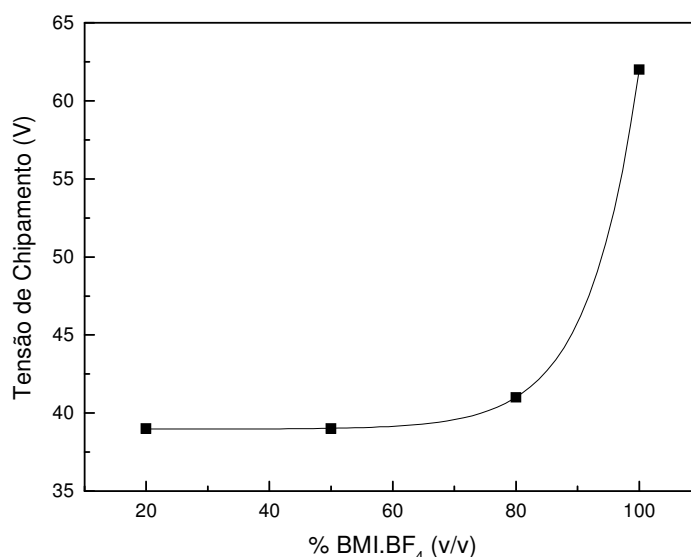
***Conclusão Parcial:***

*As medidas de condutividade estão de acordo com o esperado para o comportamento de uma solução eletrolítica de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio em função da temperatura, isto é, apresenta um comportamento do tipo Arrhenius, onde o aquecimento provoca um aumento no grau de dissociação e uma diminuição na resistência em série equivalente. Os valores de condutividade são 15% maiores, para as concentrações contendo 50% (v/v) e 80% (v/v) de líquido iônico em volume, do que o eletrólito não-aquoso comumente empregado nesse tipo de capacitor, na temperatura de operação.*

### ii) Avaliação da Tensão de Chispamento

A tensão de chispamento é a tensão máxima suportada pelo capacitor para que não ocorra o rompimento do filme dielétrico. Seu valor é função da espessura do dielétrico, já que durante a formação galvanostática do óxido de alumínio ocorre uma queda de potencial através dessa camada, mas também depende da temperatura e da composição do eletrólito de impregnação. Eletrólitos contendo ânions agressivos que penetram na rede cristalina do dielétrico, solubilizando o óxido, provocam um abaixamento da tensão de chispamento. Para o capacitor testado, sua espessura corresponde a uma diferença de potencial através da camada de óxido de 35 V. No eletrólito não aquoso com o qual ele é normalmente impregnado, a tensão de chispamento permitida, a 105 °C, deve ser maior ou igual a 57 V. A aplicação de um valor acima da tensão de chispamento leva a uma ruptura do dielétrico, ocorrendo prontamente a descarga do capacitor. Esta descarga abrupta produz liberação de calor devido ao efeito Joule e formação de gases no interior deste dispositivo, tornando-o inoperante.

A Figura 4.37 apresenta a tensão de chispamento para cada um dos eletrólitos testados à base de BMI.BF<sub>4</sub>. Quanto maior a concentração do líquido iônico, maior a tensão de chispamento. Nos ensaios os valores da tensão variaram de 39 a 62 V.



**Figura 4.37 – Tensão de chispamento em função da porcentagem volumétrica de BMI.BF<sub>4</sub>/EG, com aplicação de corrente fixa de 33 mA.**

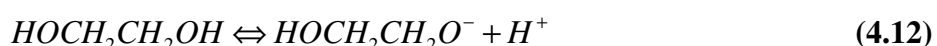
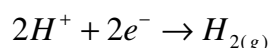


**Conclusão Parcial:**

*Os valores de tensão de chispamento obtidos para capacitores eletrolíticos de alumínio impregnados com misturas de BMI.BF<sub>4</sub>/EG estão de acordo com as especificações e apresenta valores maiores conforme o aumento da concentração de líquido iônico.*

**iii) Teste de Armazenamento**

O teste de armazenamento e o teste de vida realizados em capacitores eletrolíticos de alumínio consistem em submetê-los a condições operacionais severas para simular o comportamento do dispositivo a longo prazo. O teste de armazenamento consiste em impregnar o capacitor com a solução eletrolítica que está sendo testada, re-oxidar as bordas cortadas da bobina para regenerar o óxido dielétrico e fazer o armazenamento em circuito aberto e na temperatura de 105 °C. Os experimentos foram realizados com os eletrólitos contendo 20%, 50%, 80% e 100% (v/v) de BMI.BF<sub>4</sub>. Inicialmente os capacitores foram impregnados e, após o encapsulamento, foram submetidos à re-oxidação das bordas por aplicação de 35 V. O resultado desta etapa foi o abaulamento dos capacitores impregnados com 20% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub> e 80% (v/v) EG, impossibilitando a continuidade dos ensaios. O abaulamento de capacitor eletrolítico é provocado na re-oxidação, devido à oxidação do alumínio e a redução do H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>, como mostra a Equação 2.3. Esse cátion é proveniente da auto-ionização do etilenoglicol, que tem o comportamento de um ácido fraco (Equação 4.13):



Além disso, ao aplicar a tensão de 35 V entre as placas do capacitor, há a transformação da energia elétrica em energia térmica, ocasionando dissipação de calor e formação de vapores do eletrólito. Eletrólitos convencionais utilizados industrialmente possuem em sua composição substâncias que atuam como absorvedores de gases, como os nitroaromáticos. Entretanto, nos testes efetuados com os eletrólitos à base de líquido iônico, não foram acrescentados essas substâncias, para que fosse possível averiguar o real comportamento dessas soluções eletrolíticas nos capacitores industrializados.

Os testes continuaram para os capacitores impregnados com eletrólitos contendo menores concentrações de EG. Os valores de capacitância (C), resistência de série equivalente

( $R_{SE}$ ) e corrente de fuga ( $I_f$ ) obtidos ao longo do tempo de armazenamento são apresentados nas Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9. Todos os capacitores impregnados apresentaram valores iniciais de capacitância que variaram entre 336  $\mu\text{F}$  e 348  $\mu\text{F}$ , valor que satisfaz a norma segundo a qual a capacitância deve ter um valor nominal de 330  $\mu\text{F} \pm 10\%$ .

**Tabela 4.7 – Valores de Capacitância ( $C$ ), Resistência em série equivalente ( $R_{SE}$ ) e Corrente de fuga ( $I_f$ ) com o tempo de armazenamento para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo  $\text{BMI.BF}_4$  puro.**

Tempo (h)	$C$ ( $\mu\text{F}$ )	$R_{SE}$ ( $\Omega$ ) 120 HZ	$I_f$ (mA) 60s/35V
0 h	336	0,19	0,83
Após 250 h	330	1,1	*
Após 500 h	221	42	*
Após 1000 h	$500 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^4$	*

\* valor superior ao limite de detecção, 4000  $\mu\text{A}$ .

**Tabela 4.8 - Valores de Capacitância ( $C$ ), Resistência em série equivalente ( $R_{SE}$ ) e Corrente de fuga ( $I_f$ ) com o tempo de armazenamento para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo 80% (v/v)  $\text{BMI.BF}_4/\text{EG}$ .**

Tempo (h)	$C$ ( $\mu\text{F}$ )	$R_{SE}$ ( $\Omega$ ) 120 HZ	$I_f$ (mA) 60s/35V
0 h	337	0,34	0,44
Após 250 h	234	5,6	*
Após 500 h	232	5,3	*
Após 1000 h	209	7,3	*

\* valor superior ao limite de detecção, 4000  $\mu\text{A}$ .

**Tabela 4.9 - Valores de Capacitância ( $C$ ), Resistência em série equivalente ( $R_{SE}$ ) e Corrente de fuga ( $I_f$ ) com o tempo de armazenamento para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo 50% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG.**

Tempo (h)	$C$ ( $\mu\text{F}$ )	$R_{SE}$ ( $\Omega$ ) 120 Hz	$I_f$ (mA) 60s/35V
0 h	340	0,34	0,32
Após 250 h	8,50	5,6	*
Após 500 h	3,90	5,3	*
Após 1000 h	2,50	7,3	*

\* valor superior ao limite de detecção, 4000  $\mu\text{A}$ .

Durante o armazenamento na temperatura de 105°C ocorre uma diminuição na capacitância devido ao ressecamento do eletrólito e, conseqüentemente, diminuição da área de contato dielétrico/solução. Mas, de acordo com a norma técnica da empresa, a diminuição não deve exceder 15% do valor inicial. Para o caso do BMI.BF<sub>4</sub> puro, o valor mínimo deverá ser de 286  $\mu\text{F}$  (Tabela 4.7). O capacitor com este eletrólito resiste a 250 h, com capacitância 330  $\mu\text{F}$  e antes de 500h o valor da capacitância diminui para valores fora da faixa de aceitação. Quando etilenoglicol é adicionado ao líquido iônico, a capacitância apresenta, após 250 h, uma maior variação do que o capacitor com BMI.BF<sub>4</sub> puro. Contudo, a capacitância do capacitor impregnado com 80% BMI.BF<sub>4</sub>/EG, após 1000 h, apresentou valores mais estáveis.

A resistência de série equivalente consiste na resistência de contato dos terminais com as placas eletródicas e da própria solução de impregnação. Quanto menor o seu valor, mais facilmente a corrente fluirá até as placas, facilitando o carregamento e o descarregamento do capacitor. O valor inicial da  $R_{SE}$  foi relativamente pequeno, mas aumenta com o tempo de armazenamento, ocasionando um aumento da resistência à passagem de corrente através dos terminais e, conseqüentemente, um maior aquecimento por efeito Joule. A norma da empresa prevê que a resistência deve aumentar com o tempo de armazenamento em até no máximo duas vezes seu valor inicial.

Quanto maior o teor de líquido iônico no eletrólito, maior é a corrente de fuga inicial e esta aumenta com o tempo de armazenamento, para todos os eletrólitos testados. De acordo com as normas da empresa, a corrente de fuga deve ser menor que duas vezes seu valor inicial, durante o armazenamento. Provavelmente não ocorreu o recobrimento total das

bordas da folha anódica durante o processo de re-oxidação, permitindo a passagem de corrente durante o armazenamento.

**iii) Teste de Vida**

Os testes de vida consistem em armazenar os capacitores impregnados a uma temperatura de 105 °C e sob tensão de 35 V. As Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam os valores de capacitância, resistência em série equivalente e corrente de fuga apresentados pelos capacitores durante o teste.

**Tabela 4.10 - Valores de Capacitância (C), Resistência em série equivalente ( $R_{SE}$ ) e Corrente de fuga ( $I_f$ ) com o tempo de vida para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo BMI.BF<sub>4</sub> puro.**

Tempo (h)	C (μF)	$R_{SE}$ (Ω) 120 Hz	$I_f$ (mA) 60s/35V
0 h	340	0,18	0,49
Após 250 h	338	1,2	1,3
Após 500 h	100	51	2,4

**Tabela 4.11 - Valores de Capacitância (C), Resistência em série equivalente ( $R_{SE}$ ) e Corrente de fuga ( $I_f$ ) com o tempo de vida para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo 80% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG.**

Tempo (h)	C (μF)	$R_{SE}$ (Ω) 120 Hz	$I_f$ (mA) 60s/35V
0 h	350	0,44	0,20
Após 250 h	-	-	-
Após 500 h	-	-	-

**Tabela 4.12 - Valores de Capacitância ( $C$ ), Resistência em série equivalente ( $R_{SE}$ ) e Corrente de fuga ( $I_f$ ) com o tempo de teste de vida para o capacitor com eletrólito de impregnação contendo 50% (v/v) BMI.BF<sub>4</sub>/EG.**

Tempo (h)	$C$ ( $\mu\text{F}$ )	$R_{SE}$ ( $\Omega$ ) 120 Hz	$I_f$ (mA) 60s/35V
0 h	333	0,95	0,18
Após 250 h	-	-	-
Após 500 h	-	-	-

Somente com os capacitores contendo BMI.BF<sub>4</sub> puro foi possível realizar os testes até 500 h. Nestes, a capacitância diminuiu, após 250 horas, além do valor permitido de 30% do valor inicial. A resistência em série equivalente e a corrente de fuga aumentaram mais que duas vezes o seu valor inicial, como previsto pelas normas da empresa. Quando etilenoglicol é adicionado ao líquido iônico ocorre uma grande produção de vapor do eletrólito e de gases, o que leva ao rompimento da cápsula desses capacitores e à interrupção dos testes de vida.

***Conclusão Parcial:***

*Os testes de armazenamento e de vida impõem condições drásticas de temperatura e de tensão aos capacitores eletrolíticos e avaliam a estabilidade do dielétrico e do eletrólito, através da avaliação da capacitância, da corrente de fuga e da resistência em série equivalente. Os valores iniciais desses parâmetros estão de acordo com os esperados para os capacitores eletrolíticos do tipo 330  $\mu\text{F}/35$  V, mas não atendem as especificações com o tempo. O principal fator pode estar relacionado com a re-oxidação ineficiente das bordas da folha anódica e com a produção de H<sub>2</sub>, levando a um dielétrico com falhas e altas correntes de fuga. Os resultados indicam que as misturas de BMI.BF<sub>4</sub> e etilenoglicol podem ser usadas como eletrólito de impregnação, principalmente devido aos ótimos resultados de condutividade, mas em sua composição devem ser acrescentadas espécies químicas absorvedoras dos gases produzidos na re-oxidação, que é uma das etapas do processo de produção de capacitores, bem como espécies contendo oxigênio, para melhor reconstruir a camada de óxido.*

## 5 CONCLUSÃO

O uso de misturas etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub> como um eletrólito de impregnação não-aquoso em capacitores eletrolíticos de alumínio é proposto nesse estudo. A comparação do desempenho do alumínio, previamente anodizado, com um eletrólito aquoso tradicional mostra que, em presença do líquido iônico, a resistência da solução é menor e, portanto, a solução possui maior condutividade. Também mostra que a resistência à polarização é maior e a corrente passiva, que pode ser associada à corrente de fuga em capacitores, é menor, indicando que o filme de óxido dielétrico é mais estável, além de valores de capacitância mais uniformes. Esses fatores confirmam a estabilidade do óxido dielétrico em meio de líquido iônico. Os resultados mostram que uma pequena R<sub>S</sub>, como requerido para capacitores de baixa impedância do tipo *chip*, é obtida em soluções de etilenoglicol/BMI.BF<sub>4</sub> contendo apenas 10% em volume de líquido iônico, enquanto que em eletrólitos aquosos o mesmo resultado é alcançado com adição de 70 % em volume de água. Esses fatos demonstram que soluções contendo o líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> são candidatas promissoras como eletrólito de impregnação na fabricação de capacitores eletrolíticos de alumínio.

Os testes de imersão do alumínio anodizado ao longo do tempo nos eletrólitos propostos demonstram que:

1. A presença ou não de bórax e dihidrogenofosfato de sódio em meio de líquido iônico puro não influencia marcadamente o comportamento eletroquímico do alumínio anodizado. Em eletrólitos contendo etilenoglicol, os sais bórax e dihidrogenofosfato de sódio atuam como inibidores de corrosão e estabilizadores da camada de óxido.
2. A água absorvida pelo eletrólito altera as propriedades dielétricas do alumínio anodizado imerso em solução contendo BMI.BF<sub>4</sub> com bórax e dihidrogenofosfato de sódio, devido a sua provável interação com o filme de óxido, por penetração através dos poros e dissolução parcial. Quando etilenoglicol é misturado ao BMI.BF<sub>4</sub>, na ausência de bórax e dihidrogenofosfato de sódio, tanto a água como o etilenoglicol atuam como espécies agressivas à camada de óxido previamente formada.
3. O etilenoglicol possui propriedades agressivas, que modificam a camada de óxido dielétrico, podendo levar a sua dissolução e perda de suas propriedades dielétricas. Entretanto, os resultados atestam a estabilidade do óxido dielétrico em meio de BMI.BF<sub>4</sub> puro.

A aplicação dos eletrólitos à base de BMI.BF<sub>4</sub> em capacitores eletrolíticos de alumínio industrializados mostram que:

1. As medidas de condutividade estão de acordo com o esperado para o comportamento de uma solução eletrolítica de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio em função da temperatura, isto é, apresentam um comportamento do tipo Arrhenius. A condutividade da solução aumenta com a temperatura não somente pela diminuição da viscosidade, mas também pelo aumento do grau de dissociação do líquido iônico.
2. Os valores de tensão de chispamento obtidos estão de acordo com as especificações.
3. Nos testes de armazenamento e de vida, os valores iniciais desses parâmetros estão de acordo com os esperados para os capacitores eletrolíticos do tipo 330 µF/35 V, mas não atendem às especificações com o tempo. Esses resultados indicam que a composição do eletrólito deve ser ajustada de modo a garantir elevada estabilidade do dielétrico e possibilitar a re-oxidação do ânodo durante o processo de produção do capacitor, incluindo principalmente absorvedores de gases.

A solução eletrolítica contendo BMI.BF<sub>4</sub> e etilenoglicol é uma ótima alternativa na impregnação de capacitores de alumínio devido a sua alta condutividade na ausência de água. Este trabalho tem um caráter inovador porque propõe um novo conceito para eletrólito de impregnação de capacitores. O ótimo desempenho nas propriedades elétricas do dispositivo, como capacitância uniforme, baixa corrente de fuga, alta resistência paralela e alta condutividade que aumenta com a temperatura operacional é obtido em função da utilização do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>, que possui estabilidade química e térmica, baixa pressão de vapor, não é inflamável, não é corrosivo e, além disso, não apresenta toxidez.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kotz, R.; Carlen, M.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2483.
- [2] Ue, M.; *Curr. Top. Electrochem.* **2000**, *7*, 49.
- [3] Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; Zhang, L.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4889.
- [4] General Technical Information, Icotron Indústria de Componentes Elétricos Ltda **1997**.
- [5] Shan, A.; Scheurer, C.; Miller, L.; Muffoletto, B.; *US 6.219.222 B1* **2001**.
- [6] Kinard, J.T.; Mellody, B.J.; Wheeler, D.A.; *US 6.888.717 B2* **2005**.
- [7] Song, Y.; Zhu, X.; Wang, X.; Wang, M.; *J. Power Sources* **2006**, *157*, 610.
- [8] Lewandowski, A.; Swiderska, A.; *Appl. Phys. A.* **2006**, *82*, 579.
- [9] Xue, R.; Qian, Y.; Liu, K.; Jiang, X.; Zhu, J.; Zhang, J.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2779.
- [10] Deverajan, T.; Higashiya, S.; Dangler, C.; Rane-Fondacaro, M.; Snyder, J.; Haldar, P. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 680.
- [11] Handa, M.; Sugimoto, T.; Yamagata, M.; Kikuta, M.; Kono, M.; Ishikawa, M.; *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1585.
- [12] Yuyama, K.; Masuda, G.; Yoshida, H.; Sato, T.; *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1401.
- [13] Frackowiak, E.; Lota, G.; Pernak, J.; *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 164104.
- [14] Frackowiak, E.; *J. Brazilian Chem. Soc.*, **2006**, *17*, 1074.
- [15] Lewandowski, A.; Galinski, M.; *New carbon based materials for electrochemical energy storage systems*, **2006**, 73.
- [16] Oyama, M.; Hitachi, Japão. Patente 4.107.761 **1978**.
- [17] Greaves, T. L.; Drummond, C.J.; *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206.
- [18] Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I.; *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567.



- [19] Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; *Inorg. Chem.* **1981**, *21*, 1263.
- [20] Wilkes, J.W.; Zaworotko, M.J.; *Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- [21] Suarez, P.A.Z.; Einloft, S.; Dullius, J.E.L.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626.
- [22] Sato, T.; Masuda, G.; Takagi, K.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3603.
- [23] Yuyama, K.; Masuda, G.; Yoshida, H.; Sato, T.; *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1401.
- [24] Min, G.; Yim, T.; Lee, H.Y.; Hunh, D.H.; Lee, E.; Mun, J.; Oh, S.; Kim, Y.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 847.
- [25] Fernicola, A.; Scrosati, B.; Ohno, H.; *Ionics* **2006**, *12*, 95.
- [26] Consorti, C.S.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 830.
- [27] Fannin, A.A.; Floreani, D.A.; King, L.A.; Landers, J.S.; Piersma, B.J.; Daniel J.S.; Vaughn, R.L.; Wilkes, J.S.; Williams, J.L.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.
- [28] Dupont, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
- [29] Wu, J.; Stark, J.P.W.; *Meas. Sci. Technol.* **2006**, *17*, 781.
- [30] HandBook of Chemistry and Physics, 70ª Edição, CRCpress: Florida, 1989, p C-272.
- [31] Singh, T.; Kumar, A.; Kaur, M.; Kaur, G.; Kumar, H. *J. Chem. Thermodynamics*, **2009**, *41*, 717.
- [32] Wagner, M.; Stanga, O.; Schroer, W.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3943.
- [33] Cooper, E.R.; Andrews, C.D.; Wheatley, P.S.; Webb, P.B.; Wormald, P.; Morris, R.E. *Nature* **2004**, 430.
- [34] Suarez, P.A.Z.; Dullius, J.E.L.; Einloft, S.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- [35] de Souza, R.F.; Thiele, D.; Ribeiro, A.L.; *J. Catal.* **2006**, *241*, 232.
- [36] Mastragostino, M.; Balducci, A.; Bardi, U.; Caporali, S.; *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 566.

- [37]. Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Beninati, S.; Lazzari, M.; Soav, F.; *J. Power Sources* **2007**, *174*, 648.
- [38] Legeai, S.; Diliberto, S.; Stein, N.; Boulange, C.; Estager, J.; *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1661.
- [39] Caporali, S.; Fossati, A.; Lavacchi, A.; Bard, U.; *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 534.
- [40] Yang, W.; Cang, H.; Tang, Y.; Wang, J.; Shi, Y.; *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 537.
- [41] Armand, M.; Taramon, M.; *Nature* **2008**, 652.
- [42] Chengxin, P.; Li, Y. Baofeng, W.; Zhengxi, Z.; Nan, L.; *Chin. Sci. Bull.* **2006**, *51*, 2824.
- [43] Markevich, E.; Baranchugov, V.; Aurbach, D.; *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1331.
- [44] Sato, T.; Marukane, S.; Narutomi, T.; Akao, T., *J. Power Sources* **2007**, *164*, 390.
- [45] Stracke, M.P.; Migliorini, M.V.; Lissner, E.; Schrekker, H.S.; Dupont, J.; Gonçalves, R.S.; *Appl. Energy* **2009**, *86*, 1512.
- [46] Wei, D.; Ivaska, A.; *Analytica Chim. Acta* **2008**, *607*, 126.
- [47] de Souza, R.F.; Padilha, J.; Gonçalves, R.S.; Dupont, J.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 728.
- [48] de Souza, R.F.; Loget, G.; Padilha, J.C.; Martini, E.M.A.; de Souza, M.O.; *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1673.
- [49] de Souza, R.F.; Padilha, J.C.; Gonçalves, R.S.; Rault-Berthelot, J.; *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 211.
- [50] Balducci, A.; Bardi, U.; Caporali, S.; Mastragostino, M.; Soavi, F.; *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 566.
- [51] Zhu, Q.; Song, Y.; Zhu, X.; Wang, X.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *601*, 229.
- [52] Song, Y.; Zhu, X.; Wang, X.; Wang, M.; *J. Power Sources* **2006**, *157*, 610.
- [53] Moon, S.; Pyun, S.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3117.
- [54] Moon, S.M.; Pyun, S.I.; *Corros. Sci.* **1997**, *39*, 399.

- [55] Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1988.
- [56] Li, D.; Jiang, C.; Ren, X.; Long, M.; Jiang, J.; *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3228.
- [57] Alwitt, R.S.; Dyer, C.K.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 711.
- [58] de Miera, M.S.; Curioni, M.; Skeldon, P.; Thompson, G.E.; *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 3410.
- [59] Xue, R.; Qian, Y.; Liu, K.; Jiang, X.; Zhu, J.; Zhang, J.; *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 2779.
- [60] Torkar, M.; Godec, C.; Lamut, M.; *Eng. Fail. Anal.* **2009**, *16*, 909.
- [61] Koutsoukos, P.G.; Kioupis, N.; Kobotiatis, L.; *Corros. Sci.* **1997**, *53*, 562.
- [62] Oh, H.; Park, G.; Kim, J.; Jeong, Y.; Chi, C.; *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 331.
- [63] Asoh, H.; Uchibori, K.; Ono, S.; *Corros. Sci.* **2008**, *51*, 1469.
- [64] Polibroda, E.; Lupsan, A.; Preneanu, S.; Savos, M.; *Thin Solid Films* **1995**, *256*, 101.
- [65] Laiti, E.; Ohman, L.; Nordin, J.; Sjoberg, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *175*, 230.
- [66] Juttner, K.; Lorenz, W.J.; Paatsch, W.; *Corros. Sci.* **1989**, *29*, 279.
- [67] Shimizu, K.; Kobayashi, K.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1384.
- [68] Pourbaix, M.; *Atlas d'équilibres eletroquimiques* Paris, 1963, p 139.
- [69] Moon, S.; Pyun, S.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2445.
- [70] Metikos-Hukovic, M.; Babic, R.; Grubac, Z.; Brinic, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 772.
- [71] Metikos-Hukovic, M.; Babic, R.; Grubac, Z.; *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 35.
- [72] Morita, M.; Matsuda, Y.; *J. Power Sources* **1996**, *60*, 179.
- [73] Bermúdez, M.; Jiménez, A.; Martínez-Nicolás, G.; *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, *253*, 7295.
- [74] Pletcher, D.; Greef, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Robinson, J.; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1990.
- [75] Dupont, J.; Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R.F.; *Org. Syn.* **2004**, *10*, 184.

[76] Bard, A.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1980.

[77] *International Critical Tables of Numerical Data Physics Chemistry and Technology*; 1º Edição, McGraw-Hill Book Company: Londres, **1927**, 2, p 82

[78] MacDonald, D. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 3434.

[79] *International Critical Tables of Numerical Data Physics Chemistry and Technology*; 1º Edição, McGraw-Hill Book Company: Londres **1929**, 6, p 99

[80] Trombetta, F.; de Souza, M.O.; de Souza, R.F.; Martini, E.M.A; *J. Appl. Electrochem.* **2009**, 39, 2315.

[81] Garcia, B.; Armand, M.; *J. Power Sources* **2004**, 132, 206.

[82] Leys, J.; Wubbenhorst, M.; Menon, C. P.; Rajesh, R.; Thoen, J.; Glorieux, C.; Nockemann, P.; Thijs, B.; Binnemans, K.; Longuemart, S.; *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 064509.

[83] Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N. *Electroquímica moderna*, Reverté S. A.: Rio de Janeiro **1978**, 1, p 581.

[84] Leys, J.; Wubbenhorst, M.; Menon, C. P.; Rajesh, R.; Thoen, J.; Glorieux, C.; Nockemann, P.; Thijs, B.; Binnemans, K.; Longuemart, S.; *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 064509.

[85] Song, Y.; Liu, L.; Zhu, X.; Wang, X.; Jia, H.; Xiao X.; Yu, H.; Yang, X. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 516.

[86] Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N. *Electroquímica moderna*, Reverté S. A.: Rio de Janeiro **1978**, 1, p 439.