



XVIII SIBEE

XVIII SIBEE

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

28/Agosto a 01/Setembro de 2011

BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL

(Dall'Onder Grande Hotel)

**Anais do XVIII Simpósio
Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE

1ª edição

 EDITORA
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 : Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed. da Univates, 2011.
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes
Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000
E-mail editora@univates.br / <http://www.univates.br/editora>

As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão, adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

ELETRÓLITOS À BASE DE LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄ PARA APLICAÇÃO EM CAPACITORES ELETROQUÍMICOS DE NÍQUEL

Natália F. Panno¹, Fernanda Trombetta^{1*}, Emilse M. Agostini Martini¹, Michèle O. de Souza¹ e Roberto F. de Souza¹

¹ Instituto de Química, Departamento de Físico-química, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

fetrombetta@gmail.com

RESUMO: Capacitores eletroquímicos são dispositivos físicos que armazenam energia quando submetidos a uma tensão devido ao alinhamento de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito, originando a dupla camada elétrica. Tanto o material eletrodico quanto o eletrólito são os responsáveis pelo bom desempenho dos capacitores eletroquímicos. Este trabalho propõe o uso do níquel, resistente à corrosão, e misturas do líquido iônico BMI.BF₄ (tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio) e solventes de alta constante dielétrica, como etilenoglicol e γ -butirolactona, como componentes para a construção de capacitores eletroquímicos. As técnicas utilizadas consistiram em experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados viabilizam o uso destes eletrólitos para capacitores eletroquímicos de níquel devido à alta condutividade da solução, altos valores de capacitância e elevada resistência à transferência de carga.

Palavras-chave: Níquel; líquido iônico; capacitor eletroquímico; etilenoglicol; γ -butirolactona

INTRODUÇÃO

Capacitores são dispositivos que armazenam energia elétrica quando submetidos à aplicação de um potencial. O níquel é um metal que está presente na composição de diversas ligas de aço inoxidável porque é resistente à corrosão, além de ser estável em altas temperaturas, sendo muito utilizado em dispositivos eletroquímicos [1]. Em soluções aquosas, há inicialmente formação de Ni(OH)₂ sobre a superfície do níquel, que é gradualmente convertido em NiO ou NiOOH, dependendo do pH e do potencial aplicado [2]. A pesquisa de novos sistemas eletrolíticos para uso em capacitores, baterias e células combustíveis tem apontado os líquidos iônicos como um meio promissor [4-5]. Estes possuem propriedades atrativas como estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica, ampla janela eletroquímica e não corrosivo [6]. Os eletrólitos à base de soluções não aquosas contendo um solvente orgânico de elevada permissividade, como etilenoglicol e γ -butirolactona, são amplamente utilizados na composição do eletrólito para capacitores.

Nesse estudo é investigado o comportamento eletroquímico do níquel em misturas eletrolíticas consistindo de etilenoglicol ou γ -butirolactona e o líquido iônico tetrafluorborato 1-n-butil-3-metilimidazólio, com vistas ao seu emprego na construção de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica. As técnicas utilizadas são polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente o líquido iônico tetrafluorborato 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) foi sintetizado de acordo com a literatura [7] e armazenado sobre atmosfera de argônio. As soluções eletrolíticas foram preparadas com diferentes misturas de etilenoglicol (EG) ou de γ -butirolactona (GBL) com líquido iônico BMI.BF₄, em percentagens volumétricas que variaram de 100% BMI.BF₄ a 20% BMI.BF₄. Para os ensaios eletroquímicos, foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos, sendo uma rede de platina como contra eletrodo, um fio de platina como eletrodo de quase referência (EQR-Pt) e um disco de níquel puro (99,99%) com área de 0,2 cm² como eletrodo de trabalho. O níquel foi polido com lixas d'água 400, 600 e 1200, respectivamente. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas em potencial de circuito aberto, com amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz. Os ensaios voltamétricos foram realizados entre os potenciais de -2 V a +2 V (EQR-Pt) com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. Para as análises microscópicas das superfícies do eletrodo de níquel, foi utilizado o equipamento JEOL-JSM 6060 com tensão de aceleração de 20 kV e magnitude de 120.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1a e 1b mostram os diagramas Bode obtidos para o Ni em potencial de circuito aberto nas soluções de BMI.BF₄/EG e BMI.BF₄/GBL, respectivamente. O diagrama de Bode apresenta uma reta capacitiva com inclinação -1 em frequências baixa e intermediária e um patamar nas altas frequências, associado com a resistência da solução. Pode ser observado que quanto maior a quantidade de solvente orgânico, menor a impedância total do sistema, na mesma frequência. Os valores de impedância em γ -butirolactona são maiores do que em misturas contendo etilenoglicol, na mesma concentração.

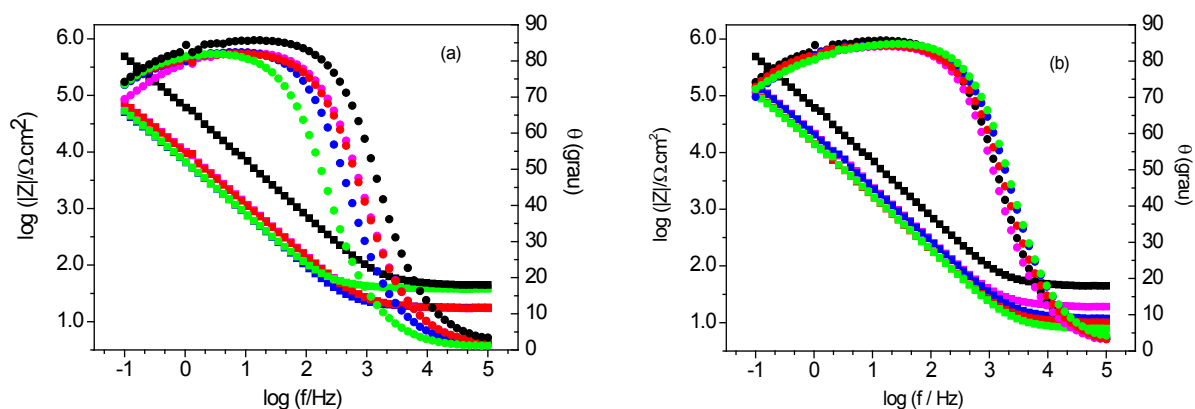


Figura 1: Diagrama de Bode (a) do níquel em BMI.BF₄/EG (a) e em BMI.BF₄/GBL (b): 20% (v/v) BMI.BF₄ (●); 40% (v/v) BMI.BF₄ (●); 60% (v/v) BMI.BF₄ (●); 80% (v/v) BMI.BF₄ (●); 100% (v) BMI.BF₄ (●). Em potencial de circuito aberto (EQR-Pt).

Através dos ensaios potenciodinâmicos é possível verificar uma região de potencial sem atividade eletroquímica nas soluções contendo BMI.BF₄/EG (Figura 2a), na qual está o potencial de circuito aberto, que variou de 0,200 V a 0,296 V, o que justifica o comportamento capacitivo dos diagramas de impedância. Com o aumento do teor de etilenoglicol há um aumento dos picos de corrente, tanto na zona catódica de início da varredura, quanto do par redox (Ni⁰/Ni(II)), tendo também um deslocamento dos potenciais dos picos do par redox para menores valores anódicos e catódicos. Os voltamogramas dos eletrólitos contendo γ -butirolactona, Figura 2b, apresentam uma corrente catódica no início da varredura, associada à produção de gás H₂. Quanto maior a quantidade de deste solvente, maior a corrente catódica, provavelmente porque mais dissociado está o líquido iônico, facilitando esta reação. O pico anódico, na varredura direta, e o catódico, na inversa, estão associados ao par redox Ni⁰/Ni(II). Estes picos aumentam de intensidade e se deslocam para potenciais mais positivos com o aumento da concentração de γ -butirolactona.

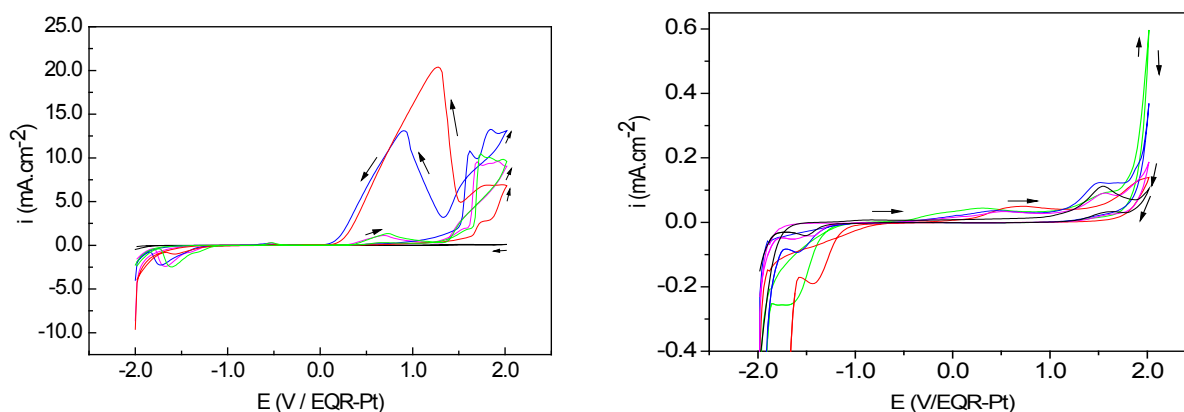


Figura 2: Voltamogramas cíclicos do níquel em BMI.BF₄/EG (a) e em BMI.BF₄/GBL (b): 20% (v/v) BMI.BF₄ (—); 40% (v/v) BMI.BF₄ (—); 60% (v/v) BMI.BF₄ (—); 80% (v/v) BMI.BF₄ (—); 100% (v) BMI.BF₄ (—). A velocidade de varredura é 10 mV.s⁻¹.

A Figura 3a apresenta os valores de capacitância para o Ni imerso em soluções de BMI.BF₄/EG e BMI.BF₄/BGL. Em ambos os sistemas eletrolíticos, a capacitância diminui com o aumento da concentração de líquido iônico, contudo os sistemas contendo EG apresentaram valores maiores, sendo estes compatíveis com as C_d de capacitores eletroquímicos, que variam 10 e 100 μ F.cm⁻² [1]. O aumento da resistência à transferência de carga (R_{TC}) na interface Ni/solução (Figura 3b) com a quantidade de BMI.BF₄ na solução, evidencia a estabilidade do Ni em meio do líquido iônico.

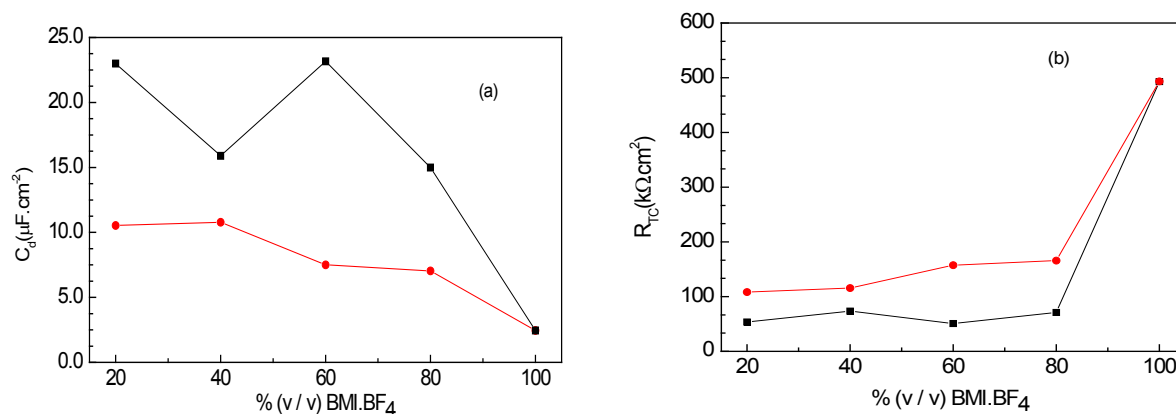


Figura 3: Capacitância (C_d) (a) e Resistência à transferência de carga (R_{TC}) (b) em função da porcentagem volumétrica de BMI.BF₄ para o eletrodo de níquel em etilenoglicol (■) ou em γ -butirolactona (●).

A comparação das microscopias de varredura eletrônica da superfície do níquel, sem imersão e após 5 dias de imersão em soluções 40% (v/v) BMI.BF₄/EG e 40% (v/v) BMI.BF₄/GBL é apresentada na Figura 4. Nenhum ataque de corrosão do níquel é observado no potencial de circuito aberto, tanto no meio contendo os eletrólitos pesquisados.

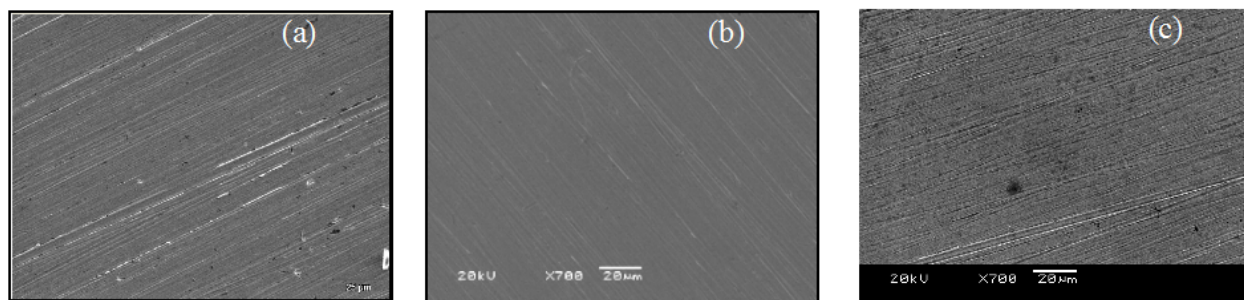


Figura 4: Microscopias do níquel sem imersão (a); depois de 5 dias imerso na solução de 40% (v/v) BMI.BF₄/EG (b) e em solução de 40% (v/v) BMI.BF₄/GBL (c).

CONCLUSÕES

Os resultados de voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura mostram que o Ni em meio de BMI.BF₄ puro ou misturado com etilenoglicol ou γ -butirolactona, apresenta uma região de potencial sem atividade eletroquímica e com superfície metálica descoberta. Nessa região de potencial, os altos valores de capacitância indicam que a interface Ni/eletrólito pode constituir um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica. Do mesmo modo, a baixa resistência ou alta condutividade das soluções, a alta resistência à transferência de carga e a superfície metálica sem corrosão confirmam a potencialidade do níquel em meio de BMI.BF₄/EG ou de BMI.BF₄/GBL, para a construção de um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica.

AGRADECIMENTOS: CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRONICA-UFRGS, PROGRAMA BIC-CNPQ PELA BOLSA.

REFERÊNCIAS

- [1] UE M., "Review of the electrolyte materials for electrochemical capacitor", *Curr. Top. Electrochem.* 7:49–74, 2000.
- [2] MARTINI E.M.A., AMARAL S.T., MULLER I.L. "Electrochemical behaviour of Invar in phosphate solutions at pH=6.0", *Corros. Sci.* 46(9):2097-2115, 2004
- [4] GALISKI M., LEWANDOWSKI A., STEPHNIAK I., "Ionic liquids as electrolytes" *Electrochim. Acta* 51:5567-5580, 2006.
- [5] de SOUZA R.F., PADILHA J.C., GONÇALVES R.S., DUPONT J. "Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells", *Electrochem. Commun.* 5: 728–731, 2003.
- [6] TROMBETTA F., de SOUZA R.F., MARTINI E.M.A. et al. "Stability of aluminium in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and ethylene glycol mixtures" *Corros. Sci.* 53:51-58, 2011.
- [7] DUPONT J., CONSORTI C.S., de SOUZA R.F., SUAREZ P.A.Z. "Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids", *Org. Syn.* 79:236-140, 2002.