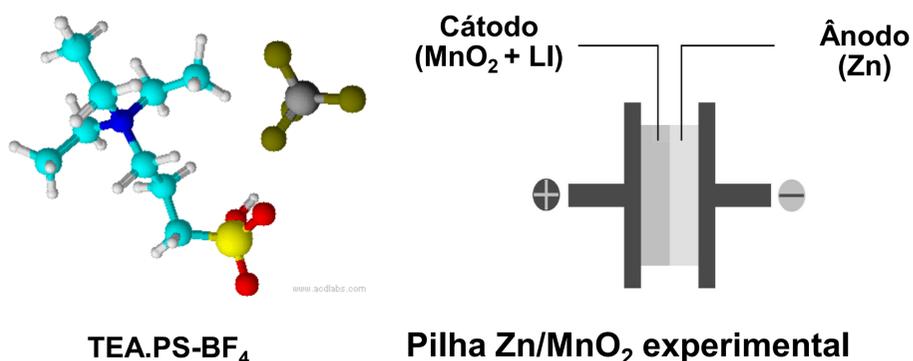


Introdução

Os líquidos iônicos (LIs) são substâncias compostas por cátions e ânions orgânicos ou inorgânicos que têm ponto de fusão abaixo de 100 °C, e são bons condutores iônicos, termicamente estáveis, possuem pressão de vapor negligenciável e são atóxicos. Por isso, são aplicados em eletrólitos de sistemas eletroquímicos como capacitores, baterias e pilhas. As pilhas de zinco-dióxido de manganês (Zn/MnO₂) são compostas por um ânodo de Zn, um eletrólito à base de íon amônio e um cátodo de MnO₂. O LI tetrafluoroborato de ácido trietilamônio-propano sulfônico (TEA-PS.BF₄) foi usado como eletrólito na eletrólise da água, promovendo um significativo aumento da produção de H₂. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da aplicação do TEA-PS.BF₄ como eletrólito em pilhas de Zn/MnO₂, e comparar esse sistema com aquele que contém somente água como eletrólito.



Metodologia

Tabela 1 – Composição das pilhas experimentais e ensaios realizados

Pilha	Composição (mol)			Ensaio Realizados			
	MnO ₂	H ₂ O	TEA-PS.BF ₄	OCP	VL	EIE	Descarga
PB1_15	15	1	-	X	-	-	-
PB1_1	1	1	-	X	X	X	-
PLI1_15	15	-	1	X	X	X	X
P1_20	20	-	1	X	X	X	-

Foram preparadas pilhas Zn/MnO₂ em que a composição do eletrólito variou: sistema MnO₂ e água (branco) e sistemas MnO₂ e TEA-PS-BF₄ em diferentes proporções. Os ensaios realizados estão descritos abaixo:

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

- AUTOLAB
- 1 MHz – 0,1 Hz
- E_{OCP} e E_{potência máxima}

Voltametria Linear (VL)

- AUTOLAB
- 0,01 V/s
- OCP até 0,1 V

Ensaio de Descarga

- AUTOLAB
- 0,32 mA/cm²

Medidas de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

- AUTOLAB
- Até estabilidade do potencial no tempo

Resultados

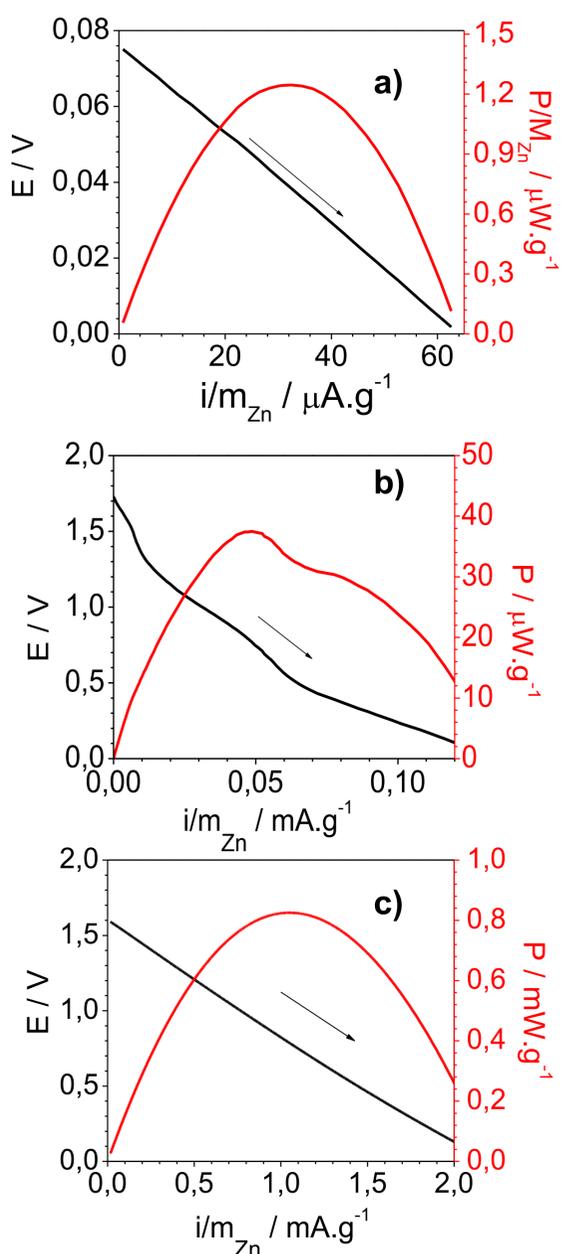


Figura 1 - VL das pilhas PB1_1 (a), PLI1_20 (b) e PLI1_15 (c)

No ensaio de VL (Fig. 1), a pilha PB1_1 atinge a potência máxima de 1,3 μW.g⁻¹, com OCP de 0,08V. A adição de LI eleva a potência e o OCP para:

- em PLI1_20: 38 μW.g⁻¹ e 1,7 V;
- em PLI1_15: 0,9 mW.g⁻¹ e 1,6 V.

Esses resultados mostram uma melhora na eficiência da descarga da pilha na presença do LI devido ao aumento da condutividade iônica. O Potencial de Circuito Aberto obtido em meio de LI é da mesma ordem de valor das pilhas comerciais (1,55 V).

Os resultados de EIE nos sistemas com LI mostram, nos diagramas de Nyquist, dois arcos capacitivos, representados pelo circuito R_s(R_pC_{dl})(R_mC_m). R_s é a resistência do eletrólito, R_p é a resistência à polarização, C_{dl} é a capacitância da dupla camada na interface eletrodo/eletrólito, e R_m e C_m estão relacionados com o transporte de massa.

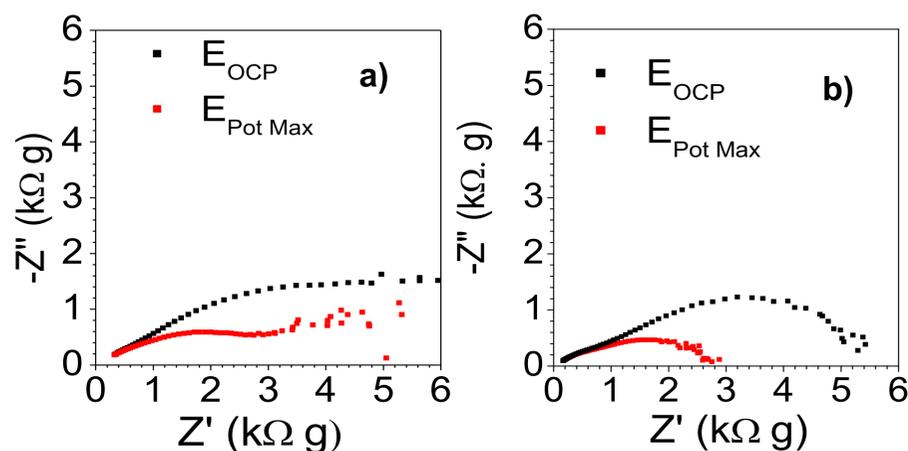


Figura 2 – Diagrama de Nyquist obtidos via EIE das pilhas PLI1_20 (a) e PLI1_15 (b)

Os arcos achatados indicam o caráter resistivo do meio. Os menores valores de resistência são observados para a pilha PLI1_15, tanto no OCP quanto no potencial de potência máxima. Para essa pilha, menores resistências são obtidas no potencial de potência máxima, indicando uma maior facilidade no processo de transferência de carga.

Conclusão

Os resultados de VL e EIE indicam que pilhas de Zn/MnO₂ com o LI TEA-PS.BF₄ como eletrólito são mais eficientes do que em meio aquoso, apresentando maior potência e OCP da mesma ordem de valor que pilhas comerciais, além de menores resistências, provavelmente devido ao aumento da condutividade iônica proporcionado pela presença do LI.