

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Natália Fanti Panno

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

Porto Alegre, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Natália Fanti Panno

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

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^a Dra. Emilse Maria Agostini Martini
Orientadora

M. Sc. Fernanda Trombetta
Co-orientadora

Porto Alegre, 2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, por todo o apoio, amor e incentivo incondicional.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas oportunidades oferecidas.

À minha orientadora Prof. Dra. Emilse Maria Agostini Martini por toda a dedicação, atenção e apoio para a realização deste trabalho.

À minha co-orientadora Fernanda Trombetta por todo o auxílio e empenho.

À Prof. Dra. Michèle Oberson de Souza pela presença e colaboração.

À banca examinadora pela participação neste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica e Catálise por todo o companheirismo, ajuda e amizade.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	CAPACITORES.....	4
2.1	Histórico	4
2.2	Tipos de Capacitores	6
2.3	Capacitores Eletroquímicos.....	8
2.3.1	Definição e Classificação	8
2.3.2	Mecanismo de armazenamento de energia.....	9
2.3.3	Modelos de Dupla Camada Elétrica	13
2.3.4	Adsorção Específica	22
2.3.5	Carga e Descarga do Capacitor	23
2.4	Materiais Eletródicos para Capacitores Eletroquímicos.....	30
3	LÍQUIDOS IÔNICOS	34
4	PROPOSTA TECNOLÓGICA	39
5	PATENTES	42
6	PARTE EXPERIMENTAL.....	48
6.1	Síntese do Líquido Iônico BMI.BF ₄	48
6.2	Preparação das Soluções.....	49
6.3	Célula Eletroquímica	49
6.4	Técnicas Experimentais	50
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
7.1	Etilenoglicol e BMI.BF ₄	51
7.2	γ -Butirolactona e BMI.BF ₄	58
7.3	Etilenoglicol versus γ -Butirolactona em misturas com BMI.BF ₄	64
8	CUSTOS E IMPACTO TECNOLÓGICO	75
9	CONCLUSÕES	76
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

Capacitores são dispositivos que armazenam energia elétrica quando submetidos à aplicação de um potencial. Um capacitor convencional é constituído por duas placas condutoras paralelas (eletrodos) separadas por um dielétrico de permissividade ϵ . Quando uma diferença de potencial é aplicada entre as placas, energia eletrostática é armazenada devido à polarização do dielétrico. Terminais elétricos são ligados às placas condutoras, permitindo sua conexão com outros componentes de um circuito elétrico [1].

Quando um capacitor é conectado a um circuito de corrente contínua, ocorre seu carregamento, fazendo com que sua tensão aumente de zero (descarregado) até igualar-se à tensão da fonte. A corrente no circuito sofre uma variação instantânea desde zero até um valor máximo (dependente da resistência) e decai a zero enquanto o capacitor carrega. Para a corrente fluir novamente, a chave do circuito deverá ser conectada para descarregar o capacitor, fazendo com que a tensão sobre ele seja zero [1].

A capacidade de armazenamento do capacitor é utilizada para bons efeitos em filtros. Em um retificador de meia onda, por exemplo, a tensão varia desde zero até um valor máximo, e cai completamente a zero durante um intervalo de tempo. Adicionando um capacitor ao circuito, em paralelo com a carga, as flutuações tanto de vales como de picos são amortecidas e a tensão de saída se aproxima de uma linha reta [1].

O capacitor é um componente usado em quase todo tipo de dispositivo eletrônico. A carga elétrica armazenada pode ser mantida durante certo período, mesmo que a alimentação elétrica seja cortada, funcionando como uma bateria. Capacitores são utilizados em automóveis, para dar a ignição dos motores elétricos, e nos sistemas de acionamento de air-bags. Na área médica, os capacitores são requeridos em desfibriladores cardiovasculares. São também usados em fontes de alimentação, placas-mãe, telefones celulares, televisores e em inúmeros outros componentes [2].

A pesquisa para a construção de capacitores cada vez menores, do tipo *chip*, mas que armazenam grandes quantidades de energia, busca testar diferentes materiais

eletródicos bem como eletrólitos de diversas composições. Pequenos capacitores para aplicações eletrônicas de baixa voltagem são utilizados comercialmente há muitos anos.

Os capacitores podem ser classificados como eletrolíticos ou eletroquímicos [3], de acordo com a sua fabricação. Capacitores eletrolíticos convencionais são constituídos por dois eletrodos condutores (ânodo e cátodo) separados por um dielétrico. A capacitância, definida como a quantidade de energia elétrica armazenada pelo capacitor, varia de 0,1 a 1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Estes capacitores apresentam alta capacitância por unidade de volume, mas possuem instabilidade com consequente perda gradual da capacitância, especialmente quando sujeitos ao aquecimento e à alta tensão.

Os capacitores eletroquímicos, também chamados de supercapacitores ou ultracapacitores, não possuem um dielétrico separando os eletrodos e constituem uma nova forma de estocagem de energia. Nesse caso, quando um eletrodo (condutor eletrônico) entra em contato com um eletrólito (condutor iônico), há um alinhamento de cargas elétricas de sinais opostos em ambos os lados da interface, gerando uma diferença de potencial eletroquímico entre as duas fases. Íons com carga positiva e negativa dentro do eletrólito acumulam-se na superfície do eletrodo sólido e são compensados pela carga na superfície do eletrodo, formando a dupla camada elétrica. A capacitância de um capacitor eletroquímico é de 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, cem a mil vezes maior do que a de um capacitor eletrolítico [4].

No entanto, para a construção de um capacitor de dupla camada, o material do eletrodo deve ser estável na solução eletrolítica, isto é, processos faradaicos como oxidação, corrosão e formação de filme de óxido são indesejados. Para isso, pesquisas buscam materiais eletródicos não corroentes, tais como o carbono ativado [2], que apresenta ampla aplicação em capacitores eletroquímicos devido ao seu baixo custo, alta área específica e alta estabilidade para aplicações tecnológicas.

Tanto os capacitores eletrolíticos como os eletroquímicos são impregnados com soluções eletrolíticas, constituídas por solventes aquosos ou não aquosos e sais dissolvidos para aumento da condutividade, além de inibidores de corrosão, estabilizadores do óxido dielétrico e absorvedores de gases. A escolha de um eletrólito adequado é o fator mais importante que determina o desempenho do capacitor. O eletrólito é considerado o

verdadeiro cátodo do capacitor, pois é na interface dielétrico/solução (capacitores eletrolíticos) ou na interface ânodo/solução (capacitores eletroquímicos) que ocorre a separação de cargas [4]. Eletrólitos aquosos são melhores para garantir a solubilidade de sais e boa condutividade devido à alta constante dielétrica da água. Entretanto, os baixos potenciais de decomposição por eletrólise, a baixa temperatura de ebulição e consequente alta pressão de vapor, bem como a possibilidade de deterioração do dielétrico ou da superfície metálica dos eletrodos, torna inconveniente o uso de altos teores de água na mistura eletrolítica. Uma forma de contornar esse problema é através da utilização de solventes orgânicos polares próticos ou apróticos, com alta constante dielétrica, como etilenoglicol, γ -butirolactona e acetonitrila, na formulação de eletrólitos de impregnação de capacitores [4]. A limitação no uso desses solventes está na sua baixa condutividade, não atendendo, muitas vezes, as especificações requeridas na construção de capacitores do tipo *chip* de baixa impedância. Portanto, a pesquisa contínua de novos sistemas eletrolíticos não aquosos consistindo de eletrólitos salinos de alta estabilidade térmica e alto ponto de ebulição é necessário.

Líquidos iônicos são sais fundidos à temperatura ambiente e consistem inteiramente em espécies iônicas. Atualmente, são sintetizados em grande diversidade de cátions e ânions e são utilizados como eletrólitos em diversas aplicações eletroquímicas, como solventes para eletrodeposição, baterias, células à combustível, entre outras [3]. Os líquidos iônicos apresentam muitas propriedades atrativas, como estabilidade térmica e química, não inflamabilidade, alta condutividade iônica, ampla janela eletroquímica e pressão de vapor desprezível. Também são considerados “solventes verdes” porque não apresentam toxidez. Essas propriedades únicas correspondem exatamente às propriedades requeridas para os componentes de eletrólitos de impregnação de capacitores, e é esperado que os líquidos iônicos se tornem candidatos promissores para esse uso.

2 CAPACITORES

2.1 Histórico

A partir de relatórios dos escritos perdidos de Tales de Mileto (cerca de 600 aC), é conhecido que os antigos gregos sabiam como gerar fagulhas esfregando bolas de âmbar em hastes. O atrito provoca a separação de carga em um material dielétrico, conhecido como efeito triboelétrico. No entanto, eles não sabiam que a densidade de carga pode ser aumentada colocando um isolante entre duas placas de metal. Essa foi a base para a construção do capacitor de Ewald Georg von Kleist da Pomerânia, em outubro de 1745 que consistia de um frasco de vidro revestido por dentro e por fora por um metal. O revestimento interno estava conectado a uma haste que atravessava a tampa e terminava em uma esfera de metal. A descoberta de Kleist se tornou amplamente conhecida, e um capacitor idêntico foi inventado de forma independente em 1746, com a famosa experiência da garrafa de Leyden. Nessa época, os interessados pelos fenômenos eletrostáticos faziam diversas experiências, tentando desvendar os segredos de uma ciência que não compreendiam [5].

Pieter van Musschenbroek (1692-1761), físico da Universidade de Leyden, na Holanda, foi quem construiu o primeiro capacitor de alta tensão. Tratava-se de uma simples garrafa de vidro parcialmente cheia de água ou outro líquido e um condutor central atravessando a rolha que fazia o contato com o líquido. A outra placa era provavelmente a mão de quem segurava. O invento recebeu melhoramentos, como revestimento metálico externo e enchimento metálico interno. Essa garrafa é conhecida até hoje como a garrafa de Leyden. No entanto, o experimento não era bem compreendido. Inicialmente, não se sabia quais as funções da água, do vidro e do experimentador que segurava a garrafa. Conforme as experiências seguiam, concluiu-se que a água podia ser substituída por outra substância condutora. Estima-se que foi o americano Benjamin Franklin (1706-1790) o primeiro a substituir a água por um metal [6].

O inglês John Bevis (1695-1771) substituiu a água por granalha de chumbo. Mais tarde o chumbo foi substituído por lâminas de ouro (pois o ouro não sofre alterações ao ar e é um bom condutor de eletricidade), e depois por folhas de cobre. Bevis também concluiu que a função do experimentador que segurava a garrafa era a de ligar a garrafa à

terra resolveu envolver externamente a garrafa por uma folha de estanho. Continuando as pesquisas, descobriu que a parte importante da garrafa é o vidro, pois é isolante e se encontra entre dois condutores, no interior e no exterior da garrafa, e não a sua forma. Por isso, colou duas folhas de estanho em ambos os lados de um quadrado de vidro. Criou desta forma um novo capacitor, sem o formato da garrafa e com uma forma mais próxima dos capacitores atuais. Para carregar o capacitor ligou uma das folhas de metal à terra e a outra a uma máquina eletrostática. Benjamin Franklin chamou de armaduras as duas peças metálicas, sendo que a peça ligada à máquina eletrostática chamava-se armadura coletora, e a ligada à terra, armadura condensadora. O meio entre as armaduras era um isolante chamado dielétrico. Além disso, ele alterou a estrutura da garrafa, criando o chamado quadrado de Franklin [7]. Benjamin Franklin provou que a carga era armazenada no vidro e não na água, como outros tinham assumido. Desta forma, o fenômeno de polarização de dielétricos havia sido explicado. Originalmente, as unidades de capacitância eram dadas em "jarras". Uma jarra é equivalente a aproximadamente 1 nF.

Em 1750, o professor alemão Franz Ulrich Theodor Aepinus fez experiências que levaram à construção de um capacitor com dielétrico de ar. A experiência consistia em duas placas metálicas separadas por uma pequena distância de ar. Para confirmar sua teoria que o ar poderia substituir o vidro como dielétrico, decidiu ligar uma placa à terra e a outra a uma máquina eletrostática e, ao tocar simultaneamente as duas armaduras, levou um choque [7].

Entre 1785-1789, o físico francês Charles Augustin de Coulomb (1736-1806) desenvolveu a lei que governa a interação eletrostática entre duas cargas pontuais, a Lei de Coulomb [6].

Anos mais tarde, o químico inglês Michael Faraday se tornou o pioneiro nas primeiras aplicações práticas para o capacitor na tentativa de armazenar elétrons em suas experiências. O progresso de Faraday com capacitores permitiu o oferecimento de energia elétrica a grandes distâncias. Como resultado das realizações de Faraday nos estudos da eletricidade, a unidade de medida para capacitores, ou capacitância, ficou conhecida como Farad [5].

Atualmente, os capacitores podem ser classificados em dois tipos, o capacitor eletrolítico e eletroquímico. O capacitor eletrolítico foi inventado em 1921 por Julius Edgar Lilienfeld. Ele foi o grande responsável pelo desenvolvimento de receptores de rádio, pois permitiu a filtragem da frequência de 50-60 hertz fornecida às residências. Isso não seria prático sem o pequeno volume e baixo custo de capacitores eletrolíticos [8].

Capacitores eletroquímicos são dispositivos que fornecem um sistema de carregamento e armazenamento de energia elétrica complementar ao de baterias. O primeiro capacitor eletroquímico foi divulgado em uma patente da empresa General Electric Co. em 1957, por Becker, mas era de natureza bruta e empregava carbono poroso. Mais tarde, o trabalho realizado por Sohio (1969) descrevia o chamado “capacitor electrocinético”, que utilizava carbono poroso em um eletrólito não-aquoso, e permitia ser carregado até aproximadamente 3 V. Em 1971, Trasatti e Buzzanca reconheceram que o comportamento de carregamento de um capacitor eletroquímico de filme de dióxido de rutênio era semelhante ao de capacitores convencionais. Entre 1975 e 1980, Brian E. Conway e seus colaboradores, através de um contrato com a Continental Group Inc., realizaram um extenso trabalho com o capacitor eletroquímico de óxido de rutênio, que apresentou um comportamento superficial de pseudocapacitância redox. Com o advento do circuito integrado, inventado em 1957, na Texas Instruments, um novo passo foi dado na fabricação de capacitores, agora não mais como componentes isolados, mas sim integrados em um circuito eletrônico [9].

Uma grande quantidade de pesquisa científica e tecnológica sobre o desenvolvimento de capacitores, tanto eletrolíticos como eletroquímicos, tem sido relatada na literatura científica desde 1990 [9], acompanhando o progresso na área eletrônica e na miniaturização de circuitos e equipamentos.

2.2 Tipos de Capacitores

Capacitores eletrolíticos são capacitores em que um ou ambos os eletrodos estão em contato com uma substância condutora não-metálica, o eletrólito. O material dielétrico de capacitores eletrolíticos é produzido a partir do processo de oxidação do eletrodo que será utilizado como ânodo, que deve ser feito de um material eletricamente condutor como

alumínio, nióbio, tântalo, titânio ou carbono, em uma solução eletrolítica que permite o crescimento de óxido do metal em sua superfície. A espessura, estrutura e composição da camada dielétrica determinam sua impermeabilidade elétrica. A aplicação de potencial para oxidação do ânodo deve ser superior à voltagem de ruptura do óxido para o fluxo de corrente ser significativo. Quando a corrente flui, a queda de potencial do dielétrico e a espessura do óxido aumentam.

A vantagem do uso de capacitores eletrolíticos é a alta capacitância por unidade de volume e o baixo custo. A alta capacitância é decorrente da constante dielétrica do óxido, da grande queda de potencial através do dielétrico e da rugosidade da superfície anódica coberta com óxido. Já as desvantagens são a não-idealidade, a perda de características provenientes das propriedades semicondutoras do óxido, o efeito de dupla camada do óxido, a resistência devido à alta resistividade do eletrólito, a diferente resposta de frequência devido à rugosidade da superfície do óxido e também a vida finita do capacitor devido à degradação do eletrólito ou do dielétrico [1].

Capacitores eletroquímicos constituem um tipo especial de capacitor baseado na carga e descarga da interface de materiais de alta área específica, tal como material de carbono poroso ou óxidos porosos. Diferentemente dos capacitores eletrolíticos, eles não possuem um dielétrico e a armazenagem da energia elétrica ocorre predominantemente em uma dupla camada (modelo de Helmholtz), formada na interface entre o metal e o eletrólito. Contribuições adicionais da pseudocapacitância podem ser observadas devido aos grupos funcionais presentes na superfície do eletrodo.

As principais vantagens dos capacitores eletroquímicos é que eles podem fornecer alta capacidade energética (60-120s), excelente reversibilidade (90-95% ou maior), e longo ciclo de vida ($>10^5$). Eles exibem uma capacitância 20-200 vezes maior (por unidade de volume ou massa) que capacitores eletrolíticos convencionais. Portanto, o número de aplicações de capacitores eletroquímicos é enorme, sendo usados, por exemplo, em veículos elétricos, dispositivos de comunicação digital, câmeras digitais, celulares, fontes de alimentação de computadores, e armazenamento de energia gerada por células solares [2].

Para melhorar o desempenho de capacitores eletroquímicos, especialmente a sua energia específica, mantendo sua alta potência específica, muitos pesquisadores têm focado suas pesquisas na melhoria das propriedades dos materiais dos eletrodos. Os principais fatores que determinam o desempenho de um capacitor eletroquímico são a área superficial e as propriedades do eletrólito, sendo as modificações das propriedades superficiais cruciais para atingir alta potência e alta densidade de energia.

Capacitores eletroquímicos não podem ser considerados como substitutos de baterias, mas sim como complementares a elas. Eles podem oferecer vantagens como o rápido carregamento e descarregamento de baterias de volume comparável, mas sua densidade de energia geralmente é menor, em um fator de 3 para 4. Sua elevada potência ou densidade de potência, no entanto, permite que eles sejam utilizados como complementares interessantes em sistemas híbridos com baterias [2].

2.3 Capacitores Eletroquímicos

2.3.1 Definição e Classificação

Capacitores eletroquímicos podem ser distinguidos por vários critérios, tais como o material do eletrodo utilizado, o eletrólito, ou o projeto da célula. Com relação ao material eletrodico, há três principais categorias [3]:

i) ***Capacitores redox de óxido de metal:*** compostos por materiais como óxido de rutênio, óxido de irídeo, óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de manganês, óxido de vanádio, possuem uma pseudocapacitância relacionada à transferência de carga decorrente de reações faradaicas reversíveis que ocorrem na superfície do eletrodo [2]. Essas reações incluem a oxidação do metal e a redução do óxido formado ou a oxidação e a redução do óxido metálico para diferentes números de oxidação do cátion metálico. Óxidos de metais de transição são considerados bons candidatos para a fabricação de capacitores eletroquímicos por sua alta capacitância específica acoplada a uma baixa resistência, resultando em alta potência específica, o que os tornam muito atraentes em aplicações comerciais [2].

ii) **Capacitores redox de polímeros condutores:** a pseudocapacitância de polímeros condutores surge devido aos rápidos e reversíveis processos de oxidação e redução relacionados com as cadeias π -conjugadas poliméricas [2]. Um típico voltamograma cíclico mostra que geralmente não aparece uma curva retangular, como esperado para um capacitor típico, mas sim exibe um pico de corrente nos respectivos potenciais redox do polímero. Esses capacitores apresentam alta densidade de energia e densidade de potência, mas a instabilidade durante a ciclagem pode constituir um problema [3].

iii) **Capacitores de dupla camada elétrica:** utilizam a capacitância decorrente da separação de carga na interface eletrodo/eletrólito. Esse arranjo de cargas na interface origina a dupla camada elétrica. Um eletrodo polarizável é aquele onde não ocorre transferência de carga quando seu potencial é variado. Portanto, todo aumento de potencial leva a um aumento de capacitância de dupla camada elétrica, e este conjunto constitui um exemplo de capacitor de dupla camada elétrica. Se a área eletródica é aumentada através de poros, grandes quantidades de carga podem ser armazenadas, e o capacitor de dupla camada elétrica constitui um supercapacitor [4].

2.3.2 Mecanismo de armazenamento de energia

As reações que ocorrem em uma interface eletrodo/eletrólito dependem da estrutura da região interfacial. Devido à crescente utilização de eletrodos semicondutores, existe grande interesse em entender o comportamento da região interfacial na fase sólida. Devido a razões históricas vinculadas ao desenvolvimento de modelos teóricos, a região interfacial referente à solução é conhecida como região da dupla camada elétrica, e a região interfacial no sólido é conhecida como região de carga espacial. Nos metais, essa região é muito estreita. A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático de uma interface eletrodo/solução eletrolítica.



Figura 1: Diagrama esquemático de uma região interfacial separando as fases.

Sempre que duas fases são colocadas em contato, ocorre um fluxo de cargas entre elas que gera uma diferença de potencial $\Delta\phi$, compensada pela diferença de potenciais químicos entre as fases, conforme a relação:

$$\Delta\mu_i + z_i F \Delta\phi = 0 \quad (\text{no equilíbrio}) \quad (1)$$

onde $\Delta\mu_i$ representa o potencial químico, z_i é a carga da espécie iônica i , F é o Faraday (96500 C) e $\Delta\phi$ representa a diferença de potencial através da dupla camada elétrica.

Define-se então:

$$\tilde{\mu}_i = \text{potencial eletroquímico da fase } i$$

onde:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = 0 \quad (2)$$

No equilíbrio:

$$\Delta\tilde{\mu}_i = \Delta\mu_i + z_i F \Delta\phi = 0 \quad (3)$$

Ou seja:

$$(\tilde{\mu}_i)_{\text{fase1}} = (\tilde{\mu}_i)_{\text{fase2}} \quad (4)$$

É praticamente impossível que o potencial eletroquímico de um elemento seja igual em duas fases antes que estas fases sejam colocadas em contato. Se o potencial eletroquímico não é igual, irá ocorrer um fluxo de corrente até que eles se igualem, sendo desenvolvida então uma diferença de potencial. A região interfacial da solução que compreende a dupla camada elétrica é a região onde o valor de potencial eletrostático ϕ difere do valor existente na solução. A designação “Dupla Camada Elétrica” reflete o primeiro modelo desenvolvido para descrever esta região. O conceito básico era o de um

ordenamento de cargas positivas ou negativas na superfície do eletrodo e um ordenamento de carga oposta e em igual quantidade na solução para neutralizar a carga do eletrodo. A função do eletrodo era somente fornecer elétrons ou removê-los da interface, sendo que a carga da interface depende do potencial aplicado.

A diferença de potencial que se estabelece através da dupla camada elétrica pode ser compreendida através de um exemplo simples: a interface eletrodo de mercúrio/solução eletrolítica. No momento da imersão, ocorre um alinhamento de cargas, com excesso de elétrons na superfície do mercúrio e um arranjo de cargas positivas na solução imediatamente adjacente à superfície metálica. O resto das cargas que existem um pouco afastadas desta interface é ignorado. A interface do sistema Hg/Solução pode ser representada pelas placas de um capacitor. Quando o sistema está em equilíbrio, existe um excesso de carga q^+ numa placa e um excesso de carga q^- na outra placa, onde:

$$|q^+| = |q^-| \quad (5)$$

A Capacitância relacionada à dupla camada elétrica é definida como:

$$C = \frac{q}{V} \quad (6)$$

onde C = capacitância

V = diferença de potencial através da dupla camada elétrica

A diferença de potencial que se estabelece é responsável por um campo elétrico muito forte, onde energia é armazenada. Existem dois tipos de contribuição para o potencial associado ao campo elétrico: devido à presença de íons na interface e devido às camadas de dipolos adsorvidas na superfície.

(i) Presença de íons na superfície: corresponde ao modelo mais simples constituído por excesso de elétrons no metal e excesso de íons positivos na solução. Considerando um perfeito dielétrico:

$$\Delta\phi = \frac{q\delta}{\epsilon_R\epsilon_0} \quad (7)$$

onde:

$\Delta\phi$ = diferença de potencial em um capacitor.

q = carga elétrica

δ = distância entre as cargas

ϵ_R = constante dielétrica entre as “placas”

ϵ_0 = constante dielétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)

(ii) Devido aos dipolos elétricos das moléculas de solvente: esses dipolos se orientam conforme o excesso de carga do metal. A extremidade negativa se orienta para a solução e a extremidade positiva para o metal. Há uma diferença de potencial entre as duas extremidades do dipolo. Então, uma camada de dipolos orientados tem uma diferença de potencial através de si que será acrescida à diferença de potencial anterior.

Através de um modelo eletrostático simples, pode-se mostrar que esta diferença de potencial gerada, chamada de diferença de potencial de adsorção, ΔI , é:

$$\Delta I = \frac{\mu(N \uparrow - N \downarrow)}{\epsilon_R \epsilon_0} \quad (8)$$

onde: $N \uparrow$ = número de moléculas de solvente com o pólo negativo apontando para a solução

$N \downarrow$ = número de moléculas de solvente com o pólo positivo apontando para o eletrodo

μ = momento de dipolo elétrico do solvente

Se existirem outras substâncias polares adsorvidas na superfície, elas contribuirão da mesma forma para a diferença de potencial.

A avaliação da capacitância da Dupla Camada Elétrica em diferentes potenciais aplicados pode ser realizada por vários métodos. Um dos métodos mais utilizados é a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, que é aplicável a qualquer tipo de eletrodo (sólido ou líquido). Outro método utiliza medidas de eletrocapilaridade, que foi desenvolvido para o eletrodo de mercúrio e é somente aplicável a eletrodos líquidos. Este método baseia-se na medida da Tensão Superficial. O princípio das medidas de eletrocapilaridade foi descrito há mais de um século por Lippmann e consiste em uma técnica de “ponto nulo” onde a força da gravidade contrabalança a tensão superficial [5].

2.3.3 Modelos de Dupla Camada Elétrica

Qualquer modelo de Dupla Camada Elétrica precisa explicar resultados experimentais. Até 1960, as medidas eram realizadas quase que exclusivamente em eletrodos de mercúrio e os modelos foram desenvolvidos para estes eletrodos. No entanto, o comportamento do mercúrio é frequentemente diferente do comportamento de eletrodos sólidos (monocristalinos ou policristalinos).

Os modelos são de natureza predominantemente eletrostática. Foi somente depois de realizar medidas com eletrodos sólidos que o conceito de energia associada com a distribuição eletrônica do eletrodo na região interfacial foi introduzido. Esta distribuição depende do material do eletrodo assim como da sua estrutura cristalina e face cristalográfica exposta. Por isso, é importante acompanhar a evolução histórica dos modelos.

1) Modelo de Helmholtz (1879)

O Modelo de Helmholtz foi o primeiro a ser proposto e considera a ordenação de cargas positivas e negativas de uma forma rígida (como placas de um capacitor) nos dois lados de uma interface, originando uma dupla camada compacta, cuja interação não se propaga para dentro da solução.

Esse modelo de interface é comparável a um clássico capacitor de duas placas paralelas, onde uma placa está na superfície de contato metal/solução e a outra placa é formada por íons de carga oposta na solução, rigidamente ligados no eletrodo. Desta forma, x_H é a distância entre essas duas placas, correspondendo ao raio iônico. Os íons alinhados ao metal, para efeito de cálculo, são tratados como cargas pontuais. Por analogia com um capacitor, a capacitância, C_{dH} , é:

$$C_{dH} = \frac{\epsilon_R \epsilon_O}{x_H} \quad (9)$$

onde: ϵ_R = permissividade relativa

ϵ_O = permissividade do vácuo

Valores típicos de ε_R são 6-7, o que conduz a um valor de $C_{d_H} = 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Este modelo prevê um decaimento linear do potencial eletrostático entre a superfície metálica e os íons adjacentes, assim como considera que C_{d_H} não varia com o potencial aplicado ao eletrodo. As principais críticas a esse modelo são: a) negligencia as interações que ocorrem entre o eletrodo e espécies em solução, além das espécies adsorvidas na primeira camada; b) não leva em conta qualquer dependência com relação à concentração do eletrólito; c) não leva em conta a adsorção específica de outras espécies junto ao metal e d) não considera a variação de C_{d_H} com o potencial [5].

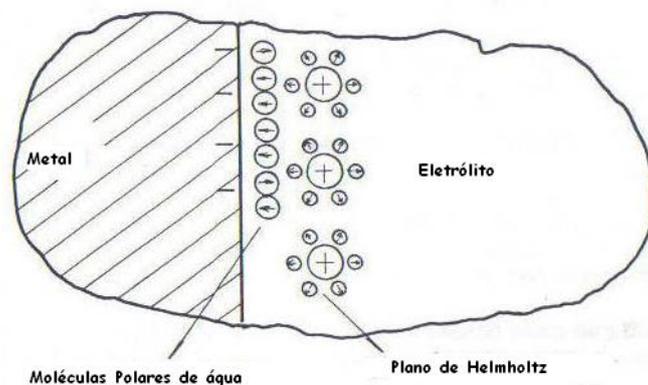


Figura 2 – Esquema da dupla camada proposto por Helmholtz [6].

2) Modelo de Gouy-Chapman (1910-1913)

Gouy e Chapman, independentemente, desenvolveram um modelo de Dupla Camada no qual consideraram que o potencial aplicado e a concentração do eletrólito influenciam no valor da capacitância da dupla camada. Assim, a dupla camada não será compacta como no modelo de Helmholtz, mas terá uma espessura variável, sendo os íons livres para se movimentarem. Este modelo é chamado Modelo da Dupla Camada Difusa, pois assume que não há adsorção específica.

O potencial através da dupla camada difusa decai através da interface eletrodo/solução, e é uma função do potencial aplicado, como mostra a Figura 3.

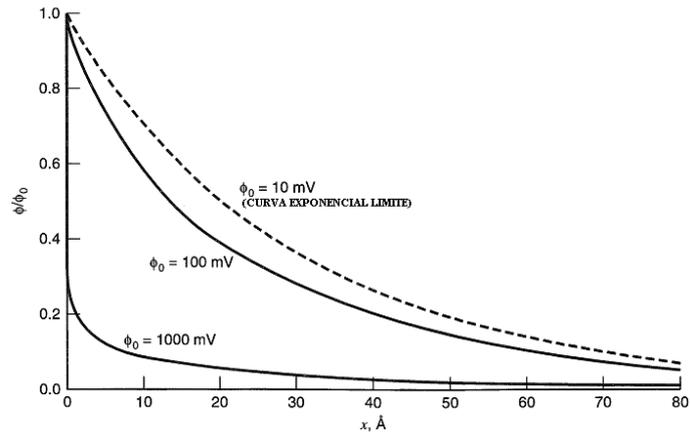


Figura 3 - Perfis de potencial através da camada difusa do modelo de Gouy-Chapman, calculado para uma solução aquosa 10^{-2}M de um eletrólito 1:1 a 25°C .

Nesse modelo, a distribuição de espécies carregadas com a distância do eletrodo obedece a lei de Boltzmann

$$n_i = n_i^0 \exp \frac{[-z_i e \phi_\Delta]}{k_B T} \quad (10)$$

onde: $\phi_\Delta = \phi - \phi_s$

n_i^0 : concentração dos íons i no seio da solução

Após um tratamento matemático adequado para este modelo se obtêm:

$$x_{DL} = \left(\frac{\varepsilon_R \varepsilon_0 k_B T}{2 n_i^0 z^2 e^2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

onde: x_{DL} = espessura característica da camada difusa

ε_R = permissividade relativa do solvente

k_B : constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$

T : temperatura absoluta

A 298K , considerando a água como solvente, que tem $\varepsilon_R = 78$, a espessura característica da camada difusa é $x_{DL} = 3,04 \times 10^{-8} \text{ Z}^{-1} \text{ c}^{-1/2} \text{ cm}$.

Observa-se que: a) a queda de potencial com a distância é maior (mais rápida) para maiores concentrações; b) x_{DL} é proporcional a $T^{1/2}$, o que reflete na energia térmica dos íons; c) Para $C_\infty = 1 \text{ mol/L}$ e $z = 1$ tem-se que $x_{DL} = 0,3 \text{ nm}$.

O valor de C_d é facilmente obtido para este modelo. A densidade de carga para a camada difusa, σ_μ , é:

$$\sigma_\mu = \varepsilon_R \varepsilon_O \left(\frac{\partial \phi_\Delta}{\partial x} \right)_{x=0} = (8RT \varepsilon_R \varepsilon_O n_i^0)^{1/2} \sinh \left(\frac{ze\phi_{\Delta,0}}{zR_B T} \right) \quad (12)$$

onde: $\phi_{\Delta,0} = \phi_\Delta$ quando $x = 0$

Diferenciando a expressão:

$$C_{d_{GC}} = \frac{\partial \sigma_\mu}{\partial \phi_{\Delta,0}} = \left(\frac{2z^2 e^2 \varepsilon_R \varepsilon_O n_i^0}{R_B T} \right)^{1/2} \cosh \left(\frac{ze\phi_{\Delta,0}}{zR_B T} \right) \quad (13)$$

O termo cosh mostra que, para esse modelo, a capacitância varia com o potencial aplicado ao sistema eletroquímico. O valor mínimo de capacitância com o potencial aplicado é identificado como o potencial de carga zero, E_Z , que corresponde ao potencial onde ocorre o descarregamento da dupla camada elétrica. O valor da capacitância, nesse potencial, não é zero devido à presença de íons especificamente adsorvidos na superfície eletroquímica, no lado da solução.

Para soluções diluídas a 298K, se tem:

$$C_{d_{GC}} = 228zC_\infty^{1/2} \cosh(19,5z\phi_{\Delta,0}) \mu F / \text{cm}^2 \quad (14)$$

Esse modelo é melhor do que o modelo anterior ao simular curvas de C_d x E , mas somente em potenciais próximos de E_Z . Na realidade, para potenciais muito diferentes de E_Z , o valor de C_d , em uma primeira aproximação, é independente do potencial. Esse modelo, portanto, não pode ser visto como uma teoria completa, e a principal discrepância é o fato da capacitância calculada para a dupla camada variar bruscamente com o potencial e de forma errada. No entanto, não é possível descartar estes modelos, pois podem ser

aplicados para os íons que não estão alinhados na superfície metálica. Para o tratamento da parte difusa ou inteiramente eletrostática da Dupla Camada Elétrica, este modelo é adequado [5].

3) Modelo de Stern (1924)

Stern combinou o Modelo de Helmholtz para valores de potenciais muito diferentes de E_Z , com o Modelo de Gouy-Chapmann, para valores de potencial próximos de E_Z , considerando que a dupla camada é formada por uma camada compacta de íons adsorvidos (próximos ao eletrodo), seguida por uma camada difusa que se estende para dentro do seio da solução.

A explicação física para as medidas experimentais é:

- Para potenciais muito diferentes de E_Z , o eletrodo exerce uma forte atração sobre os íons mais próximos e rigidamente ligados a superfície do eletrodo. Toda a queda de potencial é restrita a uma distância que corresponde a primeira camada de íons (camada compacta).
- Para potenciais próximos de E_Z , existe uma distribuição difusa de íons (camada difusa).

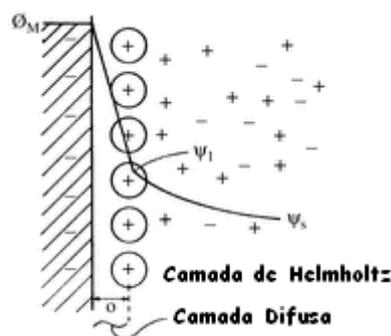


Figura 4 – Modelo de Stern [7].

A Figura 4 apresenta uma representação do Modelo de Stern.

A Figura 5 mostra o circuito equivalente representativo do Modelo de Stern para a Dupla Camada Elétrica, considerando a dupla camada compacta (de Helmholtz) e a dupla

camada difusa (de Gouy-Chapman) como dois capacitores em série. A Figura 6 também mostra a queda de potencial elétrico através das duas camadas, indicando que a capacitância da dupla camada é constante na camada interna de Helmholtz, e varia na camada difusa. Essa variação depende da concentração do eletrólito, isto é, da força iônica da solução.

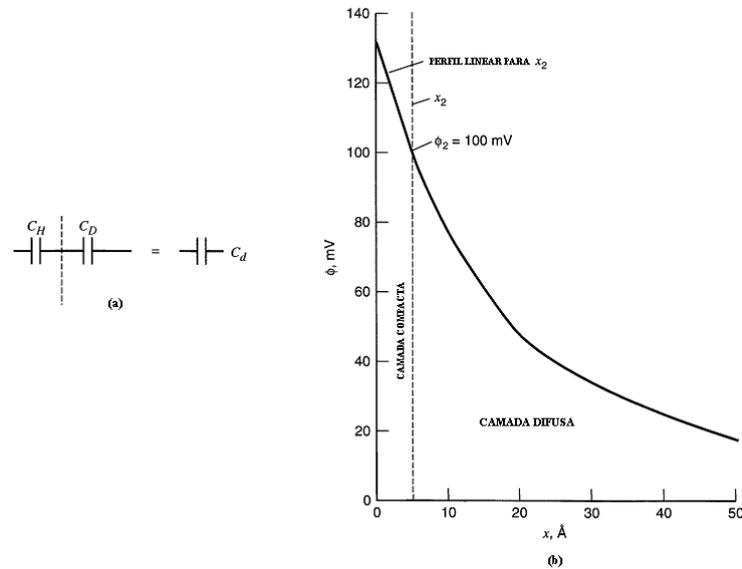


Figura 5 - (a) Representação da capacitância diferencial em Gouy-Chapman-Stern (GCS) como o modelo em série da camada de Helmholtz e da capacitância em camada difusa. (b) Perfil de potencial através do lado da solução da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de GCS. Calculada para 10^{-2} M, de eletrólito 1:1 em água, a 25°C .

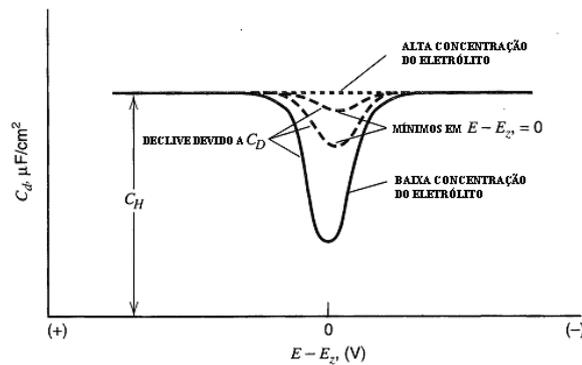


Figura 6 - Comportamento da C_d de acordo com a teoria GCS para diferentes concentrações de eletrólito.

Em termos matemáticos, o modelo é equivalente a dois capacitores em série com:

Capacitância C_H : representa a camada compacta rígida

Capacitância C_{GC} : representa a camada difusa

Capacitância C_d : representa a capacitância total da dupla camada

Para uma combinação em série, a menor capacitância determinará o comportamento observado:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} = \frac{x_H}{\varepsilon_R \varepsilon_0} + \frac{1}{(2\varepsilon_R \varepsilon_0 z^2 e^2 n_i^0 / R_B T)^{1/2} \cosh(ze\phi_{\Delta,0} / 2K_B T)} \quad (16)$$

Conforme mostra a Figura 6, que representa a variação da capacitância total de dupla camada com o potencial aplicado, existem dois casos extremos:

- Próximo de E_Z : $C_H \gg C_{GC}$, sendo assim $C_d \approx C_{GC}$
- Longe de E_Z : $C_H \ll C_{GC}$, sendo assim $C_d \approx C_H$

Como no modelo de Gouy-Chapmann, quanto mais concentrado o eletrólito, menor a importância da espessura da camada difusa e mais rápida a queda de potencial. Na distância x_H existe uma transição da camada compacta para a camada difusa e a separação (plano de separação) entre as duas zonas é denominada Plano Externo de Helmholtz (OPH). A origem do Plano Interno de Helmholtz (IPH) será discutida mais adiante.

Comparando os valores de C_d x E para os três modelos, pode-se concluir que este terceiro modelo é melhor que os dois anteriores. No entanto, como já foi dito, o mercúrio, sendo um metal líquido, é um caso especial. Resultados com outros eletrólitos e com metais sólidos (eletrodos sólidos) mostram um comportamento mais complexo [5].

4) Modelo de Grahame (1947)

Apesar do fato de Stern já ter distinguido os íons adsorvidos sobre o eletrodo, para os íons constituintes da camada difusa foi Grahame que desenvolveu um modelo

constituído por três regiões. A diferença entre este modelo e o modelo de Stern é que neste considera-se a existência de adsorção específica.

Um íon especificamente adsorvido perde as moléculas de solvente que o solvataram, aproximando-se assim muito mais da superfície do eletrodo. Apesar disso, íons especificamente adsorvidos podem ter a mesma carga do eletrodo, ou uma carga oposta. Em qualquer caso, a ligação é muito forte. O Plano Interno de Helmholtz (IPH) passa pelo centro desses íons, enquanto que o Plano Externo de Helmholtz (OPH) passa pelo centro dos íons solvatados e não especificamente adsorvidos. A região difusa está além do OPH, como mostra a Figura 7 [5].

Em ambos os modelos, Stern e Grahame, o potencial varia linearmente com a distância até o OPH e depois varia exponencialmente na camada difusa.

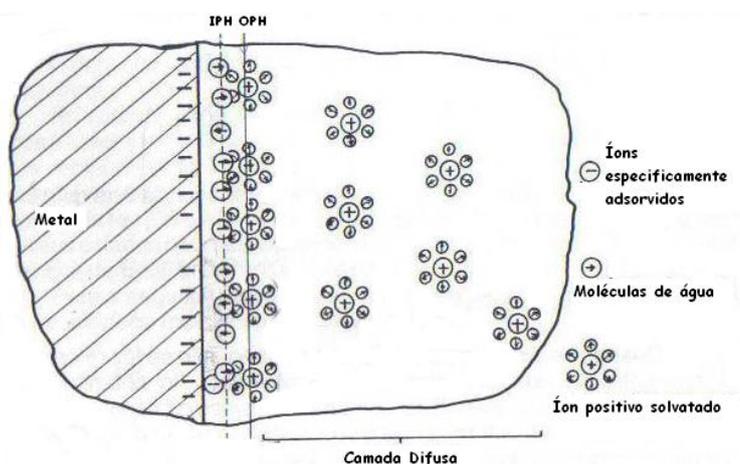


Figura7 – Representação esquemática da estrutura da dupla camada [6].

5) Modelo de Bockris, Deranatham e Müller (1963)

Recentemente os modelos de dupla camada têm levado em conta a natureza física da região interfacial. Em solventes dipolares deve existir uma interação entre o eletrodo e os dipolos. A importância desta interação é reforçada pelo fato de que a concentração de solvente é sempre muito maior que a de soluto.

Bockris, Deranatham e Müller reconheceram esta situação e propuseram em seu modelo a predominância de moléculas de solvente próximas da interface. As moléculas de solvente são orientadas de acordo com a carga do eletrodo, onde formam uma camada junto com os íons especificamente adsorvidos. Visualizando o eletrodo como um íon gigante, as moléculas de solvente formam a sua primeira camada de hidratação.

De acordo com esse modelo, o Plano Interno de Helmholtz é um plano que passa através do centro desses dipolos e dos íons especificamente adsorvidos. De maneira similar, o Plano Externo de Helmholtz se relaciona aos íons solvatados adsorvidos, que podem ser identificados como a segunda camada de solvatação deste íon gigante.

Além dessas duas camadas, tem-se a camada difusa. Pode ser observado que o perfil real da variação do potencial eletrostático com a distância é o mesmo, em termos qualitativos, que o perfil do modelo de Grahame.

Esses autores também definem um plano “*shear*”, que não necessariamente coincide com o OPH e que é extremamente importante em efeitos eletrocinéticos. Este plano limita a zona onde os íons estão rigidamente ligados ao eletrodo devido a sua carga. Após esse plano, essa atração que segura rigidamente os íons cessa. O potencial desse plano é o potencial zeta (ζ) [5].

6) Modelos Químicos

O conceito de estrutura da dupla camada está longe de ser bem estabelecido e bem avaliado. Os modelos anteriores enfatizam a interação eletrostática. Já os modelos químicos consideram a distribuição eletrônica no eletrodo. Após vários experimentos com eletrodos sólidos de diferente natureza verificou-se, por exemplo, uma diferença de comportamento entre metais sp e metais de transição.

Esses modelos foram aperfeiçoados e propõem que a região interfacial do metal até o IPH pode ser considerado como um capacitor molecular eletrônico, o que explica muitos resultados experimentais com sucesso [5].

2.3.4 Adsorção Específica

Adsorção específica é a adsorção de íons sobre a superfície metálica do eletrodo após perder parcialmente ou totalmente a sua solvatação. Esses íons podem ter a mesma carga ou carga oposta a do eletrodo. As ligações formadas com o eletrodo desta maneira são mais fortes que as ligações dos íons solvatados.

A idéia da existência da adsorção específica surgiu como uma explicação para o fato das curvas de eletrocapilaridade dos eletrodos de mercúrio ser diferentes para diferentes eletrólitos na mesma concentração. Por exemplo, para haletos de sódio e potássio em água, a diferença surge em potenciais positivos em relação a E_z , o que sugere uma interação com os ânions. Como o efeito é maior com a diminuição do raio aniônico surge a idéia de adsorção específica com perda parcial ou total da hidratação.

Em solução aquosa, a adsorção específica somente ocorre próximo do E_z . Em potenciais longe do E_z , as moléculas de água são tão fortemente atraídas que é difícil deslocá-las.

Experimentalmente, observa-se que adsorção específica ocorre mais com os ânions do que com os cátions. Isto está de acordo com os modelos químicos da região interfacial. De acordo com o modelo dos elétrons livres, o retículo metálico pode ser considerado um retículo de cátions em um mar de elétrons movendo-se livremente, o que justifica uma expectativa de maior atração por ânions.

O grau de cobertura superficial para íons especificamente adsorvidos pode ser descrito por isotermas de adsorção de monocamadas. Geralmente são considerados três tipos: a) Isoterma de Langmuir: assume que não há interação entre as espécies adsorvidas e que eventualmente a saturação da superfície pode ocorrer. b) Isoterma de Temkin: considera que a energia de adsorção é função do grau de cobertura e leva em conta a energia de interação entre as espécies adsorvidas. c) Isoterma de Franklin: considera interação atrativa e repulsiva. As duas primeiras isotermas são casos particulares dessa isoterma.

A adsorção de espécies eletroativas (reagente ou produto) pode causar mudança no comportamento do eletrodo. A adsorção de espécies não eletroativas pode inibir as reações de transferência de carga sobre o eletrodo. Os efeitos da adsorção específica dependem do material do eletrodo e da composição da solução [5].

2.3.5 Carga e Descarga do Capacitor

Um capacitor básico de placas planas e paralelas e seu símbolo demonstrativo em diagramas de circuitos eletrônicos são mostrados na Figura 8, representado por duas placas paralelas e condutoras separadas por um material dielétrico de espessura uniforme.

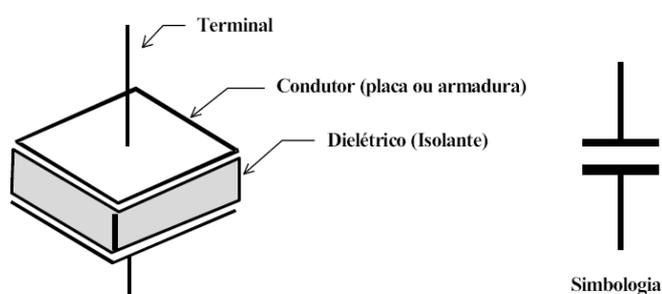


Figura 8 – Capacitor de placas paralelas e seu respectivo símbolo.

Para este sistema, o carregamento do capacitor é ilustrado na Figura 9, onde o pólo positivo da fonte atrai os elétrons de uma placa deixando-a mais positiva. Então esta placa atrai os elétrons do pólo negativo da fonte para a outra placa, deixando-a mais negativa. Os eletrodos adquirem cargas através da repulsão eletrostática. Desta forma ocorre um fluxo de elétrons no circuito, apesar de não haver passagem de cargas elétricas pelo dielétrico.

Estando as duas placas carregadas com sinais opostos, surge um campo elétrico uniforme, orientado da placa positiva para a placa negativa. A diferença de potencial gerada então entre as placas estabelece uma tensão elétrica. Desta forma dá-se o armazenamento de energia no campo elétrico do capacitor. Esse processo segue até que o capacitor esteja carregado, e neste instante, o fluxo de elétrons se interrompe [8].

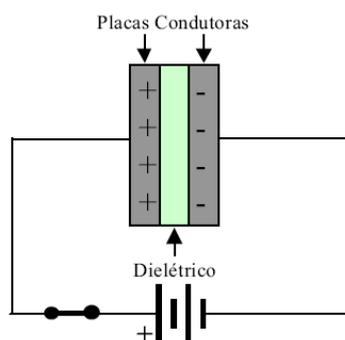


Figura 9 – Carregamento de um capacitor.

O capacitor de capacitância C inicialmente descarregado é carregado quando a chave é ligada. Neste instante, há um máximo de repulsão eletrostática (fluxo de elétrons) e, portanto, a corrente é máxima enquanto a tensão sobre o capacitor é nula. Isto completa um circuito RC em série, formado por um capacitor, uma fonte ideal de força eletromotriz ε e uma resistência R , conforme mostrado na Figura 10.

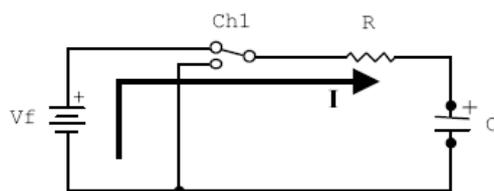


Figura 10 – Circuito RC em corrente contínua.

No momento em que o circuito é completado, cargas começam a se mover no circuito, e acumulam uma carga q cada vez maior nas placas do capacitor, estabelecendo uma diferença de potencial $V_C (=q/C)$ entre as placas do capacitor. Quando esta diferença de potencial é igual à diferença de potencial entre os terminais da fonte (que é igual à força eletromotriz ε), a corrente deixa de circular. De acordo com a Equação ($q=CV$), a carga de equilíbrio (carga final) do capacitor é igual a $C\varepsilon$.

A corrente no circuito sofre uma variação instantânea de zero até um valor máximo (dependente da resistência do circuito) e decai a zero, enquanto o capacitor carrega. Caso o resistor tenha baixa resistência, a corrente fluirá facilmente e o capacitor será carregado rapidamente. No entanto, se o resistor tiver alto valor, o processo de carga segue uma curva diferente e levará mais tempo para carregar.

Em relação ao tamanho do capacitor, se a capacitância for muito alta, o capacitor precisará de mais energia, e a corrente que flui, de mais tempo para carregá-lo. As Equações relativas à carga do capacitor são:

$$V_C = V_F \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (17)$$

$$V_R = V_F \cdot \left(e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (18)$$

$$I = \frac{V_F}{R} \cdot e^{-\frac{t}{RC}} \quad (19)$$

onde V_F é a diferença de potencial na fonte, V_C é a diferença de potencial nos terminais do capacitor e V_R é a diferença de potencial através do resistor.

A Figura 11 apresenta três curvas de carga, todas atingindo o mesmo ponto final através de diferentes caminhos. A tensão no capacitor aumenta de zero (totalmente descarregado) até um valor máximo (totalmente carregado), que é igual à tensão na fonte. Durante o carregamento, a curva de carga dependerá dos valores de resistência do circuito e do tamanho do capacitor (curvas 1, 2 e 3 da Fig. 11). A Figura 12 mostra o comportamento da corrente durante o carregamento do capacitor.

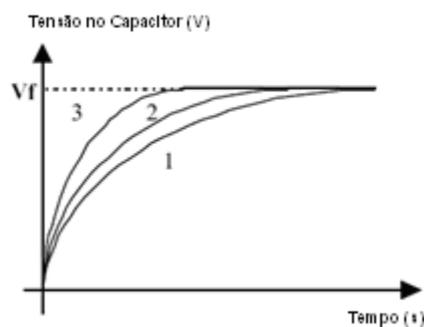


Figura 11 – Tensão sobre um capacitor em um circuito RC – carga.

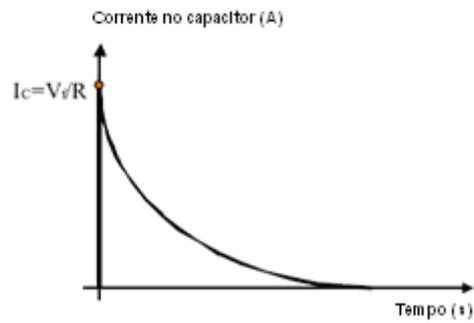


Figura 12 – Corrente sobre um capacitor em um circuito RC – carga.

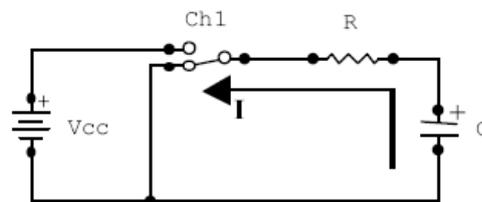


Figura 13 – Circuito de descarga de um capacitor.

Quando o capacitor está totalmente carregado, ou seja, com um potencial V_0 igual a força eletromotriz ε da fonte, e a chave for conectada para descarregar o capacitor, em um novo instante $t=0$ a corrente poderá fluir novamente (Figura 13). Os elétrons da placa negativa são atraídos pelas cargas positivas da outra placa gerando uma corrente elétrica proveniente da tensão do capacitor. A energia armazenada no capacitor flui como corrente através do resistor até que a tensão sobre o capacitor atinja o valor zero, como mostram as Figuras 14 e 15. O capacitor pode, então, ser comparado com uma fonte (bateria), embora os princípios operacionais sejam muito diferentes.

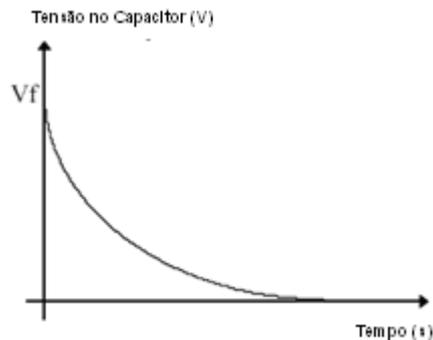


Figura 14 – Comportamento da tensão na carga de um capacitor.

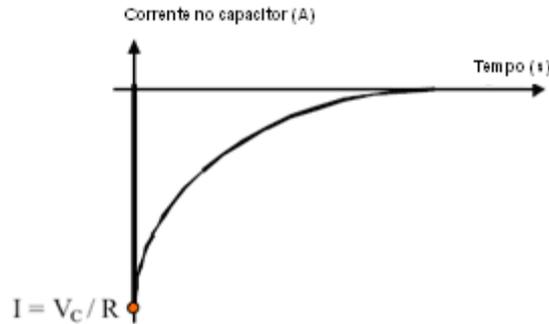


Figura 15 – Comportamento da corrente na carga de um capacitor.

Durante a descarga, a corrente do circuito varia instantaneamente desde zero até um valor máximo (dependente da resistência do circuito) mas em sentido contrário, pois o capacitor está se comportando como uma fonte de tensão (fornecendo corrente). À medida que a tensão cai a zero, a corrente acompanha a mesma tendência. As Equações relativas à descarga de um capacitor são:

$$V_C = V_R = V_F \cdot \left(e^{-\frac{t}{RC}} \right) \tag{20}$$

$$i = \frac{V_F}{R} \cdot \left(e^{-\frac{t}{RC}} \right) \tag{21}$$

A Figura 16 mostra um circuito formado por um capacitor C e um gerador de corrente alternada. A diferença entre os terminais do capacitor é dada por:

$$v_C = V_C \text{sen} \omega_d t \tag{22}$$

Onde v_C é a amplitude da tensão alternada no capacitor, C é a capacitância, i_C é a corrente para carregamento do capacitor e ε é a tensão da fonte.

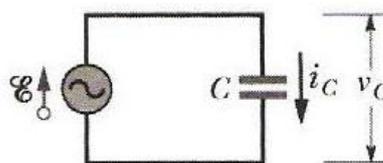


Figura 16 – Circuito capacitivo.

Inicialmente, para padronizar a notação, define-se uma grandeza X_C , conhecida como reatância capacitiva de um capacitor, através da relação:

$$X_C = \frac{1}{\omega_d C} \quad (23)$$

A corrente capacitiva i_C é definida como:

$$i_C = \left(\frac{V_C}{X_C} \right) \text{sen}(\omega_d t + 90^\circ) \quad (24)$$

A corrente i_C no capacitor também pode ser calculada como:

$$i_C = I_C \text{sen}(\omega_d t - \phi) \quad (25)$$

Onde I_C é a amplitude de i_C . Comparando as Equações vemos que para uma carga capacitiva pura, a constante de fase ϕ da corrente é -90° . Vemos também que a amplitude da tensão e a amplitude da corrente estão relacionadas com a Equação:

$$V_C = I_C X_C \quad (26)$$

Apesar de estas Equações terem sido demonstradas para o circuito da Figura 17, ela se aplica a qualquer capacitância em qualquer circuito.

De acordo com as Equações (24) e (25), as grandezas v_C e i_C estão defasadas de 90° , com i_C adiantada em relação a v_C , ou seja, a medida de i_C e de v_C no circuito em função do tempo mostra que i_C atinge o valor máximo um quarto de ciclo antes de v_C (Figura 17).

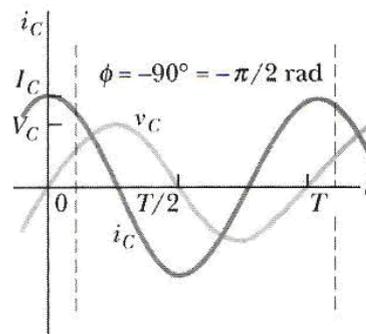


Figura 17 – A diferença de potencial em um capacitor está atrasada 90° em relação à corrente.

A representação de fasores i_C e v_C está ilustrada na Figura 18, mostrando que o fasor I_C está à frente do fasor V_C , e o ângulo entre eles é de 90° .

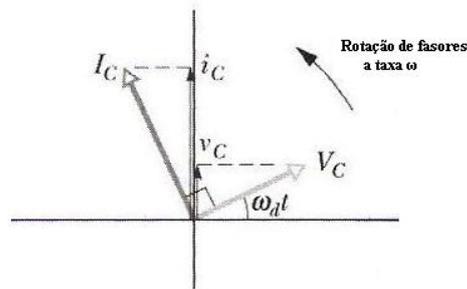


Figura 18 – A diferença de potencial em um capacitor está atrasada 90° em relação à corrente.

A associação em série de capacitores diminui a capacitância total pois aumenta o espaçamento entre as placas (Figura 19). Neste sistema as placas se carregam em efeito cascata e todos os capacitores adquirem a mesma carga. Logo, a capacitância equivalente de n capacitores em série é dada pelo inverso da soma dos inversos das capacitâncias dos n capacitores, de acordo com a Equação (27).

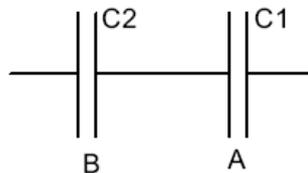


Figura 19 – Representação de dois capacitores em série.

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots + \frac{1}{C_n} \quad (27)$$

A associação de capacitores em paralelo aumenta a capacitância total pois há uma maior área de placas recebendo carga. Neste sistema todos os capacitores estão sujeitos a mesma tensão, no entanto, cada capacitor se carrega independentemente e a quantidade de carga armazenada aumenta (Figura 20). Assim, a capacitância equivalente de n capacitores em paralelo é dada pela soma das capacitâncias dos n capacitores (Equação 28).

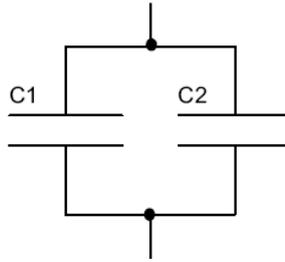


Figura 20 – Representação de dois capacitores em paralelo

$$C_{eq} = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n \quad (28)$$

2.4 Materiais Eletródicos para Capacitores Eletroquímicos

Capacitores eletroquímicos são distinguidos principalmente pelo material eletródico utilizado. O carbono, em suas diversas modificações, é o material mais utilizado para a construção dos eletrodos. As razões para seu uso são muitas, tais como seu baixo custo, alta área superficial, grande disponibilidade, não-toxicidade, alta estabilidade química e por ser o eletrodo estabelecido para produção tecnológica. Eletrodos de carbono possuem uma área específica de aproximadamente 2500 m²/g em pó, tecido, feltro ou fibras [3].

O processo de carga e descarga de eletrodos de carbono é predominantemente capacitivo na dupla camada eletroquímica. Capacitores eletroquímicos de carbono se aproximam de capacitores eletroquímicos de dupla camada. No entanto, ainda existem contribuições de grupos funcionais que geralmente estão presentes na superfície do carbono ativado e que podem ser carregados ou descarregados, originando uma pseudocapacitância.

Em relação ao mecanismo de armazenamento de energia em capacitores eletroquímicos de dupla camada, a área superficial de materiais à base de carbono desempenha um papel importante. Estudos mostram que quanto maior a área específica superficial de eletrodos de carbono, maior a capacitância específica. No entanto, o problema relacionado com isso é que nem toda a área superficial do carbono é eletroquimicamente acessível quando em contato com o eletrólito, ou seja, a capacidade

gravimétrica de vários materiais de carbono não aumenta linearmente com a área superficial.

Pesquisas indicam que o material eletródico mais utilizado é o carbono ativado, cuja capacitância específica pode variar de 100-220 F/g, dependendo de como ele é processado e do eletrólito utilizado [2].

Neste trabalho o material eletródico escolhido para constituir um capacitor eletroquímico foi o níquel. O níquel é um metal que está presente na composição de diversas ligas de aço inoxidável porque é resistente à corrosão pelo ar, pela água e em meios agressivos, além de ser estável em altas temperaturas. Devido a essas propriedades, o níquel é utilizado como revestimento protetor, depositado eletroliticamente, sendo metalurgicamente compatível com uma grande variedade de elementos [9].

Eletrodos de níquel são materiais importantes para tecnologia eletroquímica e dispositivos de conversão de energia. Em meio aquoso, eletrodos de níquel são normalmente cobertos por uma camada eletroquimicamente ativa de Ni(OH)_2 , embora em solução ácida possa ocorrer a corrosão e passivação do níquel. O estudo da interação do níquel com substâncias inibidoras de corrosão oferece a possibilidade de modificar as características da superfície do níquel e de torná-lo mais resistente a meios agressivos. Pesquisas mostram que a presença de CO em soluções aquosas inibe a corrosão do níquel ao longo de certa janela de potencial. A inibição da eletrodissolução do Ni é explicada pela adsorção de CO na superfície ativa do Ni [10].

O níquel ocorre na natureza em combinação com arsênico, antimônio, e enxofre, por exemplo, como *millerite* (NiS), como um minério de níquel vermelho (NiAs), e em depósitos constituídos principalmente de NiSb , NiAs_2 , NiAsS , ou NiSbS . A tendência do níquel na tabela periódica é o decréscimo da estabilidade com o aumento do estado de oxidação, de modo que somente o Ni^{II} ocorre normalmente, embora alguns compostos contenham formalmente Ni^{III} e Ni^{IV} . A relativa simplicidade da química do níquel em relação aos números de oxidação é contrariada pela complicação quanto aos números de coordenação e a geometria [11].

O metal finamente dividido reage com o ar e pode ser pirofórico. O níquel pulverulento absorve grandes quantidades de hidrogênio e é utilizado sob formas especiais, como o níquel de Raney, em reduções catalíticas. Em contato com o ar, o níquel é recoberto rapidamente por uma fina camada passiva de óxido de níquel e hidróxido de níquel [11].

Equilíbrios químicos e eletroquímicos são mostrados no diagrama de Pourbaix, que é um diagrama potencial-pH, como mostrado na Figura 22. O diagrama é um mapa do espaço termodinâmico multidimensional e prevê área de imunidade (sem corrosão), passividade (um produto da reação é formado) e corrosão (um produto de reação dissolvido é formado). O diagrama de Pourbaix para o níquel foi estudado por muitos autores [9].

No estado de oxidação +2, duas formas de Ni(OH)_2 podem existir em soluções aquosas, a fase hidratada $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e não-hidratada $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que é um hidróxido estável. A composição real do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pode ser representada como $\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde $0,5 < x < 0,7$. O diagrama para o níquel é utilizado para o estudo do comportamento de corrosão de muitas ligas resistentes.

Um exemplo de diagramas de Pourbaix para o níquel na temperatura de 25 °C é mostrado na Figura 21. O níquel é um metal relativamente nobre, tendo parte de sua área de imunidade (sem atividade eletroquímica) em comum com a área de estabilidade em água. Isso significa que o níquel não se reduz em água nessa área. O níquel é, dessa forma, um metal mais nobre que o ferro ou cromo. Contudo, a resistência à corrosão do níquel é fortemente dependente do pH e de agentes oxidantes. Soluções neutras a fortemente alcalinas, livres de agentes oxidantes, não devem corroer o níquel. No entanto, o níquel sofre corrosão em soluções ácidas a neutras pela predominância de íons Ni^{+2} e NiOH^+ em temperaturas elevadas. No diagrama, o níquel mostra fraca passivação em meios fortemente alcalinos devido à formação da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ a temperatura de aproximadamente 200 °C, e acima desta temperatura é mais estável do que o hidróxido. A temperatura experimental de transição foi relatada em $T > 272$ °C. Soluções alcalinas corroem o níquel para formação de Ni(OH)_3^- e Ni(OH)_4^{-2} . No entanto, eles não aparecem

do diagrama devido a limitada faixa de pH. Em altos potenciais, Ni^{+2} , $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{NiO}$ e Ni(OH)^{3-} são oxidados para as fases beta e gama [9].

Materiais a base de níquel, como o hidróxido de níquel e o óxido de níquel, tem sido intensamente investigados para a construção de bateria recarregáveis e supercapacitores, devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade e estabilidade eletroquímica. O óxido de níquel é considerado um bom material eletrodico para supercapacitores em eletrólitos alcalinos, em virtude da sua síntese simplificada e alta capacitância específica. Contudo, ele apresenta uma pequena janela operacional de potencial ($\sim 0,5$ V). A capacitância específica do eletrodo de óxido de níquel varia de 50 a 350 F/g (para eletrodo unitário) dependendo do método de síntese, sendo este valor diferente do valor teórico encontrado, 2584 F/g em 0,5 V [12].

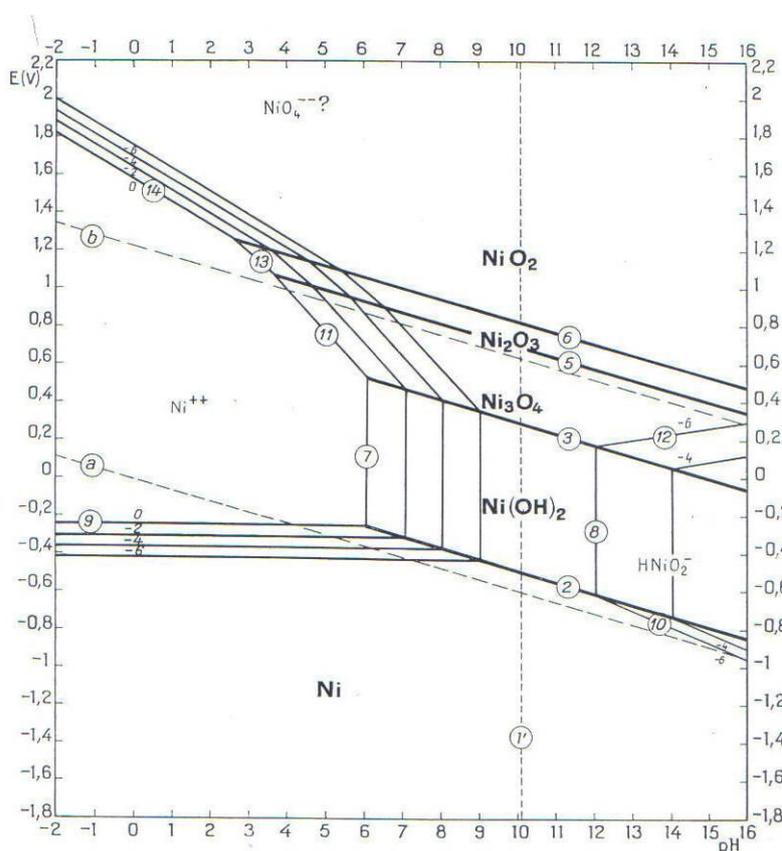


Figura 21 - Diagrama de Pourbaix para o Níquel [13].

3 LÍQUIDOS IÔNICOS

Eletrólitos podem ser líquidos ou sólidos, sendo que eletrólitos líquidos são classificados em aquosos e não-aquosos, de acordo com o tipo de solvente, e eletrólitos sólidos são classificados em orgânicos e inorgânicos, de acordo com sua composição química.

Eletrólitos sólidos constituídos por um polímero orgânico e um sal de lítio apresentam destaque para aplicação em baterias de lítio. As vantagens do uso desses eletrólitos são: não há problema de vazamento de líquidos, são pouco inflamáveis, permite a fabricação de filmes finos. As desvantagens são: baixa utilização da área superficial de eletrodos, baixa condutividade eletrolítica de eletrólitos sólidos orgânicos e baixa voltagem de decomposição de eletrólitos sólidos inorgânicos [4].

Eletrólitos líquidos aquosos podem ser ácidos, básicos ou neutros. As principais vantagens do uso desses eletrólitos são: a alta condutividade eletrolítica, não há necessidade de isolamento atmosférico, baixo impacto ambiental e baixo custo. As principais desvantagens são: baixa voltagem de decomposição (teoricamente a voltagem de decomposição da água é 1,23V), estreita faixa de temperatura operacional, propriedades corrosivas que limitam a seleção de materiais eletródicos [4].

Eletrólitos não-aquosos utilizados em dispositivos de armazenamento de energia podem apresentar um melhor desempenho, quando comparados a sistemas aquosos. Por exemplo, eletrólitos não-aquosos podem permitir um ótimo armazenamento de energia para capacitores eletroquímicos. Para capacitores eletrolíticos, podem garantir vida longa, uma maior faixa de temperatura operacional, segurança e estabilidade térmica. Soluções não-aquosas concentradas compostas de um metal alcalino ou sal de ânion quaternário de ácidos fortes e um solvente orgânico aprótico são preferencialmente usadas. Elas são usualmente chamadas de eletrólitos líquidos orgânicos. As principais vantagens desses eletrólitos são: alta voltagem de decomposição, ampla faixa de temperatura operacional e propriedades não-corrosivas, que permitem a utilização de componentes de baixo custo como material eletródico. As principais desvantagens são: baixa condutividade eletrolítica, necessidade de isolamento atmosférico, alto impacto ambiental e alto custo [4].

É muito comum o uso de sais como componentes de eletrólitos não-aquosos, como os sais de amônio quaternários. No entanto, esses eletrólitos contendo sais apresentam desvantagens como baixa condutividade relativa e solubilidade indesejável [14].

Um capacitor de dupla camada requer a utilização de solventes com ampla janela eletroquímica. Solventes dipolares apróticos não apresentam tendência na participação de transferência de prótons, sendo, portanto, os mais utilizados nesse tipo de capacitor. Alguns solventes mais comuns incluem: carbonato, lactona, nitrila, amida, nitroalcano, sulfona, sulfóxido e fosfato, além de solventes incomuns tais como dinitrila e éter-nitrila. Solventes orgânicos com alta permissividade relativa e baixa viscosidade são os mais indicados para utilização em capacitores. O peso molecular do solvente pode atuar como um bom parâmetro para estimar a condutividade eletrolítica em sistemas de sal de amônio/solvente dipolar aprótico. Por exemplo, solventes com estrutura e peso molecular semelhantes apresentam condutividade similar [4].

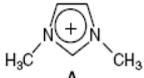
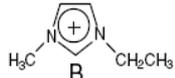
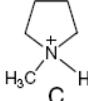
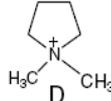
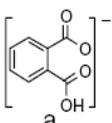
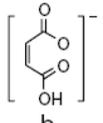
Dentre os eletrólitos não-aquosos estão os líquidos iônicos (LI), que são sais fundidos à temperatura ambiente, formados inteiramente por espécies iônicas e que encontram grande uso como eletrólito para aplicações eletroquímicas, como baterias e solventes para eletrodeposição. Os líquidos iônicos possuem várias propriedades atrativas, como estabilidade química e térmica, não inflamabilidade, alta condutividade iônica, pressão de vapor desprezível e grande janela eletroquímica [15]. Essas propriedades correspondem ao requerido para a construção de capacitores eletroquímicos. Por isso, LIs são candidatos promissores para constituir a solução eletrolítica de impregnação de capacitores miniaturizados, tipo *chip*.

Os LI são líquidos à temperatura ambiente devido à fraca interação interiônica, resultando em uma baixa energia de retículo cristalino e baixa temperatura de fusão. Os LIs mais populares são baseados em diversos sais com um cátion orgânico, que pode derivar de alquilamônio, alquilimidazólio, alquilpiridínio, alquilpirrolidina, alquilpiperidínio, alquifosfonio e alquilsulfonio, e com alguns ânions, orgânicos ou inorgânicos, como BF_4^- , PF_6^- , CH_3BF_3^- , $\text{C}(\text{CN})_2^-$, SCN^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3SO_3^- , que de diferentes formas afetam o limite da janela anódica, o ponto de fusão e a condutividade dos líquidos iônicos [16]. Recentemente, o interesse em LIs aumentou para a aplicação como eletrólito de supercapacitores de dupla camada de carbono ativado e em sistemas

eletrônicos baseados em polímeros condutores, tais como supercapacitores poliméricos [15].

Exemplos de estruturas e abreviações de LIs são dados na Tabela 1.

Tabela 1 – Estrutura e Abreviação de LIs [14].

ILs	Cation	Anion	Structure	
Hidrogeno ftalato de 1,3-dimetilimidazólio (DMI Im ⁺ F)	A	a		
Hidrogeno maleato de 1,3-dimetilimidazólio (DMI Im ⁺ M)	A	b		
Hidrogeno ftalato de 1-metil-3-etilimidazólio (EMI Im ⁺ F)	B	a		
Hidrogeno maleato de 1-metil-3-etilimidazólio (EMI Im ⁺ M)	B	b		
Hidrogeno ftalato de N-metilpirrolidíneo (M Pr ⁺ P)	C	a		
Hidrogeno maleato de N-metilpirrolidíneo (M Pr ⁺ M)	C	b		
Hidrogeno ftalato de N,N'-dimetilpirrolidíneo (DM Pr ⁺ P)	D	a		
Hidrogeno maleato de N,N'-dimetilpirrolidíneo (DM Pr ⁺ M)	D	b		

A condutividade de LI's frequentemente apresenta o comportamento clássico linear de Arrhenius em altas temperaturas [14]. A condutividade é influenciada fortemente pela concentração molar (ou seja, número de íons transportados). A dependência da condutividade com a temperatura é mostrada na Figura 22, onde foram comparados quatro LI's, comprovando a alta condutividade do ânion BF₄⁻.

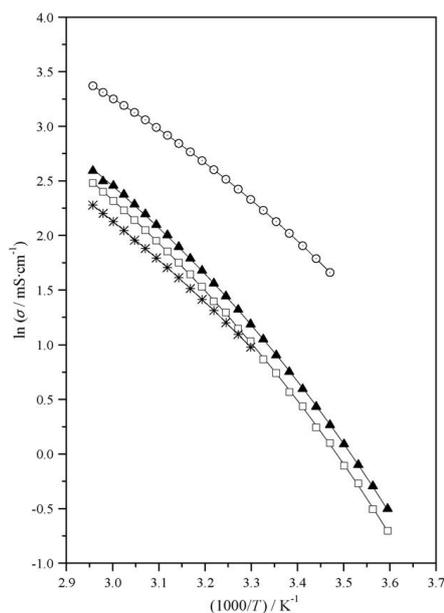


Figura 22 – Logaritmo da condutividade σ em função do inverso da temperatura absoluta T dos LI's: (▲) [bpy][BF₄], (*) [bpy][CF₃SO₃], (□) [b3mpy][BF₄], (○) [b3mpy][N(CN)₂]. [17]

O LI utilizado neste projeto foi o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄). Líquidos Iônicos baseados em imidazólio apresentam baixa pressão de vapor, alta condutividade (apesar da alta viscosidade) e uma ampla janela eletroquímica. Assim, podem ser misturados com numerosos solventes orgânicos, resultando em uma baixa viscosidade e reforçando a condutividade iônica [18]. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades físicas do BMI.BF₄.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do BMI.BF₄ [19].

mp (°C)	η_{30} (P)	ρ_{30} (g mL ⁻¹)	K_{60} (S cm ⁻¹)10 ⁻²	EW (V)
-74	2.33	1.15	0.864	6.1

onde mp é o ponto de fusão; η_{30} é a viscosidade do BMI.BF₄ a 30°C; ρ_{30} é a densidade à 30°C; K_{60} é a condutividade elétrica à 60°C; EW é a janela eletroquímica.

O BMI.BF₄ apresenta diversas aplicações, tais como: solvente verde para a síntese orgânica, produção de hidrogênio em células a combustível [20], tecnologias de extração [21], eletroquímica [22], catálise organometálica bifásica [23], e como fase estacionária para cromatografia gasosa [24].

A síntese do líquido iônico BMI.BF₄ foi feita no Laboratório de Eletroquímica e Catálise do Instituto de Química da UFRGS. O processo inicia com a reação entre o 1-clorobutano e o N-metilimidazol em acetonitrila para obter o produto cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.Cl). Após, o BMI.Cl é precipitado em acetato de etila destilado e é feita a reação do BMI.Cl seco com KBF₄ em acetona para obtenção do produto final BMI.BF₄. As Figuras 23 e 24 mostram as reações envolvidas na síntese do BMI.BF₄.

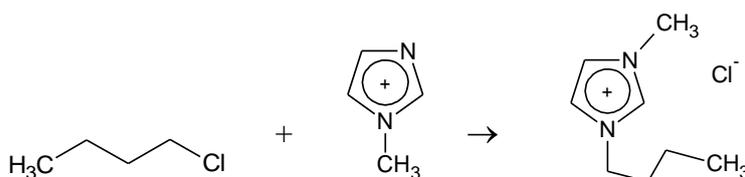


Figura 23 – Reação de formação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol.

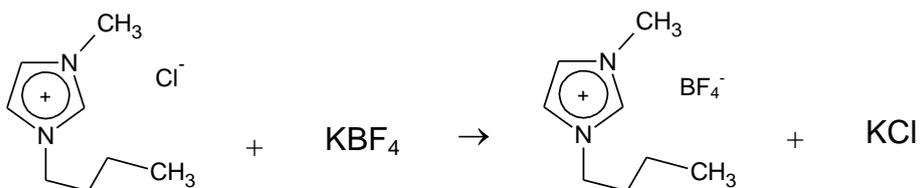


Figura 24 – Reação de formação do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

Finalmente, o BMI.BF₄ é seco e o produto final é um líquido viscoso amarelo com rendimento de aproximadamente 81% [25].

4 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Este trabalho propõe uma pesquisa inovadora para construção de capacitores eletroquímicos. Capacitores eletrolíticos convencionais de baixa impedância elétrica utilizam soluções eletrolíticas para impregnação baseadas em solventes orgânicos de alta constante dielétrica, como etilenoglicol ou gama-butirolactona, com adição de sais e água para obtenção de alta condutividade. No entanto, a utilização de água misturada ao solvente pode gerar vapor devido às altas temperaturas operacionais do capacitor, que variam de 85°C até 105°C. O vapor pode causar o abaulamento e até ruptura do capacitor. A água também apresenta uma estreita janela eletroquímica, gerando gás hidrogênio no cátodo do capacitor, durante seu funcionamento ou durante a cauterização das bordas das folhas eletródicas, após o processo de bobinagem. A adição de absorvedores de gases não soluciona totalmente o problema, limitando a quantidade de água adicionada e, portanto, a condutividade da solução eletrolítica e a faixa de impedância do capacitor. Novas pesquisas buscam continuamente o desenvolvimento de misturas solventes mais estáveis, mas que permitam a obtenção de elevada condutividade para impregnação de capacitores, principalmente os miniaturizados do tipo *chip*. Dentre eles, o interesse em solventes não-aquosos tem aumentado, com destaque para os líquidos iônicos, que se tornaram um eletrólito atrativo para aplicações eletroquímicas.

Líquidos iônicos (LI), que consistem inteiramente de espécies iônicas, têm encontrado grande uso como eletrólitos para aplicações eletroquímicas. A pesquisa para utilização de diversos LI como eletrólito de impregnação de capacitores tem apresentado muitos resultados promissores. Os líquidos iônicos possuem propriedades atrativas, como estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica, principalmente quando misturados com outros solventes, pressão de vapor desprezível e ampla janela eletroquímica, além de não serem inflamáveis. Essas propriedades correspondem exatamente ao que se deseja para eletrólitos de capacitores eletrolíticos ou eletroquímicos.

Um capacitor eletrolítico tem seu ânodo coberto com filme dielétrico, cuja capacitância varia de 0,1 a 1,0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, valores típicos de óxidos não condutores ou semicondutores. Já capacitores eletroquímicos apresentam valores de capacitância baseados na dupla camada elétrica, originada na interface de contato entre o eletrodo e a

solução, que varia de 10 a 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, portanto de 10 a 1000 vezes maior que os eletrolíticos, para a mesma unidade de área eletródica. Os valores mostram que capacitores eletroquímicos apresentam maior capacidade de armazenamento de energia, sendo então chamados de supercapacitores. O problema surge no material usado como eletrodo para sua fabricação. Eletrodos de carbono ativo são citados em muitos estudos sobre o desenvolvimento de capacitores eletroquímicos de dupla camada devido a sua alta área específica, que gera alta capacitância. Entretanto, carbono reticulado não apresenta uma área pré-definida com precisão, o que torna sua aplicação prática um problema tecnológico na especificação das características físicas e nas propriedades elétricas do capacitor. Eletrodos metálicos também constituem um problema porque, na presença de um eletrólito aquoso, a interface do metal do eletrodo oxida, formando uma camada de óxido que reduz a capacitância, aproximando-o de um capacitor eletrolítico. Se o óxido gerado, conforme o metal, for um semicondutor do tipo p, pode permitir reações de oxidação no ânodo, descarregando o capacitor e impossibilitando o armazenamento de carga.

Este projeto tecnológico propõe a utilização do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF_4) misturado aos solventes orgânicos etilenoglicol ou gama-butirolactona, comumente utilizados na fabricação de capacitores. O líquido iônico se dissolve em todas as proporções nos solventes orgânicos propostos, aumentando seu grau de dissociação em relação ao seu uso em estado puro e, portanto, sua condutividade. Este estudo também propõe a utilização de níquel como material eletródico porque é um metal resistente à corrosão e estável a altas temperaturas. Na ausência de água e de ar, a possibilidade de formação de óxidos de níquel pode ser minimizada ou evitada e altos valores de capacitância de dupla camada podem ser obtidos.

Para testar a possibilidade da utilização do níquel na construção de eletrodos para capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, bem como a mistura do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio em etilenoglicol ou gama-butirolactona, foram realizados testes eletroquímicos utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica. Os experimentos foram feitos em atmosfera de argônio para garantir a ausência de umidade. Os objetivos dos experimentos consistiram na verificação da estabilidade da superfície metálica na presença dos eletrólitos propostos com a aplicação de uma faixa de potencial operacional de capacitores eletroquímicos

miniaturizados, bem como a determinação da capacitância de dupla camada elétrica formada pelo níquel e pela solução.

5 PATENTES

As seguintes patentes internacionais mostram as propostas de utilização de líquidos iônicos como componentes de eletrólitos de impregnação de capacitores:

As patentes pesquisadas incluem líquidos iônicos como componentes de eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio, ou de capacitores eletroquímicos de carbono ativo, misturados com solventes orgânicos. Não foram encontradas patentes propondo a utilização de eletrodos de níquel para a construção de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, com o líquido iônico como eletrólito de impregnação, puro ou misturado a solventes orgânicos como etilenoglicol ou γ -butirolactona.

Assim, a proposta tecnológica é inovadora na proposição de formulação de eletrólitos para impregnação de capacitores eletroquímicos e de utilização de níquel metálico como material eletrodico para a solução eletrolítica proposta.

1 - Patente nº 4.715.976; (1987); Shoichiro Mori; Makoto Ue.

Esta invenção relata a busca de uma solução eletrolítica para capacitores eletrolíticos. A solução inclui como soluto um sal de amônio quaternário e um ácido carboxílico escolhido para grupos baseados em:

- (a) Sais de amônio quaternários de ácido maleico e/ou ácido citracônico.
- (b) Sais de amônio quaternários de ácidos carboxílicos aromáticos, e
- (c) Sais de amônio quaternários de ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadeia ramificada com 11 a 30 átomos de carbono no total. Essa solução eletrolítica mostrou alta condutividade.

2 - Patente nº 5.629.829; (1997); Hirotoishi Ikeya

O estudo propõe uma solução eletrolítica com baixa resistência específica e alta voltagem e propriedades estáveis de trabalho. A solução eletrolítica contém um sal de amônio quaternário de ácido cianico e um composto de fósforo escolhido para compor um ácido orgânico de fósforo, ácido fosfórico e sais deste, em água ou solventes orgânicos.

3 - Patente nº 5,849,432; (1998); Charles Austen Angell; Sheng-Shui Zhang; Kang Xu.

Foi realizado um estudo com princípio em solventes eletrolíticos para uso em soluções eletrolíticas líquidas ou poliméricas para aplicações, por exemplo, em dispositivos

eletroquímicos. Mais especificamente, essa invenção é direcionada para solventes eletrolíticos e soluções eletrolíticas contendo boro.

4 - Patente nº 5,965,054; (1999); Alan B. McEwen; Ein-Eli Yair.

Os eletrólitos estudados são compostos por sais constituídos por um substituinte alquil, cátions aromáticos cíclicos e seus derivativos perfluorados, e certos ânions poliatômicos que tem um volume de Van der Waals menor ou igual a 100Å, sendo preferenciais ânions perfluorídricos inorgânicos e PF_6^- . Os sais foram dissolvidos em líquidos orgânicos, preferencialmente em solventes alquil carbonato, dióxido de enxofre líquido, ou na combinação entre eles, em concentrações maiores que 0,5 M e preferencialmente maiores que 1 M.

5 - Patente nº 5.973.913; (1999); Alan B. McEwen; David A. Evans; Thomas J. Blakley; Jay L. Goldman.

O capacitor eletroquímico estudado apresenta dois eletrodos de carbono de alta área superficial colocados entre dois coletores de corrente fabricados de um polímero condutivo com um fluxo de temperatura de 130°C. O perímetro do capacitor foi selado com alta temperatura para formar um dispositivo de célula única. O material selante é um termoplástico estável à temperaturas maiores do que 100°C, preferencialmente poliéster ou poliuretano, e tem uma temperatura de refluxo maior que 130°C.

6 - Patente nº 6.058.006; (2000); Toshiaki Yoshioka; Makoto Shimizu; Takato Itoh

A invenção relata um capacitor eletrolítico composto por uma folha de ânodo bobinada com pits de diâmetro 0,1 µm e uma folha de cátodo e um separador interposto juntamente ao ânodo, onde o separador foi revestido com PVA. O capacitor ficou em contato com a solução eletrolítica gelificada contendo etilenoglicol.

7 - Patente nº US6.274.061 B1; (2001); Kenji Tamamitsu

Esta invenção trata de um capacitor eletrolítico de alumínio impregnado com um eletrólito em que o sal de amônio quaternário ou um sal pirimidínico quaternário foi dissolvido em uma mistura de solventes contendo sulfolano e γ -butirolactona.

8 - Patente nº US6.198.622 B1; (2001); Yukihiro Nitta; Hiroyuki Matsuura; Yuichiro Tsubaki; Katsuji Shiono.

O dispositivo eletroquímico desta invenção inclui: uma folha de ânodo enrolada e uma folha de cátodo e um separador dispostos entre ele, onde o cátodo e o ânodo possuem um fio conectado, impregnados com uma solução eletrolítica. A solução eletrolítica contém 5 das 100 partes em peso de um sal de amônio quaternário composto por um grupo amidina alquil substituído como eletrólito com 100 partes em peso de um solvente orgânico contendo γ -butirolactona e carbonato de propileno.

9 - Patente nº US6.315.918 B1; (2001); Satoko Mita; Tsuneaki Koike; Takeshi Ishitoku; Tatsuyoshi Ishida; Yoshinori Takamuku; Hideki Shimamoto

A invenção trata de soluções aquosas eletrolíticas para capacitores, onde a solução eletrolítica é composta por um éster carbônico cíclico selecionado a partir de compostos específicos e um eletrólito.

10 - Patente nº US6.288.889 B1; (2001); Akihiko Komatsu; Tetsushi Ogawara

O estudo relata uma solução eletrolítica para capacitores eletrolíticos, que é composta por: (1) um solvente com 20 a 80% em peso de água; (2) um eletrólito constituído de um grupo formado por ácidos carboxílicos, sais de ácidos carboxílicos, ácidos inorgânicos e sais de ácidos inorgânicos, e (3) um composto quelato.

11 - Patente nº US6.501.640 B1; (2002);

Um capacitor eletroquímico foi aperfeiçoado, incluindo uma solução eletrolítica orgânica e eletrodos polarizados imersos nesta solução eletrolítica. Como substância ativa de eletrodos polarizados, utilizou-se o produto de uma reação eletroquímica de carbono parcialmente oxidado que contém cristais finos de carbono grafite em uma solução eletrolítica orgânica.

12 - Patente nº US6.621.684 B2; (2003); Hideki Shimamoto; Yoshinori Takamuku; Yukiya Kobayashi; Minako Fujiyoshi

Capacitores de dupla camada elétrica foram aperfeiçoados em suas propriedades eletroquímicas e na retenção da voltagem residual, usando uma solução eletrolítica contendo um polímero e como co-polímero acrilonitrila/estireno, que aumenta a resistência a difusão iônica.

13 - Patente nº 10.727.653; (2004); Ryoko Takaoka; Kazumitsu Honda; Yuichiro Tsubaki; Yoshihiro Watanabe.

Foi realizado um estudo com um capacitor eletrolítico composto por uma folha positiva e uma negativa, e um separador composto por um eletrólito polimérico. O eletrólito polimérico contém o eletrólito na matriz do copolímero de éster acrílico. O separador possui uma pequena quantidade de fibras têxteis e de algodão. Outros separadores levam a forma de várias folhas sobrepostas, onde cada folha é feita de fibra de celulose. Esta configuração de capacitores eletrolíticos tem a vantagem de suportar altas voltagens, propriedades resistivas ao alto aquecimento e longa vida.

14 - Patente nº US6.728.096 B1; (2004); W. Novis Smith; Joel McCloskey.

Um eletrólito não-aquoso para uso em baterias e capacitores elétricos foi estudado a baixas temperaturas. O eletrólito consiste de pelo menos dois sais eletrolíticos em um solvente eletroquímico ou de um sal eletrolítico em uma mistura de solventes eletroquímicos.

15 - Patente nº US6.962.612 B1; (2005); Kazuyo Saito; Yukihiro Nitta; Hiroshi Tada; Shigeyoshi Iwamoto

A invenção trata da construção de um capacitor eletrolítico, composto por um eletrodo positivo e um negativo, e um material orgânico sólido condutivo disposto entre os eletrodos, um eletrólito, uma cápsula para acomodar o capacitor e a vedação. O sólido orgânico condutivo possui um semicondutor orgânico e um polímero condutor.

16 - Patente nº US6.902.684 B1; (2005); W. Novis Smith; Joel McCloskey

Foi estudado um eletrólito não-aquoso para dispositivos de armazenamento de energia consistindo de um solvente nitrila e um sal complexo formado por uma reação entre um sal de amônio tetraalquil e fluoreto de hidrogênio. O eletrólito pode conter um cátion de imidazólio ou um sal quaternário tetraalquilamônio.

17 - Patente nº US6.839.222 B2; (2005); Ryoko Takaoka; Kazumitsu Honda; Yuichiro Tsubaki; Yoshihiro Watanabe

A invenção relata um capacitor eletrolítico composto por uma folha positiva, uma negativa e um separador contendo um eletrólito polimérico. O eletrólito polimérico contém

um eletrólito na matriz do copolímero de éster acrílico. O separador possui fibra de rayon e linter de algodão. Outros separadores utilizados têm a forma de várias folhas sobrepostas, onde as folhas são de fibra de celulose.

18 - Patente nº US2006/0181835 A1; (2006); Mutsuaky Murakami; Masamitsu Tachibana; Hiroyuki Furutani; Hideo Yamagishi.

A invenção fornece meios para formar um filme de óxido em uma superfície metálica ou em ligas do mesmo metal por anodização usando uma solução contendo um líquido iônico. Neste método, um capacitor eletrolítico tem meios de reparar o defeito de um filme de óxido usando como eletrólito: uma solução contendo o líquido iônico e um sal, ou uma solução contendo o líquido iônico e um polímero condutor, ou um sal tetracianoquinodimetano (TCNQ).

19 - Patente nº US7.099.146 B2; (2006); Yukiya Kobayashi; Hideo Seike; Yoshinori Takamuku

A invenção fornece um eletrólito em que a voltagem suportada e a capacitância do capacitor são impedidos de alterar de valor. O eletrólito utilizado para o capacitor eletroquímico foi um sal cíclico amidínio.

20- Patente nº US7.072.173 B2; (2006); Masayuki Takeda; Masahiro Takehara; Makoto Ue

O estudo relata um eletrólito para um capacitor eletrolítico incluindo o íon tetrafluoroaluminato, composto por um sal e um solvente, além de caracterizar a condutividade eletrolítica e a voltagem suportada pelo mesmo.

21 - Patente nº 10.566.324; (2007); Koichiro Minato; Hiroshi Kurimoto; Tsuyoshi Yoshino; Yoshihiro Watanabe.

Para construir uma peça eletrônica de alta confiabilidade e selante, para que a evaporação do eletrólito condutor seja baixa, é necessário um capacitor eletrolítico de alumínio com uma caixa metálica de fundo cilíndrico que acomode o capacitor impregnado com um eletrólito condutor e um selante elástico que feche e abra a caixa de metal, onde o selante é composto por um polímero de etileno-propileno-dieno de 30 a 70% em peso de etileno e tem uma faixa de temperatura de transição vítrea de -70° a -30°C.

22 - Patente n° US7.180.725 B2; (2007); Makoto Takeuchi; Akinori Mogami; Katsumi Koike.

A invenção relata um capacitor de dupla camada elétrica com um eletrodo positivo e um eletrodo negativo de carbono nanoporoso como o material de eletrodo ativo. Os eletrodos são impregnados com um eletrólito líquido dissolvido em um solvente orgânico.

23 - Patente n° US7.295.424 B2; (2007); Masayuki Takeda; Hiroo Miyauchi; Makoto Ue

Realizou-se um estudo de um capacitor eletrolítico de alumínio composto de um ânodo e um cátodo de alumínio, e uma solução eletrolítica contendo sais de ânion flúor, em que a solução eletrolítica possui uma concentração de água de 1% em peso.

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Síntese do Líquido Iônico BMI.BF₄

Os reagentes utilizados na síntese foram 1-metilimidazol destilado 99% ALDRICH, acetonitrila *p.a.* VETEC, acetato de etila *p.a.* VETEC, tetrafluoroborato de potássio ACROS Organic, 1-clorobutano *p.a.* ACROS Organic, acetona *p.a.* NUCLEAR. Para a secagem dos solventes foram utilizados pentóxido de fósforo VETEC e sulfato de magnésio VETEC. Para as colunas utilizou-se alumina FLUKA e celite NUCLEAR para a purificação. Todas as etapas da síntese foram realizadas sob atmosfera de argônio (WHITE Martins, 99,9% de pureza).

Inicialmente foi sintetizado o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMICl). Um balão de fundo redondo foi equipado com um banho de óleo, um condensador de refluxo e um agitador magnético. No balão a reação é iniciada com 150 ml de N-metilimidazólio destilado, 100 ml de acetonitrila e 260 ml de 1-clorobutano, e colocada sob refluxo a 70°C por 48h. O óleo remanescente amarelo foi adicionado através de uma cânula em 1000 ml acetato de etila previamente destilado e gelado, juntamente com o germe de cristalização. O sal de imidazólio começa a cristalizar exotermicamente quase imediatamente, e o balão é resfriado a -30°C por 2h. A solução sobrenadante é removida através de uma cânula e resulta em um sólido branco, que é seco com auxílio de uma bomba de vácuo em um sistema trap a trap com nitrogênio líquido. O processo produziu 201,59 g de BMICl.

A partir de BMICl foi sintetizado o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIBF₄). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 201,59 g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMICl), 230,67 g de tetrafluoroborato de potássio (KBF₄) em 300 ml de acetona (CH₃COCH₃). A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2h, resultando em uma mistura heterogênea. A remoção das impurezas e subprodutos do líquido iônico foi realizada através de três colunas: primeiramente foram utilizadas duas colunas com celite para a filtração de KCl e KBF₄ remanescentes e, em seguida, uma coluna com alumina para a adsorção de Cl⁻. A secagem foi através de uma bomba de vácuo em um sistema trap a trap com nitrogênio líquido, sob aquecimento a 80°C. O produto obtido foi um líquido amarelo e viscoso, e o rendimento da reação foi de 70%.

Para a verificação da ocorrência de cloreto residual foi realizado o teste do cloreto de prata. Neste teste é feita a adição, gota a gota, de solução 10% em peso de AgNO_3 a uma amostra de BMI.BF_4 previamente diluída em água deionizada. O teste positivo para a presença de cloreto é o aparecimento de um precipitado branco devido à formação de AgCl . A filtração em alumina foi repetida três vezes até o teste de cloreto ser negativo.

A presença de água foi verificada no BMI.BF_4 sintetizado pelo método de Karls Fisher (Titrino 756 KF Metrohm) e o resultado obtido foi de 200 ppm. Também foi realizada a análise de Ressonância Magnética Nuclear de Próton ($\text{RMN-}^1\text{H}$) para verificar a pureza do BMI.BF_4 , em um espectrômetro Varian VXR 300 na frequência de 300Mhz, em CDCl_3 , à temperatura ambiente.

6.2 Preparação das Soluções

As soluções eletrolíticas foram preparadas em um volume total de 5 ml através de diferentes misturas de etilenoglicol (EG) MERCK ou de γ -butirolactona (GBL) REAGEN-Quimibrás com líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (LI), em percentagens volumétricas iguais a 100% LI, 80% LI, 60% LI, 40% LI e 20% LI.

6.3 Célula Eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de disco de níquel (99,99%) com área de $0,2 \text{ cm}^2$. O eletrodo de quase-referência consistiu em um fio de platina (EQR-Pt) e como contra-eletrodo uma rede de platina. O eletrodo de trabalho foi polido com lixas de granulometria 180 até 1200, lavado com água destilada e secado com etanol.

6.4 Técnicas Experimentais

As medidas eletroquímicas foram feitas em um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30, acoplado a um analisador com resposta em frequência FRA2 para os experimentos de impedância eletroquímica, e ao módulo GPES para os experimentos de voltametria cíclica. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e em atmosfera de argônio.

Para os experimentos de Voltametria Cíclica, o potencial do eletrodo foi varrido em uma taxa de 10 mV/s, entre os limites de -2 e +2 V (EQR-Pt), no sentido de potenciais anódicos até o potencial de reversão, com a volta no sentido catódico.

Análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram executadas em potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 100 KHz e 10 mHz e com amplitude de potencial de 10 mV. As medidas foram feitas no momento e após uma hora de imersão nas diferentes soluções eletrolíticas.

Para avaliação da superfície do eletrodo de níquel foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), com tensão de aceleração de 20 kV e magnitude de 120. Os equipamentos utilizados para as análises foram JEOL-JSM 6060 e JEOL-JSM 5800.

A tabela abaixo mostra a relação entre percentagem volumétrica e concentração molar para as diferentes misturas etilenoglicol + BMI.BF₄ e γ -butirolactona + BMI.BF₄.

Tabela 3 – Concentração molar das misturas EG/BMI.BF₄ e GBL/BMI.BF₄ em função da percentagem volumétrica.

%(v/v) BMI.BF ₄	$C_{EG} \left(\frac{mol}{L} \right)$	$C_{GBL} \left(\frac{mol}{L} \right)$	$C_{BMI.BF_4} \left(\frac{mol}{L} \right)$
100	0,00	0,00	5,35
80	3,58	2,62	4,28
60	7,15	5,25	3,71
40	10,7	7,87	2,14
20	14,3	10,50	1,07

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Etilenoglicol e BMI.BF₄

A Figura 25 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para o Ni em potencial de circuito aberto nas diferentes soluções de BMI.BF₄ e etilenoglicol após uma hora de imersão. Os diagramas apresentam um arco incompleto nas baixas frequências, indicando o comportamento capacitivo da interface Ni/eletrólito. Pode ser observado que quanto maior a quantidade de etilenoglicol, menor a impedância total do sistema.

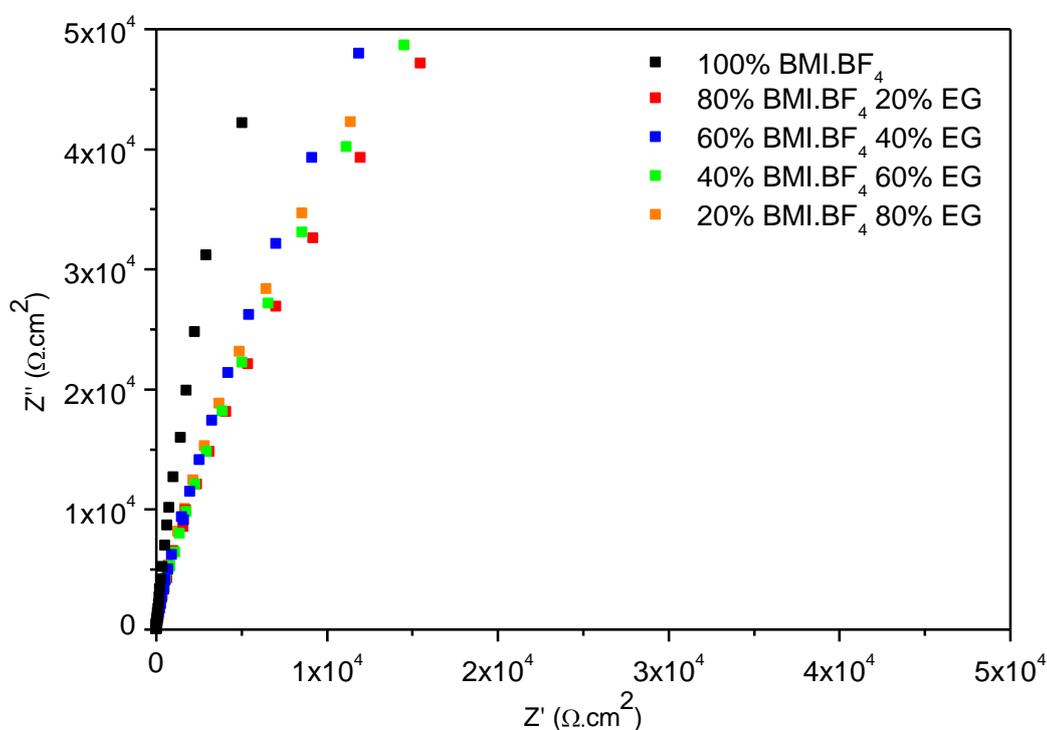


Figura 25 - Diagrama de Nyquist do Níquel em diversas concentrações (v/v) de BMI.BF₄ em etilenoglicol no potencial de circuito aberto (PCA) após 1h de imersão.

A Figura 27 mostra o diagrama de Nyquist do Ni em 100% LI. A impedância total do sistema aumenta com o tempo de imersão, bem como o comportamento capacitivo. O voltamograma cíclico do Ni imerso no LI (Figura 28) apresenta corrente catódica no início da varredura do potencial, provavelmente relacionada à reação de produção de hidrogênio, a partir do H⁺ do C2 do anel imidazólio (conforme Figura 26), ou devido à redução de água residual, após secagem do líquido iônico, ou à acidez do etilenoglicol. Na região intermediária de potenciais, onde se localiza o potencial de circuito aberto, não há

atividade eletroquímica, o que justifica o comportamento capacitivo dos diagramas de impedância. No limite anódico de potenciais, o pico anódico em +1,5 V (EQR-Pt) está relacionado com a oxidação de Ni⁰ a espécie Ni (II). Na varredura reversa, o pico catódico em - 1,3 V (EQR-Pt) corresponde à redução do Ni (II) a Ni⁰, mostrando a presença de par redox Ni/Ni (II).

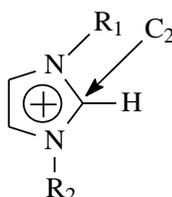


Figura 26 - Ataque ao próton da posição 2 do anel do cátion imidazólio durante a redução eletroquímica.

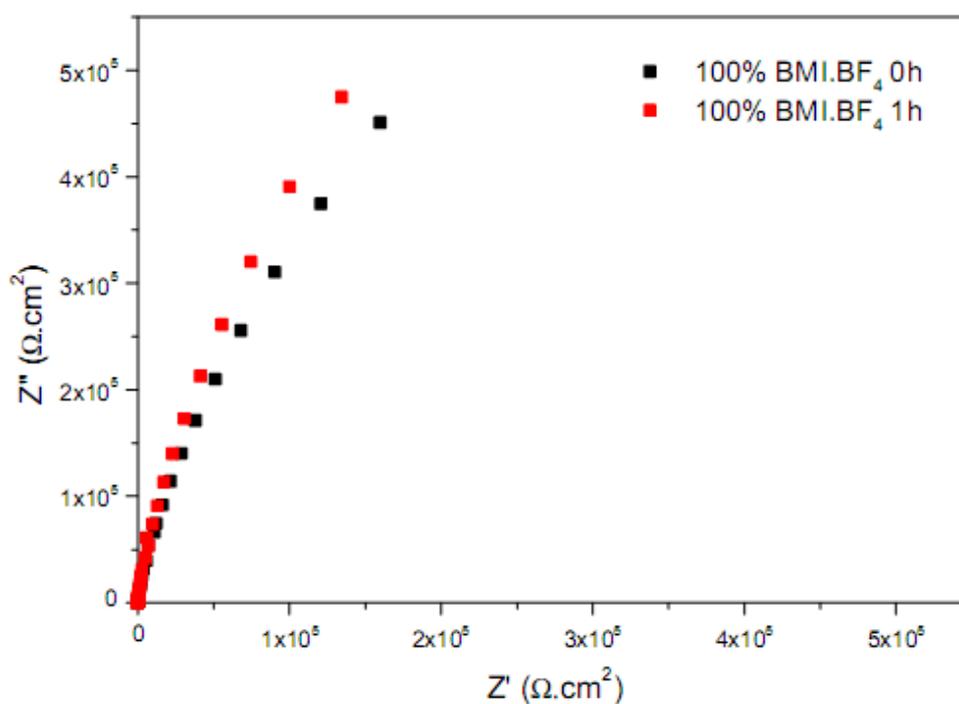


Figura 27 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100 % BMI.BF₄ (v/v) no PCA, em 0h e 1h de imersão.

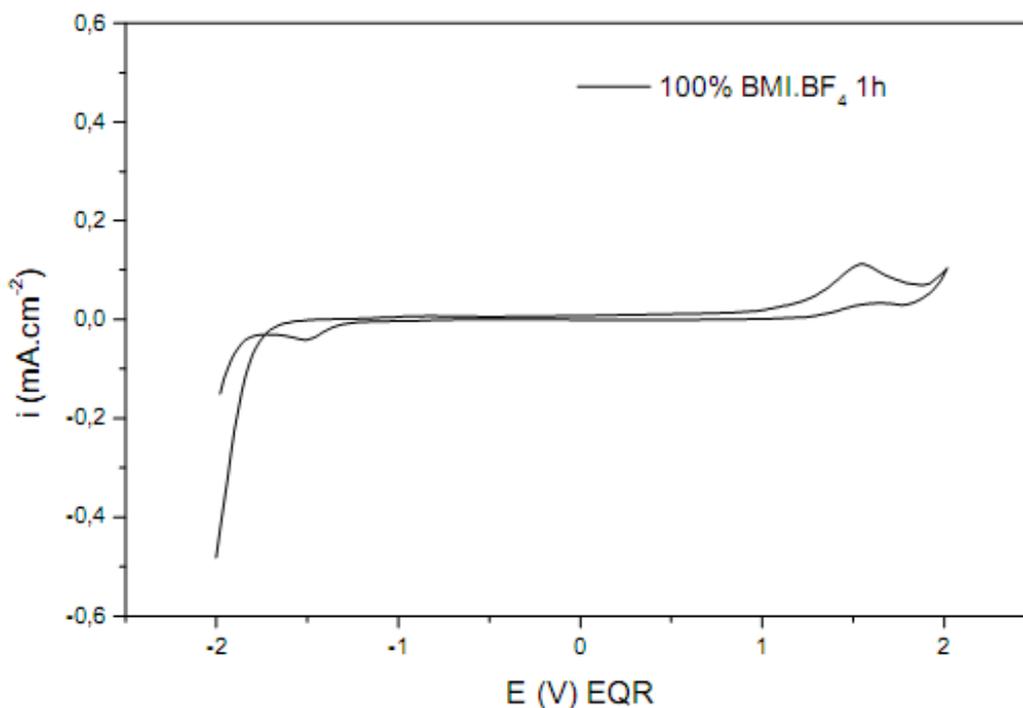


Figura 28 - VC do Níquel em solução 100% BMI.BF₄ (v/v) após 1h de imersão, $v = 10\text{mV/s}$.

As Figuras 29 a 36 mostram as impedâncias em potencial de circuito aberto para misturas de EG e BMI.BF₄, bem como os voltamogramas cíclicos nos limites de potencial de -2 a $+2$ V. Quanto maior a quantidade de etilenoglicol, menor a impedância total do sistema. Para uma mesma solução, a impedância aumenta com o tempo de imersão e mantém seu caráter capacitivo. Os voltamogramas cíclicos apresentam um aumento dos picos de corrente, tanto na zona catódica de início da varredura, quanto do par redox (Ni⁰/Ni (II)) com o aumento do teor de etilenoglicol.

Os potenciais dos picos do par redox se deslocam de $+1,5$ V (EQR-Pt) e $-1,3$ V (EQR-Pt), em 100% de LI, para menores valores anódicos e catódicos com a adição de etilenoglicol. Além disso, um aumento de corrente com histerese é observado nos voltamogramas, no final da varredura anódica, para os sistemas contendo etilenoglicol.

Os resultados da voltametria cíclica mostram que a adição de etilenoglicol despolariza a oxidação do Ni⁰ a Ni (II), facilitando-a. Com o aumento do potencial, a histerese indica uma oxidação dissolutiva do Ni, com aumento da área eletródica. Na varredura inversa, a redução das espécies Ni (II) é polarizada (isto é, dificultada) pela

presença de etilenoglicol, provavelmente devido ao transporte de massa dessas espécies para a solução. A janela eletroquímica é, portanto, mais ampla no sistema contendo líquido iônico puro.

Comparando os resultados de impedância e de voltametria cíclica para todos os sistemas solventes analisados, pode ser observado que os potenciais de circuito aberto (Tabela 4), isto é, na ausência de polarização, onde foram realizados os ensaios de EIE, estão localizados dentro da faixa de potenciais sem atividade eletroquímica, justificando o comportamento capacitivo.

Tabela 4 – Potencial de circuito aberto para soluções de LI e EG

	100% LI	80% LI	60% LI	40% LI	20% LI
E_{PCA} (V)	0,223	-0,130	-0,409	-0,320	-0,282

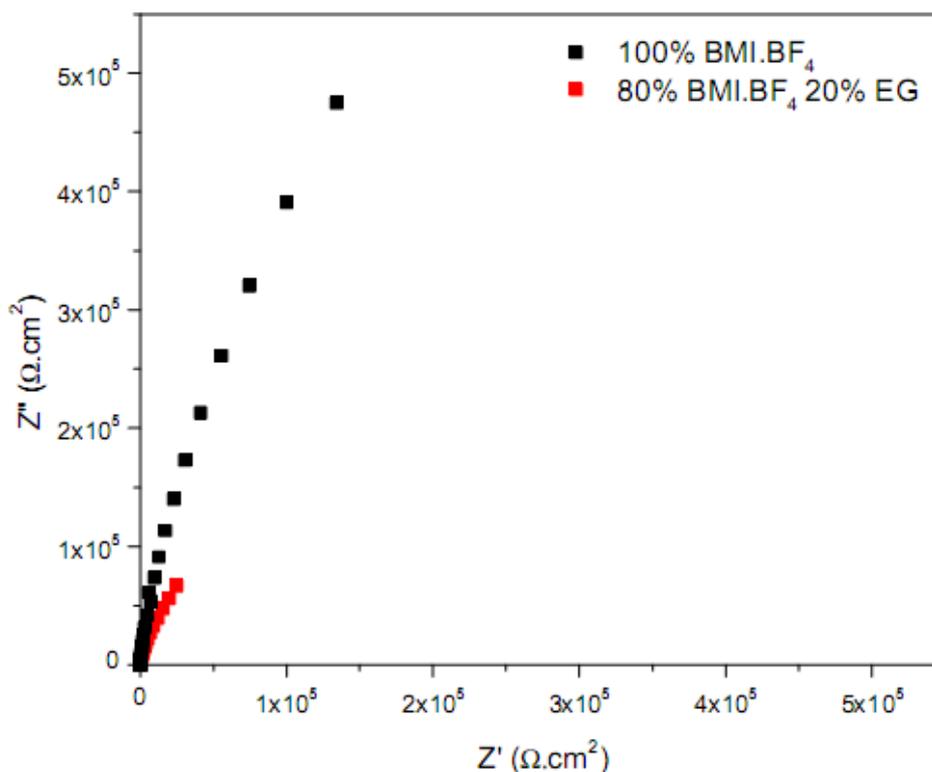


Figura 29 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100% e 80% BMI.BF₄ 20% EG (v/v) no PCA, após 1h de imersão.

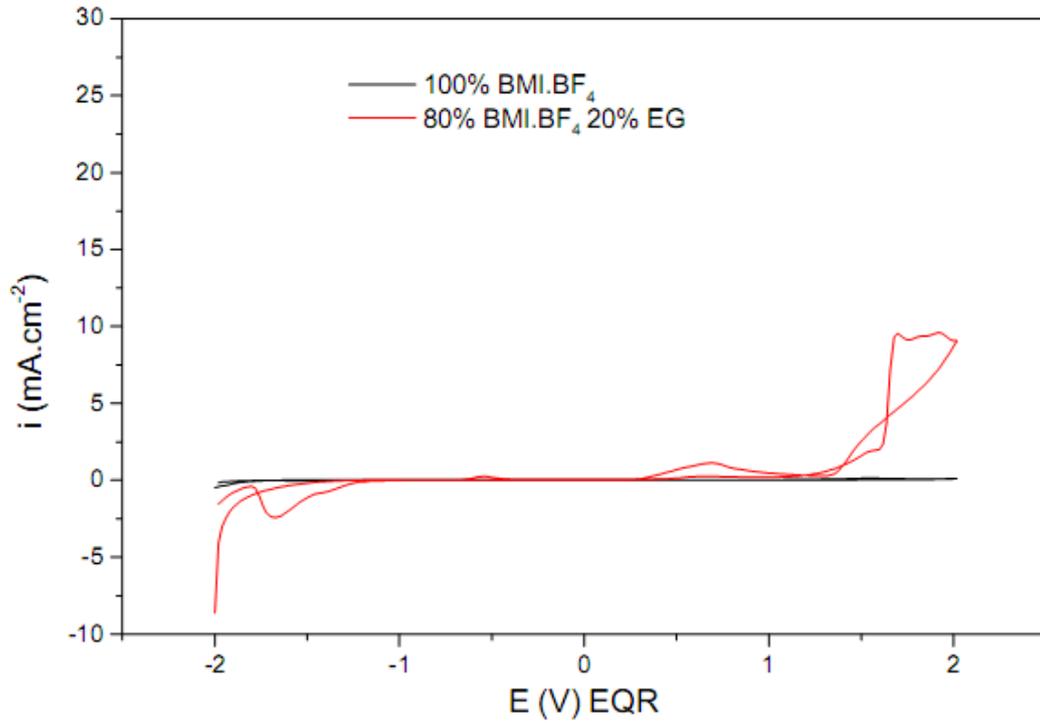


Figura 30 - VC do Níquel em solução 100% e 80% BMI.BF₄ 20% EG (v/v) após 1h de imersão, v = 10mV/s.

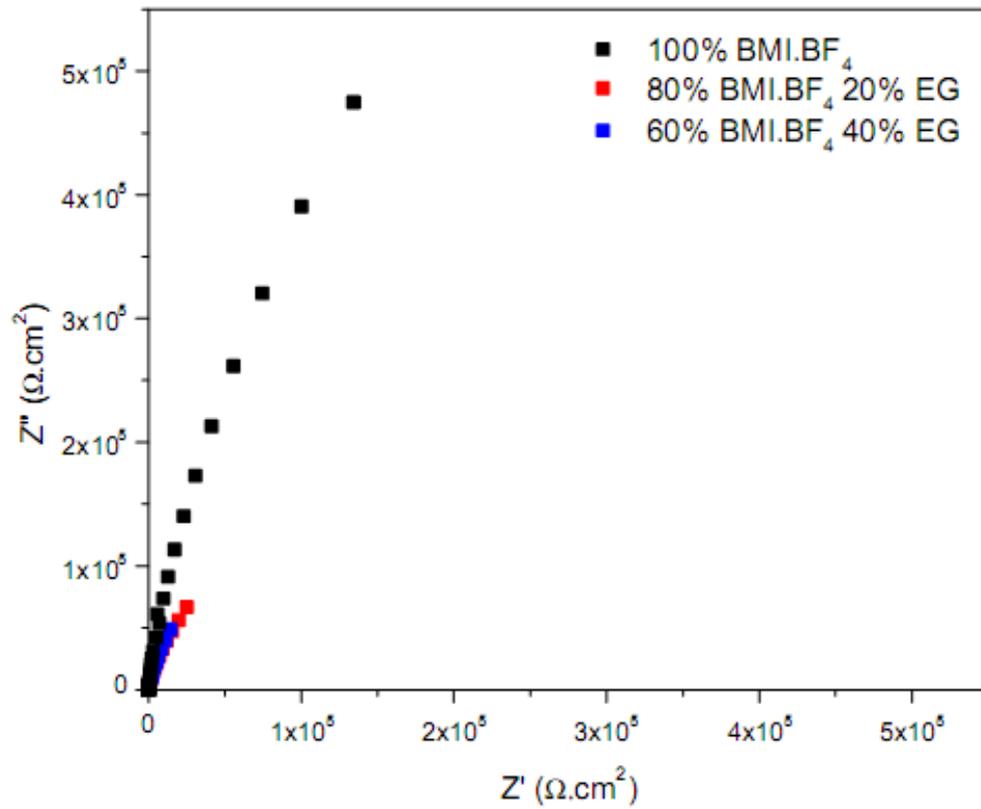


Figura 31 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% EG e 60% BMI.BF₄ 40% EG (v/v) no PCA, após 1h de imersão.

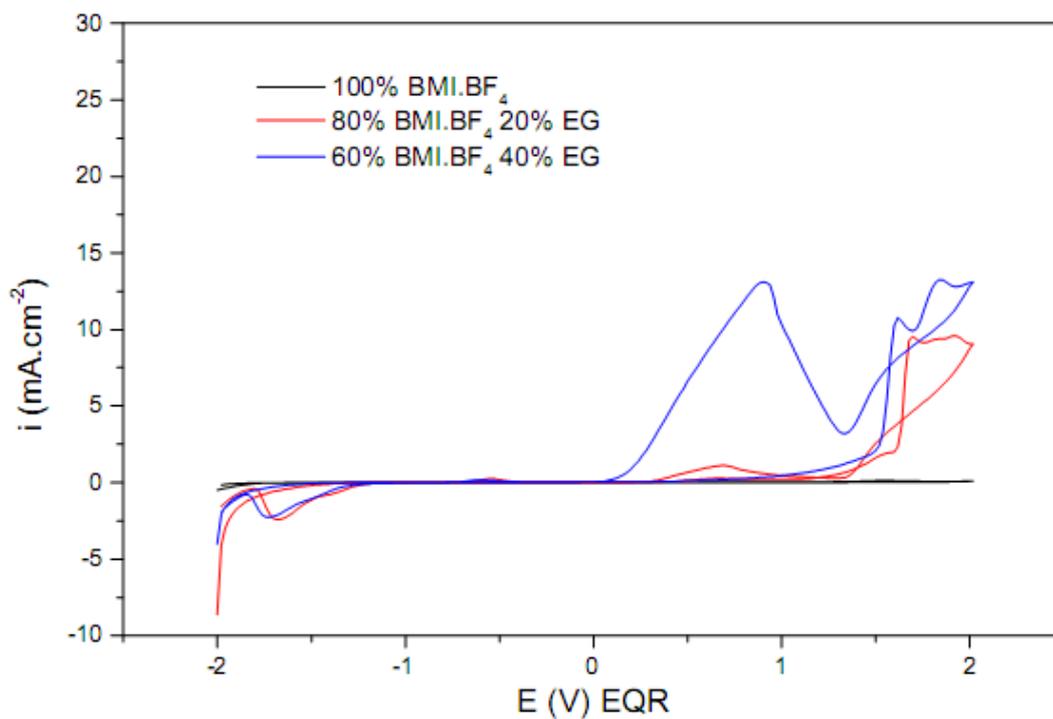


Figura 32 - VC do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% EG e 60% BMI.BF₄ 40% EG (v/v) após 1h de imersão, $v = 10\text{mV/s}$.

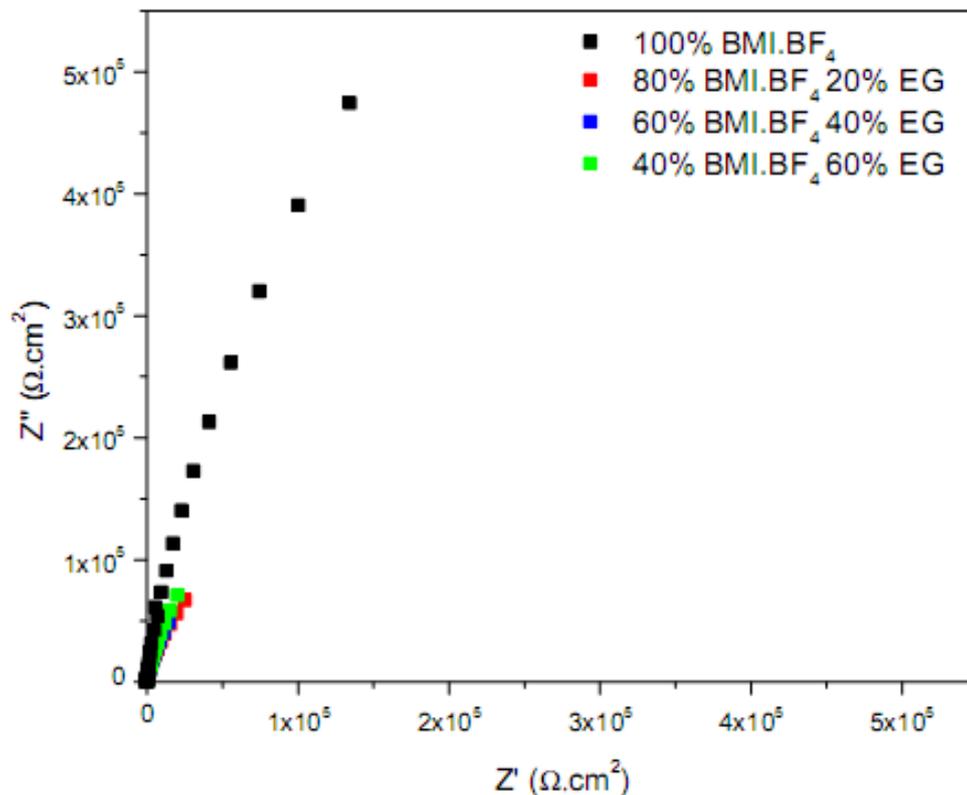


Figura 33 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% EG; 60% BMI.BF₄ 40% EG e 40% BMI.BF₄ 60% EG (v/v) no PCA, após 1h de imersão.

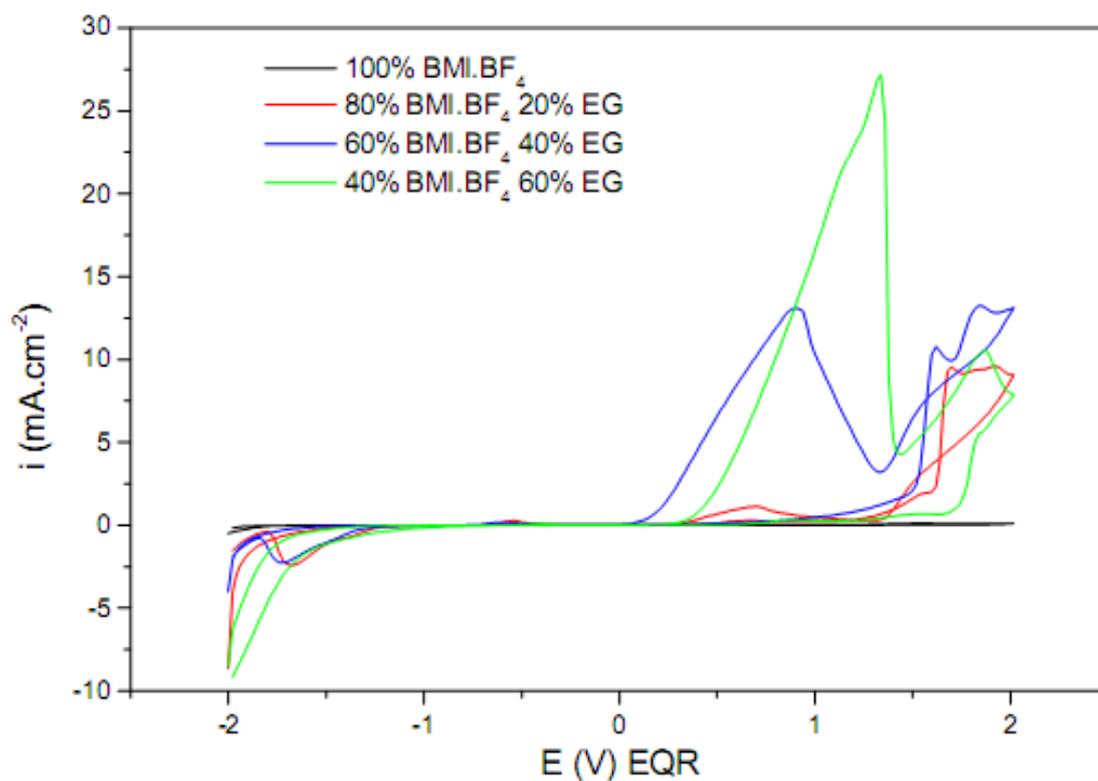


Figura 34 - VC do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% EG; 60% BMI.BF₄ 40% EG e 40% BMI.BF₄ 20% EG (v/v) após 1h de imersão, $v = 10\text{mV/s}$.

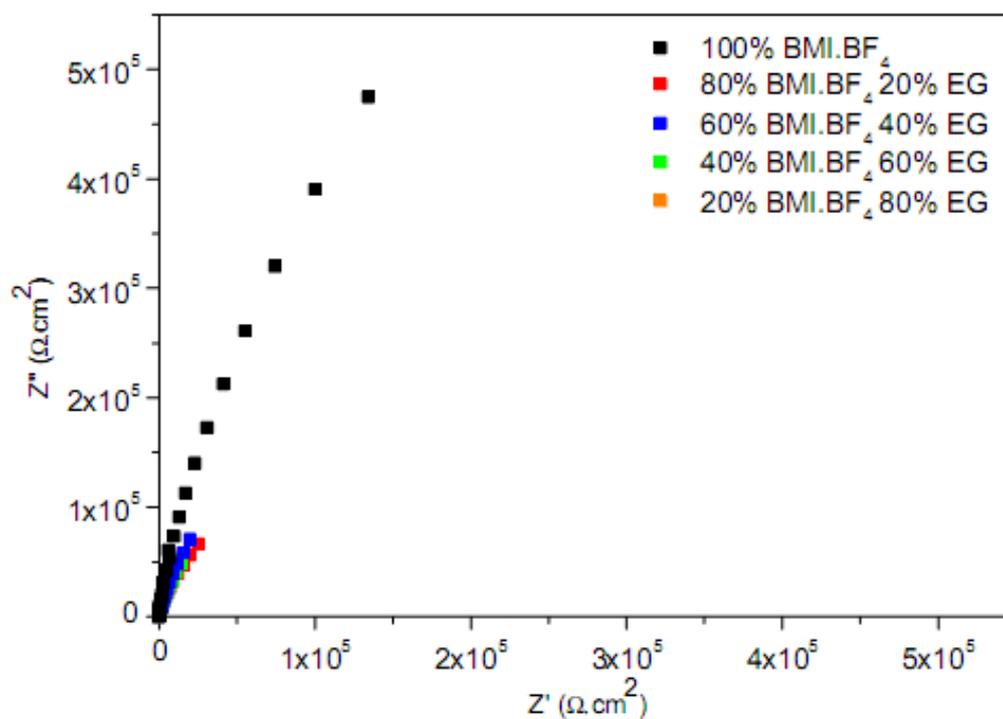


Figura 35 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% EG; 60% BMI.BF₄ 40% EG; 40% BMI.BF₄ 20% EG e 20% BMI.BF₄ 80% EG (v/v), no PCA após 1h de imersão.

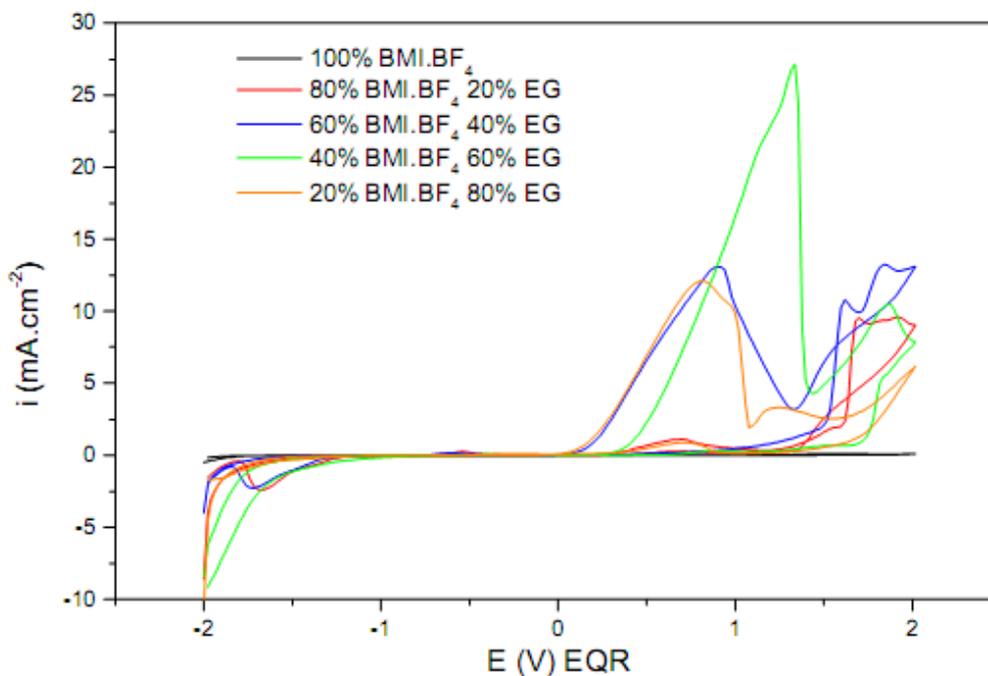


Figura 36 - VC do Ni em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% EG; 60% BMI.BF₄ 40% EG; 40% BMI.BF₄ 20% EG e 20% BMI.BF₄ 80% EG (v/v) após 1h de imersão. $v = 10\text{mV/s}$.

Conclusão parcial: os resultados dos experimentos de impedância indicam que, na faixa de potencial sem atividade eletroquímica, na qual o potencial de circuito aberto está inserido, a interface Ni/solução tem comportamento capacitivo, caracterizando o sistema eletródico como um capacitor eletroquímico. Esta faixa de potencial é mais ampla para BMI.BF₄ puro, mas diminui com a adição de etilenoglicol.

7.2 γ -Butirolactona e BMI.BF₄

A Figura 37 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para o Ni em potencial de circuito aberto nas diferentes soluções de BMI.BF₄ em γ -butirolactona, após uma hora de imersão. Os diagramas apresentam um arco capacitivo incompleto nas baixas frequências, indicativo do comportamento capacitivo da interface Ni/eletrólito. Pode ser observado que quanto maior a quantidade de γ -butirolactona, menor a impedância total do sistema. Os valores de impedância em γ -butirolactona são maiores do que em misturas contendo etilenoglicol, na mesma concentração.

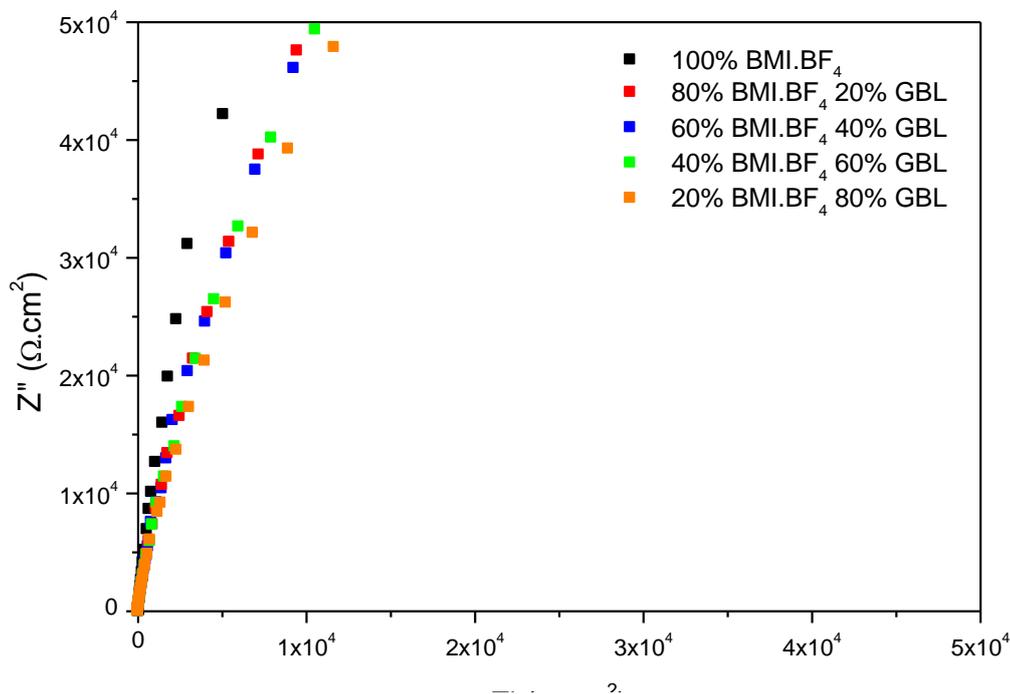


Figura 37 - Diagrama de Nyquist do Níquel em diversas concentrações (v/v) de BMI.BF₄ em γ -butirolactona no potencial de circuito aberto (PCA) após 1h de imersão.

As Figuras 38 a 45 mostram as impedâncias em potencial de circuito aberto para o Ni em misturas de LI e GBL, bem como os voltamogramas cíclicos nos limites de potencial de -2 a $+2$ V.

Os voltamogramas cíclicos para todas as misturas solvente apresentam uma corrente catódica no início da varredura, associada á produção de gás H₂ a partir da redução do H⁺ proveniente do C2 do anel imidazólio. Quanto maior a quantidade de GBL na mistura, maior a corrente catódica, provavelmente porque mais dissociado está o líquido iônico, facilitando a reação de produção de H₂.

Continuando a varredura de potencial no sentido anódico, um pico de corrente está presente em aproximadamente $+1,5$ V (EQR-Pt) e pode ser associado à oxidação do Ni⁰ a Ni(II). Este pico sofre pouca influência com a quantidade de GBL adicionada à mistura. Na varredura inversa, os voltamogramas apresentam um pico catódico associado à redução do Ni(II) anteriormente formado, indicando a reversibilidade do processo eletroquímico. Este pico se desloca de $-1,3$ para $-1,5$ V (EQR-Pt) com o aumento da concentração de GBL. As

densidades de pico, tanto anódico quanto catódico, são menores que no sistema contendo etilenoglicol, mostrando a maior estabilidade do eletrodo de níquel em relação a reações de transferência de carga em meio de GBL.

Comparando os resultados de impedância e de voltametria cíclica para todos os sistemas solventes analisados, pode ser observado que os potenciais de circuito aberto (Tabela 5), onde foram realizados os ensaios de EIE, estão localizados dentro da faixa de potenciais sem atividade eletroquímica, justificando o comportamento capacitivo. Entretanto, os resultados experimentais mostram que a janela eletroquímica do Ni em meio de LI e GBL é mais extensa que em meio de LI e etilenoglicol, isto é, o Ni é eletroquimicamente mais estável em meio de GBL.

Tabela 5 – Potencial de circuito aberto para soluções de LI e GBL

	100% LI	80% LI	60% LI	40% LI	20% LI
E_{PCA} (V)	0,223	0,262	0,297	0,200	0,296

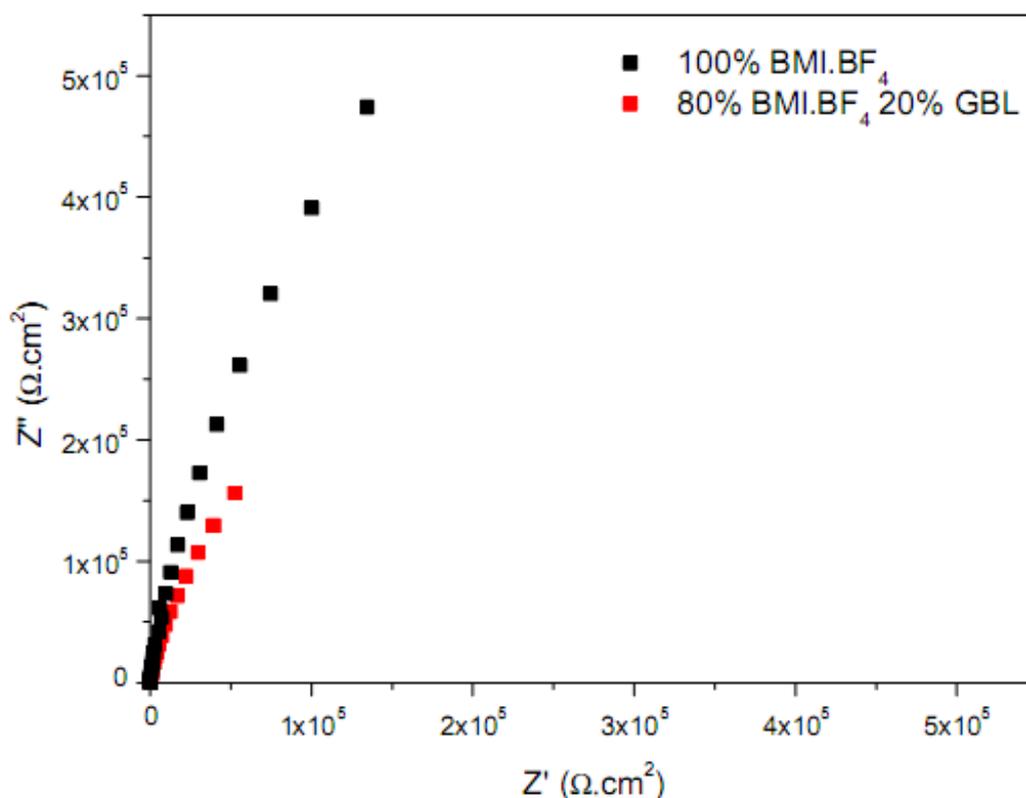


Fig. 38 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100% BMI.BF₄ e 80 % BMI.BF₄ 20% GBL (v/v) no PCA após 1h de imersão.

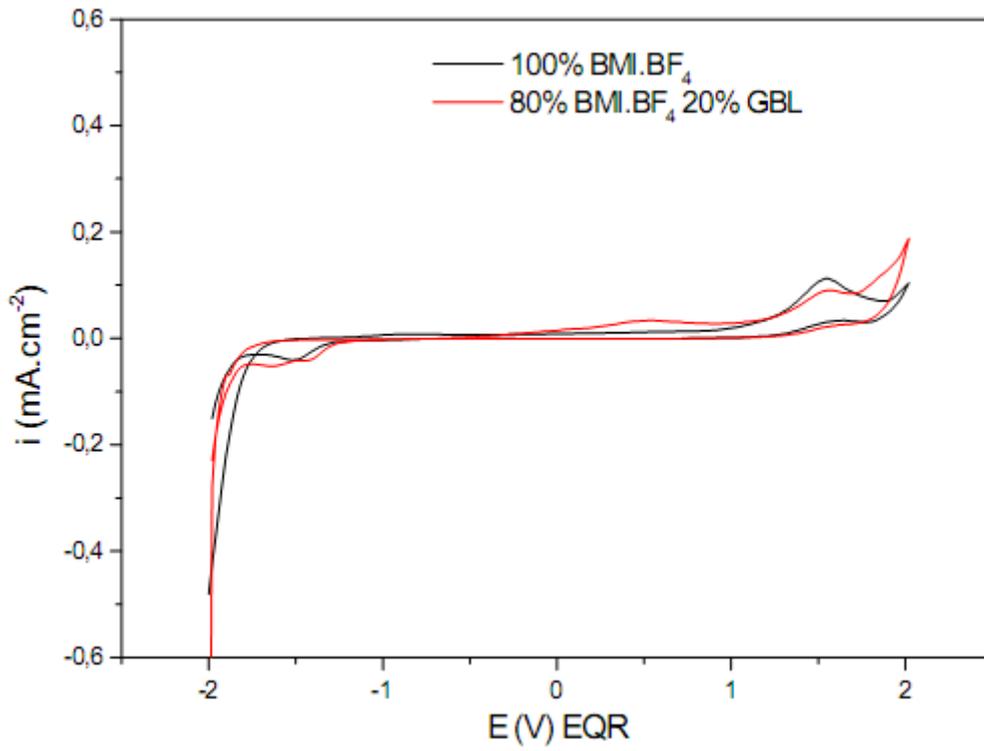


Fig. 39 - VC do Níquel em solução 100% BMI.BF₄ e 80% BMI.BF₄ 20% GBL (v/v) após 1h de imersão. $v = 10\text{mV/s}$.

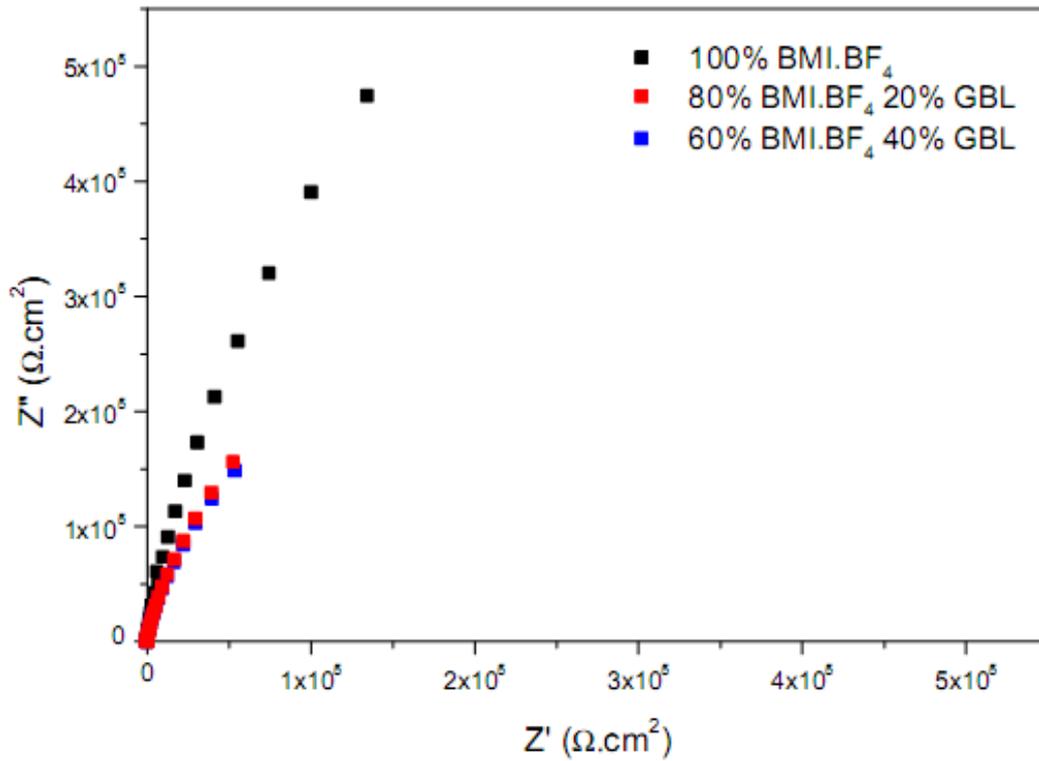


Fig. 40 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% GBL e 60% BMI.BF₄ 40% GBL (v/v) no PCA após 1h de imersão.

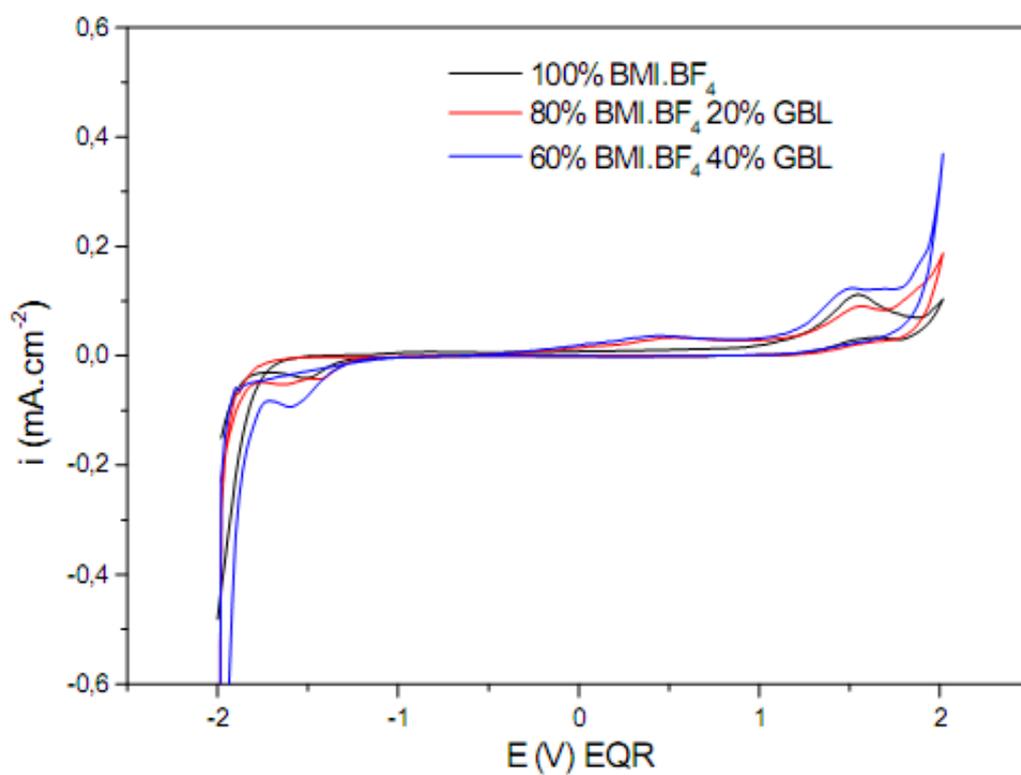


Fig. 41 - VC do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% GBL e 60% BMI.BF₄ 40% GBL (v/v) após 1h de imersão. $v = 10\text{mV/s}$.

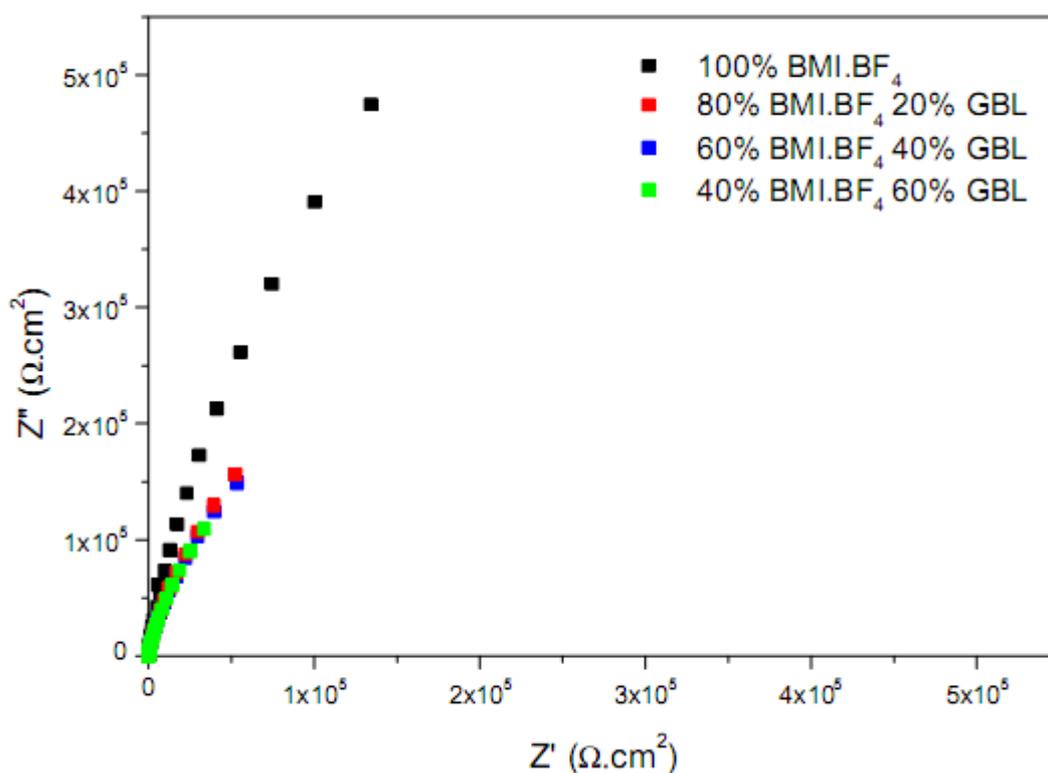


Fig. 42 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% GBL; 60 % BMI.BF₄ 40% GBL e 40% BMI.BF₄ 60% GBL (v/v) no PCA após 1h de imersão.

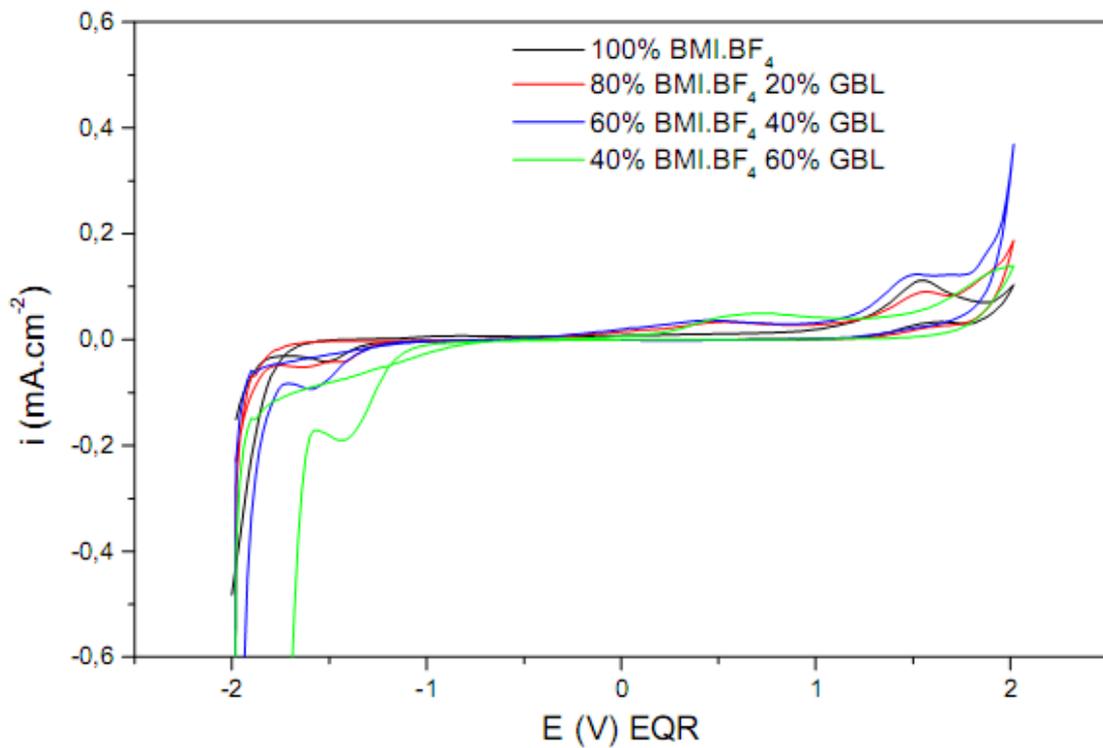


Fig. 43 - VC do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% GBL; 60% BMI.BF₄ 40% GBL e 40% BMI.BF₄ 60% GBL (v/v) após 1h de imersão. $v = 10\text{mV/s}$.

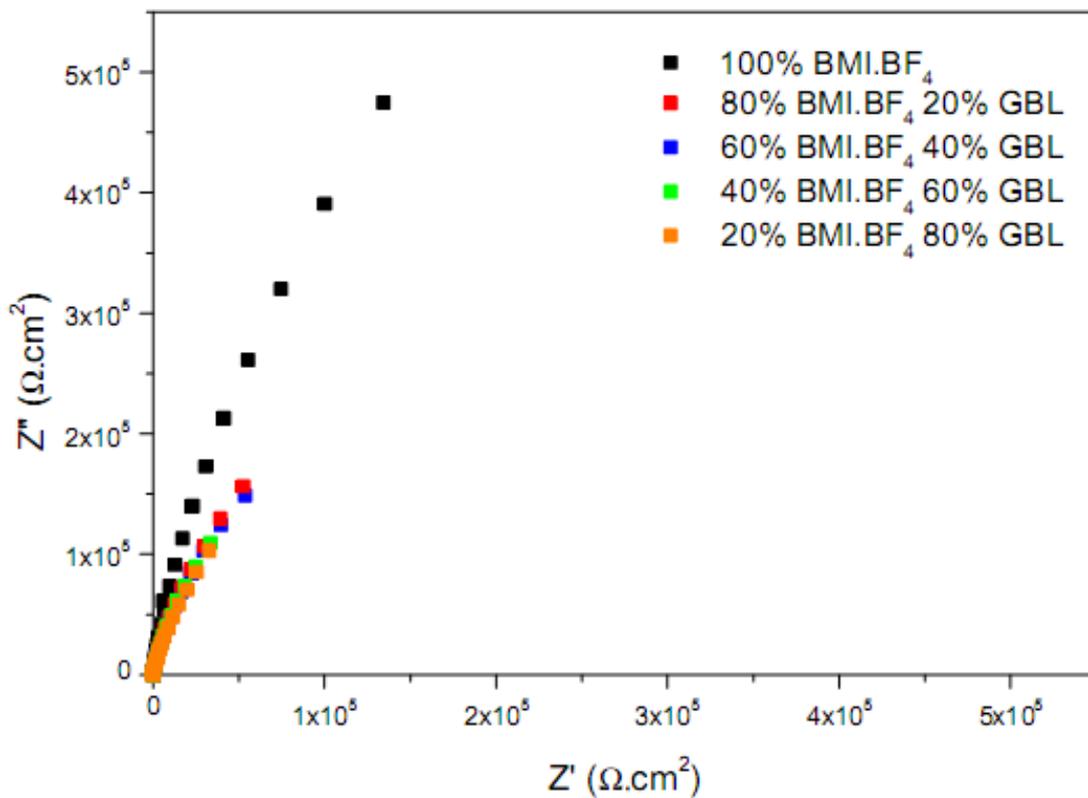


Fig. 44 - Diagrama de Nyquist do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% GBL; 60% BMI.BF₄ 40% GBL; 40% BMI.BF₄ 60% GBL e 20% BMI.BF₄ 80% GBL (v/v) no PCA após 1h de imersão.

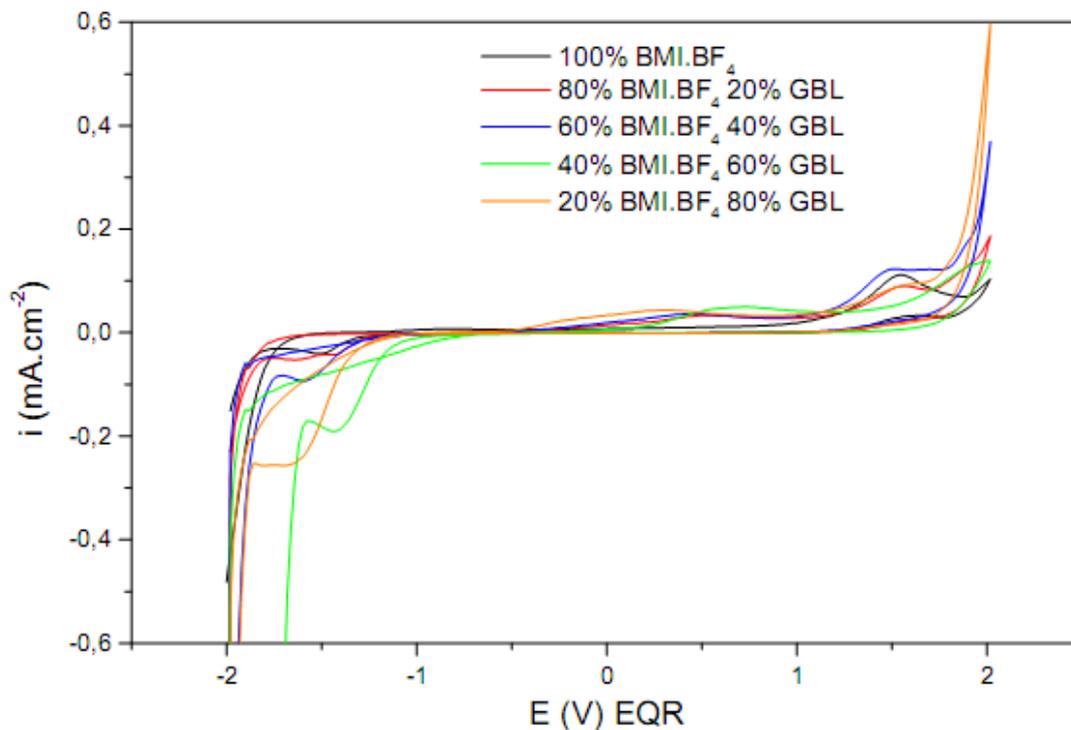


Fig. 45 - VC do Níquel em solução 100% BMI.BF₄; 80% BMI.BF₄ 20% GBL; 60% BMI.BF₄ 40% GBL; 40% BMI.BF₄ 60% GBL e 20% BMI.BF₄ 80% GBL (v/v) após 1h de imersão. $v = 10\text{mV/s}$.

Conclusão parcial: os resultados dos experimentos de impedância indicam que, na faixa de potencial sem atividade eletroquímica, na qual o potencial de circuito aberto está inserido, a interface Ni/solução tem comportamento capacitivo, caracterizando o sistema eletrodico como um capacitor eletroquímico. Esta faixa de potencial não é alterada com a crescente adição de GBL à mistura solvente e é mais ampla que em meio contendo etilenoglicol.

7.3 Etilenoglicol versus γ -Butirolactona em misturas com BMI.BF₄

A Resistência da solução (R_s) é obtida a partir dos diagramas de Nyquist, na interseção do arco capacitivo com o eixo de impedância real, nas altas frequências. Seu inverso é definido como a condutividade da solução. Para aplicações em capacitores eletroquímicos, principalmente os de baixa impedância, é necessário que as soluções de

impregnação apresentem alta condutividade, levando a uma rápida resposta de carregamento e descarregamento do capacitor durante sua operação.

A Figura 46 mostra os valores de R_s obtidos em função da composição da mistura líquido iônico e etilenoglicol. Esses resultados indicam que quanto maior a quantidade de etilenoglicol, menor a resistência da solução, passando por um mínimo, e então aumenta novamente em 100% LI. Portanto, em LI puro, os cátions BMI^+ e ânions BF_4^- apresentam-se pouco dissociados e a condutividade da solução é baixa. Com adição de EG, o LI aumenta seu processo de dissociação e, conseqüentemente, a condutividade do meio. Em soluções ricas em EG, o baixo teor de LI faz com que a condutividade da solução diminua novamente. Portanto, nos extremos de concentração de LI em etilenoglicol, a condutividade é baixa devido à pequena dissociação (soluções concentradas de LI) ou pequena concentração (soluções diluídas de LI).

Para uso em capacitores eletroquímicos, é necessário que a solução eletrolítica tenha alta permissividade, levando a uma alta capacitância de dupla camada elétrica. Isso é alcançado por diminuição da viscosidade, aumento do processo de dissociação eletrolítica e de condutividade do meio. Portanto, soluções contendo 40, 60 e 80% de $BMI.BF_4$ em EG são as mais indicadas como eletrólito na construção de um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica de níquel.

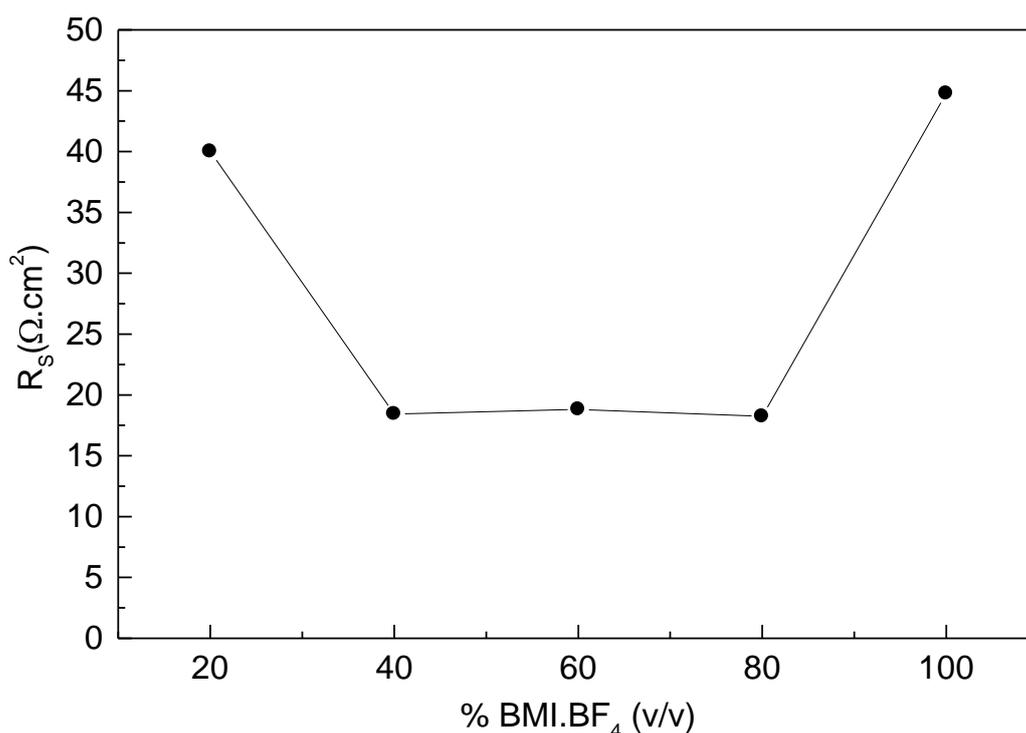


Figura 46 – Resistência da Solução (R_s) em função da concentração de BMI.BF₄ (v/v) em GBL, após 1h de imersão.

A Figura 47 mostra os valores de R_s obtidos em função da composição da mistura líquido iônico e γ -butirolactona. Os resultados mostram que a R_s aumenta exponencialmente com o aumento de LI na mistura, indicando que quanto maior a quantidade de GBL, maior seu grau de dissociação e mais condutora é a solução. As soluções de maior condutividade são aquelas contendo 20% e 40% de BMI.BF₄ em meio de GBL.

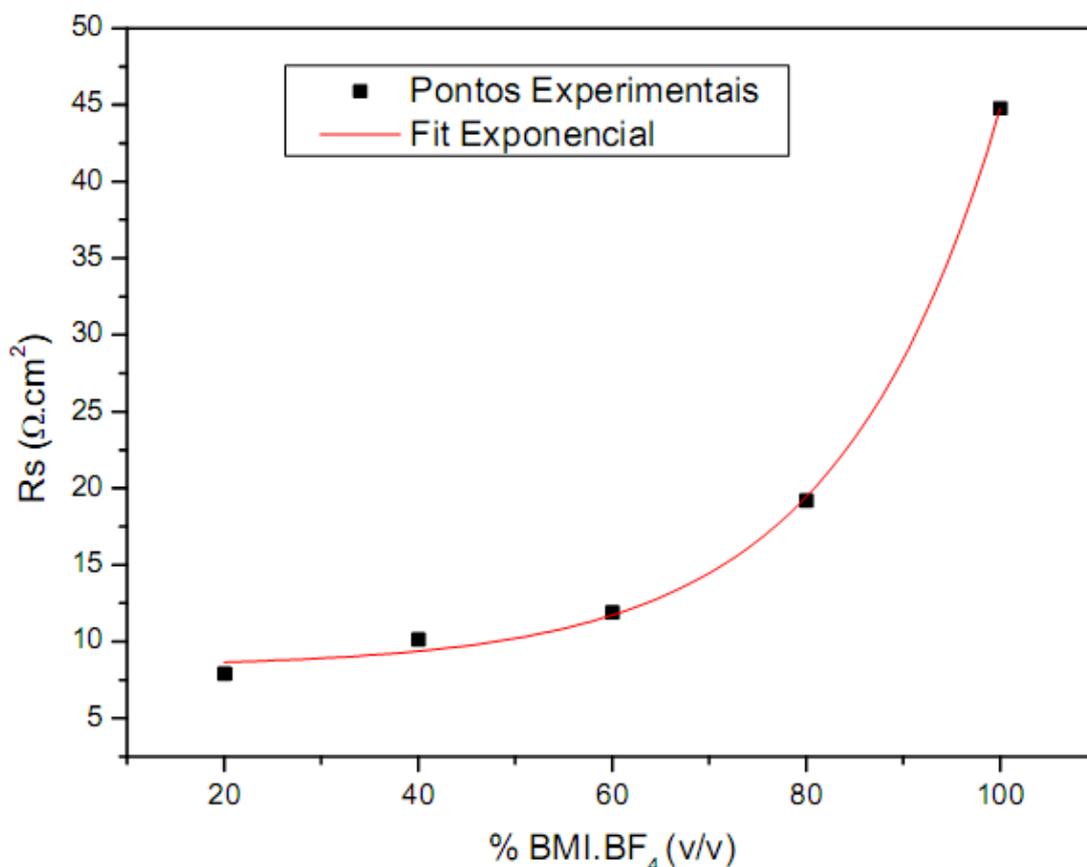


Figura 47 – Resistência da Solução em função da concentração de BMI.BF₄ (v/v) em GBL, após 1h de imersão.

A diferença de condutividade das soluções de BMI.BF₄ em meio de etilenoglicol ou de γ -butirolactona está relacionada com a viscosidade das soluções. O LI puro é viscoso e diminui de viscosidade quando misturado ao etilenoglicol. Já o solvente γ -butirolactona é menos viscoso que o etilenoglicol, resultando em soluções ainda mais fluídas. Combinando as equações de Nernst-Einstein e de Stokes-Einstein, se obtém para a condutividade σ :

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V\pi r \eta} \quad (29)$$

onde z é a carga dos íons dissociados, e_0 é a carga elétrica fundamental, N é o número de transportadores de carga por unidade de volume V , r é o raio iônico e η é a viscosidade do meio. Esta equação mostra que a condutividade eletrolítica é diretamente proporcional ao número de transportadores de carga e inversamente proporcional à viscosidade.

Em meio de LI puro, a alta viscosidade e o estado agregado de íons, que diminui o número de transporte real, levam a baixos valores de condutividade. Com a adição de etilenoglicol ao meio, o número de transportadores de carga aumenta devido a maior dissociação e, conseqüentemente, a condutividade também. Em meio de alta concentração de etilenoglicol, novamente a situação de baixo número de transportadores de carga e alta viscosidade conduzem a uma diminuição da condutividade (ou aumento de R_S). No sistema contendo γ -butirolactona, devido a sua baixa viscosidade, a variação do número de transportadores de carga é o que influencia de modo mais marcante a condutividade: quanto mais dissociado o LI, mais condutora é a solução.

A Resistência à polarização na interface Ni/solução (R_P) permite uma avaliação da estabilidade dessa interface a reações de transferência de carga. Valores de R_P foram obtidos a partir do diagrama de Nyquist por ajuste dos dados experimentais a um circuito $R_S (R_P C)$. R_P é avaliado através dos valores de impedância no limite da baixa frequência.

As Figuras 48 e 49 mostram os valores de Resistência à polarização (R_P) da interface Ni/BMI.BF₄ + etilenoglicol e da interface Ni/BMI.BF₄ + γ -butirolactona, respectivamente, no potencial de circuito aberto, em função da composição da solução. Os resultados indicam que quanto maior o teor de BMI.BF₄ na solução, maior R_P e mais estável é o Ni no meio eletrolítico. Além disso, os meios contendo γ -butirolactona apresentam maior R_P do que aqueles com etilenoglicol. Para um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica é necessária uma alta R_P , indicando a estabilidade no metal no meio eletrolítico.

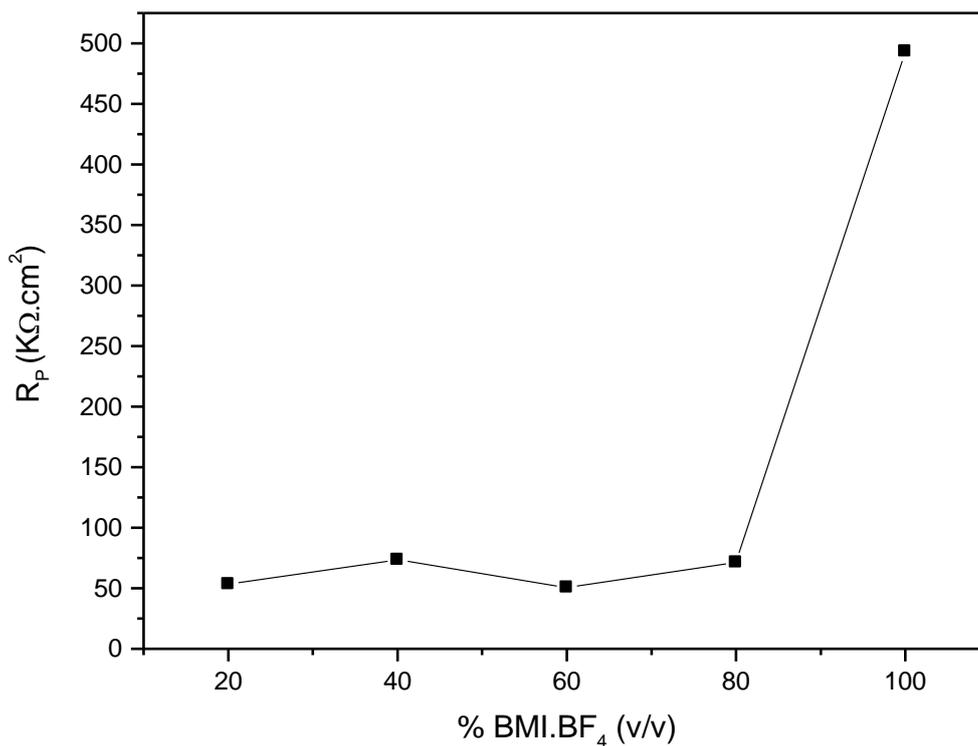


Figura 48 – Resistência à Polarização em função da concentração de BMI.BF₄ (v/v) em EG, após 1h de imersão.

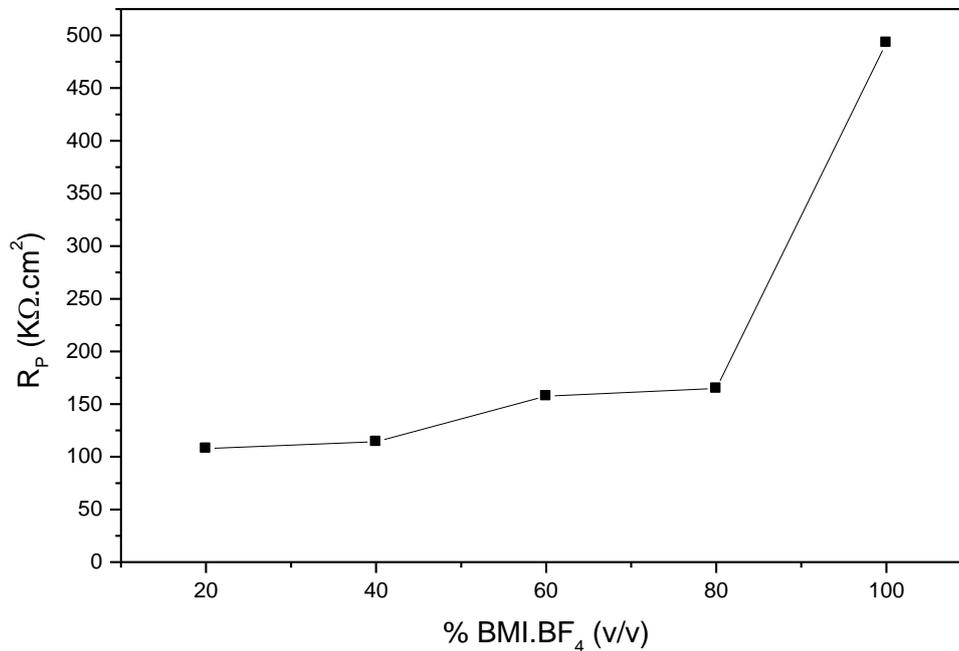


Figura 49 – Resistência à Polarização em função da concentração de BMI.BF₄ (v/v) em GBL, após 1h de imersão.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permite avaliar a capacitância (C) interfacial Ni/solução originada pelo arranjo de cargas no metal e na

solução. Valores de capacitância de dupla camada elétrica foram obtidos a partir dos diagramas de Nyquist, por ajuste dos dados experimentais ao circuito equivalente $R_S (R_P C)$, no potencial de circuito aberto, para as diferentes soluções eletrolíticas.

As Figura 50 e 51 apresentam os valores de Capacitância para o Ni imerso em soluções de BMI.BF₄ + etilenoglicol e em soluções de BMI.BF₄ + γ -butirolactona. Em ambos os sistemas eletrolíticos, a capacitância diminui com o aumento da concentração de líquido iônico.

A capacitância de uma interface eletrificada é calculada através de:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (30)$$

onde ϵ é a permissividade relativa da solução, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A é a área eletródica em contato com a solução e d é a espessura da dupla camada elétrica.

A interface Ni/ BMI.BF₄ + etilenoglicol apresenta maiores valores de capacitância do que a interface Ni/ BMI.BF₄ + γ -butirolactona, provavelmente devido ao maior valor de permissividade relativa do etilenoglicol. Enquanto capacitores eletrolíticos de alumínio apresentam capacitância na ordem de 0,1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, o valor para o Ni em BMI.BF₄ e EG é de 22 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, isto é, 220 vezes maior (para 20% e 60% de LI, v/v). Os sistemas contendo BMI.BF₄ e GBL apresentam capacitância na ordem de 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, isto é, 100 vezes maior que em capacitores eletrolíticos de alumínio (para 20% e 40% de LI, v/v). A maior capacidade de armazenamento de energia na dupla camada elétrica formada entre o níquel e as soluções testadas pode classificar esses sistemas como um supercapacitor.

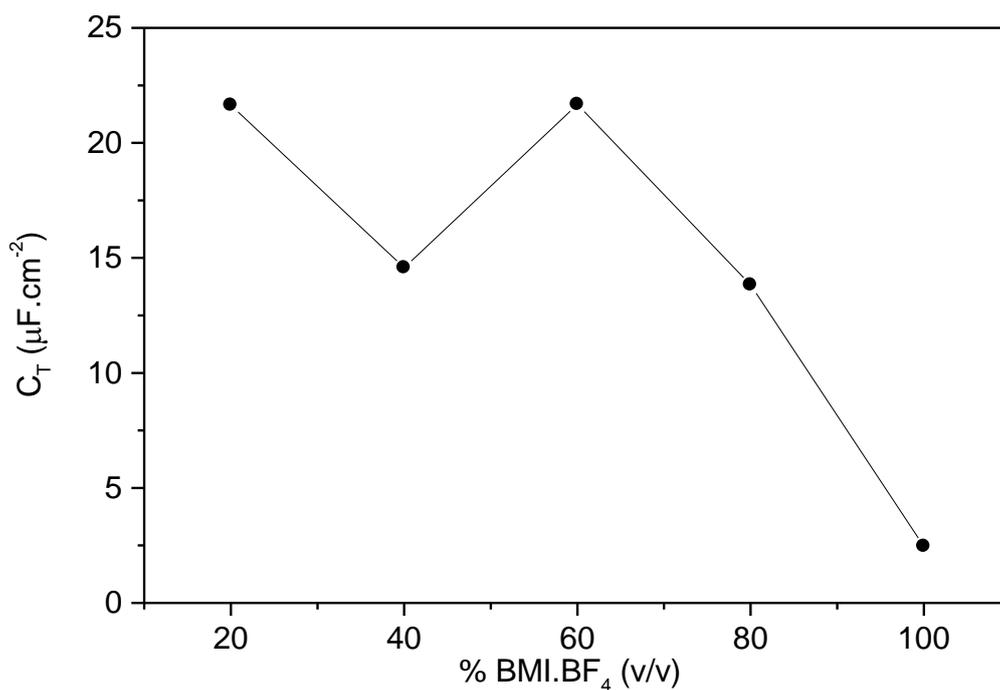


Figura 50 – Capacitância em função da concentração de BMI.BF₄ (v/v) em EG, após 1h de imersão.

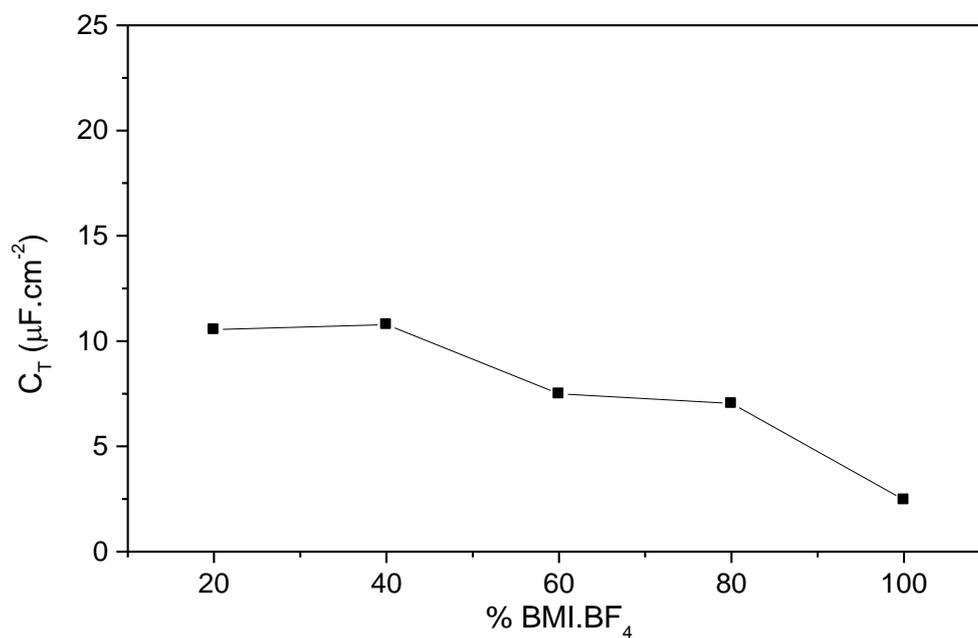


Figura 51 – Capacitância em função da concentração de BMI.BF₄ (v/v) em GBL, após 1h de imersão.

As microscopias de varredura eletrônica, no momento e após 4 dias de imersão nas diferentes soluções de BMI.BF₄ são apresentados nas Figuras 52 a 56. Nenhum ataque de corrosão do níquel é observado, tanto no meio contendo apenas LI, como no meio de misturas de LI e EG ou LI e GBL.

Nas Figuras 57 e 58 são mostradas as análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva do eletrodo de níquel sem imersão e após 4 dias de imersão em 100% BMI.BF₄. Somente a presença do metal níquel foi observada, confirmando a ausência de óxido.

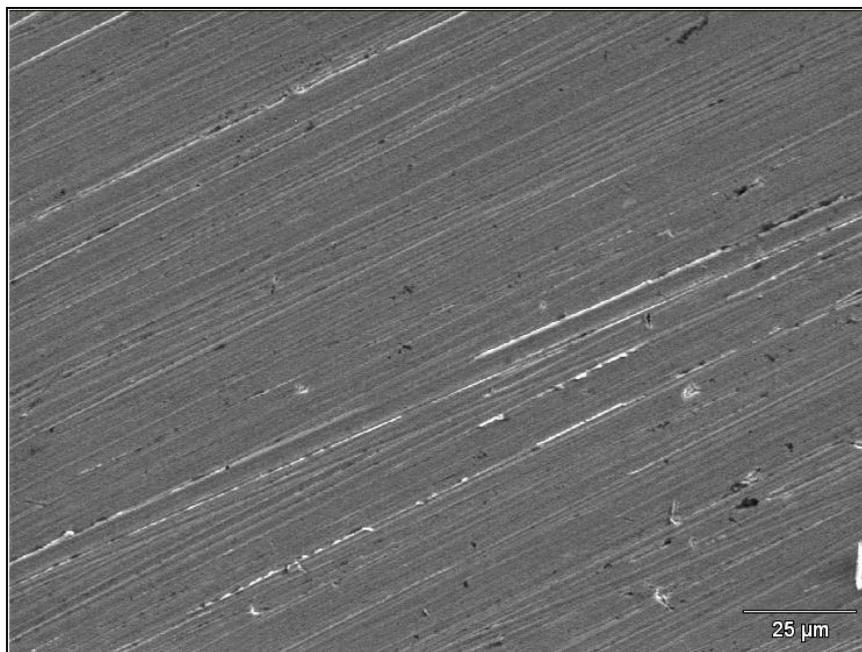


Fig. 52 – Microscopia Eletrônica de Varredura do eletrodo de níquel sem imersão.

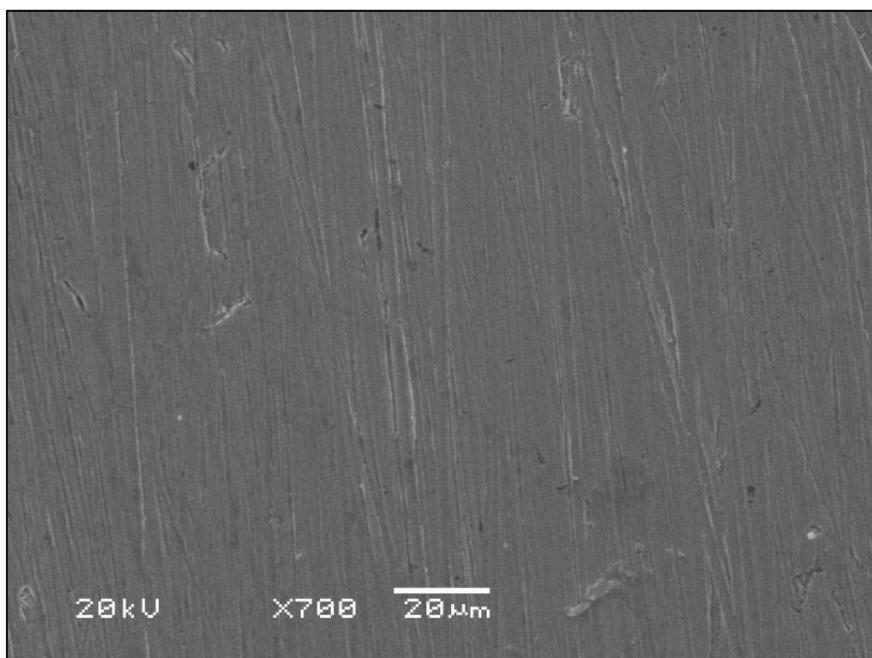


Fig. 53 – Microscopia Eletrônica de Varredura do eletrodo de níquel em solução de 100% BMI.BF₄.

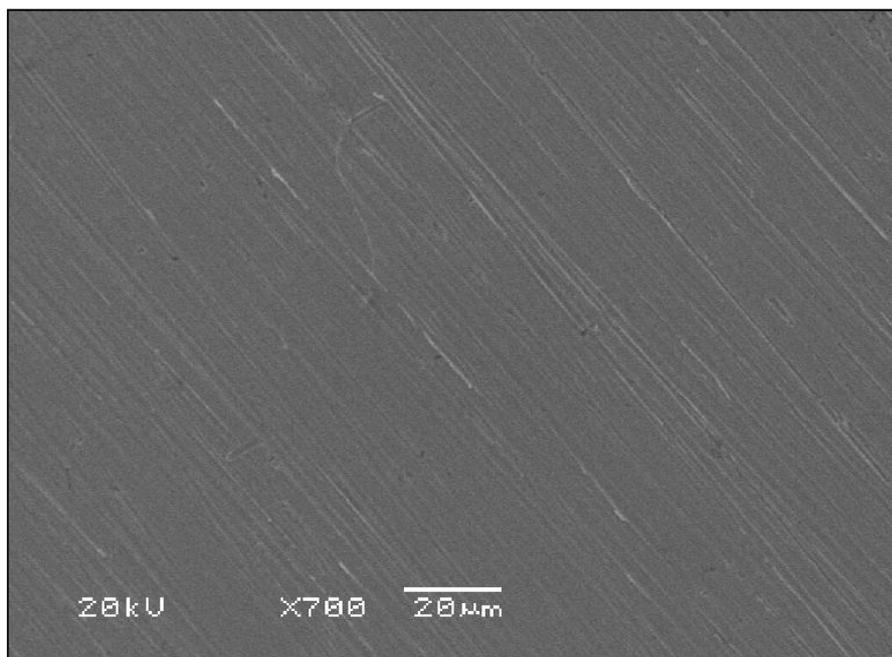


Fig. 54 – Microscopia Eletrônica de Varredura do eletrodo de níquel em solução de 40% BMI.BF₄ e 60% EG.

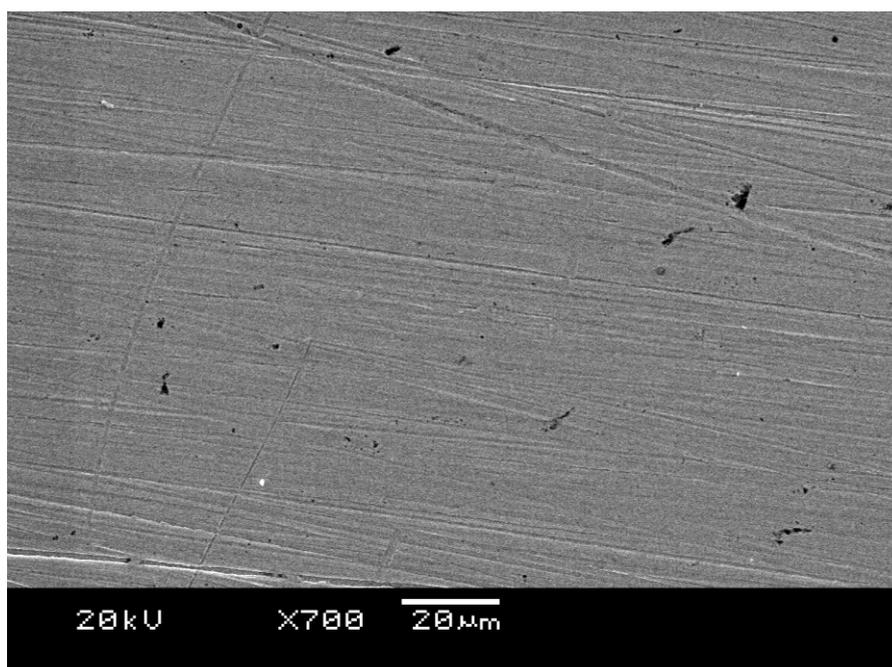


Fig. 55 – Microscopia Eletrônica de Varredura do eletrodo de níquel em solução de 80% BMI.BF₄ e 20% GBL.

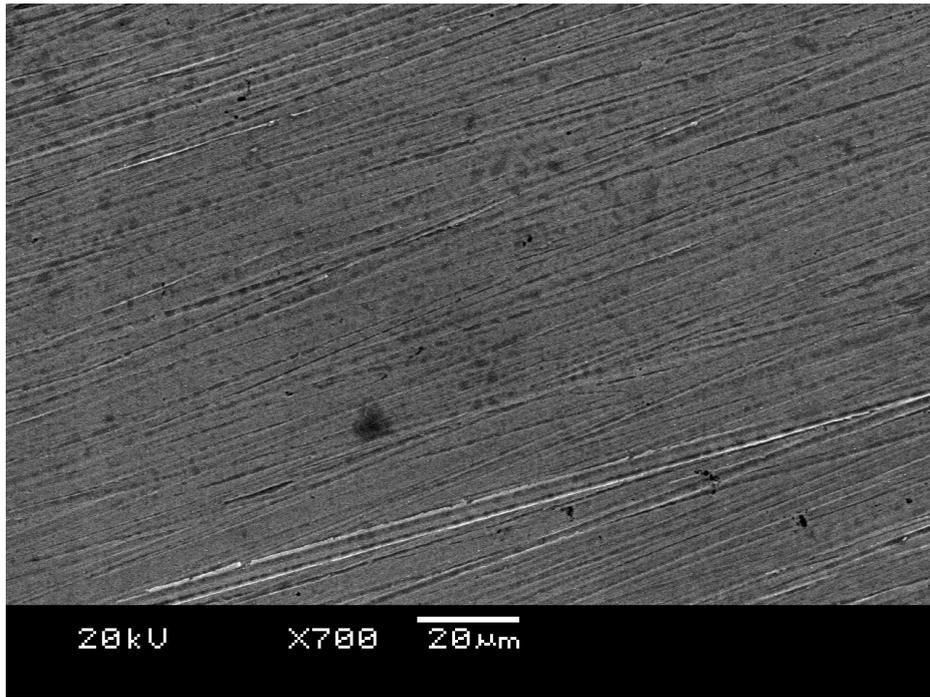
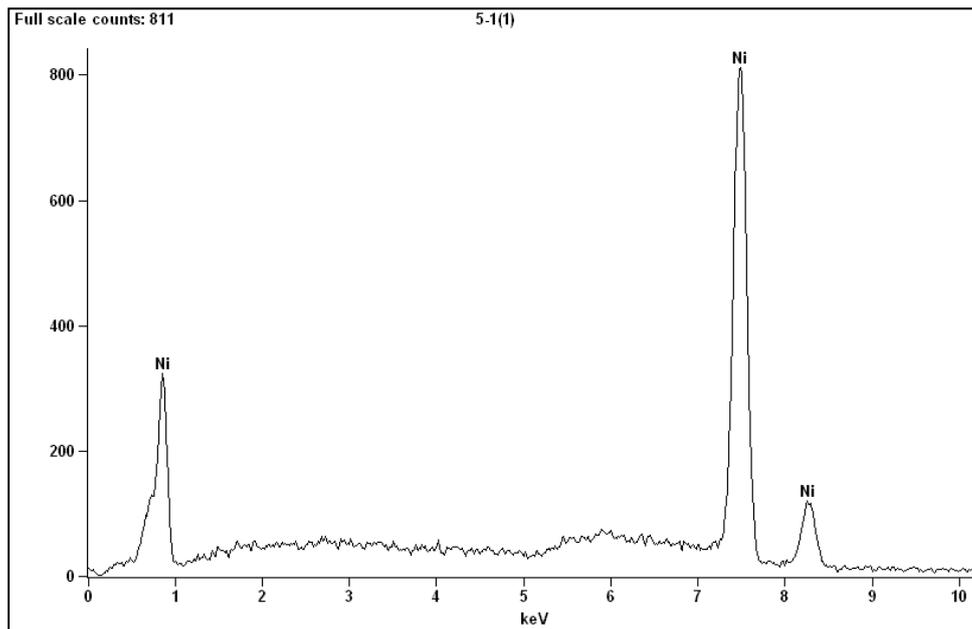
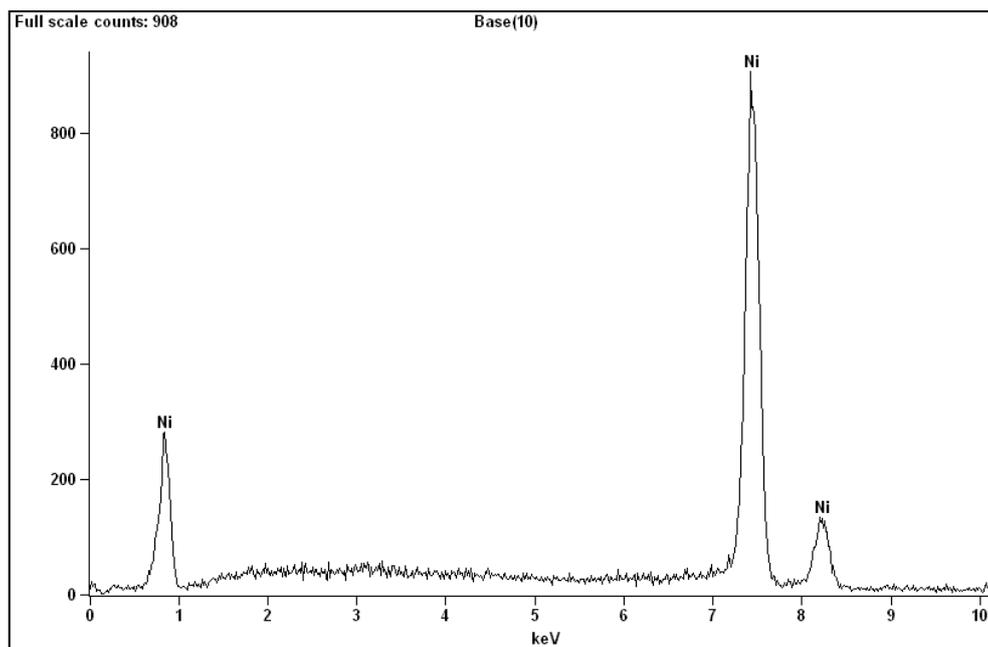


Fig. 56 – Microscopia Eletrônica de Varredura do eletrodo de níquel em solução de 40% BMI.BF₄ e 60% GBL.



Elemento	Peso Conc %	Peso % Erro	Átomo Conc %	Átomo % Erro	Fórmula	Composto Conc %
Ni	100.00	+/- 1,66	100.00	+/- 1,66	Ni	100.00
Total	100.00		100.00			

Fig. 57 – Espectroscopia de Energia Dispersiva do eletrodo de Níquel sem imersão.



Elemento	Peso Conc %	Peso % Erro	Átomo Conc %	Átomo % Erro	Fórmula	Composto Conc %
Ni	100.00	+/- 1,54	100.00	+/- 1,54	Ni	100.00
Total	100.00		100.00			

Fig. 58 – Espectroscopia de Energia Dispersiva do eletrodo de Níquel imerso em 100% LI.

Conclusão parcial: misturas de BMI.BF₄ e etilenoglicol ou BMI.BF₄ e γ -butirolactona apresentam alta condutividade, como requerido para eletrólitos de impregnação de capacitores, principalmente em meio de GBL, provavelmente devido a sua menor viscosidade. O Ni imerso nessas misturas eletrolíticas apresenta alta resistência à polarização, indicando sua estabilidade em relação a reações de transferência de carga, o que é comprovado através das microscopias eletrônicas de varredura da superfície metálica. A alta capacitância da dupla camada elétrica formada entre o metal e a solução, 100 vezes maior ou mais em relação aos capacitores tradicionais, evidenciam as propriedades promissoras desse sistema para a construção de supercapacitores.

8 CUSTOS E IMPACTO TECNOLÓGICO

O líquido iônico utilizado neste trabalho, o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, apresenta alto valor agregado (Sigma-Aldrich 5g - US\$ 86,90), enquanto os solventes utilizados, γ -butirolactona (Sigma-Aldrich 25g - US\$ 17,00) e etilenoglicol (Sigma-Aldrich 100ml - US\$ 35,20), possuem grande aplicação tecnológica devido aos seus baixos custos.

Mesmo assim, a utilização de líquidos iônicos em capacitores eletroquímicos é extremamente vantajosa e promissora devido ao ganho em armazenamento de energia, quando comparado aos capacitores eletrolíticos tradicionais. O aumento da capacitância em mais de 100 vezes pode levar ao projeto de capacitores de tamanho reduzido, necessitando de uma menor quantidade de eletrólito para sua impregnação e, conseqüentemente, a um abaixamento de custos.

A grande utilização dos líquidos iônicos como eletrólito nas mais diversas técnicas eletroquímicas, além da vasta aplicação em outras áreas, trará como consequência o surgimento de novas rotas sintéticas, de menor custo. Este avanço tecnológico é somente uma questão de tempo.

Na literatura ainda não foram relatados capacitores que utilizam o níquel como material eletrodico, mas apenas o óxido de níquel para a construção de pseudocapacitores. A tecnologia do capacitor eletroquímico aqui proposto ainda precisa ser desenvolvida, visando aprimorar estudos em relação a variáveis como tamanho, volume, formato, processo de industrialização. O capacitor aqui proposto, formado por eletrodos de níquel e impregnado com soluções eletrolíticas à base do líquido iônico BMI.BF₄ misturado a solventes orgânicos como etilenoglicol e γ -butirolactona, possui grande potencial de armazenamento de energia em relação a capacitores convencionais. Logo, o desenvolvimento de um capacitor eletroquímico desse tipo para as mais diversas aplicações tecnológicas é muito promissor.

9 CONCLUSÕES

Os resultados de voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura mostram que o Ni em meio de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) puro ou misturado com os solventes orgânicos 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 polarização e a superfície metálica sem corrosão confirmam a potencialidade do níquel em meio de BMI.BF₄ e etilenoglicol ou de BMI.BF₄ e γ -butirolactona, para a construção de um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica. Provavelmente, o cátion imidazólio, através de seus elétrons deslocalizados, atue como um protetor da camada metálica. Também pode ser constatado, através dos resultados experimentais, que o níquel é mais estável na solução com γ -butirolactona do que com etilenoglicol, fazendo desse composto uma ótima proposta como solvente de líquidos iônicos na formulação de eletrólitos de impregnação de capacitores eletroquímicos com eletrodos de níquel.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MUSSOI F. L. R, VILLAÇA M. V. M. Capacitores. CEFET/SC, 3ª edição Florianópolis, 2000.
2. KÖTZ R., CARLEN, M. *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2483–2498.
3. ZHU Q., SONG Y., ZHU X., WANG X. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 601 (2007), 229-232.
4. UE, M. *Current Topics in Electrochemistry*. 7 (2000).
5. Palavra-chave: Leyden, <http://electronics.howstuffworks.com/capacitor3.htm>. Acessado em 15/09/2010.
6. Palavra-chave: Garrafa de Leyden, <http://www.cursodefisica.com.br/eletricidade/elestatica/88-carga-eletrica-lei-de-coulomb-garrafa-de-layden>. Acessado em 15/09/2010.
7. Palavra-chave: Leyden, <http://xa.yimg.com/kq/groups/17461935/>. Acessado em 15/09/2010.
8. Palavra chave: electrolytic capacitors, http://www.patentinvent.com/electricity/inventions/electrolytic_capacitor.html. Acessado em 15/09/2010.
9. Palavra-chave: electrochemical capacitors, <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>. Acessado em 15/09/2009.
10. TROMBETTA F., SOUZA M.O., SOUZA R.F., MARTINI E.M.A. *J. Appl. Electrochem*. 39 (2009) 2315-2321.
11. ZHANG Y., FENG H, WU X., WANG L., ZHANG A., XIA T., DONG H., LI X., ZHANG L. *International Journal of Hydrogen Energy* XXX (2009).
12. BARD, A., FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods*, Jonh Wiley & Sons. Nova Iorque, 1980.
13. PANOSSIAN Zehbour. *Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. 1ª Ed. São Paulo, 1993.
14. CONWAY B. E. *Electrochemistry Encyclopedia*. (2003).
15. BEVERSKOG B., PUIGDOMENECH I. *Corrosion Science*. 39 (1997) 969-980.
16. ZINOLA C.F., LUNA A.M.C. *Corrosion Science*. 37 (1995) 1919-1929.
17. SHRIVER D.F., ATKINS P.W. *Inorganic Chemistry*. 3ª ed, Oxford, UK 1999.

18. NAM, K.-W., KIM K-H., LEE E-S., YOON W-S, YANG X-Q, KIM K-B. *Journal of Power Sources* 182 (2008) 642-652.
19. POURBAIX, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Paris, 1963, p. 333.
20. TSUDA T., HUSSEY C.L. *The Electrochemical Society Interface* (2007) 42-49.
21. BALDUCCI A., BARDI U., CAPORALI S., MASTRAGOSTINO M., SOAVI F. *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 566-570.
22. BANDRÉS I., MONTAÑO D.F., GASCÓN I., CEA P., LAFUENTE C. *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 2252-2257.
23. CHAGNES A., ALLOUCHI H., CARRÉ B., LEMORDANT D. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1419-1427.
24. CONSORTI C. S., SOUZA R.F., DUPONT J. *Química Nova*. 24 (2001) 830-837.
25. PADILHA, J. C., TRINDADE L. G., SOUZA R. F., MIGUEL M. *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 6483-6485.
26. EARLE, M.J., MCCORMAC P.B., SEDDON K.R.J. *Chemic. Soc., Chem. Commun.*, (1998) 2245.
27. BLANCHARD L. A., HANCU D., BECKMAN E. J., BRENNECKE J.F. *J F Nature*. 28 (1999) 399.
28. MCEWEN A. B., NGO E.L., LECOMPTE K., GOLDMAN J.L. *Electrochem Soc* 146 (1999) 1687.
29. TRAN C.D., MEJAC I., REBEK J., JR., HOOLEY R.J. *Anal. Chem* 81 (2009) 1244-1254.
30. DUPONT J., CONSORTI C.S., SUAREZ P.A.Z., SOUZA R.F. *Organic Syntheses* 10 (2004) 236.