

Katiúscia Machado Nobre* (IC), Fernanda Trombetta (PG), Emilse Maria Agostini Martini (PQ)

*kate_devalois@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Os capacitores eletrolíticos de alumínio têm recebido considerável atenção como o mais importante dispositivo eletroquímico para armazenamento de energia¹, podendo ser empregados em vários dispositivos eletrônicos em função da sua elevada capacidade de armazenamento de carga. Eles são constituídos por um ânodo de alumínio coberto por um filme de Al₂O₃ e um cátodo de alumínio, embebidos em uma solução eletrolítica. Entretanto, esses dispositivos podem apresentar problemas com o tempo de uso, como abaulamento e até mesmo ruptura, devido à presença de água no eletrólito, que é adicionada para aumentar sua condutividade e diminuir a impedância. Logo, é necessário o desenvolvimento de outros eletrólitos não aquosos, como os líquidos iônicos (LI). Estes possuem propriedades como: ampla janela eletroquímica, estabilidade térmica e química, elevada condutividade iônica, além da pressão de vapor desprezível²⁻⁴, que fazem dos líquidos iônicos eletrólitos com grande potencial. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a interface entre o eletrodo de alumínio recoberto com óxido de alumínio e a solução eletrolítica que consiste na mistura do líquido iônico BMI.BF₄ e solvente orgânico γ -butirolactona.

PARTE EXPERIMENTAL

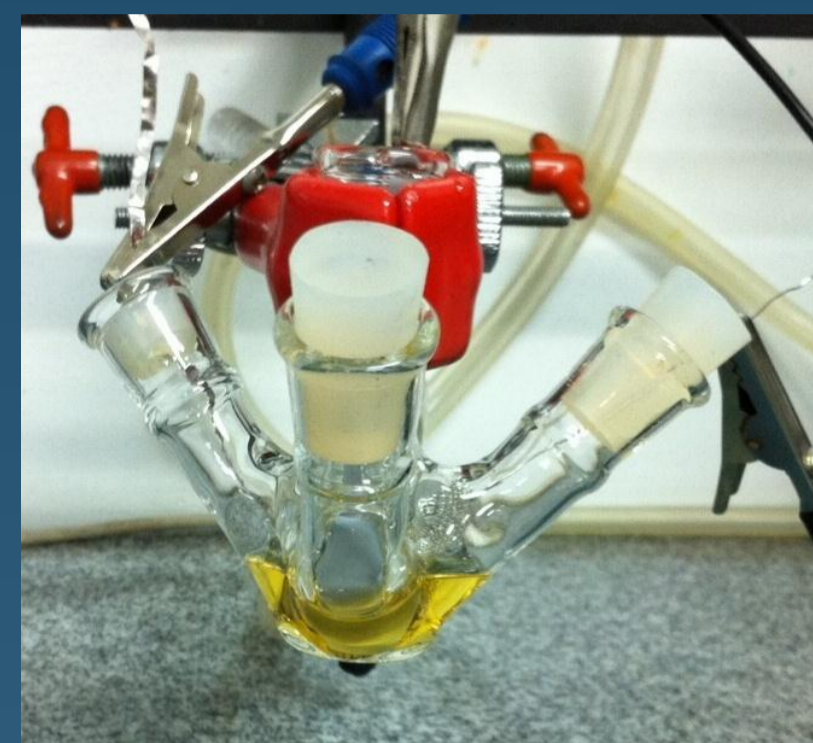
Soluções eletrolíticas: GBL + BMI.BF₄ + Ác. p-nitrobenzóico

X molar/BMI.BF₄: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,40; 0,60 e 1,00

Medidas de condutividade

Temperaturas entre 30°C e 70°C

Medidas de espectroscopia de impedância



Eletrodos

Trabalho: folha de Al coberta com Al₂O₃

Quase-Referência: fio de platina

Contra-eletrodo: rede de platina

Tempos de imersão do eletrodo nas diferentes soluções eletrolíticas: 15min; 1, 2, 3, 4, 7, 10, 14, 18, 22, 26 e 30 dias.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e mantidos atmosfera inerte.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Condutividade da solução eletrolítica

A Figura 1 apresenta os resultados das medidas de condutividade para misturas de BMI.BF₄ e GBL em diferentes frações molares do líquido iônico e em diferentes temperaturas. Independentemente da temperatura, condutividade aumenta com a fração molar de LI, atingindo um valor máximo ao redor da fração molar 0,20, e depois diminuindo novamente. Em baixas concentrações, o líquido iônico está mais dissociado, com mais íons solvatados pelas moléculas do solvente, contribuindo para o aumento do número de transporte e, consequentemente, da condutividade da solução.

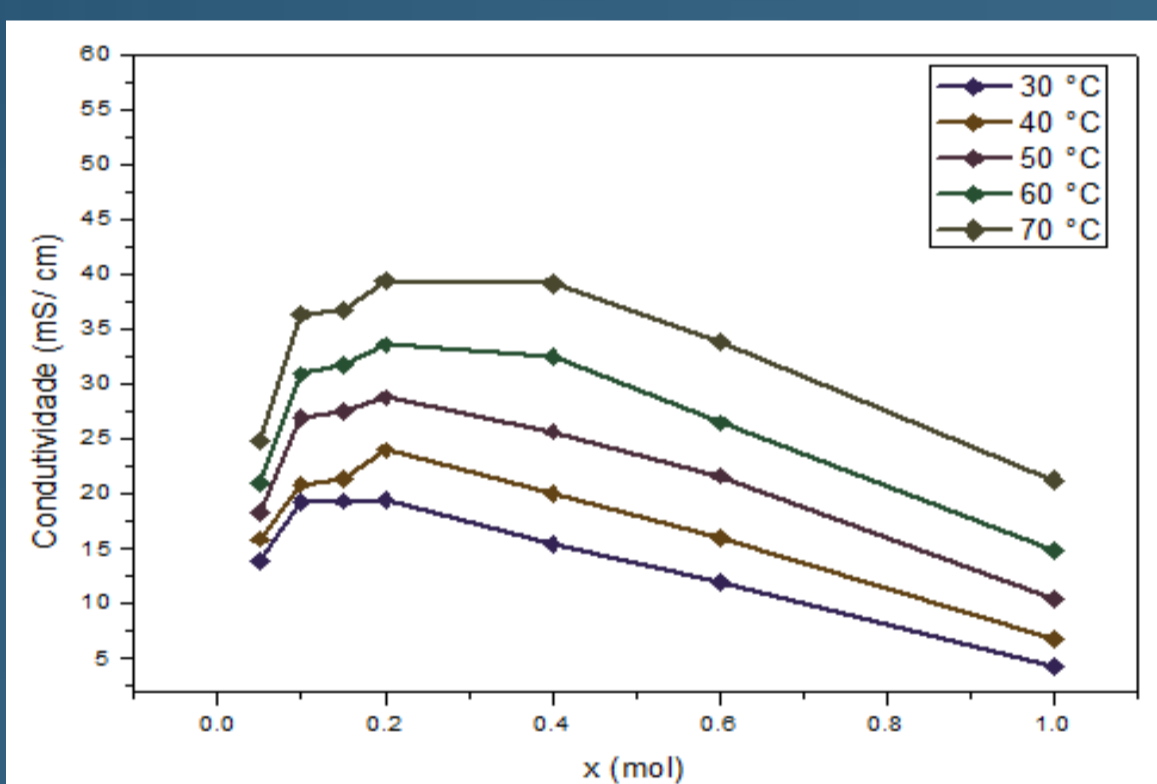


Figura 1: Condutividade das misturas de BMI.BF₄ e GBL em diferentes concentrações e temperaturas.

Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

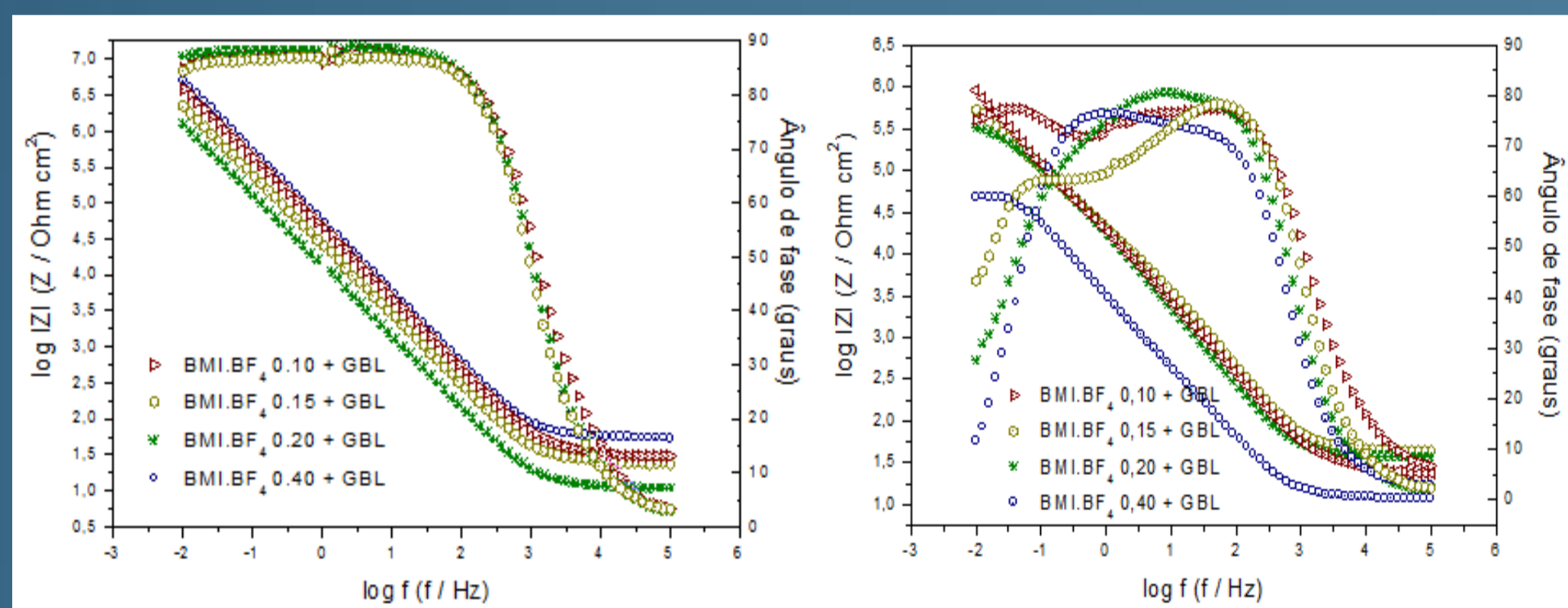


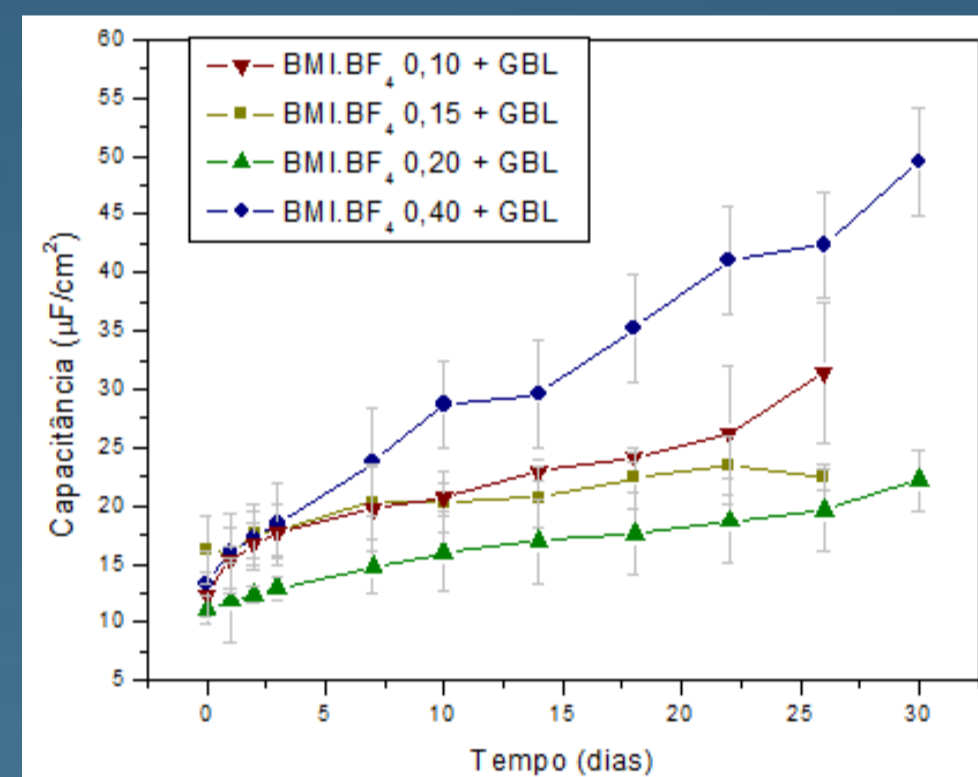
Figura 2: Diagrama de Bode para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 15 minutos de imersão.

Figura 3: Diagrama de Bode para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 30 dias de imersão.

Na Figura 3, o gráfico log IZI × log f apresenta um patamar nas altas frequências, associado à resistência da solução (R_s). O menor valor de R_s corresponde à solução com fração molar 0,20 em LI, concordando com as medidas de condutividade. Nas regiões de altas e médias frequências, a reta com inclinação -1 comprova o comportamento capacitivo das interfaces alumínio/óxido/solução.

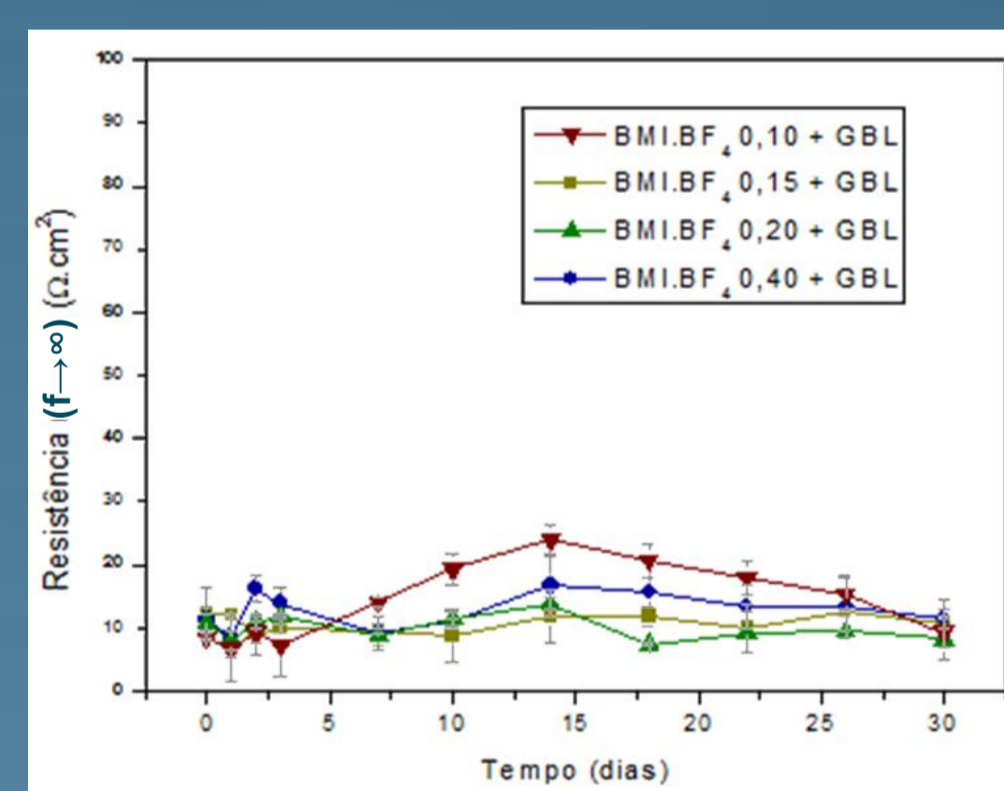
Após 30 dias de imersão, o diagrama de Bode apresenta alterações, conforme pode ser visto na Figura 3. A reta capacitiva muda de inclinação nas baixas frequências, típico do aparecimento da impedância de Warburg, que está associada ao transporte de massa, provavelmente da solução para dentro dos poros do filme dielétrico.

Avaliação da EIE



Figuras 4: Capacitância em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF₄ e GBL.

A capacitância associada à polarização de óxidos dielétricos varia de 1 a 10 µF/cm². Em meio de LI, os valores aumentaram com o tempo de imersão, o aumento pode estar associado com a penetração da solução nos poros do filme. A solução com fração molar de 0,2 de LI apresentou os menores valores de capacitância, que indica uma maior estabilidade do óxido dielétrico no meio.



Figuras 5: Resistência em altas frequências em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF₄ e GBL.

A Figura 5, mostra que a resistência R_s apresenta valores estáveis ao longo do tempo passando por um máximo após 15 dias de imersão. A variação apresentada pode estar associada ao molhamento da camada externa do óxido, gerando um estado coloidal mas sem dissociação, o que aumenta a viscosidade da região e, consequentemente, sua resistência.

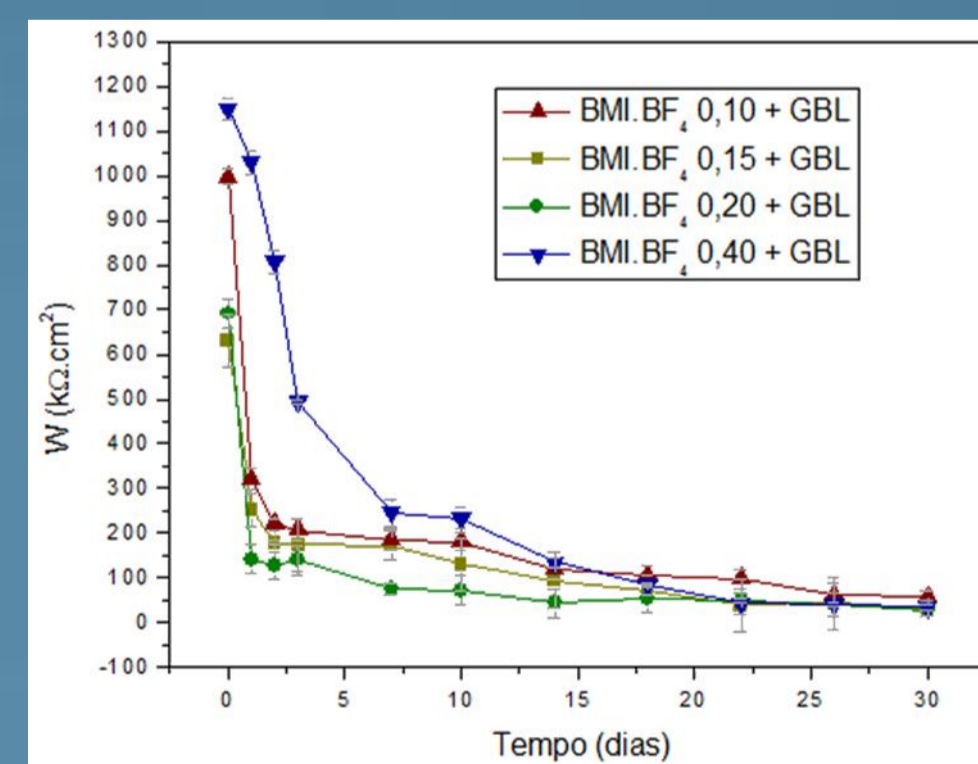


Figura 6: Impedância de Warburg em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF₄ e GBL.

A impedância de Warburg está relacionada a processos difusionais de transporte de massa na impregnação nos poros do filme dielétrico. A Figura 6 mostra que para todas as soluções, inicialmente há uma resistência da entrada da solução nos poros do filme de óxido. Com o tempo de imersão devido a molhabilidade do óxido, esta impedância tende a diminuir e ficar constante.

CONCLUSÃO

A alta condutividade das soluções de GBL e BMI.BF₄ para frações molares ao redor de 0,20 e que aumenta com a temperatura, valores de capacitância e resistência da solução estáveis e molhabilidade do dielétrico sem danos corrosivos tornam as misturas de GBL e BMI.BF₄ candidatas promissoras na formulação de eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio.

REFERÊNCIAS

- 1 - Ue, M.; Mitsubishi Chemical Corporation, *Electrochemistry*, 7, (2000).
- 2 - Sato, T.; Masuda, G.; Takagi, K., *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3603.
- 3 - Hu, T.; Song, X.; Zhu, X.; Wang, J., *Electroanal. Chem.* 601 (2007) 229.
- 4 - Wiecek, W.; Such, K.; Przulski, J.; Florianczyk, Z., *Synthetic Metals*, v. 45, n. 3, (1991), 373.