

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese e Caracterização de Capacitores Eletroquímicos à base de RuO₂

Leandro Aparecido Pocrifka*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO
QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P741sc

Pocrifka, Leandro Aparecido.

Síntese e caracterização de capacitores eletroquímicos à base de RuO₂ / Leandro Aparecido Pocrifka. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

92 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Eletroquímica. 2. Óxido de rutênio. 3. Método de Pechini. 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica. 5. Eletrodos porosos. 6. Modelo de linha de transmissão. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

SALMO 21

O REI se alegra em tua força, Senhor; e na tua salvação grandemente se regozija.

Cumpriste-lhe o desejo do seu coração, e não negaste as súplicas dos seus lábios. (Selá.)

Pois vais ao seu encontro com as bênçãos de bondade; pões na sua cabeça *uma* coroa de ouro fino.

Vida te pediu, e lha deste, mesmo longura de dias para sempre e eternamente.

Grande é a sua glória pela tua salvação; glória e majestade puseste sobre ele.

Pois o abençoaste para sempre; tu o enches de gozo com a tua face.

Porque o rei confia no Senhor, e pela misericórdia do Altíssimo nunca vacilará.

A tua mão alcançará todos os teus inimigos, a tua mão direita alcançará aqueles que te odeiam.

Tu os farás como um forno de fogo no tempo da tua ira; o Senhor os devorará na sua indignação, e o fogo os consumirá.

Seu fruto destruirás da terra, e a sua semente dentre os filhos dos homens.

Porque intentaram o mal contra ti; maquinaram um ardil, mas não prevalecerão.

Pelo que tu lhes farás voltar as costas; e com tuas flechas postas nas cordas lhes apontarás ao rosto.

Exalta-te, Senhor, na tua força; então cantaremos e louvaremos o teu poder.

Esta tese faz parte de um esforço coletivo, tanto meu, quanto dos meus pais!

Agradeço também a minha "neguinha", que sempre esteve ao meu lado!

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Ernesto C. Pereira, pelos puxões de orelhas e ensinamentos;

Aos amigos de laboratório: Cris Pontes, Mariana, Ciro, Fernando – FHC, Aline, Jana, Adriano, Fran, Paola, Alex, Robertão, Adriane, Chico, Gislene, Jaca, Sherlan e outros não menos importantes, mas que neste momento me falha a memória;

A galera do boteco: Renatão, Ettore, Emerson e Fabio Simões;

Aos meus amigos que me acompanham desde a época da graduação: Juliano, Luciano, Humbertão, Formiga e o Wendell;

Aos amigos em geral do LIEC, DQ – UFSCar, IQSC – USP, EMBRAPA;

Também quero agradecer a galera do JIU JITSU e ao meu mestre Mauro Pacifico.

E a CAPES, pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIÇÕES

2θ	Ângulo de Bragg
β	Expoente do EFC
ω	Frequência angular (Hz)
ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
DRX	Difração de Raios-X
E_{CA}	Potencial em Circuito Aberto
ESC	Eletrodo de referência de calomelano saturado
E	Potencial
EFC	Elemento de fase constante
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
f	Frequência
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
HAADF STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy High-Angle Annular Dark-Field
i	Densidade de corrente
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
LT	Linha de transmissão
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
qa	Carga anódica
VC	Voltametria Cíclica
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1 – Evolução dos capacitores convencionais aos capacitores eletroquímicos.	05
TABELA 1.2 – Comparação entre as características do capacitor eletroquímico e uma bateria.	06
TABELA 2.1 - Relação de composição em mol % na preparação dos eletrodos.	34
TABELA 3.1 - Valores de massa e capacitância para os eletrodos de RuO ₂ ..	44
TABELA 3.2 - Parâmetros de impedância para ambos os eletrodos de RuO ₂	48
TABELA 3.3 - Valores de capacitância específica e eficiência para os eletrodos de RuO ₂ ..	49
TABELA 3.4 – Parâmetros de difração calculados usando o método de Rietveld.	53
TABELA 3.5 – Potencial em circuito aberto em função da composição do eletrodo binário RuO ₂ – SnO ₂ . Em H ₂ SO ₄ 1,0 mol.L ⁻¹ a 25° C	59
TABELA 3.6 - Valores de capacitância específica e eficiência para os eletrodos de binários de RuO ₂ – SnO ₂	63
TABELA 3.7 - Parâmetros de impedância para os eletrodos binários RuO ₂ – SnO ₂	67

TABELA 3.8 - Dados obtidos por BET para o pó de SnO₂.	69
TABELA 3.9 - Dados de difração de raios-X para o pó de SnO₂.....	71
TABELA 3.10 - Dados de capacitância específica para os eletrodos.	78

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Diagrama de Ragone (densidade de potência <i>versus</i> densidade de energia) para os dispositivos de armazenamento e conversão de energia.	04
FIGURA 1.2 – Princípio de um capacitor de dupla camada e representação esquemática da queda de potencial na interface eletrodo/ eletrólito.	08
FIGURA 1.3 - Esquema da cela unitária tetragonal de SnO ₂ (estrutura rutila). Estão indicados os parâmetros de rede (a, b e c) e o plano (110), o qual esta em destaque na cor cinza. Esferas brancas representam átomos de oxigênio e pretas átomos de estanho.	19
FIGURA 1.4 - Circuitos do tipo Randles e o respectivo diagrama de Nyquist.	24
FIGURA 1.5 – Diagrama de Bode para o eletrodo de RuO ₂ , E = 0,6 V, f = 10 K Hz– 10 mHz, com E _{ac} = 10mV.	25
FIGURA 1.6 – Representação esquemática de um eletrodo poroso, X ₁ e X ₂ são elementos de impedância e ζ é a impedância na interface.	29
FIGURA 2.1 – Fluxograma da preparação dos eletrodos de RuO ₂	33
FIGURA 2.2 – Fluxograma da preparação dos eletrodos de RuO ₂ –SnO ₂	34
FIGURA 2.3 – Fluxograma da preparação do pó de SnO ₂ - RuO ₂	35
FIGURA 2.4 – Fluxograma da preparação do eletrodo de SnO ₂ - RuO ₂	36

FIGURA 2.5 – Célula eletroquímica de compartimento único: Eletrodo de trabalho – ET, Eletrodo de referencia – ER, Contra eletrodos – CE.	37
FIGURA 3.1 – Espectro de absorção no visível para as resinas precursoras marrom e verde.	41
FIGURA 3.2 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de RuO₂ em 1,0 mol.L⁻¹ H₂SO₄: () RuO_{2(v)} e () RuO_{2(M)}, v = 50 mV.s⁻¹ a 25 °C.	43
FIGURA 3.3 – Representação esquemática de um eletrodo poroso.	44
FIGURA 3.4 - Representação da linha de transmissão proposta para a análise dos resultados. Os elementos elétricos que constituem o circuito são: a capacitância (Q_{ox}) e a resistência (R_{ox}) do óxido em paralelo e a capacitância associada aos processos de interface (Q_{dl}).	45
FIGURA 3.5 - Diagramas de Nyquist para o eletrodo RuO_{2(M)} no potencial de 0,6 V. H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹ a 25 °C, f= 10³ - 10⁻³ Hz e E_{ac}= 10 m V.	47
FIGURA 3.6 - Diagramas de Nyquist (Δ) experimental e (-) ajustado dos eletrodos: a) RuO_{2(v)} e b) RuO_{2(M)} no potencial de 0,4 V. H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹ 25 °C, f= 10³ - 10⁻³ Hz e E_{ac}= 10 mV.	48
FIGURA 3.7 - Curvas de carga-descarga para os eletrodos de RuO₂ em 1,0 mol.L⁻¹ H₂SO₄: () RuO_{2(v)} e () RuO_{2(M)} a 25 °C.	50
FIGURA 3.8 – Micrografias obtidas por MEV para os filmes de: a) RuO_{2(v)} e b) RuO_{2(M)}.	51
FIGURA 3.9 - Difractogramas de raios-X dos filmes: (a) RuO_{2(v)} e (b) RuO_{2(M)}.	52

FIGURA 3.10 – Micrografias obtidas por FEG-SEM para os filmes de (0 – 100) mol% RuO₂ – SnO₂ a) 1.500 X, b) 5.000 X, c) 50.000 X e d) 218.319 X, 3,00 KV. 54

FIGURA 3.11 – Micrografias feitas por FEG-SEM para os filmes: a) (100 – 0) mol% RuO₂ – SnO₂, b) (75 – 25) mol% RuO₂ – SnO₂, c) (50 – 50) mol% RuO₂ – SnO₂ e d) (25 – 75) mol% RuO₂ – SnO₂. Aumento de 10.000 X, 3,00 KV. 55

FIGURA 3.12 – Micrografias feitas por FEG-SEM para os filmes: a) (100 – 0) mol% RuO₂ – SnO₂, b) (75 – 25) mol% RuO₂ – SnO₂, c) (50 – 50) mol% RuO₂ – SnO₂ e d) (25 – 75) mol% RuO₂ – SnO₂. Aumento de 50.000 X, 3,00 KV. 57

FIGURA 3.13 – Voltamogramas cíclicos para os eletrodos: () (100 – 0) mol% RuO₂ – SnO₂, () (75 – 25) mol% RuO₂ – SnO₂, () (50 – 50) mol% RuO₂ – SnO₂, () (25 – 75) mol% RuO₂ – SnO₂ e () (0 – 100) mol% RuO₂ – SnO₂. Em 1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a 25° C a v= 20 mV.s⁻¹. 58

FIGURA 3.14 – Carga anódica obtida pela integração da corrente anódica em função da porcentagem de RuO₂ no eletrodo binário RuO₂ – SnO₂. 60

FIGURA 3.15 – Capacitância específica em função da massa do total do óxido binário RuO₂ – SnO₂ depositado no eletrodo. 61

FIGURA 3.16 - Curvas de carga-descarga para os eletrodos binários RuO₂ – SnO₂ em 1,0 mol.L⁻¹ H₂SO₄: () (100 – 0) mol% RuO₂ – SnO₂, () (75 – 25) mol% RuO₂ – SnO₂, () (50 – 50) mol% RuO₂ – SnO₂, () (25 – 75) mol% RuO₂ – SnO₂. Em 1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a 25° C a i= 1 mA.cm⁻². 62

FIGURA 3.17 – Diagramas de Nyquist para os eletrodos de RuO₂ – SnO₂ : () (100 – 0) mol% RuO₂ – SnO₂, () (75 – 25) mol% RuO₂ – SnO₂,




() (50 – 50) mol% RuO₂ – SnO₂, () (25 – 75) mol% RuO₂ – SnO₂,
 () (0 – 100) mol% RuO₂ – SnO₂. E= 0,6 V, H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹,
 f= 10³ - 10⁻³ Hz. 65

FIGURA 3.18 - Representação da linha de transmissão proposta para a análise dos resultados. Os elementos elétricos que constituem o circuito são: a capacitância (Q_{ox}) e a resistência (R_{ox}) do óxido em paralelo e a capacitância associada aos processos de interface (Q_{dl}). 66


FIGURA 3.19 – Diagramas de Nyquist (o) experimental e () ajuste para os eletrodos: a) RuO₂ – SnO₂ (75 – 25) mol% e b) RuO₂ – SnO₂ (25 – 75) mol%. 66

FIGURA 3.20 - Valores de Q_{dc}, obtidos através do ajuste por linha de transmissão, em função da composição de RuO₂, 68

FIGURA 3.21 - Difratomogramas de Raios X para o pó de SnO₂. 70

FIGURA 3.22 - Difrátograma de Raios-X para as nanopartículas de SnO₂ - RuO₂. 72

FIGURA 3.23 – Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas de SnO₂ – RuO₂. 74

FIGURA 3.24 – Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da nanopartículas de SnO₂ – RuO₂. 75

FIGURA 3.25 – Imagem obtida por Detector anular de campo escuro de alto ângulo no modo varredura por transmissão (HAADF STEM) do sistema SnO₂ – RuO₂. 76

FIGURA 3.26 – Diagrama esquemático do mecanismo de formação de nanopartículas (a) core-shell e (b) heterodímeros. 76

FIGURA 3.27 - Voltametria Cíclica para os eletrodos de RuO₂ e as nanopartículas de SnO₂ – RuO₂ em 1,0 mol.L⁻¹ H₂SO₄, v=20 mV.s⁻¹ a 25 °C. As correntes foram divididas pela massa de RuO₂ nos eletrodos. 78

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CAPACITORES ELETROQUÍMICOS À BASE DE RuO₂. Os capacitores eletroquímicos vêm sendo utilizados em dispositivos de armazenamento de energia. Estes capacitores são divididos em: (a) capacitores de dupla camada, e (b) pseudocapacitores. Neste último caso, o material mais utilizado na construção destes dispositivos tem sido o RuO₂, mas a grande desvantagem deste composto é o alto custo. Neste sentido, esta tese se propôs a estudar a preparação e caracterização de eletrodos de RuO₂, utilizando o método de Pechini. Na primeira parte, realizou-se um estudo sobre o efeito na ordem de adição dos reagentes durante a preparação do RuO₂. A ordem de adição do ácido cítrico levou a uma mudança de cor das resinas. As análises por UV-Vís mostraram o surgimento de uma banda na região entre 550 a 800 nm na resina verde, enquanto que para a resina marrom, esta banda não apareceu. Esta banda pode ser atribuída à redução de Ru³⁺ à Ru²⁺, quando se adicionava o ácido cítrico por último. Observou-se que o eletrodo preparado a partir da decomposição térmica da resina marrom, apresentou uma capacitância 1,5 vezes maior que do que aquele preparado com a resina verde. As análises dos dados de DRX foram feitas utilizando o método de Rietveld, onde observou-se que a principal diferença entre os eletrodos, está no valor de stress de rede, 4,6% para o eletrodo da resina verde. Na segunda parte do trabalho, foram preparados eletrodos de RuO₂ – SnO₂ com diferentes razões molares. O melhor resultado foi para o eletrodo de composição 30 mol% de RuO₂. Na última parte, foram preparadas nanopartículas de SnO₂ – RuO₂. As amostras foram preparadas pela adição de SnO₂ a resina precursora de RuCl₃, e em seguida calcinado a 400 °C. As nanopartículas de SnO₂ – RuO₂ foram caracterizadas por DRX, onde foi possível observar a presença das fases de SnO₂ e RuO₂. As análises morfológicas por MET mostraram a formação de partículas de RuO₂ com um tamanho de 10 nm, que estavam ancoradas nos aglomerados de SnO₂. A resposta eletroquímica foi investigada por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronopotenciometria. O valor da capacitância em função da massa de RuO₂ no eletrodo SnO₂ – RuO₂ foi de 120 F.g⁻¹.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELECTROCHEMICAL CAPACITORS BASED ON RuO₂. The electrochemical capacitors have been proposed to be used in devices for energy storage. These capacitors are divided into different categories: (a) double-layer capacitors; and (b) pseudocapacitors. In the last case, the most used material in these devices is RuO₂, but it has an important problem to be overcome: its high cost. In this sense, this thesis aims at to study the preparation and characterization of RuO₂ electrodes using Pechini method. In the first part, we carried out an investigation about the effect on the order of addition of reagents during the preparation, once the order of addition of citric acid led to a change in color of the resins, one brown and other green. The analysis by UV-Vis showed the appearance of a band in the region between 550 and 800 nm in the green resin, while for the brown one this band did not appear. This band can be attributed to the reduction of the Ru³⁺ to Ru²⁺ when added citric acid last. It was observed that the electrode prepared from the thermal decomposition of brown resin showed capacitance 1.5 times higher than those prepared with green resin. The XRD were performed using the Rietveld method where it was observed that the main difference between the electrodes is the lattice stress 4.6% for the electrode of the green resin. In the second part of the work RuO₂ - SnO₂ binary electrodes with different molar ratio were prepared. The best result was obtained for electrode composition of 30 mol% RuO₂. Finally, in the last part of this thesis SnO₂ - RuO₂ nanoparticles were synthesized. Samples were prepared by adding SnO₂ nanoparticles in precursor resin RuCl₃ and then calcined at 400 ° C. SnO₂ - RuO₂ nanoparticles were characterized by XRD where both phases, SnO₂ and RuO₂, were observed. Morphological analysis by TEM and have shown the formation of RuO₂ particles with a size of 10 nm which were anchored in SnO₂ nanoparticles. The electrochemical characterization was investigated by cyclic voltammetric, electrochemical impedance spectroscopy and cronopotenciometric measurements. The value of capacitance depending on the weight of the RuO₂ in SnO₂ - RuO₂ electrode was 120 F.g⁻¹.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Preâmbulo	02
1.2 - Aspectos gerais em dispositivos de armazenamento de energia	03
1.3 - Capacitores Eletroquímicos	07
1.3.1 - Capacitores de Dupla Camada	07
1.3.2 - Capacitores redox ou pseudocapacitores	09
1.4 - Óxidos	10
1.4.1 - Dióxido de Rutênio (RuO_2)	11
1.4.2 - Óxidos Mistos	18
1.5 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	23
1.5.1 - Modelo generalizado de linhas de transmissão utilizado em materiais porosos.	27
2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
2.1 - Preparação dos eletrodos de RuO_2	32
2.2 - Preparação dos eletrodos de $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$	33
2.3 - Preparação das nanopartículas de SnO_2 recobertas com RuO_2	35
2.3.1 - Preparação do eletrodo de SnO_2 recoberto com RuO_2	36
2.4 - Técnicas de caracterização	37
2.4.1 - Caracterização eletroquímica	37
2.4.2 - Caracterização física	38

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1 - Investigação das propriedades dos filmes de RuO₂	41
3.1.1 - Caracterização das resinas precursoras	41
3.1.2 - Caracterização eletroquímica dos RuO ₂	42
3.1.3 - Caracterização morfológica e estrutural dos RuO ₂	51
3.2 - Estudos sobre os eletrodos binários de RuO₂ – SnO₂	54
3.2.1 - Caracterização da morfologia dos eletrodos por Microscopia Eletrônica de Varredura.	58
3.2.2 - Caracterização eletroquímica dos filmes de RuO ₂ – SnO ₂	58
3.2.3.1 - Voltametria Cíclica	59
3.2.3.2 - Testes de carga - descarga	62
3.2.3.3 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	64
3.3 - Estudo sobre nanopartículas de SnO₂ - RuO₂.	69
3.3.1 - Caracterização das nanopartículas de SnO ₂	69
3.3.1.1 - Método de Brunauer, Emmet e Teller - BET	69
3.3.1.2 – Difração de raios X	69
3.3.2 - Caracterização do sistema SnO ₂ - RuO ₂	72
3.3.2.1 - Difração de raios-X	72
3.3.2.2 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão	74
3.3.2.3 – Caracterização Eletroquímica	77
4 - CONCLUSÕES.....	80
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

Capítulo 1

Introdução

1 - Preâmbulo

Conforme cresce a preocupação sobre o uso de combustíveis fósseis, o seu efeito sobre o aquecimento global e o esgotamento dos recursos naturais, ocorre também uma busca progressiva por novas fontes de energias renováveis. Isso inclui o desenvolvimento de novos materiais para sistemas de armazenamento de energia mais eficazes que os atuais, com menor perda de energia, baixo custo de produção, longa vida e que poluam menos o meio ambiente.

Os capacitores eletroquímicos vêm atraindo grande atenção dos pesquisadores com várias possibilidades para o emprego em dispositivos de armazenamento de energia. Estes capacitores são divididos por suas diferentes formas de armazenamento de energia, onde: (a) a capacitância é associada com o processo de carga e descarga da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, neste caso, são chamados de capacitores de dupla camada, e (b) a pseudocapacitância com eletrosorção ou reações redox de superfície, que são referidos como pseudocapacitores, capacitores eletroquímicos ou supercapacitores.

De um ponto de vista de tecnologias comerciais, a utilização de capacitores eletroquímicos em veículos elétricos^{1,2} já encontra-se em uso. Neste caso, o sistema é utilizado em combinação com um dispositivo de alta densidade de energia, como uma célula combustível, que fornece uma carga média e um dispositivo de alta potência, o capacitor eletroquímico. Esse capacitor é capaz de descarregar uma grande quantidade de energia durante a aceleração e carregar durante as frenagens do veículo bem como em velocidade constante.

Adicionalmente, estes capacitores têm alta capacidade de pulso de potência, podendo ser empregados como fontes para lasers de pulso de alta potência e como alternativa aos capacitores convencionais^{3,4,5,6}.

Outra possibilidade de utilização de capacitores eletroquímicos é na substituição dos geradores de emergência. Nesta aplicação, vários capacitores eletroquímicos ligados em série seriam capazes de suportar altos valores de tensão quando a energia é interrompida⁷.

As principais características dos capacitores eletroquímicos incluem a alta ciclabilidade, estabilidade térmica, alta área superficial e resistência para a oxidação/redução eletroquímica.

Neste sentido, esta tese se propõe a estudar a preparação e caracterização de eletrodos de RuO_2 para serem utilizados em capacitores eletroquímicos. O método utilizado na preparação destes eletrodos foi o método de Pechini, o qual é muito versátil na preparação de óxidos e de filmes de óxidos. Este método apresenta fácil preparação, baixo custo e muitas variáveis experimentais podem ser controladas e levar a importantes modificações nas propriedades dos materiais.

1.2 - Aspectos gerais em dispositivos de armazenamento de energia

Os capacitores são, basicamente, dispositivos que armazenam carga elétrica. São indispensáveis para a maioria dos equipamentos eletrônicos e também são usados em instalações elétricas, como na correção de fator de potência e na partida de motores. Eles são, em certos aspectos, similares às baterias⁸. Diferenciam-se destes últimos porque têm uma alta densidade de potência (carregam e descarregam mais rapidamente) e uma baixa densidade de energia (baixa quantidade de energia acumulada). Desta forma, os capacitores eletroquímicos combinam a elevada densidade de potência do capacitor convencional com a densidade de energia de uma bateria.

Na Figura 1.1 é possível visualizar a abrangência de diferentes dispositivos de armazenamento de carga em termos de energia específica e potência. Como pode-se observar, os capacitores eletroquímicos enquadram-se entre as baterias e os capacitores convencionais. Ainda na Figura 1.1, pode ser observado que baterias e células à combustível são dispositivos de baixa potência. Por outro lado, os capacitores convencionais podem apresentar densidades de potência maiores que 10^6 W.kg^{-1} para densidades de energia muito baixas.

A Tabela 1.1 ilustra a evolução dos capacitores convencionais aos capacitores eletroquímicos. Os esforços iniciais eram focados no controle da geometria do capacitor, com o aumento da área por placas mais finas e a menor distância entre elas. Os capacitores de placas paralelas (a), apresentado na Tabela 1.1, podem suportar altas voltagens quando utilizados em cerâmicas dielétricas, mas eram limitados por uma pequena quantidade de energia, da ordem

de poucos $\mu\text{W}\cdot\text{s}^{-1}$, devidos aos pequenos valores de capacitância, pF. Capacitores em forma de rolo (b), alcançavam maiores valores de capacitância, nF, quando eram enrolados filmes finos de um condutor com os filmes de um dielétrico, chegando a $\text{mW}\cdot\text{s}^{-1}$.

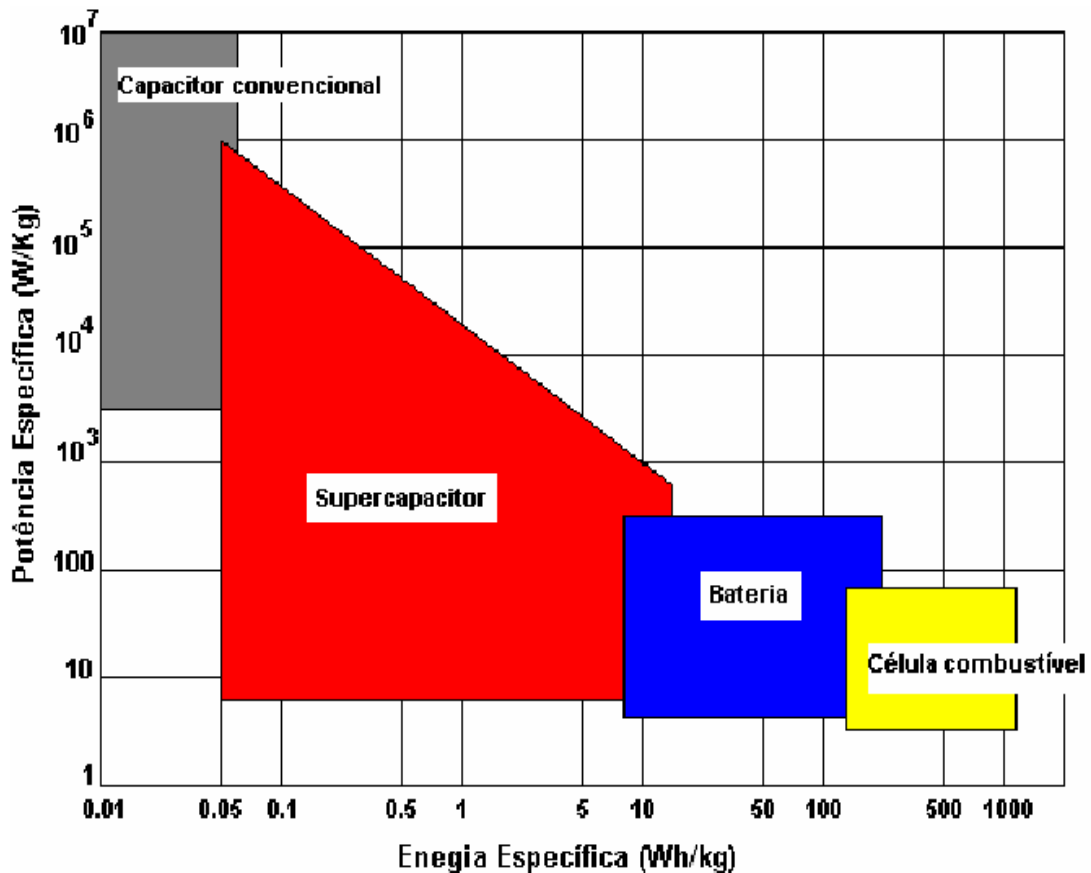







FIGURA 1.1 – Diagrama de Ragone (densidade de potência *versus* densidade de energia) para os dispositivos de armazenamento e conversão de energia⁴.

Os capacitores dielétricos trouxeram melhorias nos valores de capacitância e uma ampliação na região de potencial. Diferentemente dos capacitores de estado sólido, capacitores eletrolíticos (c) e (d) substituem um eletrodo condutor por um eletrólito condutor. A área superficial é aumentada pela interação a nível atômico entre o eletrólito e o eletrodo metálico. Uma fina camada de óxido é formada sobre o eletrodo metálico, que serve como um isolante que separa os dois eletrodos por uma distância na ordem de centenas de nanômetros. Altos valores de capacitância, μF a mF , podem ser alcançados com essa pequena separação, mas o potencial é limitado a algumas dezenas de Volts por causa do potencial de ruptura dielétrica dos eletrólitos⁹.

TABELA 1.1 – Evolução dos capacitores convencionais aos capacitores eletroquímicos.

	a	b	c	d	e
Capacitância (F)	1×10^{-12}	1×10^{-9}	1×10^{-6}	1×10^{-3}	1000
Exemplo	Capacitor de placa com 50 pF, 450 V 	Capacitor em forma de rolo com 51 nF, 63 V 	Capacitor eletrolítico com 10 mF, 35V 	Capacitor eletrolítico com 1000 mF, 25 V 	Capacitor eletroquímico com 1500 F, 2,5 V 
Acúmulo de energia	10^{-6} Ws	10^{-3} Ws	10^{-3} Ws	Ws	Wh
Aplicações	Alta frequência: radio, TV e PC	Baixa frequência: eletrônicos em geral	Baixa frequência: eletrônicos em geral	Fontes de alimentação	Novas aplicações em eletrônicos: veículos elétricos e substituição de baterias

Os capacitores eletroquímicos apresentam, basicamente, a mesma montagem de uma bateria. A diferença está na forma de armazenamento de carga: no caso das baterias, o armazenamento é unicamente faradáico, enquanto, nos capacitores eletroquímicos ocorre via processos faradáicos e capacitivos. Além desta diferença básica, outras diferenças significativas são apresentadas na Tabela 1.2.

Analisando a Tabela 1.2, pode-se observar que os capacitores eletroquímicos possuem algumas vantagens em relação às baterias, como carregar e descarregar

rapidamente e a ciclabilidade. Mas a maior desvantagem é a quantidade de energia armazenada por massa do material em relação à bateria.

TABELA 1.2 – Comparação entre as características do capacitor eletroquímico e uma bateria¹⁰.

	Capacitor Eletroquímico	Bateria
Tempo de descarga	0,3 – 30,0 s	0,3 – 3,0 h
Tempo de carga	0,3 – 30,0 s	1 – 5 h
Densidade de energia (Wh/Kg)	1 - 10	10 - 100
Potência específica (W/Kg)	≈ 1000	50 - 200
Eficiência carga/descarga	0,85 – 0,98	0,70 – 0,85
Ciclo de vida	> 100.000	500 - 2000

Por esta razão, atualmente existe um grande número de empresas desenvolvendo capacitores eletroquímicos, entre as quais pode-se destacar: SAFT (França)¹¹, NESS (Korea)¹², ESMA (Rússia)¹³, PowerCache (Maxwell, EUA)¹⁴, ELIT (Rússia)¹⁵, PowerSystem Co. (Japão)¹⁶ e Chubu Electric Power (Japão)¹⁷ etc¹⁸.

1.3 - Capacitores Eletroquímicos

1.3.1 - Capacitores de Dupla Camada

O capacitor de dupla camada envolve a armazenagem de energia devido da separação de cargas em uma interface polarizada eletrólito/eletrodo. O acúmulo de carga na região, Δq , é dependente da diferença de potencial, ΔV , como nos capacitores convencionais de placas paralelas, logo, a capacitância pode ser expressa:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V}$$

01

E a energia livre (ΔG) armazenada é dada por:

$$\Delta G = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2 = \frac{1}{2} q \Delta V$$

02

A Figura 1.2 mostra o esquema de um capacitor eletroquímico de dupla camada. Os eletrodos são separados por um material poroso, embebido no mesmo eletrólito. Os eletrodos, neste caso, funcionam apenas como condutores eletrônicos quimicamente inertes.

Para o dispositivo apresentado na Figura 1.2, a espessura da dupla camada elétrica depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos íons, podendo ser da ordem de 2 a 10 Å para eletrólitos concentrados. No caso ideal, reação faradáica não contribui nos processos de carga e descarga¹⁹.

Capacitores de dupla camada requerem materiais com alta área superficial, baixa resistência eletrônica e estabilidade sobre uma grande faixa de potencial. O material mais utilizado para compor os eletrodos destes dispositivos é à base de carbono^{20,21,22}, sendo que a primeira patente data de 1957 e os primeiros capacitores eletroquímicos foram colocados no mercado em 1969 pela Sohio²³.

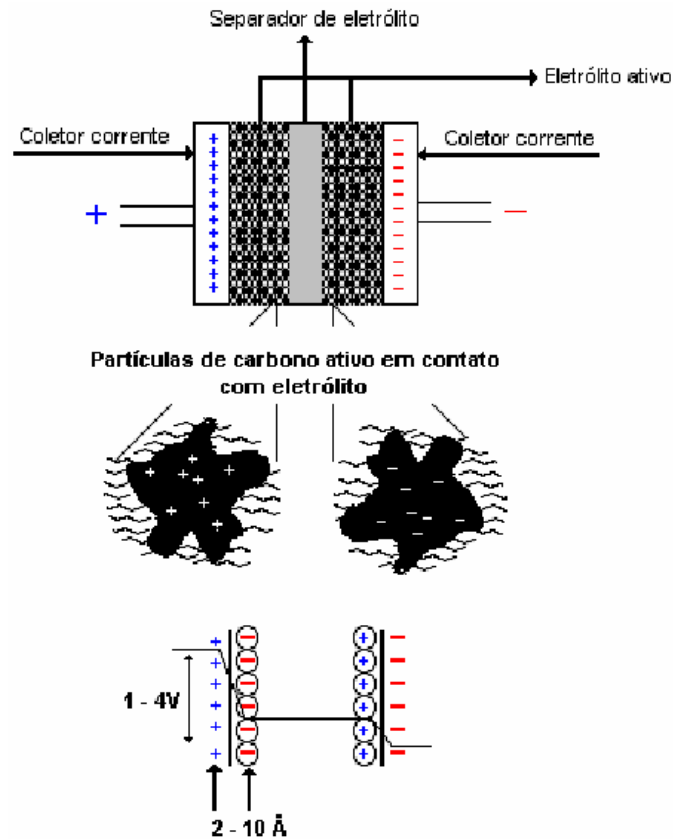


FIGURA 1.2 – Princípio de um capacitor de dupla camada e representação esquemática da queda de potencial na interface eletrodo/ eletrólito⁴.

As principais vantagens dos capacitores de carbono são: alta área específica ($2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), baixo custo, disponibilidade de matéria prima e existência de tecnologias de produção dos eletrodos já estabelecidas. Pode-se tomar como exemplo, assumindo que a capacitância da dupla camada é de $10 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, um grama de carbono oferece um valor de capacitância de 200 F. Este elevado valor só se compara a capacitores convencionais de alta dimensão. A carga armazenada no carbono é predominantemente capacitiva. Contudo, a presença de grupos funcionais na superfície, geralmente presentes no carbono ativado, pode contribuir com uma componente faradáica na capacitância total do material.

1.3.2 - Capacitores redox ou pseudocapacitores

O funcionamento deste dispositivo está relacionado a processos redox reversíveis, onde uma rápida transferência de carga faradáica ocorre no material do eletrodo como em uma bateria²⁴. Este mecanismo foi denominado de “pseudocapacitância redox” por Conway^{25,1}, o qual também atribuiu o termo “supercapacitores” para os materiais que apresentam este tipo de mecanismo de armazenagem de carga. Vários materiais ativos são utilizados para compor os eletrodos destes dispositivos como, por exemplo: os óxidos de metais de transição, como o rutênio^{1, 26, 27}, manganês²⁸, óxido de vanádio²⁹ e também polímeros condutores^{30, 31, 32}.

Comparando-se com os outros sistemas de armazenamento de energia, os capacitores redox apresentam vantagens e desvantagens. Para o armazenamento de energia baseado em dupla camada elétrica encontramos: uma alta voltagem de operação, em torno de 12 V para o dispositivo constituído de carbono ativo, alta reversibilidade eletroquímica e capacitância constante com a voltagem. No caso do armazenamento de energia baseado em processos redox observa-se uma baixa voltagem de operação, alta reversibilidade eletroquímica e variação da capacitância com a voltagem. Por outro lado, observa-se uma capacitância maior em dispositivos redox em comparação ao capacitor de dupla camada elétrica^{24, 27}.

Neste sentido, diversos tipos de materiais têm sido utilizados para a preparação de capacitores redox, como por exemplo, polímeros condutores e óxidos. Estes últimos serão discutidos na seção seguinte.

1.4 - Óxidos

O estudo de óxidos metálicos tem atraído a atenção dos cientistas de materiais devido às suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, mecânicas e catalíticas, que os tornam úteis tecnologicamente além de diversas questões fundamentais quanto ao surgimento destas mesmas propriedades. Neste sentido, nanoestruturas de óxidos têm apresentado uma gama de novas propriedades, algumas delas não observadas nestes materiais quando em amostras de maior dimensão. Além disso, através das rotas de via úmida de preparação outras importantes vantagens surgem como o fácil processamento e baixo custo de produção. Por estas razões tem sido proposta a utilização destes materiais na substituição dos dispositivos que são baseados em tecnologias mais caras e também para dar origem a novas aplicações, além da obtenção das propriedades otimizadas.

As características morfológicas, isto é, os aspectos visuais da sua superfície, as formas e os tamanhos das partículas que compõem os filmes de óxido levam a variações na área superficial e mesmo nas velocidades dos processos de intercalação em materiais eletródicos. Isto ocorre pelo efeito direto da morfologia e principalmente sobre a densidade e a segregação de um dos componentes. Já as propriedades eletrônicas são governadas pela interação atômica dos componentes no sistema, por exemplo, pela formação de solução sólida e de defeitos pontuais. Portanto, para uma interpretação correta dos resultados observados experimentalmente é relevante que se entenda a contribuição individual dos efeitos morfológicos e microestruturais³³.

Nos últimos anos, essas nanoestruturas têm sido amplamente investigadas para várias aplicações, tais como células solares^{34,35}, dispositivos eletrocromáticos³⁶, imobilização de proteínas³⁷, diodos emissores de luz (LEDS)³⁸ e dispositivos de armazenamento de energia^{39,40}.

As propriedades ópticas e elétricas destes materiais mudam de forma inusitada quando em nanoescala, pois sofrem o efeito de um fenômeno conhecido como confinamento quântico. A grande área superficial da maioria dos óxidos em razão do volume os transforma em um material de alta capacidade catalítica.

No caso de aplicações destes materiais a capacitores redox, o material mais utilizado tem sido o RuO_2 . A principal desvantagem deste óxido é o seu elevado preço. Desta forma, tem sido muito estudada a utilização de diferentes técnicas de preparação desse óxido para a otimização da quantidade de material utilizado para obtenção de maiores valores de capacitância. Nas seções seguintes as propriedades e as diferentes metodologias de preparação deste óxido serão apresentadas.

1.4.1 - Dióxido de Rutênio (RuO_2)

O dióxido de rutênio, RuO_2 , é conhecido por ser um óxido altamente condutor em uma ampla escala de temperatura⁴¹. A condutividade eletrônica do RuO_2 é de 10^4 S.cm^{-1} à temperatura ambiente e decai com o aumento da temperatura⁴². Além disso, este óxido apresenta uma alta estabilidade térmica e alta resistência química à corrosão. Estas propriedades são de grande interesse em aplicações de circuitos integrados, especialmente em revestimentos ultrafinos para o bloqueio da difusão entre Al e Si em contato metálico⁴³. Em eletroquímica, o RuO_2 é utilizado como um material eletródico para capacitores eletroquímicos armazenando altas densidades de energia^{44,45,46} (carga), e como um eficiente eletrodo para o desprendimento de cloro e oxigênio, mostrando-se resistente à corrosão^{47,48}.

Tem sido proposta a sua utilização em catálise heterogênea para a oxidação seletiva do metano a gás de síntese⁴⁹, e como foi relatado por Zang e Kisch⁵⁰, o óxido, na sua forma hidratada, é também um catalisador robusto para oxidação de CO à temperatura ambiente e em ambiente úmido. Este mesmo RuO_2 hidratado foi utilizado, recentemente, na confecção de nanofios eletronicamente condutores em plataformas isolantes mesoporosas⁵¹. Finalmente, está descrito na literatura a utilização de eletrodos de RuO_2 na construção de sensores de pH⁵², etanol⁵³ e qualidade da água⁵⁴.

Entre os óxidos para aplicação em supercapacitores, o óxido de rutênio é sem dúvida o que recebe maior atenção. Isto se deve a um conjunto de propriedades únicas, como altos valores de capacitância, alta reversibilidade,

baixa resistividade, fácil preparação, boa estabilidade térmica e alta condutividade. Neste sentido, têm sido sugerido em diversos estudos a combinação do RuO_2 com outros materiais, tais como, carbono^{55,56,57,58,59}, polímeros^{60,61} e outros óxidos^{62,63,64,65,66} para formar compósitos com a finalidade de diminuir o custo do dispositivo.

Quimicamente, o RuO_2 anidro tem estrutura rutilo e alta condutividade eletrônica (10^4 S.cm^{-1} para o monocristal). A forma hidratada do RuO_2 , designada por RuO_xH_y ou $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, também é condutora, apresentando valores da ordem de 1 S.cm^{-1} ⁶⁷.

O RuO_2 e o RuO_xH_y já foram descritos na literatura como um “condensador de prótons”⁶⁸. Isto é, no processo redox, H^+ são incorporados ao óxido. Neste caso, os sítios metálicos no óxido são reversivelmente oxidados e reduzidos com a troca simultânea de prótons com o eletrólito, sendo que o grau de conversão faradáica varia linearmente com o potencial do eletrodo, segundo as Equações^{69,70}:



ou



Originalmente o processo de armazenamento de carga no óxido de rutênio era atribuído a reações redox na interface RuO_2 /eletrólito ou muito próxima a ela, logo a capacitância era proporcional a área superficial da camada do óxido. Mas, de acordo com Ardizzone et al.⁷¹, o carregamento dos eletrodos de RuO_2 ocorre em uma etapa rápida, caracterizada pelo processo de carregamento da dupla camada elétrica na interface RuO_2 /eletrólito, seguido de uma etapa lenta relacionada a carga redox na fase volume do óxido. Uma vez que a difusão do próton através do óxido é uma etapa necessária para que a reação redox ocorra, o transporte do íon na fase volume do óxido é também um fator limitante, o qual determina o desempenho do material ativo. Portanto, uma diminuição no tamanho de partícula do óxido pode aumentar a utilização do material ativo para altas velocidades de descarga devido à menor dependência do processo redox na difusão do próton na fase volume do material ativo.

O óxido de rutênio vem sendo preparado por diferentes métodos e é estável em eletrólitos aquosos ácidos ou básicos. É importante ressaltar que, a capacitância depende sensivelmente do método de preparação. Capacitâncias maiores do que 720 F.g^{-1} foram obtidas com eletrodos de RuO_2 amorfo e hidratado^{72,73,74}. Em tese as interações do próton e grupos hidroxila com a água constitucional e o eletrólito são as razões para os altos valores de capacitância obtidos para o óxido de rutênio amorfo. A condução iônica em microporos, mesoporos e intercamadas por hidratação é dominada pelo comportamento capacitivo. Sugimoto et al.⁷⁵ estudaram o mecanismo de armazenamento de carga de nanoestruturas de RuO_2 hidratado e anidro. Neste trabalho, os autores mostram que o estado de hidratação é o fator chave para ambos os termos de densidade de energia e potência.

Em um trabalho envolvendo o estudo da morfologia, Kuratani et al.⁷⁶ estudaram o efeito da preparação de eletrodos de RuO_2 sobre uma matriz de sílica mesoporosa. Os resultados mostraram que a estrutura mesoporosa do RuO_2 apresenta maiores valores de capacitância específica, 202 F.g^{-1} , quando comparados com uma amostra deste material que não tem tal estrutura, da ordem de 146 F.g^{-1} . Um fato contraditório aos resultados eletroquímicos é que a estrutura mesoporosa apresentou menores áreas, quando medidos por BET do que para as estruturas sem mesoporos. Os autores não discutem esta inconsistência nos seus resultados. Desta forma, pode-se concluir que, ou a estrutura apresentava poros fechados e, portanto que não contribuem para área quando medidos pela técnica de BET ou um outro tipo de mecanismo é o responsável pelo resultado eletroquímico.

Dobova et al.⁷⁷ prepararam dois eletrodos de RuO_2 com morfologias distintas; um filme de 500 nm preparado por “sputtering” e um monocristal de RuO_2 na orientação (101) obtido pelo método de transporte de vapor químico. Estes eletrodos foram estudados em uma solução aquosa de H_2SO_4 , e os resultados experimentais para ambos os eletrodos mostraram que o carregamento inclui uma componente de difusão lenta devido à intercalação de prótons.

Usando um tratamento mais agressivo, os efeitos de moagem mecânica (MM) nas propriedades estruturais e na resposta eletroquímica do pó RuO_2 comercial foram estudadas por Abe et al.⁷⁸. Com este tratamento uma amostra de RuO_2 moída por 400h apresentou capacitância específica de 132 F.g^{-1} , cerca de 80 vezes maior do que para a amostra sem tratamento. Este incremento foi atribuído a um aumento na área superficial do pó de RuO_2 próprio causada pelo tratamento de MM.

Adicionalmente, outros efeitos devem ser considerados como, por exemplo, o “stress” induzido pelo processo de moagem que pode criar defeitos superficiais nas partículas.

Estudos do comportamento do RuO₂ em líquido iônico não aquoso também vêm sendo realizados. Os líquidos iônicos são caracterizados por sua ampla janela de potencial e uma razoável condutividade iônica. Um estudo sobre o comportamento eletroquímico de RuO₂ em líquido iônico prótico e em eletrólito aquoso foi realizado por Rochefort e Pont⁷⁹. O perfil do voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de RuO₂ em líquido iônico é muito similar aquele obtido em H₂SO₄, sendo possível observar os processos redox. A capacitância específica em líquido iônico prótico foi de 83 F.g⁻¹, o qual é similar ao resultado ao encontrado em meio aquoso.

A preparação de filmes de RuO₂ por eletrodeposição catódica sobre o substrato de Ti com diferentes espessuras foi estudada por Park et al.^{80,81}. As capacitâncias específicas e os períodos de carga-descarga encontrados foram dependentes da espessura do filme. Os valores de capacitância específica diminuem drasticamente de 788 a 212 F.g⁻¹ com um aumento na espessura de 1,4 a 5,9 mg.cm⁻². Os resultados foram associados à mudança na morfologia dos filmes que ocorrem no filme durante o aumento na espessura. Os autores afirmam que o decréscimo na porosidade do filme era atribuído a formação de uma camada mais compacta na superfície do eletrodo.

Outro estudo com filmes eletrodepositados foi feito por Patake et al.⁸², onde diferentes tratamentos de superfície foram realizados. O filme eletrodepositado sobre aço inox apresentou uma capacitância específica de 650 F.g⁻¹. Este filme foi recozido, anodizado e, posteriormente, submetido a um banho ultrassônico a fim de se aumentar a porosidade. De acordo com os autores, após os tratamentos os valores de capacitância e os ângulos de contato diminuiram. Este último dado indica uma variação nas propriedades superficiais dos filmes que poderiam estar associadas a uma variação na densidade de defeitos pontuais. As capacitâncias passaram após o tratamento de superfície para 111, 70 e 14 F.g⁻¹ para recozimento, anodização e ultrasonicação, respectivamente.

Além da eletrodeposição por redução dos íons, alguns autores têm proposto a anodização.

Mondal e Munichandraiah⁸³ prepararam filmes de RuO₂ depositado anodicamente sobre aço inox. Altas densidades de corrente foram utilizadas para gerar uma maior quantidade de oxigênio e assim aumentar a porosidade dos filmes de RuO₂. A capacitância específica obtida foi de 276 F.g⁻¹ com uma densidade de corrente de 20 mA.cm⁻².

No trabalho de Ahn et al.⁸⁴ foi feita a deposição eletroquímica de RuO₂ sobre substratos de nanofibra de TiO₂ com o objetivo de aumentar a capacitância eletroquímica dos filmes de RuO₂. O filme depositado apresentou uma capacitância específica de 534 F.g⁻¹ após 10 ciclos de deposição, e os autores atribuíram, este resultado a maior área superficial dos nanorods de TiO₂.

Wen e Zhou⁸⁵ também preparam RuO₂ hidratado, mas por deposição via voltametria cíclica. O material foi depositado sobre o substrato de titânio, foi caracterizado por difração de raios X onde apresentou uma estrutura amorfa típica de sistema hidratado e apresentou uma capacitância específica de 105 F.g⁻¹.

Como pode ser observado no texto acima sobre a síntese eletroquímica de filmes de RuO₂, resultados muito diferentes são obtidos dependendo das condições experimentais utilizadas. Na verdade, a mesma conclusão é obtida comparando-se outros métodos de preparação. Desta forma, fica claro que a composição não é a única grande variável que determina as propriedades eletroquímicas deste sistema. Na nossa opinião, a morfologia, a microestrutura, a densidade e o tipo de defeitos pontuais são fundamentais nas propriedades deste óxido e, sem grande risco de errar, em qualquer óxido. Como será visto na seção Resultados (Capítulo 03), a simples inversão da ordem de adição dos reagentes implica em uma importante modificação nas propriedades de filmes de RuO₂.

Uma técnica menos utilizada para síntese de filmes de RuO₂ é deposição eletroforética. No entanto, a quantidade de massa obtida por esta metodologia é limitada, fazendo com que os filmes tenham propriedades mecânicas pobres. Jang et al.⁸⁶ apresentou um método de preparação de RuO₂ hidratado com adição PTFE utilizando deposição eletroforética. O melhor resultado em capacitância eletroquímica foi de 599 F.g⁻¹ quando o eletrodo era preparado com 2% de PTFE, 10% de água e em seguida tratado termicamente a 200 °C por 10 h.

Diversos autores têm utilizado rotas químicas, também chamadas química branda (“soft chemistry”, em uma tradução literal) para a síntese de RuO₂. A grande vantagem destes métodos de preparação são as condições brandas, baixo custo e,

como já foi visto, uma variabilidade nas propriedades ao mesmo tempo em que diferentes variáveis podem ser facilmente controláveis. A seguir, é feita uma descrição dos principais trabalhos sobre este assunto.

Patake e Lokhand⁸⁷ prepararam RuO₂ por um método de deposição química, que é baseado na imersão do substrato em diferentes soluções precursoras e em água destilada. A espessura do filme formado após 50 ciclos de deposição é de 0,115 mg.cm⁻² e o filme formado de RuO₂ é amorfo. Os filmes de RuO₂ formados apresentaram valores de capacitância específica igual a 50 F.g⁻¹.

Chang e Hu⁸⁸ prepararam RuO₂ hidratado pelo método hidrotermal, em temperatura de 200 °C e obtiveram um valor de capacitância de 200 F.g⁻¹ e com um tempo de vida de 40.000 ciclos de carga e descarga. Segundo os autores, o grau de hidratação do material foi fundamental na determinação destes.

Chang et al.⁸⁹ prepararam nanopartículas de RuO₂.xH₂O utilizando a mesma rota, mostrando que pode se controlar o tamanho de cristalito e a quantidade de água dentro do material. Neste trabalho é mostrada uma comparação entre as capacitâncias específicas e as temperaturas de preparação das amostras por método sol gel e por hidrotermal. Quando o óxido é preparado em temperaturas menores do que 150 °C, os materiais se comportam de forma equivalente. Para síntese realizada em temperaturas superiores a 200 °C ocorre uma queda brusca nos valores de capacitância associadas ao sol gel, enquanto que para os materiais preparados pelo método hidrotermal este decaimento é menos acentuado. Segundo os autores, este resultado foi atribuído a uma inibição da coalescência do cristalito relativo da alta estabilidade térmica do material hidrotermal.

Recentemente Chang et al.⁹⁰ publicaram um trabalho onde foi preparado RuO₂.xH₂O por uma rota derivada da sol-gel e denominado recozimento hidrotermal. O valor de capacitância específica foi de 390 F.g⁻¹ com tamanho de partícula de 7 nm e 16 % de água. Segundo os autores, ocorre uma inibição do crescimento dos cristais e a manutenção uma alta quantidade de água no material devido à restrição da condensação dos grupos hidroxilas dentro das nanopartículas.

A adição de 5% Nafion[®] como aglutinante em 10 mg.cm⁻² de RuO₂ aumenta o valor de capacitância em 39%, como mostrado no trabalho de Liu e Pickup⁹¹. O RuO₂ foi preparado pelo método sol gel e tratado a 110 °C. O valor de capacitância específica para o material foi de 977 F.g⁻¹. Segundo os autores, o resultado pode ser atribuído a diminuição da resistência iônica da camada do óxido.

Liang et al.⁹² preparam RuO₂ pela síntese do estado sólido, que envolve a mistura direta de RuCl₂.xH₂O com NaOH em um almofariz a temperatura ambiente. Um estudo de temperatura realizado nos pós de RuO₂.xH₂O preparado por este método, mostrou que para a temperatura de 150 °C a capacitância específica foi de 655 F.g⁻¹ enquanto que para a 400 °C o valor foi de 87 F.g⁻¹. Essa diferença foi atribuída a mudança da fase amorfa para a fase cristalina em virtude do aumento da temperatura.

No trabalho de Terezo e Pereira⁹³ foi realizado um estudo de preparação de eletrodos de RuO₂ obtidos por decomposição térmica de RuCl₃ utilizando o método de solução de isopropanol (MSI) e o método dos precursores poliméricos (MPP). Os eletrodos de RuO₂ e os pós de RuO₂ preparados pelo MPP apresentaram maior rugosidade e menor tamanho de cristalito do que aqueles preparados pelo MSI. Nos estudos voltamétricos, foi observado que os eletrodos de RuO₂ preparados pelo MPP apresentaram uma maior carga anódica e durabilidade do que os eletrodos preparados por MSI. Os autores associaram estes resultados as características microestruturais dos óxidos pelas diferentes formas de preparação.

Rosario et al.⁹⁴ utilizaram o método dos precursores poliméricos para preparação de filmes de RuO₂ na investigação das propriedades capacitivas. Neste trabalho, foram utilizados dois planejamentos fatoriais os quais, em uma segunda etapa de trabalho, foram seguidos de uma investigação do efeito da temperatura de calcinação, uma vez que esta foi à variável mais relevante. Os melhores resultados, 70 F.g⁻¹, foram obtidos para a composição da resina de concentração Ru:AC:EG na razão 1:3:12 e a temperatura de queima do filme em 250 °C.

Desta forma, fica claro o grande efeito das condições de síntese sobre as propriedades capacitivas do RuO₂. O que a maioria dos artigos trata é apenas modificar as condições de preparação e a caracterização das propriedades do material obtido. Um pequeno número de artigos trata do mecanismo do porquê de tais modificações ocorrerem. Do nosso ponto de vista, todas estas modificações estão relacionadas basicamente com a morfologia, microestrutura e densidade de defeitos pontuais na estrutura do material. É claro, muitos trabalhos já descreveram o efeito da morfologia sobre as propriedades eletroquímicas destes materiais. Por outro lado, muito menos tem sido escrito sobre o efeito da microestrutura sobre estas mesmas propriedades. Uma possível razão é que só recentemente as técnicas de análise detalhada de difratometria podem ser empregadas por não especialistas

em difração de raios X, além disso, podem ser utilizados em análise de composição cristalina/fase pelo método de Rietveld. Desta forma, embora muito já tenha sido publicado sobre este assunto, muito ainda resta para ser investigado no sentido de se projetar materiais com as características necessárias a um capacitor redox com propriedades adequadas para utilização comercial.

1.4.2 - Óxidos Mistos

O alto custo do rutênio faz com que atualmente existam muitos trabalhos na literatura que combinem RuO_2 com outros materiais.

A adição de um segundo óxido proporciona um aumento da área superficial, alterações no comportamento ácido-base, na atividade, na seletividade, uma maior dispersão do material e principalmente a redução do custo final do material. A finalidade de se misturar os óxidos é a possibilidade de se modular as propriedades físicas, químicas e eletrônicas da camada ativa, atuando sobre sua composição. Tais efeitos podem ser monitorados acompanhando a atividade do material puro com as mudanças de composição em pontos fixos de potencial

Os óxidos mais usados são: TiO_2 , SnO_2 , VO_x , CeO_2 . Entre todos os “segundos componentes” mencionados, o SnO_2 , tem atraído grande interesse dos pesquisadores devido a algumas características como: os seu altos valores de condutividade entre 10^2 a 10^3 S.cm^{-1} , a estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, a qual é compatível com a do RuO_2 e os parâmetros de rede muito próximos (SnO_2 , $a = b = 4,73782$ e $c = 3,1861 \text{ \AA}$; RuO_2 , $a = 4,4994$ e $c = 3,1071 \text{ \AA}$).

O dióxido de estanho é um semicondutor de “gap” largo que cristaliza na estrutura tetragonal do tipo rutilo. Sua célula unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio com número de coordenação 6:3⁹⁵, conforme a Figura 1.3. O plano (110) é energeticamente mais estável e dominante neste óxido. A estrutura rutila na direção (110) é constituída de uma região neutra com três planos de camadas empilhadas, (O), (2Sn + 2O) e (O), com cargas iônicas de 2^- , 4^+ , e 2^- , respectivamente na superfície da célula. Portanto, termodinamicamente é a superfície mais estável, pois não ocorre a formação de momentos de dipolo magnético na rede e as ligações são, em sua maioria, entre cátions e ânions.

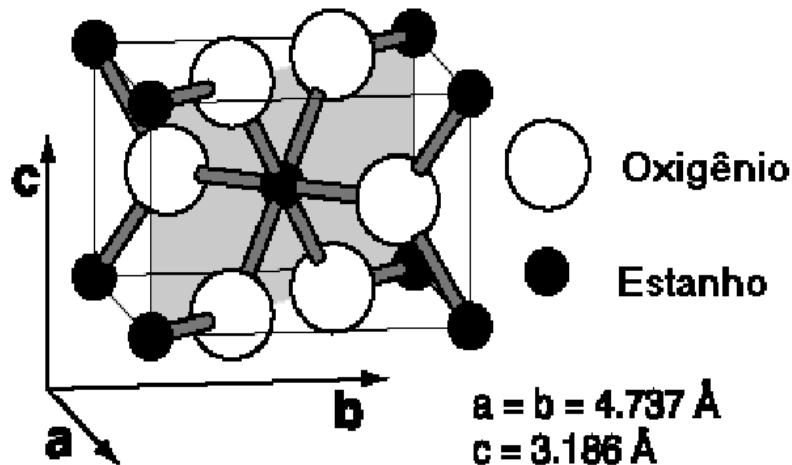


FIGURA 1.3 - Esquema da célula unitária tetragonal de SnO_2 (estrutura rutila). Estão indicados os parâmetros de rede (a , b e c) e o plano (110), o qual está em destaque na cor cinza⁹⁵. Esferas brancas representam átomos de oxigênio e pretas átomos de estanho.

Quando utilizado no estado puro para a construção de eletrodos em dispositivos eletroquímicos, o óxido de estanho apresenta um tempo de vida útil baixo, perdendo rapidamente sua atividade. Isso ocorre porque este óxido é um semiconductor de tipo-n e, portanto, têm como defeito responsável pela condutividade as vacâncias de oxigênio⁹⁶. Por esta razão, a desativação ocorre devido à incorporação de oxigênio à camada de óxido, quando submetido a potenciais anódicos. Isso torna o óxido de estanho mais estequiométrico e conseqüentemente, menos condutor.

Na literatura podemos encontrar muitos trabalhos onde o SnO_2 , é utilizado de diferentes formas como, por exemplo: em compósitos de SnO_2 /carbono aerogel⁹⁷, nanopartículas de SnO_2 ⁹⁸, dopado com Sb_2O_3 , Fe_3O_4 ou RuO_2 ^{99,118}. Além disso, foram preparados óxidos amorfos depositado potenciodinamicamente¹⁰⁰, na forma de xerogel de SnO_2 com RuO_2 impregnado¹⁰¹, e nos seguintes sistemas binários: $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{CNT}$ ¹⁰², $\text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ ¹⁰³.

A introdução de SnO_2 na composição de eletrodos de RuO_2 foi investigada por Ito et al.¹⁰⁴, que observaram a formação de partículas ultrafinas em eletrodos ricos em SnO_2 promovendo um aumento da área superficial dos eletrodos.

Nanni et al.¹⁰⁵ observaram que a mistura dos óxidos de rutênio e estanho promove um aumento considerável na rugosidade dos eletrodos, melhorando o desempenho eletrocatalítico quando usados como ânodos. Forti et al.¹⁰⁶ também observaram que a introdução de SnO₂ proporciona uma grande área superficial, melhor atividade catalítica e maior tempo de vida útil para os eletrodos de RuO₂.

Estes materiais também podem ser preparados com diferentes formas. No trabalho de Bhise et al.¹⁰⁷ foram sintetizados fios de SnO₂ dopado com RuO₂, preparados por evaporação térmica de uma mistura de pós de RuO₂ e SnO₂, e obtiveram fios com diâmetro de 100 - 900 nm e 1 mm de comprimento.

No trabalho realizado por Wagh et al.¹⁰⁸ foram preparados dois tipos de eletrodos, pó de SnO₂ dopado com RuO₂ e filme de RuO₂ depositado por “dip coating” em um filme puro de SnO₂. Os resultados das micrografias mostram que ambos os eletrodos continham estrutura porosa, mas a maior área superficial foi encontrada quando a superfície era recoberta totalmente por RuO₂.

Wu et al.^{109,110,111} realizou uma série de estudos sobre eletrodos xerogel de SnO₂ dopados com Sb. Após a preparação dos pós a partir dos xerogel os mesmos eram tratados com uma solução de hexametildisilazeno (HMDS) e depois calcinados em 800 °C. Este pré-tratamento ajuda a aumentar a densidade de portadores de carga no óxido. Os valores de capacitância para este material era $\approx 10 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

Gaudet et al.¹¹² obtiveram RuO₂ – SnO₂ com formação de uma solução sólida extensiva, isto é, onde os íons Sn⁴⁺ e Ru⁴⁺ compartilham da mesma sub-rede catiônica de estrutura rutilo. Esta fase foi preparada através da mistura de RuO₂ e SnO₂ em um moinho de bolas durante 40 h com diferentes composições. Nos eletrodos preparados as cargas variaram linearmente com a quantidade de Ru na superfície do eletrodo, indicando que as propriedades eletroquímicas são dominadas por processos redox do cátion Ru⁴⁺.

Choi et al.¹¹³ e Kim et al.¹¹⁴ prepararam, pelo método de “DC sputtering”, filmes finos de SnO₂ – RuO₂ para serem usados como anodos em baterias de íons lítio ou como capacitores eletroquímicos. Quando a potência utilizada é igual a 100 W para ambos os alvos Sn e Ru, a composição do filme fino formada era Sn_{0,55}Ru_{0,45}O_{1,8}. O eletrodo quando utilizado como anodo em uma bateria secundária apresentou uma capacidade de descarga no primeiro ciclo de 581 mAh/g e uma capacitância específica de 88 F.g⁻¹. Estes resultados são satisfatórios uma vez que os eletrodos são constituídos de filmes finos e estão utilizando pequenas

quantidades de material ativo, no caso o RuO_2 . Mas a grande desvantagem deste método é a pequena quantidade de variáveis no modo de preparação dos filmes.

Jeon et al.¹¹⁵ utilizou o método de condensação a gás para preparar pó de SnO_2 com tamanho de partícula ~ 20 nm, este material em seguida era adicionado a uma solução de RuCl_3 onde a solução resultante foi resfriada e seca obtendo pequenas partículas. O material foi testado como anodo em baterias de lítio e o ciclo carga-descarga foi muito menor quando comparado com o pó comercial, mas com uma estabilidade aceitável.

Como já descrito anteriormente a metodologia na preparação dos filmes, pós, fios e outras estruturas é extremamente importante, sendo que um maior controle nas variáveis de síntese até a preparação final do eletrodo faz com que os métodos sol-gel e os métodos hidrotermais, se tornem mais atrativos na preparação destes materiais.

Want et al.¹¹⁶ estudaram os óxidos $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ com diferentes composições preparados pelo método sol-gel. A análise por DRX indicou a presença de duas fases do tipo rutilo em solução sólida, o tamanho de cristalito para a maior porção de SnO_2 era aproximadamente 20-30 nm e para a maior porção de RuO_2 100-200 nm. As imagens de microscopia mostram que para o óxido com maior quantidade de SnO_2 a estrutura é mais compacta.

Wang e Hu¹¹⁷ sintetizaram o pó de $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ através do método hidrotermal. Neste trabalho foi estudado o efeito da variação da quantidade de RuO_2 e a temperatura de recozimento durante a síntese. O valor máximo de capacitância alcançado foi de 830 F.g^{-1} para o material com a composição $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 40 – 60 mol %, recozido a 180°C .

No mesmo laboratório em 2007, Hu et al.¹¹⁸, utilizaram o método hidrotermal em duas etapas para preparar os compósitos $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ 30 – 70 mol %. Inicialmente era preparado SnO_2 pelo método hidrotermal e após esta primeira etapa era adicionando $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a solução e, em seguida, esta era novamente levada ao tratamento hidrotermal. A capacitância específica em Ru% foi de 1150 F.g^{-1} , obtida quando o compósito era sintetizado com uma temperatura de cozimento a 150°C por 2 h.

Ainda nesta mesma linha de trabalho, Hu et al.¹¹⁹ realizaram um estudo comparativo no comportamento da capacitância nos óxidos $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ preparados pelos métodos de sol-gel modificado e por co-recozimento. Inicialmente

foram preparados os pós pelo método de sol-gel modificado, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ru}_{1-\delta}\text{Sn}_\delta\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ que, em seguida eram levados a uma temperatura de 200 °C por 2 h. No método de co-recozimento os pós eram preparados como no método acima, isto é, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram misturados mecanicamente em diferentes proporções e em seguida eram co-recozidos em ar entre 150-250 °C por 1-5 h. O melhor resultado para o método de sol-gel modificado foi para a composição RuO_2 - SnO_2 80 – 20 mol% onde a capacitância específica para o óxido foi de 690 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ e considerando somente a %Ru foi de 850 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$. Este alto valor foi atribuído ao sinergismo e ao alto grau não-estequiométrico causado pela introdução do SnO_2 no lugar de RuO_2 . No método de co-recozimento o melhor resultado foi para a composição RuO_2 - SnO_2 70 – 30 mol% re-cozido a 200 °C por 2 h com uma capacitância específica de 500 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ e para %Ru, 714 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$. Os autores afirmam que o método tem como vantagem a simplicidade e o controle preciso da composição.

Uma das principais ferramentas no estudo de processos interfaciais e na caracterização de eletrodos porosos e rugosos é a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A técnica EIE oferece informações a respeito das diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos do eletrodo, sendo possível relacioná-las as componentes de um circuito elétrico, como resistores, capacitores ou indutores. Nesta tese, esta técnica foi utilizada para caracterizar os materiais preparados. Desta forma, na seção seguinte será feita uma introdução sobre os fundamentos da mesma.

1.5 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

O princípio da técnica envolve uma pequena perturbação ao sistema eletroquímico que pode ser de potencial ou de corrente.

A EIE é geralmente medida aplicando-se um potencial *ac* a uma célula eletroquímica e medindo-se a corrente que atravessa a célula. Supondo que seja aplicada uma excitação de potencial sinusoidal, a resposta deste potencial é um sinal de corrente *ac*. Frequentemente, os resultados são tratados por analogia a um circuito elétrico, onde é possível distinguir e calcular parâmetros tais como: condutividade iônica, resistência do eletrólito, capacitância da dupla camada, resistência de transferência de cargas, etc.

Para um eletrodo sofrendo uma perturbação de potencial alternada senoidal, $E = E(t)$, a impedância $Z(\omega)$, do sistema pode ser definida de acordo com a Equação 05:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad 05$$

onde $E(t)$ e $I(t)$, são, em geral, a perturbação e a resposta do sistema em função do tempo, descritos de acordo com as Equações 06 e 07:

$$E(t) = E_0 \text{ sen } \omega t \quad 06$$

$$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad 07$$

onde ω é a frequência angular (rad s^{-1}) e θ é o ângulo de fase entre $E(t)$ e $I(t)$.

Um dos modos mais utilizados para representar os resultados de impedância é através do gráfico de Nyquist onde, pode-se observar os valores da parte imaginária da impedância (Z'') em função dos valores da parte real (Z').

Quando os experimentos são feitos em uma ampla faixa de frequência, é possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ($\omega \geq 10^4$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ($\omega < 10^{-1}$ Hz), como ilustra a Figura 1.04.

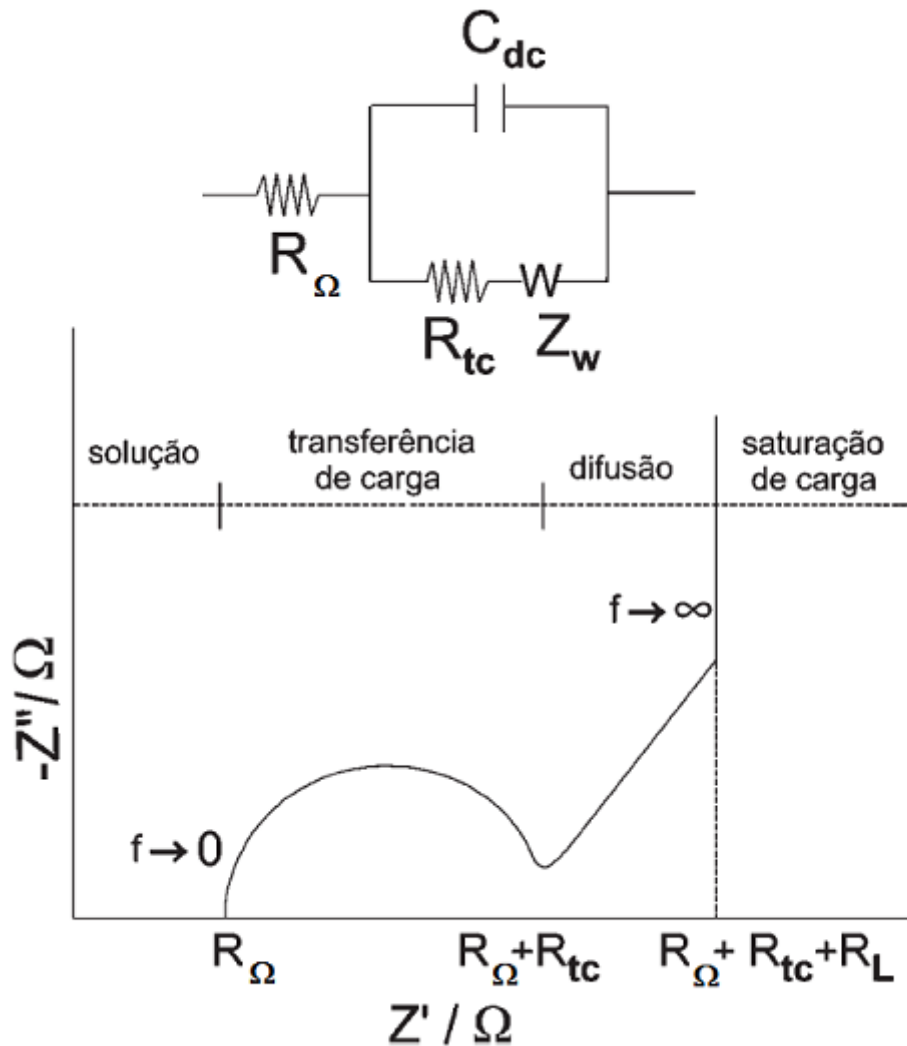


FIGURA 1.4 - Circuitos do tipo Randles e o respectivo diagrama de Nyquist¹²⁰.

Analisando a Figura 1.4, podemos observar que na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo de onde pode-se calcular os valores de R_Ω , R_{tc} e C_{dc} . R_Ω é a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira intersecção do semicírculo com o eixo real. Na segunda intersecção do semicírculo com o eixo real,

encontra-se o valor de $R_{\Omega} + R_{tc}$ é a resistência de transferência de carga associada à interface eletrodo/eletrólito. C_{dc} é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface e pode ser obtida através da Equação 08:

$$C_{DC} = \frac{1}{2\pi f R_{TC}}$$

08

Como pode-se observar no diagrama de Nyquist da Figura 1.4, a região de médias e baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: se o eletrodo for plano a região linear com inclinação unitário corresponde à difusão semi-infinita (Warburg) e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama de impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real.

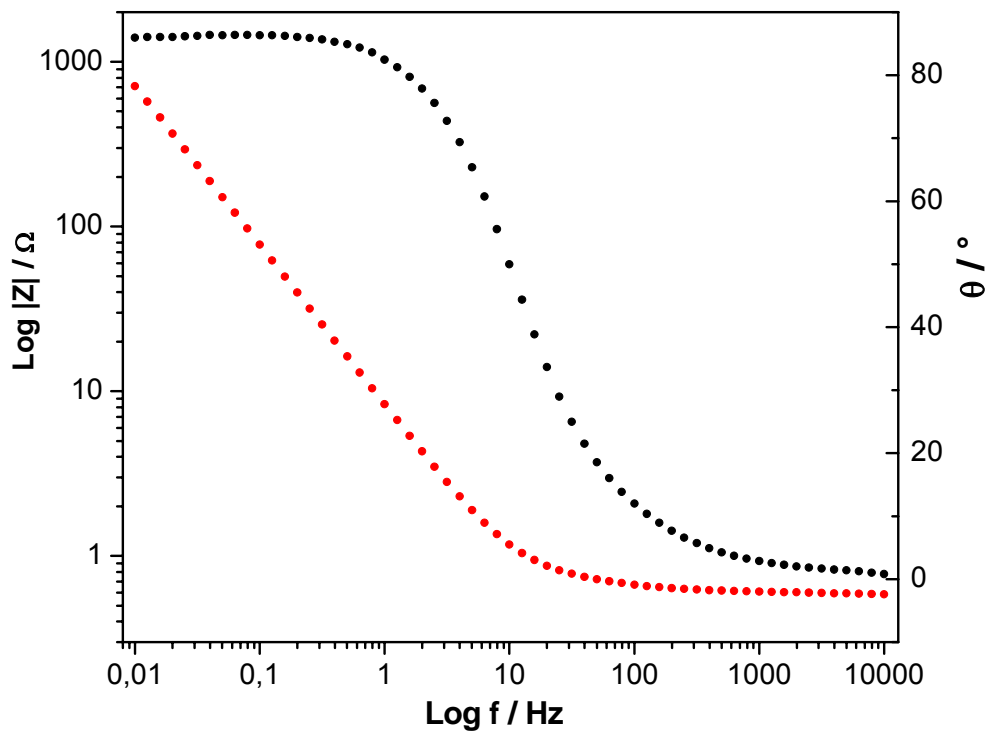


FIGURA 1.5 – Diagrama de Bode para o eletrodo de RuO_2 , $E = 0,6 \text{ V}$, $f = 10\text{mHz}$ á 10kHz com $E_{ac} = 10\text{mV}$.

Outra forma de representar a impedância são os diagramas de Bode, podendo ser representado como $\log |Z|$ e θ (ângulo de fase) em função do $\log f$ (Hz). As informações obtidas a partir destas representações são as mesmas e em cada

uma delas pode ser visualizada uma determinada característica do sistema. Nos diagramas de Bode, podem ser obtidas informações sobre o número de processos que contribuem para a impedância total do sistema, observando-se o número de constantes de tempo por meio da variação do ângulo de fase. A Figura 1.5 é a representação do diagrama de Bode para um filme de RuO₂ preparado durante este trabalho.

Atualmente, a realização de medidas de impedância é uma tarefa bastante simples, quando comparada aos métodos de ponte-ac empregados inicialmente¹²¹. Entretanto, embora inúmeros trabalhos contribuam para o entendimento dos fenômenos em novos materiais eletroquímicos, a modelagem físico-química dos processos envolvidos nestes materiais é uma área em desenvolvimento e existem diferentes propostas com este objetivo.

Uma das metodologias mais disseminadas para o tratamento dos dados é o modelo de circuitos equivalentes. Nesta proposta, os dados de impedância são analisados usando-se circuitos elétricos convencionais contendo resistências, capacitores e indutores em série e/ou paralelo, de forma a ajustarem os dados obtidos para o sistema eletroquímico. O modelo de circuitos equivalentes não-distribuídos é uma forma bastante simples e, embora seja bastante útil nos estudos de impedância, não contém nenhuma informação física e/ou mecânica do sistema, sendo esta a principal crítica ao emprego deste tipo de modelagem nos estudos eletroquímicos.

Por outro lado, existem diferentes propostas de modelos construídos a partir de uma descrição física e mecânica de um dado sistema. Um exemplo típico desta aproximação é o modelo de eletrodos porosos proposto por De Levie¹²², o qual descreveu a impedância de um poro cilíndrico preenchido com eletrólito, onde podem ocorrer processos de carregamento e de transferência de carga na interface interna dos poros e o transporte iônico na solução dentro dos poros. A descrição teórica de De Levie considera a porosidade do sistema como uma característica física que determina o comportamento da resposta de impedância obtida.

Raistrick¹²³, descreveu um modelo de eletrodo poroso em que uma região macroscópica do sistema pode ser descrita por suas propriedades distribuídas. Neste modelo, o autor considera uma matriz porosa em contato com uma solução eletrolítica na qual a corrente *ac* pode ser obtida considerando-se as propriedades médias, ou seja, neste sistema macroscopicamente poroso, a corrente *ac* é descrita

assumindo-se um elemento infinitesimal do sistema. Então, a corrente total na matriz porosa é obtida resolvendo-se as equações diferenciais segundo as condições iniciais e de contorno. Paasch et al.¹²⁴ descreveram de forma mais detalhada o modelo inicialmente proposto por Raistrick¹²³, que agora é chamado de modelo macrohomogêneo, no qual a impedância é obtida a partir dos n elementos infinitesimais da matriz porosa, ou seja, em uma secção infinitesimal desta matriz porosa, as fases líquida e sólida estão em contato de forma que é possível estabelecer uma diferença de potencial e, conseqüentemente, um fluxo de corrente ac nesta secção infinitesimal. A grande vantagem desta proposta é que o sistema não tem uma geometria de poro definida, como no modelo de poros cilíndricos proposto por De Levie. Em princípio, esta característica torna o modelo macrohomogêneo mais interessante do ponto de vista de aplicação, pois trata-se de um modelo mais generalizado. É verdade que, conceitualmente, a geometria do poro é uma limitação à utilização experimental do modelo de De Levie, entretanto, os dois modelos são matematicamente análogos e resultam em uma equação de impedância que pode ser representada por uma linha de transmissão nos dois casos. Portanto, a representação de poros cilíndricos é apenas uma forma esquemática e bastante didática de apresentar os modelos de eletrodos porosos.

Mais recentemente, Bisquert et al.^{125,126} desenvolveram uma metodologia de linhas de transmissão generalizada que vem sendo utilizada em nosso grupo para interpretar os resultados de impedância em sistemas porosos.

1.5.1 - Modelo generalizado de linhas de transmissão utilizado em materiais porosos.

Baseado nos modelos de Bisquert para eletrodos porosos e no modelo de Fletcher¹²⁷, o modelo da linha de transmissão - LT generalizado é mostrado na Figura 1.6. Se visualizarmos óxido (X_1) e o eletrólito dentro dos poros (X_2) como tendo uma densidade - linear e homogênea - de impedância ao longo dos poros, pode-se discretizar esta impedância como sendo a densidade de impedância multiplicada pelo comprimento discretizado.

Podemos assumir também que o poro tem uma impedância linear homogênea total (ζ) na região de interface entre os meios X_1 e X_2 . Esta impedância ζ pode ser dividida em partes infinitamente pequenas, discretas, dividindo-a pelo comprimento discretizado.

Para descrever o modelo matematicamente, considera-se que a corrente elétrica na matriz porosa pode assumir qualquer direção no espaço. Onde a carga elétrica pode fluir ao longo de cada meio na direção do eixo x . Desta forma as correntes i_T resultantes são determinadas como i_1^* e i_2^* na direção x .

De acordo com a descrição representada na Figura 1.6, as correntes i_1^* e i_2^* são paralelas à superfície interna do poro e um fluxo de corrente interfacial, associado com as reações eletroquímicas e/ou com os processos de carregamento, pode seguir na direção normal à esta superfície. Portanto, segundo esta descrição, em uma dada posição x , i_1^* e i_2^* variam em lados opostos. Ou seja, enquanto i_1^* aumenta, i_2^* deve diminuir e vice-versa. Com isto a corrente total fluindo através do sistema é dada pela Equação 09:

$$i_T^* = i_1^* + i_2^* \quad 09$$

sendo i_T^* independente da posição. De acordo com a distribuição de corrente elétrica, o circuito elétrico ramifica-se em uma dada posição x , em cada meio, em um elemento que se propaga no mesmo meio, X_1 ou X_2 , conectados pelo elemento ζ na interface.

Os termos X_1 e X_2 são dependentes da condutividade de cada meio, o elemento interfacial (ζ) descreve a transferência de carga na interface dentro do poro, relacionada com correntes faradaicas e de polarização. A ramificação dos elementos do circuito equivalente ocorre de forma contínua e por isso são descritos por equações diferenciais e, portanto, a impedância total do sistema é fisicamente análoga a uma LT.

A Equação 10 representa o modelo de eletrodos porosos onde o transporte de corrente elétrica se dá ao longo das duas fases (óxido e eletrólito) e através da interface. A partir desta equação geral, os elementos de impedância, X_1 , X_2 e ζ devem ser especificados de forma que possibilite a análise dos espectros de impedância e que possam descrever fisicamente os fenômenos eletroquímicos envolvidos.

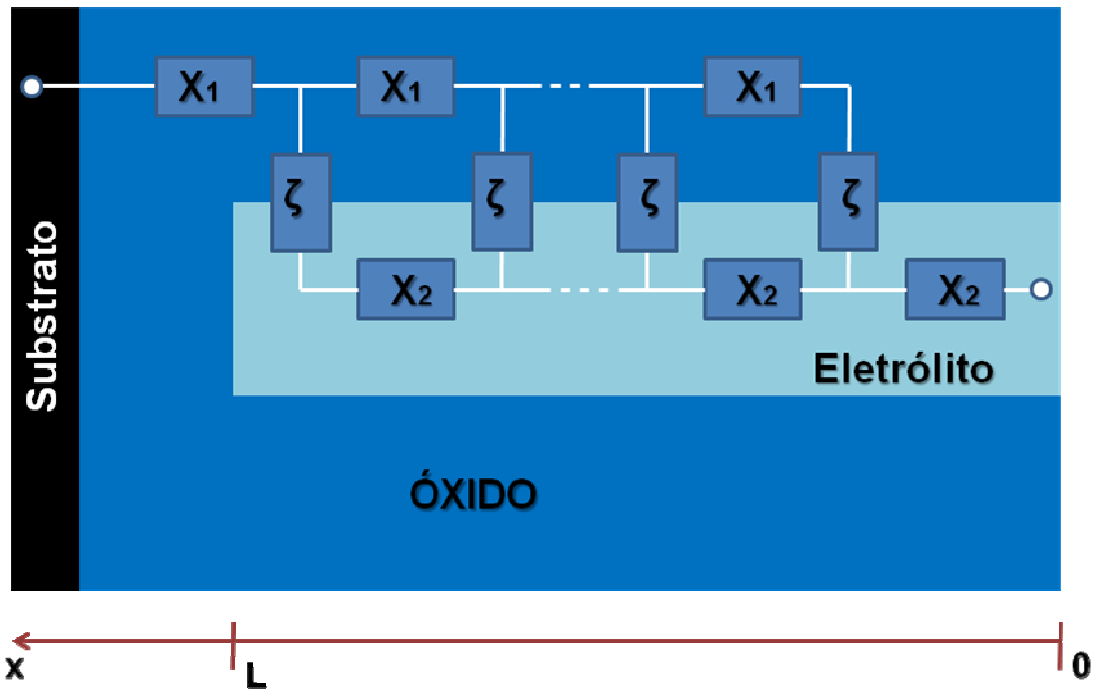


FIGURA 1.6 – Representação esquemática de um eletrodo poroso, X_1 e X_2 são elementos de impedância e ζ é a impedância na interface.

A expressão geral para a impedância da LT de dois canais conforme a Figura 1.06 é descrita pela Equação 06:

$$z = \frac{X_1 X_2}{X_1 + X_2} \left(L + \frac{2\lambda}{\sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right)} \right) + \lambda \frac{X_1 X_2}{X_1 + X_2} \coth\left(\frac{L}{\lambda}\right)$$

10

com

$$\lambda = \left[\zeta / (X_1 + X_2) \right]^{1/2}$$

A forma empregada neste trabalho consiste na utilização de elementos de circuitos equivalentes análogos aos processos eletroquímicos e que possam ajustar os espectros observados.

Objetivos

Os principais objetivos desta tese de doutoramento são:

- a) Investigar a síntese de RuO_2 e o efeito nas propriedades do material.
- b) Sintetizar eletrodos binários de RuO_2 - SnO_2 .
- c) Preparar e caracterizar óxidos mistos heterogêneos de nanopartículas de SnO_2 , recobertos com RuO_2 .

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

2.1 - Preparação dos eletrodos de RuO₂

Os eletrodos foram preparados empregando-se o método dos precursores poliméricos, que consiste na formação de uma cadeia polimérica entre ácido cítrico - AC (Synth) e etileno glicol - EG (Merck) contendo sais precursores homogeneamente distribuídos neste polímero.

Como substrato para a deposição dos óxidos, foram utilizadas placas de titânio metálico com pureza de 99,7% (Ti Brasil) com áreas de trabalho de 1 cm². A preparação do substrato consistiu em um ataque físico, por jateamento de areia, seguido de um tratamento em solução de ácido oxálico 10% a quente por 10 min. Finalmente os eletrodos foram lavados com água Milli-Q abundantemente e secos em estufa à 100°C.

Foram preparadas duas resinas com a mesma composição e razões de 1:3:12 (Ru:AC:EG), mas com diferentes formas de adição. Os dois procedimentos levam a diferentes colorações na resina, o primeiro procedimento resulta na solução de cor marrom e o segundo procedimento a uma verde. O processo de obtenção dos eletrodos pode ser resumido de acordo com o fluxograma na Figura 2.1.

A primeira resina, de cor marrom, foi preparada pela adição de ácido cítrico (AC) ao etileno glicol (EG) sob agitação a 60 °C. Após a completa solubilização o precursor de rutênio (RuCl₃. nH₂O, Alfa Aesar) era adicionado à mistura.

A segunda resina, de cor verde, foi preparada pela adição do precursor metálico (RuCl₃) ao etileno glicol (EG) sob agitação à 60 °C, após a dissolução do RuCl₃ no EG foi adicionado o AC.

Os eletrodos foram preparados pelo pincelamento das resinas sobre o substrato de Ti. Então as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, inicialmente a 110 °C por 30 minutos, para promover a polimerização, em seguida a 250 °C durante 20 minutos para aumentar a adesão do óxido e finalmente foram calcinados a 400 °C, durante 10 minutos. O procedimento de deposição/calcinação foi repetido por 5 vezes, com a finalidade de espessar a da camada de óxido. A massa final do eletrodo após o processo de queima foi de 1,0 mg para os eletrodos verde e 0,7 mg para os eletrodos marrom. Todos os eletrodos foram feitos em triplicatas.

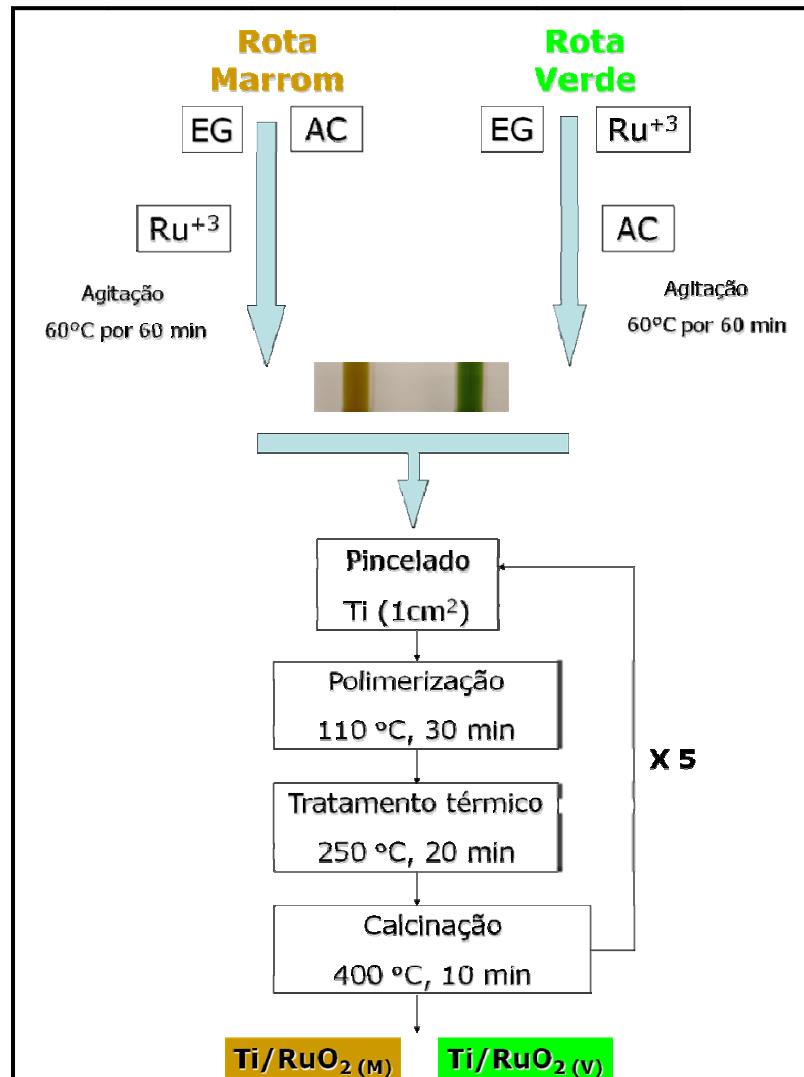


FIGURA 2.1 – Fluxograma da preparação dos eletrodos de RuO₂.

É importante enfatizar que após o tratamento térmico, ambos os óxidos apresentam uma coloração escura. Os filmes obtidos destas soluções serão chamados de RuO_{2(M)} e RuO_{2(V)},

2.2 - Preparação dos eletrodos de RuO₂ – SnO₂

Com o objetivo de estudar qual a melhor composição entre RuO₂ e SnO₂, os eletrodos binários de RuO₂ – SnO₂ foram preparados utilizando o mesmo método para a preparação do eletrodo “marrom”. Foram preparadas cinco resinas com diferentes quantidade de RuO₂ e mesma razões de 1:3:12 (Ru:AC:EG). A Figura 2.2 ilustra o fluxograma da rota de preparação para os eletrodos.

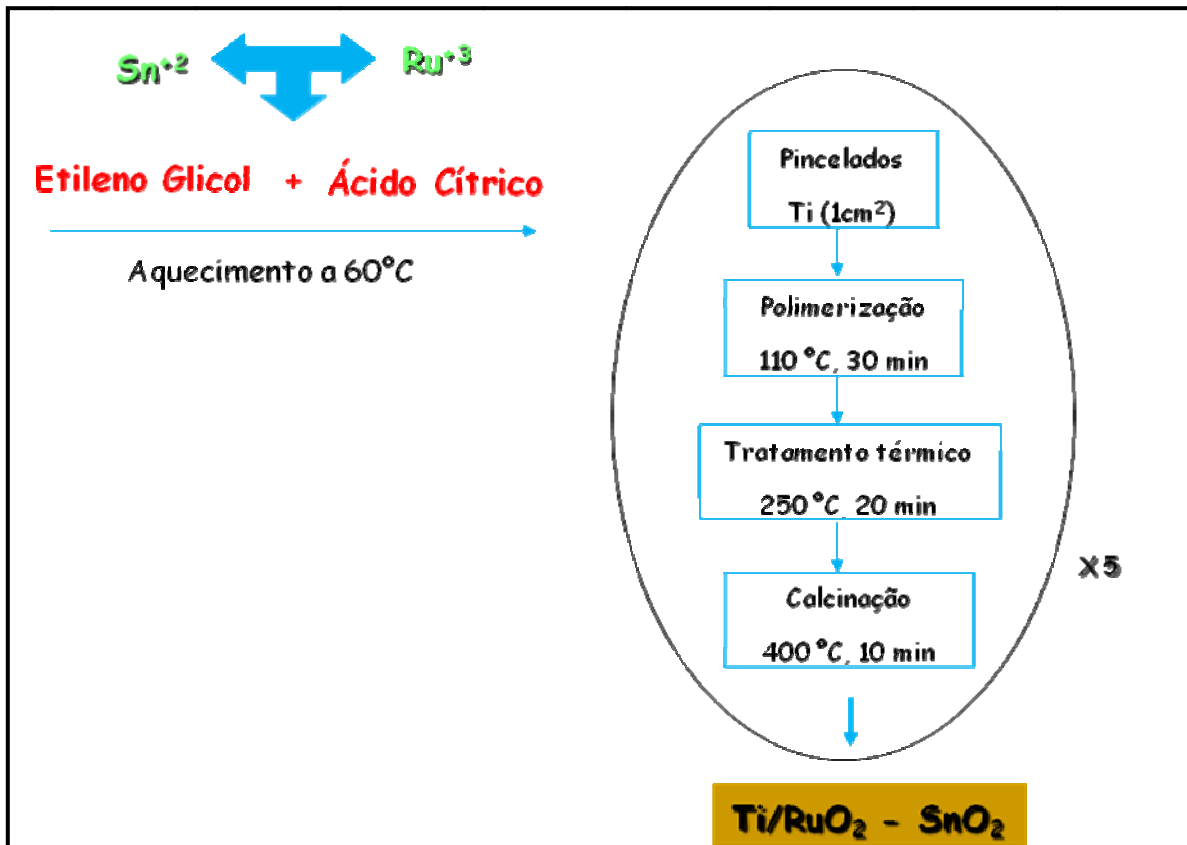


FIGURA 2.2 – Fluxograma da preparação dos eletrodos de RuO₂-SnO₂

A Tabela 2.1 apresenta as porcentagens em mol% na preparação dos eletrodos binários e a massa do eletrodo após a calcinação. Todos os eletrodos foram feitos em triplicatas.

TABELA 2.1 - Relação de composição em mol % na preparação dos eletrodos.

Eletrodo binário Ti/RuO ₂ - SnO ₂	RuO ₂ Composição (mol %)	SnO ₂ Composição (mol %)	Massa do eletrodo (mg)
1	100	0	0,71
2	75	25	2,10
3	50	50	1,61
4	25	75	2,42
5	0	100	3,33

2.3 - Preparação das nanopartículas de SnO₂ recobertas com RuO₂

Com a intenção de usar uma menor quantidade de RuO₂, foram preparadas nanopartículas de SnO₂, as quais foram, posteriormente, recobertas com uma camada de RuO₂. As nanopartículas de SnO₂ foram preparadas da mesma forma que os métodos anteriores já descrito nesta parte experimental.

Primeiramente, adicionava-se o ácido cítrico (AC) ao etileno glicol (EG) sob agitação a 60 °C, após a completa solubilização o precursor de estanho (SnSO₄, Vetec) era adicionado na mistura. Em seguida, esta resina fo colocada em um cadinho de porcelana e levada ao tratamento térmico a 110°C por 30 minutos, e, em seguida a 250°C durante 2 horas. Após este período, o cadinho era retirado do forno e o material transferido para um almofariz onde a moagem do material se fez necessário para garantir uma maior homogeneização das partículas. Então, este material foi transferido para o cadinho e levado a calcinação por 2 horas a 400 °C e novamente moído em amofariz.

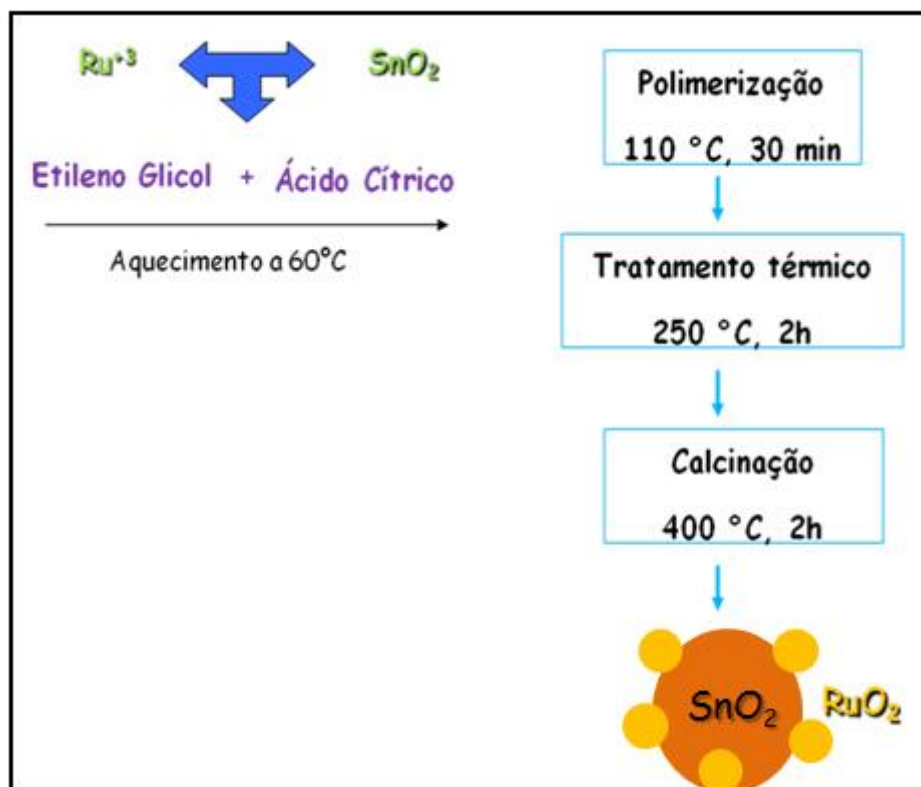


FIGURA 2.3 – Fluxograma da preparação do pó de SnO₂ - RuO₂.

Na segunda parte da preparação das nanopartículas recobertas, o ácido cítrico (AC) foi adicionado ao etileno glicol (EG) sob agitação a 60 °C e após a completa solubilização, o precursor metálico ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e 50 mg de pó de SnO_2 era adicionado na mistura. Em seguida foi repetido o mesmo processo de tratamento térmico utilizado na preparação da nanopartículas de SnO_2 para a preparação do pó de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$. A Figura 2.3 ilustra a rota de preparação das nanopartículas recobertas.

2.3.1 - Preparação do eletrodo de SnO_2 recoberto com RuO_2

Os eletrodos foram preparados realizando uma mistura das nanopartículas de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$, Carbono Vulcan[®] – CV (Vulcan XC 72) e Nafion[®] (5%, Aldrich). A mistura foi dispersa álcool isopropílico utilizando o ultra-som, em seguida era colocado um eletrodo suporte de Ti junto à solução e deixado em repouso na estufa a 60 °C, resultando, assim, no eletrodo 60/30/10 (%m/m) $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2/\text{CV}/\text{Nafion}$ [®]. Na Figura 2.4 podemos observar a metodologia usada para a construção do eletrodo.

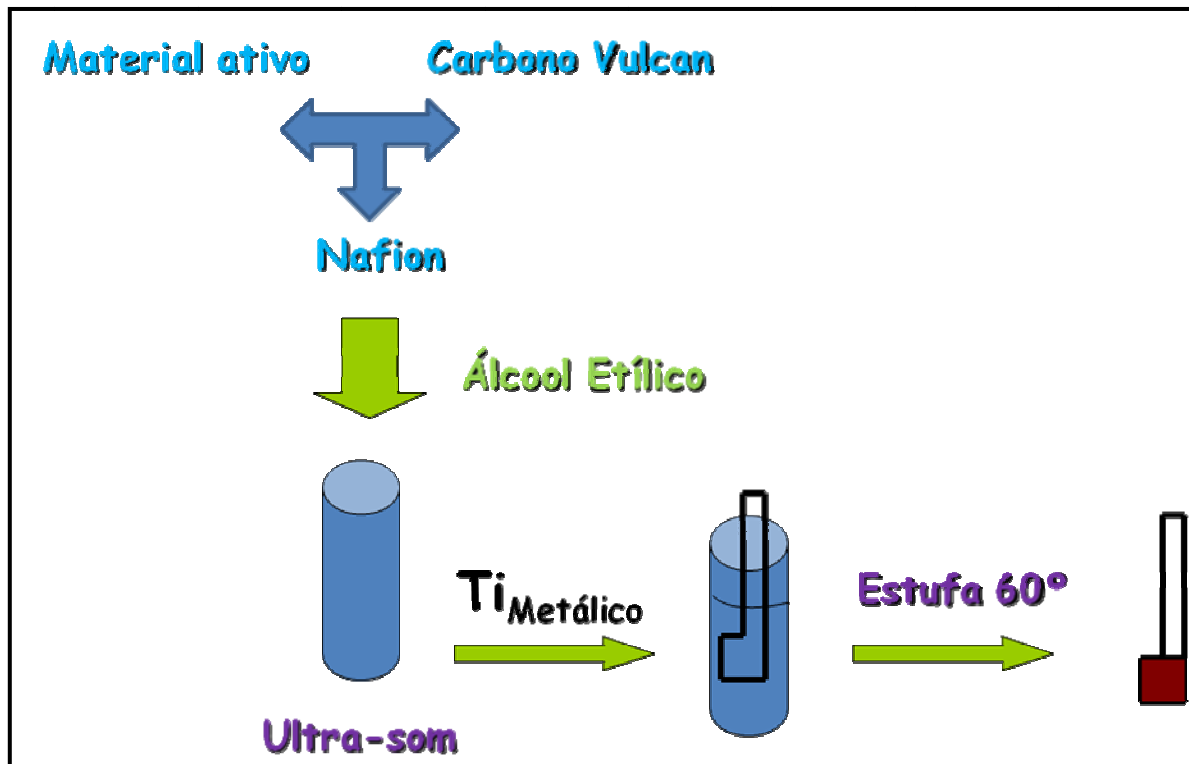


FIGURA 2.4 – Fluxograma da preparação do eletrodo de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$.

2.4 - Técnicas de Caracterização

2.4.1 - Caracterização Eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados com um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (PGSTAT20) em uma célula de compartimento único, com dois eletrodos auxiliares de platina e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, como mostrado na Figura 2.5.

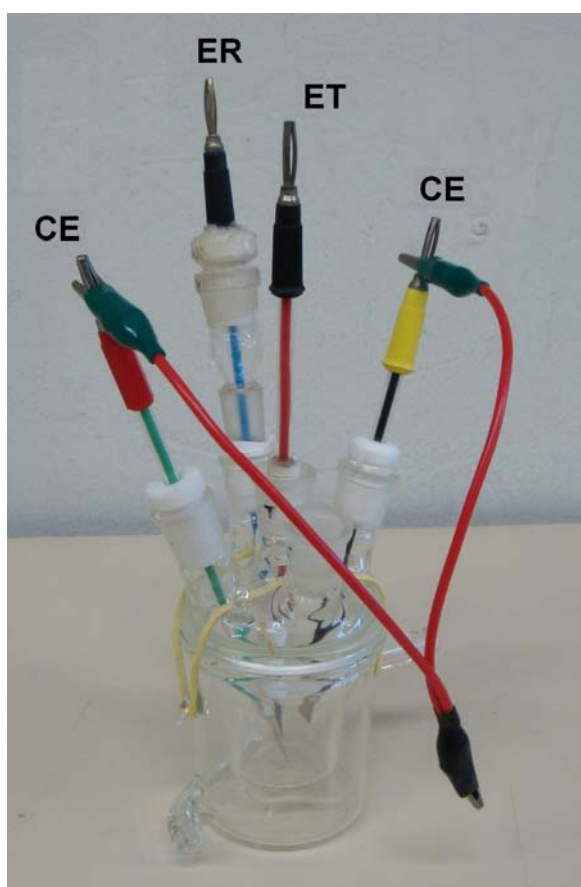


FIGURA 2.5 – Célula eletroquímica de compartimento único: Eletrodo de trabalho – ET, Eletrodo de referência – ER, Contra eletrodos – CE.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas a 25 °C em soluções de H_2SO_4 1,0 mol.L⁻¹ (Merck), em um intervalo de potenciais de 0,1 a 1,1 V (vs ECS) em diferentes velocidades de varredura. Antes dos experimentos, as soluções foram desaeradas com N_2 por 30 min.

Medidas de carga-descarga também foram realizadas a 25 °C em soluções de H_2SO_4 1,0 mol.L⁻¹ utilizando densidades de corrente de 1 mA.cm⁻², com potencial de corte entre 0,1 e 1,1 (vs ECS).

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um módulo analisador de resposta em frequência da AUTOLAB modelo FRA2. Os espectros foram obtidos em diferentes potenciais onde eram polarizados por 300 s. O intervalo de frequência analisado era de 10 mHz < f < 10 kHz aplicando uma perturbação alternada de 10 mV pico a pico. Em geral, foram coletados 10 pontos por década de frequência.

2.4.2 - Caracterização física

As análises por difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku 120 com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ e ângulo de varredura 2θ variando entre 20 e 120 °, para todos os eletrodos. Em todos os dados foi feita análise refinada utilizando o método de Rietveld com o programa General Structure Analysis System (GSAS)^{128,129}.

As soluções preparadas na primeira parte do procedimento experimental, síntese do RuO_2 marrom e verde, foram realizadas medidas de transmitância utilizando um espectrometro UV-Vis-NIR Cary modelo 5G.

As amostras de pó foram submetidas a determinação da área superficial através do método de isothermas de BET pela adsorção de N_2 . O equipamento utilizado foi da marca Micrometrics modelo ASAP 2000.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento da marca ZEISS modelo 940a com tensão de 20 kV e aumentos variados. Os eletrodos foram colados sobre uma superfície condutora de face dupla de carbono sobre o porta amostras e analisados.

Também foram feitas análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com acessório de análise química por energia dispersiva (EDS), com o pó de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$ em um equipamento da Philips CM200.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 - Investigação das propriedades dos filmes de RuO₂

3.1.1 - Caracterização das resinas precursoras

Como foi descrita na seção experimental, a mudança na ordem de adição dos reagentes, com a mesma composição, levou a formação de resinas com coloração diferente, uma marrom e outra verde. Estas resinas precursoras de RuO₂ de coloração marrom e verde, foram caracterizadas por espectroscopia na região do ultravioleta e visível, UV-Vis, os quais estão na Figura 3.1.

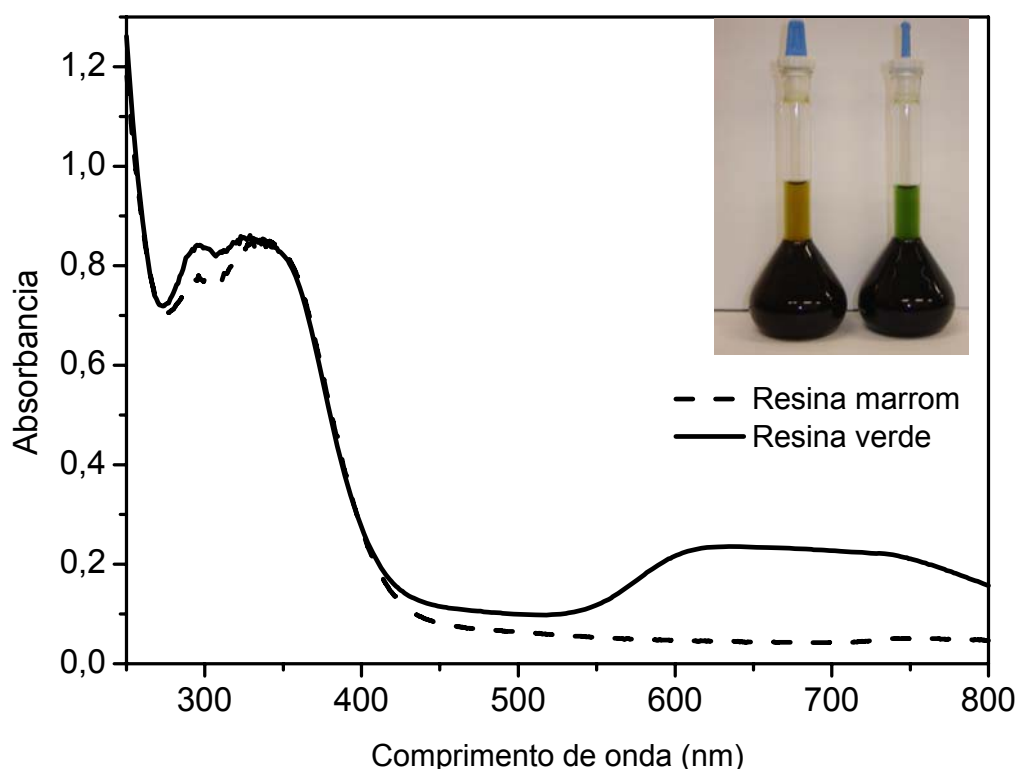


FIGURA 3.1 – Espectro de absorção no UV-Vis para as resinas precursoras marrom e verde.

No espectro de absorção UV-Vis apresentado na Figura 3.1, observa-se duas bandas de absorção entre 320 e 350 nm para ambas as resinas. Estas bandas são atribuídas às transições internas dos ligantes (p) $\pi \rightarrow$ (p) π^* que estão coordenados com o rutênio¹³⁰. Além destas absorções, existe uma banda larga entre 550 e 800 nm no espectro da resina verde o que não acontece para a resina marrom.

Estes resultados indicam que durante a preparação da resina marrom onde o ácido cítrico é adicionado primeiro ao etileno glicol, deve ocorrer inicialmente, uma reação de esterificação. Quando são adicionados os íons metálicos de rutênio, os mesmos permanecem no estado Ru^{3+} . O metal neste estado de oxidação apresenta uma estrutura d^5 e esta não apresenta ligações de transferência de carga metal-ligante (TCML) na região do visível¹³¹.

Entretanto, na preparação da resina verde onde o ácido cítrico é adicionado por último, os íons metálicos Ru^{3+} são reduzidos para Ru^{2+} devido ao forte poder de redução do ácido cítrico. Esta proposta é coerente, e explicaria o aparecimento da banda na região de 550 e 800 nm. Na literatura esta banda é atribuída às transições $\text{Ru}(d) \pi \rightarrow (p) \pi^*$, ligações de transferência de carga metal-ligante¹³⁰

Portanto, a mudança nas cores da solução é explicada pela alteração no estado de oxidação do íon metálico durante a síntese. Contudo, é importante ressaltar que as composições das soluções são as mesmas e foi alterado apenas a ordem de adição dos reagentes que o levou a mudanças no estado de oxidação dos íons metálicos nas resinas.

3.1.2 - Caracterização eletroquímica dos RuO_2

Os eletrodos foram caracterizados por medidas de voltametria cíclica em meio ácido como é apresentado na Figura 3.2. O comportamento capacitivo observado nos voltamogramas para ambos os eletrodos são característicos dos eletrodos de RuO_2 ^{132,133}.

Os picos de densidade de corrente observados nas varreduras de potencial foram atribuídos aos processos de transição redox relacionados à pseudocapacitância que ocorrem no filme de óxido de Ru(II)/Ru(III) , Ru(III)/Ru(IV) e Ru(IV)/Ru(VI) ^{134,135,136, 137}.

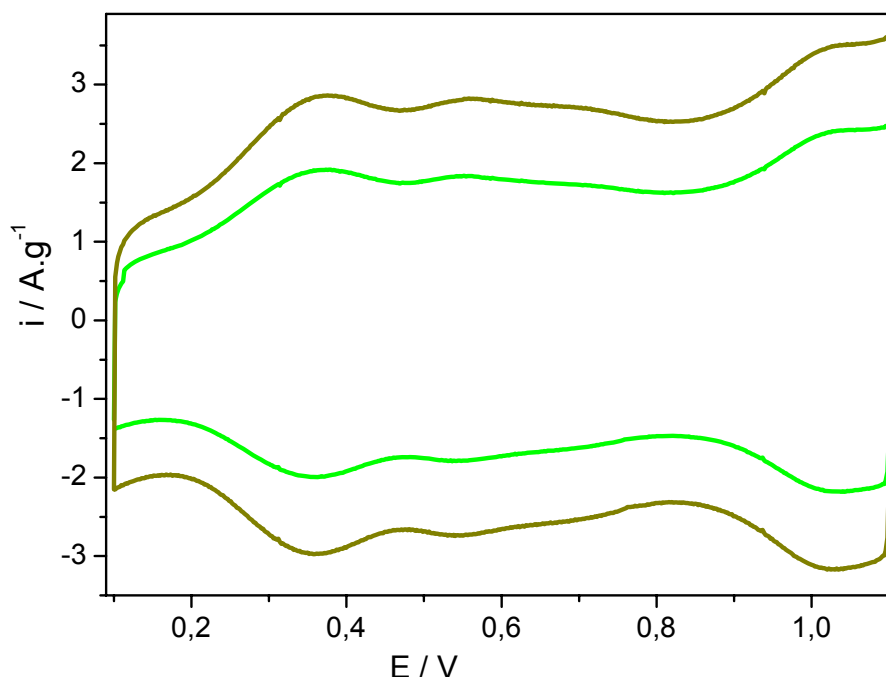


FIGURA 3.2 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de RuO_2 em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 : (—) $\text{RuO}_{2(\text{V})}$ e (—) $\text{RuO}_{2(\text{M})}$, $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nestes voltamogramas, Figura 3.2, observa-se que o eletrodo de $\text{RuO}_{2(\text{M})}$ apresenta uma maior densidade de corrente normalizada pela massa do que o eletrodo de $\text{RuO}_{2(\text{V})}$. A Tabela 3.1 apresenta os valores de capacitância específica, C_s , calculada pela Equação 11¹³⁸:

$$C_s = \frac{Q}{\Delta E \cdot m}$$

11

onde, ΔE é a janela de potencial e m é a massa de RuO_2 .

Foi observado que o eletrodo preparado com a resina marrom apresentou uma capacitância 1,5 vezes maior do que o eletrodo preparado com a resina verde. A massa final depositada sobre os substratos de Ti é diferente para ambos os eletrodos, e pode estar associada à quantidade de matéria orgânica eliminada durante o período de calcinação dos óxidos.

TABELA 3.1 - Valores de massa e capacitância para os eletrodos de RuO₂

Parâmetros	RuO _{2(M)}	RuO _{2(V)}
Massa / mg	0,70	1,00
Capacitância Específica/ F.g ⁻¹	54,83	33,66

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE, foram obtidos para os diferentes filmes de RuO₂ preparado. Os resultados foram analisados segundo o modelo de linha de transmissão (MLT) descrito na introdução.

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido usada como uma técnica eletroquímica de grande eficácia no estudo de processos interfaciais e na caracterização de eletrodos porosos e rugosos, bem como, dos fenômenos de difusão em diversos materiais.

No caso de um eletrodo poroso, a geometria deve ser levada em consideração no tratamento da resposta de impedância e, portanto, a utilização de circuitos equivalentes não é suficiente para descrever o sistema adequadamente. A Figura 3.3 representa esquematicamente o caso de um eletrodo com superfície porosa na qual as fases X e Z (solução e óxido, respectivamente) estão espacialmente interconectadas pela interface Y.

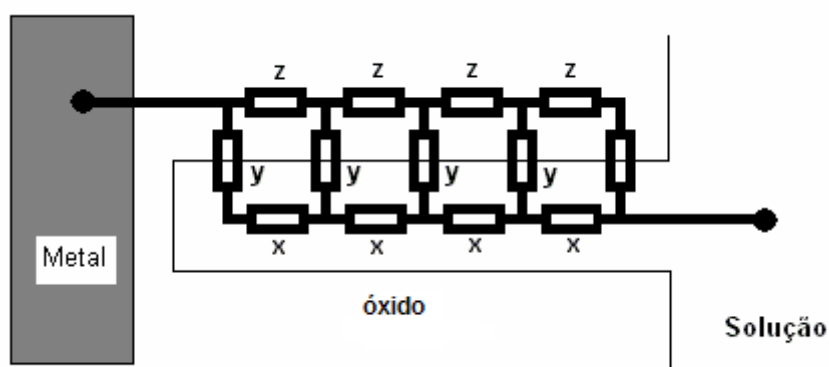


FIGURA 3.3 – Representação esquemática de um eletrodo poroso.

Mais especificamente, a Figura 3.4 representa a linha de transmissão utilizada no tratamento dos dados de impedância medidos neste trabalho. Na fase X, isto é, na solução, o sistema pode ser apresentado por um curto circuito, uma vez que a condutividade do meio é alta. No presente caso, as medidas em meio aquoso

de H_2SO_4 . A fase Y, isto é, o óxido é descrito por um circuito formado por um resistor R_{ox} , em paralelo com um capacitor não ideal, Q_{ox} . Fisicamente, uma possível descrição para este circuito equivalente seria um processo de difusão anômala conforme está descrito na literatura. Finalmente, a interface Y pode ser descrita como um eletrodo idealmente polarizado, isto é, por um capacitor. Ainda assim, o comportamento desta interface não é ideal, e ao invés de utilizar um capacitor tivemos que utilizar um elemento de fase constante, Q_{dl} .

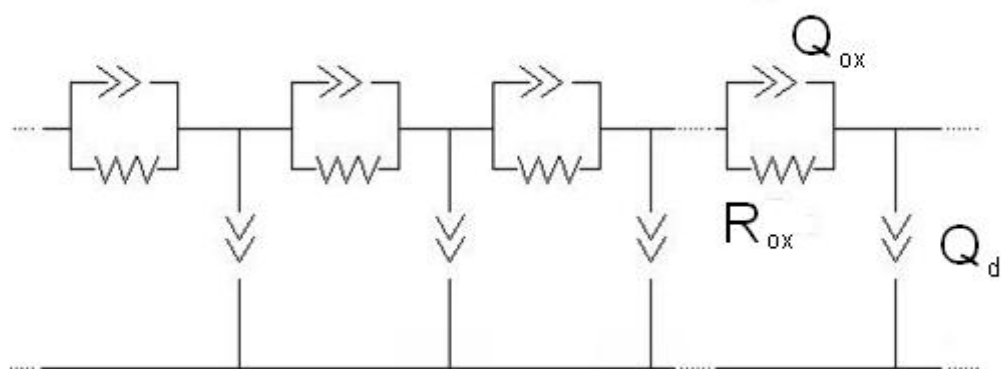


FIGURA 3.4 - Representação da linha de transmissão proposta para a análise dos resultados. Os elementos elétricos que constituem o circuito são: a capacitância (Q_{ox}) e a resistência (R_{ox}) do óxido em paralelo e a capacitância associada aos processos de interface (Q_{dl}).

A utilização do transporte no filme de óxido por um processo de difusão anômala é descrita abaixo. Quando o transporte depende apenas das condutividades iônica e eletrônica nos respectivos meios, a Equação 12 é válida:

$$r_K = \frac{1}{A \sigma_K}$$

12

onde σ é a condutividade da respectiva fase k. Assumindo que a relação de Nernst-Einstein é obedecida, a condutividade em cada fase está relacionada com o coeficiente de difusão correspondente, conforme a Equação 13:

$$\sigma_K = \frac{q^2 C^*}{K_B T} D_K \quad 13$$

onde c^* é a concentração dc de portadores de carga (iônico ou eletrônico), q é a carga elementar, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e D_k é o coeficiente de difusão.

Contudo, o transporte pode ser mais complexo quando o meio é altamente desordenado e heterogêneo, contendo assim uma dinâmica de transporte distinta ou uma distribuição de tempos de relaxação. Esta condição pode ser representada com a condutividade dependente da frequência, e bons exemplos deste comportamento são o transporte em semicondutores amorfos e polímeros condutores¹³⁹.

Desta forma, a condutividade apresenta uma dependência com a frequência que pode ser expressa de acordo com a Equação 14:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left[1 + \left(\frac{i\omega}{\omega_m} \right)^p \right] \quad 14$$

onde ω_m é a frequência de corte e p é o expoente fracionário que obedece $0,6 < p < 1$. De acordo com a Equação 14, existem dois regimes de comportamento dependendo da frequência do sinal de perturbação ac. Este tipo de comportamento é chamado de transporte anômalo e pode ser relacionado ao transporte eletrônico ou iônico.

Em termos de circuitos equivalentes a difusão anômala pode ser descrita por uma resistência (R_{ox}) e um EFC (Q_{ox}), em paralelo. É importante ressaltar que o termo capacitivo do circuito $R_{ox}Q_{ox}$ não deve ser interpretado como um processo de acúmulo de carga, pois não tem significado físico, embora a variação no termo resistivo possa ser analisado, já que, em uma dada faixa de frequência a condutividade dc possa ser aproximada a condutividade ac.

A discussão de um resultado por espectroscopia de impedância, de um eletrodo poroso, pode ser feita analisando o diagrama de Nyquist apresentado na Figura 3.5, nas regiões de baixa e alta frequência.

Na região de baixa frequência, um comportamento puramente capacitivo apresenta uma reta com inclinação de quase 90° , no caso de um eletrodo poroso

esta inclinação é de 80° , de acordo com Figura 3.5. Neste caso, ao atribuir um elemento capacitivo ao sistema, faz-se necessário a utilização de um EFC (Elemento de Fase Constante) juntamente, com o elemento β ($0 < \beta < 1$). No caso de um capacitor ideal tem-se $\beta = 1$, já uma resistência tem-se $\beta = 0$, no caso de materiais porosos a capacitância da dupla camada elétrica é representada por um EFC, sendo que os valores de β se encontram entre 0,8 a 0,9, dependendo da porosidade do material. Na região de alta frequência, tem-se uma reta próxima de 45° , que é característico da difusão dos íons dentro da estrutura porosa dos eletrodos.

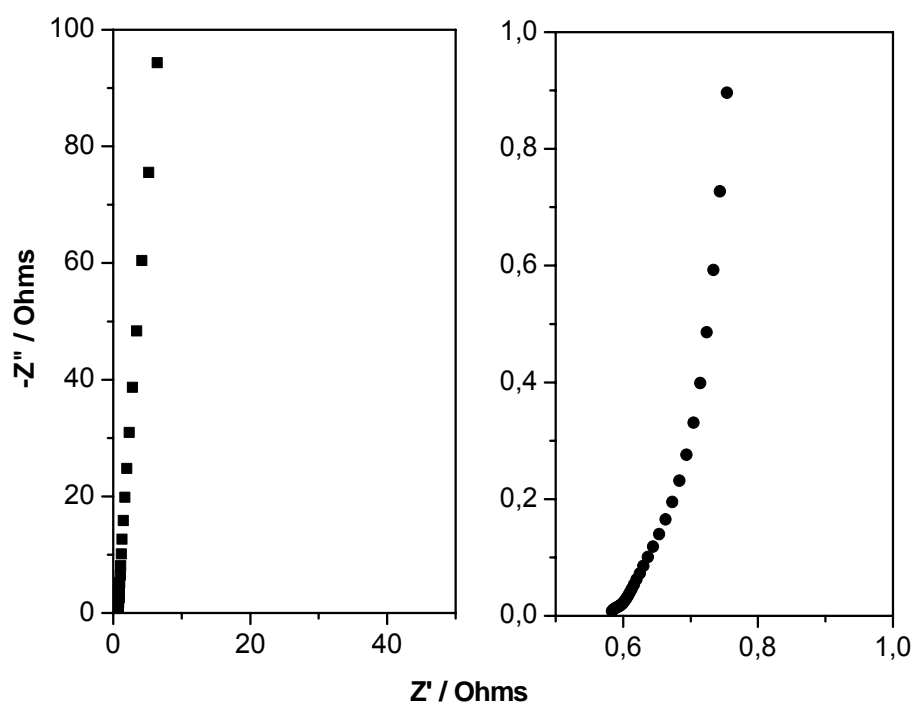


FIGURA 3.5 - Diagramas de Nyquist para o eletrodo $\text{RuO}_{2(\text{M})}$ no potencial de 0,6 V. H_2SO_4 1,0 mol.L⁻¹ a 25 °C, $f = 10 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$ e $E_{\text{ac}} = 10 \text{ mV}$.

Na Figura 3.6, são apresentados os espectros de impedância obtidos, bem como, os dados ajustados utilizando a regressão não linear dos mínimos quadrados, utilizando o modelo proposto na Figura 3.4, para os eletrodos $\text{RuO}_{2(\text{V})}$ e $\text{RuO}_{2(\text{M})}$.

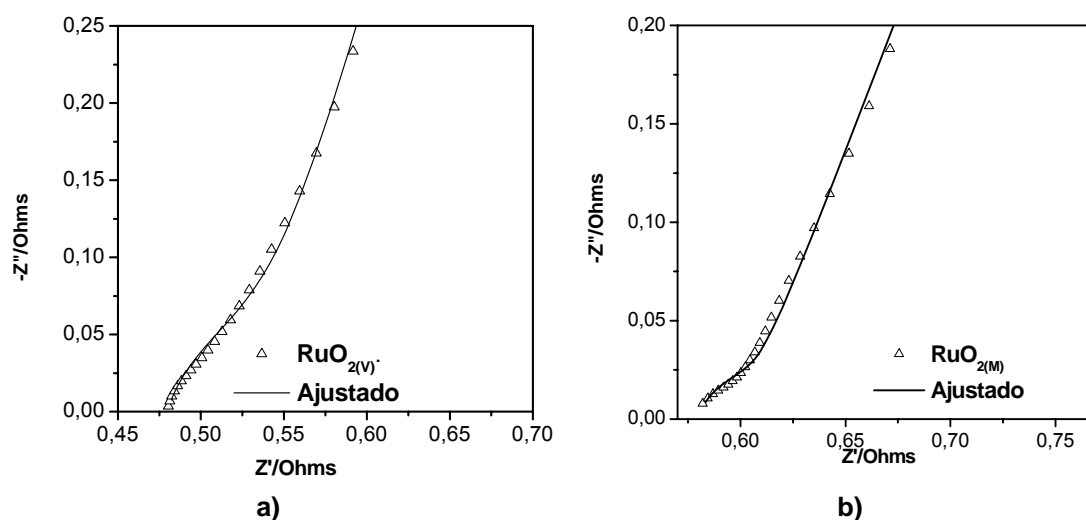


FIGURA 3.6 - Diagramas de Nyquist (Δ) experimental e (-) ajustado dos eletrodos: a) $\text{RuO}_{2(V)}$ e b) $\text{RuO}_{2(M)}$ no potencial de 0,4 V. H_2SO_4 1,0 mol.L⁻¹ 25 °C, $f = 10$ kHz – 10 mHz e $E_{ac} = 10$ mV.

Finalmente, na Tabela 3.2, são apresentados os parâmetros de impedância obtidos para as medidas realizadas com os diferentes eletrodos de RuO_2 . Os parâmetros mostram que a capacitância da dupla camada, Q_{dc} , para o eletrodo $\text{RuO}_{2(M)}$ é aproximadamente 1,5 vezes maior do que para o eletrodo $\text{RuO}_{2(V)}$. Este valor vem corroborar os dados de capacitância obtidos por voltametria cíclica. Com relação ao termo R_{ox} determinado, observa-se que ele é 2 vezes maior para o eletrodo $\text{RuO}_{2(V)}$ em relação ao eletrodo $\text{RuO}_{2(M)}$.

TABELA 3.2 - Parâmetros de impedância para ambos os eletrodos de RuO_2 .

Parâmetros	$\text{RuO}_{2(V)}$	$\text{RuO}_{2(M)}$
R_{ox} / Ω	0,16	0,07
Q_{ox} / mF	4,64	2,54
β_{Qox}	0,85	0,85
Q_{dc} / mF	28,20	45,4
β_{Qdc}	0,84	0,79

Também foi realizado um estudo com os eletrodos de $\text{RuO}_{2(M)}$ e $\text{RuO}_{2(V)}$ envelhecidos no tempo pelo período de 2 anos com o intuito de se observar como os valores de capacitância para ambos os eletrodos se comportariam. Para estudar

este comportamento foram realizados testes de carga-descarga por cronopotenciometria. Os resultados estão apresentados na Figura 3.7.

Os dados foram obtidos em uma região de potencial de 0,1 V a 1,1 V (vs ECS) em 1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ com uma corrente de 1 mA.cm⁻². As curvas de carga-descarga para os eletrodos de RuO_{2(M)} e RuO_{2(V)} são simétricas, que são característicos de um sistema pseudocapacitivo e são exibidos nos voltamogramas cíclicos quase-retangulares para o RuO₂ apresentados na Figura 3.2.

A capacidade de carga-descarga para o eletrodo RuO_{2(M)} é maior do que, para o eletrodo RuO_{2(V)}, e a eficiência coulômbica de 97 % para ambos os eletrodos calculadas pela Equação 15:

$$\eta = \frac{t_D}{t_C} 100 \quad 15$$

onde, t_D é o tempo de descarga (s) e t_C e o tempo de carga (s).

A capacitância específica foi calculada para ambos os eletrodos de RuO₂ através das curvas de descarga, utilizando a Equação 16:

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad 16$$

onde, I é a corrente aplicada, Δt é a variação do tempo, m é a massa do óxido e ΔV é a variação de potencial (V), referente ao segmento linear da curva de descarga. Os valores de capacitância específica e eficiência estão apresentados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 - Valores de capacitância específica e eficiência para os eletrodos de RuO₂

Parâmetros	RuO _{2(M)}	RuO _{2(V)}
Capacitância específica / F.g ⁻¹	42,87	21,83
Eficiência coulômbica / %	97	97

Analisando os dados da Tabela 3.3, pode-se observar que com o passar do tempo os valores de capacitância específica diminuíram 21,81% para o eletrodo $\text{RuO}_{2(\text{M})}$ e 35,14 % para o eletrodo $\text{RuO}_{2(\text{V})}$, mas os valores de eficiência durante o período de carga-descarga permaneceram altos para ambos, indicando que mesmo com a perda na capacidade de acumulo de carga, o material ainda responde ciclicamente.

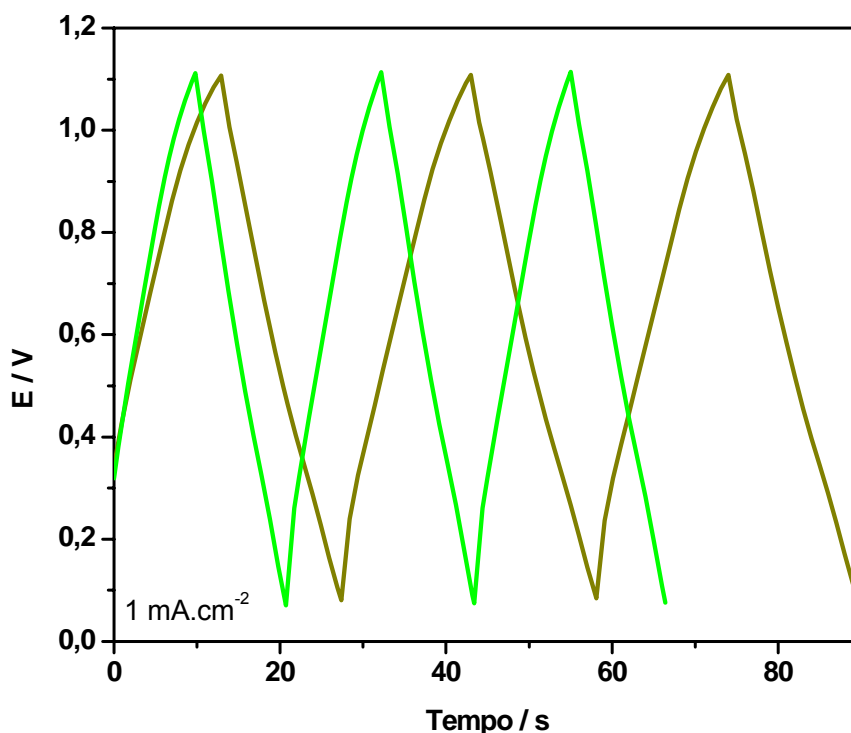


FIGURA 3.7 - Curvas de carga-descarga para os eletrodos de RuO_2 em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 : (—) $\text{RuO}_{2(\text{V})}$ e (—) $\text{RuO}_{2(\text{M})}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como a composição da solução precursora e a rota de calcinação não foram alteradas, fica claro que outro fator está ligado diretamente nas alterações das propriedades destes materiais. As medidas eletroquímicas serviram para mostrar que os materiais realmente são diferentes, e apresentaram comportamentos distintos em todas as técnicas utilizadas.

Desta forma, estudou-se a morfologia e a microestrutura destes materiais com o objetivo de elucidar a diferença entre os mesmos.

3.1.3 - Caracterização morfológica e estrutural dos RuO₂

A diferença na ordem de adição dos reagentes pode ter alterado as características morfológicas e/ou estruturais do óxido.

A princípio, a razão EG/AC governa o grau de polimerização e a existência de ligações cruzadas das cadeias poliméricas durante a formação do poliéster. Por outro lado, normalmente é atribuída à concentração do metal precursor a densidade de núcleos e do crescimento das partículas de óxido¹⁴⁰. No entanto, tem se observado que para diferentes sistemas de óxidos que a razão AC/metálico precursor pode também desempenhar um papel importante durante a formação da rede polimérica¹⁴¹.

Desta forma, é possível que o óxido final tenha suas características modificadas pelo grau de complexação do metal com o quelante, que é neste caso, o ácido cítrico.

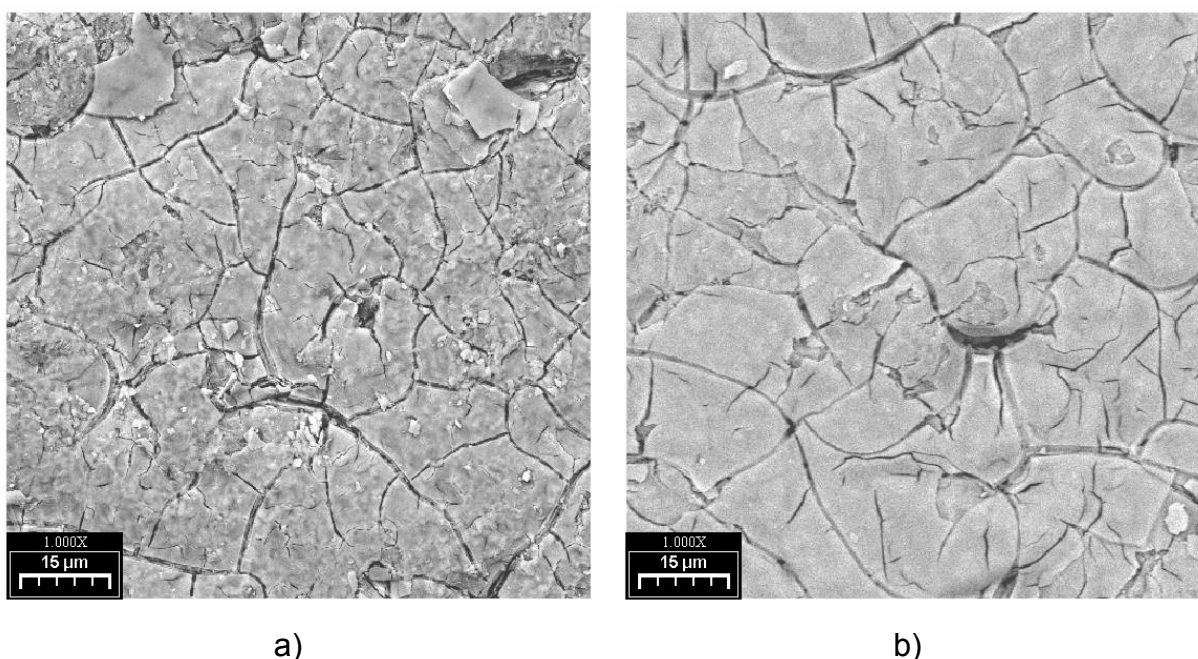


FIGURA 3.8 – Micrografias feitas por MEV para os filmes de: a) RuO_{2(v)} e b) RuO_{2(M)}.

A Figura 3.8, mostra as micrografias para os filmes de RuO_{2(v)} e RuO_{2(M)}. As amostras apresentam uma morfologia chamada de “crack” ou “barro rachado”, que é muito comumente encontrado em ânodos dimensionalmente estáveis (ADE)¹⁴².

Comparando ambas as figuras, observamos que não existe uma diferença significativa na morfologia que explique a diferença no comportamento eletroquímico. Desta forma, uma investigação mais detalhada da microestrutura dos filmes de RuO_2 foi realizada por difração de raios – X.

Na Figura 3.9, são apresentados os difratogramas para os eletrodos $\text{RuO}_{2(v)}$ e $\text{RuO}_{2(m)}$, onde os picos mais intensos são aqueles relacionados ao Ti metálico (JCPDS 44-1294).

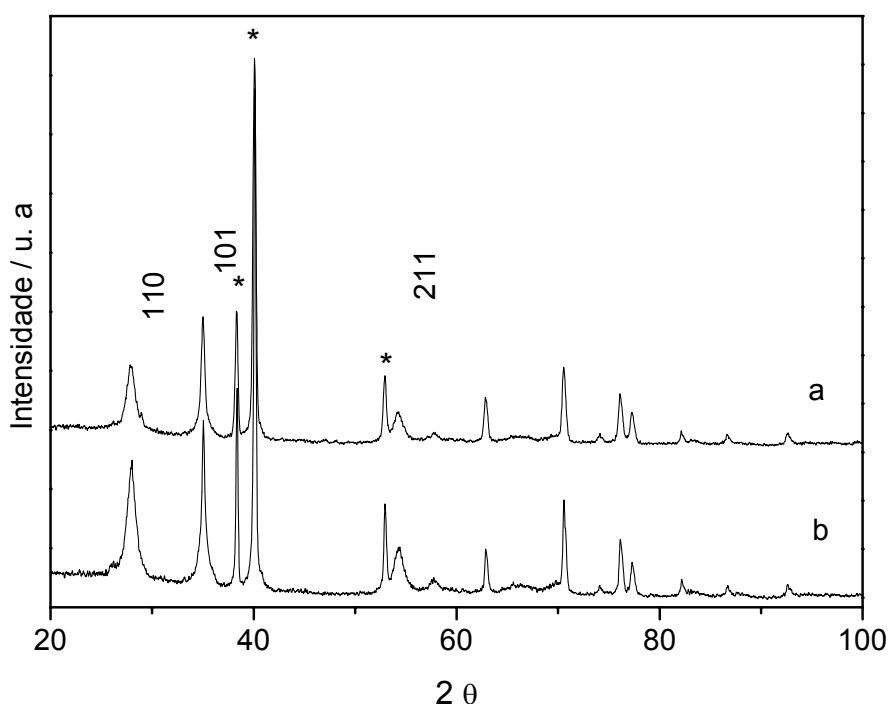


FIGURA 3.9 - Difratogramas de raios-X dos filmes: (a) $\text{RuO}_{2(v)}$ e (b) $\text{RuO}_{2(m)}$.

Os picos relacionados ao RuO_2 também são observados em $2\theta = 28,01^\circ$ (110), $35,05^\circ$ (101) e $54,24^\circ$ (211) de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 40 - 1290. Com o objetivo de ser ter uma análise mais profunda dos resultados foi utilizado o método de Rietveld para compreender melhor a diferença na microestrutura entre os óxidos. Os dados podem ser observados na Tabela 3.4.

O tamanho de cristalito calculado para os filmes de $\text{RuO}_{2(v)}$ e $\text{RuO}_{2(m)}$ na posição (110) eram de 8,7 e 9,3 nm, respectivamente. Esta diferença está dentro do erro experimental do método de Rietveld e podemos assim concluir que o tamanho de cristalito para ambas as amostras são os mesmos e a diferença observada na capacitância não pode ser atribuída à característica microestrutural.

Por outro modo, tais mudanças como imperfeições no cristal levam a um stress no plano cristalino. Analisando o plano (110) a mudança na distancia interplanar de 3,07 Å para o RuO_{2(V)} e 3,178 Å para o RuO_{2(M)}, e em comparação com o padrão de 3,183 Å (JCPDS 40-1290) verifica-se que ambas as redes cristalinas apresentam stress. O valor do stress foi calculado usando o método de Rietveld e os valores foram de 4,6% para RuO_{2(V)} e 2,8% para RuO_{2(M)}. Estas diferenças são muito significativas e importantes na microestrutura dos óxidos.

Tabela 3.4 – Parâmetros estruturais calculados usando o método de Rietveld.

Parâmetros	RuO_{2(V)}	RuO_{2(M)}
Fase	Rutila	Rutila
Tamanho de Cristalito/nm	8,7	9,3
Stress de rede/%	4,6	2,9

Então, considerando os resultados apresentados, observa-se que existem fortes indícios de uma correlação entre o stress na rede e as mudanças nos valores de capacitância. O stress é originado a partir do estado inicial dos íons do metal na solução precursora, o qual leva a alterações na cinética da calcinação e consequentemente no crescimento e a nucleação do grão.

3.2 - Estudos sobre os eletrodos binários de $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$

3.2.1 - Caracterização da morfologia dos eletrodos por Microscopia Eletrônica de Varredura.

A introdução de SnO_2 na matriz de RuO_2 , formando as diferentes composições binárias, causam mudanças significativas em suas morfologias. Sendo assim, os filmes de óxido foram caracterizados quanto ao aspecto morfológico empregando a técnica de Microscopia de alta resolução de Varredura (FEG - VP).

A Figura 3.10 apresenta as micrografias para o SnO_2 em 4 aumentos diferentes. Na Figura 3.10 “a” observamos uma superfície compacta e altamente irregular com a presença de trincas.

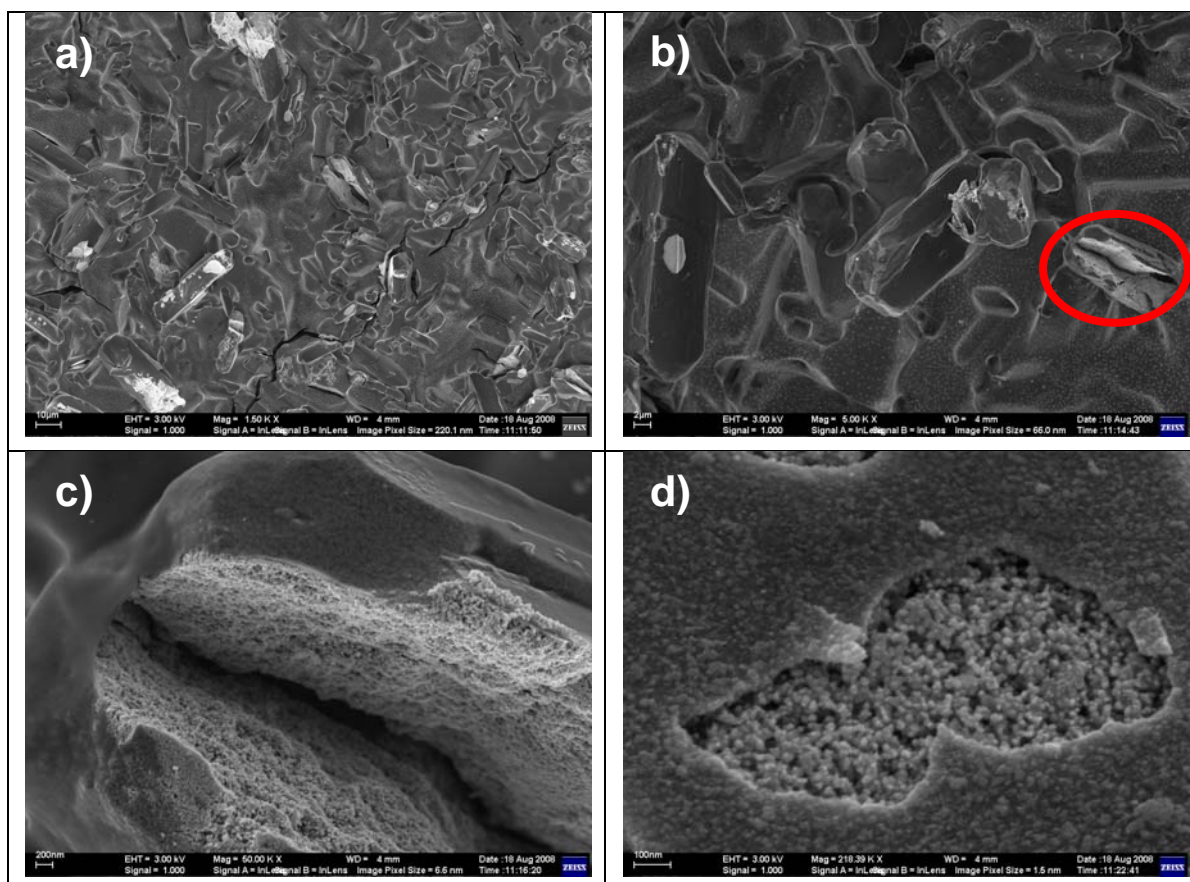


FIGURA 3.10 – Micrografias feitas por FEG para os filmes de (0 – 100) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ a) 1.500 X, b) 5.000 X, c) 50.000 X e d) 218.319 X, 3,00 KV.

A Figura 3.10 “c” é um aumento da região, marcado em vermelho na Figura 3.10 “b” onde pode-se observar a presença de duas camadas. Uma camada superior altamente compacta, com espessura de 160 nm e uma camada inferior, porosa, com grânulos com um tamanho médio de 17 nm como pode ser visto na Figura 3.10 “d”. Esta diferença poderia ser associada ao processo que ocorrem durante a calcinação do material. Após a última camada de pincelamento da resina, o filme é levado à calcinação a 400 °C por 30 min, e em seguida, retirado do forno, levando a um choque térmico e ocasionando assim a formação de um filme fino de SnO₂ que recobre todo o material mais poroso e granular de SnO₂.

As Figuras 3.11 e 3.12 mostram dois diferentes aumentos para as micrografias em diferentes porcentagens de RuO₂ dos eletrodos binários RuO₂ – SnO₂.

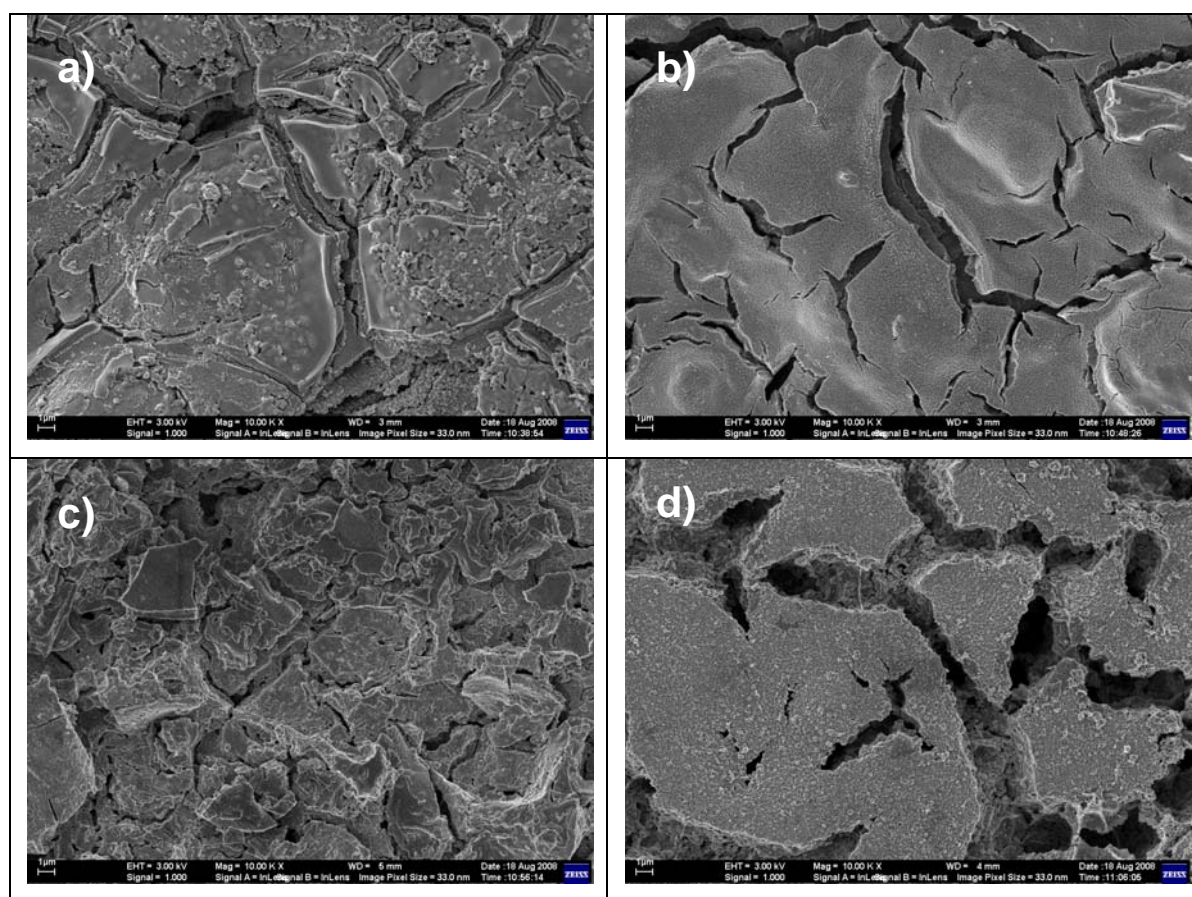


FIGURA 3.11 – Micrografias feitas por FEG para os filmes: a) (100 – 0) mol% RuO₂ – SnO₂, b) (75 – 25) mol% RuO₂ – SnO₂, c) (50 – 50) mol% RuO₂ – SnO₂ e d) (25 – 75) mol% RuO₂ – SnO₂. Aumento de 10.000 X, 3,00 KV.

Na Figura 3.11 as micrografias de ambas as composições, apresentam morfologia com aspecto de “barro-rachado”, contendo inúmeras microrrachaduras e porções macroscopicamente lisas uniformemente distribuídas. Este aspecto morfológico, com trincas e rachaduras formando ilhas isoladas, surge como resultado de choque térmico e tensões mecânicas na camada de óxido durante o processo de calcinação o que confere ao eletrodo uma elevada área superficial^{143,144}.

Apesar de ambos os eletrodos apresentarem basicamente o mesmo aspecto de “barro-rachado”, o número de trincas é maior para a composição contendo 50 %mol de RuO₂ mostrado na Figura 3.11 “c”, caracterizando assim uma maior área superficial. A Figura 3.11 “d”, RuO₂ 25 %mol, tem um menor número de trincas, mas aparentemente são muito mais profundas, devemos salientar que as análises por FEG são bidimensionais. Para a composição RuO₂ 75 %mol, vide Figura 3.11 “b”, o filme apresenta uma estrutura muito mais compacta e com menor número de trincas. E para o RuO₂ 100 %mol é observado um grande número de trincas e com tamanho de ilhas maiores.

As micrografias apresentadas na Figuras 3.12 possuem um aumento de 50.000 X vezes. A Figura 3.12 “a” é a micrografia para o RuO₂ 100 %mol, onde observa-se que o óxido apresenta partículas homogêneas, compactas e muito finas. Na Figura 3.12 “b”, RuO₂ 75 %mol, verificamos a segregação de fase entre o SnO₂ e RuO₂. O fenômeno de segregação é atribuído à não-formação de solução sólida entre os componentes do recobrimento e está relacionado a diferença na cinética de decomposição térmica dos precursores.

A Figura 3.12 “c” o RuO₂ 50 mol%, mostra um material todo quebradiço e a Figura 3.12 “d” uma superfície distribuída com partículas uniformes de aproximadamente 200 nm.

Analisando estas imagens e levando em conta a área superficial, podemos sugerir que o material com maior área superficial seria na seguinte ordem de composição 50, 25, 100 e 75 %mol de RuO₂. Estes resultados e juntamente com os valores de massa de RuO₂ estariam de acordo com os resultados de capacitância específica dos óxidos.

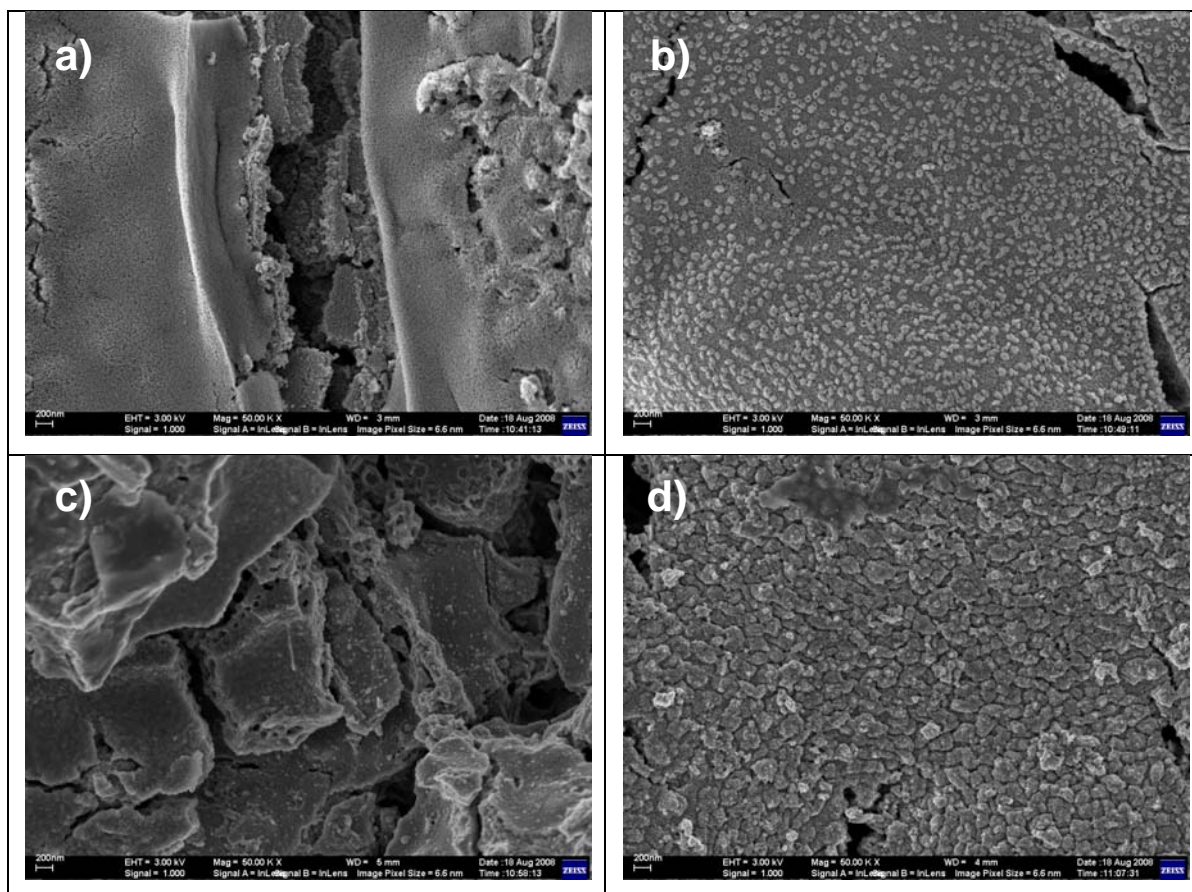


FIGURA 3.12 – Micrografias feitas por FEG para os filmes: a) (100 – 0) mol% RuO₂ – SnO₂, b) (75 – 25) mol% RuO₂ – SnO₂, c) (50 – 50) mol% RuO₂ – SnO₂ e d) (25 – 75) mol% RuO₂ – SnO₂. Aumento de 50.000 X, 3,00 KV.

3.2.2 - Caracterização eletroquímica dos filmes de $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$

3.2.2.1 - Voltametria Cíclica

Como descrito na seção experimental, foram realizados estudos variando-se a composição dos filmes $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ com o objetivo de reduzir a quantidade de Ru nos filmes e determinar qual proporção fornece o melhor resultado em capacitância específica para os materiais.

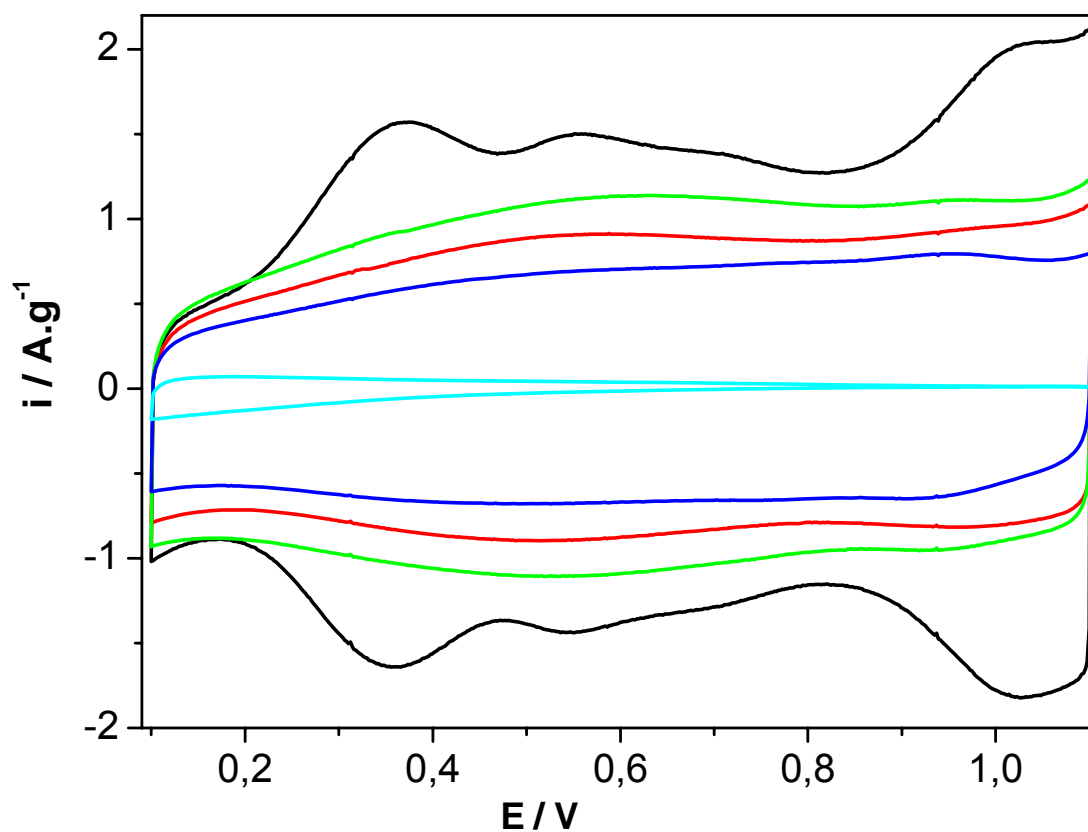


FIGURA 3.13 – Voltamogramas cíclicos para os eletrodos: (—) (100 – 0) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, (—) (75 – 25) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, (—) (50 – 50) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, (—) (25 – 75) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ e (—) (0 – 100) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$. Em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 25°C a $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Figura 3.13 mostra os perfis dos voltamogramas obtidos para os eletrodos recém preparados e normalizados pela massa total do óxido depositado. Analisando – se estes voltamogramas, observa-se que para o filme de RuO₂, as transições dos pares redox são bem evidentes e também apresentam um maior valor de densidade de corrente normalizado. Por outro lado, no caso do filme de SnO₂ puro, o eletrodo não apresenta nenhuma atividade redox nesta região de potenciais, como descrito na literatura¹⁴⁵.

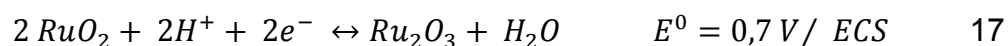
Para composições intermediárias, os voltamogramas cíclicos para os eletrodos que contem 25, 50 e 75% apresentam comportamento típico de um capacitor eletroquímico, semelhante ao filme de RuO₂, porém com uma menor definição dos processos redox e menores valores de densidade de corrente específica.

Segundo dados da literatura^{146,147,148}, o potencial de circuito aberto (E_{ca}) para eletrodos binários à base de RuO₂ é um importante indicador do comportamento eletroquímico do sistema. Neste trabalho, os autores mostram que o comportamento típico de RuO₂ é preservado quando E_{ca} permanece em um valor constante para o caso da utilização de sistema em Anodos Dimensionalmente Estáveis, ADE. A Tabela 3.5 apresenta o valor de E_{ca} antes das voltametrias cíclicas.

TABELA 3.5 – Potencial em circuito aberto em função da composição do eletrodo binário RuO₂ – SnO₂. Em H₂SO₄ 1,0 mol/L a 25° C

RuO₂ – SnO₂ / %mol	0 - 100	25 - 75	50 - 50	75 - 25	100 - 0
E_{ca} / V	0,26	0,62	0,75	0,70	0,77

Os resultados da voltametria cíclica e da variação do E_{ca} , mostram que as propriedades da superfície eletródica são determinadas pelo RuO₂. O que também pode ser percebido quando se compara com os valores apresentados no diagrama de Pourbaix¹⁴⁹ para o óxido de RuO₂ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na Equação 17:



Desta forma, podemos dizer que o par redox Ru(III)/ Ru(IV) governa a superfície dos eletrodos, mesmo com uma baixa concentração de RuO₂ nos eletrodos.

A Figura 3.14 mostra a variação da carga anódica em função da % de RuO_2 nas amostras. A carga anódica obtida é a representativa do número de sítios ativos do (Ru) exposto à solução e, por conseguinte, a carga pode ser tomada como sendo proporcional à área superficial eletroquimicamente ativa^{150,151,152}.

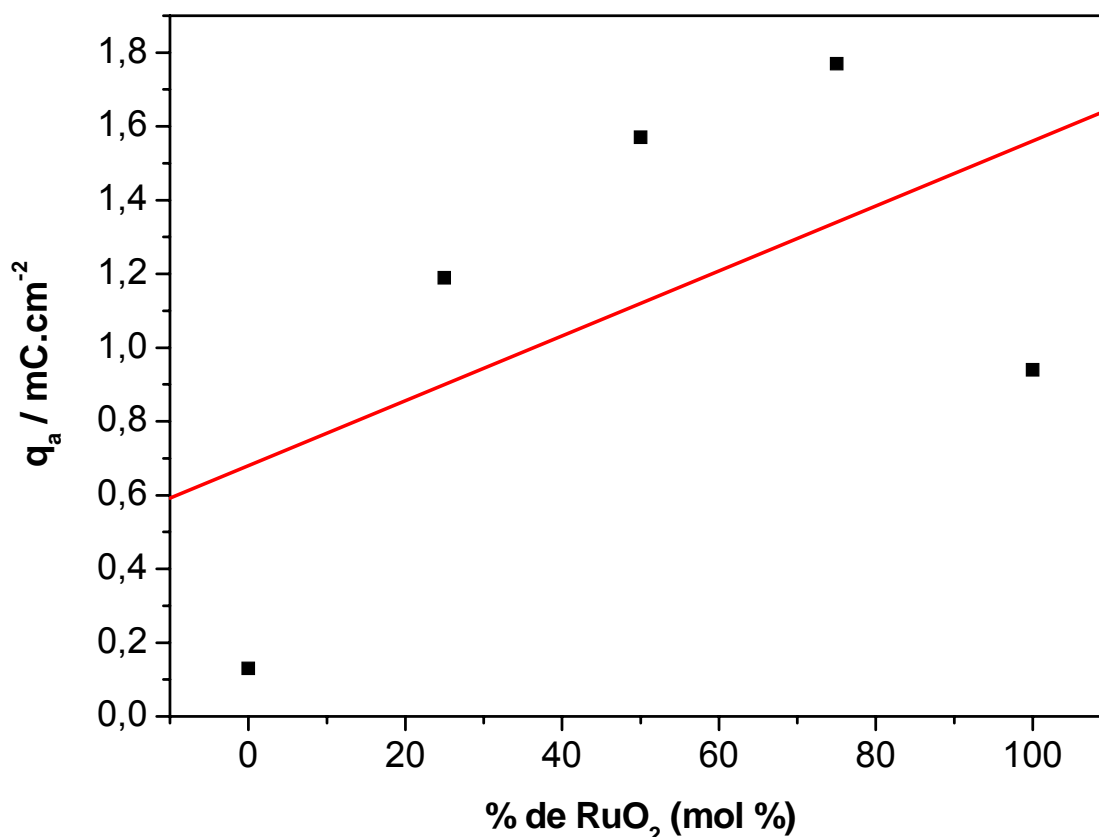


FIGURA 3.14 – Carga anódica obtida pela integração da corrente anódica em função da % de RuO_2 no eletrodo binário $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$.

Observa-se que o valor de carga anódica aumenta em função da concentração de RuO_2 até atingir um valor máximo em 75 mol%, voltando a cair para o eletrodo 100 %mol de RuO_2 . Tal máximo de carga anódica já é bem descrito na literatura e esta ligado a um menor tamanho de partículas de RuO_2 e assim a uma maior área superficial^{153,33,154}.

Analisando a Figura 3.15, onde é apresentado a C_s para massa total do óxido binário $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ em função dos diferentes eletrodos preparados, pode ser observado que a C_{esp} total para os óxidos aumenta em função da % de RuO_2 nos eletrodos binários. Este resultado era esperado, pois à medida que aumenta a concentração de RuO_2 nas amostras, teoricamente os valores de capacitância

seguiriam aumentando. Contudo, como pode ser observado na Figura 3.15, este resultado apresentou um ponto fora da reta para o eletrodo (75 – 25) mol% RuO₂ – SnO₂.

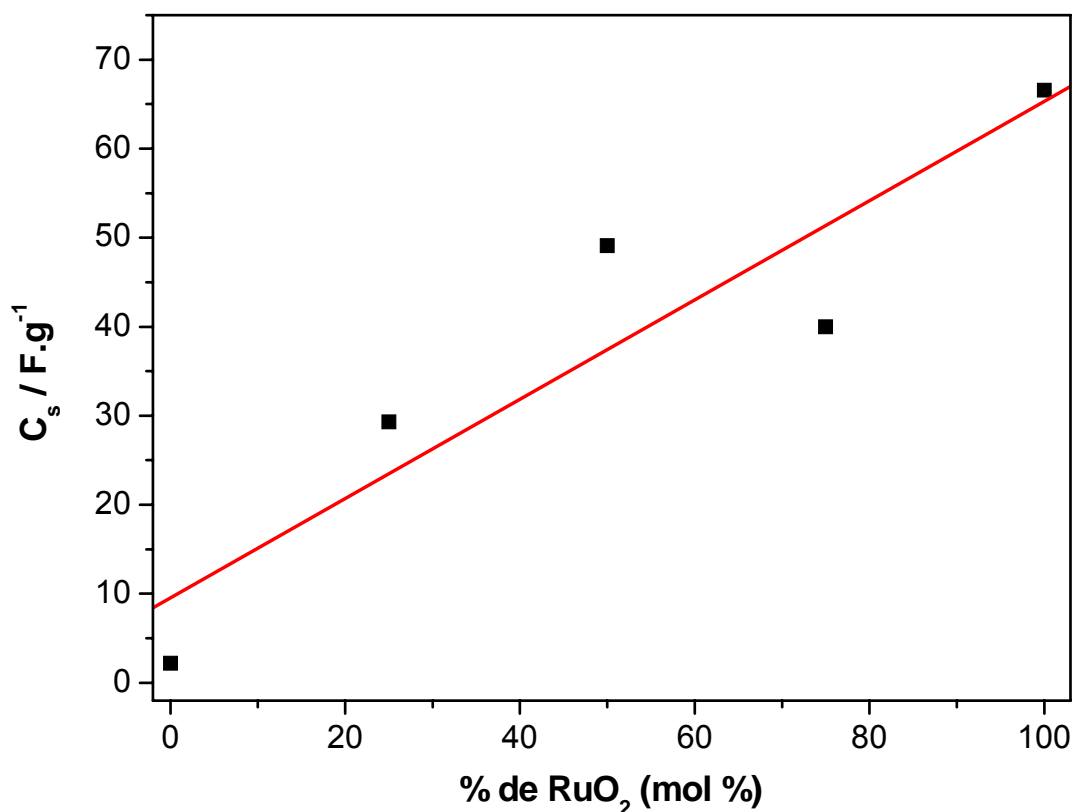


FIGURA 3.15 – Capacitância específica em função da massa do total do óxido binário RuO₂ – SnO₂ depositado no eletrodo.

Este resultado pode ser melhor interpretado quando analisamos a imagem na Figura 3.11 “b”. Onde pode-se observar uma quantidade menor de trincas e uma superfície mais compacta.

A morfologia e a microestrutura dos eletrodos são as principais ferramentas para entender o que está acontecendo com a composição da estrutura binária com relação aos seus efeitos. Estas mudanças vão estar associadas ao tamanho de partículas, quantidade de trincas e a quantidade de fase na superfície do eletrodo.

3.2.2.2 - Testes de carga-descarga

Nesta parte do trabalho, também foram realizados testes de carga-descarga por cronopotenciometria para as diferentes composições do eletrodo binário $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$. Os resultados estão apresentados na Figura 3.16. Os dados foram obtidos em uma região de potencial de 0,1 V a 1,1 V (VS ECS) em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 com uma corrente de 1 mA.cm^{-2} . As curvas de carga-descarga para os eletrodos binários são simétricas para ambas as composições, os resultados são similares aos obtidos na secção anterior para o eletrodo $\text{RuO}_{2(\text{M})}$.

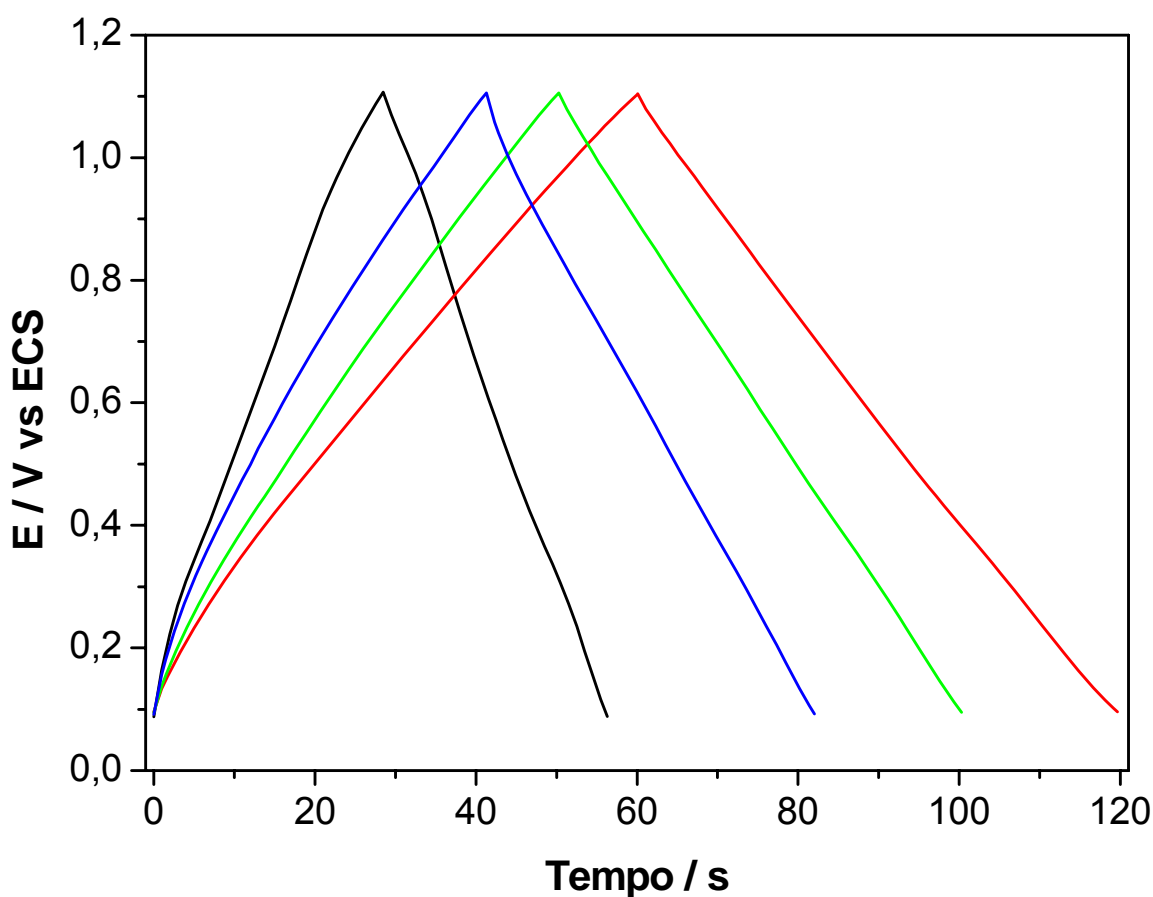


FIGURA 3.16 - Curvas de carga-descarga para os eletrodos binários $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ (—) (100 – 0) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, (—) (75 – 25) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, (—) (50 – 50) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, (—) (25 – 75) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$. Em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 25°C a $i = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Os valores de capacitância específica e eficiência foram calculados pelas Equações 16 e 15, os dados estão apresentados na Tabela 3.6.

TABELA 3.6 - Valores de capacitância específica e eficiência para os eletrodos de binários de RuO₂ – SnO₂

RuO₂ – SnO₂ / % mol	0 - 100	25 - 75	50 - 50	75 - 25	100 - 0
Capacitância específica (óxido) / F.g⁻¹	2,19	31,53	62,68	56,95	70,04
Capacitância específica (RuO₂) / F.g⁻¹	-	126,12	126,36	75,94	70,04
Eficiência coulômbica / %	-	98	98	98	97

Na Tabela 3.6, os dados são apresentados de duas formas diferentes: a) C_{esp} normalizada pela massa total do óxido; b) e outra para C_{esp} normalizada pela quantidade de RuO₂ na amostra. Os valores em relação à massa total do óxido binário estão de acordo com os resultados obtidos por voltametria cíclica. Outro dado importante é o resultado para eficiência coulômbica, com respostas a 98 %, que indica a capacidade de carregar e descarregar sem perder eficiência.

Quando levamos em consideração somente a massa do RuO₂ no eletrodo binário e calculamos os valores de C_{esp} encontramos o valor $\approx 126 \text{ F.g}^{-1}$ para os eletrodos binários RuO₂ – SnO₂ (25 – 75) %mol e RuO₂ – SnO₂ (50 – 50) %mol onde o valor é aproximadamente 80% maior que para o material puro.

Este resultado pode ser comparado com aqueles obtidos para os eletrodos DSA, onde os melhores resultados eram obtidos quando utilizado em uma mistura binária 30 % do material ativo. A presença de pequenas partículas de RuO₂ distribuídas de forma heterogênea na superfície, podem contribuir sinergicamente para o aumento da área ativa do eletrodo. Desta forma, como já observado nas voltametrias cíclicas e no E_{ca} , os eletrodos binários se comportam como RuO₂ e a

menor quantidade deste material nos eletrodos binários, com elevados valores de C_{esp} , resultam em materiais extremamente promissores para serem utilizados como capacitores eletroquímicos.

3.2.2.3 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 3.17, são apresentados os diagramas de Nyquist para os eletrodos binários $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, nas regiões de baixa e alta frequência. As medidas foram feitas no potencial de 0,6 V vs ECS, que é um potencial na região puramente capacitiva próximo ao potencial de circuito aberto do sistema.

Analisando a Figura 3.17, na região de baixa frequência, os ângulos de fase se aproximam de 90° para os eletrodos que contém RuO_2 na composição, tal comportamento foi descrito na seção anterior como um material capacitivo, visto que um capacitor ideal o ângulo de fase é 90° . Ainda na região de baixa frequência, o eletrodo composto somente por SnO_2 , o ângulo de fase está mais próximo de 60° que é característico de um sistema com baixa condutividade.

Na região de mais baixa frequência, para o eletrodo puro de SnO_2 já não se observa os processos eletroquímicos na interface eletrodo solução. Para o eletrodo (25 – 75) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ observa-se um comportamento diferenciado dos outros eletrodos que contem RuO_2 na composição, podemos observar a presença de um semi-circulo mais acentuado que é devido a maior quantidade de SnO_2 presente, que faz com que o transporte de carga seja dificultado na interface, e ainda, uma inclinação mais pronunciada.

Para os eletrodos com composição 100, 75 e 50 mol% de RuO_2 , os perfis das curvas são muito semelhantes entre si, ou seja, comportamento mais próximo ao eletrodo puro de RuO_2 .

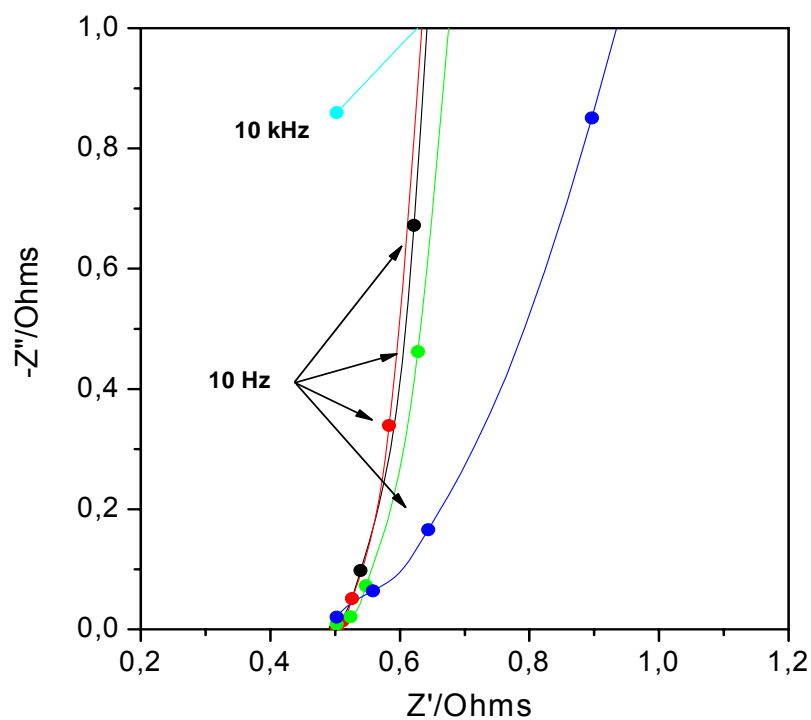
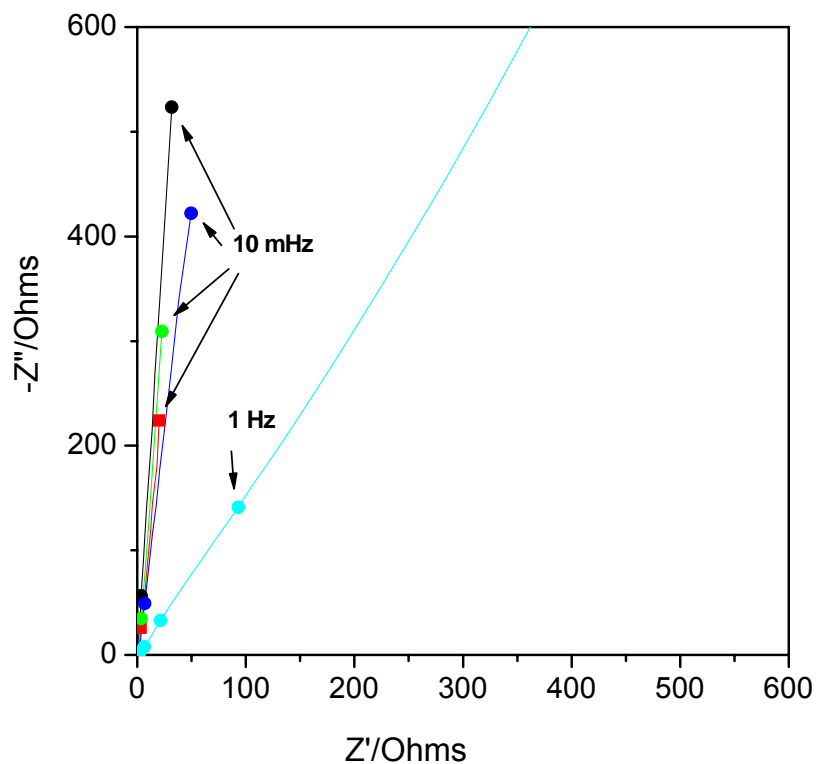


FIGURA 3.17 – Diagramas de Nyquist para os eletrodos de $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$:
 (___) (100 – 0) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, (___) (75 – 25) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$,
 (___) (50 – 50) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, (___) (25 – 75) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$,
 (___) (0 – 100) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$. $E = 0,6 \text{ V}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $f = 10^3 - 10^{-3} \text{ Hz}$.

A partir dos dados experimentais, iniciaram-se os ajustes com a linha de transmissão proposta, vide a Figura 3.18. O modelo proposto já foi explicado no item 3.1.2, onde os elementos $R_{ox}Q_{ox}$ em paralelo são associados a camada de óxido. E o termo Q_{dl} esta relacionado ao armazenamento de carga na interface eletrodo/eletrólito. O ajuste dos dados experimentais pode ser observado na Figura 3.19, onde observa-se uma boa correlação entre ajuste da curva teórica com a curva experimental.

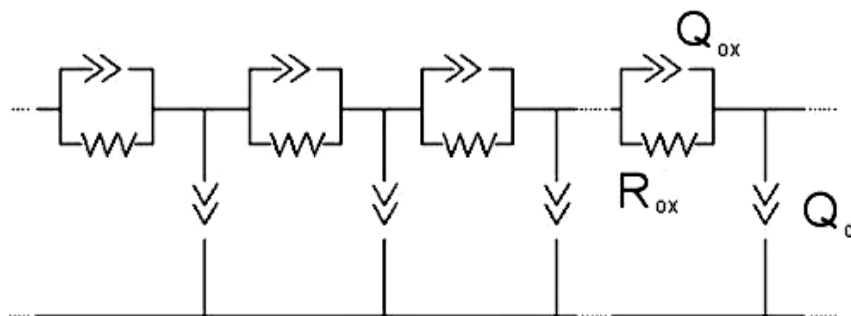


FIGURA 3.18 - Representação da linha de transmissão proposta para a análise dos resultados. Os elementos elétricos que constituem o circuito são: a capacitância (Q_{ox}) e a resistência (R_{ox}) do óxido em paralelo e a capacitância associada aos processos de interface (Q_{dl}).

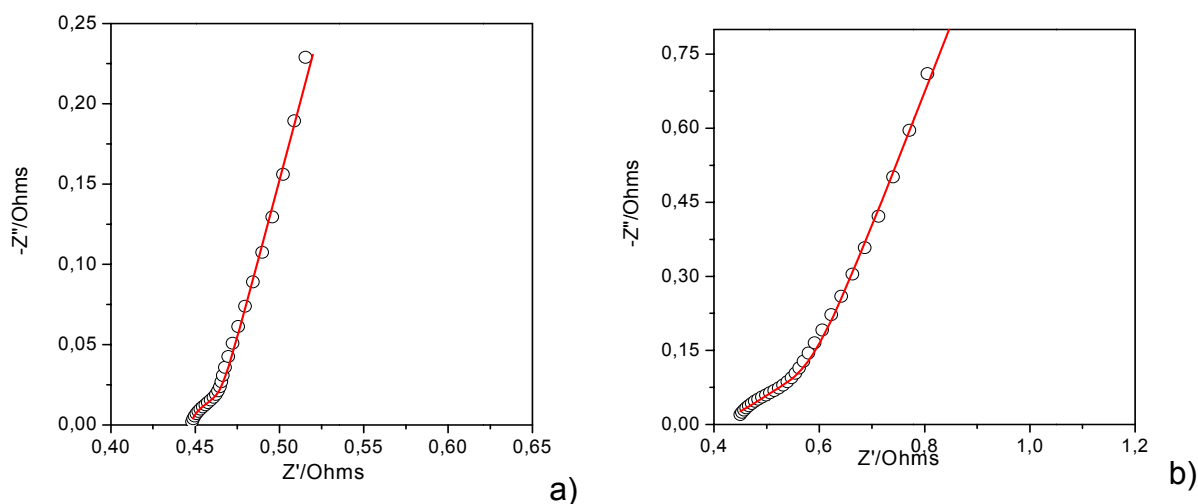


FIGURA 3.19 – Diagramas de Nyquist (o) experimental e (—) ajuste para os eletrodos: a) $RuO_2 - SnO_2$ (75 – 25) mol% e b) $RuO_2 - SnO_2$ (25 – 75) mol%.

Na Tabela 3.7 são apresentados os parâmetros de impedância obtidos para as medidas realizadas com os diferentes eletrodos de RuO_2 .

TABELA 3.7 - Parâmetros de impedância para os eletrodos binários RuO₂ – SnO₂

RuO ₂ – SnO ₂ mol %	100 – 0	75 - 25	50 - 50	25 - 75	0 - 100
R _{ox} / Ω	0,05	0,04	0,11	0,43	10,68
Q _{ox} / mF	3,54	2,31	0,13	0,11	0,56
$\beta_{Q_{ox}}$	0,88	0,98	0,98	0,97	0,51
Q _{dc} / mF	45,41	87,66	60,42	45,12	1,85
$\beta_{Q_{dc}}$	0,80	0,84	0,85	0,78	0,65
R _{solução}	0,50	0,44	0,55	0,43	0,40

A Tabela 3.7 mostra que o termo R_{ox} em função da composição do eletrodo binário RuO₂ – SnO₂ aumenta a medida que se adiciona SnO₂, visto que para o eletrodo RuO₂ - SnO₂ (0 – 100) mol% o valor é significativamente maior que para o RuO₂ – SnO₂ (100 – 0) mol%. Este resultado já era esperado pelo fato de que o RuO₂ apresentar condutividade metálica enquanto o SnO₂ é um semicondutor com baixa condutividade¹⁵⁵.

A Figura 3.20 ilustra o resultado do termo Q_{dc} em função da composição do eletrodo binário RuO₂ – SnO₂. Ao comparar a Figura 3.21 com a Figura 3.15 em função da carga anódica, mostra que o comportamento dos valores da dupla camada, Q_{dc}, em função da adição de SnO₂ é similar ao comportamento encontrado por voltametria cíclica. Estes resultados estão associados à densidade de sítios ativos na superfície do eletrodo, onde se observa um máximo de carga para o eletrodo RuO₂ – SnO₂ (75 – 25) mol%. Alterações morfológicas como tamanho de partícula e área superficial são resultados das diferentes misturas entre RuO₂ – SnO₂, conseqüentemente estas alterações afetam diretamente nos resultados encontrados

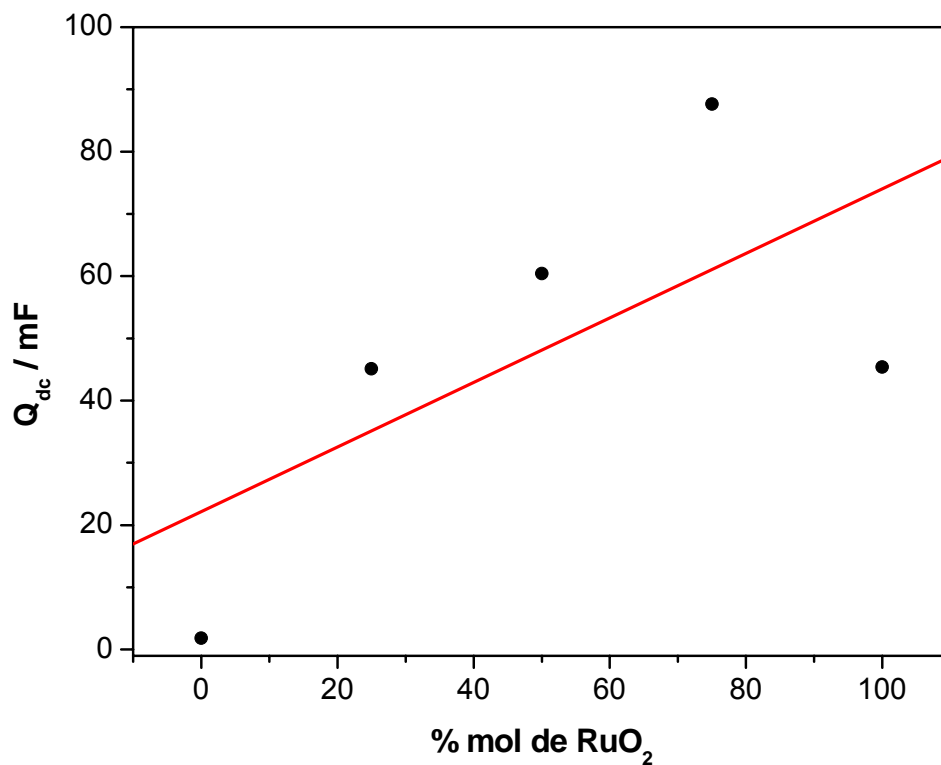


FIGURA 3.20 - Valores de Q_{dc} , obtidos através do ajuste por linha de transmissão, em função da composição de RuO₂,

3.3 - Estudo sobre nanopartículas de SnO₂ - RuO₂.

O objetivo inicial desta parte do trabalho era preparar partículas do tipo Core-Shell de SnO₂– RuO₂, onde nanopartículas de SnO₂ serão usados no core e o RuO₂ como Shell, ou seja, uma fina camada de RuO₂ que recobrirá as nanopartículas de SnO₂. A idéia principal do trabalho é usar uma pequena quantidade RuO₂ mantendo seus altos valores de capacitância.

3.3.1 - Caracterização das nanopartículas de SnO₂

3.3.1.1 - Método de BET

A área superficial foi determinada utilizando a adsorção de nitrogênio e o modelo de isoterma de Brunauer, Emmet e Teller, BET.

A Tabela 3.8 apresenta os valores de área superficial e diâmetro médio de partículas. O diâmetro médio de partículas foi calculado utilizando a Equação 18, considerando-se partículas esféricas:

$$D_{\text{BET}} = 6 / \rho S_{\text{esp}} \quad 18$$

onde D_{BET} é o diâmetro médio da partícula, S_{esp} é a área superficial específica em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e ρ é a densidade do óxido, assumindo como $7,02 \text{ g.cm}^{-3}$ para o SnO₂.

TABELA 3.8 - Dados obtidos por BET para o pó de SnO₂.

	$S_{\text{esp}} / \text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$D_{\text{BET}} / \text{nm}$
SnO ₂	25,26	33,84

Os resultados apresentados na Tabela 3.08 mostram que o tamanho médio das partículas de SnO₂ é relativamente alto quando o analisamos em função da sua área superficial específica. Através da área superficial do SnO₂, foi realizado os

cálculos para o recobrimento da nanopartícula com uma camada de 5 nm de espessura de RuO₂.

3.3.1.2 - Difração de Raios-X

Na Figura 3.21, o difratograma para uma amostra de SnO₂ é apresentado, onde observa-se um material com alta cristalinidade, com picos mais definidos e estreitos.

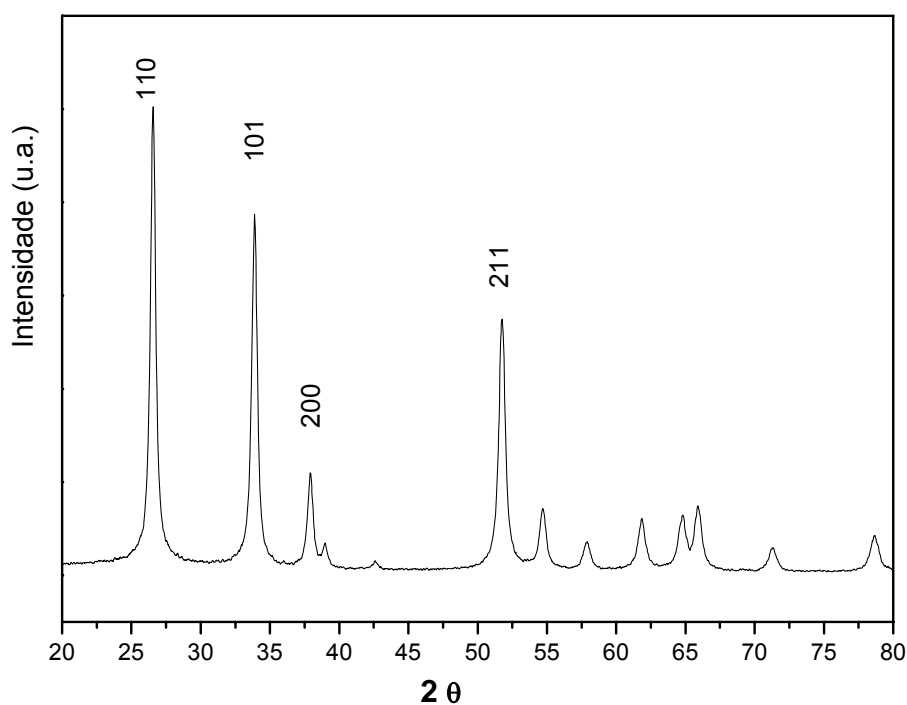


FIGURA 3.21 - Difratogramas de Raios-X para o pó de SnO₂.

A partir dos resultados de difração de raios-X e os dados da ficha do JCPDS 41 – 1445, pode-se identificar alguns parâmetros que estão apresentados na Tabela 3.10, e também, que a amostra é monofásica, com estrutura rutilo de fase cassiterita (tetragonal).

A partir do difratograma apresentado na Figura 3.21, foi calculado o tamanho médio do cristalito através da equação de Scherrer/Warren, a Equação 19:

$$D = \lambda k / \beta \cdot \cos\theta$$

onde D é o diâmetro do cristalito na direção (hkl), λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), θ é o ângulo de difração, k é uma constante igual a 0,9 e β é a largura a meia altura do pico corrigida através do padrão de SiO₂ ensaiado nas mesmas condições. O Valor de β foi calculado através da Equação 20:

$$B = [(B_{\text{obs}}^2 - b_{\text{pad}}^2)]^{1/2} \quad 20$$

Os dados da Tabela 3.9, estão dentro do resultado padrão para SnO₂. Após a preparação e caracterização das nanopartículas de SnO₂, iniciou-se a preparação do sistema SnO₂ – RuO₂. Como já foi descrito na parte experimental, o SnO₂ foi adicionando a solução precursora de RuO₂ com o objetivo de formar partículas de SnO₂ recobertas por uma fina camada de RuO₂, comumente chamada de partículas core-shell.

TABELA 3.9 – Dados de difração de raios-X para o pó de SnO₂.

Parâmetro	Padrão ^a	SnO ₂
$2\theta_{(110)}$	26,61	26,58
$2\theta_{(101)}$	33,89	33,90
$2\theta_{(211)}$	51,78	51,76
Volume / Å ³	71,55	72,05
a = b / Å	4,74	4,75
c / Å	3,18	3,19
D / nm	-	19,00

a) JCPDS 41 -1445

3.3.2 - Caracterização do sistema SnO₂ - RuO₂

Após a preparação e caracterização das nanopartículas de SnO₂, iniciou-se a preparação do sistema SnO₂ – RuO₂. Como já foi descrito na parte experimental, o SnO₂ foi adicionando a solução precursora de Ru³⁺ com o objetivo de formar partículas de SnO₂ recobertas por uma fina camada de RuO₂, comumente chamada de partículas core-shell.

3.3.2.1 - Difração de raios-X

Após a preparação das nanopartículas SnO₂ – RuO₂, o material foi caracterizado por DRX. A identificação dos picos foi realizada utilizando as fichas JCPDS 41 – 1445 e 40 – 1290 para SnO₂ e RuO₂, respectivamente, conforme apresentado na Figura 3.22.

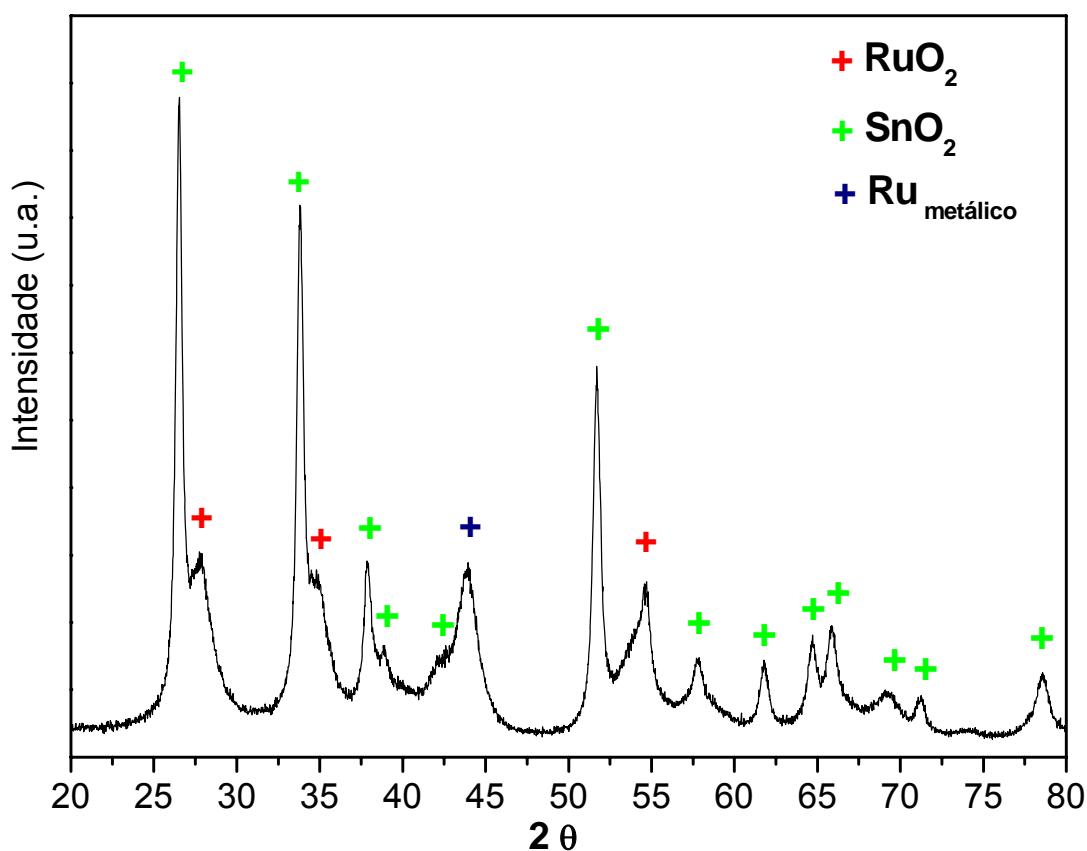


FIGURA 3.22 - Difratograma de Raios-X para as nanopartículas de SnO₂ - RuO₂.

Analisando o difratograma, podemos observar que o sinal de SnO_2 é bem intenso e definido, resultado que acontece ao contrário para o sinal de RuO_2 . É observado também a presença de um pico de rutênio metálico em $2\theta = 44^\circ$, *JCPDS 6 – 663*, que pode ser explicado pela grande quantidade de material orgânico que é gerado durante o processo de calcinação, ou seja, a concentração de oxigênio pode não ser suficiente para oxidar toda parte orgânica e garantir a oxidação de todo rutênio. É possível analisar também, que quase todos os picos do difratograma, são identificados como sendo de SnO_2 cassiterita, enquanto que apenas os picos bases de RuO_2 estão presentes na amostra.

Comparando-se os picos relativos as fases dos óxidos presentes, podemos observar que os picos relativos aos planos (110) e (101) de ambos, estão sobrepostos, sendo que o único plano que os óxidos estão relativamente separados é o (211).

3.3.2.2 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para um melhor entendimento das nanopartículas $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$, foram realizadas micrografias por microscopia eletrônica de transmissão - MET que esta ilustrada na Figura 3.23.

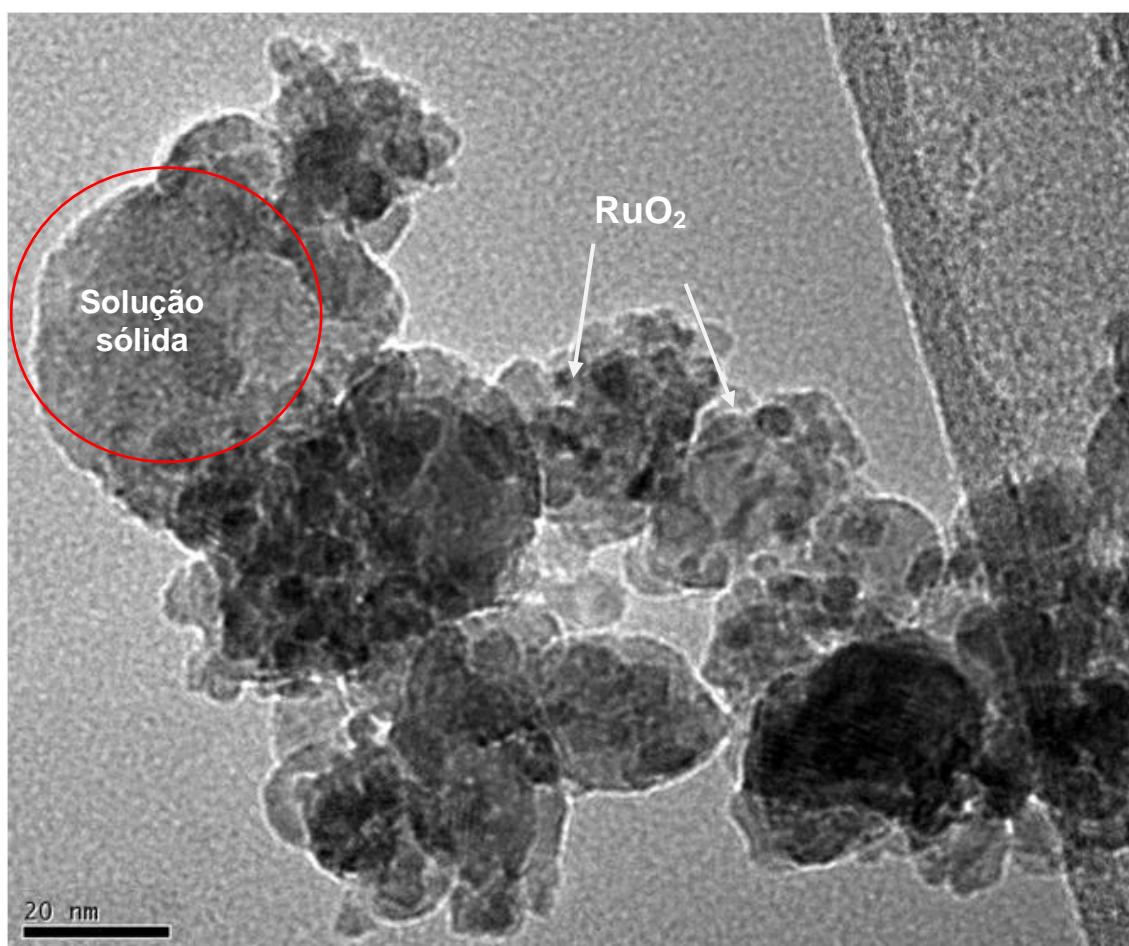


FIGURA 3.23 – Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$.

Analisando a Figura 3.23, observa-se a presença de várias nanopartículas escuras e esféricas, com tamanho médio de 5 nm ao redor de aglomerados de nanopartículas. Desta forma, podemos afirmar que não houve a formação de um sistema core-shell, e sim, a formação de nanopartículas heterodiméricas (que é a formação de pequenas partículas de um determinado material ao redor de outra partícula de outro material).

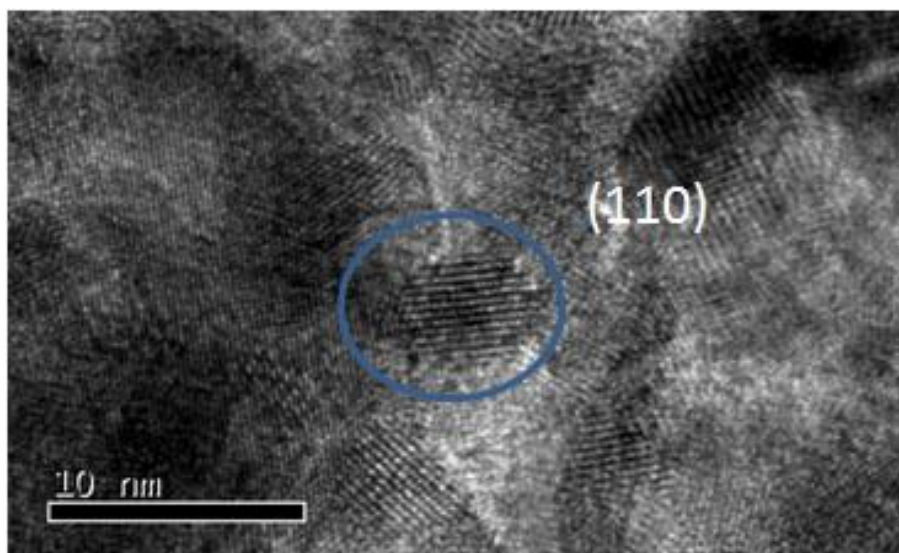


FIGURA 3.24 – Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da nanopartículas de RuO_2 .

A Figura 3.24, apresenta uma ampliação da Figura 3.23, com o destaque para uma nanopartícula de RuO_2 , com tamanho aproximado de 5 nm e identificado pelo conjunto de planos (110) com distância interplanar de 0,32 nm.

Contudo, é observado também a formação de uma possível solução sólida entre as nanopartículas de SnO_2 e RuO_2 , que esta em destaque na Figura 3.23. Para ocorrer à formação de uma solução sólida¹⁵⁶, é necessário preencher alguns pré-requisitos como: raio iônico próximo (Sn: 0,83 Å e Ru: 0,76 Å), valências (Sn^{4+} e Ru^{4+}) e estrutura cristalina (tetragonal) iguais. Desta forma, a possibilidade de acontecer à formação de solução sólida entre os óxidos em questão é extremamente favorável.

Com o objetivo de mapear a região analisada, foi realizada uma varredura por HAADF STEM, que consiste em um contraste na imagem devido ao número atômico, pois o espalhamento angular causado por átomos mais pesados é maior do que o causado por átomos mais leves. Por isso, é possível observar na Figura 3.25, às regiões que contêm maior quantidade de Sn e Ru na imagem selecionada. Analisando estes dados podemos ver que as regiões mais claras são relacionadas a maiores quantidades de Sn na amostra e os pontos mais escuros ao Ru. Estes resultados vêm a confirmar que as nanopartículas menores realmente são de RuO_2 e que elas estão ao redor das nanopartículas de SnO_2 , ou seja, houve a formação de partículas heterodiméricas.

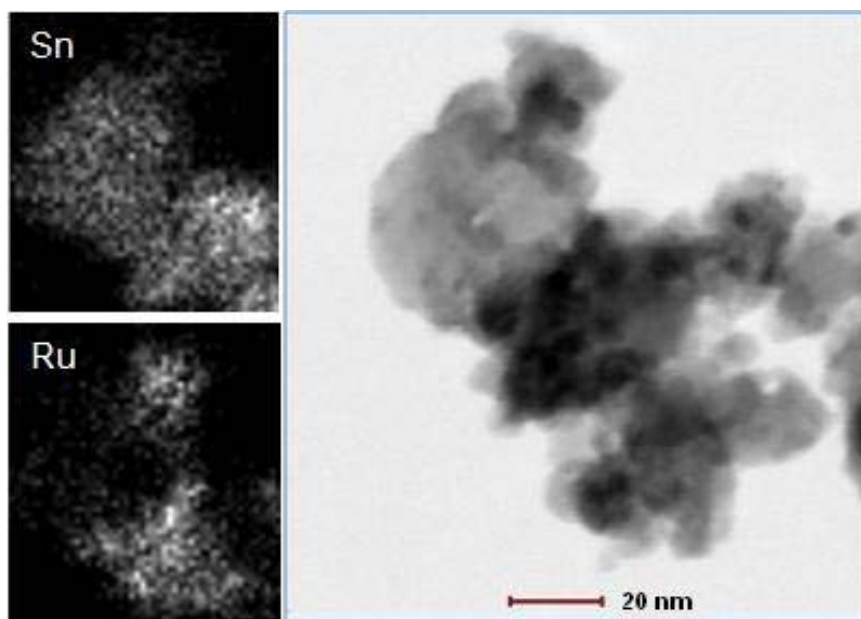


FIGURA 3.25 – Imagem obtida por Detector anular de campo escuro de alto ângulo no modo varredura por transmissão (HAADF STEM) do sistema SnO_2 – RuO_2 .

Para explicar melhor a concorrência entre a formação de nanopartículas heterodiméricas e de core-shell, pode-se observar na Figura 3.26, como acontece a formação destas nanopartículas.

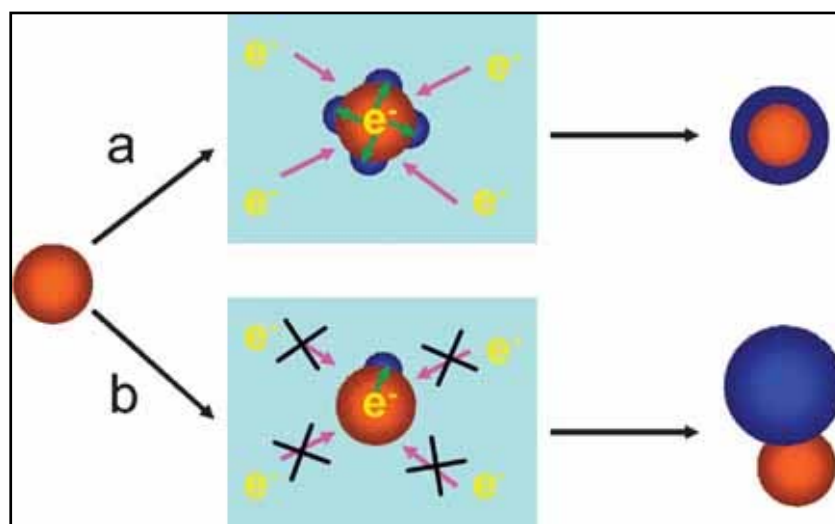


FIGURA 3.26 – Diagrama esquemático do mecanismo de formação de nanopartículas (a) core-shell e (b) heterodímeros¹⁵⁷.

A preparação de nanopartículas híbridas é normalmente feita por um crescimento seqüencial de um segundo ou terceiro componente através de sementes, ou seja, a partir de uma nanopartícula inicial ocorre a nucleação da

segunda nanopartícula adicionada ao meio, podendo reagir na forma encapsulamento ou um crescimento híbrido (vide o diagrama da Figura 3.26). Para atingir esta nucleação heterogênea, o espaçamento entre as redes dos dois componentes devem ser bem próximos para garantir um crescimento epitaxial do segundo componente.

As nanopartículas sementes participam na reação como catalisadoras, onde ocorrem as transferências de cargas entre as sementes facilitando a nucleação das novas partículas, reduzindo assim a energia para nucleação heterogênea. Desta forma um controle mais eficaz das diferentes variáveis de preparação pode levar a formação de diferentes estruturas com diferentes propriedades.

3.3.2.3 – Caracterização Eletroquímica

Após a preparação e caracterização das nanopartículas foram então realizados estudos por voltametria cíclica para entender o comportamento eletroquímico do novo material preparado.

Como descrito no procedimento experimental, os eletrodos foram preparados utilizando uma mistura de Nafion[®], Carbono Vulcan[®] e o material ativo. Para fins de comparação foram preparados os eletrodos com pó de RuO₂ e das nanopartículas preparadas de SnO₂ – RuO₂.

Analisando a Figura 3.27, observamos que ambos os eletrodos apresentam o mesmo perfil capacitivo característico de eletrodos contendo RuO₂, conforme visto nas seções anteriores da tese. Desta forma, podemos dizer que, o eletrodo formado por nanopartículas de SnO₂ – RuO₂, tem o mesmo comportamento capacitivo que o eletrodo de RuO₂, este resultado é importante do ponto de vista que foi utilizado uma pequena quantidade do material ativo, no caso o RuO₂, que é muito caro. Pode-se observar também, que ocorreu um deslocamento da região de evolução de oxigênio, para potenciais menores. Este resultado pode estar associado à quantidade de material suporte na preparação do eletrodo.

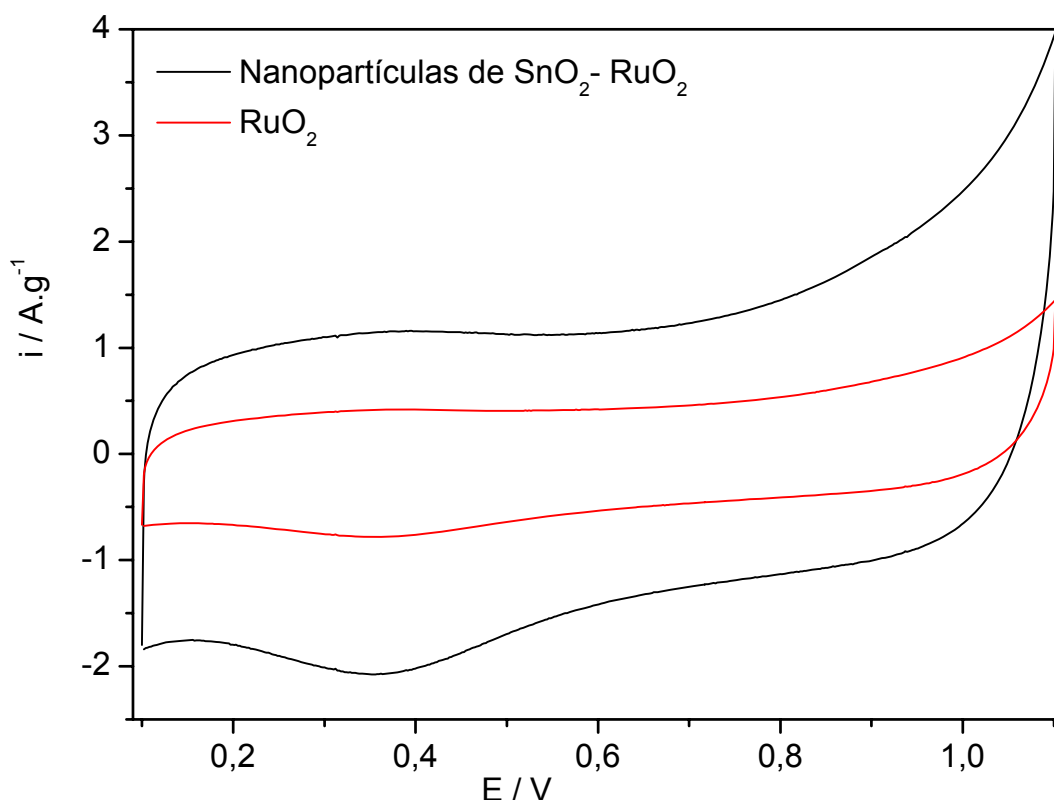


FIGURA 3.27 - Voltametria Cíclica para os eletrodos de RuO_2 e as nanopartículas de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$ em $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As correntes foram divididas pela massa de RuO_2 nos eletrodos.

Para uma melhor visualização dos resultados, os valores de capacitância foram calculados, e apresentados na Tabela 3.10.

TABELA 3.10 - Dados de capacitância específica para os eletrodos.

	Capacitância Específica Total / F.g^{-1}	Capacitância Específica RuO_2 / F.g^{-1}
RuO_2	54,40	54,43
$\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$	65,59	120,10

Na Tabela 3.10, podemos observar que os valores de capacitância específica total (massa total do eletrodo) é maior para o eletrodo de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$ do que para o eletrodo de RuO_2 , este resultado já é significativamente importante, pois mostra que o sinergismo entre a mistura dos óxidos já é capaz de promover maiores valores de capacitância do que quando comparamos com eletrodo de RuO_2 .

Entretanto, quando analisamos apenas a quantidade de RuO_2 contida nos eletrodos, os valores de capacitância para o eletrodo de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$ tem um aumento ainda maior, $\approx 110\%$, em relação ao eletrodo de RuO_2 .

Estes excelentes resultados podem ser atribuídos ao novo rearranjo destes materiais, onde as nanopartículas de RuO_2 estão muito mais distribuídas heterogeneamente na mistura, facilitando assim o transporte de carga no material.

Capítulo 4

Conclusões

4.1 - Conclusões

A síntese do RuO_2 pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), permitiu a preparação de materiais de forma simples e com excelentes propriedades, tanto na forma de filme, como na forma de pó.

Na preparação de filmes de RuO_2 , a ordem de adição dos reagentes, alterou o estado de oxidação de Ru^{3+} para Ru^{2+} nas resinas, o que levou a alterações significativas na microestrutura dos materiais e conseqüentemente a diferenças nas propriedades eletroquímicas. Os estudos eletroquímicos, mostraram que os filmes de $\text{RuO}_{2(M)}$ possuem maior capacitância específica do que os filmes de $\text{RuO}_{2(V)}$. Na caracterização morfológica e estrutural, não foi observado mudanças entre as morfologias que explicaria este comportamento nas repostas eletroquímicas. A diferença significativa entre estes filmes foi observada por difração de raios-X, onde um maior stress de rede para os filmes $\text{RuO}_{2(V)}$ pode ter levado a alterações na cinética da calcinação e conseqüentemente no crescimento e da nucleação do grão.

A preparação dos eletrodos binários $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, mostrou-se muito eficaz na redução da quantidade de Ru em função dos valores de capacitância específica obtida nos filmes. Na análise morfológica, observa-se que a superfície é alterada com o aumento da concentração de SnO_2 na mistura, com diferenças nas quantidades e espessuras das trincas. O melhor resultado de capacitância específica foi obtida para a composição (25 – 75) mol% $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$, com 126 F.g^{-1} . Uma provável explicação para este fato deve estar relacionada a alterações microestruturais que levam a alterações na densidade de sítios ativos no óxido.

Na preparação das nanopartículas de $\text{SnO}_2 - \text{RuO}_2$, foi observado que o filme não recobriu a superfície das nanopartículas de SnO_2 , mas sim ocorreu a formação de partículas heterodiméricas. As imagens obtidas por MET, mostraram que ocorreu a formação de nanopartículas de RuO_2 com tamanho de 5 nm, que estavam ancoradas nas partículas de SnO_2 . Os resultados da caracterização eletroquímica destas nanopartículas apresentaram um valor em capacitância específica de 120 F.g^{-1} . O resultado é 110% maior que para o eletrodo puro de RuO_2 .

Capítulo 5

Referências Bibliográficas

- 1 CONWAY, B. E. "Electrochemical Supercapacitors". Kluwer Academic/Plenum, New York 1999.
- 2 ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M.; SOAVI, S. "New trends in electrochemical supercapacitors". *Journal of Power Sources*, **100**: 164-170, 2001.
- 3 HUGGINS, R. A. "Supercapacitors and electrochemical pulse sources". *Solid State Ionics*, **134**: 179-195, 2000.
- 4 KÖTZ, R.; CARLEN, M. "Principles and applications of electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta*, **45**: 2483-2498, 2000.
- 5 FAGGIOLI, E.; RENA, P.; DANIEL, V.; ANDRIEU, X.; MALLANT, R.; KAHLEN, H. "Supercapacitors for the energy management of electric vehicles". *Journal of Power Sources*, **84** : 261-269, 1999.
- 6 PELL, W. G.; CONWAY, B. E.; ADAMS, W. A.; Oliveira, J. "Electrochemical efficiency in multiple discharge recharge cycling of supercapacitors in hybrid EV applications". *Journal of Power Sources*, **80**: 134-141, 1999.
- 7 JARVIS, L. P.; ATWATER, T. B.; CYGAN, P. J. "Fuel cell electrochemical capacitor hybrid for intermittent high power applications". *Journal of Power Sources*, **79**: 60-63, 1999.
- 8 PONZIO, E. A. "Nanocompósitos de Blendas Poliméricas Condutoras e Óxidos de Metais de Transição." São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Química - USP, 2006. Tese de Doutorado, 199 p.
- 9 GASSMANN, F.; KOTZ, R.; WOKAUN, A. "Supercapacitors boost the fuel cell car". *Europhysics News*, **34** 176-108, 2003.
- 10 PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. "Carbon properties and their role in supercapacitors". *Journal Power Sources*, **157** : 11-27, 2006.
- 11 Disponível em: < <http://www.saftbatteries.com>>. Acesso em: 10/07/2009
- 12 Disponível em: < <http://www.nesscap.com>>. Acesso em: 10/07/2009
- 13 Disponível em: < <http://www.esma-cap.com/@lang=English>>. Acesso em: 10/07/2009
- 14 Disponível em: <<http://www.maxwell.com>>. Acesso em: 10/07/2009
- 15 Disponível em: < <http://www.elit-cap.com>>. Acesso em: 10/07/2009
- 16 Disponível em: <<http://www.powersystems.co.jp/index.html>>. Acesso em: 10/07/2009
- 17 Disponível em: <<http://www.chuden.co.jp/english/index.html?st=gn>>. Acesso em: 10/07/2009
- 18 Disponível em: <http://www.electricitystorage.org/site/membership_info/current_members>. Acesso em: 25/05/2009
- 19 KANBARA, T.; NISHIMURA, K.; YAMAMOTO, T.; TOKUDA, K. "Electric double-layer capacitors using porous and electrically conducting glass-carbon composites as electrodes". *Journal of Power Sources*, **32**: 165-174, 1990.
- 20 NIU, C.; SICHEL, E. K.; HOCH, R.; MOY, D.; TENNENT, H. "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes". *Applied Physics Letters*, **70**: 1480-1482, 1997.
- 21 PORTET, C.; TABERNA, P. L.; SIMON, P.; FLAHAUT, C. L.R. "High power density electrodes for carbon supercapacitor applications". *Electrochimica Acta*, **50**: 4174-4181, 2005.
- 22 ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X.; WANG, L.; ZHANG, A.; XIA, T.; DONG, H.; LI, X.; ZHANG, L. "International Journal of Hydrogen Energy". *In Press*, Corrected Proof, Available online 29 April 2009.

- 23 BOOS, D. L. *U.S. Patent*, 3.536.963, 1970.
- 24 CONWAY, B. E. "Transition from "Supercapacitor" to "Battery" behavior in electrochemical energy storage". *Journal of the Electrochemical Society*, **138**: 1539-1548, 1991.
- 25 LIU, T.; PELL, W. G.; CONWAY, B. E. "Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes". *Electrochimica Acta*, **42**: 3541-3552, 1997.
- 26 JAYALAKSHMI, M.; BALASUBRAMANIAN, K. "Simple capacitors to supercapacitors – An Overview". *International Journal of Electrochemical Science*, **3**: 1196-1217, 2008.
- 27 ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X.; WANG, L.; ZHANG, A.; XIA, T.; DONG, H.; LI, X.; ZHANG, L. "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review International". *Journal of Hydrogen Energy*, **34**: 4889-4899, 2009.
- 28 WU, M. S.; CHIANG, P. C. J. "Fabrication of nanostructured manganese oxide electrodes for electrochemical capacitors". *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**: A123–A126, 2004.
- 29 LAO, Z. J.; KONSTANTINOV, K.; TOURNAIRE, Y.; NG, S. H.; WANG, G. X.; LIU, H. K. "Synthesis of vanadium pentoxide powders with enhanced surface-area for electrochemical capacitors". *Journal Power Sources*, **162** : 1451–4, 2006.
- 30 BALDUCCI, A.; HENDERSON, W. A.; MASTRAGOSTINO, M.; PASSERINI, S.; SIMON, P.; SOAVI, F. "Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-ethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte". *Electrochimica Acta*, **50**: 2233–7, 2005.
- 31 RIOS, E. C.; ROSARIO, A. V.; MELLO, R. M. Q.; MICARONI, L. "Poly(3-methylthiophene)/MnO₂ composite electrodes as electrochemical capacitors". *Journal Power Sources*, **163**: 1137–42, 2007.
- 32 MUTHULAKSHMI, B.; KALPANA, D.; PITCHUMANI, S.; RENGANATHAN, N. G. "Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors". *Journal Power Sources*, **158**: 1533–7, 2006.
- 33 RIBEIRO, J. "Estudo da atividade do sistema binário RuO₂-Ta₂O₅ preparado por dois métodos de decomposição térmica na oxidação do Etano". Ribeirão Preto, Programa de Pós-Graduação em Química - USP, 2006. Tese de Doutorado, 150 p.
- 34 OREGAN, B.; GRÄTZEL, M. "A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature*, **353**: 737-740, 1991.
- 35 GRÄTZEL, M. "Materials science - Ultrafast colour displays". *Nature*, **409**: 575-576, 2001.
- 36 BECHINGER, C. FERRER, S.; ZABAN, A.; SPRAGUE, J.; GREGG, B. A. "Photoelectrochromic windows and displays". *Nature*, **383**: 608-610, 1996.
- 37 TOPOGLIDIS, E.; PALOMARES, E.; ASTUTI, Y.; GREEN, A.; CAMPBELL, C. J.; DURRANT, J. R. "Immobilization and electrochemistry of negatively charged proteins on modified nanocrystalline metal oxide electrodes". *Electroanalysis*, **17**: 1035-1041, 2005.
- 38 KÖNENKAMP, R.; WORD, R. C.; GODINEZ, M. "Ultraviolet electroluminescence from ZnO/polymer heterojunction light-emitting diodes". *Nano Letters*, **5**: 2005-2008, 2005.
- 39 ARICÒ, A. S.; BRUCE, P.; SCROSATI, B.; TARASCON, J. M.; SCHALKWIJK, W. V. "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage device". *Nature Materials*, **4**: 366-377, 2005.
- 40 SIMON, P.; GOGOTSI, Y. "Materials for electrochemical capacitors". *Nature Material*, **7**: 845-854, 2008.

- 41 ELBAUM, L. K.; WITMER, M.; YEE, D. S. "Characterization of reactively sputtered ruthenium dioxide for very large scale integrated metallization". *Applied Physics Letters*, **50**: 1879-1881, 1987.
- 42 RYDEN, W. D.; LAWSON, A. W.; SARTAIN, C. C. "Electrical Transport Properties of IrO₂ and RuO₂". *Physical Review B*, **1**: 1494, 1970.
- 43 KOLOWA, E.; SO, F. C. T.; PAN, E. T. S.; NICOLET, M. A. "Reactively Sputtered RuO₂ Diffusion Barriers". *Applied Physics Letters*, **50**: 854, 1987.
- 44 HU, C. C.; CHANG, K. H.; LIN, M. C.; WU, Y. T. "Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors". *Nano Letters*, **6**: 2690-2695, 2006.
- 45 KIM, I. H.; Kim, K.B. "Ruthenium Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors". *Electrochemical Solid-State Letters*, **4**: A62, 2001.
- 46 MIN, M.; MACHIDA, K.; JANG, J. H.; NAOI, K. "Hydrous RuO₂/carbon black nanocomposites with 3D porous structure by novel incipient wetness method for supercapacitors". *Journal Electrochemical Societ*, **153**: A334-A338, 2006.
- 47 TRASATTI, S.; BUZZANE, G. "Ruthenium Dioxide: A New Interesting Electrode Material, Solid State Structure and Electrochemical Behaviour". *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **29**: A1-A5, 1971.
- 48 TRASATTI, S. IN: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N. Editors. "The Electrochemistry of Novel Materials". VCH, Weinheim, 1994, p. 207.
- 49 ASHCROFT, A. T.; CHEETHAM, A. K.; FOORD, J. S.; GREEN, M. L. H.; GREY, C. P.; MURRELL, A. J.; VERNON, P. D. F. "Selective Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Transition Metal Catalysts". *Nature*, **344**: 319-321, 1990.
- 50 ZANG, L.; KISCH, H. "Room Temperature Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Hydrous Ruthenium Dioxide". *Angewandte Chemie-International Edition*, **39**: 3921, 2000.
- 51 RYAN, J. V.; BERRY, A. D.; ANDERSON, M. L.; LONG, J. W.; STROUD, R. M.; CEPAK, V. M.; BROWNING, V. M.; ROLISON, D. R.; MERZBACHER, C. I. "Electronic Connection to the Interior of a Mesoporous Insulator with Nanowires of Crystalline RuO₂". *Nature*, **406**: 169, 2000.
- 52 POGRIFKA, L. A.; GONÇALVES, C.; GROSSI, P.; COLPA, P. C.; PEREIRA, E. C. "Development of RuO₂-TiO₂ (70-30) mol% for pH measurements". *Sensors and Actuators B*, **113**: 1012-1016, 2006.
- 53 WENG, Y. C.; CHOU, T. C. "Ethanol sensors by using RuO₂-modified Ni electrode". *Sensors and Actuators B*, **85**: 246-255, 2002.
- 54 ZHUIYKOV, S. "Morphology and sensing characteristics of nanostructured RuO₂ electrodes for integrated water quality monitoring sensors". *Electrochemistry Communications*, **10**: 839-843, 2008.
- 55 CHOUDHRURY, N. A.; SHUKLA, A. K.; SAMPATH, S.; PITCHUMANI, S. "Cross-linked polymer hydrogel electrolytes for electrochemical capacitors". *J. Electrochem Soc*, **153**: A614-20, 2006.
- 56 YAN, S.; QU, P.; WANG, H.; TIAN, T.; XIAO, Z. "Synthesis of Ru/multiwalled carbon nanotubes by microemulsion for electrochemical supercapacitor". *Mater. Res. Bull.*, **43**: 2818-2824, 2008.
- 57 CUI, G.; ZHOU, X.; ZHI, L.; THOMAS, A.; MÜLLEN, K. "Carbon/nanostructured Ru composites as electrodes for supercapacitors" *New Carbon Mater*, **22**: 302, 2007.

- 58 DENG, G. H.; XIAO, X.; CHEN, J. H.; ZENG, X. B.; HE, D. L.; KUANG, X. F. "A new method to prepare RuO₂(.x)H₂O/carbon nanotube composite for electrochemical capacitors". *Carbon*, **43**: 1566-1569, 2005.
- 59 WANG, C. C.; HU, C. C. "Electrochemical catalytic modification of activated carbon fabrics by ruthenium chloride for supercapacitors". *Carbon*, **43**: 1926-1935, 2005.
- 60 SONG, R. K.; PARK, J. H.; SIVAKKUMAR, S. R.; KIM, S. H.; KO, J. M.; PARK, D. Y.; JO, S. M.; KIM, D. J. "Supercapacitive properties of polyaniline/Nafion/hydrous RuO₂ composite electrodes". *Journal of Power Sources*, **166** : 297-301, 2007.
- 61 HONG, J. I.; YEO, I. H.; PAIK, W. K. "Conducting polymer with metal oxide for electrochemical capacitor. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) RuO_x electrode". *Journal of the Electrochemical Society*, **148**: A156-A163, 2001.
- 62 YOKOSHIMA, K.; SHIBUTANI, T.; HIROTA, M.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y.; TAKASU, Y. "Electrochemical supercapacitor behavior of nanoparticulate rutile-type Ru_{1-x}V_xO₂". *Journal of Power Sources*, **160**: 1480, 2006.
- 63 PICO, F.; IBAÑEZ, J.; CENTENO, T. A.; PECHARROMAN, C.; ROJAS, R. M.; AMARILLA, J. M.; ROJO, J. M. "RuO₂ center dot xH₂O/NiO composites as electrodes for electrochemical capacitors - Effect of the RuO₂ content and the thermal treatment on the specific capacitance". *Electrochimica Acta*, **51**: 4693-4700, 2006.
- 64 WANG, Y. G.; WANG, Z. D.; XIA, Y. Y. "An asymmetric supercapacitor using RuO₂/TiO₂ nanotube composite and activated carbon electrodes". *Electrochimica Acta*, **50**: 641-646, 2005.
- 65 WEN, S.; LEE, J. W.; YEO, I. H.; PARK, J.; MHO, S. I. "The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO₂ and RuO₂". *Electrochimica Acta*, **50**: 849-855, 2004.
- 66 BO, G.; XIAOGANG, Z.; CHANGZHOU, Y.; JUAN, L.; LONG, Y. "Amorphous Ru_{1-y}Cr_yO₂ loaded on TiO₂ nanotubes for electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta*, **52**: 1028-1032, 2006.
- 67 LONG, J. W.; SWIDER, K. E.; MERZBACHER, C. I.; ROLISON, D. R. "Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO₂ Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials". *Langmuir*, **15**: 780-785, 1999.
- 68 ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M.; SOAVI, F. "New trends in electrochemical supercapacitors". *Journal of Power Sources*, **100**: 164-170, 2001.
- 69 TRASATTI, S. "Physical electrochemistry of ceramic oxides". *Electrochimica Acta*, **36**: 225-241, 1991.
- 70 MILLAR, J. M.; DUNN, B. "Morphology and Electrochemistry of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanostructures". *Langmuir*, **15** : 799-806, 1999.
- 71 ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. "Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry". *Advances in Colloid and interface science*, **64**: 173-252, 1996.
- 72 HUGINGS, R. A. "Supercapacitors and electrochemical pulse sources". *Solid State Ionics*, **134**: 179-195, 2000.
- 73 CONWAY, B. E.; BIRSS, V.; WOJTOWICZ, J. "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors". *Journal of Power Sources*, **66**: 1-14, 1997.

- 74 ZHENG, J. P.; CYGAN, P. J.; JOW, T. R. "Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors". *Journal of the Electrochemical Society*, **142**: 2699-2703, 1995.
- 75 SUGIMOTO, W.; YOKOSHIMA, K.; MURAKAMI, Y.; TAKASU, Y. "Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides". *Electrochimica Acta*, **52**: 1742 – 1748, 2006.
- 76 KURATAMI, K.; KIBOBAYASHI, T.; KURYAMA, N. "Influence of the mesoporous structure on capacitance of the RuO₂ electrode". *Journal of Power Sources*, **189**: 1284 – 1291, 2009.
- 77 DOUBOVA, L. M.; BATTISTI, A.; DAOLIO, S.; PAGURA, C.; BARISON, S.; GERBASI, R.; BASTTISON, G.; GUERREIRO, P.; TRASSATTI, S. "Effect of Surface Structure on Behavior of RuO₂ Electrodes in Sulfuric Acid Aqueous Solution". *Russian Journal of Electrochemistry*, **40**: 1115 – 1122, 2004.
- 78 ABE, T.; INOUE, S.; WATANABE, K. "XRD and electrochemical measurements of RuO₂ powder treated by using a mechanical grinding method". *Journal of Alloys and Compounds*, **358**: 177 – 181, 2003.
- 79 ROCHEFOR, D.; PONT, A. L. "Pseudocapacitive behaviour of RuO₂ in a proton exchange ionic liquid". *Electrochemistry Communications*, **8**: 1539 -1543, 2006.
- 80 PARK, B. O.; LOKHANDE, C. D.; PARK, H. S.; JUNG, K. D.; JOO, O. S. "Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes—effect of film thickness". *Journal of Power Sources*, **134**: 148 – 152, 2004.
- 81 LOKHANDE, C. D.; PARK, B. O.; PARK, H. S.; JUNG, K. D.; JOO, O. S. "Electrodeposition of TiO₂ and RuO₂ thin films for morphology-dependent applications". *Ultramicroscopy*, **105**: 267 – 274, 2005.
- 82 PATAKE, V. D.; LOKHANDE, C. D.; JOO, O. S. "Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments". *Applied Surface Science*, **255**: 4192 – 4196, 2009.
- 83 MONDAL, S. K.; MUNICHANDRAIAH, N. "Anodic deposition of porous RuO₂ on stainless steel for supercapacitor studies at high current densities". *Journal of Power Sources*, **175**: 657 -663, 2008.
- 84 AHN, Y. R.; SONG, M. Y.; JO, S. M.; PARK, C. R.; KIM, D. Y. "Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates". *Nanotechnology*, **17**: 2865 – 2869, 2006.
- 85 WEN, J.; ZHOU, Z. "Pseudocapacitance characterization of hydrous ruthenium oxide prepared via cyclic voltammetric deposition". *Materials Chemistry and Physics*, **98**: 442 – 446, 2006.
- 86 JANG, J. H.; MACHIDA, K.; KIM, Y.; NAOI, K. "Electrophoretic deposition (EPD) of hydrous ruthenium oxides with PTFE and their supercapacitor performances". *Electrochimica Acta*, **52**: 1733 – 1741, 2006.
- 87 PATAKE, V. D.; LOKHANDE, C. D. "Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO₂) thin films for supercapacitor application". *Applied Surface Science*, **254**: 2820 – 2824, 2008.
- 88 CHANG, K. H.; HU, C. C. "Coalescence inhibition of hydrous RuO₂ crystallites prepared by a hydrothermal method". *Applied Physics Letters*, **88**: 193102, 2006.
- 89 CHANG, K. H.; HU, C. C.; CHOU, C. Y. "Textural and capacitive characteristics of hydrothermally derived RuO₂·xH₂O nanocrystallites: Independent control of crystal size and water content". *Chemistry of Materials*, **19**: 2112 -2119, 2007.
- 90 CHANG, K. H.; HU, C. C.; CHOU, C. Y. "Textural and pseudocapacitive characteristics of sol-gel derived RuO₂·xH₂O: Hydrothermal annealing vs. annealing in air". *Electrochimica Acta*, **54**: 978 -983, 2009.

- 91 LIU, X.; PICKUP, P. G. "Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities". *Journal of Power Sources*, **176**: 410 – 416, 2008.
- 92 LIANG, Y. Y.; LI, H. L.; ZHANG, X. G. "Solid state synthesis of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors". *Journal of Power Sources*, **173**: 599 -605, 2007.
- 93 TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. "Preparation and characterisation of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol-gel and conventional routes". *Materials Letters*, **53**: 339 – 345, 2002.
- 94 ROSARIO, A. V.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. "Investigation of pseudocapacitive properties of RuO₂ film electrodes prepared by polymeric precursor method". *Journal of Power Sources*, **158**: 795 – 800, 2006.
- 95 MORAIS, E. A. "Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos". São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Química - USP, 2002. Dissertação de Mestrado, 110 p.
- 96 SMART, L. M. E. "Solid State Electrochemistry - An Introduction". Vol. Cap.2 e 3, Londres: Chapman & Hall.
- 97 HWANG, S. W.; HYUN, S. H. "L. Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors". *Journal of Power sources*, **172**: 451-459, 2007.
- 98 RAO, M. M.; JAYALASSMI, M.; REDDY, B. R.; MADHAVENDRA, S. S.; M. KANTAM, L. "Recognizing nano SnO as an electrode material for electrochemical double layer capacitors". *Chemistry Letters*, **34**: 712-713, 2005.
- 99 WU, N. L. "Nanocrystalline oxide supercapacitors". *Materials Chemistry and Physics*, **75**: 6-11, 2002.
- 100 PRASAD, K. R.; MIURA, N. "Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors" *Electrochemistry. Communications*, **6**: 849, 2004.
- 101 WU, N. L.; KUO, S. L.; LEE, M. H. "Preparation and optimization of RuO₂-impregnated SnO₂ xerogel supercapacitor". *Journal of Power Sources* **104**: 62-65, 2002.
- 102 JAYALAKSHMI, M.; RAO, M. M.; VENUGOPAL, N.; KIM, k. B. "Hydrothermal synthesis of SnO₂-V₂O₅ mixed oxide and electrochemical screening of carbon nano-tubes (CNT), V₂O₅, V₂O₅-CNT, and SnO₂-V₂O₅-CNT electrodes for supercapacitor applications". *Journal of Power Sources*, **166**: 578-583, 2007.
- 103 JAYALAKSHMI, M.; VENUGOPAL, N.; RAJA, K. P.; RAO, M. M. "Nano SnO₂-Al₂O₃ mixed oxide and SnO₂-Al₂O₃-carbon composite oxides as new and novel electrodes for supercapacitor applications". *Journal of Power Sources*, **158**: 1538-1543, 2006.
- 104 ITO, M.; MURAKAMI, Y.; KAJI, H.; YAHIKOSAWA, K.; TAKASU, Y. "Surface Characterization of RuO₂-SnO₂ Coated Titanium Electrodes". *Journal of the Electrochemical Society*, **143**: 32, 1996.
- 105 NANNI, L.; POLIZZI, S.; BENEDETTI, A.; BATTISTI, A. "Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of RuO₂-SnO₂ thin films". *Journal of the Electrochemical Society*, **146**: 220-225, 1999.
- 106 FORTI, J. C.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. "Electrochemical behavior of ethanol oxidation on Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ electrode - The role of experimental parameters in the selectivity of the products". *Journal of the Electrochemical Society*, **150**: 222-226, 2003.
- 107 BHISE, A. B.; LATE, D. J.; RAMGIR, N. S.; MORE, M. A.; MULLA, I. S.; PILLAI, V. K.; JOAG, D. S. "Field emission investigations of RuO₂-doped SnO₂ wires". *Applied Surface Science*, **253**: 9159 – 9163, 2007.

- 108 WAGH, M. S.; JAIN, G. H.; PATIL, D. R.; PATIL, S. A.; PATIL, L. A. "Surface customization of SnO₂ thick films using RuO₂ as a surfactant for the LPG response". *Sensors and Actuators B*, **122**: 357–364, 2007.
- 109 WU, N. L.; HAN, C. Y.; KUO, S. L. "Enhanced performance of SnO₂ xerogel electrochemical capacitor prepared by novel crystallization process". *Journal of Power Sources*, **109**: 418–421, 2002.
- 110 WU, N. L.; KUO, S. L.; LEE, M. H. "Preparation and optimization of RuO₂-impregnated SnO₂ xerogel supercapacitor". *Journal of Power Sources*, **104** : 62–65, 2002.
- 111 WU, N. L. "Nanocrystalline oxide supercapacitors". *Materials Chemistry and Physics*, **75**: 6 – 11, 2002.
- 112 GAUDET, J.; TAVARES, A. C.; TRASATTI, S.; GUAY, D. "Physicochemical characterization of mixed RuO₂-SnO₂ solid solutions". *Chemistry of Materials*, **17**: 1570–1579, 2005.
- 113 CHOI, S. H.; KIM, J. S.; YOON, Y. S. "Fabrication and characterization of SnO₂-RuO₂ composite anode thin film for lithium ion batteries". *Electrochimica Acta*, **50**: 547–552, 2004.
- 114 KIM, H. K.; CHOI, S. H.; YOON, Y. S.; CHANG, S. Y.; Ok, Y. W.; SEONG, T. Y. "Characteristics of RuO₂-SnO₂ nanocrystalline-embedded amorphous electrode for thin film microsupercapacitors" *Thin Solid Films*, **475**: 54 -57, 2005.
- 115 JEON, Y. A.; NO, K. S.; CHOI, S. H.; AHN, J. P.; YOON, Y. S. "Preparation and electrochemical characterization of size controlled SnO₂-RuO₂ composite powder for monolithic hybrid battery". *Electrochimica Acta*, **50**: 907–913, 2004.
- 116 WANG, X; TANG, D.; ZHOU, J. "Microstructure, morphology and electrochemical property of RuO₂70SnO₂30 mol% and RuO₂30SnO₂70 mol% coatings". *Journal of Alloys and Compounds*, **430**: 60–66, 2007.
- 117 WANG, C. C.; HU, C. C. "Electrochemical and textural characterization of binary Ru-Sn oxides synthesized under mild hydrothermal conditions for supercapacitors". *Electrochimica Acta*, **50**: 2573 – 2581, 2005.
- 118 HU, C. C.; CHANG, K. H.; WANG, C. C. "Two-step hydrothermal synthesis of Ru-Sn oxide composites for electrochemical supercapacitors". *Electrochimica Acta*, **52**: 441 –4418, 2007.
- 119 HU, C. C.; WANG, C. C.; CHANG, K. H. "A comparison study of the capacitive behavior for sol-gel-derived and co-annealed ruthenium-tin oxide composites". *Electrochimica Acta*, **52**: 2691 – 2700, 2007.
- 120 MACDONALD, J. R." Impedance spectroscopy: old problems and new developments". *Electrochimica Acta*, **35**: 1483-1492, 1990.
- 121 LASIA, A. " Electrochemical impedance spectroscopy and its applications" .IN: Modern Aspects of Electrochemistry. CONWAY, B.E.; BOCKIS, J.O.M.; WHITE, R. E. (Eds.) New York, Kluwer-Plenum, 1999, p. 143-248.
- 122 DE LEVIE, R. "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects". *Electrochimica Acta*, **8**: 751-780, 1963.
- 123 RAISTRICK, I. D. "Impedance studies of porous electrode". *Electrochimica Acta*, **35**: 2653, 1993.
- 124 PAASCH, G.; MICKA, K.; GERSDORF, F. "Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrode" . *Electrochimica Acta*, **38** 2653-2662, 1993.
- 125 BISQUERT, J.; GARCIA, B. G.; FABREGAT, S. F.; COMPTE, A. "Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes". *Electrochemistry Communications*, **9** 429-435, 1999.

- 126 BISQUERT, J.; COMPTE, A. "Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **499**: 112–120, 2001.
- 127 FLETCHER, S. "An electrical model circuit that reproduces the behaviour of conducting polymer electrodes end electrolyte solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **337**: 127-145, 1992.
- 128 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2000).
- 129 TOBY, B. H. "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS". *J. Appl. Cryst.* **34**: 210-213, 2001.
- 130 NOGUEIRA, A. F.; TOMA, S. H.; VIDOTTI, M.; FORMIGA, A. L. B.; TORRESI, S. I. C.; TOMA, H. E. "A highly efficient redox chromophore for simultaneous application in a photoelectrochemical dye sensitized solar cell and electrochromic devices". *New Journal of Chemistry*, **29**: 320-324, 2005.
- 131 TOMA, S. H.; UEMI, M.; NIKOLAOU, S.; TOMAZELA, D. M.; EBERLIN, M. N.; TOMA, H. E. "{trans-1,4-Bis[(4-pyridyl)ethenyl]benzene}(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes and Their Supramolecular Assemblies with β -Cyclodextrin". *Inorganic Chemistry*, **43**: 3521-3527, 2004.
- 132 TRASATTI, S.; LODI, G., IN: TRASATTI, S. (Ed.). "Electrodes of Conductive Metallic Oxide, Part A". *Elsevier*, New York, 1980, p. 334.
- 133 ARDIZZONE, S.; FREGONARA, S.; TRASATTI, S. "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes". *Electrochimica Acta*, **35**: 263, 1990.
- 134 HU, C. C.; CHANG, K. H. "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation". *Journal of Power Sources*, **112**: 401, 2002.
- 135 HU, C. C.; HUANG, Y. H.; CHANG, K. H. "Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors". *Journal of Power Sources*, **108**: 117, 2002.
- 136 MILLER, J. M.; DUNN, B.; TRAN, T. D.; PEKALA, R. W. "Deposition of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Aerogels for High Energy Density Supercapacitor Electrodes". *Journal of the Electrochemical Society*, **144**: L309-L311, 1997.
- 137 LONG, J. W.; SWIDER, K. E.; MERZBACHER, C. I.; ROLISON, D. R. "Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO₂ Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials". *Langmuir*, **15**: 780-785, 1999.
- 138 CONWAY, B. E. "Electrochemical supercapacitors: scientific Fundamentals and technological applications". Ed. Kluwer/Plenum, New York, 1999.
- 139 BISQUERT, J.; BELMONT, G-G. "Application of a distributed impedance model in the analysis of conducting polymer films". *Electrochemistry Communications*, **2**: 601-605, 2000.
- 140 KAKIHANA, M. "Review "Sol-gel" preparation of High Temperature Superconducting Oxides". *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **6**: 7-55, 1996.
- 141 ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. "The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb₂O₅ film properties prepared by the Pecchini Method." *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **38**: 233–240, 2006.
- 142 TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. "Preparation and characterisation of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol-gel and conventional routes". *Materials Letters*, **53**: 339-345, 2002.

- 143 TRASATTI, S.; GRADY, W. E. O. "Properties and applications of RuO₂ – based electrodes", IN: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. H. Gersischer & C. W. Tobias (Eds). New York, Wiley – Interscience, 1991, 177-261.
- 144 TRASATTI, S. "Transition Metal Oxide: Versatile materials for electrocatalysis", IN: The electrochemistry of novel materials. J. Lipkowskt & P. N. Ross (Eds). Weirheim, VCG, 1994, 207-295.
- 145 VICENT, F.; MORALLÓN, E.; QUIJADA, C.; VÁZQUEZ, L.; ALDAZ, A.; CASES, F. J. "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes". *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** : 607-612, 1998.
- 146 BOODTS, J. F. C.; FARIA, L. A.; TRASATTI, S. "Physico-Chemical and Electrochemical Characterization of Ru-Based Ternary Oxides Containing Ti And Ce". *Electrochimica Acta, Pergamon*, **37** (13): 2511-2518, 1992.
- 147 FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. "Electrocatalytic Properties of Ternary Oxide Mixtures of Composition Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)CeO₂: Oxygen Evolution from Acidic Solution". *Journal of applied Electrochemistry*, **26**: 1195-1199, 1996.
- 148 BOODTS, J. F. C.; SILVA, L. M.; FARIA, L. A. "In situ and ex situ characterization of the surface properties of the RuO_x + Co₃O₄(1-x) system." *Electrochimica Acta, Pergamon*, **45** (17): 2719-2727, 2000.
- 149 POURBAIX, M. "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions". Pergaman Press N. Y. 1996.
- 150 TRASATTI, S.; PETRII, O. A. "Real surface-area measurements in Electrochemistry". *Pure and Appl. Chem.*, **63** : 711-734, 1991.
- 151 BURKE, L. D.; MURPHY, O. J. "Cyclic voltammetry as a technique for determining the surface-area of RuO₂ Electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **96** : 19-27, 1979.
- 152 ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. "Inner and outer active surface of RuO₂ electrodes". *Electrochimica Acta*, **35** : 263-267, 1990.
- 153 TERESO, A. J. "Caracterização de eletrodos Ti/RuO₂/Nb₂O₅ preparados pelo método de precursores poliméricos". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFScar, 1997. Dissertação de Mestrado, 147 p.
- 154 TRASATTI, S. "Physical electrochemistry of Ceramic Oxides". *Electrochimica Acta*, **3**: 225-241, 1991.
- 155 ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. "Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry". *Advances in Colloid and interface science*, **64**: 173-252, 1996.
- 156 CALLISTER, D. W. "Imperfeições em sólidos, in Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução". 2002, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.: Rio de Janeiro. p. 45-48.
- 157 ZENG, H.; SUN, S. "Syntheses, Properties, and Potential Applications of Multicomponent Magnetic Nanoparticles". *Advanced Functional. Materials*, **18**: 391-400, 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)