



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JÉSSICA FRANÇA DE OLIVEIRA

**INVESTIGAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE ELETROQUÍMICA  
SOBRE AS PROPRIEDADES CAPACITORAS DE ELETRODOS DE  
RuO<sub>2</sub> E RuO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>**

Salvador

2019

JÉSSICA FRANÇA DE OLIVEIRA

**INVESTIGAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE ELETROQUÍMICA  
SOBRE AS PROPRIEDADES CAPACITORAS DE ELETRODOS DE  
RuO<sub>2</sub> E RuO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>**

Dissertação de mestrado apresentada ao Colegiado de Pós-graduação em Química do Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Química.

Orientadora: Prof. Adriane Viana do Rosário

Salvador

2019

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, que é aquele que me sustenta, me guia, me ama e não me abandona, por ser tão bondoso e misericordioso comigo a ponto de me sentir uma pessoa especial e no fundo ter a certeza que tudo dará certo.

Aos meus pais, Erivanda (minha rainha) e Valdecy (meu herói), por serem minha referência de vida, guerreiros, me amarem do jeito que eu sou, me apoiarem e serem pais maravilhosos.

Ao meu irmão, Jean, por ser minha parceiro de vida desde sempre e pelo apoio que nunca me foi negado.

À minha Nira, minha segunda mãe, pela educação, amor e dengo que recebo gratuitamente até hoje.

A toda minha família pelo apoio, amor, cuidado e entender as minhas ausências em reuniões.

À Fundação CAPES pelo apoio financeiro.

À professora Adriane Viana do Rosário, por ser uma ótima orientadora e pessoa, pela paciência e por contribuir muito para a minha formação profissional e pessoal.

À Professora Valéria Fernandes por compartilhar comigo conhecimento e afeto durante essa jornada.

À Professora Luciana Almeida de Silva, ao professor Pedro Afonso e às alunas Thuanne e Marcela pelo apoio na realização das pesquisas necessárias no trabalho.

Ao professor Raildo Alves Fiuza Junior, do GPEEM, pela parceria em trabalhos e por realizar as análises de MEV.

Aos meus amigos do GPEEM, Luíza, Gabi, Pedro, Henrique, Wilson, Rodrigo, Gibaut, Najara, Tenório, Hannah, Nadja, Andrei, Tahyana pelo apoio durante a iniciação científica e o mestrado e pelos momentos super divertidos que lembrarei para sempre.

Aos meus amigos de UFBA que se tornaram amigos de vida Jéssica Neves, Beni, Camila, Geisy, Fernando, Manu, Leilane, Clarinha, Jainara e Aline pelos momentos incríveis que passamos durante essa jornada tanto de desespero quanto de felicidade.

À minhas amigas de escola que já são amigas de vida há muito tempo, Cinara, Naiara, Anatólia, Larissa e Daiane por essa amizade pura e sincera que compartilhamos. Aproveito e me desculpo pela ausência nos encontros (foi culpa do mestrado).

Aos meus amigos do forró em especial a Luiz e Ivone pelos momentos especiais que passamos e por fazer com que essa minha jornada fosse mais leve.

OLIVEIRA, Jéssica França. Investigação das variáveis de síntese eletroquímica sobre as propriedades capacitadoras de eletrodos de RuO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, 109 f. il. 2019. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

## RESUMO

Os Capacitores eletroquímicos têm apresentado várias vantagens em relação aos dispositivos de armazenamento de energia convencionais como baterias e capacitores de placas. Estudos mostram que dentre os capacitores eletroquímicos os pseudocapacitores a base de óxido de metais de transição, em especial o RuO<sub>2</sub>, são os mais promissores exibindo altos valores de capacitância específica e longos ciclo de vida. Entretanto, o óxido de rutênio apresenta como maior desvantagem o seu alto custo devido a pouca abundância natural. Por outro lado, o óxido de tungstênio, ainda pouco estudado para essa aplicação, pode também ser utilizado em pseudocapacitores e não possui custos elevados. Entender como as variáveis de preparação influenciam nas características finais dos óxidos é fundamental para a síntese de materiais cada vez mais eficazes e eficientes. O melhor caminho para que este processo seja realizado é utilizando o planejamento fatorial. Entretanto, são poucos os trabalhos da literatura que fazem uso desta poderosa ferramenta em estudos nesta área específica. Sendo assim este trabalho propõe realizar uma análise das variáveis de preparação (velocidade de varredura, número de ciclos e temperatura de deposição) de óxidos mistos de RuO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> pela técnica de voltametria cíclica. Este estudo foi realizado a partir de um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> empregando-se como fator resposta a capacitância específica (Cs), sendo que o valor máximo obtido foi de 236,5 Fg<sup>-1</sup>. A resolução do planejamento fatorial revelou que as variáveis que mais influenciam nos valores de capacitância específica são, respectivamente, velocidade de varredura e número de ciclos. Uma vez encontradas as condições ótimas, foi realizado o estudo das proporções dos metais na solução eletrolítica de origem e, observou-se que quanto maior a proporção de óxido de rutênio, maiores são os valores os valores de capacitância específica. Entretanto, eletrodos preparados a partir de uma solução de razão molar Ru/W= 70/30 apresentaram valores de Cs da ordem de 300 Fg<sup>-1</sup>, mostrando-se um sistema bastante promissor para a aplicação em capacitores eletroquímicos. No estudo do crescimento e nucleação por cronoamperometria a partir de diferentes soluções eletrolíticas os transientes de correntes indicaram que o processo de nucleação ocorre instantaneamente na superfície do substrato.

Palavras-chave: Capacitores eletroquímicos, eletrodeposição, nucleação e crescimento, óxido mistos, planejamento fatorial, RuO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>.

OLIVEIRA, Jessica France. Investigation of electrochemical synthesis variables on the capacitive properties of RuO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> electrodes, 109 f. il. 2019. Dissertation (master) - – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

## ABSTRACT

Electrochemical capacitors have shown a myriad of advantages compared to conventional energy storage devices such as batteries and parallel plate capacitors. Studies have demonstrated that transition metal-based pseudocapacitors are the most promising electrochemical capacitors, as they exhibit high values of specific capacitance and extended life cycle. However, the high cost of ruthenium oxide, due to its sparse natural abundance, is its major drawback. On the other hand, tungsten oxide, whose capacitive properties have not yet been explored by the scientific literature, can feature as a pseudocapacitor component inexpensively. Understanding how the preparation variables influences the final characteristics of the oxides is crucial for the synthesis of increasingly efficient and effective materials. In this sense, factorial experimental design is a powerful tool. However, few are the studies which utilize this compelling approach in this specific field. This research intended to analyze the variables of preparation (scan rate, number of scans, and temperature of deposition) of ruthenium-tungsten mixed-oxide by cyclic voltammetry. This study was performed based on a 2<sup>3</sup>factorial design using as a response factor the specific capacitance (Cs), and the maximum value obtained was of 236.5 Fg<sup>-1</sup>. The resolution of the factorial design revealed that the variables that most influence the specific capacitance values are, respectively, scan speed and number of cycles. Once the optimum conditions were found, the metal ions proportion in the electrolytic solution were studied and it was observed that the higher ruthenium oxide proportion, higher the specific capacitance values. However, electrodes prepared using a Ru/W molar ratio of 70/30 exhibited Cs values in the order of 300Fg<sup>-1</sup>, proven to be a very promising system for electrochemical capacitors applications. In the study of growth and nucleation by chronoamperometry from different electrolytic solutions the current transients indicated that the nucleation process occurs instantaneously on the substrate surface.

Keywords: Electrochemical capacitors, electrodeposition, nucleation and growth, mixed oxide, factorial design, RuO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de Ragone para vários dispositivos de armazenamento de energia e de conversão. Retirado da ref. (KOTZ e CARLEN, 2000) .....	20
Figura 2: Dupla camada elétrica formada na superfície do eletrodo como resultado de um potencial aplicado. d0 a d1 camada interna compacta, d1 a d2camada difusa. Retirado da ref. SKOOG et. al. 2006b.....	22
Figura 3: a) Esquemas simplificados da dupla camada elétrica carregada de um capacitor eletroquímico e das placas paralelas carregadas de um capacitor eletrostático. b) Comportamento voltamétrico de um capacitor eletroquímico ideal de dupla camada.....	22
Figura 4: Valores de capacitância específica relacionados aos materiais de eletrodo.Retirado de Naoi e Simon (2008) .....	25
Figura 5: Valores de capacitância específica apresentados na literatura. Retirado de Naoi e Simon (2008) .....	26
Figura 6: Voltamogramas cíclicos do crescimento dos filmes mistos de RuO <sub>2</sub> e WO <sub>3</sub> dos experimentos de 1 a 4 preparados sob diferentes condições para estudo das variáveis de acordo com a matriz do PF 2 <sup>3</sup> .....	49
Figura 7: Voltamogramas cíclicos do crescimento dos filmes mistos de RuO <sub>2</sub> e WO <sub>3</sub> dos experimentos de 5 a 8 preparados sob diferentes condições para estudo das variáveis de acordo com a matriz do PF 2 <sup>3</sup> .....	50
Figura 8: Imagens de MEV da superfície de cada eletrodo de óxido de rutênio e tungstênio, ampliadas 2000 vezes. ....	52
Figura 9: Mapeamento por EDS da superfície do eletrodo do experimento EV5. ....	53
Figura 10: Voltamogramas cíclicos de caracterização dos óxidos mistos sintetizados a uma faixa de potencial de 0 a 1V vs. ECS em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura em temperatura ambiente dos experimentos EV1 a EV4.	55
Figura 11: Voltamogramas cíclicos de caracterização dos óxidos mistos sintetizados a uma faixa de potencial de 0 a 1V vs. ECS em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura em temperatura ambiente dos experimentos EV5 a EV8.	56
Figura 12: Caracterização por curvas de carga e descargas entre 0 e 1 V vs. ECS em 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mAcm <sup>-2</sup> .....	58

Figura 13: Voltamogramas de crescimento das triplicatas do experimento de ponto central .....	61
Figura 14: Voltamograma cíclico de caracterização eletroquímica dos filmes sintetizados nas condições centrais à velocidade de varredura de 20 mVs <sup>-1</sup> .....	62
Figura 15: Caracterização por curvas de carga e descargas das triplicatas do PC entre 0 e 1 V vs. ECS em 1.0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mAcm <sup>-2</sup> .....	63
Figura 16: Gráfico de Pareto .....	66
Figura 17: Superfície de resposta de capacitância específica das variáveis velocidade de varredura e temperatura .....	72
Figura 18: Superfície de resposta de capacitância específica das variáveis número de ciclos e temperatura .....	73
Figura 19: Superfície de resposta de capacitância específica das variáveis velocidade de varredura e número de ciclos .....	74
Figura 20: Voltamogramas de crescimento dos óxidos com diferentes concentrações nominais de metais: a) W puro, b) Ru/W=30/70, c) Ru/W=50/50, d) Ru/W=70/30 e d) Ru puro, v=100 mVs <sup>-1</sup> , T= 50°C. ....	76
Figura 21: Voltamograma cíclico da eletrodeposição do óxido de tungstênio, R0W100, (ciclos 10, 100, 200, 300), v=100 mVs <sup>-1</sup> , T= 50 °C. ....	77
Figura 22: Primeiros ciclos dos experimentos de crescimento a diferentes concentrações nominais de metais, v=100 mVs <sup>-1</sup> , T= 50 °C. ....	78
Figura 23: Décimos ciclos de cada experimento a diferentes concentrações nominais de metais, v=100 mVs <sup>-1</sup> , T= 50 °C. ....	80
Figura 24: Voltamograma do décimo ciclo do crescimento de óxido com solução eletrolítica com concentração de rutênio de 5 mmol.L <sup>-1</sup> . a) sem íons W <sup>6+</sup> e b) com 5 mmol.L <sup>-1</sup> de W <sup>6+</sup> , v=100 mVs <sup>-1</sup> , T= 50 °C. ....	81
Figura 25: Imagens de MEV da superfície de óxido de tungstênio, ampliadas a a) 1000 e b) 3000 vezes. ....	83
Figura 26: Imagens de MEV da superfície de óxido de rutênio, ampliadas a)1000 e b) 3000 vezes. ....	84
Figura 27: imagens da superfície do óxido eletrodepositado na solução eletrolítica contendo a proporção 70/30 de Ru <sup>3+</sup> /W <sup>6+</sup> ampliadas a) 1000 e b) 3000 vezes .....	85
Figura 28: Difrátogramas de raios-X dos filmes finos de RuO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> produzidos a partir das diferentes composições de soluções eletrolíticas; a) R100W0, b) R70W30	



e c) R50W50. (s – substrato titânio (ICDD-44-1294), a – RuTi <sub>4</sub> (ICDD-03-065-5699)).	87
.....	
Figura 29: Difrátogramas de raios-X dos filmes finos de RuO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> produzidos a partir das diferentes composições de soluções eletrolíticas; a) R70W30, b) R50W50, como eletrodepositados e após tratamento térmico a 400°C por 1 hora. (s – substrato titânio (ICDD-44-1294), (—) RuTi <sub>4</sub> (ICDD-03-065-5699), (—) RuO <sub>2</sub> (ICDD-0-073-1469) e (—) WO <sub>3</sub> (ICDD-01-087-2375)).	88
Figura 30: Voltamogramas cíclicos de caracterização dos óxidos puros e mistos de rutênio e tungstênio a uma faixa de potencial de 0 a 1 V vs ECS em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura em temperatura ambiente.....	89
Figura 31: Caracterização por curvas de carga e descargas entre 0 e 1 V vs. ECS em 1.0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mA.cm <sup>-2</sup> dos óxidos puros e mistos para o estudo das proporções dos metais. ....	91
Figura 32: Gráfico capacitância específica em função da razão nominal Ru/W na solução eletrolítica.....	93
Figura 33: a): Valores de massa em (mg) vs proporção do Rutênio na solução eletrolítica de crescimento b): Tempos de descarga (s) vs proporção do Rutênio na solução eletrolítica de crescimento .....	93
Figura 34: Caracterização eletroquímica dos eletrodos preparados a partir de eletrólitos com diferentes composições: a) a c) voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para os diferentes eletrodos; a) R100W0, b) R70W30 e c) R50W50. d) Teste de carga e descarga com $i = 1 \text{ mAcm}^{-2}$ . Solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> .....	95
Figura 35: Curvas dos transientes de corrente para a formação dos óxidos sintetizados a partir de diferentes soluções eletrolíticas de partida, à diferentes potenciais. T= 200 segundos (T= 50°C).....	97
Figura 36: Transientes de corrente normalizado referente ao crescimento do óxido com a solução eletrolítica de partida a) com proporção Ru/W de 0/100, b) com proporção Ru/W de 50/50, c) com proporção Ru/W de 70/30 e d) com proporção Ru/W de 100/0. (-■-) dado experimental e das curvas simuladas, (-■-) usando a Eq. 11 – nucleação Instantânea e (-■-) usando a Eq.12 – nucleação Progressiva. ....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variáveis envolvidas no planejamento fatorial para a síntese dos óxidos mistos por voltametria cíclica .....	44
Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial $2^3$ .....	44
Tabela 3: Valores das variáveis dos pontos centrais .....	45
Tabela 4: Concentrações dos íons metálicos nas soluções eletrolíticas para estudo das proporções.....	45
Tabela 5: Concentrações dos íons metálicos e dos eletrólitos suporte nas soluções eletrolíticas para estudo da nucleação .....	47
Tabela 6: Massas dos eletrodepósitos e tempos de carga ( $t_c$ ) e descarga ( $t_d$ ), com seus respectivos valores de capacitância específica e eficiência coulômbica ( $\eta$ ) de cada experimento.....	60
Tabela 7: Dados experimentais e calculados e massa do óxido, tempo de carga ( $t_c$ ), tempo de descarga ( $t_d$ ), eficiência coulômbica ( $\eta$ ), Capacitância de carga ( $C_c$ ) e capacitância de descarga ( $C_d$ ) dos eletrodos depositados nas condições do PC. ....	63
Tabela 8: Resultado do planejamento experimental .....	64
Tabela 9: Tabela comparativa de alguns artigos publicados entre 2011 e 2019 que descrevem a síntese de óxido de rutênio e materiais compósitos por eletrodeposição .....	68
Tabela 10: Dados experimentais e calculados e massa do óxido, tempo de carga ( $t_c$ ), tempo de descarga ( $t_d$ ), eficiência coulômbica ( $\eta$ ), Capacitância de carga ( $C_c$ ) e capacitância de descarga ( $C_d$ ) dos experimentos a diferentes proporções de metais. ....	91

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	12
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	17
3.1	CAPACITORES ELETROQUÍMICOS	17
3.1.1	<b>Classificação dos capacitores eletroquímicos</b>	<b>21</b>
3.2	ELETRODEPOSIÇÃO E NUCLEAÇÃO	33
3.2.1	<b>Eletrodeposição</b>	<b>33</b>
3.2.2	<b>Nucleação</b>	<b>37</b>
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	40
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	43
4.1	MATERIAIS	43
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES	43
4.3	LIMPEZA DOS ELETRODOS DE TITÂNIO	43
4.4	ELETROSSÍNTESE DE FILMES FINOS DE ÓXIDO MISTO DE RUTÊNIO E TUNGSTÊNIO PELA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA UTILIZANDO UM PLANEJAMENTO FATORIAL	44
4.5	ELETROSSÍNTESE DOS ÓXIDOS MISTOS A DIFERENTES PROPORÇÕES DOS METAIS	45
4.6	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS	45
4.7	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL DOS FILMES SINTETIZADOS	46
4.8	ESTUDOS DE NUCLEAÇÃO	46

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
5.1	ESTUDO DOS ÓXIDOS MISTOS PARA OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO .....	48
5.1.1	Eletrodeposição dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio .....	48
5.1.2	Caracterização Morfológica Dos Óxidos mistos de rutênio e tungstênio para otimização das variáveis de preparação.....	51
5.1.3	Caracterização Microestrutural dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio para otimização das variáveis de preparação.....	54
5.1.4	Caracterização eletroquímica dos óxidos mistos (RuO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> ) e resultado do planejamento fatorial .....	55
5.2	ESTUDO DAS PROPORÇÕES DOS METAIS NA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA.....	75
5.2.1	Eletrodeposição dos óxidos puros e mistos (RuO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> ) por voltametria cíclica a diferentes composições de eletrólitos.....	75
5.2.2	Caracterização morfológica e microestrutural dos óxidos puros e mistos (RuO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> ) do estudo de composição da solução eletrolítica.....	82
5.2.3	Caracterização eletroquímicas dos óxidos puros e mistos (RuO <sub>2</sub> e WO <sub>3</sub> ) eletrodepositados por voltametria cíclica em diferentes concentrações nominais da solução de deposição .....	89
5.3	ESTUDO DA NUCLEAÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE TITÂNIO.....	96
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>100</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>102</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A base do sistema global de energia atual utiliza combustíveis fósseis. Carvão, petróleo e gás natural que são fontes de energias além de não renováveis, apresentam alguns graves problemas na sua utilização. O primeiro deles ocorre devido a sua própria natureza não renovável, pois, apesar da descoberta de novos poços se a população continuar a crescer e a utilização dessa fonte ainda for a matriz principal de energia, a oferta do petróleo pode não acompanhar a demanda de energia projetada (SILVA et al., 2010; TSOSKOUNOGLOU et al., 2008). Outro problema, e não menos importante está relacionado ao aumento da poluição do ar atmosférico devido aos gases liberados na queima dos combustíveis fósseis, pois sabe-se que a queima de combustíveis fósseis é responsável pelo alto índice de emissão de gases de efeito estufa (cerca de 80% das emissões são de dióxido de carbono lançado na atmosfera por ano) e mesmo assim, cerca de 85% da energia consumida atualmente provém de fontes não renováveis, como petróleo, gás e carvão (SIEBEN et al., 2013). Outro ponto com relação aos combustíveis fósseis é a sua própria extração, pois a perfuração de poços e a extração do mesmo podem causar problemas ambientais a nível local ou global (BARBIR, 2009).

Diante disso, é clara a necessidade de se estudar novas fontes de energia que possam extinguir ou minimizar esses problemas, bem como novos dispositivos que armazenem a energia de maneira efetiva. Outro grande incentivo para o desenvolvimento e estudo de novos dispositivos de armazenamento de energia é a crescente utilização de equipamentos eletrônicos portáteis como celulares, notebooks, e outros, bem como a efetivação da implantação de veículos elétricos, os quais necessitam de energia elétrica para o seu funcionamento.

A energia elétrica se apresenta como um dos tipos de energia mais conveniente e versátil e por isso ela se tornou um recurso estratégico e indispensável para o desenvolvimento socioeconômico de regiões. Esse tipo de energia pode ser produzido de diversas maneiras a exemplo de usinas hidroelétricas, termoelétrica, nucleares, a partir da energia solar e das usinas eólicas.

A maneira a se realizar o armazenamento da energia elétrica é tão importante quanto o modo de se obtê-la, e isso pode ocorrer a partir de dispositivos que funcionam de maneira fundamentalmente diferente:

i) indiretamente, a exemplo de baterias, como energia química potencialmente disponível, onde os reagentes eletroquimicamente ativos são reduzidos e oxidados, liberando cargas que podem realizar trabalho elétrico quando fluem entre dois eletrodos com uma diferença de potencial. Neste tipo de armazenamento de energia ocorrem transformações químicas nos materiais do ânodo e do cátodo acompanhadas frequentemente de mudanças de fase, acarretando usualmente, na irreversibilidade da transformação dos reagentes químicos nos eletrodos. Sendo assim, o ciclo de vida de uma bateria é restrito, com exceção das baterias recarregáveis (CONWAY et al., 1997; LAVALL, 2008).

ii) diretamente, a exemplo dos capacitores de placas, de forma eletrostática em que cargas elétricas negativas e positivas carregam e descarregam as placas de um capacitor convencional, esse processo é conhecido como armazenamento de energia não-faradaico. Neste tipo de armazenamento de energia não há nenhuma mudança química envolvida. Sendo assim, os capacitores são quase que ilimitadamente cicláveis, porém, armazenam uma quantidade pequena de energia se comparados com as baterias, da ordem de mF ou pF, por causa dos limites geométricos destes dispositivos (CONWAY et al., 1997; LAVALL, 2008).

Diante das limitações dos dispositivos de armazenagem de energia elétrica, que eram encontrados até então, e do crescente aumento da utilização de dispositivos eletrônicos que necessitam de fontes de energias otimizadas para gerar altas potência específica e densidade de energia e, além disso, que têm suas dimensões estruturais cada vez menores, a busca de novos dispositivos de armazenamento de energias tornou-se cada vez mais necessária (apud LAVALL, 2008; EMMENEGGER et al., 2003).

Assim, foram desenvolvidos dispositivos chamados de capacitores eletroquímicos. Esses apresentam vantagens em relação às baterias e aos capacitores de placas, como alto ciclo de vida e alto valor de capacitância.

Os capacitores eletroquímicos podem ser constituídos de diversos materiais como materiais carbonáceos, óxidos de metais de transição e polímeros condutores.

Neste trabalho, os eletrodos utilizados como capacitores eletroquímicos foram constituídos por óxidos metálicos mistos a base de óxido de rutênio,  $\text{RuO}_2$ , e óxido de Tungstênio,  $\text{WO}_3$ , os quais juntos aliam características interessantes como um alto valor de capacitância específica e um relativo baixo custo, respectivamente.

Vários experimentos utilizando técnicas eletroquímicas foram produzidos para sintetizar e caracterizar estes capacitores e as condições de síntese foram estudadas a fim de identificar a influência das variáveis de síntese nas propriedades dos óxidos sintetizados. Essas condições foram: a temperatura, a proporção dos metais na solução, a velocidade de varredura e o número de ciclos.

Com o auxílio de uma ferramenta estatística chamada planejamento fatorial, algumas das variáveis a serem aplicadas em cada método eletroquímico foram subdivididas em dois níveis e um conjunto de variáveis em níveis diferentes foi aplicado a cada experimento. As respostas de capacitância específicas foram estudadas com o objetivo de obter as condições ótimas para a eletrossíntese dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio. A partir dessa condição, foi estudada a influência da proporção dos metais presentes na solução sobre a capacitância do material de eletrodo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem o objetivo de investigar as influências das variáveis eletroquímicas de preparação de óxidos de rutênio e óxidos mistos de rutênio e tungstênio nas propriedades pseudocapacitivas desses materiais. Além disso, o trabalho pretende nos levar a compreender de qual forma se dá o processo de nucleação e crescimento dos eletrodepósitos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 Realizar a eletrodeposição do  $\text{RuO}_2$  e  $\text{WO}_3$  utilizando a técnica eletroquímica de voltametria cíclica em diferentes condições a partir de um planejamento experimental;
- 2 Realizar as caracterizações eletroquímicas, estruturais e morfológicas dos óxidos sintetizados;
- 3 Calcular os valores de capacitância específica dos óxidos a partir dos dados de caracterização eletroquímica em fase aquosa;
- 4 Definir quais variáveis são significativas no processo de eletrossíntese do sistema óxido misto de rutênio e tungstênio através de um planejamento fatorial;
- 5 Obter filmes finos de óxidos mistos com valores elevados de capacitância específica;
- 6 Determinar as condições ótimas dentro da faixa estuda no planejamento fatorial para obter-se filmes finos de óxido de rutênio com altos valores de capacitância específica;
- 7 A partir das condições ótimas encontradas no planejamento fatorial, realizar a eletrodeposição de filmes de óxidos variando as proporções dos metais nas soluções de síntese;
- 8 Realizar as caracterizações eletroquímicas e morfológicas dos óxidos sintetizados em diferentes proporções;
- 9 Obter os valores de capacitância específica dos filmes dos óxidos sintetizados nas diferentes composições;



10 Investigar como ocorre o processo de nucleação e crescimento dos óxidos;

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Os principais dispositivos de armazenamento de energia elétrica são as baterias e os capacitores, como já comentados na introdução e, além deles, as células a combustível. Segundo Carvalho (2014) as baterias e células a combustível armazenam energia elétrica mediante a ocorrência de reações químicas, nos capacitores o armazenamento de energia é realizado fisicamente, ou seja, as cargas são geradas através da polarização do dispositivo mediante a aplicação de um campo elétrico externo e a energia é liberada pela despolarização do dispositivo fornecendo corrente elétrica ao circuito. Entretanto, esta concepção de capacitor foi ampliada com a descoberta dos capacitores eletroquímicos na década de 70 (CONWAY, 1999).

Esses dispositivos são caracterizados pelos valores de potência e energia específica que oferecem para o sistema. As células a combustíveis são dispositivos dentre os citados que apresenta maiores valores de energia específica (200 - 1000 Wh kg<sup>-1</sup>) e menores valores de potência específica (5 - 100 W kg<sup>-1</sup>). Já as baterias apresentam valores de energia específica entre 10 - 200 Wh kg<sup>-1</sup> e potência específica de 10 a 300 W kg<sup>-1</sup>, apresentando, portanto, uma faixa de valor de energia específica menor e potência específica maior se comparado com a célula a combustível. Os capacitores, por sua vez, apresentam uma faixa de valores de energia específica muito baixa (0,01 - 0,05 Wh kg<sup>-1</sup>), porém apresentam valores intermediários de potência específica (10<sup>4</sup> - 10<sup>7</sup> W kg<sup>-1</sup>) (CARVALHO, 2014). Carvalho, (2014) apresenta em seu trabalho que o motivo para a grande diferença entre as faixas de valores de potência específica entre os dispositivos se deve ao fato de as baterias e células a combustível dependerem de reações químicas para o fornecimento de elétrons para os condutores eletrônicos, fazendo com o que a cinética de transferência de carga limite a máxima potência específica desses dispositivos, enquanto que no caso dos capacitores convencionais, estes não necessitam de reações.

Basicamente, os capacitores são dispositivos capazes de armazenar energia elétrica. Eles são utilizados na maioria dos equipamentos eletrônicos, além disso,

são usados em instalações elétricas, como no fator de correção de potência e na partida de motores (PONZIO, 2006).

A principal característica de um capacitor é o seu valor de capacitância que pode ser calculado a partir da Equação 1.

$$C = \frac{Q}{\Delta E} \quad \text{Equação 1}$$

Em que, C é a capacitância em Faraday, Q é a carga em Coulomb e  $\Delta E$  é a variação de potencial em Volts. Para calcular a capacitância específica basta dividir a Equação 1 pela massa do material capacitivo,  $Fg^{-1}$ .

Nos capacitores de placas paralelas o valor de capacitância é proporcional à área do eletrodo, pois quanto maior for a área da placa, maior será a quantidade de cargas armazenadas na mesma, neste caso a capacitância é definida em termos de capacitância por unidade de área,  $Fcm^{-2}$ .

Os capacitores podem ser classificados como, capacitores eletrostáticos, capacitores eletrolíticos e capacitores eletroquímicos.

Os capacitores eletrostáticos são, basicamente, dois eletrodos de metal, placas paralelas, separados por um material dielétrico que a depender do material, pode modificar a capacitância e a voltagem máxima de operação do capacitor. Os capacitores eletrolíticos se diferem dos eletrostáticos por haver um sal de condução eletrolítico em contato direto com os eletrodos de metal. Os capacitores eletroquímicos também utilizam eletrólito, porém obtêm-se maiores valores de capacitância específica com eles devido à grande área superficial por conta da porosidade dos eletrodos utilizados (SHARMA e BHATTI, 2010).

Dentre esses tipos de capacitores, os eletroquímicos apresentam características interessantes quanto aos valores de capacitância, energia e potência específicas.

Para entender a importância desse tipo de capacitor e o quão recente são os estudos desse dispositivo, apresenta-se abaixo um resumo dos primeiros trabalhos sobre os mesmos.

Em meados do século XVIII, quando foram revelados os fenômenos associados à eletricidade estática, descobriu-se que cargas elétricas poderiam ser armazenadas nas placas de um condensador, atualmente chamado de capacitor (CONWAY et al., 1997). Em 1745 foi proposto que seria possível armazenar

quantidades de energia relativamente grandes, comparáveis com a densidade de energia armazenada em uma bateria, nas placas de dispositivos relativamente pequenos chamados de capacitores (CONWAY et al., 1997).

A primeira patente para um capacitor eletroquímico utilizando materiais porosos é datada de 1957, por Becker, pela General Electric Company, porém naquela época não se sabia o que levava o dispositivo a armazenar energia. Em 1983 Hermann von Helmholtz conceituou capacitância de dupla camada elétrica e então entendeu-se que nesse dispositivo o armazenamento de energia se dá devido à adsorção de íons do eletrólito na superfície de materiais eletrizados, ou seja há o armazenamento de carga que é realizado na interface da dupla camada nos materiais carbonáceos (CONWAY, 1999; apud SHARMA e BHATTI, 2010).

Mais tarde os dispositivos de armazenamento de carga pelo carregamento da dupla camada também foi utilizado por The Sohio Corporation em Cleveland, Ohio, porém com solventes não aquosos, o que aumentava a faixa de potencial que poderia ser utilizada no armazenamento de carga por conta do maior valor de potencial de decomposição dos solventes utilizados em relação ao potencial de decomposição da água (CONWAY, 1999)

Em 1975, Conway, utilizou um princípio diferente do referido até agora para gerar o armazenamento de cargas, em que os mesmos se davam devido ao carregamento da dupla camada somadas às reações de oxirredução de óxidos metálicos, primeiramente foi estudado o  $\text{RuO}_2$ , e a partir daí o termo pseudocapacitância foi inserido (CONWAY, 1999).

Os capacitores eletroquímicos, CEs, se encontram, numa escala de potência específica e energia específica, entre as baterias e capacitores convencionais, conforme ilustrado pela Figura 1. Portanto, o desempenho dos CEs pode ser melhor do que o das baterias em termos de potência específica e do que o desempenho de capacitores convencionais em termos energia específica. Outra vantagem dos capacitores eletroquímicos frente às baterias, especificamente no caso dos CEs de dupla camada, é um maior ciclo de vida já que no primeiro quase que não há reações de transferências de carga, (CHEN et al. 2006, KOTZ e CARLEN, 2000). Além disso, em relação a um capacitor convencional de placas, os capacitores eletroquímicos podem ser empregados mais facilmente em dispositivos eletrônicos

que estão cada vez mais compactos. Todas essas características e vantagens justificam o crescente interesse de trabalhos que envolvem os CEs.

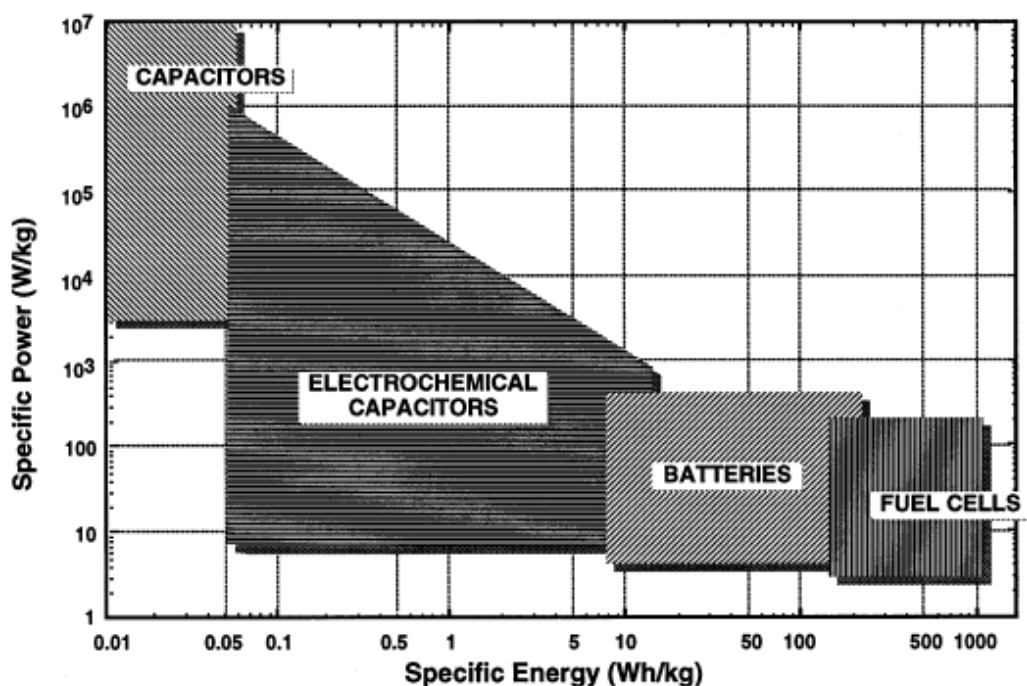


Figura 1: Gráfico de Ragone para vários dispositivos de armazenamento de energia e de conversão. Retirado da ref. (KOTZ e CARLEN, 2000)

Os capacitores eletroquímicos basicamente armazenam energia a partir do carregamento da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito, onde se pode ser acumulado cargas positivas ou negativas presentes no eletrólito a depender da polarização do eletrodo (KOTZ e CARLEN, 2000).

Na formação da dupla camada elétrica, DC, na interface entre o eletrodo e o eletrólito a superfície polarizada do eletrodo atrai os íons solvatados de cargas diferentes. Os íons solvatados do eletrólito ficam a uma distância,  $d$ , do eletrodo, formando assim a dupla camada. A espessura da dupla camada depende do tamanho e da concentração dos íons presentes na solução eletrolítica.

### 3.1.1 Classificação dos capacitores eletroquímicos

Os capacitores eletroquímicos podem ser classificados pelo material do eletrodo, pela simetria das placas, dentre outros, aqui neste trabalho os capacitores eletroquímicos serão classificados pelo mecanismo de armazenamento de carga.

Sendo assim os capacitores eletroquímicos são classificados como capacitores eletroquímicos de dupla camada (CEDC) e pseudocapacitores.

Entender a forma pela qual esses tipos de capacitores eletroquímicos armazenam energia é muito importante para entender os resultados deste trabalho.

#### 3.1.1.1 Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada

Os CEDCs envolvem o armazenamento de energia que se baseia na separação de cargas na interface polarizada entre um eletrodo e um eletrólito (CONWAY, 1999), ou seja, a carga é armazenada diretamente devido ao carregamento da dupla camada elétrica, esse tipo de mecanismo é chamado de efeito capacitivo verdadeiro, pois não há transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito (DANAEE et al., 2009, ZHANG et al., 2009).

Existem vários modelos para explicar a dupla camada elétrica, mas basicamente ela é definida como o conjunto de carga entre o eletrodo e a solução adjacente que ocorre quando aplica-se um potencial na superfície do eletrodo. Neste fenômeno as camadas de solução imediatamente próxima ao eletrodo adquirem cargas opostas ao potencial que foi aplicado, sendo assim a solução próxima ao eletrodo se divide em duas partes, a camada interna compacta e a camada difusa. A Figura 2 ilustra como ocorre a formação dupla camada elétrica (SKOOG et. al. 2006b).

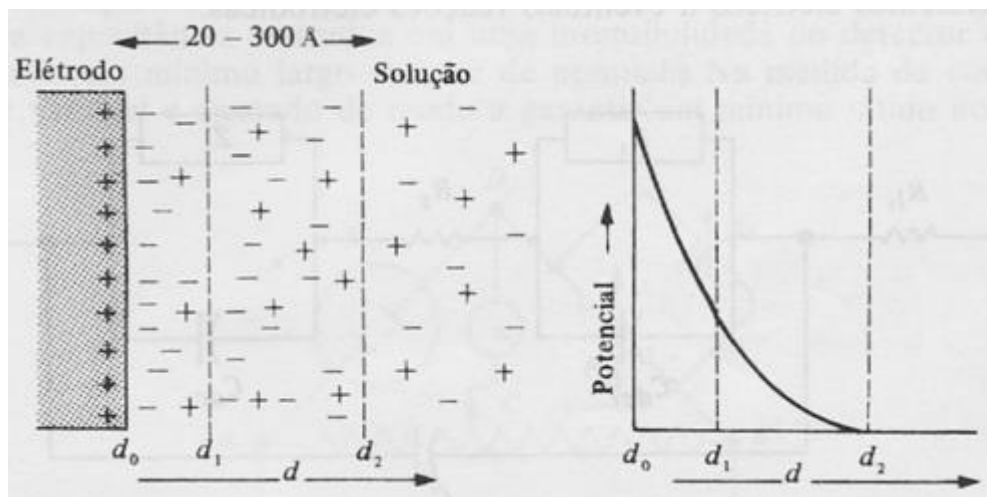


Figura 2: Dupla camada elétrica formada na superfície do eletrodo como resultado de um potencial aplicado.  $d_0$  a  $d_1$  camada interna compacta,  $d_1$  a  $d_2$  camada difusa. Retirado da ref. SKOOG et. al. 2006b.

Os capacitores eletroquímicos são tratados idealmente como pequenos capacitores de placas paralelas porque o modo como a capacitância é gerada em um CEDC é análogo ao modo como a capacitância é obtida em um capacitor de placas paralelas (ZHANG et al., 2009), pois o mecanismo de carregamento da dupla camada elétrica e das placas paralelas são equivalentes.

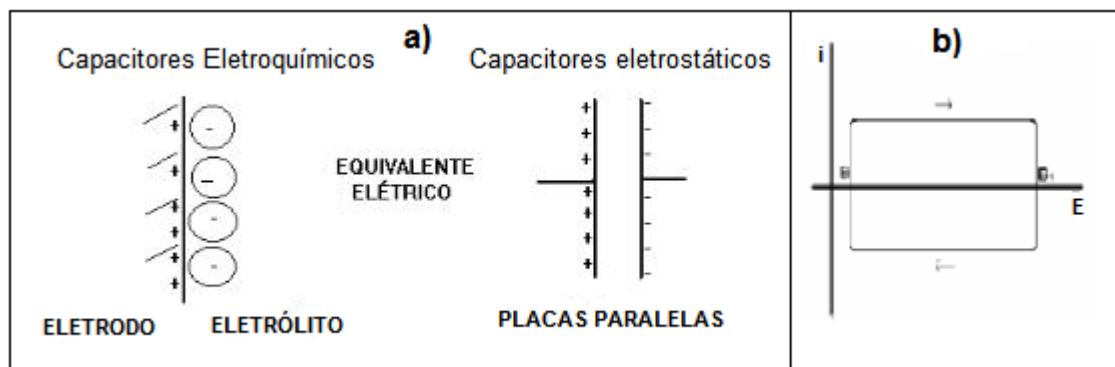


Figura 3: a) Esquemas simplificados da dupla camada elétrica carregada de um capacitor eletroquímico e das placas paralelas carregadas de um capacitor eletrostático. b) Comportamento voltamétrico de um capacitor eletroquímico ideal de dupla camada

A Figura 3 ilustra os mecanismos de armazenamento de carga nos capacitores eletroquímicos e nos capacitores de placas paralelas, respectivamente, em a) podemos observar que nos dois casos há uma separação de cargas que origina a capacitância, no primeiro caso a separação de carga ocorre na interface eletrodo-solução, no segundo caso, nas placas paralelas. Em b) observa-se o comportamento voltamétrico de um capacitor eletroquímico ideal, em que a corrente

gerada não varia com a variação do potencial formando, com isso, um voltamograma com o formato retangular ideal no qual a área do retângulo é proporcional à quantidade de carga armazenada que, por sua vez, é proporcional à área da superfície do eletrodo.

As características superficiais dos eletrodos são de grande influência na capacitância de um CEDC, pois o armazenamento de carga na dupla camada é um fenômeno de superfície (SHARMA e BHATTI, 2010). Materiais carbonáceos, que têm uma elevada área superficial, baixa resistência eletrônica e estabilidade sobre uma grande faixa de potencial, são geralmente empregados para compor esse tipo de capacitor, pois o armazenamento de cargas elétricas na região de dupla camada é diretamente proporcional à área de superfície de um eletrodo (HU e CHANG, 2006). Além da área superficial do eletrodo, deve-se levar em conta outros fatores para a escolha de um material para CEDC, como por exemplo, que toda área possua contato elétrico com o coletor de corrente e que o material de eletrodo possua porosidade de tamanho acessível para a permeação do eletrólito (CARVALHO, 2014).

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada apresentam uma maior energia específica se comparados aos capacitores de placas paralelas devido também à utilização de um líquido eletrolítico no lugar de um sólido dielétrico, fazendo com que os poros da superfície dos eletrodos sejam facilmente acessados e levando também a um aumento da área eletroativa. Porém, mesmo com contato direto entre o eletrodo e o eletrólito é necessário ressaltar que, em geral, não ocorrem processos de transferência de elétrons de uma espécie para outra, causando um aumento da potência específica em relação às baterias porque a cinética lenta de transferência de elétrons não limita a potência máxima do sistema nesse dispositivo (CARVALHO, 2014).

Esse tipo de capacitor eletroquímico é amplamente utilizado por possuir diversas vantagens, tais como o baixo custo do material base que é o carbono por ser muito abundante e já possuir tecnologias estabelecidas para a produção dos mesmos (KORTZ e CARLEN, 2000).



### 3.1.1.2 *Pseudocapacitores*

Os pseudocapacitores possuem mecanismos de armazenamento de energia que incluem tanto a separação de cargas nas interfaces entre um eletrodo e um eletrólito (capacitância de dupla camada), como reações faradáicas rápidas (processos redox) que ocorrem na superfície do eletrodo ou perto dela quando se atinge o potencial adequado (KOTZ e CARLEN, 2000).

Os processos faradáicos que ocorrem nos pseudocapacitores são similares ao que ocorrem nas baterias fazendo com o que a energia específica gerada nesse tipo de dispositivo seja maior do que nos capacitores de dupla camada elétrica, mas menores do que nas baterias. A potência específica, por sua vez, é menor porque há a transferência de carga que limita a potência máxima (CARVALHO, 2014).

Como visto, a pseudocapacitância é originada a partir da capacitância de dupla camada acrescida da capacitância resultante de transferência eletrônica, sendo assim o material para este eletrodo mais adequado deve ter um grande valor de área superficial e possuir vários estados de oxidação para que ocorram mais reações de transferência de elétrons e com isso aumentar o valor de capacitância. Além disso, esse material deve ter boa reversibilidade eletroquímica de modo que os capacitores originados por esses eletrodos possam ser ciclados várias vezes. Os materiais constantemente usados para compor os eletrodos dos pseudocapacitores são os óxidos de metais de transição, polímeros condutores e materiais compósitos (CHEN et al. 2014).

Neste trabalho foram sintetizados eletrodos de óxidos de metais de transição. Sendo assim, discutiremos resumidamente sobre esses óxidos.

### 3.1.1.3 *Óxido de metais de transição*

Os óxidos de metais de transição possuem características interessantes para materiais pseudocapacitores. Primeiramente a grande área superficial que contribui para aumentar a capacitância proveniente do carregamento da dupla camada elétrica e a possibilidade de várias mudanças do estado de oxidação dos metais ao

aplicar diferentes potenciais, contribuindo para a capacitância proveniente da transferência eletrônica.

O estudo dos materiais pseudocapacitivos com base em óxidos metálicos justifica-se por suas vantagens e ampla aplicação. Uma dessas vantagens são os elevados valores de capacitância específica que apresentam-se maiores do que os valores de outros materiais utilizados para a mesma aplicação. Essa diferença de valores pode ser observada na Figura 4, na qual Naoi e Simon apresentam um gráfico que mostra os valores de capacitância específica de cada material utilizado como capacitor eletroquímico nos trabalhos analisados em seu artigo de revisão.

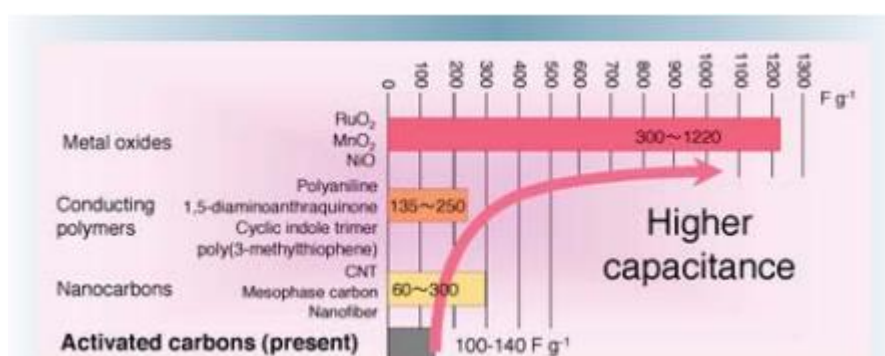


Figura 4: Valores de capacitância específica relacionados aos materiais de eletrodo. Retirado de Naoi e Simon (2008)

Dentre os óxidos metálicos utilizados para serem aplicados em pseudocapacitores o óxido de rutênio tem se apresentado como o mais promissor por conta das diversas vantagens já citadas anteriormente. A Figura 5, também retirada do trabalho de revisão de Naoi e Simon (2008), mostra que os valores de capacitância específica do óxido de rutênio são muito maiores do que os valores de outros óxidos de metais de transição. A capacitância específica teórica do óxido de rutênio é bem elevada, 1358 Fg<sup>-1</sup> (NAOI, SIMON, 2008).

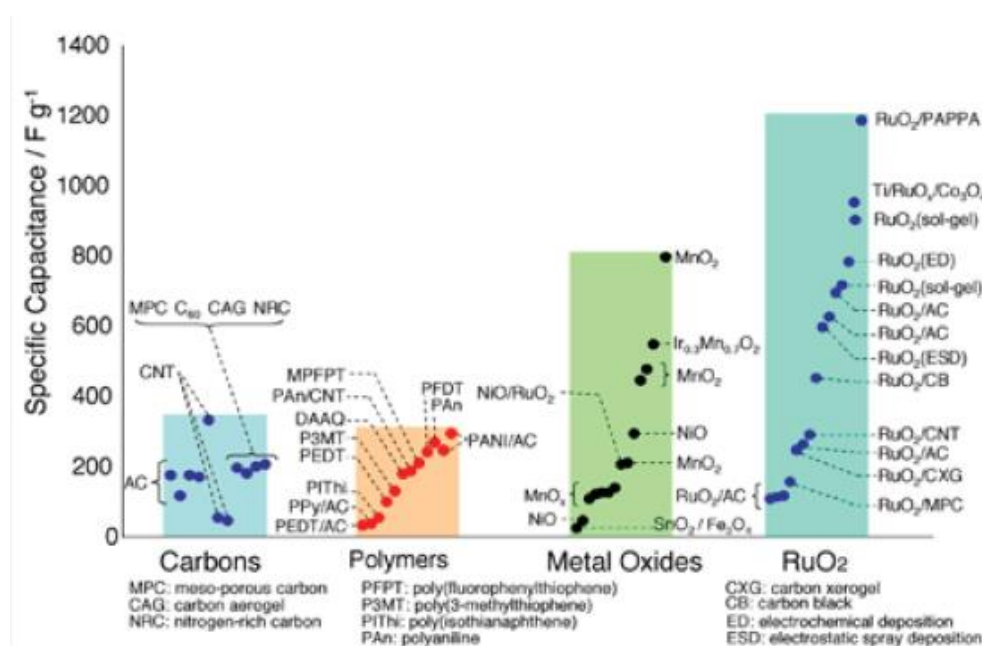


Figura 5: Valores de capacitância específica apresentados na literatura. Retirado de Naoi e Simon (2008)

Observa-se então que utilizar o óxido de rutênio é uma forma de obter matérias com elevados valores de capacitância específica. Mas a principal desvantagem de utilizar esse óxido é o alto custo. Diante disso procurou-se formas de obter matérias com altos valores de capacitância, mas que o custo não seja tão alto.

#### 3.1.1.4 Materiais pseudocapacitores a base de óxido de rutênio

O rutênio é um metal de transição localizado no grupo 8 no quinto período da tabela periódica e é encontrado na natureza com os outros elementos do grupo. O rutênio é pouco abundante na natureza e, por isso, possui um custo elevado. O nome rutênio surgiu em homenagem à Rússia, ruthenia (do latim Rússia) (SILVA e GUERRA, 2012). Silva e Guerra (2012) resumiram as propriedades desse metal de transição:

O rutênio, cuja configuração eletrônica é [Kr] 4d<sup>7</sup> 5s<sup>1</sup>, é um metal caro, duro, quebradiço, brilhante, resistente à corrosão, de densidade (12,45 g cm<sup>-3</sup>) e ponto de fusão elevados. Possui boa condutividade elétrica e excelentes propriedades catalíticas. Na tabela periódica, localiza-se no bloco d, grupo 8, quinto período.

O óxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ) por sua vez apresenta características interessantes como uma boa resistência metálica, estabilidade a temperaturas elevadas, propriedades avançadas de barreira à difusão e boa aderência a substratos como por exemplo substratos de Si e SiO e por isso vem sendo um atraente material de óxido de metal de transição para aplicações eletroquímicas, catalíticas e eletrônicas. O uso de  $\text{RuO}_2$  como um material de eletrodo em vez de metais apresenta uma série de vantagens por exemplo ameniza problemas de degradação relacionada à interface de propriedades supercondutoras e ferroelétricas de filmes finos e reduz a interdifusão de filmes e materiais de eletrodos durante o processamento do filme (ZHITOMIRSKY e GAL-OR, 1996). Segundo o autor métodos como sputtering, deposição de vapor químico organometálico e técnicas de solução química têm sido aplicados para a preparação de filmes de óxido de rutênio. Mas, nos últimos anos, a eletrodeposição tem sido muito utilizada para a preparação de vários óxidos metálicos devido a sua viabilidade (ZHITOMIRSKY e GAL-OR, 1996). Em 1996, Zhitomirsky e Gal-Or apresentaram um estudo no qual foi eletrodepositado óxido de rutênio em diferentes substratos, a partir de uma solução de cloreto de rutênio  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ , como resultado os autores apresentaram dois gráficos nos quais os valores de massa do depósito são apresentados em função do tempo de deposição e da densidade de corrente aplicada. A célula eletroquímica utilizada era formada do eletrodo de trabalho no centro (folhas de níquel, platina, titânio e silício), entre duas placas de platina como contra eletrodos. Observou-se que quanto maiores eram os tempos de deposição na faixa estudada (1 a 15 min) e a corrente aplicada ( $10$  a  $70 \text{ mAcm}^{-2}$ ) maiores eram as massas de depósito do óxido de rutênio obtidas. Porém esse aumento não ocorreu de forma linear, sendo inconsistente com a lei de Faraday. Os autores apresentaram como justificativa para a inconsistência o fato de que a solução utilizada tinha concentração muito baixa. Além disso, os autores afirmaram que o mecanismo de eletrodeposição não era bem entendido, porém seria provável que o cátion de rutênio da solução do cloreto de rutênio que apresenta número de oxidação 3 ou 4 reagisse com a base ( $\text{OH}^-$ ) gerada pela redução da água na superfície do substrato.

Posteriormente, Zhitomirsky (ZHITOMIRSKY, 1998) apresentou um trabalho no qual, óxidos mistos de rutênio e titânio foram eletrodepositados catodicamente sobre substratos de platina a partir de soluções de diferentes proporções dos metais, o

autor também apresentou seus resultados em termos de massa de depósito. A célula eletroquímica utilizada era formada do eletrodo de trabalho no centro, entre duas placas de platina como contra eletrodos. Foi estudado também a relação entre a taxa de deposição como pH da solução, teor de solvente, solubilidade do depósito, sua adesão ao substrato e outros fatores.

Hu e Chang (2000) depositaram óxido de rutênio e irídio em substrato de titânio utilizando a técnica de voltametria cíclica a partir de soluções contendo  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  KCl como eletrólitos suporte e composições variáveis de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matthey) e  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matthey). A célula eletroquímica utilizada para a eletrodeposição e caracterização dos óxidos era composta de três compartimentos sendo que o eletrodo de referência utilizado foi o Ag/ AgCl, o contra eletrodo foi um fio de platina e o eletrodo de trabalho o substrato de titânio. A voltametria cíclica se deu a uma janela de potencial de  $-0,2$  a  $1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , por 120 ciclos a uma temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Para a deposição do óxido a velocidade de varredura utilizada foi  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Nesse trabalho os autores obtiveram melhores respostas de valores de pseudocapacitância dos óxidos crescidos em solução de  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$  e  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{IrCl}_3$  ambos hidratados que foi de cerca de  $0,225 \text{ Fcm}^{-2}$  obtida por voltametria cíclica em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \text{ molL}^{-1}$  na menor velocidade de varredura.

Sieben e colaboradores (SIEBEN et. Al, 2003) realizaram a eletrodeposição de filmes de óxido de rutênio flexível sobre tecido de carbono ativado por diferentes técnicas incluindo cronoamperometria, cronopotenciometria e voltametria cíclica a partir de uma solução eletrolítica de  $\text{RuCl}_3$   $20 \text{ mmol.L}^{-1}$ , KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e HCl  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . O valor máximo de capacitância medido por voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  foi de  $180 \text{ Fg}^{-1}$ .

Wen e colaboradores (2004) investigaram o papel do eletrólito no comportamento pseudocapacitivo dos óxidos dos metais de transição rutênio e manganês, nesse trabalho os autores ressaltam que o óxido de manganês apresenta um bom comportamento pseudocapacitivo, porém não é estável em solução ácida, tendo, portanto que ser utilizada uma solução eletrolítica não ácida como eletrólito. As caracterizações eletroquímicas por voltametria cíclica foram realizadas em uma célula eletrolítica de três vias na qual foram utilizados os

eletrodos de Ag/AgCl (em KCl saturado) como referência, platina como contra eletrodo e RuO<sub>2</sub> e MnO<sub>2</sub> preparados por decomposição térmica e MnO<sub>2</sub> em tela impressa foram usados como eletrodo de trabalho. Para o RuO<sub>2</sub> os autores compararam a caracterização por voltametria cíclica utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KCl como eletrólitos. Os valores de pseudocapacitância foram maiores para os RuO<sub>2</sub> caracterizados utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito e decresceram em ambos os eletrólitos com o aumento do pH. Os autores também caracterizaram eletroquimicamente o MnO<sub>2</sub> utilizando diferentes concentrações de KCl como eletrólito e observaram que a pseudocapacitância desse óxido aumenta com o aumento da concentração do KCl. Os autores também estudaram a dependência do cátion do eletrólito e do solvente, nesse estudo eles modificaram os cátions da solução eletrolítica (K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>) e o solvente (prótico e aprótico). Eles perceberam que a capacitância do MnO<sub>2</sub> não se modifica ao modificar os cátions da solução eletrolítica e que o fator importante que influencia no valor de pseudocapacitância do óxido é a concentração desses íons. Nas caracterizações com solventes apróticos a pseudocapacitância diminui drasticamente apesar de aumentar a janela de potencial que pôde ser utilizada na voltametria cíclica.

Lokhande e colaboradores (2005) investigaram a eletrodeposição catódica de óxido de rutênio utilizando titânio como substrato e solução aquosa ácida de rutênio 0,04 molL<sup>-1</sup> com corrente catódica de 5 mA. Neste trabalho, os autores usaram diferentes tempos de deposição para a obtenção de diferentes espessuras de filmes. O estudo do comportamento pseudocapacitivo foi feito por voltametria cíclica em solução 0,5 molL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para os filmes com diferentes espessuras. Os valores de capacitância obtidos foram entre 0,62 e 1,92 Fcm<sup>-2</sup> quando a espessura do filme de RuO<sub>2</sub> foi aumentada de 0,0014 para 0,0059 gcm<sup>-2</sup> (LOKHANDE et al., 2005).

Wen e Zhou (2006) sintetizaram o óxido hidratado de rutênio sobre substrato de titânio pela técnica de voltametria cíclica em solução aquosa de cloreto de rutênio na janela de potencial de -100 a 1000 mV em solução de 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de RuCl<sub>3</sub>, 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de HCl e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de KCl numa célula eletroquímica de três eletrodos na qual foram utilizados os eletrodos de Ag/AgCl (em KCl saturado) como referência, platina como contra eletrodo e o substrato de titânio como eletrodo de trabalho. As respostas foram estudadas por voltametria cíclica e o comportamento de carregamento e descarregamento examinados por cronopotenciometria em 1,0

molL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A velocidade de varredura utilizada na voltametria cíclica foi 50 mVs<sup>-1</sup> para crescimento eletroquímico. Os resultados mostraram que este óxido possuía a capacitância específica de 105 Fg<sup>-1</sup> examinado por medidas de carga e descarga a um potencial entre 0 e 1000 mV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> a uma densidade de corrente de 200 μAcm<sup>-2</sup> (WEN e ZHOW, 2006).

Jow e colaboradores (2007) sintetizaram óxido de rutênio por deposição catódica, anódica e por voltametria cíclica a partir de soluções aquosas RuCl<sub>3</sub> em eletrodos de discos fixos e rotativos (RDE). Os resultados mostraram que o crescimento de óxidos de rutênio via voltametria cíclica é atribuído à oxidação anódica de íons de rutênio no eletrólito. Na deposição catódica, apenas em potenciais mais negativo do que -0,30 V (vs. eletrodo de calomelano saturado, ECS) permitiram a eletrodeposição, região onde há a evolução de H<sub>2</sub> nos eletrodos. Na deposição anódica, o óxido de rutênio pode ser obtido de forma eficaz na faixa de potencial de 0,9 a 1,1 V versus ECS, porém, segundo os autores, existe uma dependência do valor de pH do eletrólito (JOW et al., 2007).

Zheng, Ding e Zhang (2008) sintetizaram óxido de rutênio eletroquimicamente por deposição catódica em substrato de titânio e utilizaram um eletrodo de platina como contra eletrodo. A solução eletrolítica para a síntese dos filmes finos de óxido de rutênio foi 5 mmol.L<sup>-1</sup> RuCl<sub>3</sub>. nH<sub>2</sub>O + 0,01 mol.L<sup>-1</sup> HCl + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> KCl e o crescimento se deu em temperatura ambiente. Os filmes foram caracterizados morfológicamente por imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e eletroquimicamente por voltametria cíclica, medidas de carga e descarga e por impedância eletroquímica. O maior valor de pseudocapacitância obtido correspondeu a 786 F.g<sup>-1</sup> quando examinada por voltametria cíclica em 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a uma velocidade de varredura de 2 mVs<sup>-2</sup>.

Ponrouch e colaboradores (2013) sintetizaram nanotubos de Pt@RuO<sub>2</sub> por eletrodeposição de platina em nanotubos de Ti por deposição potenciostática num potencial de -0,45 V vs ECS e sobre a platina eletrodepositada foi sintetizado o óxido de rutênio por voltametria cíclica a uma janela de potencial de -0,25 a 1,1 V vs ECS em 400 ciclos a uma velocidade de varredura de 25 mVs<sup>-1</sup>. O eletrodo de platina foi utilizado como contra eletrodo. Os eletrodos compósitos apresentaram uma capacitância máxima de 1585 Fg<sup>-1</sup> a velocidades de varreduras baixas em solução eletrolítica de ácido sulfúrico.

Sieben, Morallón e Cazorla-Amorós (2013) sintetizaram óxido de rutênio em carbono por diferentes técnicas eletroquímicas como cronopotenciometria, cronoamperometria e voltametria cíclica, a solução eletrolítica utilizada foi de 20 mmolL<sup>-1</sup> de cloreto de rutênio, 0,1 molL<sup>-1</sup> KCl e 0,01 molL<sup>-1</sup> HCl. As deposições se deram em célula eletrolítica de três eletrodos na qual um eletrodo reversível de hidrogênio em mesma solução foi utilizado como referência e uma espiral de platina como contra-eletrodo. A capacitância máxima obtida foi de 191 Fg<sup>-1</sup> quando examinadas por voltametria cíclica a 10 mVs<sup>-1</sup>.

Li e colaboradores (2014) prepararam óxidos mistos de polipirrol sobre óxido de rutênio. Nesse trabalho foram sintetizados óxidos com capacitâncias de 657, 553, 471 e 396 Fg<sup>-1</sup> cujos tempos de deposição de 10, 20, 25 e 30 minutos respectivamente, estudados pelo método de voltametria cíclica e com o comportamento cíclico estável. Além disso, a microestrutura e a morfologia do eletrodo também foram estudadas utilizando espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

### 3.1.1.5 *Materiais pseudocapacitores a base de óxido de tungstênio*

O tungstênio, assim como o rutênio, também é um metal de transição, ele está localizado no grupo 6 e no sexto período da Tabela Periódica. Seu número atômico é 74 e sua massa molar é 183,84 gmol<sup>-1</sup>. Mas, diferente do rutênio, o tungstênio é o 18º elemento mais abundante na natureza e por isso possui um custo mais acessível. Ele é encontrado na natureza principalmente na forma de tungstatos: volframita, scheelita, ferberita (FeWO<sub>4</sub>) e hubnerita (MnWO<sub>4</sub>). Esse metal possui coloração cinza-aço e seu ponto de fusão é o mais alto entre todos os metais, comparando com os outros elementos da tabela periódica, o ponto de fusão do tungstênio só é menor do que o do carbono. O tungstênio possui estados de oxidação variando de +2 a +6, sendo o mais estável e comum o +6 (PAULINO, AFONSO, 2013).

O WO<sub>3</sub> além de ser utilizado para aplicação de capacitores eletroquímicos, é utilizado em materiais eletrocromáticos, sensores, material fotocatalítico entre outros. Filmes finos desse óxido podem ser sintetizados por diferentes formas a exemplo de sputtering, evaporação, sol-gel e eletrodeposição (HSU et al. 2007).



Qiu e colaboradores (2016) afirmaram que o óxido de tungstênio possui alta capacitância teórica, baixo custo, boa estabilidade eletroquímica, boa condutividade e não agride o meio ambiente. Dentre vários óxidos de metais de transição e por apresentar estas características este óxido foi escolhido para ser estudado como material pseudocapacitivo complementar neste trabalho. Nanoflores de  $\text{WO}_3$  (NFL- $\text{WO}_3$ ) foram eletrodepositadas por (QIU et al., 2016) em substratos de titânio em uma célula eletroquímica de dois eletrodos na qual o eletrodo de platina foi utilizado como contra eletrodo, foi aplicado um potencial constante de  $-2,5 \text{ V}$  e tempo de deposição entre 1 e 8 minutos. A capacitância específica obtida foi de  $658 \text{ mF.cm}^{-2}$  e a capacitância específica gravimétrica foi de  $196 \text{ Fg}^{-1}$  a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Os filmes de óxido de tungstênio se mantiveram estáveis depois de 5000 ciclos.

Wang e colaboradores (2018) sintetizaram óxido de tungstênio para aplicação em sensores de acetona, esses filmes foram preparados por eletrodeposição em uma célula de três vias na qual uma placa de platina e um eletrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  foram utilizados como contraeletrodos e eletrodo de referência respectivamente e como substrato foi utilizado nitreto de gálio. O potencial aplicado foi de  $-1,0 \text{ V}$  por 350 s. Os autores conseguiram produzir um sensor de gás a base de  $\text{WO}_3$  com alta sensibilidade, resposta tempo de recuperação rápido, e boa seletividade ao vapor de acetona em temperatura ambiente.

Ng e colaboradores (2018) sintetizaram um fotoeletrodo de heterojunção de duas camadas  $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  para reações fotoeletroquímicas. O  $\text{WO}_3$  foi depositado em um substrato de vidro condutor FTO via eletrodeposição que foi realizada por uma única etapa de deposição catódica direta na qual o potencial aplicado foi  $-0,6 \text{ V}$  vs. SCE, por 30 min. Em seguida depositou-se uma camada ultrafina de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  usando o método de deposição química por banho. A presença da camada de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  melhorou a absorção de luz em direção à região da luz visível (desvio para o vermelho e resultou em maior desempenho fotocatalítico (melhoria de duas vezes) em comparação com o  $\text{WO}_3$  puro.

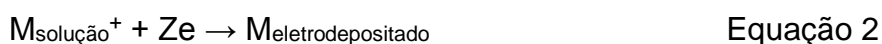
## 3.2 ELETRODEPOSIÇÃO E NUCLEAÇÃO

Os capacitores eletroquímicos estudados neste trabalho foram sintetizados e caracterizados eletroquimicamente, sendo assim as técnicas eletroquímicas são ferramentas fundamentais para a realização do mesmo.

As técnicas eletroquímicas são utilizadas em sistemas químicos para diversas finalidades. Elas podem ser aplicadas como ferramentas no estudo dos sistemas químicos como alternativas para os métodos espectroscópicos como, por exemplo, i) para obter dados termodinâmicos sobre uma reação, ii) gerar um intermediário instável, como um íon radical e estudar a sua taxa de decaimento iii) fazer análises eletroanalíticas para determinação de pequenas quantidades de íons metálicos ou espécies orgânicas. Elas podem ser aplicadas também em investigações em que as propriedades eletroquímicas dos sistemas são de interesse primário como para a eletrossíntese de algum produto (BARD e FAULKNER, 2001).

### 3.2.1 Eletrodeposição

A deposição eletroquímica é um processo no qual um íon metálico recebe um elétron e o metal reduzido se deposita na superfície do substrato como observado na equação abaixo (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006).



este fenômeno pode ocorrer por dois processos diferentes, quando há necessidade de fornecimento de energia externa para que a reação aconteça chamado de eletrodeposição e quando há um agente redutor na solução que é fonte de elétron, ocorrendo a deposição electroless ou autocatalítica sem necessidade de aplicação de corrente ou potencial por uma fonte externa (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006). Quatro aspectos fundamentais devem ser analisados quando se estuda a deposição eletroquímica (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006).

- a interface solução/substrato como o local em que ocorre o processo de deposição;
- a cinética e o mecanismo do processo de deposição;
- o processo de nucleação e crescimento na superfície do substrato;
- a estrutura e propriedades do depósito.

A eletrodeposição ou galvanoplastia pode ser definida como um método que transforma uma solução inicial em um material especial sobre substratos sólidos condutores ou semicondutores (HE, 2012). Por ser simples, relativamente barata e eficiente esse método é bastante comum no crescimento de sólidos que geralmente ocorre a partir de soluções aquosas, mas pode também ocorrer a partir de soluções não aquosas (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006; HE, 2012).

Os primeiros estudos sobre eletrodeposição surgiram no início do século XIX usando células galvânicas como fonte de energia. Sendo assim, a eletrodeposição de metais e seus óxidos são alguns dos temas mais antigos da eletroquímica, porém ela ainda vem sendo muito estudada atualmente, pois a eletrodeposição de filmes finos e camadas mais espessas em substratos sólidos são procedimentos comuns para preparação de pseudocapacitores, materiais eletrocatalíticos e dispositivos de células eletroquímicas e/ou a combustível (GARCIA, LINS, MATENCIO, 2013; FUCKNER, 2000). Dentre as inúmeras aplicações para os filmes sintetizados por eletrodeposição destacam-se a proteção contra corrosão, endurecimento de superfície e preparação de filtros ópticos e dispositivos eletrônicos (FUCKNER, 2000).

A ampla utilização da eletrodeposição para síntese de materiais é explicada por suas vantagens as quais podem ser destacadas: fornecer graus de liberdade para a preparação de materiais ou nanoestruturas que não podem ser facilmente acessados por outros métodos de deposição a exemplo de deposição à vapor; Controlar a morfologia, orientação e quiralidade dos materiais podem ser obtidos a partir da utilização de aditivos de solução, pH ou controlando-se o potencial aplicado ou a densidade de corrente na superfície do eletrodo, isso é, as características dos materiais sintetizados podem ser modificadas facilmente quando se modifica a composição da solução de origem e os parâmetros de eletrodeposição como corrente ou potencial aplicados, tempo de deposição e técnica utilizada; controlar precisamente o potencial de equilíbrio; controlar a estequiometria dos compostos depositados através do potencial aplicado ou densidade de corrente; controle da taxa de deposição através da densidade de corrente aplicada (HE, 2012).

O processo de eletrodeposição podem ser complexos e envolver mecanismos com várias etapas. A etapa limitante da velocidade da reação corresponde à etapa

mais lenta dentre esse conjunto de etapas. As reações mais simples geralmente envolvem apenas duas etapas que são o transporte de massa da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo e a transferência do elétron do eletrodo para a espécie eletroativa ou dessas espécies para o eletrodo (apud FERREIRA, 2012).

Nos processos de transferência de carga os elétrons são transferidos entre o eletrodo de trabalho e as espécies eletroativas na interface eletrodo/solução. Se o processo ocorrer na superfície de um ânodo, os elétrons são transferidos das espécies eletroativas para o eletrodo. No caso da reação ocorrer na superfície de um cátodo, os elétrons são transferidos do eletrodo de trabalho para as espécies eletroativas presente na interface eletrodo/solução. Nessa etapa a relação entre a corrente e o sobrepotencial para a eletrodeposição é dada pela equação 2:

$$i = -FkCexp\frac{\alpha F\eta}{RT} \quad \text{Equação 3}$$

Onde F é a constante de Faraday, i é a densidade de corrente, k é uma constante, C é a concentração de íons metálicos em solução,  $\alpha$  corresponde a um coeficiente de simetria (próximo de 0,5),  $\eta$  corresponde a sobrepotencial, R é a constante ideal de gás e T temperatura absoluta, em Kelvin (BARD, FAULKNER, 2001; GARCIA, LINS, MATENCIO, 2013; HE, 2012).

É importante ressaltar que o processo de transferência de elétrons ocorre apenas para espécies eletroativas que se encontram na interface eletrodo/solução, ou seja, em espécies que estão na superfície do eletrodo ou muito próxima a ela. Diz-se que as espécies que não estão na superfície do eletrodos estão no “bulk” da solução, essas espécies são movimentadas para a interface do eletrodo por meio de difusão, migração ou convecção. Esses processos de movimentações de espécie na solução ocorrem de formas diferentes, na convecção a movimentação ocorre por fluxo de fluido devido ao transporte hidrodinâmico que é causado por forças externas como agitação ou pode ser causado também por um gradiente de densidade. Na difusão a movimentação ocorre devido a um gradiente de concentração e na migração a movimentação ocorre devido a um gradiente de potencial elétrico em espécies carregadas. Esses processos são chamados de processos de transferência de massa. Estes mantêm os processos eletroquímicos ocorrendo na superfície do eletrodo através do reabastecimento das espécies eletroativas na interface eletrodo/solução, uma vez que, as espécies vão sendo consumidas no

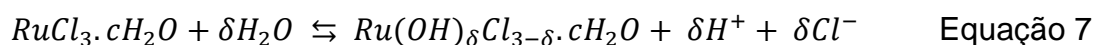
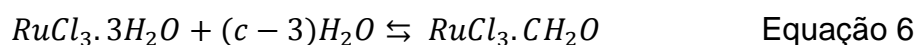
processo de transferência de elétrons (GARCIA, LINS, MATENCIO, 2013; HE, 2012).

Após o processo de transferência de elétrons entre eletrodo e espécies eletroativas da solução, ocorre a segunda etapa que correspondem a reações químicas que ocorrem na superfície dos eletrodos (HE, 2012).

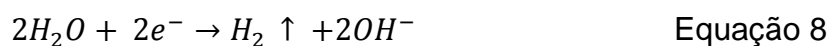
Na eletrodeposição metais a partir de íons metálicos  $Mn^+$  em meio aquoso ocorrem processos segundo as equações abaixo. Neles sempre é observada a redução do íon metálico, que recebe um elétron do eletrodo, e a reação de evolução do hidrogênio (HDR) representada pela Equação 3. Esta última resulta principalmente na redução da eficiência de carga da eletrodeposição (HE, 2012).



Liu e colaboradores (2015) mostraram em seu trabalho que o mecanismo de eletrodeposição do óxido de rutênio a partir de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  é diferente do mecanismo de galvanoplastia do metal podendo ocorrer as seguintes reações para a formação da espécie  $Ru(OH)$ :



assim como na galvanoplastia em solução aquosa, na eletrodeposição de óxidos metálicos também ocorre, na superfície do eletrodo, a reação de evolução de gás hidrogênio representada pela Equação 8



Segundo Liu e colaboradores (2015), apesar da Equação 8 indicar a formação de uma base, o pH inicial da eletrodeposição do óxido é diminuído por conta da adsorção inicial de cátions como  $H^{+}$  na superfície do eletrodo, o pH então vai aumentando a medida que esses cátions vão sendo consumidos e o ânion hidróxido vai sendo eletrogerado. Então a reação representada pela Equação 8 é acelerada e

movida para a direita fazendo com que a micela  $Ru(OH)_\delta Cl_{3-\delta} \cdot cH_2O$  seja constantemente gerada, essa micela quando adsorvida pelo substrato forma um filme sobre a sua superfície.

Ainda segundo esses autores, a espécie  $Ru(OH)_\delta Cl_{3-\delta} \cdot cH_2O$  necessita passar por um tratamento térmico para se transformar no  $RuO_2 \cdot nH_2O$  (LIU et al, 2015).

Zhitomirsky e Gal-Or (1997) indicam em seu trabalho que o mecanismo de eletrodeposição de óxido de rutênio é semelhante ao que ocorre no método químico úmido de preparação, mas no primeiro, no lugar da base utilizada na solução, utiliza a base eletrogerada no processo.

### 3.2.2 Nucleação

Partindo do pensamento que as superfícies dos substratos são perfeitas, Erdey-Gruz e Volmer, em 1930, formularam a primeira interpretação teórica do crescimento do cristal eletroquímico em termos de modelos atômicos em que superfícies perfeitas não têm locais para crescimento e a nucleação tem que ser o primeiro passo no processo de deposição. Depois houve uma mudança importante na interpretação teórica do processo de deposição, o que resultou em uma série de novos modelos quando Frank e Burton et al. perceberam que as superfícies cristalinas reais (substratos) têm imperfeições e uma variedade de sítios de crescimento (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006).

Como já foi dito na sessão anterior, para as situações mais simples de deposição são considerados apenas as etapas de transferência de massa do íon metálico para a superfície do eletrodo e transferência de carga eletrônica entre o íon na solução e o substrato. No caso em que a etapa de transferência de carga em uma reação de eletrodeposição é rápida, a taxa de crescimento de núcleos é determinada por uma das duas etapas: a etapa de incorporação de rede ou a difusão de íons até o núcleo ( difusão na solução) (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006).

No caso que a etapa de incorporação de rede é a mais lenta existem quatro modelos simples de núcleos que são: um cilindro bidimensional (2D), um hemisfério tridimensional (3D), um cone circular direito e (d) uma pirâmide de quatro lados truncada (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006).

A nucleação e crescimento de filmes no óxido pode se dá por formação de monocamadas ou multicamadas. Quando se trata da primeira há dois mecanismos para a monocamada seja formada em que ambos passam por um máximo de intensidade de corrente (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006).

1. Mecanismo de nucleação instantânea em que os núcleos se formam nos instantes iniciais, ocorrendo ao longo do tempo apenas o seu crescimento que ocorre de acordo com a equação abaixo.

$$i = \frac{2nF\pi hMN_0k^2}{\rho} t \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad \text{Equação 9}$$

2. Mecanismo de nucleação progressiva em que os núcleos surgem aleatoriamente na superfície e ao longo do tempo.

$$i = \frac{nF\pi hMAk^2}{\rho} t^2 \exp\left(-\frac{\pi M^2 Ak^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad \text{Equação 10}$$

Em que  $n$  é o número de elétrons,  $F$  é a constante de Faraday,  $k$  é a constante de velocidade de crescimento de núcleos (em  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $h$  é a altura do núcleo cilíndrico (a altura de uma monocamada),  $M$  é a massa molecular,  $\rho$  representa a densidade do depósito (massa/volume),  $t$  é o tempo,  $N_0$  é o número total de sítios ativos (o número máximo de núcleos) por unidade de superfície ( $\text{cm}^{-2}$ ) e  $A$  é a constante de velocidade de nucleação ( $\text{s}^{-1}$ ).

Também há dois mecanismos de crescimento de multicamadas, que são o crescimento mononuclear camada-a-camada e o crescimento de multicamadas multinuclear (PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006).

Mais tarde, para os casos em que a nucleação ocorre de forma tridimensional com a taxa de crescimento controlada por difusão, foi desenvolvido por Scharifker e Hills uma teoria que trata dos transientes de corrente potencioestática, ou seja, com os resultados da cronoamperometria aplicada para realizar o crescimento do núcleo na superfície do eletrodo. Segundo este modelo, a relação diagnóstica teórica em uma forma não dimensional no mecanismo de nucleação instantânea é dada por (SCHARIFKER et al., 1998; PAUNOVIC, SCHLESINGER, 2006):

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{3,8181}{t/t_{\max}} \left\{1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right]\right\}^2 \quad \text{Equação 11}$$

Já no caso da nucleação progressiva tem-se

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{\max}} \left\{1 - \exp\left[-2,3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right]\right\}^2 \quad \text{Equação 12}$$

Em que  $i$  e  $i_{\max}$  são as densidades de corrente e as correntes máximas do transiente de corrente, respectivamente, e  $t$  e  $t_{\max}$  são o tempo e o tempo de corrente máxima, respectivamente.

Estas equações são utilizadas nos casos em que a nucleação é controlada pela difusão dos íons metálicos até a superfície do eletrodo. Sendo assim tendo o resultado da curva experimental de crescimento do filme por cronoamperometria com os valores de corrente máxima e tempo máximo é possível analisar se o processo de nucleação ocorre de forma instantânea ou progressiva.

Fontana, Garcia e Garcia (2012) estudaram o crescimento de filme de polianilina sobre substrato de aço inox em meio de ácido sulfúrico e anilina utilizando a técnica de deposição potencioestática (cronoamperometria) a diferentes potenciais. Os autores realizaram um tratamento matemático de Nucleação- Crescimento- Superposição em que foram aplicadas as Equações 11 e 12 para realizar estudo do mecanismo de crescimento dos filmes de polianilina formados sobre a superfície do aço inox. O mecanismo de nucleação do filme de polianilina na liga de aço inox foi observado ser do tipo instantâneo.

Bijani e colaboradores (2011) eletrodepositaram  $\text{Cu}_2\text{O}$  puro sobre substratos de titânio a partir de uma solução aquosa de lactato cúprico. Os autores mostram nesse trabalho que a composição da fase, a microestrutura e especialmente a morfologia da superfície, o tamanho do cristal, ou do grão e a espessura destes filmes podem ser variados alterando os parâmetros de eletrodeposição. Para a eletrodeposição de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  os autores utilizaram diferentes valores de potencial aplicado na técnica de cronoamperometria (-150, -400 e -575 mV), para o tratamento dos dados de transiente de corrente obtidos foram utilizados modelos de nucleação bi e tridimensional (instantâneos ou progressivos) no qual o controle da nucleação se dá por transferência de carga o por difusão. Segundo esses autores os



estudos de nucleação progressiva ou instantânea consideram apenas a análise do tempo máximo da primeira densidade de corrente observada nos estágios iniciais dos transientes, o que geralmente está associado à existência dos processos de nucleação e crescimento. No entanto, a partir dos transientes de corrente os autores verificam a existência de vários processos consecutivos ocorrendo devido ao potencial de perturbação. Sugerindo que esse processo de nucleação e crescimento se dá por diferentes mecanismos consecutivos. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem um crescimento camada por camada bidimensional em paralelo a um processo de nucleação progressiva tridimensional dependente do tempo sob controle de transferência de carga para os filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sintetizados em -150 e -400 mV versus SCE. Para o caso dos filmes depositados em -575 mV versus SCE, a principal contribuição corresponde a uma nucleação 3D progressiva com controle difusional (BIJANI et al, 2011).

A eletrodeposição de nanopartículas de platina (PtNPs) sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) / vidro coberto óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi investigada. A técnica utilizada foi a cronoamperometria e os potenciais aplicados foram -0,35, -0,4 e -0,45 V. Os mecanismos de nucleação e crescimento foram estudados através do modelo de Scharifker e Hills, os resultados indicaram que a depender do potencial aplicado o processo de nucleação se dá de um modo diferente (GHARTAVOL et al., 2017).

Ferreira (2012) descreve a deposição eletroquímica de cromo a partir de solventes de baixo eutético baseados em misturas de cloreto de colina (ChCl) e cloreto de cromo (III) hexahidratado em diferentes razões molares. Os processos de nucleação e crescimento de filmes de cromo a partir destes solventes foram estudados. A autora analisou os dados obtidos nos cronoamperogramas, usando diferentes modelos teóricos, os resultados mostraram que há uma evolução sistemática do processo de eletrodeposição, quando se altera o potencial aplicado ou as soluções eletrolíticas de partida.

### 3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O principal diferencial desse trabalho é a utilização de uma ferramenta quimiométrica chamada de planejamento fatorial (PF) para o estudo dos efeitos das variáveis de preparação do óxido misto nas respostas eletroquímicas.

Quando certos fatores atuam de diferentes modos sobre um sistema, produzindo diversas respostas como saída tem-se que esse sistema é uma função desconhecida desses fatores. Um planejamento fatorial tem a função de investigar as influências de todas as variáveis experimentais envolvidas no processo, bem como seus efeitos de interação, isto é, descobrir a função desconhecida ou pelo menos uma aproximação razoável sobre ela (BARROS NETO et al., 2001; TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Em um planejamento de experimentos devemos, inicialmente, definir quais serão as variáveis a serem estudadas, bem como, seus níveis e os tipos de respostas que queremos encontrar. Em um PF completo o número de experimentos a ser realizado depende de combinações de fatores a serem estudados. Se esse número for de  $k$  fatores estudados em dois níveis cada um, esse planejamento consistirá de  $2^k$  experimentos. Geralmente os sinais mais (+) e menos (-) dão nome aos níveis dos fatores quantitativos, superior e inferior, respectivamente (BARROS NETO et al., 2001; TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Para identificar quais fatores e interações resultam em uma interferência significativa nas respostas dos estudos utiliza-se o Gráfico de Pareto que mostra a sensibilidade dos parâmetros estudados sobre a resposta de interesse. Como diz o nome, o Gráfico de Pareto é um recurso gráfico utilizado na estatística que permite colocar os dados em uma ordem hierárquica, ajudando a identificar e avaliar os parâmetros e as interações mais significativas sobre cada variável de resposta considerada em um processo, ou seja, torna-se visível a relação ação/benefício, pois prioriza as variáveis que mais influenciam nas respostas (SILVA et al, 2015) .

No diagrama de Pareto, um resultado de valor positivo, indica que o referido fator influencia a resposta analisada no sentido de aumentá-la. Da mesma forma, se no gráfico aparecer uma resposta de valor negativo referente a um parâmetro analisado, significa que tal variável contribui no sentido de diminuir o valor esperado para a resposta analisada. Sendo que o sentido de variação da variável é do nível inferior para o nível superior (SILVA et al, 2015).

A superfície de resposta também é importante na análise de um planejamento fatorial, ela se divide na etapa da modelagem, na qual se faz o ajuste de modelos lineares ou quadráticos aos resultados do planejamento experimental, e a etapa do deslocamento na qual se dá no caminho de mais alta inclinação da superfície de

resposta, buscando respostas melhores (BARROS NETO et al., 2001). Na superfície de resposta é possível observar de maneira tridimensional o sentido que se deve seguir para obter melhores respostas.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT128N. O banho termostaticado utilizado para as eletrodeposições é da Tecnal TE-2005. Os substratos foram pesados antes e depois da eletrodeposição em uma balança Mettler Toledo XM5 precisão de 0,000001 g, Os reagentes foram pesados em uma balança Shimadzu AUW220D com precisão de 0,0001 g.

### 4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para o preparo das soluções foram utilizados o cloreto de rutênio hexa hidratado –  $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrick), ácido fofotunguístico hidratado -  $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot \text{xH}_2\text{O}$  (Merck), ácido clorídrico PA - HCl (Vetec), Cloreto de potássio - KCl (Dinâmica) e água deionizada ultrapura. Para a realização deste trabalho foram preparadas soluções de  $0,0001 \text{ molL}^{-1} \text{RuCl}_3 + 0,1 \text{ molL}^{-1} \text{KCl} + 0,01 \text{ molL}^{-1} \text{HCl}$  e  $0,001 \text{ RuCl}_3 \text{ molL}^{-1}, 0,0001 \text{ molL}^{-1} \text{W}^{6+} + 0,1 \text{ molL}^{-1} \text{KCl} + 0,01 \text{ molL}^{-1} \text{HCl}$  e  $0,001 \text{ W}^{6+} \text{ molL}^{-1}$ , além das soluções eletrolíticas mistas de  $\text{Ru}^{3+}$  e  $\text{W}^{6+}$  de diferentes razões molares.

### 4.3 LIMPEZA DOS ELETRODOS DE TITÂNIO

Inicialmente, os eletrodos de titânio metálico, usados como substratos para eletrodeposição, foram limpos e lixados tomando-se os devidos cuidados para evitar o surgimento de ranhuras na superfície dos eletrodos. Depois de lixados, os eletrodos passaram por um tratamento em solução fervente de ácido oxálico 10% (m/V) durante 15 minutos e posteriormente foram lavados com água destilada e secos.

#### 4.4 ELETROSSÍNTESE DE FILMES FINOS DE ÓXIDO MISTO DE RUTÊNIO E TUNGSTÊNIO PELA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA UTILIZANDO UM PLANEJAMENTO FATORIAL.

Para os experimentos de eletrossínteses foi utilizada uma Célula eletroquímica com capacidade para 25 mL de solução contendo 3 eletrodos: (1) CE – Contra-eletrodo de platina, (2) WE – Eletrodo de trabalho (3) RE – Eletrodo de referência, eletrodo de calomelano saturado (ECS).

As eletrossínteses para o primeiro estudo das variáveis foram feitas em uma solução aquosa de cloreto de rutênio e ácido fosfotungústico com proporção 1:1 dos íons  $Ru^{3+}/W^{6+}$ . As voltametrias cíclicas foram realizadas em uma janela de potencial de -0,2 a 1,0 V (vs. ECS).

As variáveis e seus respectivos níveis utilizados no estudo das sínteses por voltametria cíclica são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Variáveis envolvidas no planejamento fatorial para a síntese dos óxidos mistos por voltametria cíclica

	Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
x1	Velocidade de varredura	100 mVs <sup>-1</sup>	200 mVs <sup>-1</sup>
x2	Nº de ciclos	300	600
x3	Temperatura	25°C	50°C

Após escolhidos os parâmetros, fez-se a matriz do planejamento fatorial completo, 2<sup>3</sup>, mostrada abaixo na Tabela 2. Os experimentos foram realizados conforme a especificação dos níveis para cada variável de acordo seguindo a matriz do planejamento.

Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

Experimentos	x1	x2	x3
EV1	-	-	-
EV2	+	-	-
EV3	-	+	-
EV4	+	+	-
EV5	-	-	+
EV6	+	-	+
EV7	-	+	+
EV8	+	+	+

Foram realizados também os experimentos de ponto central em triplicata, nesses experimentos os valores das variáveis utilizadas eram intermediários aos valores dos níveis positivos e negativos. Esses valores são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores das variáveis dos pontos centrais

Experimentos	Velocidade de varredura (mVs <sup>-1</sup> )	Número de ciclos	Temperatura (°C)
Pontos centrais	150	450	37,5

#### 4.5 ELETROSSÍNTESE DOS ÓXIDOS MISTOS A DIFERENTES PROPORÇÕES DOS METAIS

Para realizar a eletrossíntese dos óxidos mistos a diferentes proporções foram utilizadas as condições ótimas das variáveis estudadas pelo planejamento fatorial, segundo o resultado do planejamento. As soluções eletrolíticas iniciais foram preparadas nas seguintes concentrações dos metais mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Concentrações dos íons metálicos nas soluções eletrolíticas para estudo das proporções

Experimento	Concentração de Ru <sup>3+</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de W <sup>6+</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )
R0W100	0	10
R30W70	3	7
R50W50	5	5
R70W30	7	3
R100W0	10	0

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS

Os óxidos sintetizados tanto no planejamento fatorial, quanto no estudo das proporções de metais na solução foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica e testes de carga e descarga (cronopotenciometria) em solução

aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  a temperatura ambiente do laboratório. As caracterizações voltamétricas foram registradas em uma janela de potencial de 0 a 1V (vs. ECS) a diferentes velocidades de varredura: 2, 5, 10, 20, 50, 80, 100 e 150  $\text{mVs}^{-1}$ . As medidas de carga e descarga por cronopotenciometria foram feitas a uma densidade de corrente de  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  e um potencial de corte de 1V. O potenciostato, a célula eletroquímica e os eletrodos foram os mesmos utilizados nos experimentos de eletrodeposição.

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL DOS FILMES SINTETIZADOS.

A caracterização morfológica da superfície dos eletrodos sintetizados para o planejamento fatorial foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura JSM- 6610LV, Jeol, no Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia. Já os eletrodos do estudo de composição da solução eletrolítica foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura da Hitachi modelo S-3400N no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente-CIEnAm.

A análise estrutural dos eletrodos foi realizada por difratometria de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos com um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). A faixa analisada foi de  $2\theta = 20-90^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de aquisição de  $0,5^\circ/\text{min}$ . Padrões do International Center for Diffraction Data, ICDD, foram utilizados na análise qualitativa dos dados.

#### 4.8 ESTUDOS DE NUCLEAÇÃO

O estudo da nucleação foi realizado utilizando a mesma célula e conjunto de eletrodos dos processos eletroquímicos anterior, utilizando a técnica da cronoamperometria com aplicações de diferentes potenciais em um tempo de 200 segundos. A uma temperatura de deposição de todos os experimentos de nucleação foi  $50^\circ\text{C}$ . Todas as soluções preparadas tiveram pH 3. As concentrações das soluções utilizadas como eletrólito são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Concentrações dos íons metálicos e dos eletrólitos suporte nas soluções eletrolíticas para estudo da nucleação

Experimento	Concentração de Ru <sup>3+</sup> (mmolL <sup>-1</sup> )	Concentração de W <sup>6+</sup> (mmolL <sup>-1</sup> )	KCl (molL <sup>-1</sup> )	HCl (mmolL <sup>-1</sup> )
R0W100	0	0,10	0,1	0,01
R50W50	0,05	0,05	0,1	0,01
R70W30	0,07	0,03	0,1	0,01
R100W0	0,10	0	0,1	0,01



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESTUDO DOS ÓXIDOS MISTOS PARA OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO

Neste trabalho, realizou-se a síntese e caracterização de óxidos mistos de rutênio e tungstênio. O tungstênio é muito abundante na natureza e, diferente do rutênio, possui um relativo baixo custo. Além disso, os trabalhos que utilizam o óxido de tungstênio como material pseudocapacitivo são escassos e, por isso, necessita-se de mais estudos sobre este material para esta aplicação.

Adicionalmente, na busca por formas de obter os mais altos valores de capacitâncias específicas para os materiais sintetizados, nos preocupamos em trabalhar com estratégias de otimização dos métodos de síntese. Neste sentido, trabalhamos com uma ferramenta quimiométrica, chamada de planejamento fatorial. Esta metodologia foi utilizada para estudar a influência das variáveis de síntese nos valores de capacitância específica dos materiais sintetizados.

A preparação dos óxidos de metais de transição neste trabalho foi realizada por eletrodeposição. Várias técnicas eletroquímicas são utilizadas para eletrodepositar materiais sobre um substrato, entretanto, escolheu-se aqui utilizar a voltametria cíclica. Nesta técnica é preciso escolher valores para diversos parâmetros, tais como, intervalo de potenciais, velocidade de varredura e número de ciclos, além da temperatura de deposição. Assim sendo, fixamos uma janela de potencial entre -0,2 e 1,0 V (vs. ECS) e escolhemos uma faixa de valores mínimos e máximos para as demais variáveis e aplicamos o planejamento fatorial completo de três variáveis e dois níveis,  $2^3$ , como mostrado na seção anterior, Tabelas 1 e 2. Foram, portanto, realizados 8 experimentos em duplicatas. Além destes experimentos também fez-se os experimentos relativos ao ponto central do planejamento, em triplicada, totalizando, assim, 19 experimentos para esse estudo.

#### 5.1.1 Eletrodeposição dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio

Os voltamogramas de crescimento dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio são mostrados nas Figuras 6 e 7.

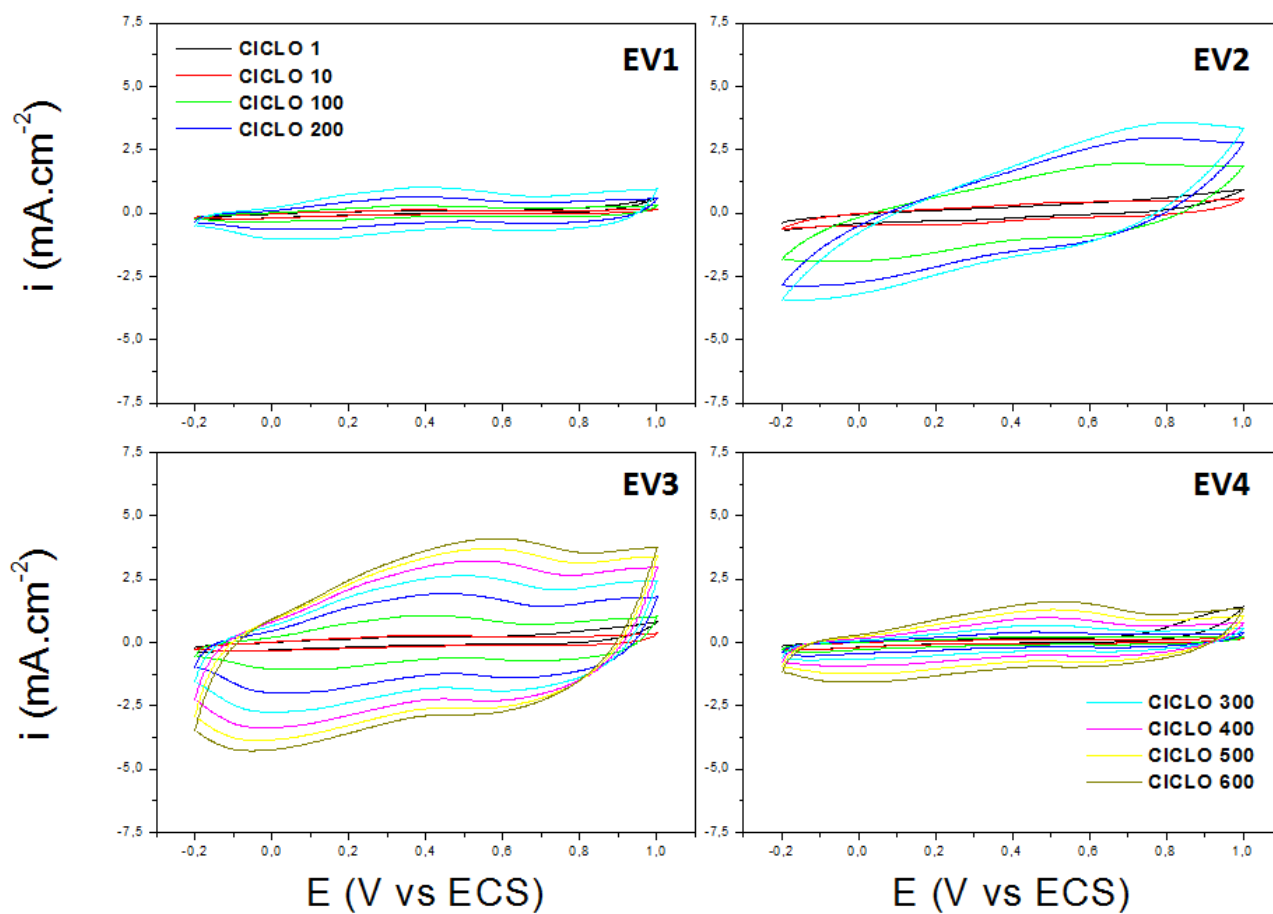


Figura 6: Voltamogramas cíclicos do crescimento dos filmes mistos de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{WO}_3$  dos experimentos de 1 a 4 preparados sob diferentes condições para estudo das variáveis de acordo com a matriz do PF 2<sup>3</sup>.

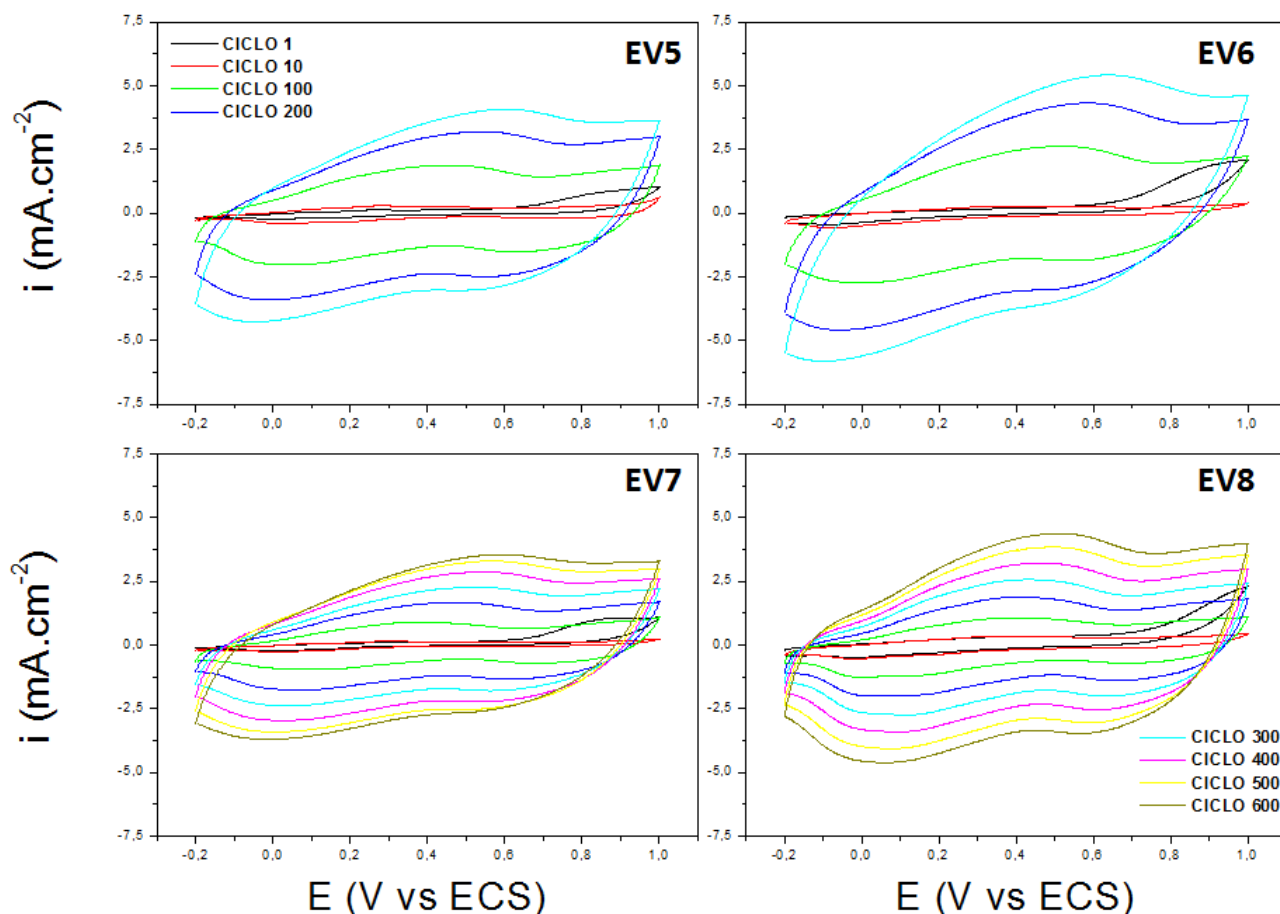


Figura 7: Voltamogramas cíclicos do crescimento dos filmes mistos de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{WO}_3$  dos experimentos de 5 a 8 preparados sob diferentes condições para estudo das variáveis de acordo com a matriz do  $\text{PF 2}^3$ .

Depois de submetidos às diferentes condições de sínteses por voltametria cíclica foram observados eletrodepósitos de cor escura sobre os substratos de titânio. Os voltamogramas cíclicos em diferentes condições de síntese apresentaram algumas variações a depender do experimento, mas em todos eles, pode-se observar o aumento da área sob a curva com as varreduras sucessivas, o que indica o crescimento do material na superfície do substrato. O perfil dos voltamogramas, bem como a intensidade das correntes ao longo dos ciclos de varredura indicam que há uma corrente capacitiva devido à dupla camada elétrica juntamente com a corrente proveniente das transferências de elétrons, chamada de corrente faradáica.

O processo de crescimento do óxido depende também da aderência do mesmo ao substrato e da resistividade da camada formada durante o crescimento. O substrato de titânio se mostrou adequado para a aplicação, atendendo, portanto, o primeiro fator. Quanto ao segundo fator, que é a resistência ao crescimento, esta pode ser observada na leve inclinação das curvas voltamétricas obtidas durante a

eletrodeposição. Quando há uma inclinação das curvas é indicativo de resistência ao crescimento do óxido, esse fenômeno pode ser observado mais acentuadamente no experimento EV2 e levemente no experimento EV6 a partir do 10º ciclo de crescimento. Entende-se este comportamento, se analisamos as variáveis de preparação, destes dois eletrodepósitos que combinam, maior velocidade de varredura de potenciais e menor número de ciclos de deposição.

### **5.1.2 Caracterização morfológica dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio para otimização das variáveis de preparação**

Os eletrodos sintetizados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, MEV, as imagens das superfícies dos eletrodos foram ampliadas 500, 2000 e 15000 vezes. As imagens ampliadas 2000 vezes são mostradas na Figura 8.

Pode-se observar que todos os experimentos resultaram em eletrodepósitos granulares, alguns mais compactos do que outros, na maior parte deles, depósitos muito finos, mostrando as irregularidades da superfície do substrato de Ti, a qual é formada de poros e cavidades de tamanhos irregulares. Alguns eletrodos, como os do experimento EV5 (EV7 também observado em outra ampliação), apresentaram a superfície com a morfologia de barro rachado, característica de filmes de RuO<sub>2</sub>. Este tipo de morfologia é desejado, pois promove um aumento de área superficial do eletrodo e conseqüentemente aumenta a capacidade de carga armazenada no material pseudocapacitor. Provavelmente a superfície com a morfologia de barro rachado não aparece nos outros eletrodos devido ao fato dos filmes serem extremamente finos. Nesta amostra EV5 ainda é possível observar a presença de grânulos mais claros distribuídos por toda a superfície do filme e formando aglomerados em algumas microrregiões. Estes grânulos também estão evidentes nos filmes EV1, EV6, EV7 e EV8 em menor proporção.

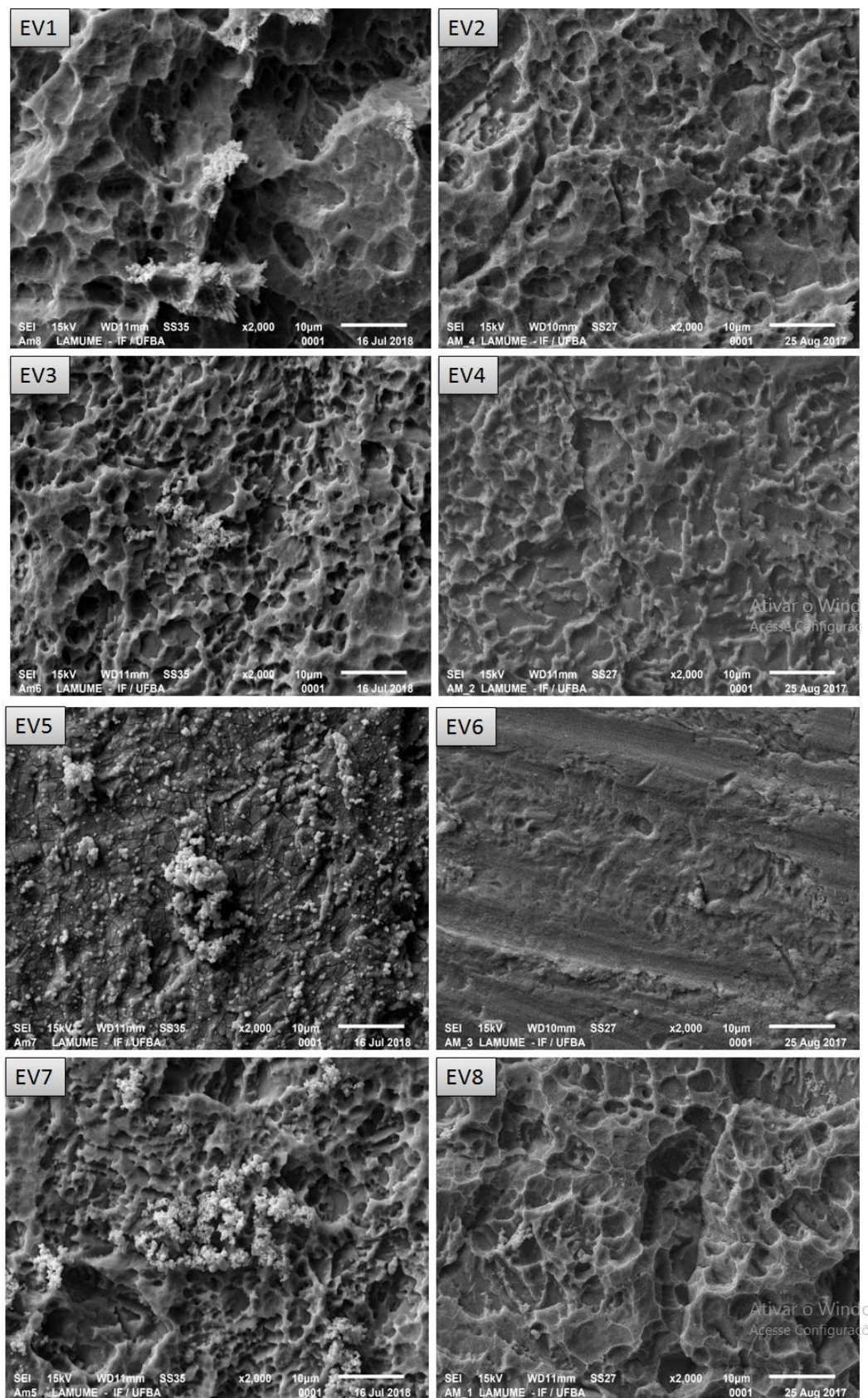


Figura 8: Imagens de MEV da superfície de cada eletrodo de óxido de rutênio e tungstênio, ampliadas 2000 vezes.

Por conta dessas características específicas foi escolhida a superfície do óxido EV5 para ser mostrado o mapeamento da sua superfície por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) na Figura 9.

Na imagem é indicado que há a presença de quatro elementos: o titânio, que corresponde ao material do substrato, o que indica que o filme é muito fino; o tungstênio; o rutênio e o oxigênio, esses três últimos se apresentam distribuídos uniformemente na área que foi mapeada e indicam a formação dos óxidos de rutênio e tungstênio na superfície do eletrodo. As microrregiões dos aglomerados mostram uma concentração maior de tungstênio, indicando que os grânulos mais claros devem ser formados por uma fase de óxido de tungstênio, provavelmente de  $WO_3$ . Todas as amostras analisadas mostraram padrão similar a este na composição de suas superfícies.

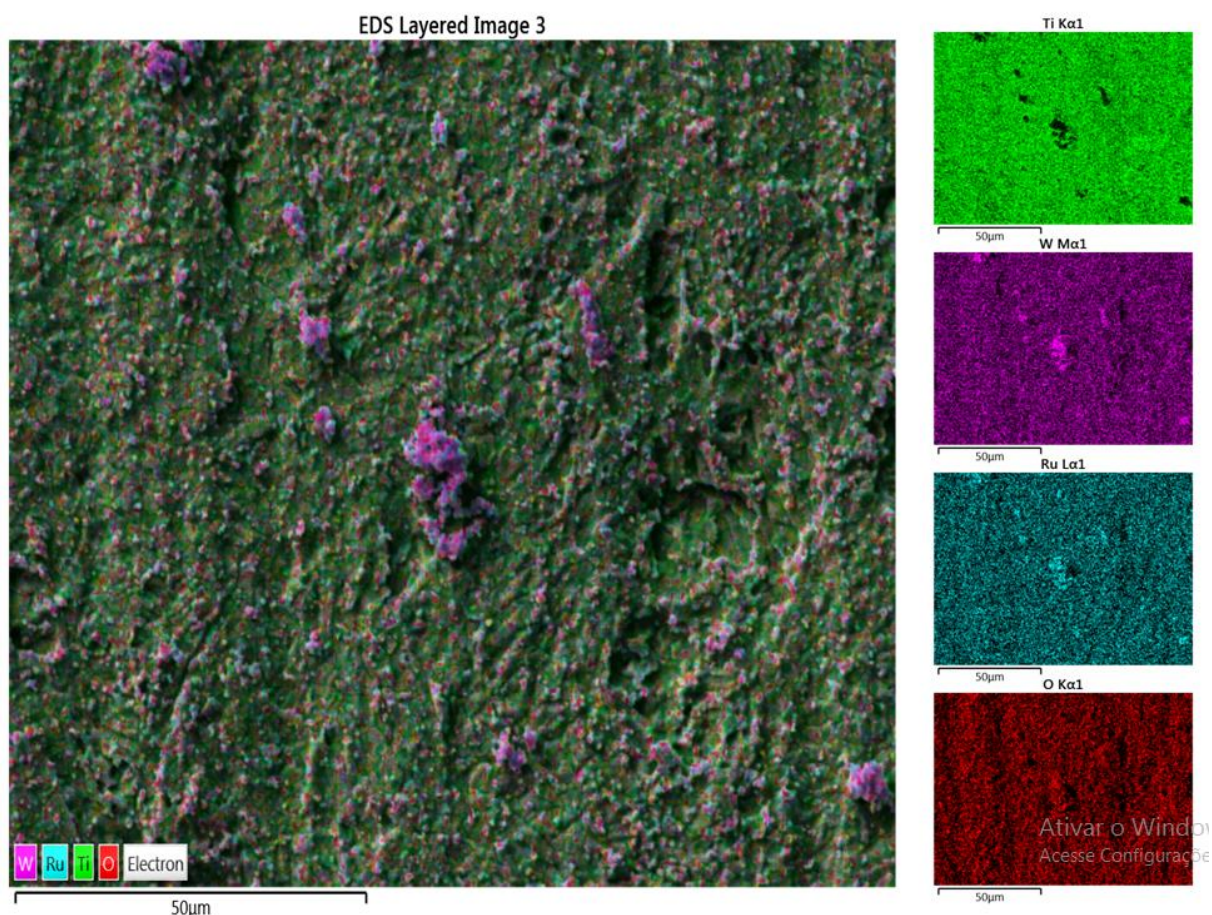


Figura 9: Mapeamento por EDS da superfície do eletrodo do experimento EV5.

### 5.1.3 Caracterização Microestrutural dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio para otimização das variáveis de preparação

A análise por difração de raios-X dos eletrodos produzidos mostra apenas picos referentes ao substrato de Ti, e nenhum indício de picos referentes a fase tetragonal de  $\text{RuO}_2$  ou de qualquer outra fase com tungstênio. Isto indica que os filmes eletrodepositados são extremamente finos, e que possivelmente a fase de óxido formada encontra-se em estado amorfo e hidratado. De acordo com a literatura,  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  é a forma produzida quando o óxido é sintetizado por técnicas eletroquímicas (LIU et al., 2015; XIE, FU, 2010; OVER, 2012). Esta é também a condição em que o material apresenta os melhores resultados de capacidade de armazenamento de carga. A medida que o óxido é tratado termicamente, as águas de hidratação são gradualmente eliminadas e o óxido cristaliza-se num arranjo tetragonal. Esse processo de organização estrutural resulta em uma drástica perda na propriedade capacitiva (ZHENG, CYGAN, JOW, 1995).

LONG e colaboradores (1999) constataram que a capacitância do  $\text{RuO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  amorfo é mais que 1000 vezes maior do que a capacitância do  $\text{RuO}_2$  anidro altamente cristalino, embora as duas amostras analisadas pelos pesquisadores apresentassem uma diferença de área superficial relativamente pequena. Segundo Kvastek e Horvart-Radošević (2001), isto ocorre porque no óxido amorfo e hidratado existe maior disponibilidade de sítios OH na superfície ativa do óxido. Por outro lado, ZHENG e JOW (1995) atribuem o aumento da capacitância específica a uma contribuição do bulk do  $\text{RuO}_2$ . De acordo com os autores, o bulk do  $\text{RuO}_x\text{OH}_y$  pode ser permeável aos íons do eletrólito.

Deste modo, consideramos que a síntese eletroquímica apresenta esta importante vantagem de produzir o material numa condição de máxima hidratação, permitindo-se atingir altos valores de capacitância. Embora o óxido produzido neste trabalho apresente-se, portanto, em sua forma hidratada,  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , optamos por designá-lo ao longo do texto apenas como  $\text{RuO}_2$ , para fins de simplificação.

### 5.1.4 Caracterização eletroquímica dos óxidos mistos ( $\text{RuO}_2\text{-WO}_3$ ) e resultado do planejamento fatorial

Os óxidos mistos sintetizados por diferentes métodos foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica e medidas de carga e descarga em solução eletrolítica ácida. Os voltamogramas cíclicos de caracterização eletroquímica dos óxidos mistos sintetizados são mostrados nas Figuras 10 e 11.

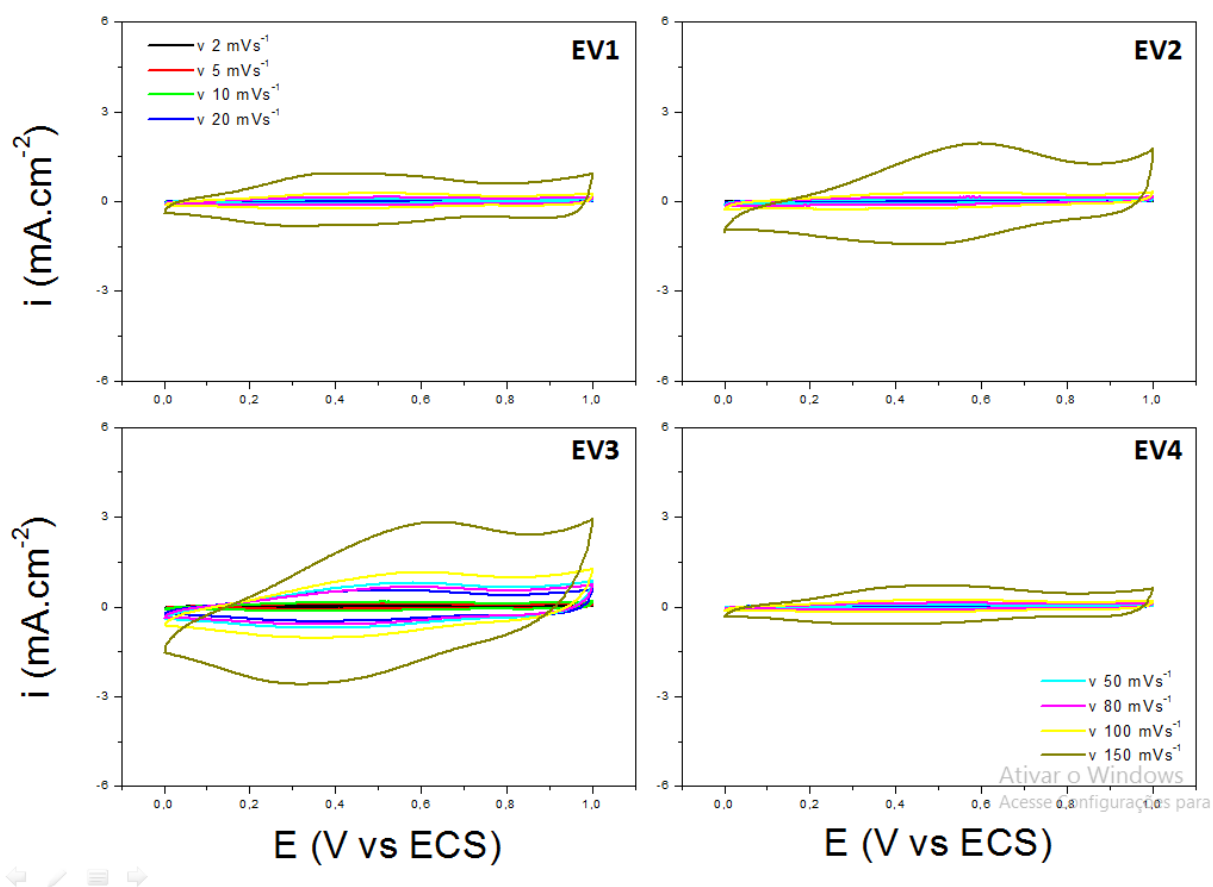


Figura 10: Voltamogramas cíclicos de caracterização dos óxidos mistos sintetizados a uma faixa de potencial de 0 a 1V vs. ECS em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura em temperatura ambiente dos experimentos EV1 a EV4.



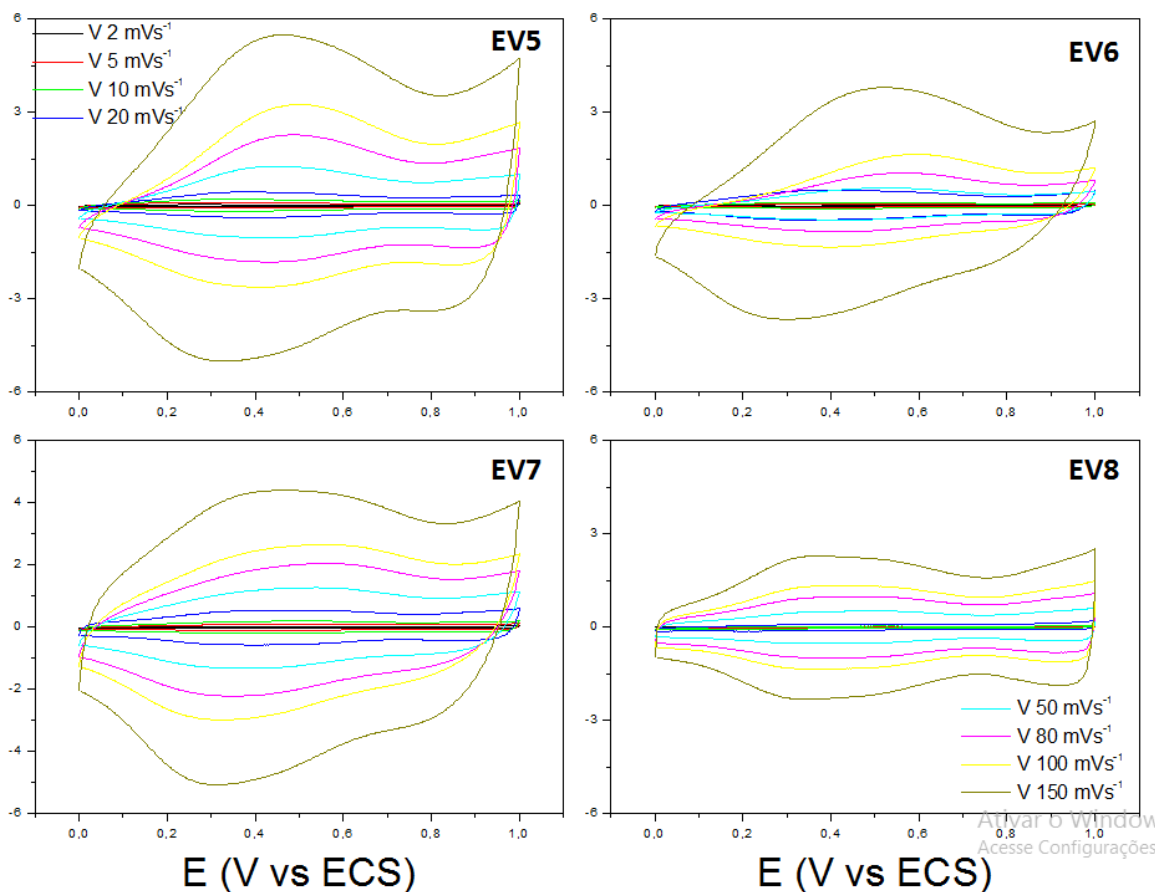
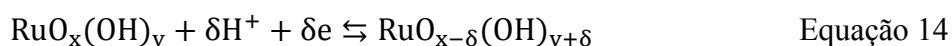


Figura 11: Voltamogramas cíclicos de caracterização dos óxidos mistos sintetizados a uma faixa de potencial de 0 a 1V vs. ECS em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura em temperatura ambiente dos experimentos EV5 a EV8.

É conhecido que em meio ácido, o óxido de rutênio sofre sucessivas reações redox reversíveis com simultânea troca de prótons com a solução de acordo com as seguintes equações (LONG et al, 1999):



Ou, caso o óxido seja hidratado,



Estas reações ocorrem por uma faixa de potencial de aproximadamente 1,0 V em soluções aquosas, sendo limitada somente pelos processos de decomposição da água.

Nos voltamogramas cíclicos de todos os experimentos pode-se perceber que há valores de corrente catódica e anódica consideráveis para os potenciais na faixa

estudada e esses valores de corrente variam muito pouco com a varredura de potenciais, dando para as curvas um formato quase que retangular característico de materiais pseudocapacitivos. Em todos os casos um ombro largo aparece nas varreduras anódica e catódica. Este processo está associado a uma das transições eletrônicas do óxido. Os valores de potencial (vs. ECS) em que as transições do RuO<sub>2</sub> ocorrem são (HU, CHANG, 2002; HU, HUANG, CHANG, 2002):

Ru(II) → Ru(III) entre 0,0 e 0,2V

Ru(III) → Ru(IV) entre 0,2 e 0,8V

Ru(IV) → Ru(VI) entre 0,8 e 1,2V

Nos voltamogramas percebe-se também que há um aumento da densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura. Além disso, o aumento da velocidade de varredura também resulta na distorção da retangularidade do voltamograma.

Outra variável importante no crescimento que traz efeitos nas curvas de caracterização eletroquímica é a temperatura de deposição, pode-se observar que os experimentos de EV5 a EV8 nos quais a temperatura de deposição encontrava-se no nível superior (50 °C) apresentaram maiores valores de correntes na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.

Os valores de densidades de carga foram determinados pela integração das curvas voltamétricas mostradas acima, segundo a Equação 15.

$$Q = \frac{I \times E}{v} \quad \text{Equação 15}$$

Em que Q é a carga, I é a corrente, E o potencial e v é a velocidade de varredura. Pode-se perceber que as maiores áreas sob as curvas voltamétricas são apresentadas nas curvas dos experimentos EV5 e EV7 respectivamente e a menor área corresponde ao experimento EV4.

Uma das formas de se determinar a capacitância específica de um eletrodo é através da carga voltamétrica. Depois de calculados os valores de carga, os respectivos valores de capacitância específica de cada eletrodo podem ser obtidos a partir da Equação 16.

$$C = \frac{q}{\Delta E \times m} \quad \text{Equação 16}$$

Em que  $C$  é a capacitância específica,  $\Delta E$  o intervalo de potencial e  $m$  é a massa do óxido depositado no eletrodo que é determinada pela diferença de massa do eletrodo antes e após a eletrodeposição. A massa de óxido crescido no substrato de titânio depende de muitas variáveis, assim como o seu crescimento, isto é, se a taxa de crescimento do óxido no substrato não é efetiva, o valor da massa desse óxido será muito baixo. Assim como, se o eletrodepósito não tem boa aderência, a tendência é que o material depositado se desprenda do substrato. É importante lembrar que a quantidade de óxido depositada no substrato também determina a espessura do filme.

O comportamento de carga e descarga dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio em substrato também foi avaliada por medidas de cronopotenciometria em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  com potenciais de corte de 0 e 1 V (vs. ECS) e corrente aplicada de  $1 \text{ mAcm}^{-2}$ . Na Figura 12 encontram-se as curvas de carga e descarga de cada experimento.

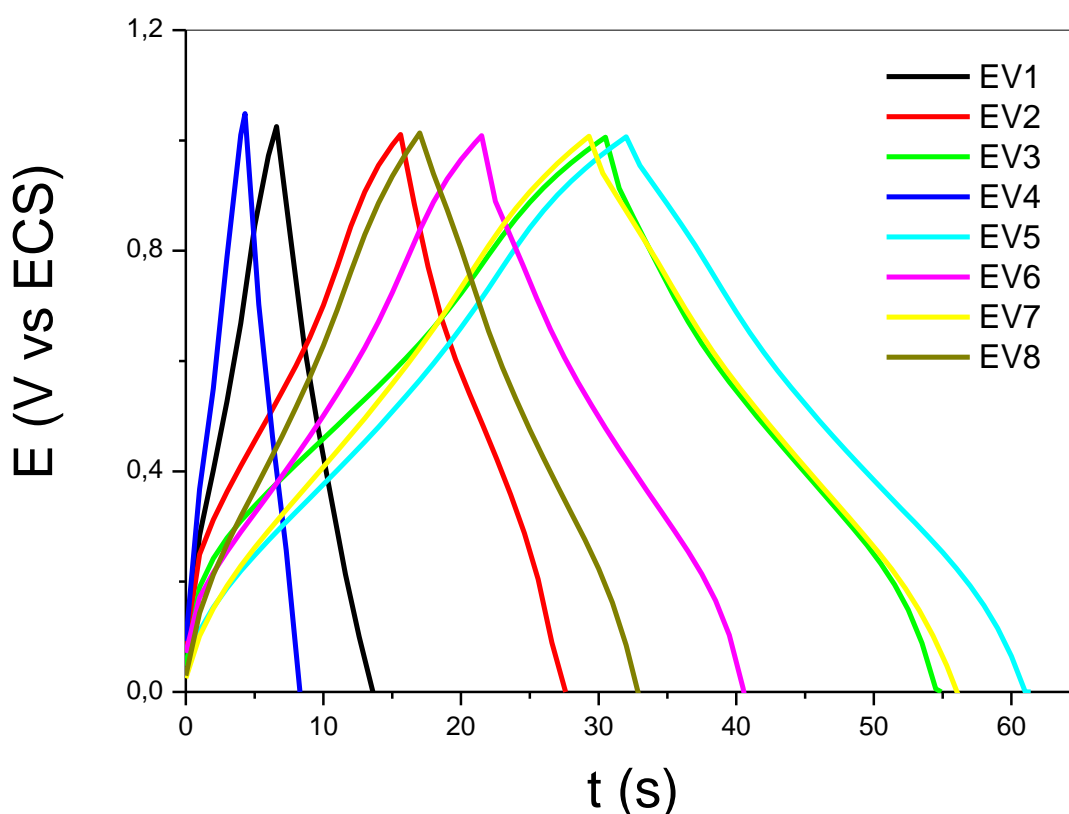


Figura 12: Caracterização por curvas de carga e descargas entre 0 e 1 V vs. ECS em  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mAcm}^{-2}$ .

Os óxidos mistos que apresentaram os maiores tempos de cargas e também de descargas foram dos experimentos EV5 e EV7 respectivamente e os menores valores de tempos de carga e descarga foram obtidos no experimento EV4.

Nas caracterizações morfológicas por MEV observa-se que o experimento EV5 apresenta uma superfície de “barro rachado” o que espera-se resultar em maiores valores de capacidade de armazenamento de carga e por consequência um processo de descarga igualmente eficiente por conta do aumento da área superficial da superfície do eletrodo, quando se observa as imagens em maiores ampliações observa também esse tipo de morfologia no experimento EV7. Além disso, os eletrodos EV5 e EV7 foram aqueles que apresentaram nas imagens de MEV maior quantidade de grãos e de aglomerados da provável fase segregada.

Para calcular a capacitância específica a partir dos dados de cronopotenciometria, calcula-se primeiramente a carga de cada eletrodo pela Equação 17.

$$Q = i \times \Delta t \quad \text{Equação 17}$$

Em que Q é a carga, i é a corrente e  $\Delta t$  é a variação do tempo de carga e/ou descarga.

Tendo-se calculados os valores de carga (de carregamento e de descarregamento), pode-se calcular as respectivas capacitâncias específicas de carga e de descarga por meio da Equação 16.

Calculou-se também os valores de eficiência coulômbica,  $\eta$ , que indica a capacidade de reversibilidade de cada óxido sintetizado a partir da Equação 18.

$$\eta = \frac{Q_d}{Q_c} \times 100 \quad \text{Equação 18}$$

Em que  $Q_c$  é a carga de carregamento e  $Q_d$  é a carga de descarregamento

Os resultados de massa de eletrododepósito, tempos e capacitâncias de carga e descarga e eficiência coulômbica obtidos nestes experimentos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Massas dos eletrodepósitos e tempos de carga ( $t_c$ ) e descarga ( $t_d$ ), com seus respectivos valores de capacitância específica e eficiência coulômbica ( $\eta$ ) de cada experimento.

Experimento	Massa (mg)	$t_c$ (s)	$t_d$ (s)	$\eta$ (%)	$C_c$ (Fg <sup>-1</sup> )	$C_d$ (Fg <sup>-1</sup> )
EV1	0,026	6,90	5,9	91	250	227
EV2	0,070	15,6	12,0	77	223	171
EV3	0,130	30,4	24,0	78	231	132
EV4	0,020	4,3	3,7	85	196	167
EV5	0,130	31,8	29,6	93	243	225
EV6	0,094	21,5	19,4	90	229	206
EV7	0,140	29,0	27,0	93	204	190
EV8	0,100	17,0	15,3	90	157	141

De forma geral, os eletrodos crescidos a temperatura de 50°C (EV5 A EV8) apresentaram os maiores valores de massa de depósito, portanto pode-se dizer que quando a temperatura de deposição está no nível superior do planejamento, o filme se apresenta mais espesso se comparado aos filmes crescidos à temperatura no nível inferior (25°C). Os tempos de carga e descarga dos experimentos crescidos à temperatura de 50°C também apresentaram-se maiores, bem como valores de eficiência coulômbica foram maiores ou iguais a 90%, demonstrando boa reversibilidade eletroquímica. Dentre os experimentos crescidos à temperatura de 50°C, observa-se que aqueles cuja velocidade de varredura de crescimento está no nível inferior (100 mVs<sup>-1</sup>) apresentam os maiores valores de massa depositada também maiores tempos de carga e descarga.

Dentre os experimentos onde os filmes foram crescidos à temperatura de 25°C (EV1 a EV4), o experimento EV3 foi a exceção, pois a massa depositada e os tempos de carga e descarga foram comparáveis com os experimentos realizados à temperatura de crescimento de 50°C.

Para obter o erro experimental dos experimentos realizados no planejamento experimental faz-se cada experimento com repetições, porém, em muitos casos, a realização de repetições autênticas em todos os experimentos de um planejamento fatorial pode ser algo inconveniente por diversas razões. Sendo assim, para obter uma boa estimativa de erros sem a realização de diversos experimentos inclui-se um experimento no centro do planejamento em que o valor médio dos níveis de todas as

variáveis é empregado, isto é, o experimento do ponto central é realizado nas condições em que os níveis de cada variável estão entre o nível superior e o nível inferior. Com a realização dos experimentos do ponto central com repetição, é possível avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes, tanto em planejamentos de triagem, como em metodologias de superfície de resposta (TÉOFILO E FERREIRA, 2006).

Assim os experimentos do ponto central, PC, foram realizados em triplicadas para calcular o erro experimental e para a construção da superfície de resposta do planejamento fatorial. Esses experimentos foram realizados por voltametria cíclica e as variáveis do planejamento foram fixadas em valores intermediários (condições centrais) dos níveis superiores e inferiores das variáveis estudadas no planejamento.

Os voltamogramas de crescimento dos óxidos mistos nas condições do ponto central são mostrados abaixo.

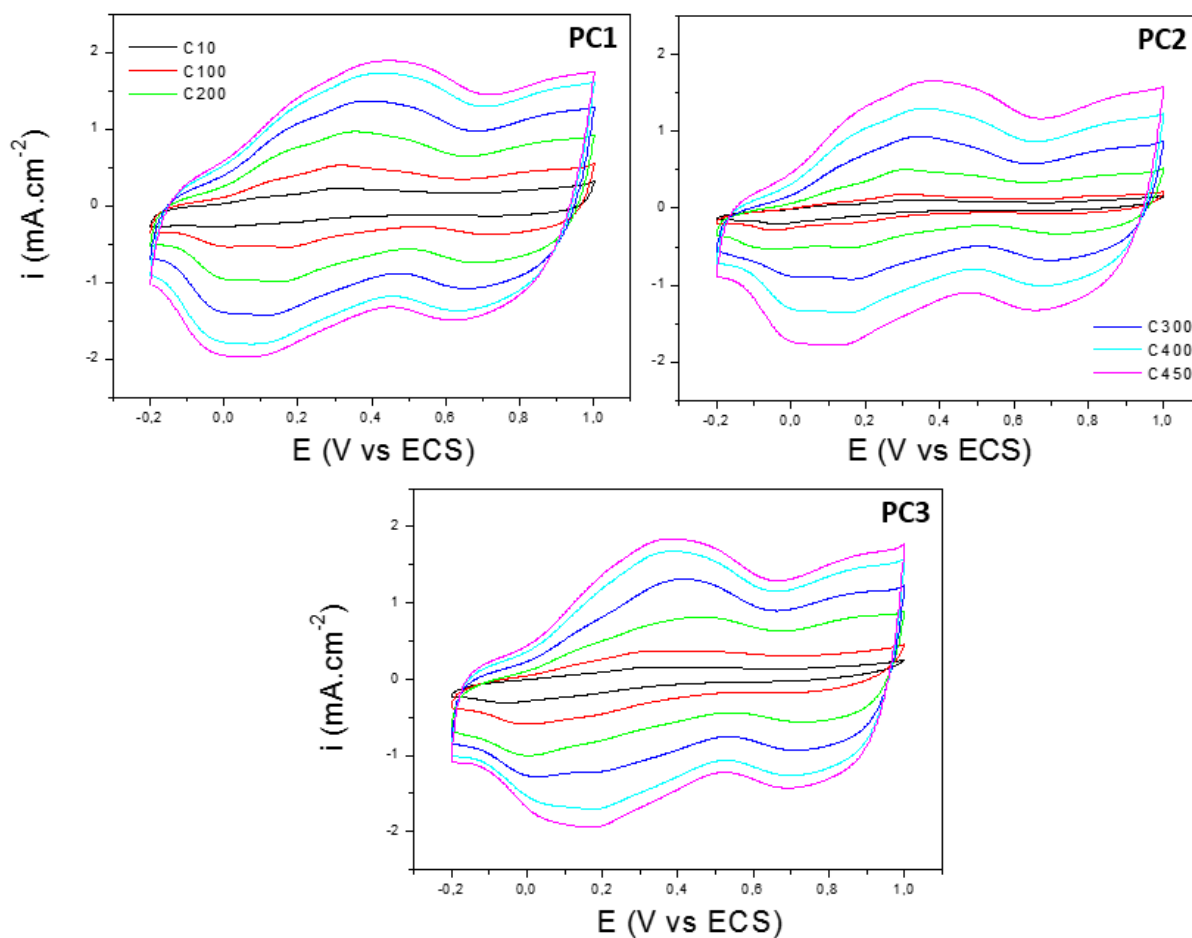


Figura 13: Voltamogramas de crescimento das triplicatas do experimento de ponto central

Pode-se observar que os voltamogramas de crescimento dos óxidos mistos e rutênio e tungstênio das triplicatas apresentaram formatos e valores de correntes bem próximas. Observa-se também que os picos anódicos e catódicos se encontram praticamente nos mesmos valores de potenciais. Garantindo que há reprodutibilidade do sistema.

Foram realizadas as caracterizações por voltametria cíclica e por testes de carga e descargas (Figs. 14 e 15).

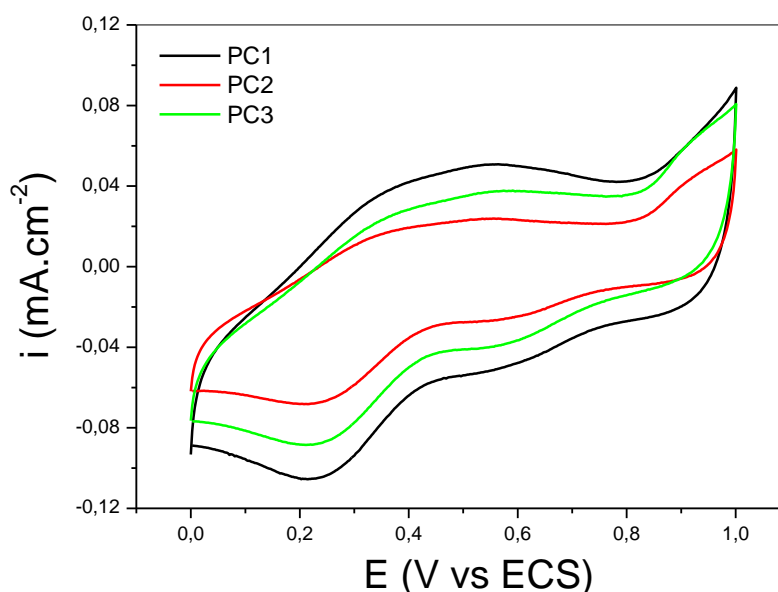


Figura 14: Voltamograma cíclico de caracterização eletroquímica dos filmes sintetizados nas condições centrais à velocidade de varredura de 20 mVs<sup>-1</sup>

Escolheu-se apresentar os voltamogramas cíclicos de caracterização dos óxidos realizados nas condições experimentais centrais na velocidade de varredura de 20 mVs<sup>-1</sup>, pois nessa velocidade os picos catódicos e anódicos se apresentam mais nitidamente. Observa-se na Figura 14 que o formato dos ciclos da caracterização eletroquímica dos experimentos são parecidos, porém a área sobre o voltamograma se difere um pouco entre eles.

Foram realizadas também as caracterizações por testes de carga e descarga através da técnica de cronopotenciometria em solução eletrolítica ácida. Os resultados dos testes são apresentados na Figura 15.

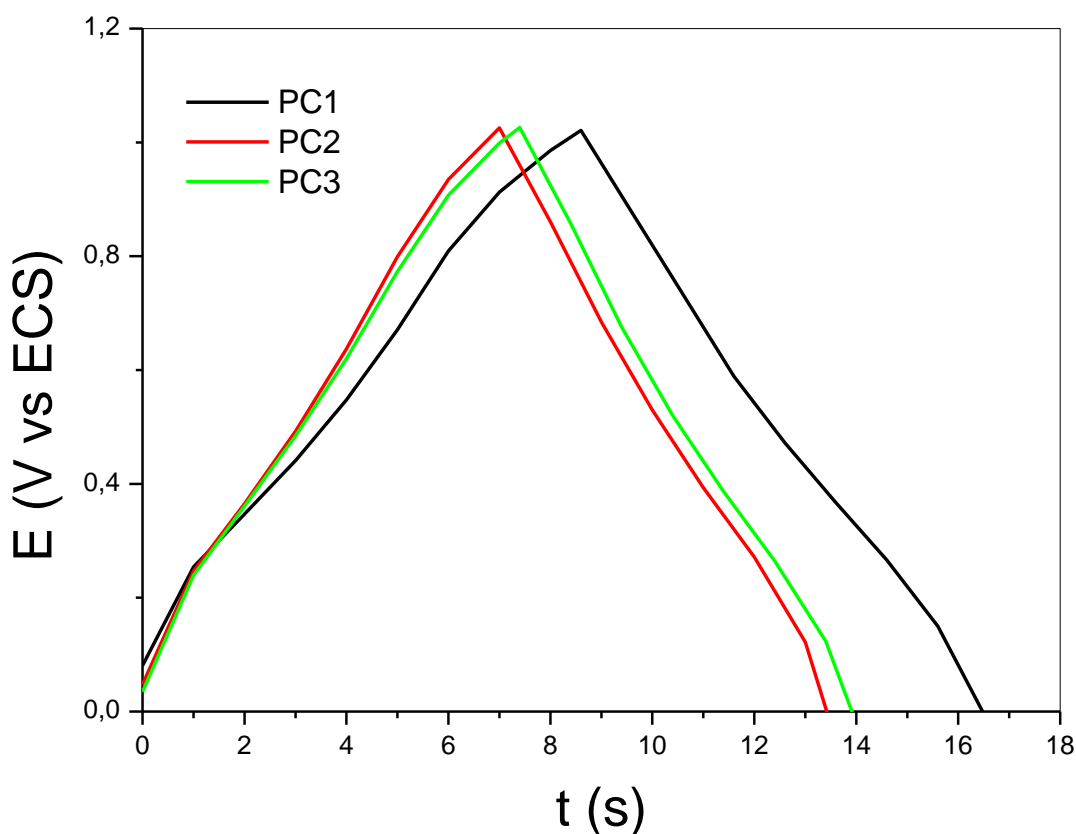


Figura 15: Caracterização por curvas de carga e descargas das triplicatas do PC entre 0 e 1 V vs. ECS em  $1.0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mAcm}^{-2}$ .

Através dos resultados obtidos dos testes de carga e descarga calculou-se os valores de capacitância específica, esses valores juntamente com os valores de massa, tempo de carga ( $t_c$ ), tempo de descarga ( $t_d$ ) e eficiência coulômbica ( $\eta$ ) são mostrados na Tabela 7. Como indicam os resultados, nas condições do PC os eletrodos também apresentaram alta eficiência coulômbica e capacitâncias para os processos de carga e descarga relativamente mais baixos do que os observados para os outros experimentos do planejamento.

Tabela 7: Dados experimentais e calculados e massa do óxido, tempo de carga ( $t_c$ ), tempo de descarga ( $t_d$ ), eficiência coulômbica ( $\eta$ ), Capacitância de carga ( $C_c$ ) e capacitância de descarga ( $C_d$ ) dos eletrodos depositados nas condições do PC.

Experimento	Massa do óxido (mg)	T <sub>c</sub> (s)	T <sub>d</sub> (s)	$\eta$ (%)	C <sub>c</sub> (F/g)	C <sub>d</sub> (F/g)
PC1	0,080	8,6	8,0	93	106	98
PC2	0,060	7,0	6,8	97	117	113
PC3	0,060	7,4	6,3	85	122	104



Após realizar os experimentos de síntese e caracterização em termos de obtenção dos respectivos valores de capacitância específica dos óxidos mistos de rutênio e tungstênio, foram estudadas as implicações das mudanças das variáveis escolhidas sobre os valores de capacitância específica obtidos nos experimentos a partir do planejamento fatorial.

Para a análise do planejamento fatorial escolhemos os resultados de capacitância de descarga como resposta. A análise dos dados do planejamento fatorial foi realizada pelo programa Statistica 7. Os resultados do planejamento experimental são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultado do planejamento experimental

<b>Estimativa</b>	
C (Capacitância média) ( $\text{Fg}^{-1}$ )	184,0 $\pm$ 6,01
<b>Efeitos principais</b>	
Velocidade de varredura	- 33,1 $\pm$ 12,02
Número de ciclos	- 32,0 $\pm$ 12,02
Temperatura	21,5 $\pm$ 12,02
<b>Efeito de interação</b>	
Velocidade de Varredura x número de ciclos	27,7 $\pm$ 12,02
Número de ciclos x temperatura	16,3 $\pm$ 12,02
Velocidade de varredura x temperatura	-1,50 $\pm$ 12,02
Velocidade de Varredura x número de ciclos x temperatura	27,7 $\pm$ 12,02

Analisando a Tabela 8 podemos concluir que a média obtida das capacitâncias específica dos óxidos mistos foi 184,0  $\text{Fg}^{-1}$ . Observou-se também que todas as variáveis estudadas têm efeitos significativos no processo. São elas, velocidade de varredura, número de ciclos e temperatura e que existem efeitos de interação significativos para as interações de segunda ordem entre as variáveis velocidade de varredura e número de ciclos e número de ciclos e temperatura, assim como efeitos de interações das três variáveis, velocidade de varredura, número de ciclos e temperatura.

A velocidade de varredura é a variável que mais influencia no processo de eletrodeposição do óxido misto para os resultados de capacitância específica, e o planejamento fatorial indica que quando se passa a velocidade de varredura do nível inferior ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) para o nível superior ( $200 \text{ mVs}^{-1}$ ) a capacitância específica diminui de um valor de  $33,1 \text{ Fg}^{-1}$ , sendo assim a condição de velocidade de varredura que resulta em um maior valor de capacitância específica é o nível inferior ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ).

O número de ciclos também influencia muito na capacitância final dos materiais depositados, porém um pouco menos do que a velocidade de varredura. O planejamento fatorial indica que ao modificar essa variável do nível inferior (300 ciclos) para o nível superior (600 ciclos) a capacitância específica diminui de um valor de  $32 \text{ Fg}^{-1}$ , sendo assim a condição de síntese que promove maior valor de capacitância é realizando 300 ciclos na eletrodeposição. Esta variável está associada com a espessura do eletrodepósito. Considerando que um número maior de ciclos leva a filmes mais espessos, e que o processo de armazenamento de carga nestes materiais deve ocorrer preferencialmente na superfície, entende-se que 300 ciclos são suficientes para produzir uma quantidade de eletrodepósito suficientemente espessa para demandar a carga nele armazenada.

A variável temperatura de deposição também apresenta um efeito significativo na eletrodeposição do óxido misto estudado, pois ela influencia na quantidade de material depositado sobre o substrato, apesar de aparentemente não alterar o formato da curva voltamétrica. No caso da temperatura de deposição o planejamento fatorial realizado indica que ao modificar o valor da variável temperatura do nível inferior ( $25^\circ\text{C}$ ) para o nível superior ( $50^\circ\text{C}$ ), o valor da capacitância específica aumenta  $21,5 \text{ Fg}^{-1}$ .

Neste sistema também verificou-se que ocorrem efeitos de interações entre as variáveis, sendo assim as influências das mesmas não podem ser analisadas separadamente, isso significa que as variáveis se interagem e causam um efeito cruzado entre elas nos quais os mais significativos é o efeito entre as variáveis velocidade de varredura e número de ciclos seguido do efeito de terceira ordem das três variáveis juntas. Além deles o efeito cruzado do número de ciclo e temperatura também é significativo no processo.

O efeito de interação das variáveis velocidade de varredura e temperatura não é significativo no processo na faixa estudada.

Foi construído também o Gráfico de Pareto que indica quais efeitos das variáveis apresentam 95% de chances de não serem confundidos com o erro experimental, este gráfico é mostrado na Figura 16.

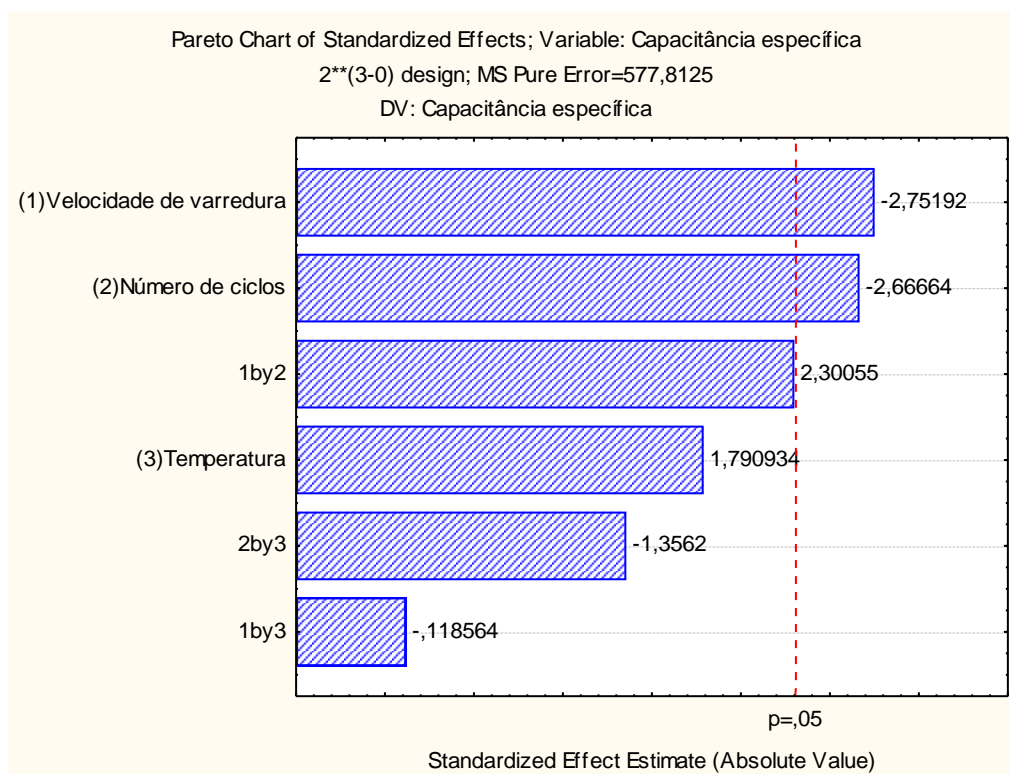


Figura 16: Gráfico de Pareto

Segundo o gráfico de Pareto o efeito da variável temperatura, apesar de influenciar no processo, pode ser confundido com o erro experimental quando analisado separadamente, assim como o efeito das variáveis cruzadas. O efeito das variáveis cruzadas velocidade de varredura e temperatura, que segundo o planejamento não influencia no valor da capacitância específica, também é confundido com o erro experimental. As outras variáveis cruzadas são significativas e são confundidas com o erro experimental com 95% ou mais de certeza.

Isso significa que na preparação dos óxidos mistos ( $\text{RuO}_2\text{-WO}_3$ ) dentro das condições estudadas no planejamento a utilização da variável temperatura no nível superior ou inferior quando analisada separadamente não leva a um efeito tão significativo no valor da capacitância específica do material. Podemos observar esse

fato quando comparamos os experimentos EV1 e EV5 que apresentam os maiores valores de capacitância específica dentro dos experimentos realizados no planejamento e, além disso, apresentam as variáveis velocidade de varredura e número de ciclo nas condições ótimas que são ambas no nível (-) ( $100 \text{ mVs}^{-1}$  e 300 ciclos respectivamente). A síntese desses experimentos só se diferencia no nível da variável temperatura, no EV1 a temperatura de deposição está no nível (-) e apresenta um valor de capacitância de  $224,4 \text{ Fg}^{-1}$  e no experimento EV5 a temperatura está no nível (+) e apresenta um valor de capacitância específica de 236,5. Observa-se que a diferença entre esses valores de capacitância é muito pequena quando comparado aos efeitos produzidos pelas outras duas variáveis e, portanto, segundo o gráfico de Pareto, o efeito da variável temperatura, dentro destas condições de contorno, pode ser confundido com o erro experimental.

Há uma grande importância de se estudar a variável temperatura na eletrodeposição desse tipo de material, pois os artigos utilizam diferentes valores para essa variável e não explicam o motivo para utilizar tais temperaturas ou simplesmente não indicam a que temperatura ao certo os materiais são eletrodepositados. Pode-se ir além, talvez muitos deles não controlam a temperatura durante a realização da síntese. A Tabela 9 mostra alguns artigos que utilizam a eletrodeposição para sintetizar óxido de rutênio ou materiais compósitos desse óxido, dentro dos 18 artigos apresentados apenas oito fazem referência à temperatura de síntese. Destes oito, três só dizem que a eletrodeposição é realizada à temperatura ambiente, não indicando a que temperatura ao certo ocorre a deposição. Um artigo apenas indica que a eletrodeposição é realizada a  $25^\circ\text{C}$  e os outros quatro indicam que a temperatura na qual a síntese foi realizada foi maior ou igual a  $50^\circ\text{C}$ .

Tabela 9: Tabela comparativa de alguns artigos publicados entre 2011 e 2019 que descrevem a síntese de óxido de rutênio e materiais compósitos por eletrodeposição

ANO	MATERIAIS ELETRODICOS	TEMPERATURA	TÉCNICA DE SÍNTESE	MATERIAL	TECNICA DE CARACTERIZAÇÃO	CAPACITÂNCIA	REFERÊNCIA
2011	Substrato de ITO, contraeletrodo de Pt e referência Ag/AgCl	Não informado	Cronoamperometria, potencial -1,5 V vs. Ag/AgCl	RuO <sub>2</sub>	Testes de carga e descarga (1Ag <sup>-1</sup> )	520 Fg <sup>-1</sup>	Kim et al, 2011
2012	Substrato de aço inoxidável, contraeletrodo de rede de platina e referência ECS	60	Cronoamperometria, potenciais -0,45 e -0,6 V por 30 ou 60 minutos	RuO <sub>2</sub>	Outra aplicação	Outra aplicação	Kim et al, 2012
2012	Substrato de Ti, contra eletrodo de Pt, referência ECS	Não informado	Cronopotenciometria, 20 mAcm <sup>-2</sup> , Deposição anódica	TiO <sub>2</sub> : RuO <sub>2</sub> :IrO <sub>2</sub>	Outra aplicação	Outra aplicação	Yousefpour, Shokunhy, 2012
2012	Substrato de tântalo, contraeletrodo de Pt, e referência de Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Não informado	Cronopotenciometria, 4 mAcm <sup>-2</sup> para PANI por 1200 s, 15 mAcm <sup>-2</sup> para RuO <sub>2</sub> por 2h	RuO <sub>2</sub> :PANI	voltametria cíclica, 50 mVs <sup>-1</sup>	474 Fg <sup>-1</sup>	Li et al., 2012
2012	Substrato de carbono, referência ECS e contraeletrodo de Pt	Temperatura ambiente	Cronopotenciometria, 5mAcm <sup>-2</sup> , deposição catódica	RuO <sub>2</sub> em Carbono	Voltametria cíclica	Outra aplicação	Lv et al., 2012

2013	Substrato de carbono, referências de Eletrodo EHMS e contra eletrodo de Pt	Temperatura ambiente	Voltametria cíclica (-0,5 V a 1,2V e $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$ ), cronoamperometria(-0,5, -0,3, -0,4 e -0,6 V por 15, 30, 60 e 120 min) e cronopotenciometria (-15 $\text{mAcm}^{-2}$ por 30, 60 e 120 s)	RuO <sub>2</sub> em Carbono	Voltametria cíclica, 10 $\text{mVs}^{-1}$	160-180 $\text{Fg}^{-1}$	Sieben, Morallón, Cazorla-Amorós, 2013
2013	Substrato de Ti, referência ECS	Não informado	Para Pt Cronoamperometria (E= -0,45 V vs ECS) Para a deposição de RuO <sub>2</sub> foi utilizada voltametria cíclica (400 ciclos, E=-0,25 a 1,1 V, $v= 25 \text{ mVs}^{-1}$ )	Nanotubos de Pt/ RuO <sub>2</sub>	Voltametria cíclica 2 e 500 $\text{mVs}^{-1}$	1585 e 1280 $\text{Fg}^{-1}$	Ponrouch et al., 2013
2013	Contraeletrodo de platina e referência de Ag/AgCl	50°C	Voltametria cíclica (50 $\text{mVs}^{-1}$ )	Nanotubos de RuO <sub>2</sub>	Outra aplicação	Outra aplicação	Cho et al., 2013
2014	Substrato de ITO, contraeletrodode Pt e referência de Ag/AgCl	Temperatura ambiente	Voltametria cíclica (30 $\text{mVs}^{-1}$ )	Nanopilares de RuO <sub>2</sub> -ITO	Voltametria cíclica 50 $\text{mVs}^{-1}$	1235 $\text{Fg}^{-1}$	Ryu et al., 2014
2015	Substrato de tântalo, referência de Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e contraeletrodo de Pt	25°C	Cronopotenciometria (3 $\text{mAcm}^{-2}$ ) deposição catódica por 0,5 h	RuO <sub>2</sub> tratado termicamente	Voltametria cíclica 5 $\text{mVs}^{-1}$	782 $\text{Fg}^{-1}$	Liu et al., 2015
2015	Substrato de aço inoxidável, contraeletrodo PT	50 °C	Técnica de pulso	Nanoesfera de RuO <sub>2</sub> em níquel	Voltametria cíclica, 1 $\text{mVs}^{-1}$	520 $\text{Fg}^{-1}$	Arunachalan et al., 2015

2016	Substrato de Pt, contraeletrodo de platina e referência de Ag/AgCl	50°C	voltametria cíclica (500 mVs <sup>-1</sup> , 400 ciclos, de -0,1 a 1V)	RuO <sub>2</sub> /PANI	Voltametria cíclica 20-550 mV.s <sup>-1</sup>	810-575 Fg <sup>-1</sup>	Kim et al., 2016
2018	contraeletrodo de Pt e referência de Ag/AgCl	Não informado	Voltametria cíclica (5 mVs <sup>-1</sup> , de -1,4 a 1 V)	RuO <sub>2</sub> -ERG	Voltametria cíclica	600 Fg <sup>-1</sup>	Li e He, 2018
2018	Substrato de aço inoxidável, contraeletrodo de Pt platinizada e referência Ag/AgCl	Não informado	Voltametria cíclica, cronoamperometria	RuO <sub>2</sub>	voltametria cíclica 5mVs <sup>-1</sup>	1180 Fg <sup>-1</sup>	Prataap et al, 2018
2018	Substrato de ITO, contraeletrodo de Pt e Ag/AgCl como referência	Não informado	Voltametria cíclica (-0,2 a 1,2 V a 50 mVs <sup>-1</sup> )	PS/ RuO <sub>2</sub>	Voltametria cíclica	33,7 mF cm <sup>-2</sup>	Hong e Kin, 2018
2018	Substrato de Ni, Pt como contraeletrodo e Ag/AgCl como referência	Não informado	voltametria cíclica (-1,4 a 0,8V a 5 mVs <sup>-1</sup> por 15 ciclos)	Nanocompósitos de ERG/ RuO <sub>2</sub>	Carga e descarga a 5 Ag <sup>-1</sup>	1081 Fg <sup>-1</sup>	He e Li, 2018
2019	Substrato de carbono, Pt como contraeletrodo e Ag/AgCl como referência	Não informado	Cronoamperometria -2V a 5000s, deposição catódica	Nanoflocos de RuO <sub>2</sub> em grafeno	Voltametria cíclica 2 mV.s <sup>-1</sup>	3,78 F.cm <sup>-2</sup>	Wang et al., 2019
2019	Substrato de níquel, contraeletrodo de Pt e referência de Ag/AgCl	Não informado	cronopotenciometria (-10mAcm <sup>-2</sup> por 5,10 e 15 min)	Co(OH) <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub>	Carga e descarga (1A.g <sup>-1</sup> )	2168 Fg <sup>-1</sup>	Li e He, 2019

---

Foi observado durante a obtenção dos resultados experimentais neste trabalho, que a variação da temperatura durante a eletrodeposição influencia na área sob as curvas voltamétricas de crescimento e caracterização e no valor de massa do óxido sintetizado, porém a influência do efeito dessa variável pode ser confundida com o erro experimental em função dos efeitos observados das demais variáveis investigadas. Sendo assim, entendemos que a temperatura deve ser controlada durante o processo de eletrodeposição e a depender das características desejadas para o óxido sintetizado não é necessário empregar valores de temperaturas maiores do que 25°C.

O motivo das escolhas dos valores da variável velocidade de varredura utilizados na voltametria cíclica durante a eletrodeposição também não tem sido explicado, geralmente observa-se valores arbitrários nos trabalhos. Foi verificado durante a realização dos experimentos que quanto menor é a velocidade de varredura mais uniforme se apresenta o filme fino do óxido na superfície do eletrodo. A compreensão que se tem a respeito disso é que quanto menor é a velocidade de varredura maior é o tempo que o sistema reside nos potenciais em que ocorrem as transformações químicas em cada ciclo de crescimento. Esse pode ser o motivo dessa variável apresentar o efeito que leva a maiores valores de capacitância específica quando o nível inferior da variável foi aplicado nos experimentos.

Por outro lado, quanto ao número de ciclos, os artigos indicam que quanto se aumenta o número de ciclos no crescimento aumenta-se a taxa de crescimento no mesmo, porém nem sempre o aumento do número de ciclo resulta no aumento do valor da capacitância específica, pois em alguns casos a taxa de deposição só aumenta até um determinado número de ciclos de crescimento (RU, CHANG, 2000; CHO et al, 2013).

A realização dos experimentos de ponto central além de trazer a vantagem da diminuição de repetições dos experimentos também possibilita a realização da superfície de resposta do planejamento experimental.

Abaixo são mostradas três superfícies de respostas que relacionam, cada uma, duas variáveis estudadas no planejamento (Figuras 17-19).



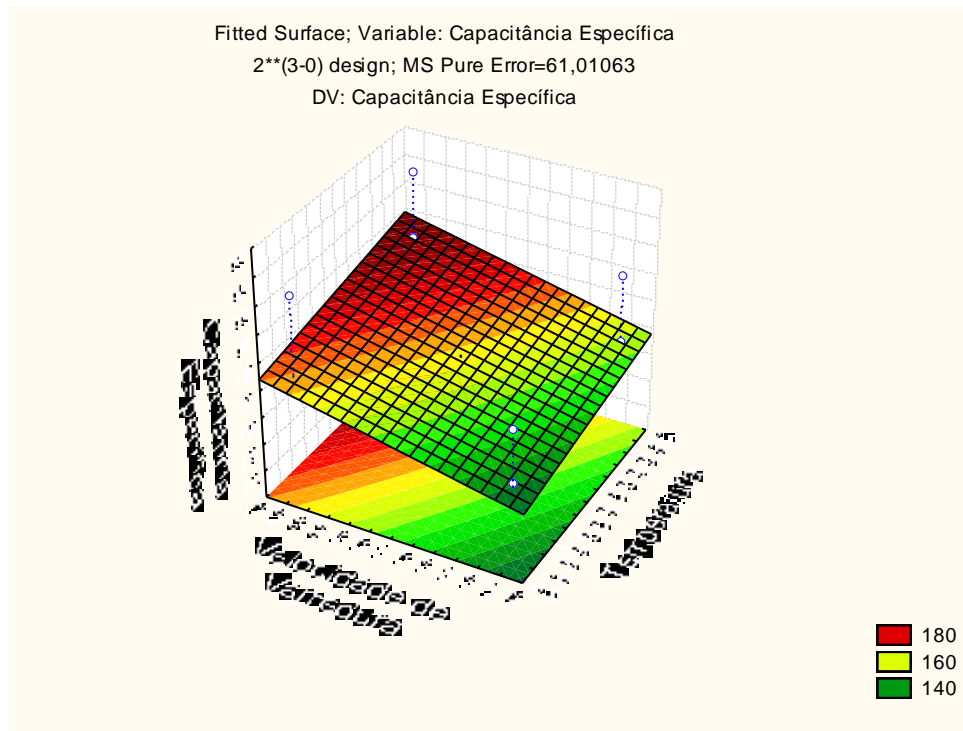


Figura 17: Superfície de resposta de capacitância específica das variáveis velocidade de varredura e temperatura

A superfície de resposta obtida apresentou um comportamento linear no qual os maiores valores de capacitância específica apontam para regiões de menor nível da variável velocidade de varredura e nível superior para a variável temperatura. É interessante ressaltar que esses valores indicados nas imagens de superfícies de respostas são valores codificados.

O comportamento linear dessa superfície indica que as variáveis velocidade de varredura e temperatura são independentes o que ressalta a afirmativa de que o efeito de interação dessas duas variáveis não é significativo no processo de eletrodeposição dentro das faixas estudadas, apresentando o menor valor de efeito.

Além disso, essa superfície de resposta indica que para obter maiores valores de capacitância específica o domínio experimental dessas duas variáveis deve se deslocar para uma faixa de velocidades de varreduras menores ou iguais a  $100 \text{ mVs}^{-1}$  e temperaturas maiores que  $50^\circ \text{ C}$ , pois em faixas de temperaturas mais elevadas essa variável pode ter um efeito mais significativo no processo estudado. Entretanto, é importante lembrar que com a configuração de célula eletroquímica empregada não é possível estender a temperatura para valores muito maiores, em função do eletrodo de referência.

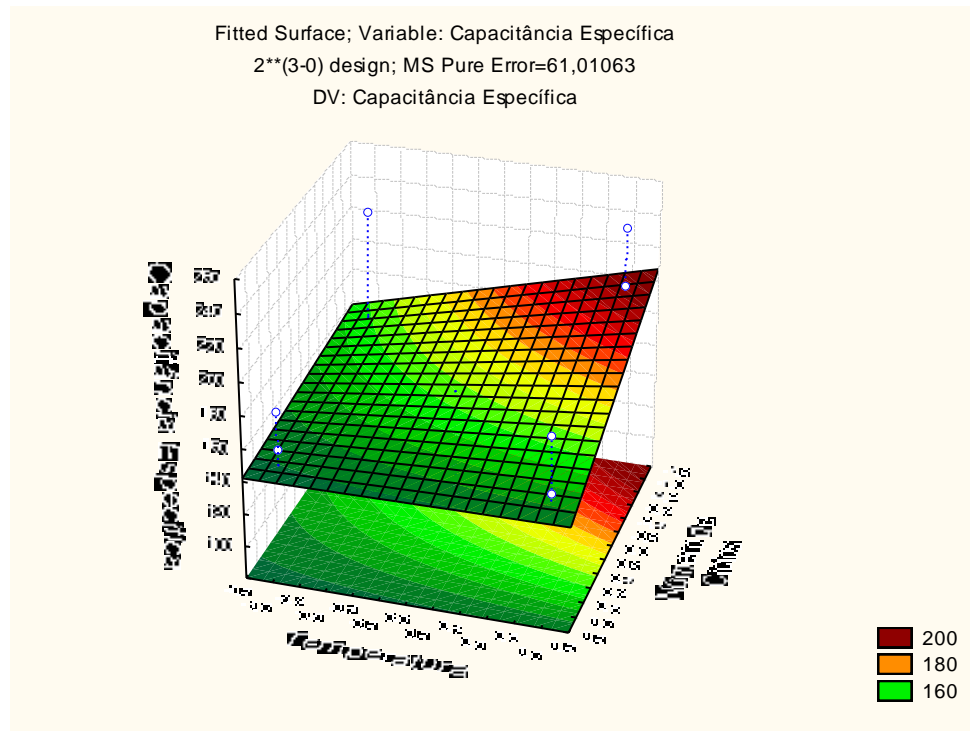


Figura 18: Superfície de resposta de capacitância específica das variáveis número de ciclos e temperatura

Na imagem da superfície de resposta da Figura 18 são relacionadas às variáveis número de ciclos e temperatura em função dos valores de capacitância específica. Nela é possível observar que os maiores valores de capacitância específicas apontam na direção em que os valores codificados da variável número de ciclo diminui e os valores codificados de temperatura de deposição aumentam. Essa superfície indica também que deve-se aumentar o domínio experimental da variável temperatura para uma faixa com temperatura do nível inferior maior. Além disso, indica que o domínio experimental da variável número de ciclos também pode ser deslocados para uma faixa de menor número de ciclos.

Observa-se ainda que esta superfície não apresenta mais uma inclinação linear e sim uma certa curvatura. Isso indica que há uma certa dependência entre as essas duas variáveis dentro da faixa estudada. O que realça o fato do efeito da variável cruzada de interação entre número de ciclo e temperatura ser significativo no processo.

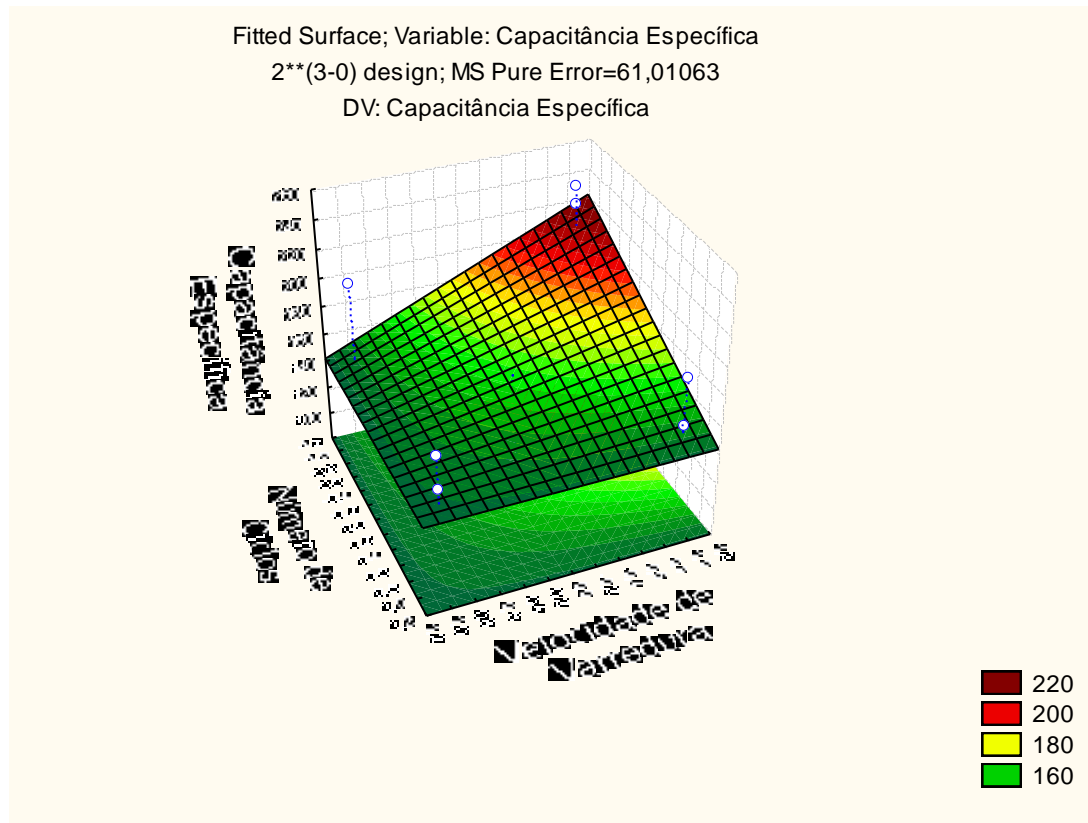


Figura 19: Superfície de resposta de capacitância específica das variáveis velocidade de varredura e número de ciclos

Na superfície de resposta apresentada na Figura 19 estão relacionadas as variáveis número de ciclos e velocidade de varredura em função da resposta de capacitância específica. Observa-se que os maiores valores de capacitância são obtidos quanto menores forem os valores dos efeitos de número de ciclos e velocidade de varredura.

Observa-se também que há uma maior curvatura nessa superfície se comparada com as outras, isso indica que a dependência dessas variáveis dentro da faixa experimental utilizada e conseqüentemente o efeito cruzado de interação dessas variáveis é maior se comparado aos outros.

Nesse caso, a superfície de resposta também indica que para obter maiores valores de pseudocapacitância é necessário modificar o domínio experimental para faixas que englobem valores de menor número de ciclos, bem como menor velocidade de varredura.

## 5.2 ESTUDO DAS PROPORÇÕES DOS METAIS NA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA.

### 5.2.1 Eletrodeposição dos óxidos puros e mistos ( $\text{RuO}_2\text{-WO}_3$ ) por voltametria cíclica a diferentes composições de eletrólitos

Uma vez encontradas as condições ótimas dentro da faixa das variáveis estudadas no planejamento experimental (velocidade de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  e 300 ciclos, e temperatura a  $50^\circ\text{C}$ ), estes parâmetros foram fixados para o estudo da variação da composição da solução eletrolítica.

Os experimentos de crescimento dos óxidos mistos para os estudos da concentração nominal dos íons metálicos na solução eletrolítica foram realizados no mesmo sistema de célula que os experimentos de crescimento dos filmes de óxidos mistos para o estudo das variáveis de preparação. As concentrações utilizadas são mostradas na Tabela 4, do capítulo anterior.

Os voltamogramas de crescimento dos óxidos nas diferentes proporções  $\text{Ru}^{3+}/\text{W}^{6+}$  são mostrados na Figura 20.

Inicialmente deve-se notar que nestes gráficos as escalas dos voltamogramas de todos os experimentos são diferentes, pois se deseja agora demonstrar principalmente a mudança no perfil voltamétrico com a variação da proporção das concentrações nominais dos dois metais nas soluções eletrolíticas utilizadas para a eletrodeposição dos filmes.

Analisando primeiramente o experimento cuja solução eletrolítica para crescimento do óxido foi composta 100% do metal tungstênio observa-se que o primeiro ciclo de deposição apresentou um valor muito alto de corrente, maior do que todos os outros ciclos no processo de eletrodeposição desse material.

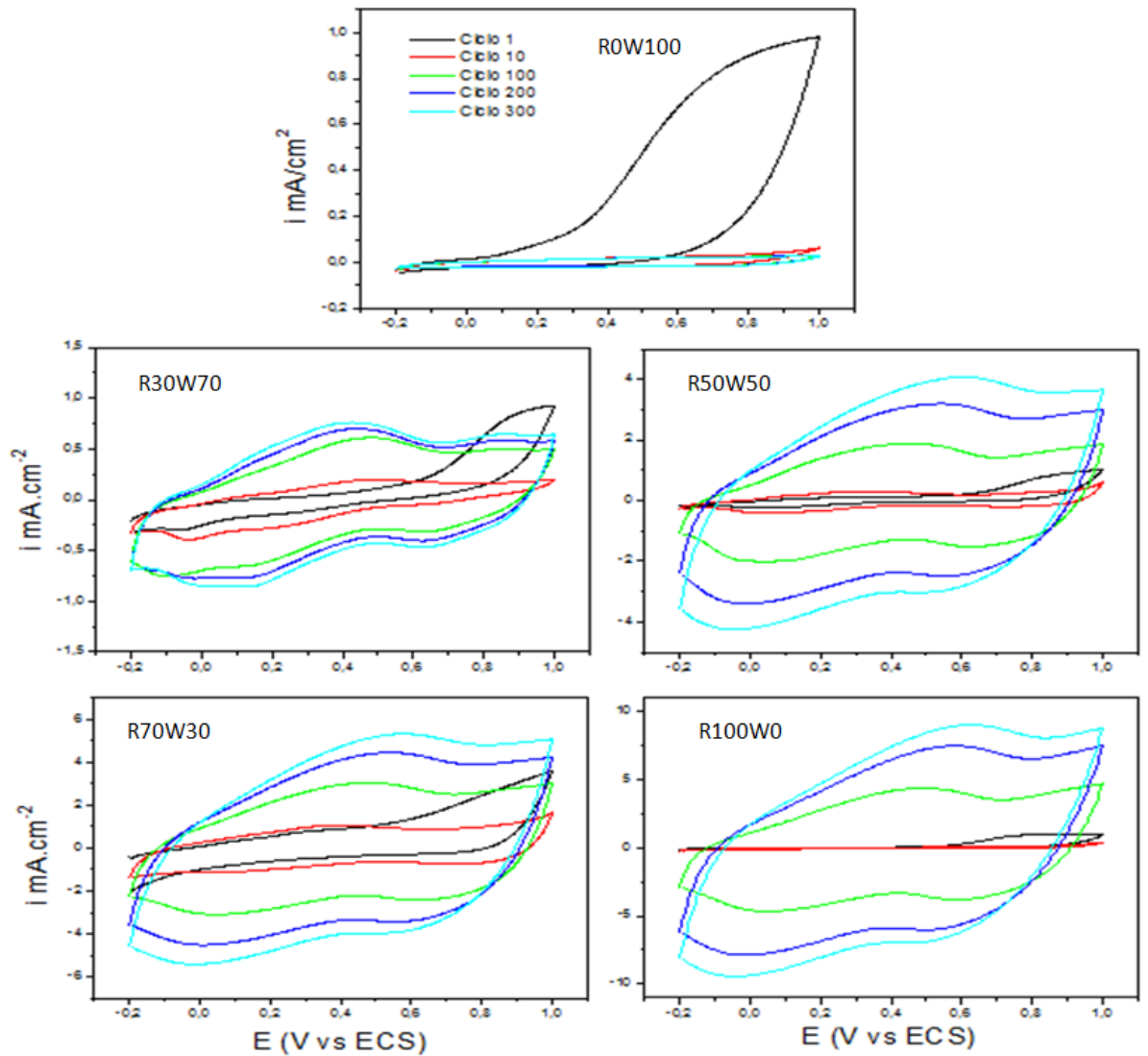


Figura 20: Voltamogramas de crescimento dos óxidos com diferentes concentrações nominais de metais: a) W puro, b) Ru/W=30/70, c) Ru/W=50/50, d) Ru/W=70/30 e d) Ru puro,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $T= 50^\circ\text{C}$ .

Para melhorar a visualização do crescimento do filme na condição de solução eletrolítica com somente do metal tungstênio é mostrada a Figura 21 com os voltamogramas de eletrodeposição desse óxido sem o primeiro ciclo de deposição.

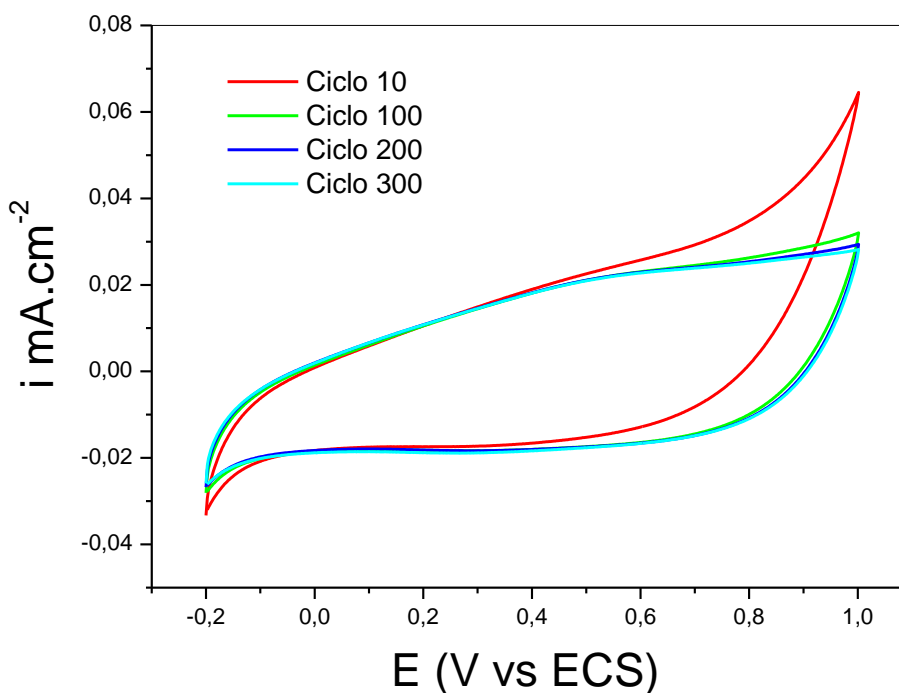


Figura 21: Voltamograma cíclico da eletrodeposição do óxido de tungstênio, R0W100, (ciclos 10, 100, 200, 300),  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $T= 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Observa-se que o valores máximo de densidade de corrente é abaixo de  $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , bem menor se comparado aos valores máximos de densidade de corrente dos outros sistemas estudados. Observa-se também que do  $10^{\circ}$  ciclo ao  $100^{\circ}$  o valor máximo de densidade de corrente diminui e depois, entre os ciclos  $200^{\circ}$  e  $300^{\circ}$  o valor máximo de densidade de corrente se mantém constante. Isso indica que a eletrodeposição do óxido de tungstênio sem a presença do íon metálico rutênio na solução eletrolítica nas condições realizadas tem um limite de espessamento do filme.

Observando as outras sínteses em que se adiciona o metal rutênio à solução eletrolítica em proporções de 30/70, 50/50, 70/30 e 100% o formato do voltamograma se modifica completamente se comparado ao voltamograma de crescimento do filme de óxido de tungstênio puro. Observa-se que o formato do voltamograma dos últimos ciclos de todos os óxidos sintetizados em soluções que continham os dois íons metálicos na solução eletrolítica de deposição são mais parecidos com o formato do voltamograma do crescimento do filme óxido de rutênio puro, indicando, com isso, que as condições utilizadas para a eletrodeposição

desses filmes de óxidos mistos são mais favoráveis ao crescimento do óxido de rutênio.

Porém comportamentos diferentes são observados nos primeiros ciclos de deposição dos óxidos, indicando que, apesar do fato que as condições utilizadas para o crescimento dos óxidos são mais favoráveis para a deposição do óxido de rutênio, a presença do metal tungstênio influencia no crescimento do óxido.

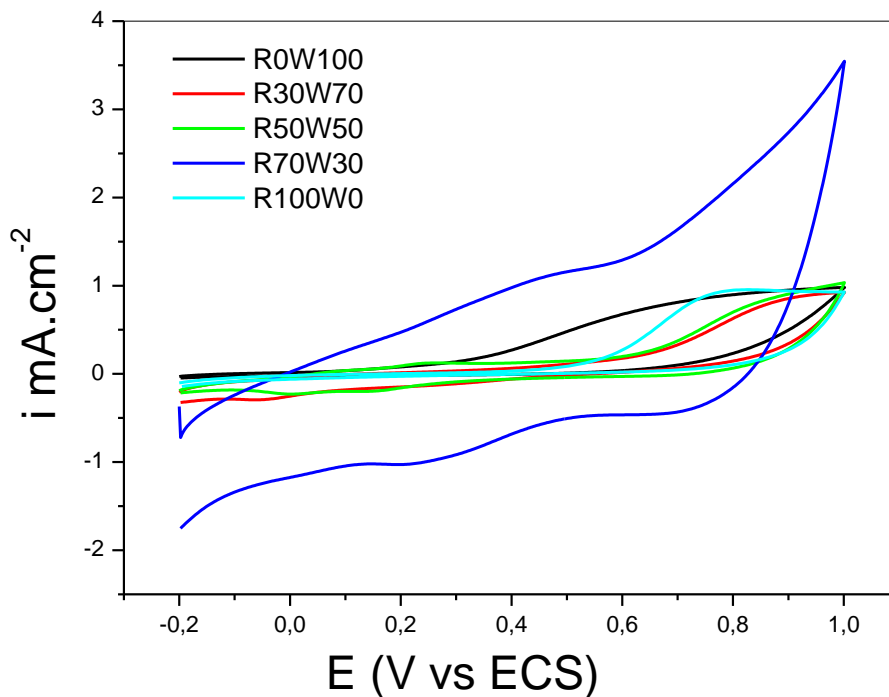


Figura 22: Primeiros ciclos dos experimentos de crescimento a diferentes concentrações nominais de metais,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $T= 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Observa-se claramente na Figura 22 que o primeiro ciclo do experimento em que a solução eletrolítica é composta por uma proporção de 70% de rutênio e 30% de tungstênio apresenta um comportamento bem diferente dos demais. Pode ser observado também que nesse experimento o processo anódico resultante da primeira ciclagem se inicia a potencial mais negativo (próximos de 0 V vs. ECS) se comparado aos outros experimentos. É importante salientar que todos os experimentos foram realizados em duplicatas e as duplicatas foram reproduzíveis.

Nos outros experimentos os primeiros ciclos de eletrodeposição se apresentam uniformes em termos de densidade de corrente máxima que estão próximos a  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  porém o formato das curvas são modificados com a concentração nominal

dos metais na solução eletrolítica. No caso do experimento somente com íons  $W^{6+}$  observa-se que a nucleação ocorre a potenciais mais negativos (próximos a 0,3 V vs. ECS), enquanto o primeiro ciclo dos experimentos realizados nas proporções 30% de rutênio  $Ru^{3+}$  e 70% de  $W^{6+}$  e 50%  $Ru^{3+}$  e 50% de  $W^{6+}$  são bem parecidos em termos de formato e em termos de densidade de corrente máxima. Além disso, o início dos processos anódicos ocorrem a potenciais mais positivos (próximos a 0,6 V vs. ECS) e o experimento realizado em uma solução eletrolítica contendo apenas íons  $Ru^{3+}$  apresentou potencial inicial do processo anódico intermediário entre eles (próximos de 0,5 V vs. ECS). Os valores de potenciais em que se dá a nucleação dos óxidos de metais na superfície dos substratos são importantes para, dentre outras coisas, verificar em que faixa de potencial na voltametria cíclica podem ser eletrodepositados diferentes óxidos dos metais.

Analisando os décimos ciclos de cada experimentos para as diferentes concentrações nominais de metais, percebe-se ainda os diferentes formatos dos voltamogramas, pois os voltamogramas dos ciclos 100, 200 e 300 dos óxidos mistos são muito parecidos com os respectivos ciclos do óxido de rutênio puro o que indica que as características dos óxidos mistos no crescimento se assemelham cada vez mais com as características do óxido puro de rutênio conforme aumenta-se o número de ciclos de deposição. Os décimos ciclos de cada experimento são mostrados na Figura 23.



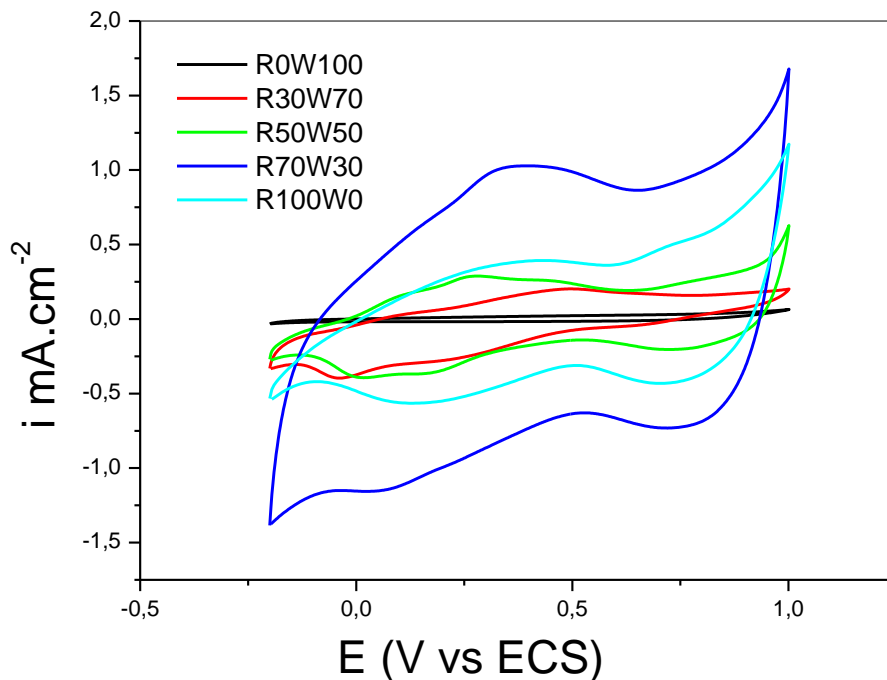


Figura 23: Décimos ciclos de cada experimento a diferentes concentrações nominais de metais,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $T= 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Mais uma vez é nítido que o ciclo do sistema em que a solução eletrolítica para a eletrodeposição do filme de óxido misto foi preparada com proporção de concentração dos metais 70% de  $\text{Ru}^{3+}$  e 30% de  $\text{W}^{6+}$  se destaca entre os outros pela maior área sobre a curva, o que indica um maior valor de carga, observa-se também que o formato do voltamograma é muito parecido com o formato do voltamograma do crescimento do óxido de rutênio puro, o que mostra que nessa composição da solução eletrolítica o comportamento eletroquímico, no sentido de formato da curva, durante a eletrodeposição é muito próximo ao comportamento eletroquímico de crescimento do rutênio puro, porém com um maior valor de carga. O décimo ciclo da eletrodeposição do filme de solução contendo apenas íons  $\text{W}^{6+}$  é diferente de todos outros e apresenta baixos valores de densidade de corrente.

Os voltamogramas do décimo ciclo das eletrodeposições em que foram utilizadas as proporções de 30/70 e 50/50 de  $\text{Ru}^{3+}/\text{W}^{6+}$  respectivamente apresentam-se em formatos diferentes dos outros, o formato do voltamograma do décimo ciclo de proporção  $\text{Ru}^{3+}/\text{W}^{6+}$  50:50 apresenta formato mais parecido com o voltamograma do décimo ciclo do rutênio puro, porém, nos experimentos que foram realizados a partir de soluções eletrolíticas contendo apenas íons  $\text{Ru}^{3+}$ , em potenciais menores

que 0,5 V vs. ECS apresentam apenas um pico nas varreduras anódica e catódica, nessa mesma região de potencial no crescimento dos filmes de proporção Ru/W 30:70 e 50:50 esses picos são divididos em três picos menos largos. Essa característica pode ser causada pela ação do depósito do óxido de tungstênio na superfície do eletrodo ou simplesmente por diminuir a concentração de íons  $\text{Ru}^{3+}$  na solução. Para analisar esse fato foi realizado um experimento em que a concentração de íons  $\text{Ru}^{3+}$  foi mantida a mesma ( $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ ), porém sem a presença de íons  $\text{W}^{6+}$  e as outras condições experimentais como velocidade de varredura e temperatura de deposição foram mantidas. Os voltamogramas cíclicos do décimo ciclo desses experimentos são mostrados na Figura 24.

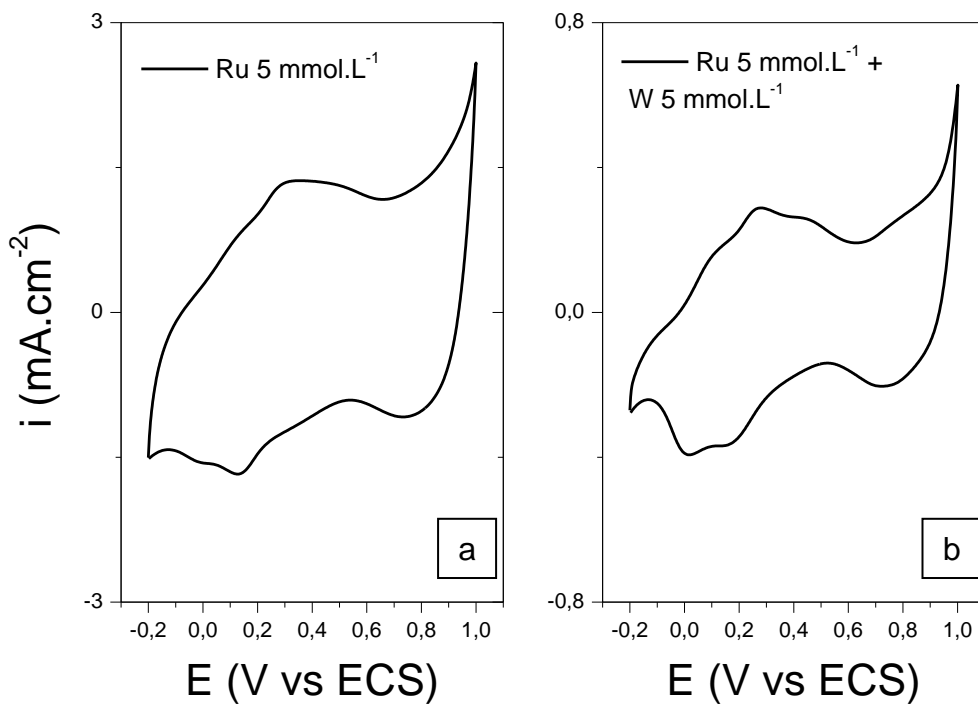


Figura 24: Voltamograma do décimo ciclo do crescimento de óxido com solução eletrolítica com concentração de rutênio de  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$ . a) sem íons  $\text{W}^{6+}$  e b) com  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{W}^{6+}$ ,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $T= 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A partir da Figura 24 pode-se perceber que no voltamograma do décimo ciclo de deposição de um óxido em que não há a presença de íons  $\text{W}^{6+}$  na solução eletrolítica inicial de concentração de rutênio de  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  já pode ser notado a separação dos processos anódicos e catódicos em três picos pouco pronunciados. Porém pode-se observar que com a presença de íons  $\text{W}^{6+}$  na solução eletrolítica os

picos são bem mais definidos. Observa-se também que a presença de íons  $W^{6+}$  na solução eletrolítica de crescimento modifica o voltamograma em termos de densidade de corrente, o que implica no valor de carga. Sem o tungstênio na solução a área sob a curva do voltamograma do décimo ciclo é maior se comparado com a área sob a curva do voltamograma com a presença do tungstênio, o que indica que, em termos de carga, uma eletrodeposição de óxido de rutênio com solução eletrolítica de  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  sem íons  $W^{6+}$  apresenta melhores resultados. Diante disso pode-se concluir que nos primeiros ciclos de eletrodeposição por voltametria cíclica a uma concentração de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $Ru^{3+}$  os três picos que ocorrem a potenciais mais negativos que  $0,5 \text{ V vs. ECS}$  aparentam ser apenas um. Para a metade dessa concentração os três picos aparecem e com a presença de íons  $W^{6+}$  esses picos ficam mais definidos, ocorrendo uma diminuição da área sob a curva voltamétrica.

### **5.2.2 Caracterização morfológica e microestrutural dos óxidos puros e mistos ( $RuO_2-WO_3$ ) do estudo de composição da solução eletrolítica**

Os eletrodos eletrodepositados com diferentes proporções de íons metálicos na solução eletrolítica foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, MEV, as imagens das superfícies dos eletrodos foram ampliadas 1000, 3000 e 10000 vezes. As imagens ampliadas 1000 e 3000 para os experimentos sintetizados em solução eletrolítica de  $W^{+6}$  (R0w100),  $Ru^{+3}$  (R100W0), e  $Ru^{+3}/w^{+6}$  70/30 (R70W30) são mostradas das Figuras 25, 26 e 27.

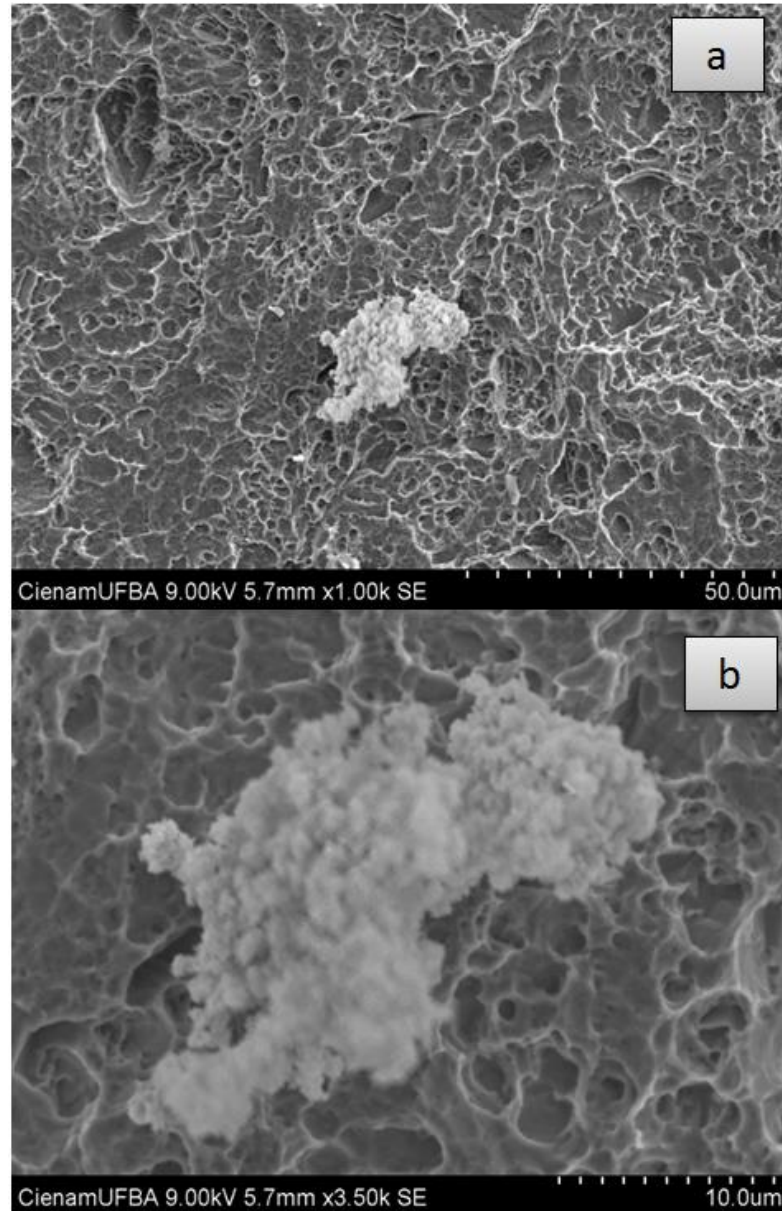


Figura 25: Imagens de MEV da superfície de óxido de tungstênio, ampliadas a a) 1000 e b) 3000 vezes.

Podemos observar que na superfície do eletrodo cuja eletrodeposição foi realizada com solução eletrolítica contendo somente  $W^{6+}$  há a formação de alguns aglomerados de esfera. Esses aglomerados em apenas algumas regiões confirmam o fato de o crescimento desse óxido sem a presença do  $Ru^{3+}$  ser menos favorecido nas condições experimentais utilizadas se comparado com os filmes eletrodepositados com outras soluções eletrolíticas. Neste caso, como nos outros óxidos sintetizados pode-se sugerir que há uma formação de um filme muito fino, seguido da formação desses aglomerados mais claros na imagem, os mesmo já observados nas amostras analisadas no estudo da otimização dos parâmetros de

eletrodeposição (Figura 8) onde a composição do eletrólito tinha a proporção mantida em 50:50 ( $\text{Ru}^{3+}:\text{W}^{6+}$ ).

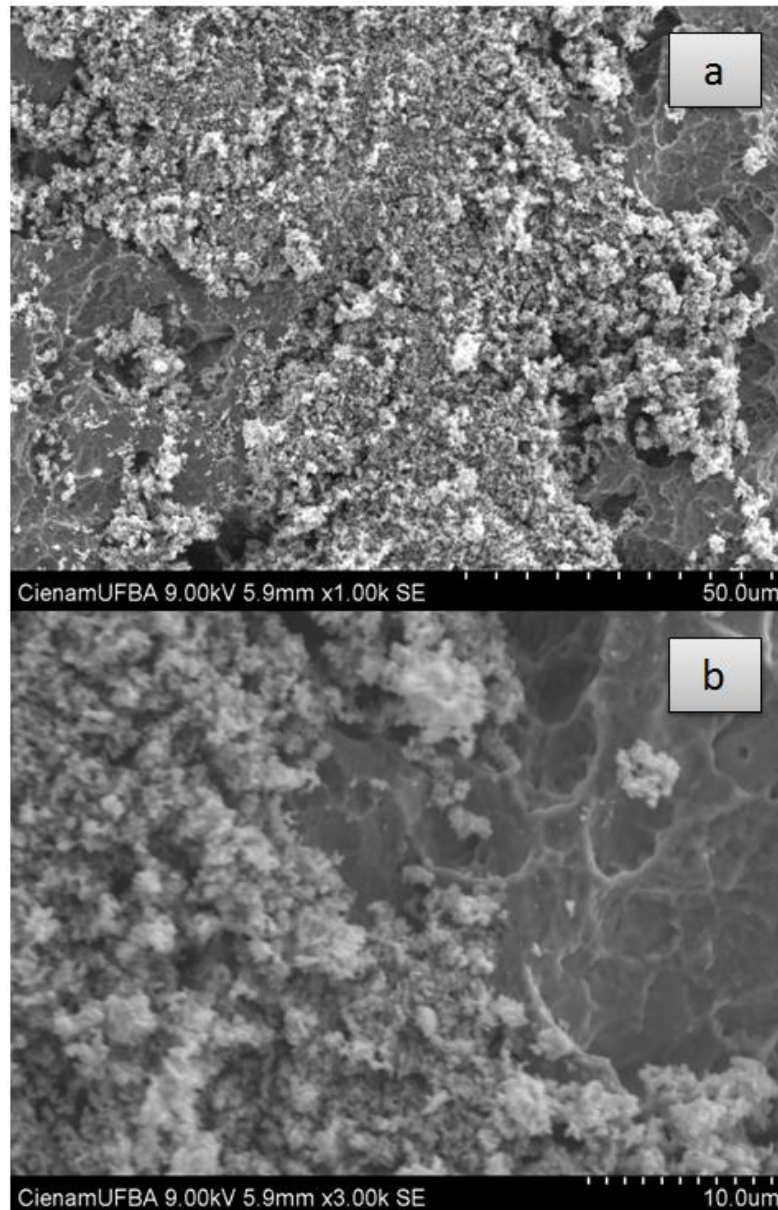


Figura 26: Imagens de MEV da superfície de óxido de rutênio, ampliadas a)1000 e b) 3000 vezes.

Quando a eletrodeposição nas condições experimentais escolhidas se dá a partir de uma solução eletrolítica contendo apenas íons  $\text{Ru}^{3+}$  o crescimento do filme de óxido é mais efetivo se comparado com a situação em que a solução eletrolítica só contém íons do metal  $\text{W}^{6+}$ . A Figura 26 mostra que nesse caso, a quantidade de eletrodepósito é muito maior que no caso anterior e observa-se também nas maiores ampliações (Figura 26.b) pode-se perceber que a camada de filme que se forma acima do substrato também apresenta uma espessura maior se comparada também

com o caso anterior, pois a mesma já se apresenta visível na ampliação de 3000 vezes.

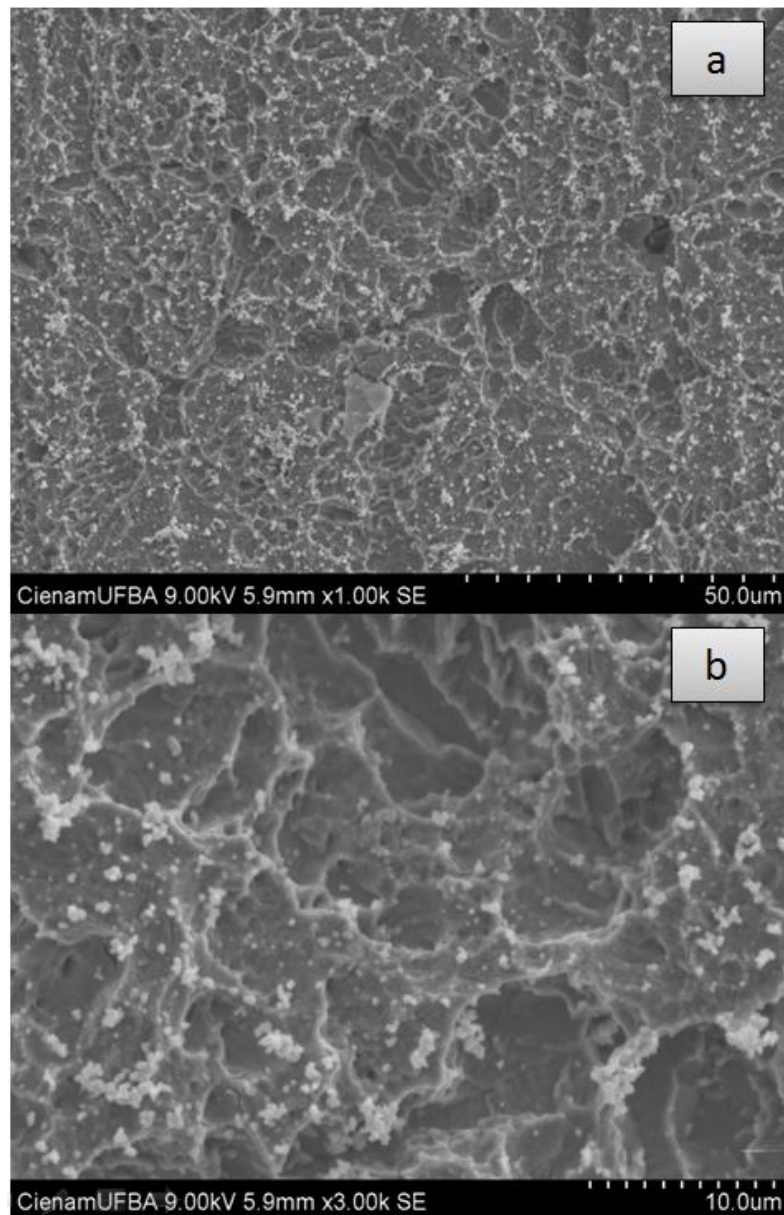


Figura 27: imagens da superfície do óxido eletrodepositado na solução eletrolítica contendo a proporção 70/30 de  $\text{Ru}^{3+}/\text{W}^{6+}$  ampliadas a) 1000 e b) 3000 vezes

Na Figura 27 a e b pode-se perceber que há um filme mais espesso que os que aparecem nas Figuras 25 e 26, esse filme recobre toda a superfície do substrato e por ser mais espesso, em ampliações maiores (Figura 27.b), verificou-se que há um princípio de formação das trincas, tão características de eletrodos de  $\text{RuO}_2$ . Além disso, pode-se observar que aparecem também, nessa superfície, os aglomerados de esferas que neste caso estão bem mais distribuídos em toda a superfície do

óxido. Isso indica que, nesta proporção de  $\text{Ru}^{+3}/\text{W}^{+6}$  possivelmente já temos uma segregação de uma fase composta de tungstênio.

As análises estruturais dos filmes nesta etapa do estudo, também apresentaram difratogramas mostrando os picos referentes aos substratos de titânio com alta intensidade, indicando que os filmes são muito finos. Além destes picos foram observados outros três picos em  $2\theta$  igual a  $40,5^\circ$ ,  $59,2^\circ$  e  $72,4^\circ$ , os quais são compatíveis com o perfil de uma fase cúbica de  $\text{RuTi}_4$  (ICDD-03-065-5699), como mostra a Figura 28. Os picos referentes a essa fase, desapareceram quando as amostras foram calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora, indicando que essa espécie intermediária pode ser convertida no óxido por tratamento térmico (Figura 29). Outros autores já haviam detectado a formação de fases metálicas em filmes produzidos por técnicas eletroquímicas e tais fases são posteriormente convertidas a óxido por simples tratamento térmico (CHU et al., 2003; TRIEU et al., 2012; CHEN, et al. 2013)

Como mostra a Figura 29, a fase de  $\text{RuO}_2$  foi identificada nas amostras tratadas termicamente através do surgimento de picos largos e de baixa intensidade referentes aos planos (1 1 0) em  $28,1^\circ$ , (1 0 1) em  $35,1^\circ$  e (2 1 1) em  $54,3^\circ$  da fase tetragonal de  $\text{RuO}_2$  (IDCC-01-073-1469). Na amostra contendo maior proporção de W, R50W50, um halo amorfo é observado mesma para a amostra não tratada termicamente e após calcinação tem-se um aumento da intensidade do halo, indicando uma possível cristalização da fase de  $\text{WO}_3$  caso a amostra seja tratada a temperaturas ainda maiores.

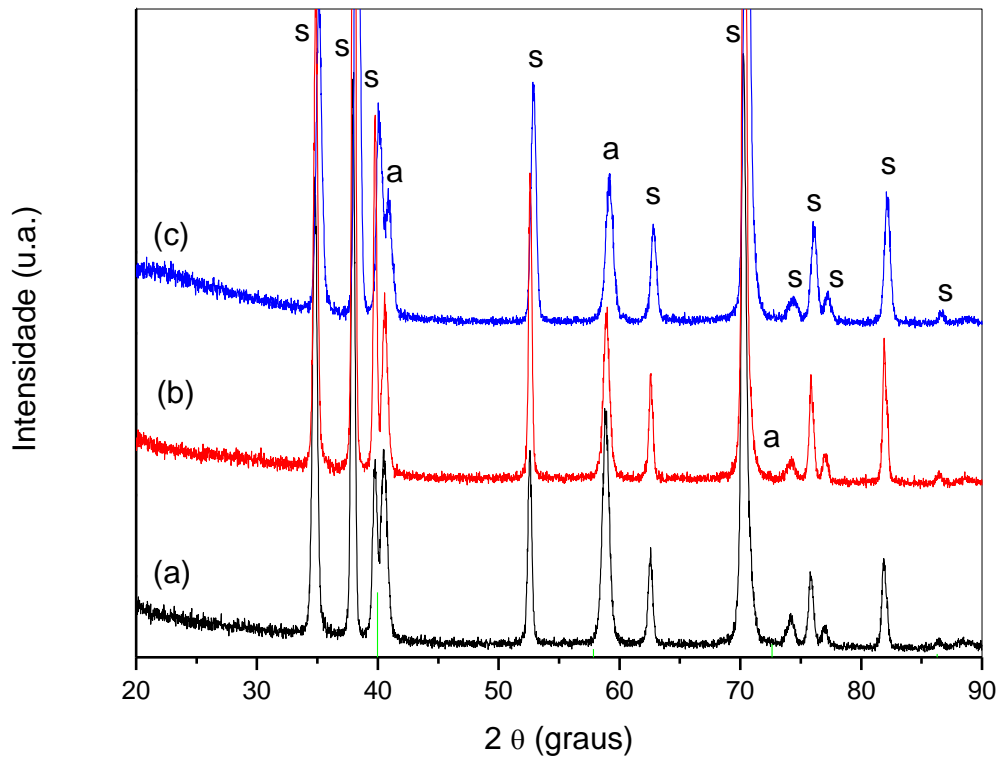
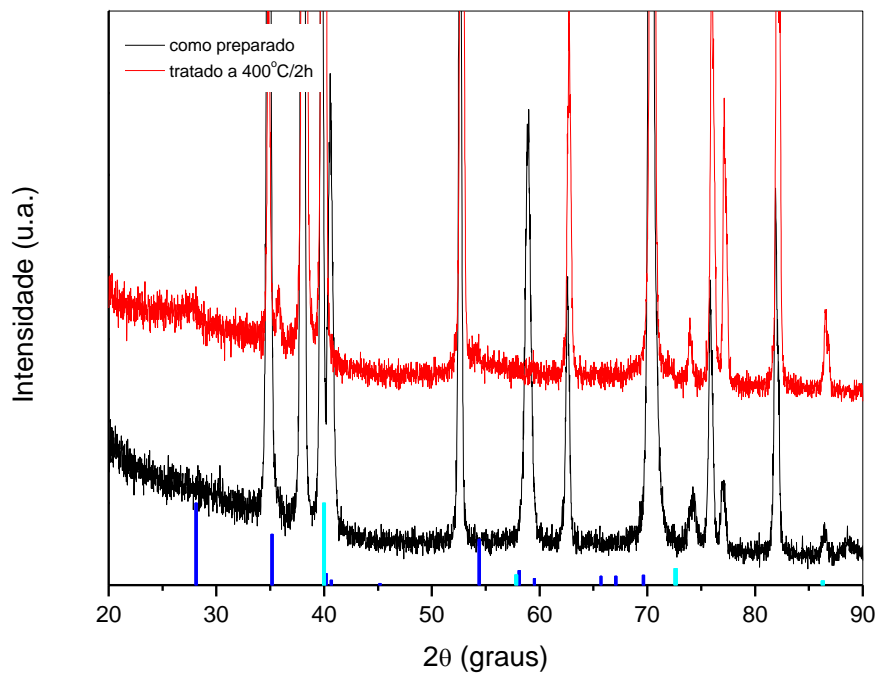
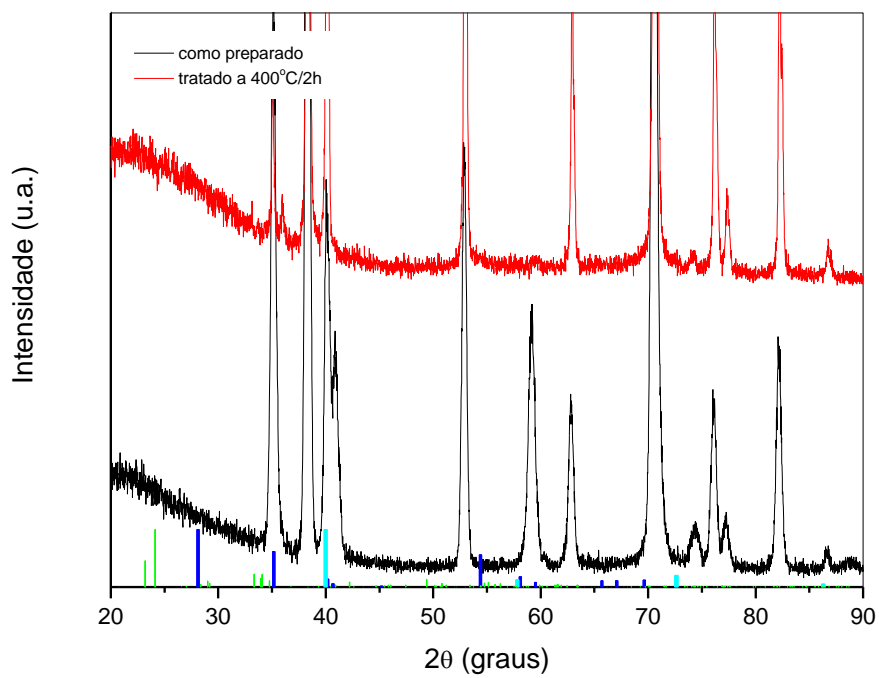


Figura 28: Difratogramas de raios-X dos filmes finos de  $\text{RuO}_2\text{-WO}_3$  produzidos a partir das diferentes composições de soluções eletrolíticas; a) R100W0, b) R70W30 e c) R50W50. (s – substrato titânio (ICDD-44-1294), a – RuTi4 (ICDD-03-065-5699)).





(a)



(b)

Figura 29: Difratoigramas de raios-X dos filmes finos de  $\text{RuO}_2\text{-WO}_3$  produzidos a partir das diferentes composições de soluções eletrolíticas; a) R70W30, b) R50W50, como eletrodepositados e após tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$  por 1 hora. (s – substrato titânio (ICDD-44-1294), (—)  $\text{RuTi}_4$  (ICDD-03-065-5699), (—)  $\text{RuO}_2$  (ICDD-0-073-1469) e (—)  $\text{WO}_3$  (ICDD-01-087-2375)).

### 5.2.3 Caracterização eletroquímicas dos óxidos puros e mistos ( $\text{RuO}_2$ e $\text{WO}_3$ ) eletrodepositados por voltametria cíclica em diferentes concentrações nominais da solução de deposição

Os óxidos eletrodepositados também foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica e testes de carga e descarga utilizando a técnica de cronopotenciometria. Os voltamogramas cíclicos de caracterização dos óxidos de rutênio e tungstênio puros e mistos preparados em soluções com diferentes concentrações dos metais são mostrados na Figura 30.

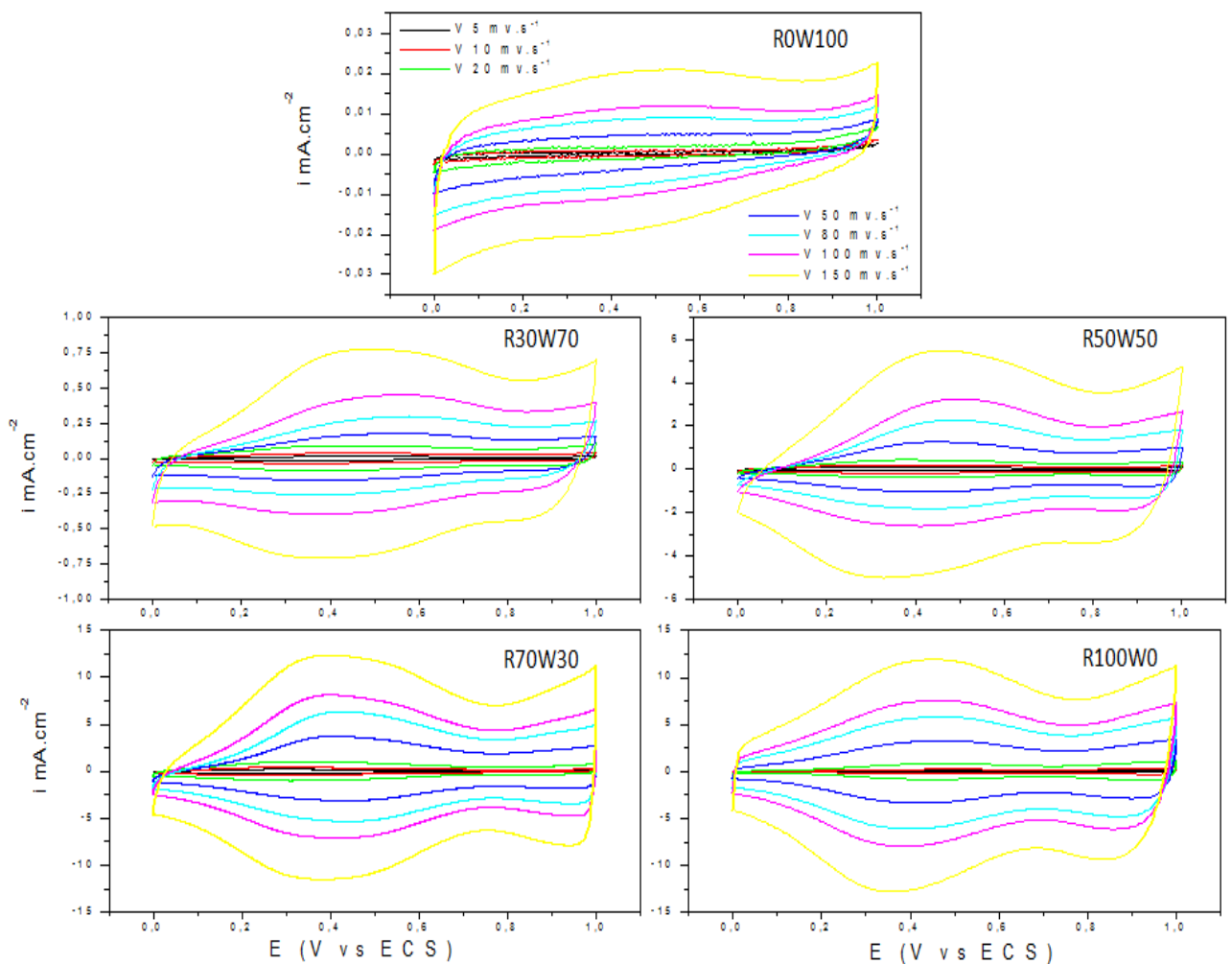


Figura 30: Voltamogramas cíclicos de caracterização dos óxidos puros e mistos de rutênio e tungstênio a uma faixa de potencial de 0 a 1 V vs ECS em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura em temperatura ambiente

Na Figura 30 pode-se perceber que o voltamograma de caracterização eletroquímica do experimento cuja solução para a eletrodeposição apresentava somente íons  $\text{W}^{6+}$  mostra um perfil diferente de todos os outros voltamogramas. Na

varredura catódica observa-se que a corrente aumenta até o potencial de inversão (0,0 V) e na varredura anódica um ombro largo pouco definido se forma na faixa entre 0,2 e 0,8 V. Este perfil voltamétrico é compatível com o comportamento eletroquímico do  $\text{WO}_3$  descrito na literatura (QIU et al., 2016). Esta reposta eletroquímica foi a que também apresentou menores valores de densidade de corrente dentro deste conjunto de experimentos.

É importante ressaltar que, mesmo na situação em que 70% dos íons metálicos em solução eram de  $\text{W}^{6+}$ , o formato da curva voltamétrica se assemelhou mais à caracterização do  $\text{RuO}_2$  puro do que à resposta eletroquímica do eletrodo de  $\text{WO}_3$  puro. O que indica, mais uma vez, que nas condições experimentais realizadas a eletrodeposição do óxido de rutênio foi mais favorecida do que a eletrodeposição do óxido de tungstênio.

Observa-se também na Figura 30 que quanto maior a proporção de  $\text{Ru}^{3+}$  na solução eletrolítica de partida maior é o valor da densidade de corrente máxima e área sob a curva voltamétrica no voltamograma de caracterização, sendo que entre as proporções  $\text{Ru}^{3+}/\text{W}^{6+}$  de 70:30 e 100:0 já não são observadas diferenças muito significativas entre as curvas voltamétricas dos eletrodos, indicando que, em termos de capacidade de armazenamento de carga, não há modificação efetiva entre a utilização das soluções eletrolíticas, podendo-se utilizar a solução com menor quantidade de íons  $\text{Ru}^{3+}$ .

Os filmes de óxidos sintetizados também foram caracterizados por cronopotenciometria para medidas de carga e descarga. Os resultados dessa caracterização são mostrados na Figura 31.

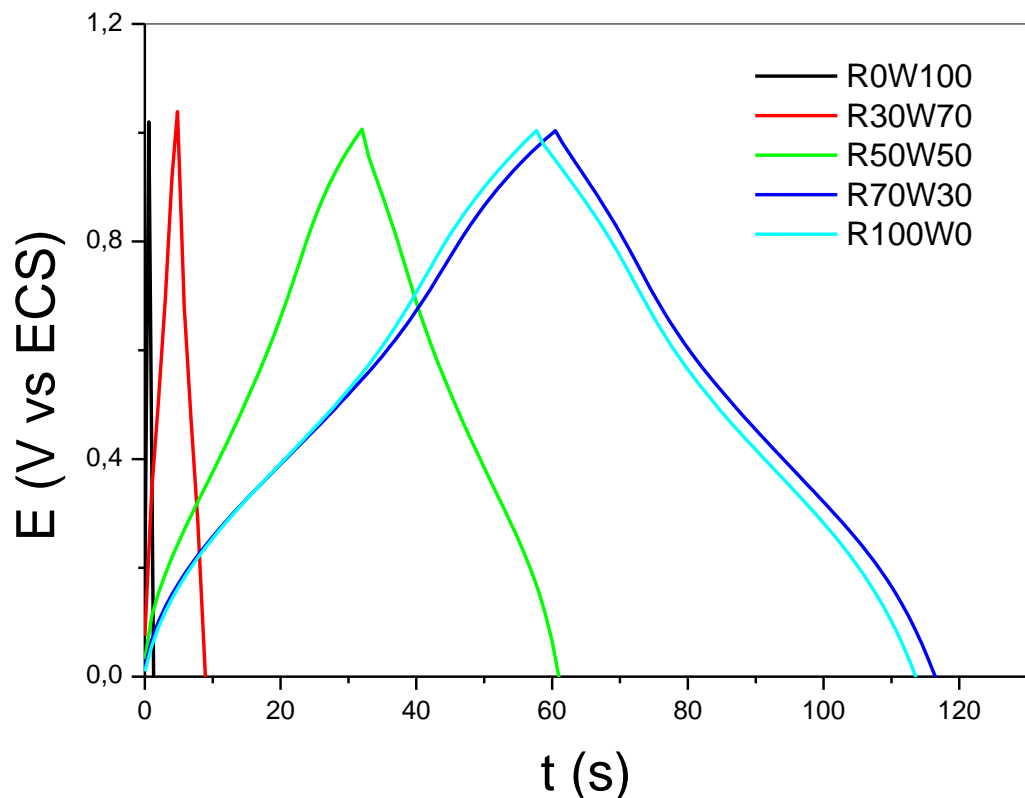


Figura 31: Caracterização por curvas de carga e descargas entre 0 e 1 V vs. ECS em  $1.0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  dos óxidos puros e mistos para o estudo das proporções dos metais.

Os testes de carga e descarga deixam evidente a semelhança entre os eletrodos produzidos com a solução contendo apenas íons  $\text{Ru}^{3+}$  e aquela na razão  $\text{Ru}^{3+}/\text{W}^{6+} = 70:30$ . A partir destes resultados, foram calculados os valores de capacitância específica de carga e descarga, bem como, as eficiências coulômbicas dos óxidos sintetizados. Esses valores juntamente com as massas eletrodepositadas dos óxidos são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Dados experimentais e calculados e massa do óxido, tempo de carga ( $t_c$ ), tempo de descarga ( $t_d$ ), eficiência coulômbica ( $\eta$ ), Capacitância de carga ( $C_c$ ) e capacitância de descarga ( $C_d$ ) dos experimentos a diferentes proporções de metais.

Experimento	Massa do óxido (mg)	$t_c$ (s)	$t_d$ (s)	$\eta$ (%)	$C_c$ ( $\text{Fg}^{-1}$ )	$C_d$ ( $\text{Fg}^{-1}$ )
R0W100	0,03	0,6	0,54	90	21,8	19,6
R30W70	0,04	4,8	4,1	85	101	86,6
R50W50	0,07	20,1	18,3	91	271,6	247,3
R70W30	0,18	60,5	56,3	93	326,9	304,5
R100W0	0,12	57,8	56,1	97	483,7	469,4

Diante destes resultados pode-se perceber que o menor valor de capacitância específica de descarga obtido ( $19,6 \text{ Fg}^{-1}$ ) foi do experimento R0W100, ou seja, do experimento em que a solução eletrolítica para a deposição só possuía íons  $\text{W}^{6+}$  na concentração de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , o que está de acordo com os dados de crescimento e caracterização por voltametria cíclica. O menor valor de massa desse óxido e as imagens de MEV (Figura 25) também confirmam que nas condições experimentais utilizadas o crescimento do óxido de tungstênio sobre o substrato de Ti é menos efetivo se comparado com o crescimento do óxido de rutênio.

Observa-se também que a capacitância específica aumenta linearmente com o aumento da proporção e íons  $\text{Ru}^{3+}$  na solução eletrolítica, como se pode ver no gráfico mostrado na Figura 32. Esta relação linear nos permite prever a capacitância específica de um óxido misto em outra proporção que seja sintetizado nas mesmas condições experimentais que foram realizadas neste trabalho (Figura 32).

Uma análise mais cuidadosa dos valores de capacitância específica mostra que embora os eletrodos R70W30 e R100W0 tenham comportamentos muito parecidos na caracterização eletroquímica tanto nos voltamogramas cíclicos quanto nas curvas de carga e descarga, a quantidade de massa efetivamente depositada nos eletrodos (Figura 33.b) confere aos eletrodos de  $\text{RuO}_2$  puro maiores valores de capacitância específica. É conhecido na literatura que quanto maior é a espessura do filme depositados em uma mesma área de substrato, maior é a quantidade de sítios ativos que estão disponíveis em toda a espessura do óxido, e então maior será o armazenamento de carga devido à mobilidade de transportar  $\text{H}^+$  em camadas porosas como as apresentadas nesse trabalho. (PATAKE et al, 2010; PARK et al., 2004 ). Podemos inferir, a partir dos valores das massas dos depósitos diferentes e comportamento eletroquímico de carga e descarga parecidos dos óxidos R70W30 e R100W0 que a mobilidade do  $\text{H}^+$  em camadas porosas nesse caso não se estendeu a toda a espessura do filme, mas à apenas uma porção da fase volume do filme, limitando, com isso, os processos redox que poderiam ocorrer em toda a fase volume da camada de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{WO}_3$ .

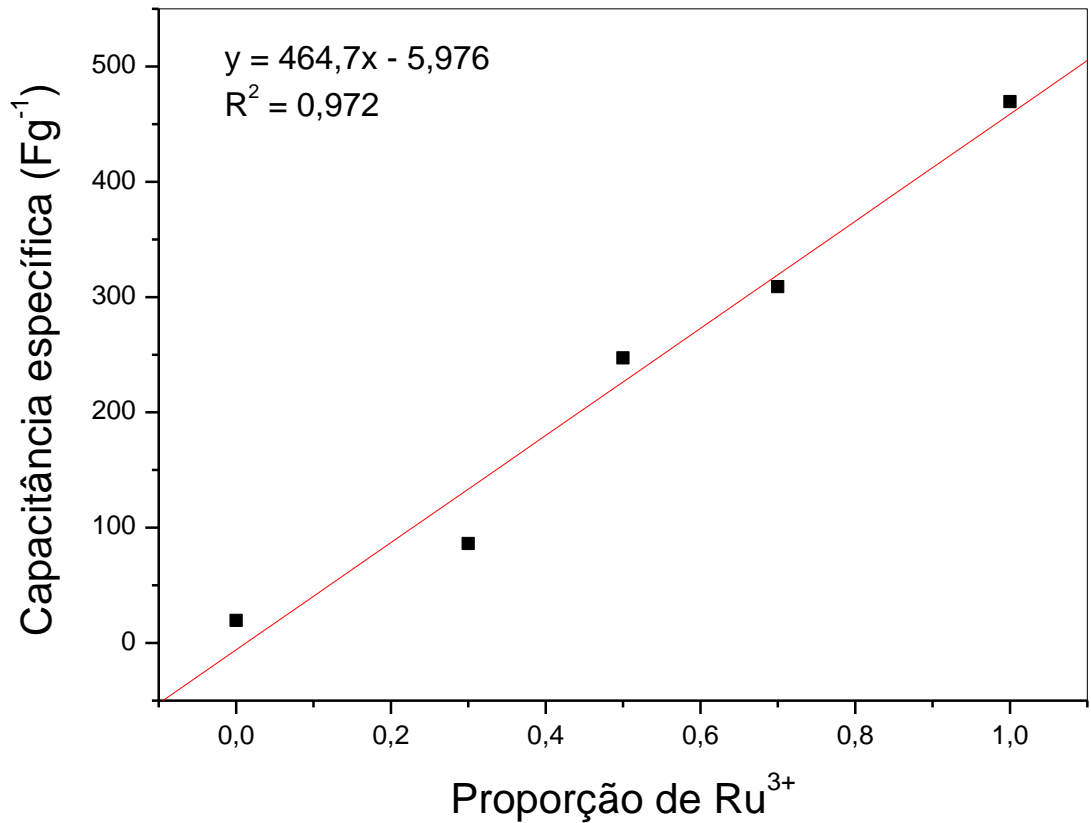


Figura 32: Gráfico capacitância específica em função da razão nominal Ru/W na solução eletrolítica.

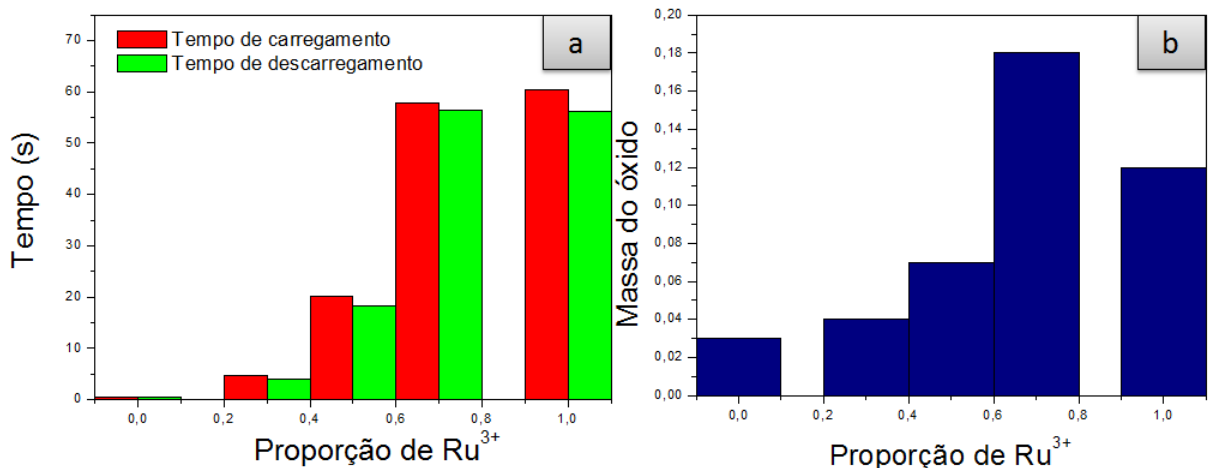


Figura 33: a): Valores de massa em (mg) vs proporção do Rutênio na solução eletrolítica de crescimento b): Tempos de carga e de descarga (s) vs proporção do Rutênio na solução eletrolítica de crescimento

O trabalho de Park e colaboradores (2004) mostra que quanto maior a espessura do filme, maior é a capacitância normalizada pela área, indicando, com isso, que a capacitância dos eletrodos revestidos por óxido de rutênio ocorre majoritariamente devido às reações redox entre as espécies iônicas presentes no eletrólito e os sítios eletroativos de Ru presentes no eletrodo. Para os mesmos filmes de óxidos depositados os autores calcularam a capacitância normalizada pela massa (capacitância específica). Nesse caso os valores de capacitância decresceram com o aumento da espessura do filme. Os autores explicam que o valor de capacitância específica é proporcional à área superficial do material sintetizado e para um pseudocapacitor a base de óxido de rutênio o valor de capacitância surge principalmente pelas reações de oxirredução superficiais entre o eletrodo e o eletrólito, sendo assim para capacitores cuja capacitância é calculada pela normalização pela massa é importante maximizar a área superficial do material depositado (PATAK et al, 2004).

Sendo assim o comportamento de capacitância do eletrodo de filme fino do óxido R70W30 pode ser explicado pelo fato de que, embora seja possível se obter o crescimento de óxido mais efetivo, portanto filmes mais espessos, as reações redox pelas quais surgem majoritariamente a pseudocapacitância em materiais desse tipo são limitadas às regiões superficiais em que o  $H^+$  tem acesso, o que indica que neste último aspecto o óxido de rutênio puro apresenta melhor desempenho, pelo simples fato de ser um filme de menor espessura se comparado ao eletrodo compósito obtido na solução na razão molar  $Ru^{3+}/W^{6+}$  igual a 70/30.

Uma vez que os filmes passaram por tratamentos térmicos para que pudessemos ter maiores evidências de que a fase de  $RuO_2$  havia realmente sido depositadas. Decidimos também verificar o comportamento eletroquímico dos filmes tratados. Conforme já mencionado, embora o óxido de rutênio anidro ( $RuO_2$ ) apresente bons valores de capacitância específica, é em sua forma hidratada e amorfa ( $RuO_2(OH)_y$ ) que este óxido exibe capacitâncias muito mais altas e com tempos de resposta, também, mais rápidos. Como podemos comprovar pelos estudos eletroquímicos realizados com os filmes tratados a temperatura de  $400^\circ C$  (Figura 34). As curvas voltamétricas apresentam valores de densidades de corrente bastante inferiores às daquelas dos eletrodos sem tratamento térmico mostrados na Figura 28. Por outro lado, observa-se que a presença da fase de  $WO_3$  resulta em um

aumento da carga associada aos processos quando os eletrodos compósitos são comparados ao eletrodo de  $\text{RuO}_2$  puro. Isto se deve a contribuição faradaica desta fase, uma vez que o  $\text{WO}_3$  é um conhecido composto de intercalação (GRANQVIST, 2000), cuja reação é bastante similar ao processo que ocorre no  $\text{RuO}_2$ , como observa-se na equação 19.



As curvas de carga/descarga também mostram o desempenho muito aquém dos filmes tratados termicamente quando comparamos os cronopotenciogramas da Figura 34 (d) com àqueles dos filmes não tratados (Figura 29).

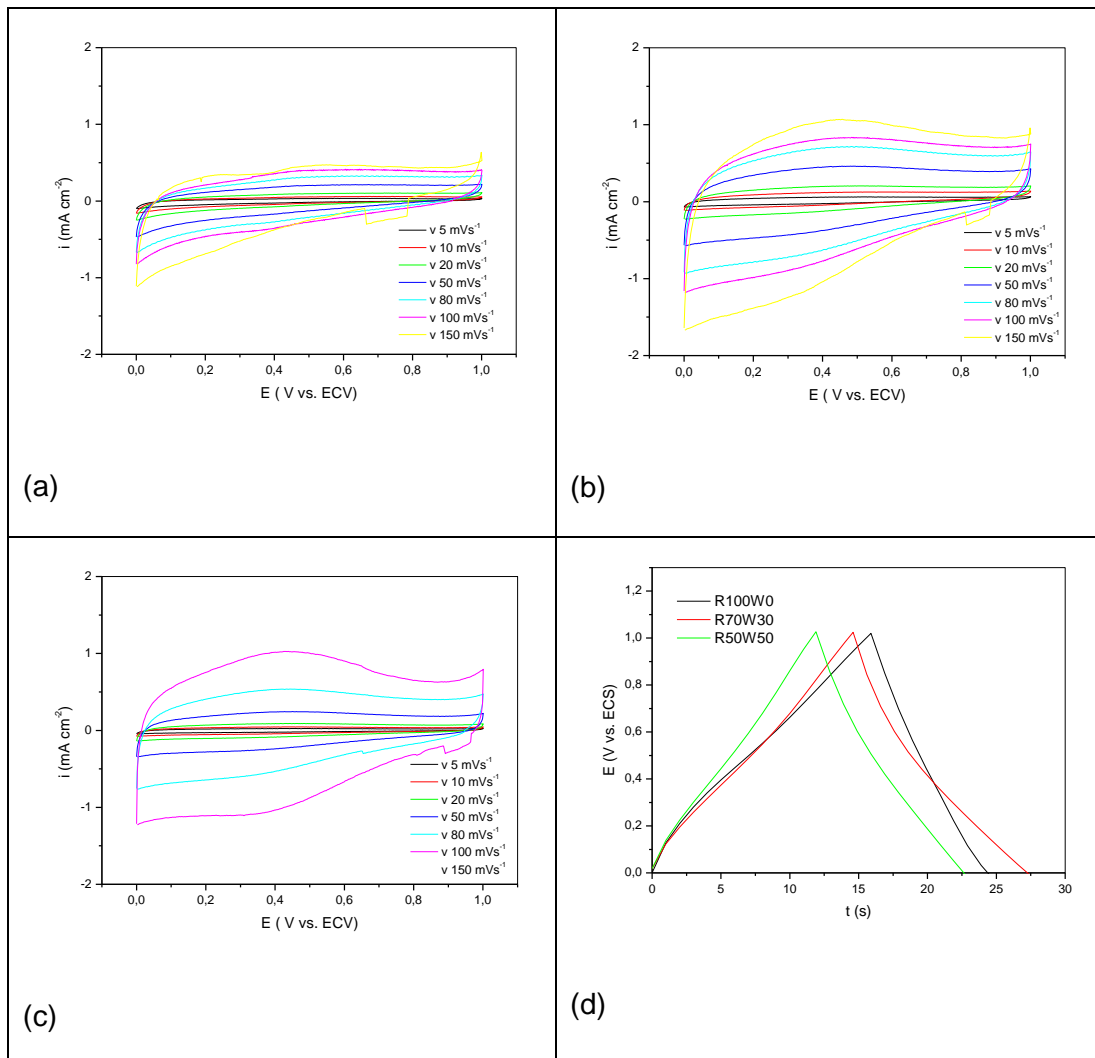


Figura 34: Caracterização eletroquímica dos eletrodos preparados a partir de eletrólitos com diferentes composições: a) a c) voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura para os diferentes eletrodos; a) R100W0, b) R70W30 e c) R50W50. d) Teste de carga e descarga com  $i = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .



### 5.3 ESTUDO DA NUCLEAÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE TITÂNIO.

Uma vez que os sistemas estudados neste trabalho são muito pouco conhecidos em termos dos mecanismos envolvidos nos processos de formação dos eletrodépósitos, decidimos investigar os estágios iniciais de formação desses filmes. A técnica eletroquímica utilizada nesta etapa do trabalho foi a cronoamperometria. Nesta etapa a deposição catódica foi promovida pela aplicação de diferentes valores de potenciais para a verificação do mecanismo de nucleação.

Para o tratamento de dados foram utilizadas as Equações 11 e 12 nas quais são relacionados os tempos com o tempo de corrente máxima e os valores de corrente com o valor de corrente máxima obtidos no transiente de corrente a partir dos cronoamperogramas dos crescimentos dos filmes.

As Equações 11 e 12, conforme descrito anteriormente, tratam de processos de nucleação tridimensional controlado por difusão. Para o processo ser controlado por difusão a etapa de transferência de carga precisa ser rápida e a movimentação do íon metálico até a superfície do eletrodo tem que ocorrer somente de forma difusional, por isso, neste caso as soluções eletrolíticas para a eletrodeposição foram diluídas 100 vezes se comparado com as concentrações dos íons metálicos  $\text{Ru}^{3+}$  e  $\text{W}^{6+}$  nas soluções eletrolíticas dos outros estudos realizados nesse trabalho. Em adição a isso, foram incluídos eletrólitos suportes (KCl e HCl) nas soluções eletrolíticas utilizadas nesta etapa.

A Figura 35 mostra os transientes de correntes obtidos por cronoamperometria a diferentes potenciais em cada solução eletrolítica.

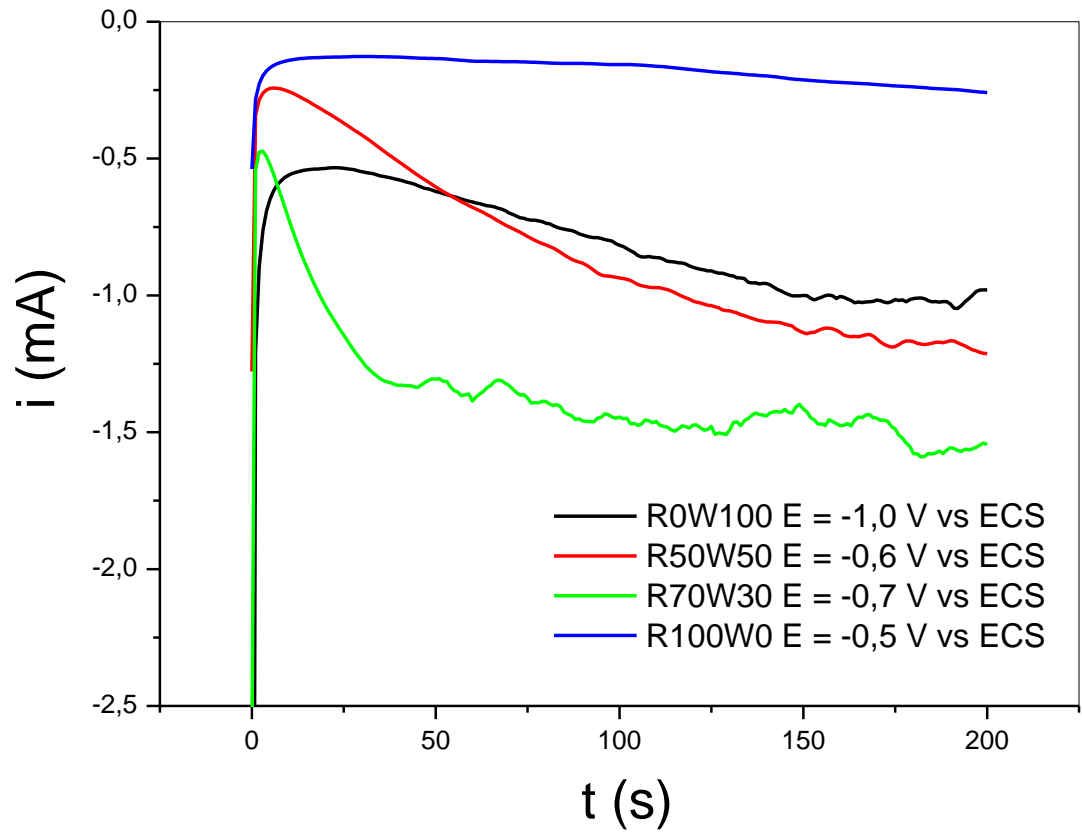


Figura 35: Curvas dos transientes de corrente para a formação dos óxidos sintetizados a partir de diferentes soluções eletrolíticas de partida, à diferentes potenciais. T= 200 segundos (T= 50°C).

Esses experimentos foram realizados a diferentes potenciais para cada tipo de solução eletrolítica, e aqui serão mostradas somente as curvas correspondentes aos potenciais mais efetivos na deposição dos óxidos. Observa-se na Figura 35 que cada crescimento apresentou um transiente de corrente diferente, além disso, não foi possível visualizar um padrão de comportamento das curvas com relação à proporção dos íons metálicos estudados.

Ao realizar o tratamento matemático das curvas obtidas experimentalmente, podemos observar que em todos os processos estudados (com soluções eletrolíticas de partidas e potenciais aplicados diferentes) os transientes de corrente tratados se assemelham às curvas teóricas que descrevem os processos de nucleação instantânea ( Figura 36).

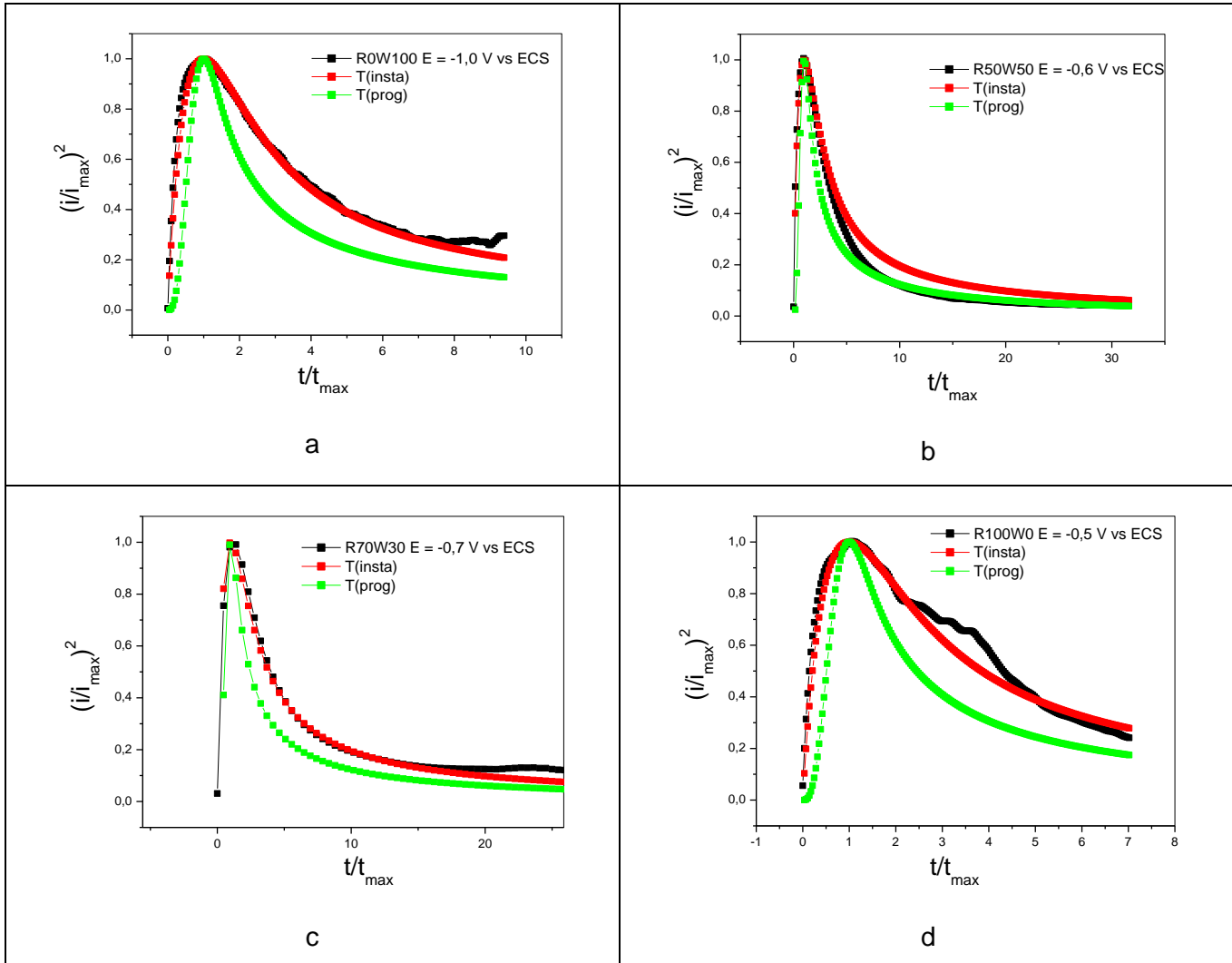


Figura 36: Transientes de corrente normalizado referente ao crescimento do óxido com a solução eletrolítica de partida a) com proporção Ru/W de 0/100, b) com proporção Ru/W de 50/50, c) com proporção Ru/W de 70/30 e d) com proporção Ru/W de 100/0. (-■-) dado experimental e das curvas simuladas, (-■-) usando a Eq. 11 – nucleação Instantânea e (-■-) usando a Eq.12 – nucleação Progressiva.

Observa-se na Figura 36.a que ao tratar o transiente de corrente obtido quando se aplicou o potencial de -1,0 V no sistema contendo a solução eletrolítica de proporção Ru/W de 0/100 normalizando-o pelo tempo e corrente máxima, o mesmo apresentou um perfil muito parecido com a curva teórica obtida para um processo instantâneo. Podemos inferir com isso que a nucleação do óxido de tungstênio nas condições experimentais aplicadas tem o comportamento de um processo de nucleação instantânea, o que significa que todos os núcleos aparecem no instante inicial e posteriormente só há o processo de crescimento dos cristais e coalescência do filme do óxido na superfície do substrato.

Observa-se no caso da Figura 36.b no transiente de corrente obtido quando se aplicou o potencial de -0,6 à solução eletrolítica de proporção Ru/W de 50/50 normalizando-o pelo tempo e corrente máxima, o mesmo apresentou um formato muito parecido com a curva teórica obtida para um processo instantâneo no início da nucleação e depois o comportamento é mais parecido com a curva teórica obtida para um processo de nucleação progressiva.

Quando aumenta-se a proporção de  $\text{Ru}^{+3}$  na solução eletrolítica de partida para 70/30 e aplica-se um potencial de -0,7 V vs ECS o transiente de corrente tratado também indica que o processo de nucleação do óxido eletrodepositado obedece ao processo de nucleação instantânea, pois a curva experimental se assemelha muito a curva teórica que indica a nucleação instantânea (Figura 36.c).

A Figura 36.d mostra o transiente de corrente tratado quando foi eletrodepositado óxido de rutênio aplicando um potencial constante de -0,5 V vs. ECS sem a presença de íons  $\text{W}^{6+}$  na solução eletrolítica de partida. Nesse caso observa-se que a curva experimental se aproxima muito da curva teórica que descreve o comportamento de uma nucleação instantânea do óxido na superfície do substrato. Pode-se observar que há uma região que aparece outro ombro que pode ser atribuído a outro processo sucessivo de nucleação.

## 6 CONCLUSÃO

Com a realização do trabalho podemos concluir que a preparação de filmes finos de óxidos mistos de rutênio e tungstênio pode ser realizada por eletrodeposição pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Observa-se também que ao modificar as variáveis de eletrodeposição (velocidade de varredura, número de ciclo e temperatura de deposição) são produzidos filmes finos que apresentam diferentes massas eletrodepositadas e variações no recobrimento do substrato, tendo como consequência variações nas propriedades eletroquímicas dos materiais sintetizados.

Na realização do planejamento fatorial foram obtidos óxidos mistos de rutênio e tungstênio com valor máximo de capacitância específica de descarga de  $236,5 \text{ Fg}^{-1}$ . Todas as variáveis estudadas no planejamento fatorial apresentaram efeito significativo no valor final de capacitância específica processo de eletrodeposição dentro da faixa estudada. A variável que possui o efeito que mais influencia na resposta de capacitância específica é a velocidade de varredura, seguida do número de ciclos e temperatura. Os efeitos de interação das variáveis também apresentaram significância no processo com exceção do efeito cruzado da variável velocidade de varredura e temperatura. Nessa parte do trabalho podemos concluir também que, dentro das condições de estudo escolhidas, a temperatura apesar de apresentar efeito significativo no processo, possui um valor de efeito padronizado que pode ser confundido com o erro a 95% de confiança. A partir dos resultados de superfície de respostas pode-se observar que os melhores valores de capacitância específica estão na direção de temperaturas maiores e número de ciclos e velocidade de varredura menores. Com a metodologia de superfície de respostas podemos concluir também que para obter maiores valores de capacitância específica o domínio experimental pode ser deslocado para estas regiões.

Uma vez encontradas as condições ótimas para o processo de eletrodeposição de filmes mistos de óxido de rutênio e tungstênio para as variáveis dentro da faixa estudada realizou-se o estudo da eletrodeposição dos óxidos sintetizados nessas condições ótimas a partir de soluções eletrolíticas de diferentes proporções de íons metálicos  $\text{Ru}^{3+}$  e  $\text{W}^{6+}$ . A partir deste estudo pode-se concluir que variando apenas a composição da solução de deposição têm-se novamente importantes variações nos

filmes finos produzidos. Foi observado também nessa etapa que as condições experimentais utilizadas favorecem mais o crescimento dos óxidos de rutênio se comparado ao óxido de tungstênio. Os experimentos em que a proporção na solução de Ru/W é de 70/30 se destacou apresentando maiores valores de área sob a curva no crescimento, maior valor de massa depositada, e por consequência, considerável capacidade de armazenamento de carga e comportamento eletroquímica muito próximos aos perfis do óxido sintetizado somente em solução contendo íons  $\text{Ru}^{3+}$ . Este último apresentou o maior valor de capacitância específica  $469,4 \text{ Fg}^{-1}$ . O aumento do valor da capacitância específica nessa etapa do trabalho, mostrou-se linear ao aumento da proporção de  $\text{Ru}^{3+}$  na solução eletrolítica de partida. As características eletroquímicas do eletrodo de óxido misto de rutênio e tungstênio na proporção 70/30 (R70W30) indicam que pode ocorrer uma economia na produção de filmes finos de óxidos mistos em relação aos filmes de óxido de rutênio puro.

No estudo da nucleação por cronoamperometria os transientes de correntes tratados apresentaram-se muito semelhante à curva teórica que descreve o processo de nucleação instantânea o que significa que nesses experimentos a nucleação dos óxidos na superfície do substrato de titânio se dá no primeiro instante.

Fazendo uma conclusão geral do trabalho podemos dizer que a eletrodeposição é um método efetivo para realizar o crescimento de filmes finos de óxidos mistos ou puros de rutênio e tungstênio e que entender e controlar as variáveis de eletrodeposição é muito importante para obtenção dos filmes com as características desejadas.

## REFERÊNCIAS

APOSTILA LAMAT, 2006... Cap 7.  
<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downquimica/capitulo7.pdf>. Acessado em outubro de 2016.

ARUNACHALAM, R., PRATAAP, R. K. V., RAJ, R. P., MOHAN, S., VIJAYAKUMAR, J., PÉTER, L., AHMAD, M. A. Pulse electrodeposited RuO<sub>2</sub> electrodes for high-performance supercapacitor applications, *Surface Engineering*, v. 35:2, p. 102-108, 2019

ARUNACHALAM, R., GNANAMUTHU, R.M., AHMAD, M. A., MOHAN, S., RAJ, R. P., MAHARAJA, J. TARADEH, N. A. AL-HINAL. A. Development of nano-spherical RuO<sub>2</sub> active material on AISI 317 steel substrate via pulse electrodeposition for supercapacitors. *Surface & Coatings Technology* 276, p. 336–340, 2015.

AUGUSTYN, V., SIMON, P., DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, n. 7, p. 1597–1614., 2014.

BARBIR, F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier, *Energy* 34, p. 308-312. 2009.

BARBIR, F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier, *Energy* 34, p. 308-312. 2009.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, inc. 2001.

BARROS NETO, B., SCARMÍNIO, S., BRUNS, R. E. “Como fazer experimentos”. Campinas, Editora da Unicamp, 2001, 401p.

BIJANI, S., SCHREBLER, R., DALCHIELE, E. A., GABAS, M., MARTÍNEZ, L., RAMOS-BARRADO, J. R. Study of the Nucleation and Growth Mechanisms in the Electrodeposition of Micro- and Nanostructured Cu<sub>2</sub>O Thin Films. *J. Phys. Chem. C*, n. 115, p. 21373–21382. 2011.

BRETT, A. M. O., BRETT, C.M. A. *Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações*, Almedina, Coimbra, 1996.

CARVALHO, L. L., *Construção e Caracterização Eletroquímica de Eletrodos Baseados em Grafenos*. Tese de doutorado. São Paulo. 2014.

CHEN, C., ZHAO, D., WANG, X. Influence of addition of tantalum oxide on electrochemical capacitor performance of molybdenum nitride. *Mater ChemPhys* p. 97:156–61. 2006.

CHEN, R., TRIEU, V., SCHLEY, B., NATTER, H. KINTRUP, J., BULAN, A., WEBER, R., HEMPELMANN, R.; Anodic electrocatalytic coatings for electrolytic chlorine production: A review. *Z. Phys. Chem.* v. 227, p. 651-666. 2013

CHEN, S-M, RAMACHANDRAN, R, MANI, V, SARASWATHI, R. Recent Advancements in Electrode Materials for the Highperformance Electrochemical Supercapacitors: A Review. *Int. J. Electrochem. Sci.*, V. 9, p. 4072 – 4085. 2014.

CHO, S., LIU, L., YOO, S-H., JANG, H-Y PARK, S. Template-Assisted Electrochemical Growth of Hydrus Ruthenium Oxide Nanotubes. *Bull. Chem.* n. 5, v. 34, p. 1462-1466, 2013.

CHU, S.-Z., WADA, K. INOUE, S. HISHITA, S.-I., KURASHIMA, K. Fabrication and structural characteristics of ordered TiO<sub>2</sub>-Ru(-RuO<sub>2</sub>) nanorods in porousanodic alumina flms on ITO/glass substrate. *J. Phys. Chem. B* v. 107, p.10180-10184, 2003.

CONWAY, B. E., BIRSS, V., WOJTOWICZ, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journalof Power Sources* 66, p. 1-14. 1997.

CONWAY, B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. KluwerAcademic / PlenumPublishers, New York. 1999.

DANAEE, I., JAFARIAN, M., FOROUZANDEH, F., GOBAL, F., MAHJANI, M. G. Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC\Ni and GC\NiCu electrode. *Hydrogen Energy* 34 p. 859-869. 2009.

DENG, L., WANG, J., ZHU, G., KANG, L., HAO, Z., LEI, Z., YANG, Z.,LIU, Z.-H. RuO<sub>2</sub>/graphene hybrid material for high performance electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources* 248 p. 407-415. 2014.

EMMENEGGER, C., MAURON, P., SUDAN, P., WENGER, P., HERMANN, V., GALLAY, R., ZUTTEL, A. Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. *Journal of Power Sources*, v. 124, p.321-329, 2003.

EMMENEGGER, Ch.; MAURON, Ph.; SUDAN, P.; WENGER, P.; HERMANN, V.; GALLAY, R.; ZUTTEL, A. Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. *Journal of Power Sources*, v. 124, p.321-329, 2003.

FERREIRA, E. S. C. Nucleação e crescimento de filmes de crómio a partir de solventes de baixo eutético Tese de doutorado, Faculdade de ciências, universidade do porto. 2012.

GARCIA, E. M., LINS, V. F. C., MATENCIO, T. Modern Surface Engineering Treatments. Cap. 5. Intech. 2013 <https://www.intechopen.com/books/modern-surface-engineering-treatments/metallic-and-oxide-electrodeposition>. Acessado em 02/06/2019



GHARTAVOL, H. M., MOAKHAR, R. S., DOLATI, A. Electrochemical investigation of electrodeposited platinum nanoparticles on multi walled carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. *J. Chem. Sci.* v. 129, n. 9, p. 1399–1410. 2017.

GRANQVIST, C. G. "Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993-1998". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 60, p. 201-262, 2000.

GUNAWARDENA, G.; HILLS, G.; MONTENEGRO, I.; SCHARIFKER, B. Electrochemical nucleation: Part I. General considerations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n. 138, p. 225, 1982.

HE, H., LI, M. Preparation of three-dimensional porous graphene/ruthenium oxide nano-composite for high performance supercapacitors by electrochemical method. *Integrated Ferroelectrics*. v.189, p. 147-157, 2018.

HE, Z, Electrodeposition and electrochemical reduction of epitaxial metal oxide thin films and superlattices. *Dissertação de doutorado*. 2012

HONG, D., YIM, S. RuO<sub>2</sub> Thin Films Electrodeposited on Polystyrene Nanosphere Arrays: Growth Mechanism and Application to Supercapacitor Electrodes. *Langmuir* v. 34, p. 4249–4254. 2018.

HSU, W., CHAN, C., PENG, C., CHANG, C. Hydrogen sensing characteristics of an electrodeposited WO<sub>3</sub> thin film gasochromic sensor activated by Pt catalyst Thin Solid Films. N 516, p. 407–411. 2007.

HU, C.-C.; CHANG, K.-H. "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation". *J. Power Sources*, 112, 401-409. 2002.

HU, C.-C., HUANG, Y.-H. Cyclic Voltammetric Deposition of Hydrous Ruthenium Oxide for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 146, p. 2465–2471. 1999.

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. *J. Power Sources*, v.108, p.117-127. 2002

JOW, J.-J., LEE, H.-J., CHENA, H.-J., WUA, M.-S., WEIB, T.-Y. Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl<sub>3</sub> solutions. *Electrochimica Acta* 52, p.2625–2633. 2007.

KIM, K. M, LEE, Y-G., SHIN, D. O., KO, J. M. Supercapacitive properties of layered electrodes composed of electrodeposited RuO<sub>2</sub> and polyaniline *Electrochimica Acta* 196. p. 309–315. 2016.

KIM, K. M., KIM, J. H., LEE, Y. Y., KIM, K. Y. Electrodeposition of ruthenium oxide on ferritic stainless steel bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells, *international journal of hydrogen energy* n.37 p. 1653 e 1660, 2012.

KIM, K-H., KIM, G-P., SONG, I. K., YANG, K-H., LEE, B. C., BAECK, S-H. Investigation of electrochemical properties of RuO<sub>2</sub> thin films modified by e-beam irradiation. *Thin Solid Films* n. 519, p. 3086–3089, 2011.

KO'TZ, R., CARLEN, M., Principles and applications of electrochemical capacitors, Switzerland, *Electrochimica Acta* 45, p.2483–2498. 2000.

KVASTEK, K.; HORVAT-RADOŠEVIĆ, V. Electrochemical properties of hydrous ruthenium oxide films formed and measured at different potentials. *J. Electroanal. Chem.*, v. 511, p. 65-78, 2001.

LAVALL, L. R., Estrutura e propriedades de materiais eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores eletroquímicos de duplas camadas. Tese de mestrado. Belo Horizonte. 2008.

LEE, Y-H.; AN, K-H.; YOO, J-E. Supercapacitor using electrode of new material and method of manufacturing. US PATENT 6454816, 2002.

LI, M., HE, H. Nickel-foam-supported ruthenium oxide/graphene sandwich composite constructed via one-step electrodeposition route for high-performance aqueous supercapacitors. *Applied Surface Science*. v. 439, p. 612–622. 2018.

LI, X., GAN, W., ZHENG, F., LI, L., ZHU, N., HUANG, X. Preparation and electrochemical properties of RuO<sub>2</sub>/polyaniline electrodes for supercapacitors. *Synthetic Metals*, n. 162, p. 953– 957, 2012.

LI, X., HE, H. Hydrous RuO<sub>2</sub> nanoparticles coated on Co(OH)<sub>2</sub> nanoflakes as advanced electrode material of supercapacitors *Applied Surface Science*. v. 470, p. 306–317. 2019.

LI, X., WU, Y., ZHENG, F., LING, M., LU, F. Preparation and characterization of RuO<sub>2</sub>/polypyrrole electrodes for supercapacitors. *Solid State Communications* 197, p. 57–60. 2014.

LIU, H., GAN, W-P., LIU, Z-W., ZHENG, F. Composition change and capacitance properties of ruthenium oxide thin film. *J. Cent. South Univ.* n. 22, p. 8–13. 2015.

LOKHANDE, C. D., PARK, B.-O., PARK, H.-S., JUNG, K.-D., JOO, O.-H. Electrodeposition of TiO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> thin films for morphology-dependent applications. *Ultramicroscopy* 105 p. 267–274. 2005.

LONG, J. W.; SWIDER, K. E.; MERZBACHER, C. I.; ROLISON, D. R. Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and others RuO<sub>2</sub> solids: the nature of capacitance in nanostructured materials. *Langmuir*, v. 15, p. 780-785. 1999.

LV, Z., XIE, D., YUE, X., FENG, C, I WEI, C. Ruthenium oxide-coated carbon felt electrode: A highly active anode for microbial fuel cell applications. *Journal of Power Sources* n. 210, p. 26– 31, 2012.

MACEDO, L. M., DEPPE, L. Emissões de dióxido de carbono por queima de combustíveis: abordagem top-down. Relatório de referência. Ministério da ciência e tecnologia. 2010.

NAOI, A., SIMON, P. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. The Electrochemical Society Interface. Spring. 2008

NG, K. H., MINGGU, L. J., MARK-LEE, W. F., ARIFIN, K., JUMALI, M. H. H., , M, B. A new method for the fabrication of a bilayer  $WO_3/Fe_2O_3$  photoelectrode for enhanced photo electrochemical performance .Materials Research Bulletin 98, p. 47–52. 2018.

OVER, H. Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: From fundamental to applied research. Chemical Reviews, v. 112 p. 3356-3426, 2012.

PATAKE, V.D., LOKHANDE, C.D. Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide ( $RuO_2$ ) thin films for supercapacitor application. Applied Surface Science. n. 254, p. 2820–2824. 2008.

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, p. 148–152. 2004.

PAULINO, J. F., AFONSO, J. C. Tungstênio. Química Nova na escola, 35, n 2, p. 141-142, MAIO 2013.

PAUNOVIC, M., SCHLESINGER, M., fundamentals of Electrochemical Deposition. 2nd ed., Vol., John Wiley & Sons: New Jersey. 2006

PECH, D., BRUNET, M., DINH, T. M., ARMSTRONG, K., GAUDET, J., GUAY, D. Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors. Journal of Power Sources, n. 230, p. 230-235, 2013.

PONROUCH, A., GARBARINO, S., BERTIN, E., GUAY, D. Ultra high capacitance values of  $Pt@RuO_2$  core-shell nanotubular electrodes for microsupercapacitor applications. Journal of Power Sources, 221. p, 228-231. 2013.

PONZIO, E. A. Nanocompósitos de Blendas Poliméricas Condutoras e Óxidos de Metais de Transição. Tese de Doutorado. São Paulo.2006.

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. N. 134, p. 148–152. 2004.

PRATAAPA, V. R. K., ARUNACHALAMB, R., RAJA, R. P., MOHANA, S., PETERC L. Effect of electrodeposition modes on ruthenium oxide electrodes for Supercapacitors Current Applied Physics. V. 18, p.1143–1148. 2018.

QIU, M., SUN, P., SHEN, L., WANG, K., SONG, S., YU, X., TAN, S., ZHAO, C., MAI, W. WO<sub>3</sub> nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis. *Mater. Chem. A*, v. 4, p. 7266-7273. 2016.

QUINTINO, M. S. M., Desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos Associados a Batch Injection Analysis (BIA) para Aplicações Analíticas. Tese de doutorado. São Paulo. 2003.

RYU, I., YANG, M., KWON, H., PARK, H. K., DO, Y. R., LEE, S. B., YIM, S. Coaxial RuO<sub>2</sub>-ITO Nanopillars for Transparent Supercapacitor Application. *Langmuir*, 30, p. 1704-1709. 2014.

SCHAEFER, M., SCHLAF, R. Electronic structure investigation of atomic layer deposition ruthenium(oxide) thin films using photoemission spectroscopy *Journal of Applied Physics* 118, 2015

SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, n. 28, p. 879, 1983.

SHARMA, P., BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. *India. Energy Conversion and Management* 51, p. 2901-2912, 2010.

SIEBEN, J. M., MORALLÓN, E., CAZORLA-AMORÓS, D. Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods, Spain, *Energy* 58, p. 519-526. 2013.

SILVA, A. F. A., FERREIRA, O. C., GUIDICINI, O. Y. M., EIDELMA, F., WEN, J., ZHOU, Z. Pseudocapacitance characterization of hydrous ruthenium oxide prepared via cyclic voltammetric deposition, China, *Materials Chemistry and Physics* 98, p. 442-446. 2006.

SILVA, M. S. B., DANTAS, S. L. A., BARILLAS, J. L. M., DUTRA JUNIOR, T. V. Planejamento experimental para análise de parâmetros utilizados na injeção de polímeros em reservatório de petróleo. I CONEPETRO. 2015.

SILVA, P. P., GUERRA, W. Rutênio. *Química Nova na Escola* 34, n 2, p. 99-100, MAIO, 2012.

SKOOG, D. A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, Tradução da 5ª ed. (2002), Bookman, Porto Alegre, 2006.

SKOOG, D. A., WEST, D. M. HOLLER, F.J., CROUCH, S.R., *Fundamentos de Química Analítica*, Tradução da 8ª ed. (2004), Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.

TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. C. *Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial*. *Quim. Nova* 29, No. 2, p.338-350. 2006.

TRIEU, V., SCHLEY, B., NATTER, H., KINTRUP, J., BULAN, A., HEMPELMANN, R.; RuO<sub>2</sub>-based anodes with tailored surface morphology for improved chlorine electroactivity. *Electrochim. Acta* v. 78, p. 188-194. 2012.

TSOSKOUNOGLU, M., AYERIDES, G., TRITPOULOU, E. The end of cheap oil: current status and prospects. *Energy Policy* 36. p. 3797-3806. 2008.

WANG, Y., LIN, J., CHANG, Z., LIN, T-Q., QIAN, M., HUANG, F-Q. Electrodeposited Nanoflakes of RuO<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O on Three-dimensional Graphene for Flexible Supercapacitors. *Journal of Inorganic Materials*. V. 34, n. 4, p. 455-460. 2019.

WANG, Z-G., ZHANG, M-R., PENG H-D., JIANG, Q-M, HOUA, F., ZHU, Z-L, PAN, G-B. Electrodeposition of tungsten oxide for high sensitive acetone detection at room temperature. *Chemistry Letters*. 2018.

WANG, Y., SONG, Y., XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, n. 45, p. 5925—5950, 2016.

WEN, J., ZHOU, Z. Pseudocapacitance characterization of hydrous ruthenium oxide prepared via cyclic voltammetric deposition. *Materials Chemistry and Physics* 98 p. 442–446. 2006.

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 electrode, MnO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta* 50, p. 849-855, 2004.

XIE, Y., FU, D. Supercapacitance of ruthenium oxide deposited on titania and titanium substrates. *Materials Chemistry and Physics*, v. 122, p. 23-29, 2010.

YOUSEFPOUR, M., SHOKUHY, A. Electrodeposition of TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> coating on titanium substrate. *Superlattices and Microstructures*. N. 51, p. 842–853, 2012.

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. China. *Journal Of Hydrogen Energy* 34, p.4889–4899. 2009.

ZHENG, J. P. CYGAN, P. J.; JOW, T. R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, v. 142, p. 2699-2703, 1995

ZHENG, Y-Z., DING, H-Y., ZHANG, M-L. Hydrous-ruthenium-oxide thin film electrodes prepared by cathodic electrodeposition for capacitors. *Thin Solid Films* 516, p. 7183 -7185. 2008.

ZHITOMIRSKY, I. Cathodicelectrosynthesis of titanium and ruthenium oxides. *Materials Letters* 33 p. 305-310. 1998.

ZHITOMIRSKY, I., GAL-OR, L. Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis. *Materials Letters* 31, p.155-159. 1997.