

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**ÉRICA YOMI MURAMATSU ENDO**

**DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTO DE SUPERCAPACITORES PELO  
MÉTODO DE SOL-GEL UTILIZANDO ÓXIDO DE RUTÊNIO.**

**Bagé  
2017**

**ÉRICA YOMI MURAMATSU ENDO**

**DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTO DE SUPERCAPACITORES PELO  
MÉTODO DE SOL-GEL UTILIZANDO ÓXIDO DE RUTÊNIO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Energias Renováveis e Ambiente da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio

**Bagé  
2017**

**ÉRICA YOMI MURAMATSU ENDO**

**DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTO DE SUPERCAPACITORES PELO  
MÉTODO DE SOL-GEL UTILIZANDO ÓXIDO DE RUTÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Engenharia de  
Energias Renováveis e Ambiente da  
Universidade Federal do Pampa, como  
requisito parcial para obtenção do Título de  
Bacharel em Engenharia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 13/07/17

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio  
Orientador  
UNIPAMPA

---

Prof. Dr. Luis Roberto Brudna Holzle  
UNIPAMPA

---

Prof. Dr. Luciano Vieceli Taveira  
UNIPAMPA

Dedico este trabalho aos meus pais Militão e Raquel, a minha irmã Laís pela constante demonstração de carinho e amor, compreensão e apoio durante toda minha vida, e por todo o esforço e sacrifício que fizeram para minha formação.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio, pela orientação, dedicação, supervisão e pela enorme contribuição para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Estevão Martins Oliveira pelo seu tempo na realização do recobrimento das amostras, e pela ajuda no uso do texturômetro em seu laboratório.

Aos meus familiares agradeço por sempre estarem ao meu lado e me apoiando em tudo, seja qual fosse a decisão tomada. Obrigada aos meus pais, Raquel e Militão por todo apoio durante todos esses anos de graduação, e a minha irmã Laís por sempre estar do meu lado, mesmo distante uma da outra.

Ao meu namorado Yugo agradeço por me apoiar nessa etapa final da minha graduação, por me dar forças para terminar e nunca me fazer desistir.

A minha amiga de laboratório, Carla Luiz agradeço por toda a paciência e ajuda durante o desenvolvimento dos experimentos, obrigado por sua dedicação e empenho, sem sua ajuda jamais terminaria esse trabalho.

Aos meus amigos, Paola e Thiago, pelas risadas e por estarem sempre ao meu lado quando eu precisei.

Aos professores do curso de Engenharia de Energias por tudo que me ensinaram e pelas amizades adquiridas.

A todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

“Há pessoas que transformam o Sol numa simples mancha amarela, mas há aquelas que fazem de uma simples mancha amarela o próprio Sol.”

Pablo Picasso

## RESUMO

A crescente demanda por energia elétrica e por meios de como armazená-la eficientemente tem sido estudo de diversos trabalhos, esta demanda por sua vez tem incentivado a busca de novos materiais que auxiliem e melhorem o desempenho de dispositivos, que são capazes de armazenar carga elétrica. Supercapacitores são considerados candidatos promissores para dispositivos de energia de geração futuras, pois apresentam a particularidade de liberar grandes quantidades de energia em um curto intervalo de tempo. Em um esquema bem simplificado, um supercapacitor é formado por dois eletrodos, o positivo e o negativo, separados por uma substância contendo íons positivos e negativos (o eletrólito). Neste estudo foi feito o desenvolvimento de um recobrimento com propriedades capacitivas em liga de alumínio. O recobrimento foi produzido a partir do processo sol-gel, o qual forma recobrimentos finos de forma consideravelmente simples e econômica. Os eletrodos foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliar a capacitância do recobrimento e cronocoulometria para determinar o comportamento quanto ao carregamento. O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi estudado em solução aquosa de ácido sulfúrico, com amostras em branco, com sol-gel e sol-gel com óxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ).

Palavras-Chave: Supercapacitores, sol-gel, técnicas eletroquímicas, rutênio.

## ABSTRACT

The increasing demand for electrical energy and by means of how to store it efficiently has been study of several works, this demand in turn has encouraged the search for new materials that help and improve the performance of devices that are capable of storing electric charge. Supercapacitors are considered promising candidates for future generation power devices because they feature the particularity of releasing large amounts of energy in a short time span. In a very simplified scheme, a supercapacitor is formed by two electrodes, the positive and the negative, separated by a substance containing positive and negative ions (the electrolyte). In this study the development of a coating with capacitive properties in aluminum alloy was made. The coating was produced from the sol-gel process, which forms thin coatings in a very simple and economical way. The electrodes were characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to evaluate the coating capacitance and chronocoulometry to determine loading behavior. The electrochemical behavior of the electrodes was studied in aqueous solution of sulfuric acid, with blank samples, with sol-gel and sol-gel with ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ).

Keywords: Supercapacitors, sol-gel, electrochemical techniques, ruthenium.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Ragone descrevendo tecnologias de armazenamento de energia em termos de densidade de energia e densidade de potência. ....	18
Figura 2.2 – Classificação dos capacitores .....	19
Figura 2.3 – Projeto de um capacitor de placas paralelas.....	19
Figura 2.4 – Esquema de um capacitor de placas paralelas carregado.....	20
Figura 2.5 – Esquema de um ELDC, carregado, carregando, descarregado.....	21
Figura 2.6 – Esquema detalhado de um EDLC mostrando IHP e OHP .....	22
Figura 2.7 – Esquema de um EDLC e seu circuito equivalente .....	24
Figura 2.8 – Etapas de produção do sol-gel.....	31
Figura 2.9 – Etapas de técnica de imersão .....	32
Figura 2.10 – Origem da figura de Lissajous.....	35
Figura 2.11 – Gráfico Nyquist.....	36
Figura 2.12 – Circuito equivalente a Fig. 2.4 com elementos paralelo RC.....	36
Figura 2.13 – Diagrama de Bode com uma constante de tempo .....	37
Figura 2.14 – Impedâncias em série .....	38
Figura 2.15 – Impedâncias em paralelo .....	38
Figura 2.16 – Explicação da célula de Randle simplificado.....	39
Figura 2.17 – Célula de Randle simplificado .....	39
Figura 2.18 – Diagrama de circuito equivalente para revestimento usada em EIE. 40	
Figura 2.19 – Representação física do modelo de circuito equivalente para revestimento danificado .....	41
Figura 2.20 – Cronocoulometria de duplo passo potencial .....	42
Figura 2.21 – Potencial reverso.....	43
Figura 2.22 – O gráfico de Anson mostra o passo potencial direto para uma amostra não adsorvido (esquerda) e para uma experiência de duplo passo potencial envolvendo um material pré-adsorvido (direita). ....	45
Figura 3.1 – Dimensões da amostra .....	46
Figura 3.2 – Solução sol-gel sem óxido de rutênio.....	47
Figura 3.3 – Solução de sol-gel com óxido de rutênio.....	48
Figura 3.4 – Amostra de imersão no texturômetro .....	49
Figura 3.5 – Amostras .....	49
Figura 4.1 – Diagrama de Bode .....	52

Figura 4.2 – Diagrama Nyquist.....	53
Figura 4.3 – Circuito elétrico equivalente .....	54
Figura 4.4 – Resposta EIE de um circuito equivalente e de uma célula eletroquímica no diagrama de Bode .....	55
Figura 4.5 – Resposta EIE de um circuito equivalente e de uma célula eletroquímica no diagrama Nyquist .....	55
Figura 4.6 – Capacitâncias obtidas a partir das amostras.....	56
Figura 4.7 – Cronocoulometria para amostras em branco .....	58
Figura 4.8 – Cronocoulometria para amostras com sol-gel.....	59
Figura 4.9 – Cronocoulometria para amostra com sol-gel com RuO <sub>2</sub> .....	60
Figura 4.1 – Cronocoulometria para os ciclos 1, 25 e 50 .....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação das ligas forjadas e fundidas .....	26
Tabela 2.2 – Composição da liga 2024 (% em massa) .....	27
Tabela 2.5 – Classificação dos 5 tipos diferentes de géis que são relevantes na síntese de materiais sol-gel .....	29
Tabela 2.6 – Elementos comuns do circuito.....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- EDLC - Capacitores elétricos de dupla camada
- KERS - Sistema de Recuperação de Energia Cinética (do inglês *Kinect Energy Recovery Systems*)
- OHP - Helmholtz externo
- IHP - Helmholtz interno
- IUPAC - União internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure Applied Chemistry*)
- EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- CC - Cronocoulometria
- GPTMS - 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Nome</b>	<b>Unidade</b>
$C$	Capacitância	[F]
$Q$	Carga total	[C]
$V$	Tensão	[V]
$\epsilon_o$	Permissividade no vácuo	[F/m]
$A$	Área	[m <sup>2</sup> ]
$d$	Distância	[m]
$\epsilon_r$	Permissividade relativa	[F/m]
$R_e$	Resistência do eletrodo	[Ω]
$R_i$	Resistência iônica	[Ω]
$R$	Resistência de fuga	[Ω]
$E$	Potencial	[V]
$t$	Tempo	[s]
$E_o$	Amplitude potencial	[V]
$\omega$	Frequência angular	[rad/s]
$I$	Corrente	[A]
$\phi$	Ângulo de fase	[°]
$Z$	Impedância	[Ω]
$Z_{eq}$	Impedância equivalente	[Ω]
$C_c$	Capacitância de revestimento	[F]
$C_{dl}$	Capacitância de dupla-camada	[F]
$R_s$	Resistência da solução	[Ω]
$R_{po}$	Resistência dos poros	[Ω]
$R_{ct}$	Resistência a transferência de carga	[Ω]
$F$	Constante de Faraday	[C/mol]
$D_o$	Coefficiente de difusão oxidado	[mol/cm <sup>2</sup> ]
$C_o$	Concentração maior da espécie oxidada	[–]
$\Gamma_o$	Espécie adsorvida na interface	[mol/cm <sup>2</sup> ]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Dispositivos de armazenamento de energia</b>	<b>17</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Capacitores</b>	<b>18</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Supercapacitores</b>	<b>21</b>
<b>2.1.2.1</b>	<b>Capacitores de dupla-camada elétrica</b>	<b>21</b>
<b>2.1.2.2</b>	<b>Pseudocapacitores</b>	<b>24</b>
<b>2.1.2.3</b>	<b>Supercapacitores Híbridos</b>	<b>25</b>
<b>2.2</b>	<b>Alumínio</b>	<b>25</b>
<b>2.3</b>	<b>Óxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>)</b>	<b>27</b>
<b>2.4</b>	<b>Sol-Gel</b>	<b>28</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Método de imersão</b>	<b>32</b>
<b>2.5</b>	<b>Técnicas Eletroquímicas</b>	<b>33</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</b>	<b>33</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Cronocoulometria (CC)</b>	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>46</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação da amostra</b>	<b>46</b>
<b>3.2</b>	<b>Processo sol-gel</b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>Recobrimento</b>	<b>48</b>
<b>3.4</b>	<b>Área de teste</b>	<b>49</b>
<b>3.5</b>	<b>Ensaio de EIE</b>	<b>50</b>
<b>3.7</b>	<b>Ensaio de Cronocoulometria</b>	<b>50</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>51</b>
<b>4.1</b>	<b>EIE</b>	<b>51</b>
<b>4.2</b>	<b>Cronocoulometria</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>CONDISERAÇÕES FINAIS</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o consumo mundial de energia e com a poluição ambiental tem promovido o rápido desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, por exemplo, baterias de íon lítio e supercapacitores, para diversas utilizações importantes, em particular, veículos elétricos, veículos elétricos híbridos e *smart grids* (rede elétrica inteligente) (LIU, 2010; GOODENOUGH, 2014).

Embora as baterias de íon lítio com alta densidade de energia de 100-250 Wh/kg sejam atualmente o melhor produto para estas aplicações de emissão zero, ainda sofrem por terem baixa densidade de potência, ciclo de vida limitado, problema de segurança, alto custo e disponibilidade limitada de recursos de lítio (GOODENOUGH, 2015). Como um substituto promissor principalmente e equivalente para baterias de íon lítio, os supercapacitores com alta densidade de potência e longa vida tem atraído cada vez mais atenção para sistemas de armazenamento de energia limpa, que podem fornecer potência de pico suficiente e aumentar a eficiência de energia quando trabalham individualmente ou em conjunto com baterias de alta energia e células de combustível (MILLER, 2008).

Como já é conhecido, o supercapacitor é um típico dispositivo de armazenamento de energia eletroquímica com alta densidade de energia, densidade de alta potência, uma ampla faixa de temperatura, uma vida útil longa e uma capacitância muito maior que os dos capacitores físicos, sendo potenciais em comunicação, transporte, eletrônica e aviação (WU, 2011).

O método de armazenamento de energia nos capacitores eletroquímicos é baseado na formação da dupla-camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito e, dependendo do material acontecem reações redox de estado sólido na interface, classificado como pseudocapacitores. Neste trabalho iremos estudar a possibilidade de desenvolvimento dos capacitores eletroquímicos a base de óxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ), devido a elevada capacidade de armazenamento de carga, chamados de “supercapacitores” ou “ultracapacitores” (PEREIRA, 2009).

O objetivo do trabalho é estudar o comportamento dos chamados supercapacitores, formados em ligas de alumínio revestido com sol-gel de óxido de rutênio. Para isso serão realizados experimentos em bancada no potenciostato Gamry

Instruments 3000™ utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e cronocoulometria para analisar a quantidade de carga acumulada.

Pesquisar componentes que representam o estado da arte da tecnologia sempre representa uma oportunidade de aprendizado e de crescimento para o ambiente científico sob determinados aspectos. Os supercapacitores podem não só serem descarregados em questões de segundos, mas também serem carregados num curto período de tempo. Este é um benefício importante para sistemas de recuperação de energia, por exemplo, para frenagem dinâmica de sistemas de transporte (GONZALES, 2016).

Justifica-se, portanto a realização deste estudo como forma de entender o comportamento dos supercapacitores para possíveis aplicações futuras em novas tecnologias. O uso de supercapacitores e baterias nos carros elétricos e híbridos é uma das frentes tecnológicas no qual estes materiais podem encontrar aplicações.

O Trabalho de Conclusão de Curso estrutura-se em cinco capítulos, apresentando-se no segundo a Revisão Bibliográfica sobre o tema em pesquisa abrangendo livros técnicos, artigos científicos, pontos de vista diversificados de autores, etc. No terceiro capítulo é abordado a metodologia do trabalho onde será apresentado o tipo de pesquisa realizado e os métodos e procedimentos adotados para o desenvolvimento do trabalho, como o processo de produção e recobrimento do sol-gel e como foram feitos os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e cronocoulometria. No capítulo quatro são apresentados os resultados e discussões da pesquisa realizada e a análise dos dados e informação obtidos. O capítulo cinco aborda as considerações finais do trabalho de conclusão de curso.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica partindo dos tipos de dispositivos de armazenamento de energia, a liga de alumínio utilizada, óxido de rutênio, e das técnicas empregadas no desenvolvimento do recobrimento. Ainda trata das técnicas eletroquímicas utilizadas no trabalho.

### 2.1 Dispositivos de armazenamento de energia

No contexto deste Trabalho de Conclusão de Curso o termo dispositivo de armazenamento de energia é restrito a dispositivos para armazenamento de energia elétrica.

As baterias são os dispositivos de armazenamento de energia mais comuns e amplamente conhecidos. Especialmente baterias secundárias, as chamadas baterias recarregáveis, são frequentemente usadas em aplicações de armazenamento de energia (LINDEN, 1995). Uma aplicação típica para baterias recarregáveis é como fonte de energia em eletrônicos de consumo, como telefones celulares e laptops. Além de pilhas, várias outras tecnologias de armazenamento de energia encontram-se comercialmente disponíveis, por exemplo: capacitores e supercapacitores. Os capacitores armazenam pequenas quantidades de energia e são amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos (FLOYD, 2004). Um supercapacitor é um tipo especial de capacitor que tem uma densidade de energia maior do que os capacitores convencionais. Além disso, supercapacitores obtêm capacitâncias que são algumas ordens de magnitude maior em relação aos capacitores regulares (YU, 2013).

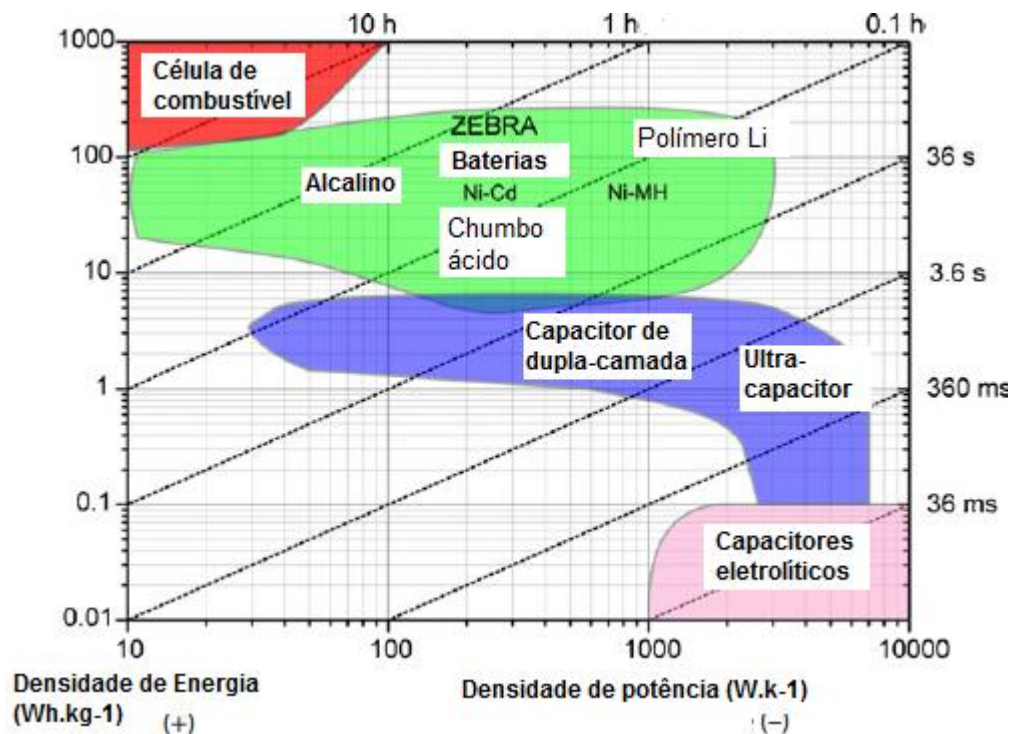
A Figura 2.1 mostra o chamado gráfico Ragone usado para comparação de desempenho de vários dispositivos de armazenamento de energia. As baterias convencionais apresentam densidades de energia elevadas, mas densidades de baixa potência. Eles são frequentemente usados para aplicações de armazenamento de energia de longo prazo. Os supercapacitores mostram densidades de energia mais altas do que capacitores comuns, mas menor densidade de energia do que as baterias (BÉGUIN, 2013).

Outras diferenças são o tempo de carga e a vida útil, que são influenciados pelo mecanismo de migração de carga. Devido ao rápido transporte de carga eletrostática, os supercapacitores podem ser carregados em segundos. As reações eletrostáticas

são totalmente reversíveis e, por conseguinte, os supercapacitores têm uma boa ciclabilidade, resultando em longos tempos de vida (CONWAY, 1999).

Em contraste, as baterias requerem várias horas para carregar uma vez que empregam reações redox mais lentas. Estas reações não são totalmente reversíveis, portanto, o ciclo de vida das baterias secundárias não é tão bom quanto a dos supercapacitores. Os supercapacitores são frequentemente usados para aplicações de armazenamento de energia de curto prazo, onde a energia precisa ser armazenada ou entregue rapidamente (CAI, 2010).

Figura 2.1 - Ragone descrevendo tecnologias de armazenamento de energia em termos de densidade de energia e densidade de potência.



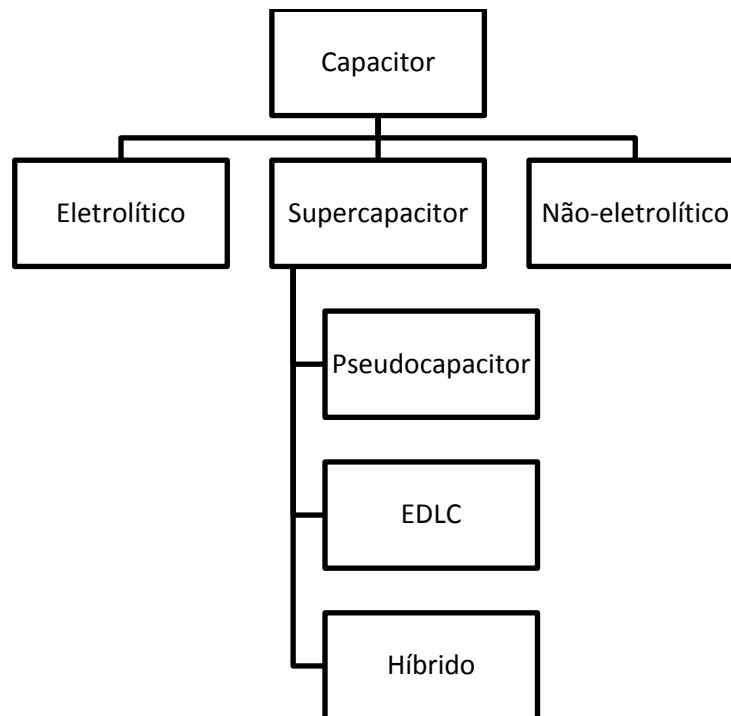
Fonte: CAI, 2010.

### 2.1.1 Capacitores

Os capacitores podem ser divididos em três categorias principais, capacitores eletrolíticos, capacitores não eletrolíticos e supercapacitores, ver Figura 2.2. Estes últimos podem ainda ser divididos em capacitores elétricos de dupla-camada (EDLCs), pseudocapacitores e supercapacitores híbridos. Estas categorias podem ser especificadas por meio de combinações de materiais (BÉGUIN, 2013).

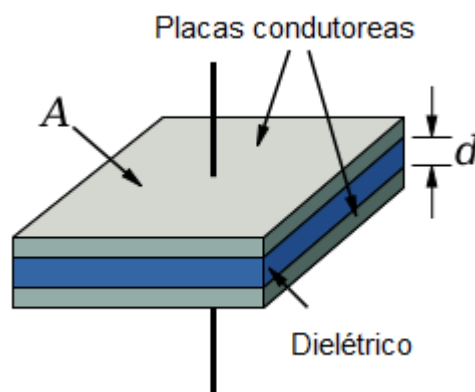
Um capacitor armazena energia eletrostaticamente e consiste em duas placas metálicas condutoras e um meio dielétrico entre elas. A Figura 2.3 e a Figura 2.4 mostram a composição e o princípio de funcionamento de um capacitor de placas paralelas, que é o modelo padrão (FLOYD, 2004).

Figura 2.2 – Classificação dos capacitores.



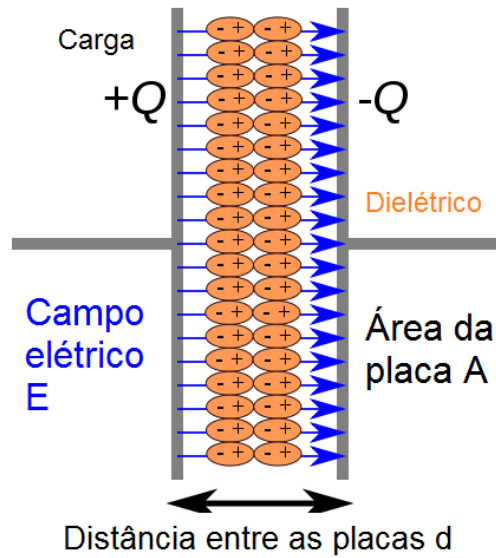
Fonte: Adaptado de ANDRE, 2014.

Figura 2.3 – Projeto de um capacitor de placas paralelas.



Fonte: CONWAY, 2010.

Figura 2.4 – Esquema de um capacitor de placas paralelas carregado.



Fonte: Adaptado de WIKIMEDIA, 2011.

Em um capacitor carregado, as placas de metal são carregadas oposta e um campo elétrico é formado no meio dielétrico (FLOYD, 2004). A capacitância ( $C$ ) é definida como:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Onde  $Q$  refere-se à carga e  $V$  à tensão. Além disso, a capacitância  $C$  de um condensador de placas paralelas pode ser descrita como:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2)$$

Onde  $\epsilon_0$  é a permissividade de vácuo e  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa do meio. Como indicado na figura 2.3,  $A$  é a área do eléctrodo e  $d$  é a distância entre os eletrodos.

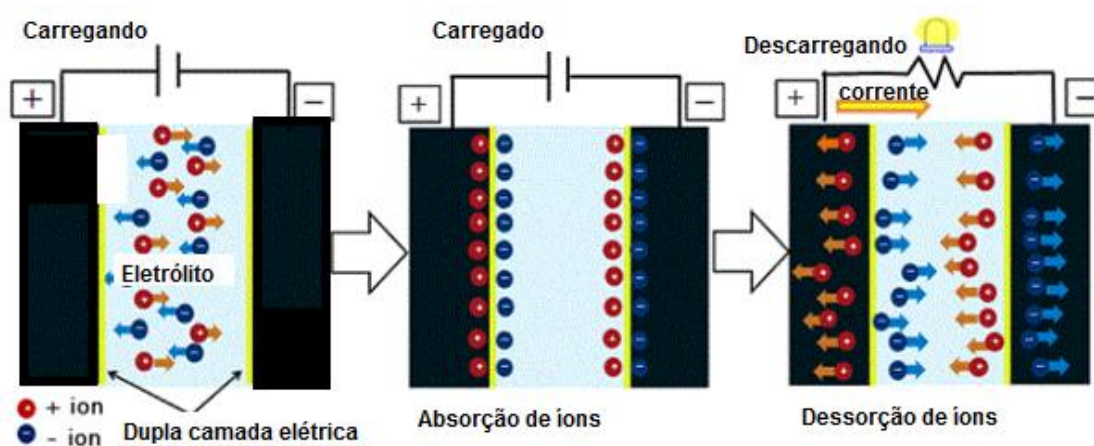
## 2.1.2 Supercapacitores

Supercapacitor é um termo geral para diferentes tipos de capacitores eletroquímicos. Faz-se uma distinção entre EDLCs, pseudocapacitores e supercapacitores híbridos (BÉGUIN, 2013). Existe uma vasta gama de aplicações para supercapacitores, desde componentes simples em placas de circuito até Sistemas de Recuperação de Energia Cinética (*Kinect Energy Recovery Systems – KERS*) em veículos. Além disso, os supercapacitores podem ser utilizados para complementar baterias ou prolongar a vida útil das baterias através do equilíbrio de picos de potência temporários (LAHYANI, 2013).

### 2.1.2.1 Capacitores de dupla-camada elétrica (EDLC)

Os EDLCs são supercapacitores que empregam separação de carga eletrostática apenas. O processo de armazenamento de energia de EDLCs ocorre na interface entre a superfície do eletrodo e o eletrólito (FLOYD, 2004; YU, 2013). A transferência de carga eletrostática é totalmente reversível, o que resulta em dispositivos eficientes com uma longa vida útil. Os EDLCs consistem em pelo menos dois eletrodos que são separados por um separador. O separador é um íon-permeável e também evita curtos-circuitos entre os eletrodos. O espaço entre os eletrodos é preenchido com eletrólito. Ao carregar o dispositivo, formam-se na interface entre o eletrodo e o eletrólito duas camadas de carga oposta, ver a Figura 2.5.

Figura 2.5 – Esquema de uma EDLC, carregando, carregado e descarregando.

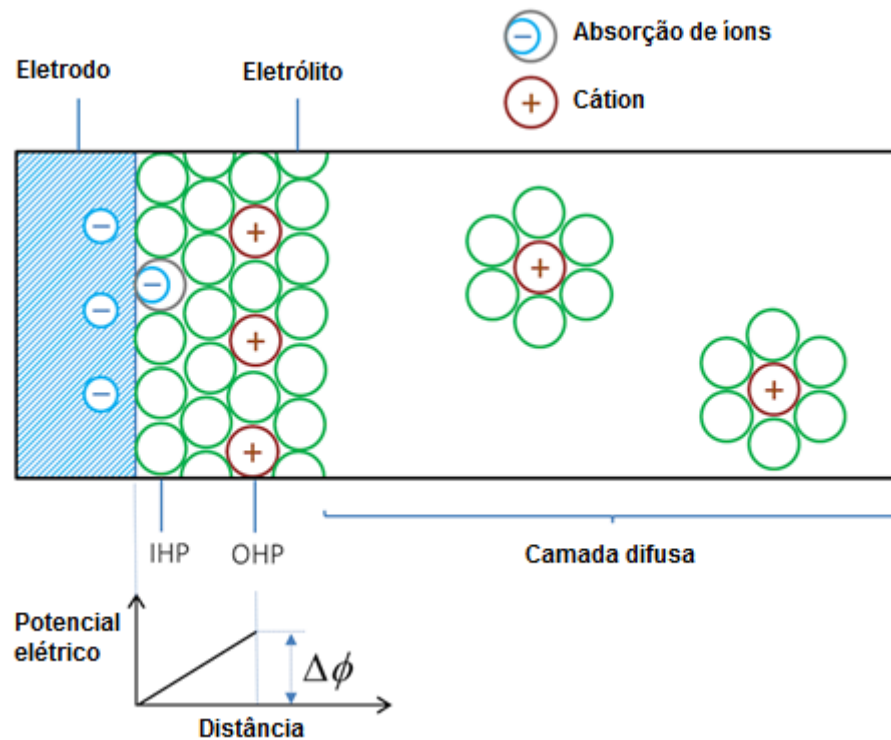


Fonte: Adaptado de MURATA, 2017.

Estas camadas são chamadas de dupla camada elétrica e são descritas por vários modelos. Os modelos mais significativos são o modelo de Helmholtz, o modelo Gouy-Chapman, o modelo Stern, o modelo Grahame e o modelo Bockris-Devanathan-Müller (BÉGUIN, 2013; FLOYD, 2004; BOCKRIS, 1963). Uma camada de carga ocorre na superfície do eletrodo e a outra camada é formada por íons no eletrólito próximo à superfície do eletrodo. As camadas são separadas por uma monocamada de moléculas de solvente. De acordo com o modelo de Grahame e Bockris-Devanathan-Muller, a camada de carga no eletrólito forma o plano de Helmholtz externo (OHP) e o plano de Helmholtz interno (IHP) que refere-se à monocamada de moléculas de solvente polarizadas, como mostra na Figure 2.6 (BOCKRIS, 1963; BÉGUIN, 2013).

Além disso, os íons parcialmente ou totalmente dissolvidos podem entrar na camada de moléculas de solvente. Neste caso, o IHP passa pelos centros dos íons absorvidos. O modelo de Bockris-Devanathan-Muller descreve ainda que a orientação e a permitividade das moléculas de solvente dependem fortemente do campo elétrico.

Figura 2.6 – Esquema detalhado de um EDLC mostrando IHP e OHP.



Fonte: Adaptado de COMSOL, 2017.

No caso de eletrodos com poros menores do que 1nm, os íons eletrolíticos podem entrar nos poros por meio de remoção parcial ou total das suas moléculas em torno do solvente. Se assim for, os íons dissolvidos se aproximam da superfície do eletrodo, o que resulta num aumento da capacitância. A fim de estimar a capacitância do sistema, podemos aplicar:

$$C = \epsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (3)$$

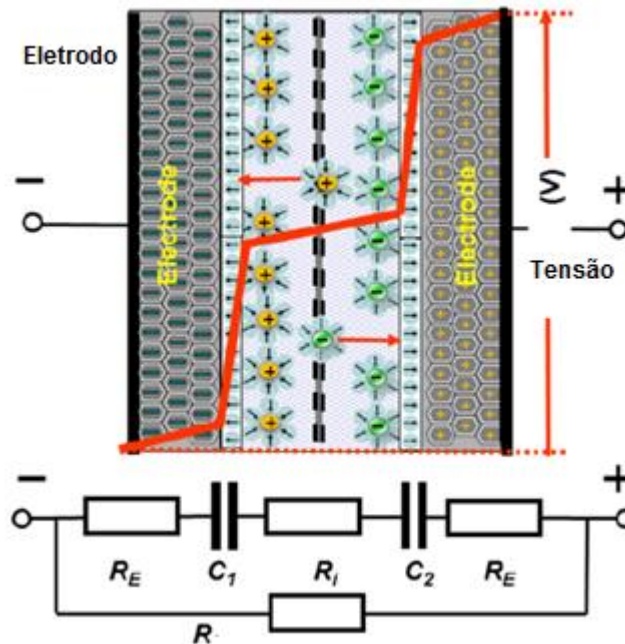
Que está relacionado com a equação 2. No caso de EDLCs,  $d$  é a distância entre o OHP e a superfície do eletrodo carregado,  $\epsilon$  é a permissividade do meio entre eles. Devido a esta distância muito curta e a grande área de superfície ( $A$ ) dos eletrodos porosos, os EDLCs obtêm capacitâncias elevadas (ANDRES, 2014).

Um EDLC é composto, na verdade, de dois capacitores, um em cada eletrodo.(BÉGUIN, 2013). Durante o carregamento do supercapacitor, ocorre uma dupla-camada em ambos os eletrodos. Deste modo, os EDLCs são compostos por dois condensadores individuais que têm as capacidades  $C_1$  e  $C_2$ . Os dois capacitores estão conectados em série e, portanto, a capacitância total  $C$  pode ser calculada por: (FLOYD, 2004).

$$C = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \quad (4)$$

Os supercapacitores apresentados possuem eletrodos simétricos. Isto significa que ambos os eletrodos são feitos do mesmo material e têm as mesmas dimensões resultando em capacitâncias idênticas. Assim, a capacitância total é igual a metade da capacitância de um eletrodo. Se for utilizada uma configuração assimétrica, a capacitância total é limitada pela capacitância menor (ANDRES, 2014).

Figura 2.7 – Esquema detalhado de um EDLC e seu circuito equivalente.



Fonte: Adaptado de WIKIMEDIA, 2017.

A Figura 2.7 mostra um esquema de um EDLC e seu circuito equivalente. O circuito equivalente mostra os dois capacitores ligados em série e indica ainda a resistência do eletrodo  $R_E$ , a resistência iônica  $R_I$  e a resistência de fuga  $R$ . A resistência do eletrodo  $R_E$  refere-se à resistência do material do eletrodo (BÉGUIN, 2013). A resistência iônica, também chamada resistência eletrolítica, origina-se da difusão dos íons no eletrólito, através do separador, bem como em poros estreitos de eletrodo. A fuga refere-se à auto descarga do supercapacitor. Além disso, deve considerar-se a resistência de contato na interface entre os eletrodos e os coletores de corrente. Aqui está incluído na resistência do eletrodo (ANDRES, 2014).

### 2.1.2.2 Pseudocapacitores

Além da separação de carga eletrostática, os supercapacitores podem realizar processos eletroquímicos que contribuem para a capacidade de armazenamento de energia. Supercapacitores que armazenam energia eletroquimicamente são chamados pseudocapacitores. Eles realizam reações reversíveis redox sobre o eletrodo da superfície (BÉGUIN, 2014; YU, 2013; CONWAY, 1999).



A pseudocapacitância provém de reações redox de substâncias eletroativas, intercalação ou eletrossorção na superfície do eletrodo. Os eletrodos são principalmente dopados com óxidos de metais de transição, e.g.  $\text{MnO}_2$ , ou revestido com polímeros condutores (BÉGUIN, 2010; FRANCKOWIAK, 2001).

Os processos Faradaicos em pseudocapacitores são mais rápidos do que os de baterias recarregáveis, mas são mais lentos do que a separação de carga eletrostática em EDLCs. A mesma tendência se aplica à reversibilidade e ao tempo de vida dos dispositivos. Reações Pseudocapacitivas mostram uma melhor reversibilidade do que as baterias recarregáveis, uma vez que produzem uma quantidade menor de produtos de reação, mas os EDLCs não realizam nenhuma mudança de fase e, portanto, têm o maior tempo de vida. No entanto, as reações pseudocapacitivas aumentam a capacitância do supercapacitores (ANDRES, 2014).

### **2.1.2.3 Supercapacitores Híbridos**

Supercapacitores híbridos, também chamados supercapacitores assimétricos, são dispositivos que combinam pseudocapacitâncias com capacitores de dupla-camada usando eletrodos assimétricos. Isso significa que um eletrodo contém um material que conduz um processo pseudocapacitivo. No segundo eletrodo, a separação de carga ocorre apenas devido à formação de dupla-camada (BÉGUIN, 2013).

## **2.2 Alumínio**

As ligas de alumínio são divididas em séries, dependendo do tipo de elemento e porcentagem desse elemento na liga. Essas séries variam de 1000 a 9000. As ligas são também classificadas de acordo com o tipo de processo de fabricação empregado, podendo ser forjadas ou fundidas, tratáveis termicamente ou não. Essa classificação pode ser observada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação das ligas forjadas e fundidas.

Designação de ligas forjadas		Designação de ligas fundidas	
Série Liga	Elemento majoritário	Série Liga	Elementos majoritário
1xxx	Mais de 99% de Alumínio	1xx.x	Mais de 99% de alumínio
2xxx	Cobre	2xx.x	Cobre
3xxx	Manganês	3xx.x	Silício e cobre e/ou magnésio
4xxx	Silício	4xx.x	Silício
5xxx	Magnésio	5xx.x	Magnésio
6xxx	Magnésio e silício	6xx.x	Série não utilizada
7xxx	Zinco	7xx.x	Zinco
8xxx	Outros elementos	8xx.x	Estanho
9xxx	Série não utilizada	9xx.x	Outros elementos

Fonte: HOWARD, 2003.

As ligas da família 2xxx e 7xxx são chamadas de ligas tratáveis termicamente de elevada resistência. As da família 2xxx têm como principal elemento de liga o cobre e as da família 7xxx, o zinco. São amplamente utilizadas quando o fator resistência/peso é importante.

De um modo geral, as ligas Al-Cu, da família 2xxx, apresentam elevada resistência mecânica após tratamento térmico de endurecimento por precipitação. Entretanto, apesar dessa vantagem, apresentam algumas desvantagens quando comparadas com outros tipos de ligas de alumínio, como por exemplo a resistência à corrosão relativamente baixa, a conformabilidade limitada e a soldabilidade igualmente restrita (em geral são soldadas somente por processos de resistência elétrica) (GOMES, 1987). Os valores mais elevados de dureza são obtidos para teores de cobre da ordem de 4 a 6%, dependendo da influência de outros elementos da liga presente. (HATCH, 1990)

A liga 2024, que foi a liga utilizada para o experimento deste trabalho, possuem alumínio, cobre, magnésio, manganês, ferro e silício, como mostra a Tabela 2.4, apresentam um material com estrutura multifásica. O cobre é o primeiro elemento a ser adicionado, e se encontra presente na liga como  $Al_2CuMg$  e  $(Mn,Fe)_3SiAl_{12}$  são geralmente as únicas fases de ferro presentes (VANDER, 2006).

Tabela 2.2 – Composição da liga 2024 (% em massa).

Elementos	Liga 2024
Cu	3,8 – 4,9
Mg	1,2 – 1,8
Mn	0,3 – 0,9
Si	Máximo 0,50
Fe	Máximo 0,50
Cr	Máximo 0,10
Zn	Máximo 0,25
Ti	Máximo 0,15
Alumínio	Restante

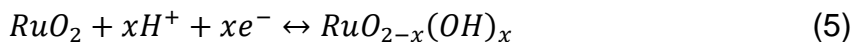
Fonte: HATCH, 1990.

De modo geral as ligas Al-Cu(-Mg) apresentam elevada resistência mecânica após tratamento térmico de endurecimento por precipitação, entretanto, apesar dessa vantagem, apresentam algumas desvantagens quando comparadas com outros tipos de ligas de alumínio, que vão desde a resistência à corrosão relativamente baixa e a conformabilidade limitada até a soldabilidade igualmente restrita (GOMES, 1987).

### 2.3 Óxido de Rutênio (RuO<sub>2</sub>)

Os óxidos metálicos possuem alta capacitância e condutibilidade específica, tornando-os adequados para a fabricação de eletrodos focados em supercapacitores de alta potência. O óxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>) é um dos materiais mais utilizados, devido a sua alta capacitância específica entre os pseudocapacitores, em torno de 1000 F/g. Além disso, tem uma ampla janela potencial, reações redox altamente reversíveis, alta condutibilidade, boa estabilidade térmica, longa vida útil, condutividade de tipo metálico e alta taxa de capacitância. Contudo tem um alto custo, o que reduz suas aplicações (MILLER, 2008; WANG, 2012).

O comportamento pseudocapacitivo do óxido de rutênio envolve diferentes reações em soluções ácidas e alcalinas. Em soluções eletrolíticas ácidas, ocorre uma transferência de elétrons reversível e uma eletro-adsorção de prótons na superfície onde os estados de oxidação de rutênio mudam de (II) para (IV): (ZHENG, 1995).



Onde  $x \in [0 \cdots 2]$ . Como o armazenamento de carga vem principalmente da capacitância da superfície do RuOx e os sistemas à base de rutênio são caros, sua aplicação se limita a pequenos aparelhos eletrônicos (SIMON, 2008).

## 2.4 Sol-Gel

O método sol-gel pode ser descrito como: “Formação de uma rede de óxidos através de reações de policondensação de um precursor molecular de um líquido”. Um sol é uma dispersão estável de partículas coloidais ou polímeros em um solvente. As partículas podem ser amorfas ou cristalinas. Um aerossol são partículas em uma fase gasosa, enquanto que um sol são as partículas em um líquido. Um gel consiste em uma rede contínua tridimensional, que encerra uma fase líquida, em um gel coloidal, a rede é constituída a partir de aglomeração de partículas coloidais. Num polímero gel, as partículas possuem uma subestrutura polimérica feita por agregados de partículas subcoloidais. Geralmente as partículas de sol podem interagir com forças de Van Der Waals ou ligações de hidrogênio. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas solidas em um líquido. A hidrólise é uma reação e que o metal alcóxido (M-OR) reage com água para formar o metal hidróxido (M-OH). A condensação é uma reação que ocorre quando os dois metais hidróxidos (M-OH + HO-M) os quais combinam para dar uma espécie de óxido metal (M-O-M). A reação forma uma molécula de água (BINI, 2007).

A química sol-gel é a preparação de polímeros inorgânicos ou cerâmicas de solução através de uma transformação de precursores líquidos para um sol e, finalmente, para uma estrutura de rede chamada “gel” (BRINKER, 1990).

Tradicionalmente a formação de um sol ocorre por hidrólise e condensação de precursores de alcóxido metálico, mas um sol pode ser mais geralmente definido como uma suspensão coloidal, que abrange uma ampla gama de sistemas. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*) define um sistema coloidal como uma dispersão de uma fase em outra onde “as moléculas ou partículas poli moleculares dispersas em um meio tem pelo menos em uma direção uma dimensão aproximadamente entre 1nm e 1µm” (DANK, 2016).

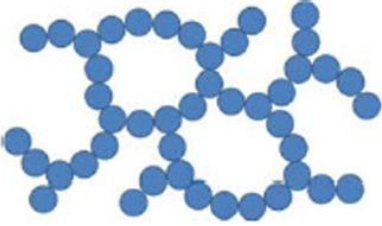
No processo sol-gel, existem muitas maneiras diferentes de formar um gel. Às vezes, os mesmos precursores podem resultar em estruturas muito diferentes, com apenas pequenas mudanças nas condições. Geralmente o estado do gel é simplesmente definido como uma rede 3D não fluida que se estende através de uma fase líquida (FLORY, 1974).

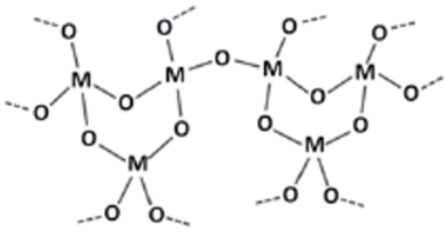
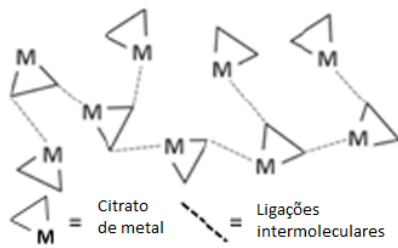
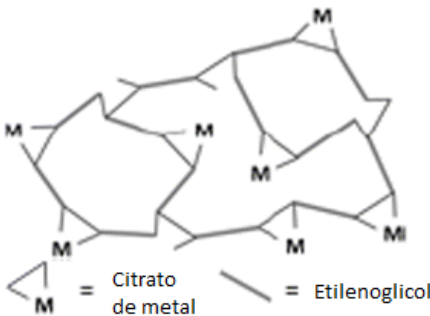
Os géis foram agrupados por Flory em 1974 em quatro tipos, incluindo géis laminares ordenados (por exemplo, argilas, ou mesofases tensioativas), rede de polímeros covalentes, redes de polímeros agregados (por exemplo, hidrogéis formados através de junções helicoidais) e finalmente, gases particulados desordenados.

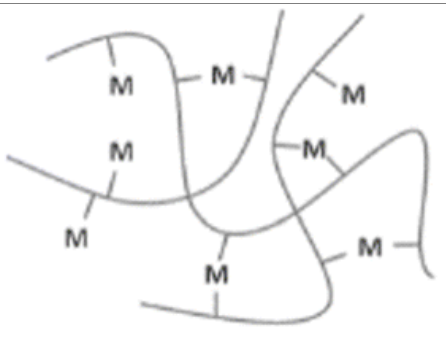
No entanto, para fins de química sol-gel, que é utilizada para preparação de sólidos inorgânicos, uma classificação mais útil de diferentes tipos de gel foi dada por Kakihana em 1996. A Tabela 2.5 descreve os cinco principais tipos de gel que apresentam a química “sol-gel” (KAKIHANA, 1996).

É discutível se os complexos metálicos podem sempre ser classificados como géis, uma vez que muitos destes realmente foram soluções viscosas, ou sólidas vítreas em vez de géis. No entanto, o objetivo fundamental da formação de um precursor contendo metal homogêneo ainda é aplicável e o uso de moléculas pequenas, muitas vezes generalizadas como o método do “citrato sol-gel”, é frequentemente citado na literatura (DANK, 2016).

Tabela 2.5 – Classificação dos 5 tipos diferentes de géis que são relevantes na síntese de materiais sol-gel.

Tipo de gel	Ligação	Fonte	Esquema do gel
<b>Coloidal</b>	Partículas conectadas por Van der Waals ou ligações de hidrogênio	Oxido metálico	

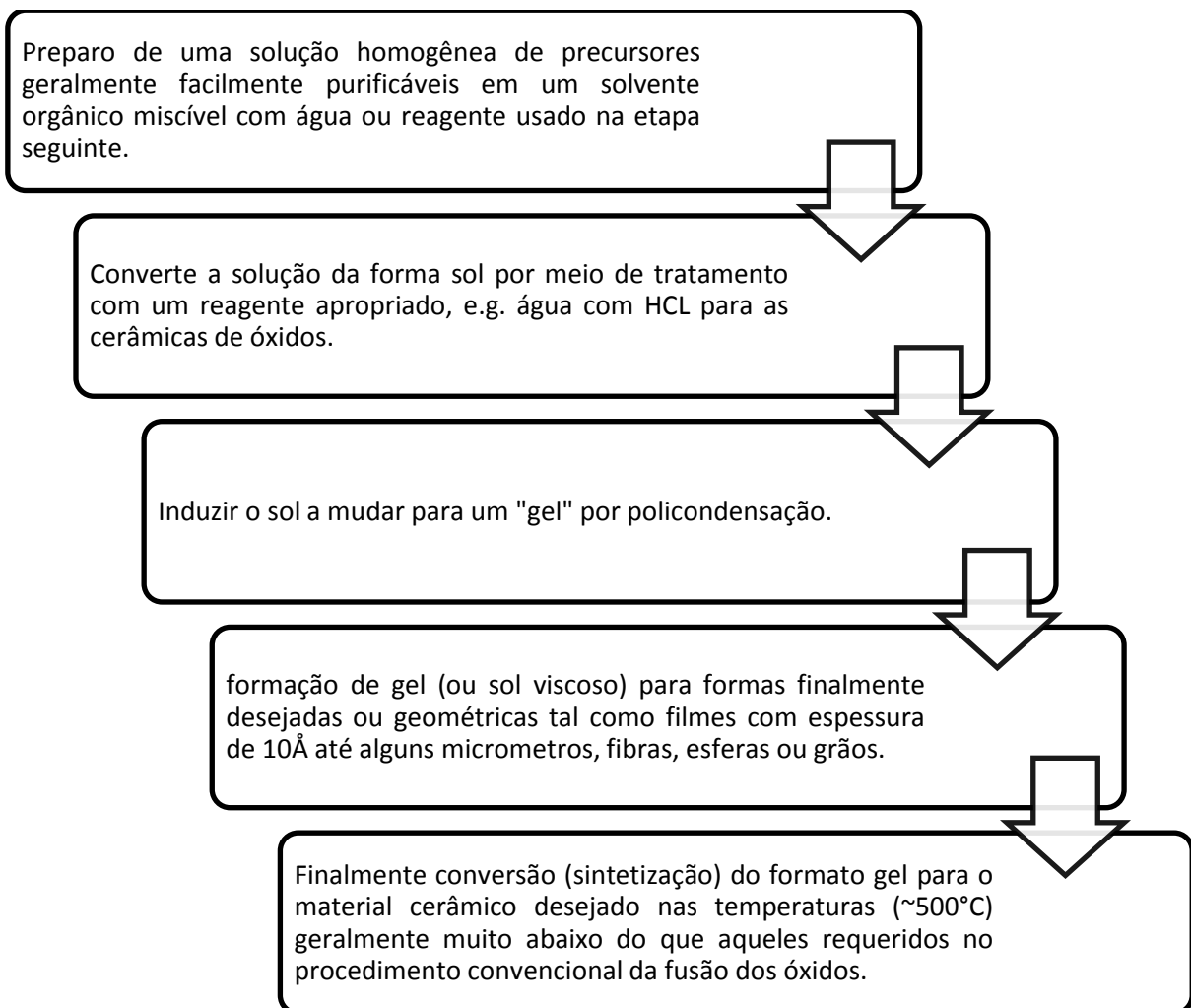
<p><b>Polímero metal-oxane</b></p>	<p>Polímeros inorgânicos interligados através de ligações covalentes ou intermoleculares</p>	<p>Hidrólise de condensação de alcóxidos metálicos, e.g. <math>\text{SiO}_2</math> a partir de ortosilicato de tetrametil</p>	
<p><b>Complexo metálico</b></p>	<p>Complexo metálico fracamente interligados</p>	<p>Solução de complexo de metal concentrado, e.g. citrato de metal aquoso ou ureia de metal etanólico, muitas vezes formam resinas ou sólidos vítreos em vez de géis.</p>	 <p>Citrato de metal =      = Ligações intermoleculares</p>
<p><b>Polímero complexo I <i>In situ</i> complexo pomezível (método de Pechini)</b></p>	<p>Polímeros orgânicos interconectados por ligação covalente e coordenada</p>	<p>Poliesteritagem entre álcool polihidroxílico (e.g. etilenoglicol) e ácido carboxílico com complexo metálico (e.g. citrato de metal)</p>	 <p>Citrato de metal =      = Etilenoglicol</p>

<b>Polímeros complexo II</b>	Polímeros orgânicos	Polímeros de coordenação	
<b>Polímeros de coordenação e reticulação</b>	interligados por coordenadas conciliação intermolecular	(e.g. alginato) e solução de sal metálico (tipicamente aquosa)	

Fonte: adaptado de DANK, 2016

O termo sol-gel é usado atualmente para descrever qualquer procedimento químico ou processo capaz de produzir óxidos cerâmicos, não óxidos e mistura de óxidos de solução (CHAI, 1999; BALAMURUGAN, 2002).

Figura 2.8 – Etapas da produção do sol-gel.



Fonte: Adaptado de TURNER, 1991; ATTIA, 2002.

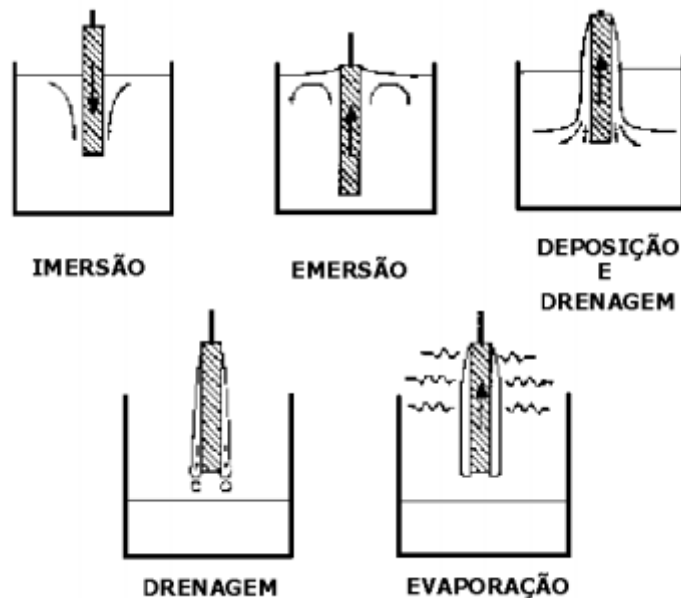
### 2.4.1 Método de imersão

Num processo de revestimento por imersão, um substrato é mergulhado numa solução de revestimento líquido e depois é retirado da solução a uma velocidade controlada. A espessura do revestimento geralmente aumenta com a velocidade de retirada mais rápida. A espessura é determinada pelo equilíbrio de forças no ponto de estagnação na superfície líquida da superfície do substrato antes que ele tenha tempo para retornar para dentro da solução. A espessura é principalmente afetada pela viscosidade do fluido, densidade do fluido e tensão superficial (ATTIA, 2002).

Na preparação de filmes via sol-gel a técnica de imersão ou *dip-coating* oferece uma implementação simples e barata, permitindo recobrir facilmente uma superfície com geometria variadas (ATTIA, 2002).

A técnica de imersão vertical consiste em cinco etapas:

Figura 2.9 – Etapas da técnica de imersão.



Fonte: COSTA, 1998.

Nessa técnica, o substrato metálico é imerso e emergido a uma velocidade constante, submetido à secagem em temperatura ambiente ou em temperatura estipulada. O tratamento térmico é efetuado para eliminação dos resíduos orgânicos e inorgânicos e sintetização para obtenção da densificação e formação da fase cristalina desejada. A espessura do filme depositado por imersão é controlada tanto



pela viscosidade do sol precursor quanto pela velocidade de arrasto de retirada do suporte metálico (BINI, 2007).

## **2.5 Técnicas Eletroquímicas**

A eletroquímica é o ramo da química que relaciona a interação de efeitos elétricos e o químico. Uma grande parte deste campo trata do estudo das mudanças químicas causadas pela passagem de uma corrente elétrica e pela produção de energia elétrica por meio de reação química. De fato, o campo da eletroquímica engloba uma grande variedade de fenômenos diferentes, dispositivos e tecnologias.(BARD, 2001).

O foco deste capítulo é sobre técnicas analíticas que usam uma medida de potencial, carga ou corrente para determinar a composição de uma amostra ou para caracterizar a reatividade química de uma amostra. Coletivamente chamamos essa área eletroquímica de química analítica porque se originou do estudo do movimento de elétrons em uma reação de oxidação-redução.

Apesar da diferença de instrumentação, todas as técnicas eletroquímicas compartilham vários recursos comuns (HARVEY, 2008).

Para entender a eletroquímica, é preciso entender cinco conceitos importantes e inter-relacionados:

- 1) Potencial do eletrodo determina a forma da amostra na superfície do eletrodo;
- 2) A concentração da amostra na superfície do eletrodo pode não ser a mesma que a sua concentração na solução do eletrólito;
- 3) Para além de uma reação, a amostra pode participar de outras reações;
- 4) A corrente é uma medida da taxa de oxidação ou redução da amostra;
- 5) Não se pode controlar simultaneamente a corrente e o potencial.

### **2.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

A impedância de um circuito elétrico é a medida de sua oposição a um sinal elétrico (potencial ou corrente). É a combinação de elementos passivos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância. A técnica de EIE funciona no domínio da frequência e baseia-se no conceito de que uma interface pode ser vista como uma

combinação de elementos de circuito elétrico passivo, isto é, resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a esses elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm (MONTEMOR, 2003).

Para medidas de impedância típicas, é usado um pequeno sinal de excitação de modo que a célula é considerada como um sistema. Nesta condição, uma entrada de potencial sinusoidal para o sistema leva a uma saída de corrente sinusoidal na mesma frequência. De fato, a corrente de saída aumenta exponencialmente com o potencial aplicado, ou seja, o sistema eletroquímico típico não é linear. Se usarmos um sinal de excitação com grande amplitude e, ao fazê-lo, o sistema é desviado da linearidade, a saída de corrente para a entrada do potencial sinusoidal contém os harmônicos da frequência de entrada (PYUN, 2012).

A excitação do sistema causado pela flutuação potencial depende do tempo, e tem a forma de:

$$E(t) = E_o \cos(\omega.t) \quad (6)$$

Onde  $E(t)$  é o potencial aplicado no tempo  $t$ ,  $E_o$  é a amplitude potencial e  $\omega$  é a frequência angular que é definido como o número de vibrações por unidade de tempo (frequência, Hz) multiplicado por  $2\pi$  e expresso em  $rad/s$ . Em um sistema linear, o sinal de corrente de saída  $I(t)$  tem amplitude  $I_o$  e é deslocado em fase por  $\phi$  (GAMRY, 2011).

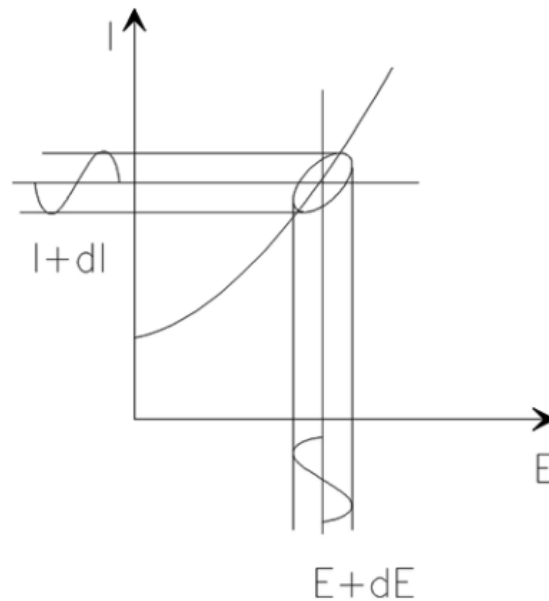
$$I(t) = I_o \cos(\omega t - \phi) \quad (7)$$

Uma equação análoga à Lei de Ohm nos permite calcular o sistema com:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t - \phi)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (8)$$

Se traçarmos o sinal sinusoidal aplicando  $E(t)$  no eixo X de um gráfico e o sinal de resposta sinusoidal  $I(t)$  no eixo Y, o resultado é um oval, conforme a Figura 2.10. Este oval é conhecido como “Figura de Lissajous”. A análise de figuras de Lissajous em telas de osciloscópio foi o método aceito de medição de impedância antes da disponibilidade de instrumentos EIE modernos (GAMRY, 2011).

Figura 2.10 – Origem da figura de Lissajous.



Fonte: Gamry, 2011

Ao usar a relação de Euler definido como:

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (9)$$

É possível expressar a impedância como uma função complexa. O potencial é descrito por:

$$E(t) = E_o \exp(j\omega t) \quad (10)$$

E a resposta da corrente como

$$I(t) = I_o \exp[j(\omega t - \phi)] \quad (11)$$

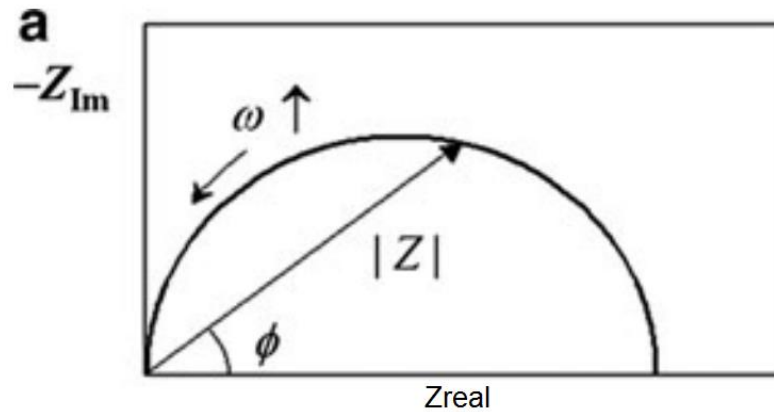
A impedância é então representada como um número complexo.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_o \exp(j\phi) = Z_o(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (12)$$

Quando a parte real da impedância é plotada no eixo da abcissa e a parte imaginária é plotada no eixo da ordenada, obtemos um “diagrama Nyquist”. O exemplo apresentado na Figura 2.11 é uma expressão gráfica do plano complexo do circuito

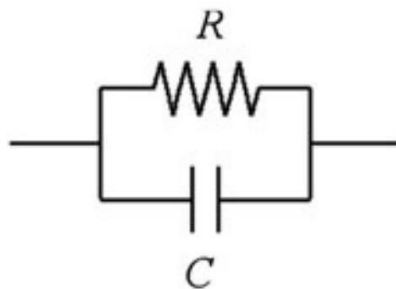
elétrico equivalente da Figura 2.12. No gráfico Nyquist, um vetor de comprimento  $|Z|$  é a impedância e o ângulo entre este vetor e o eixo real é uma mudança de fase  $\phi$  (GAMRY, 2011).

Figura 2.11 – Gráfico Nyquist.



Fonte: PYUN, 2012

Figura 2.12 – Circuito equivalente a Figura 2.4 com elementos paralelo RC.

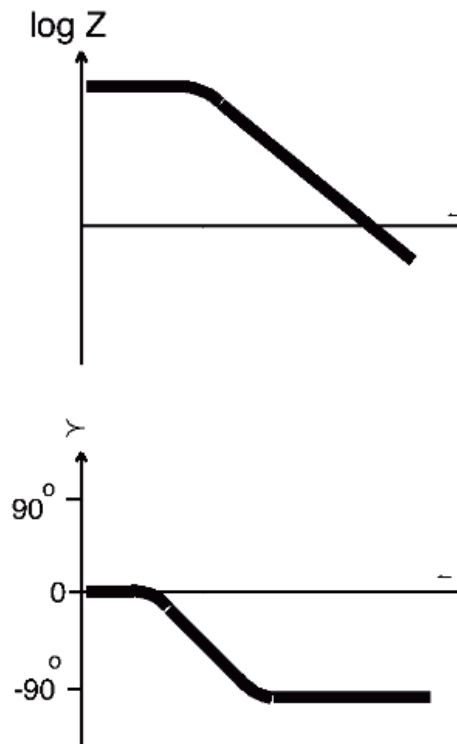


Fonte: PYUN, 2012

Outro método de apresentação popular é o Diagrama de Bode. A impedância é plotada como a frequência no eixo X e ambos os valores absolutos da impedância ( $|Z| = Z_o$ ) e o deslocamento de fase no eixo Y.

O diagrama de Bode para o circuito elétrico da Figura 2.12 é mostrado na Figura 2.13. Ao contrário do diagrama Nyquist, o diagrama de Bode mostra informações na frequência.

Figura 2.13 – Diagrama de Bode com uma constante de tempo.



Fonte: GAMRY, 2011.

A EIE baseia-se na montagem de um modelo para valores de impedância com base em uma representação de circuito equivalente do sistema eletroquímico. A Tabela 2.6 lista os elementos e sua impedância (WATERS, 2014).

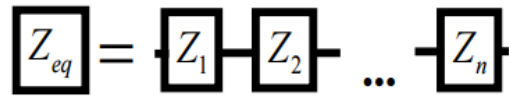
Tabela 2.6 – Elementos comuns do circuito.

Componente	Corrente Vs Tensão	Impedância
Resistor	$E = I \cdot R$	$Z = R$
Indutor	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Fonte: Adaptado de WATERS, 2014.

Poucas células eletroquímicas podem ser modeladas usando um único elemento equivalente. Em vez disso, os modelos EIE geralmente consistem em uma série de elementos em uma rede. As combinações em série (Figura 2.14) e paralelo (Figura 2.15) ocorrem.

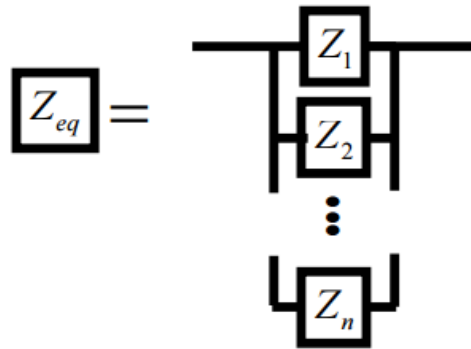
Figura 2.14 – Impedâncias em série.



Fonte: WATERS, 2014.

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad (13)$$

Figura 2.15 – Impedâncias em paralelo.



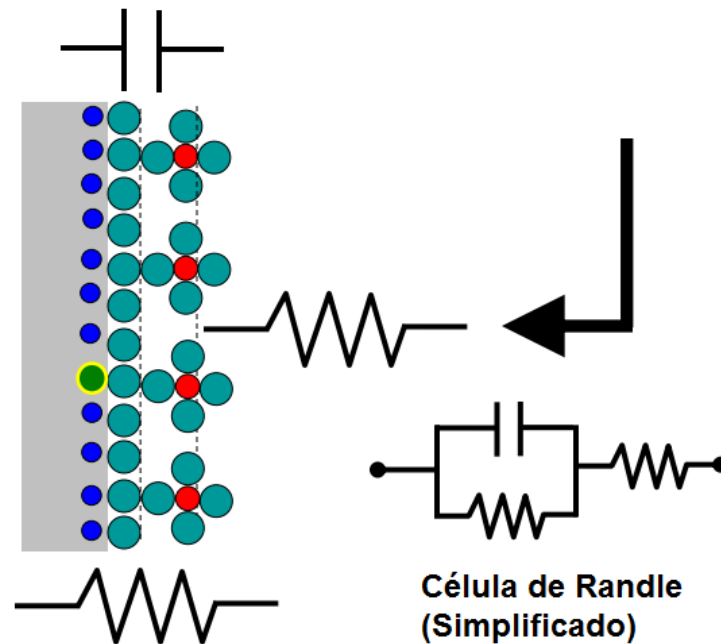
Fonte: WATERS, 2014.

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (14)$$

Para usar EIE para realizar a avaliação do revestimento, um modelo de circuito equivalente é usado para representar o sistema físico que compreende a célula eletroquímica. Uma placa de metal revestida é conectada como eletrodo de trabalho e está submersa em um eletrólito.

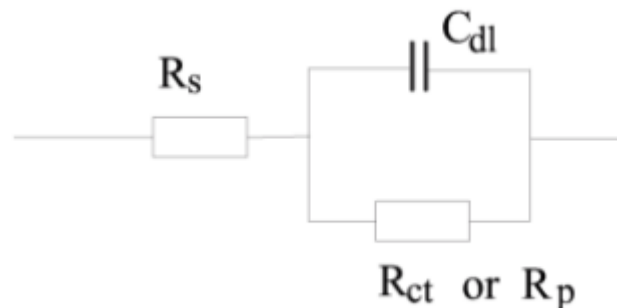
A representação simplificada da célula de Randle, como pode ser observado nas Figuras 2.16 e 2.17, é um dos modelos celulares mais comuns. Incluindo uma resistência à solução, um capacitor de dupla-camada e uma transferência de carga (ou resistência à polarização). A capacitância de dupla-camada está em paralelo com a resistência à transferência de carga. Além de ser um modelo útil, a representação simplificada da célula de Randle é o ponto de partida para outros modelos mais complexo (GAMRY, 2011).

Figura 2.16– Explicação da célula de Randle simplificado



Fonte: GAMRY, 2011.

Figura 2.17– Célula de Randle simplificado.



Fonte: GAMRY, 2011.

Onde  $R_s$  é a resistência da solução,  $C_{dl}$  é a capacitância de dupla-camada,  $R_{ct}$  é a resistência a transferência de carga ou  $R_p$  é a resistência a polarização.

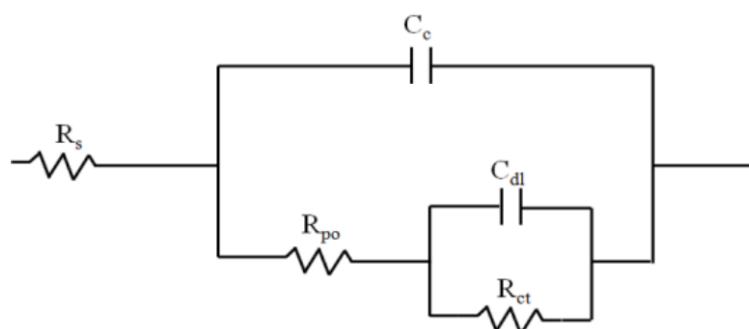
O diagrama Nyquist para uma célula de Randle simplificado é sempre um semi-circulo. A resistência da solução pode ser encontrada lendo o valor do eixo real na interceptação de alta frequência. O valor do eixo real na interseção de baixa frequência é a soma da resistência à transferência de carga e a resistência da solução (GAMRY, 2011).

A maioria dos revestimentos se degradam com o tempo, resultando em comportamento mais complexo como veremos a seguir. Como um potencial

alternativo é aplicado ao eletrodo de trabalho, o substrato metálico, o revestimento e o eletrólito formam um capacitor, cujo valor é referido como a capacitância do revestimento ( $C_c$ ). O substrato metálico e o eletrólito formam placas paralelas, enquanto o revestimento atua como uma barreira dielétrica. Um capacitor adicional é formado quando o revestimento começa a descamar e o eletrólito tenha penetrado o espaço entre o revestimento e o substrato metálico (LOVEDAY, 2004).

O eletrólito e o metal formam as duas placas do capacitor, enquanto uma única camada de moléculas de água separa as duas placas que formam o dielétrico. Esta capacitância é referida como a capacitância de dupla-camada ( $C_{dl}$ ). O modelo de circuito mostrado na Figura 2.18 é comumente usada para representar metal com revestimento de proteção (O'DONOGHUE, 2003).

Figura 2.18 – Diagrama de circuito equivalente para recobrimento deteriorado.



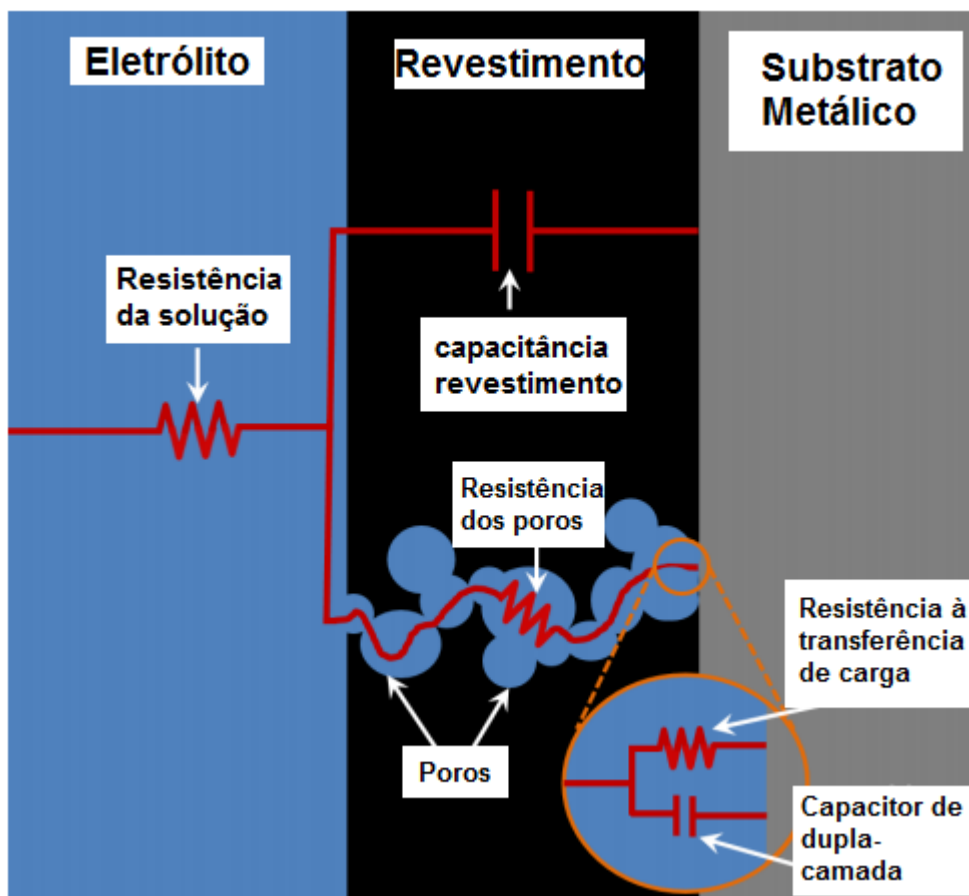
Fonte: WATERS, 2014.

No modelo de circuito,  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_{po}$  é a resistência dos poros,  $C_c$  é a capacitância de revestimento intacta,  $C_{dl}$  é a capacitância de dupla-camada e  $R_{ct}$  é a resistência à transferência de carga. Uma vez que o modelo foi ajustado aos dados, as mudanças nos parâmetros do modelo oferecem uma visão do estado do revestimento. Por exemplo, uma diminuição na capacitância de revestimento representa a deterioração da capacidade do revestimento para proteger o substrato metálico do meio ambiente. Outro exemplo é a resistência dos poros, que fornece informações sobre a eficiência do revestimento. À medida que os poros na camada de revestimento começam a se expandir ao longo do tempo, a resistência associada a esses poros diminui. Estes parâmetros fornece uma indicação geral da degradação da camada de revestimento (DEEN, 2009; GAMRY, 2011). A Figura 2.19



mostra uma representação física de um modelo de circuito usado para interpolar os dados de impedância.

Figura 2.19 – Representação física do modelo de circuito equivalente para revestimento danificado.



Fonte: WATERS, 2014.

### 2.5.2 Cronocoulometria (CC)

A cronocoulometria (CC) é utilizada para estudar a cinética de reações químicas, processos de difusão e adsorção. Nesta técnica, um passo potencial é aplicado ao eletrodo e a carga acumulada resultante em relação ao tempo é observada. Esta técnica é muito semelhante a cronoamperometria, exceto que a carga integrada é registrada na cronoamperometria em vez de corrente bruta. No software de eletroquímica física, esta integração é realizada digitalmente, permitindo que seja controlado o tempo por integração alterando o tempo do ponto (BARD, 2001).

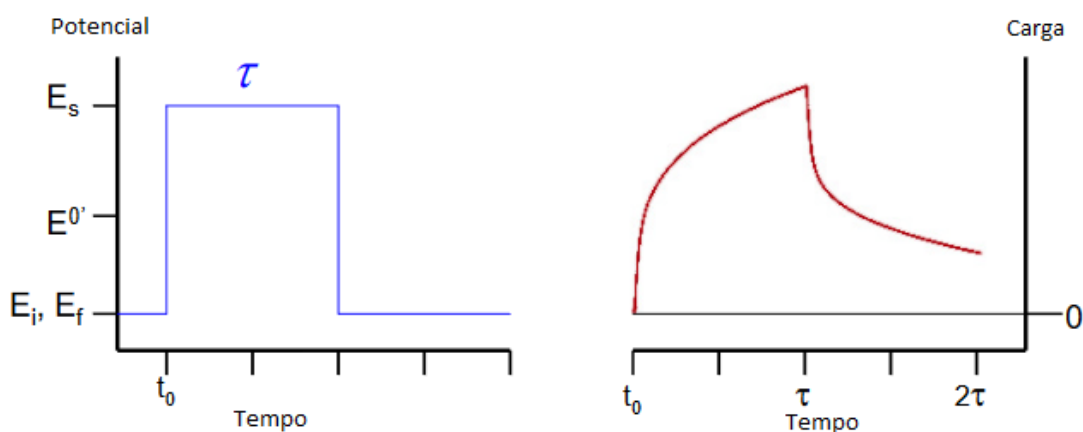
Em um experimento de cronocoulometria, a carga total ( $Q$ ) que passa durante o tempo após uma etapa potencial é medida em função do tempo. A carga total é obtida integrando a corrente ( $i$ ), durante o passo potencial. Para um sistema bem-comportado (somente difusão), a carga observada após um passo potencial para um ponto significativamente mais negativo (para uma redução) do  $E_o'$  é descrita pela equação Cottrell integrada (GAMRY, 2017).

$$Q_d = \frac{2nFAC_oD_o^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (15)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons no processo redox,  $F$  é a constante de Faraday,  $A$  é a área do eletrodo,  $D_o$  é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas sendo reduzido,  $C_o$  é a concentração maior da espécie oxidada sendo reduzida e  $t$  é o tempo. A cronocoulometria é usada, portanto, para determinar área do eletrodo, coeficientes de difusão ou concentração da amostra, desde que duas das três variáveis sejam conhecidas (GAMRY, 2017).

O experimento de cronocoulometria de duplo passo potencial é ilustrado na Figura 2.20 para um sistema redox somente de difusão. Os programas de passos potenciais em cronocoulometria são idênticos aos utilizados na cronoamperometria. A vantagem mais óbvia de registrar carga em vez de corrente é que  $Q$  aumenta com o tempo após uma etapa potencial, atingindo um máximo no final do passo, onde geralmente são observados os dados experimentais mais significativos (CHEMISTRY, 2017).

Figura 2.20 – Cronocoulometria de duplo passo potencial.

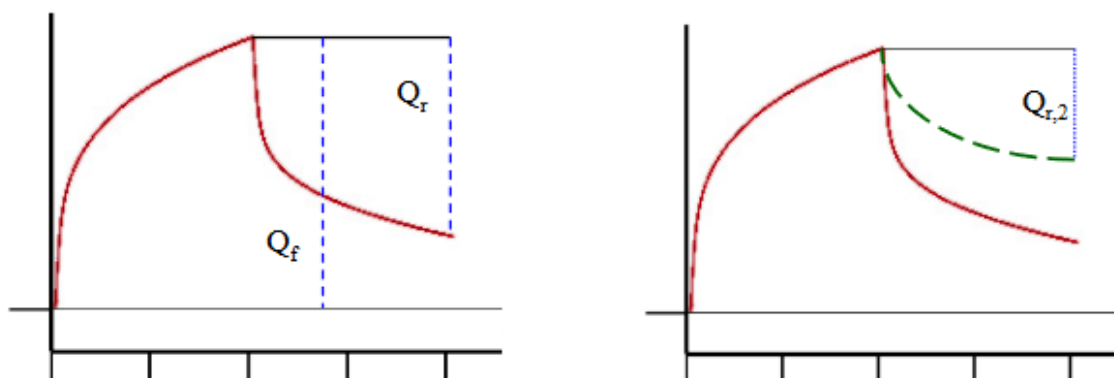


O sinal aprimorado observado na cronocoulometria também o torna a melhor técnica para a medição da cinética das reações químicas após a transferência de elétrons. No experimento de passo duplo potencial ilustrado na Figura 2.20 anteriormente, a forma reduzida do casal redox ainda na proximidade do eletrodo que segue o passo para a frente pode ser reoxidada para o material original durante o passo de potencial reverso, o sinal observado no passo inverso é menor do que o observado no passo adiante. A carga para uma espécie quimicamente e eletroquimicamente reversível no passo inverso é dado por: (CHEMISTRY, 2017).

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}} \left[ \tau^{1/2} + (t - \tau)^{1/2} - t^{1/2} \right] \quad (16)$$

Os valores de carga medidos em um tempo igual a  $t/2$  após cada passo (designado  $Q_r$  e  $Q_f$  na Figura 2.21) para tal sistema teria um índice de carga  $\left[ \frac{Q_r(2t)}{Q_f(t)} \right]$  igual a 0,414. As reações químicas acopladas à transferência de elétrons farão com que essa proporção se desvie do valor teórico. Por exemplo, se a forma reduzida das espécies produzidas pelo passo do potencial para frente decai para uma espécie eletro-inativa ( $Red \xrightarrow{k} P$ ), a carga observada no passo potencial reverso ( $Q_{r,2}$  na Figura 2.21, a direita) será menor que o caso não complicado. Os valores de  $k$ , a constante de taxa homogênea para a reação de seguimento, podem ser obtidos usando curvas de trabalho derivadas para valores variáveis de  $t$  (CHEMISTRY, 2017).

Figura 2.21 – Potencial reverso.



Uma mudança no potencial aplicado do eletrodo de trabalho será sempre acompanhada por um rearranjo dos íons na dupla-camada, levando a uma contribuição para o sinal da corrente capacitiva. Uma vez que a corrente está integrada ao longo do tempo em cronocoulometria, a carga devido à corrente capacitiva ainda será parte do total no final do passo. Leva-se um período de tempo muito curto após o possível passo para carregar a dupla-camada, no entanto, permite ao usuário distinguir facilmente entre a carga de dupla-camada ( $Q_c$ ) e a carga por difusão ( $Q_d$ ). Se a carga total para o passo para a frente ( $Q_f$ ), igual a ( $Q_d+Q_c$ ), é plotada como uma função de  $t^{1/2}$ , uma linha reta é obtida para um sistema cineticamente não complicada com a interceptação igual a  $Q_c$  e uma declividade de  $2nFAD_o^{1/2}C_o\pi^{1/2}$ . Isto é devido ao carregamento de dupla-camada ser instantâneo seguindo o passo potencial, enquanto a carga resultante da difusão requer tempo para que o componente eletroativo atinja a superfície do eletrodo e reaja (CHEMISTRY, 2017).

Talvez a aplicação mais importante da técnica coronocoulometria seja a determinação das concentrações superficiais de espécies eletroativas adsorvidas, designadas como  $\Gamma_o$ . Seguindo em passo de potencial avançado de magnitude suficiente, o material eletroativo que é adsorvido na superfície é instantaneamente eletrolisado. A carga resultante dessa reação,  $Q_{ads}$ , sendo de natureza Faradaica, é dado por:

$$Q_{ads} = nFA\Gamma_o \quad (17)$$

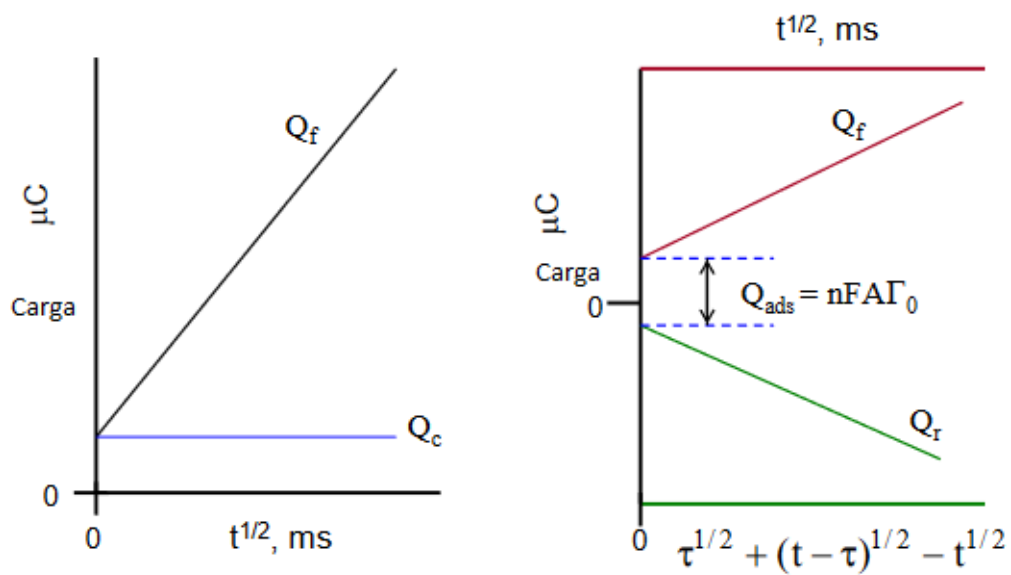
Com  $\Gamma_o$  sendo a unidade de  $mol/cm^2$ . A carga total observada é agora dada por:

$$Q(t) = Q_d + Q_{ads} + Q_c = \frac{2nFAC_oD_o^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_c + nFA\Gamma_o \quad (18)$$

Quando os materiais adsorvidos estão presentes, a interceptação do gráfico Anson se torna a soma de  $Q_{ads}$  e  $Q_c$ . Embora seja possível determinar um valor para  $Q_c$  e, portanto,  $Q_{ads}$ , executando uma experiência “em branco” de eletrólito, essas medidas não podem explicar com precisão as mudanças provocadas pela adsorção.

Um método mais adequado para a determinação de  $Q_{ads}$  envolve cronocoulometria de duplo passo potencial. Os gráficos de Anson são preparados para ambos os passos de potencial direto e reverso, com  $Q_f$  vs  $t^{1/2}$ , sendo plotado para passos direto e  $Q_r$  vs  $[\tau^{1/2} + (t - \tau)^{1/2} - t^{1/2}]$  para passo reverso. Para o caso em que o material original (Ox no exemplo) é adsorvido, mas o produto do eletrodo (vermelho) não é, a diferença nas interceptações dos dois lotes produz diretamente  $Q_{ads}$  (CHEMISTRY, 2017).

Figura 2.22 – O gráfico de Anson mostra o passo potencial direto para uma amostra não adsorvido (esquerda) e para uma experiência de duplo passo potencial envolvendo um material pré-adsorvido (direita).



Fonte: CHEMISTRY, 2017.

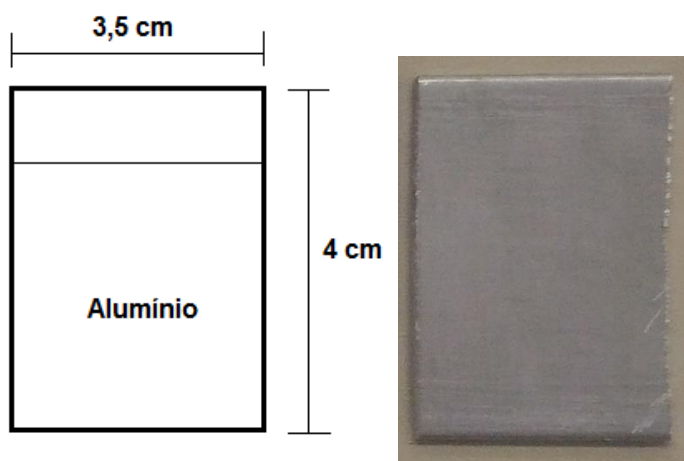
### 3 METODOLOGIA

Este capítulo trata de metodologia empregada no trabalho. Inicialmente descreve a preparação da amostra, seguido do processo sol-gel. Além disso, apresenta os procedimentos das análises propostas.

#### 3.1 Preparação da amostra

As amostras foram obtidas de placas de alumínio de liga 2024, cortadas em plaquinhas retangulares nas dimensões de 4 cm x 3,5 cm como mostra a Figura 3.1. Após cortadas as amostras foram lixadas com lixa d'água (#120 a #600), limpas com uso de água destilada.

Figura 3.1 – Dimensões da amostra



Fonte: Autor, 2017.

Em seguida dessa etapa, as placas passaram por um processo de limpeza, com o objetivo de remoção de impurezas de óxidos nativos do alumínio. Para a primeira etapa foi utilizado uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5% (CAS 1310-73-2) (Proquímicos) a uma temperatura controlada de 50°C, por dois minutos de imersão para o ataque alcalino. Logo em seguida, passou-se a ativação ácida através da imersão das placas em solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 2,5% (CAS 7697-37-2) (Aldrich) por mais dois minutos a temperatura ambiente. Esses dois processos foram repetidos, duas vezes consecutivas para cada placa, com o intuito de formar um óxido

mais uniforme possível. Ao final realizou-se uma selagem mergulhando as placas em água fervente por cinco minutos (ROQUETE, 2015).

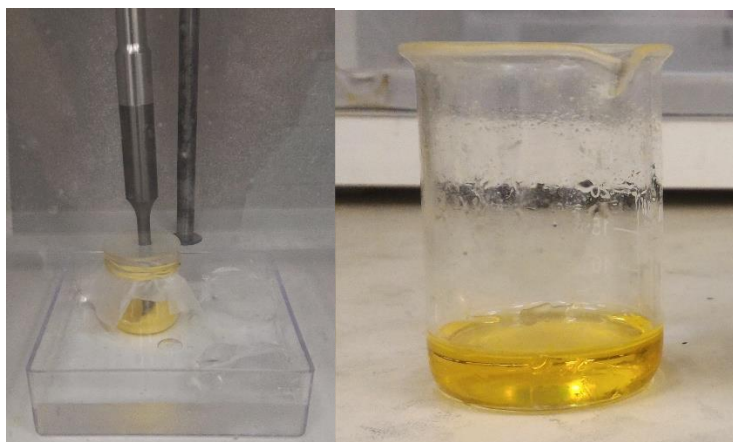
### 3.2 Processo sol-gel

Para o processo de sol-gel, a solução foi feita conforme a referência de Dariva (apud ROQUETE, 2015, p. 60), foram realizados o sol-gel padrão e o sol-gel com rutênio. Para cada solução de sol-gel foram feitas duas etapas distintas, chamadas de solução 1 e solução 2.

A solução 1 foi feita misturando, em um Becker de 25 ml, 2,63 ml de isopropóxido de titânio (IV) 97% (CAS 546-68-9) em 2,63 ml de acetoacetato de etila  $\leq 99\%$  (CAS 141-97-9) (Fluka), utilizando a agitação por ultrassom (Sonic Vibra cell, EUA) em 64% da amplitude máxima do equipamento por 90 minutos, o Becker precisa ser fechado com filme plástico (Parafilm) durante a agitação, como o processo de agitação por ultrassom aquece a solução, colocou-se o Becker em um recipiente com gelo.

A solução 2 foi realizada misturando, em um Becker de 25 ml, 4,5 ml de GPTMS (3-glicedoxipropiltrimetoxisilano) 98% (CAS 2530-83-8) (Aldrich), 5 ml de metanol P.A. (CAS 67-56-1), com 1,15 ml de água acidificada com  $\text{HNO}_3$  65% (CAS 7697-37-2) (FMaia) (ph=1), utilizou-se o agitador magnético por 60 minutos, durante a agitação a solução foi fechada com filme plástico (Parafilm).

Figura 3.2 – Solução sol-gel sem óxido de rutênio.

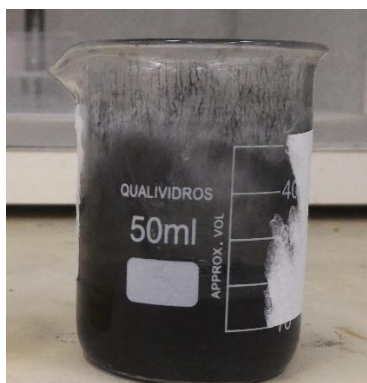


Fonte: Autor, 2016.

Para a preparação do sol-gel contendo rutênio a adição do rutênio acontece na preparação da solução 2, sendo o procedimento da solução 1 igual ao sol-gel padrão. A quantidade de 0,25 g de  $\text{RuO}_2$  (CAS 12036-10-1) (Aldrich) foi pesada em balança analítica (SHIMADZU), e adicionada a solução antes da agitação (GALIO apud ROQUETE, 2015, p. 61), os outros procedimentos permaneceram iguais.

Em seguida, as soluções 1 e 2 foram misturadas utilizando a agitação por ultrassom de 64% por 60 minutos. Após misturado as soluções, a mesma ficou em repouso por mais 60 minutos para que ocorresse o envelhecimento.

Figura 3.3 – Solução de sol-gel com rutênio.



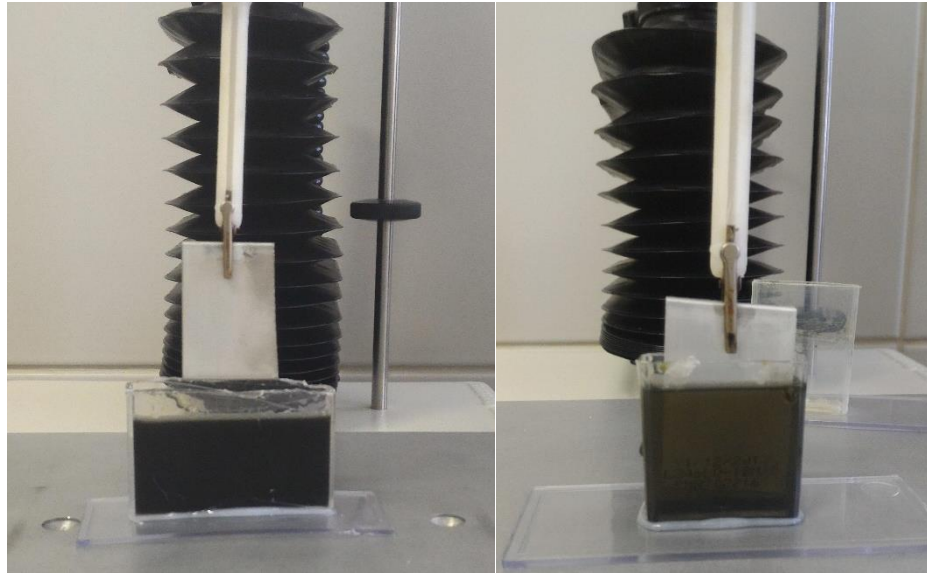
Fonte: Autor, 2016.

### 3.3 Recobrimento

As deposições do filme sobre as amostras de alumínio foram feitas utilizando o texturômetro (Extralab Brasil TA.XTplus Texture Analyzer, EUA) de modo que o recobrimento fosse homogêneo nas amostras. Foi utilizado a técnica de imersão, *dip-coating*, sendo a taxa de imersão e emersão de 50mm/min com período de emersão de 1 minuto. Após o recobrimento a cura foi efetuada por 60 minutos à 120°C em estufa (Solab).



Figura 3.4 – Amostra em imersão no texturômetro.

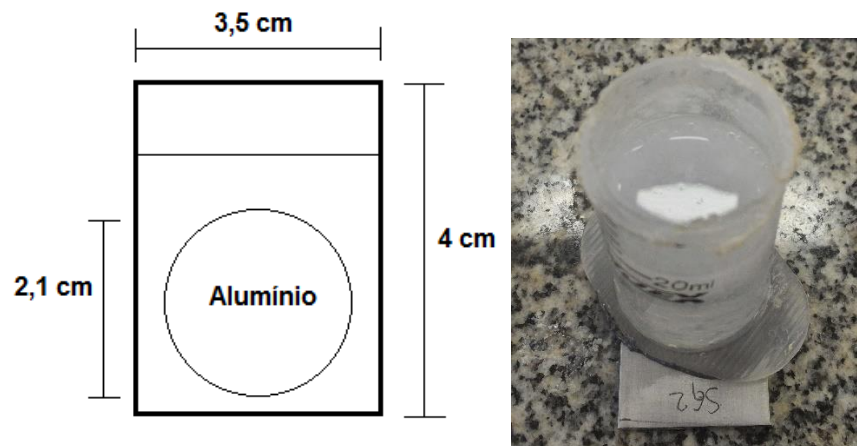


Fonte: Autor, 2016.

### 3.4 Área de teste

A dimensão das amostras de alumínio como ditas anteriormente foram de 4 cm x 3,5 cm, de modo que fosse deixado em espaço de 0,7 cm em umas das extremidades da placa. A área de teste foi delimitada por um pedaço de cilindro de seringa com diâmetro de 2,1 cm colada com cola epóxi (Poxipol®) em cima da amostra com o recobrimento do filme.

Figura 3.5 – Amostras



Fonte: Autor, 2016.

### 3.5 Ensaios de EIE

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) fornece características elétricas da interface eletrodo/solução, a avaliação eletroquímica do revestimento por essa técnica foi utilizada para avaliar a capacitância do recobrimento. (CARVALHO, 2006) Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,0% p. (CAS 7647-14-5) (Aldrich) em ph 2,7, a escolha do ph se deve a aceleração do processo de degradação do recobrimento (ROQUETE, 2015, p. 62).

Os testes foram feitos no potenciostato Gamry Instruments 3000™, em Pca (Potencial de circuito aberto), pois o sol-gel é isolante inicialmente, na faixa de frequência de 0,01 a 10.10<sup>4</sup>Hz (ROQUETE, 2015, p.62). Os ensaios foram realizados em um período de cinco dias no esma amostra para avaliar a estabilidade de capacitância do recobrimento durante esse período. Os testes foram feitos em duplicata e a área delimitada de teste foi a do tamanho do corpo da seringa já mencionado anteriormente.

### 3.6 Ensaio de Cronocoulometria

A cronocoulometria é utilizado para estudar reações eletroquímicas controladas por difusão e mecanismos eletroquímicos complexos. É realizado aplicando um potencial inicial no qual não está ocorrendo nenhuma reação, e então aos poucos aplica-se um potencial até que se chegue no valor no qual a reação eletroquímica de interesse ocorra. A cronocoulometria é particularmente útil para estudar processos de adsorção e outras reações de superfície restrita, como eletrodos modificados (GAMRY, 2017).

O ensaio de cronocoulometria, para análise da carga na dupla camada, foram realizados à temperatura ambiente em solução de NaCl 3,0% p. (CAS 7647-14-5) (Aldrich) em ph 2,7, utilizando o potenciostato Gamry Instruments 3000™, EUA, em Pca (Potencial de circuito aberto) e a mesma célula eletroquímica. O teste foi em passo de potencial duplo, com carga e descarga de 0,5V e -0,5V, por um período de 5s cada (ROQUETE, 2015).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados os resultados e discussões para as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e cronocoulometria para as amostras em branco, com sol-gel e sol-gel com óxido de rutênio.

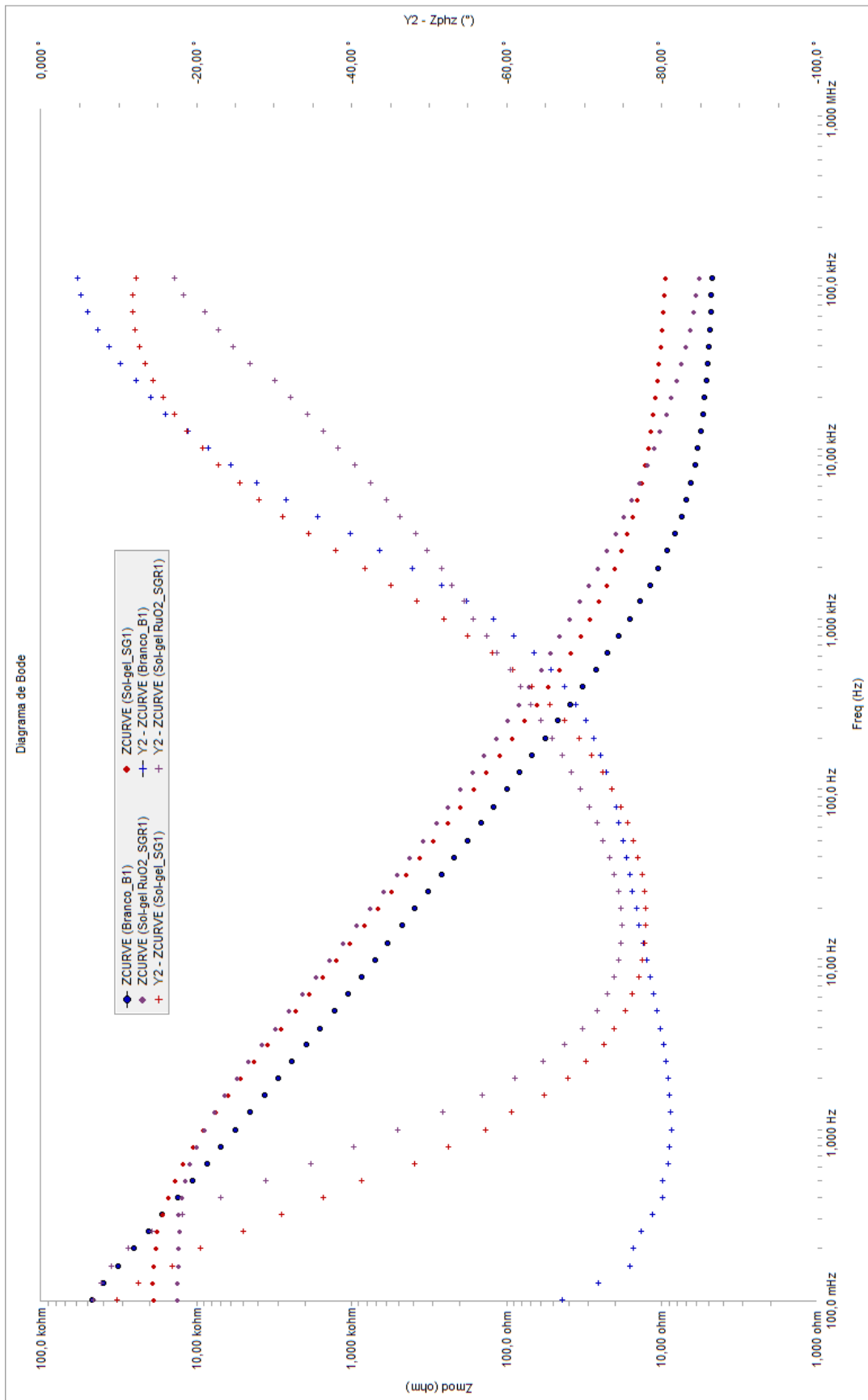
### 4.1 EIE

O estudo dos capacitores por espectroscopia de impedância eletroquímica é fundamental para descrever o comportamento eletroquímico das amostras analisadas quando estas são submetidas a um sinal elétrico alternado e em ampla faixa de frequência.

Para a análise de EIE, foram gerados dois diagramas, o de Bode, mostrado na Figura 4.1, e o Nyquist apresentado na Figura 4.2, ambos com imersão em solução de NaCl 3%, em pH 2,7 comparando as curvas em branco, com sol-gel e sol-gel com óxido de rutênio.

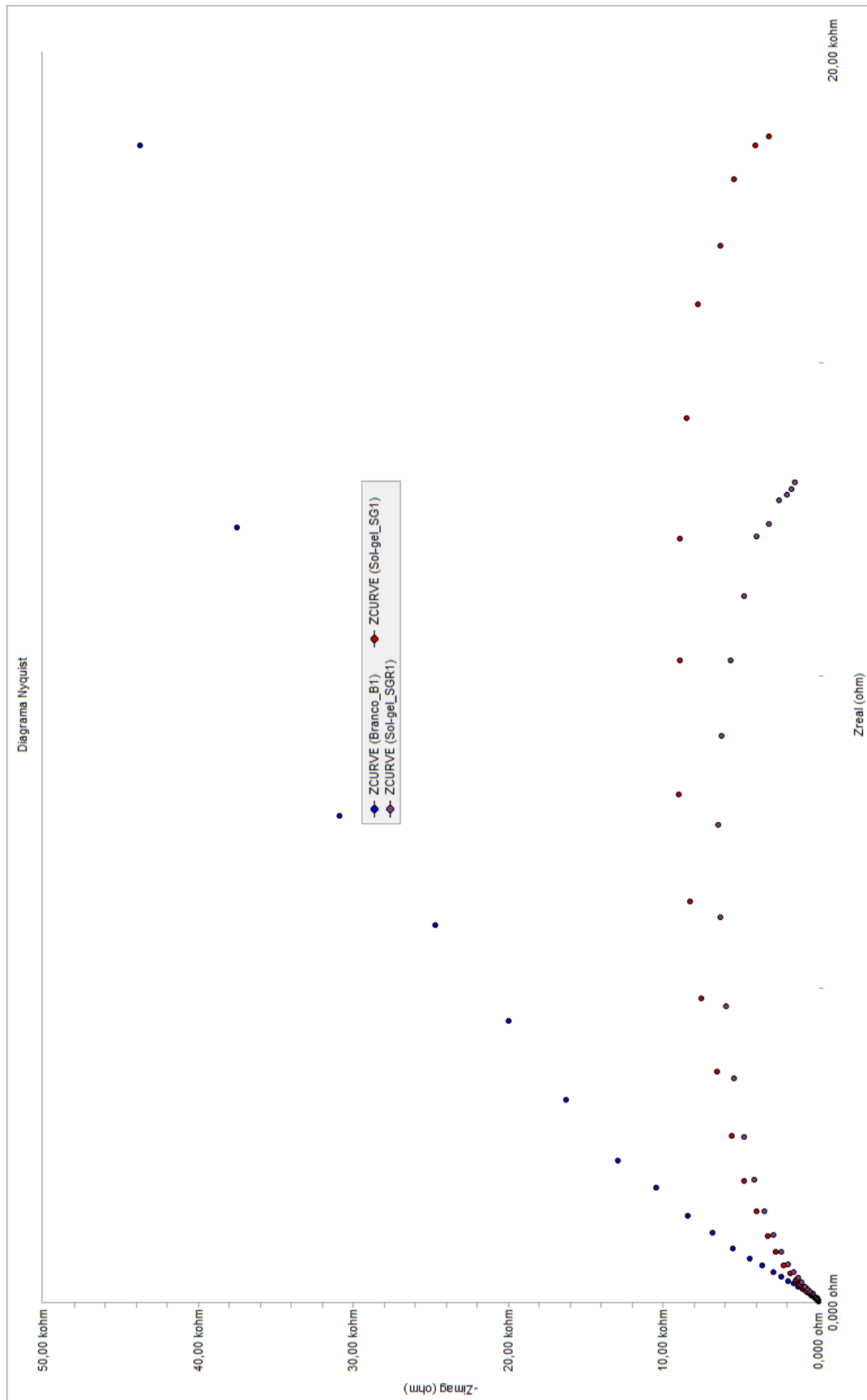
As curvas do ângulo de fase que apresentam valores próximos de  $0^\circ$  revelam um comportamento resistivo, já quando a inclinação se aproxima de  $-90^\circ$  tem-se o comportamento de um capacitor. Desta forma, as curvas apresentadas na Figura 4.1, indicam um comportamento resistivo na região de altas frequências, 1kHz a 100 kHz, logo após temos a característica de uma constante de tempo, e nas baixas frequências, aproximadamente 1Hz, novamente um comportamento resistivo. Na Figura 4.2 é possível notar uma curvatura devido a um comportamento indutivo na região de baixa frequência, e um capacitivo em altas frequências, essa característica pode estar associada à adsorção de NaCl na superfície do eletrodo.

Figura 4.1 – Diagrama de Bode.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 4.2 – Diagrama Nyquist.

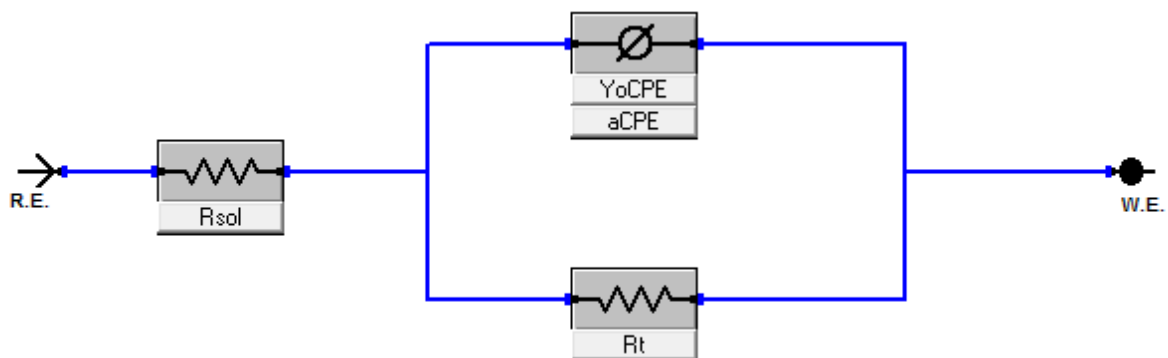


Fonte: Autor, 2017.

Considerando as observações complementares dos dois diagramas, fez-se a análise e modelagem das curvas para que assim fossem obtidos os valores de capacitância do recobrimento. Utilizou-se um circuito elétrico equivalente, característico de sistemas de adsorção, como descrito na Seção 2.5.1.

O circuito equivalente utilizado foi o modelo simplificado da célula de Randle, e é mostrado na Figura 4.3, como se trata de um sistema eletroquímico o capacitor  $C_{dl}$  foi substituído por elemento de fase constante (CPE). Com a substituição do capacitor nas medições EIE, os resultados obtidos experimentalmente podem ser ajustados por softwares comercialmente disponíveis, neste caso foi utilizado Gamry Instruments 3000™. O CPE define a falta de homogeneidade da superfície nos experimentos eletroquímicos e não homogeneidade da distribuição de carga em estado sólido em medições EIE, por essa razão é esperado que o melhor ajuste para sistemas reais sejam obtidos usando CPE (JOVIC, 2003).

Figura 4.3 – Circuito elétrico equivalente.

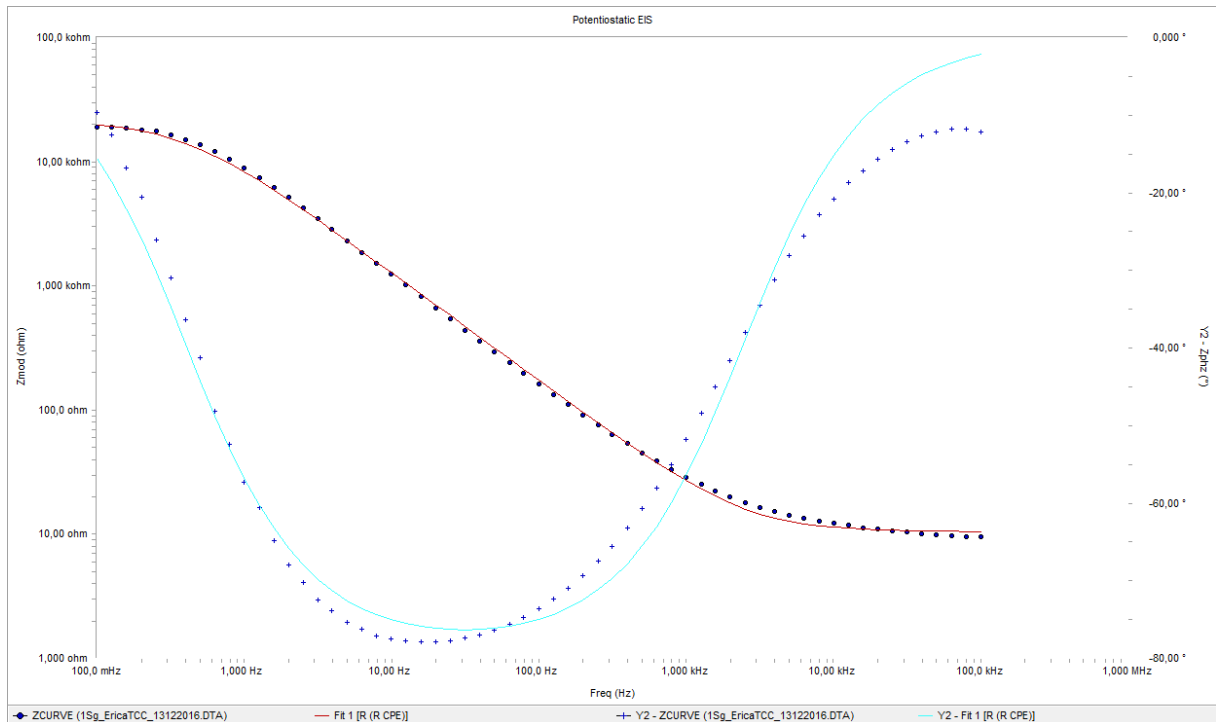


Fonte: Autor, 2017.

Onde  $R_{sol}$  é a resistência da solução eletroquímica,  $Y_{oCPE}$  e  $a_{CPE}$  são os parâmetros do CPE do recobrimento, e a resistência do CPE é  $R_t$  considerado como resistência de transferência.

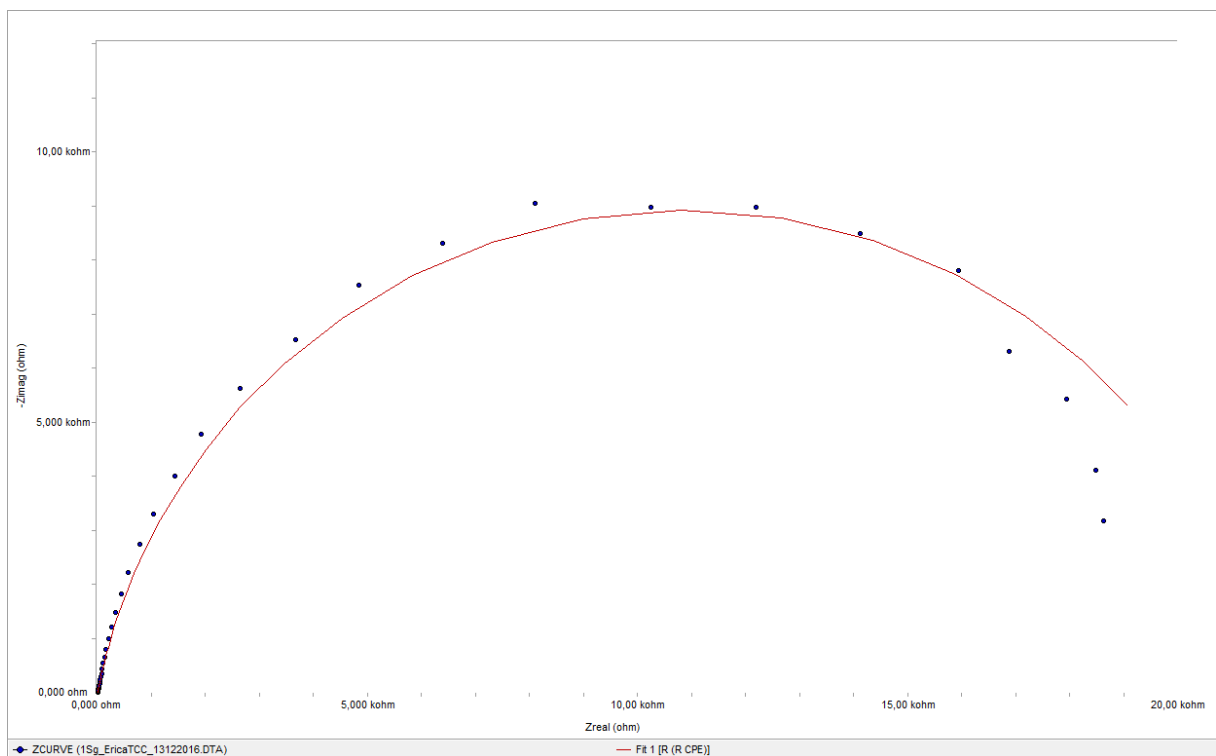
Com o circuito pronto, pôde-se usar a resposta EIE de um circuito equivalente para calcular e comparar a resposta EIE real da célula eletroquímica. As Figuras 4.4 e 4.5 a seguir mostram as respostas do circuito equivalente e as respostas da célula eletroquímica medida. Observa-se que as duas respostas EIE são quase similares, quanto menor o erro melhor a resposta. O próprio programa Gamry Instruments 3000™ faz os cálculos da conversão do CPE para a capacitância desejada.

Figura 4.4 – Resposta EIE de um circuito equivalente e de uma célula eletroquímica no diagrama de Bode.



Fonte: Autor, 2017.

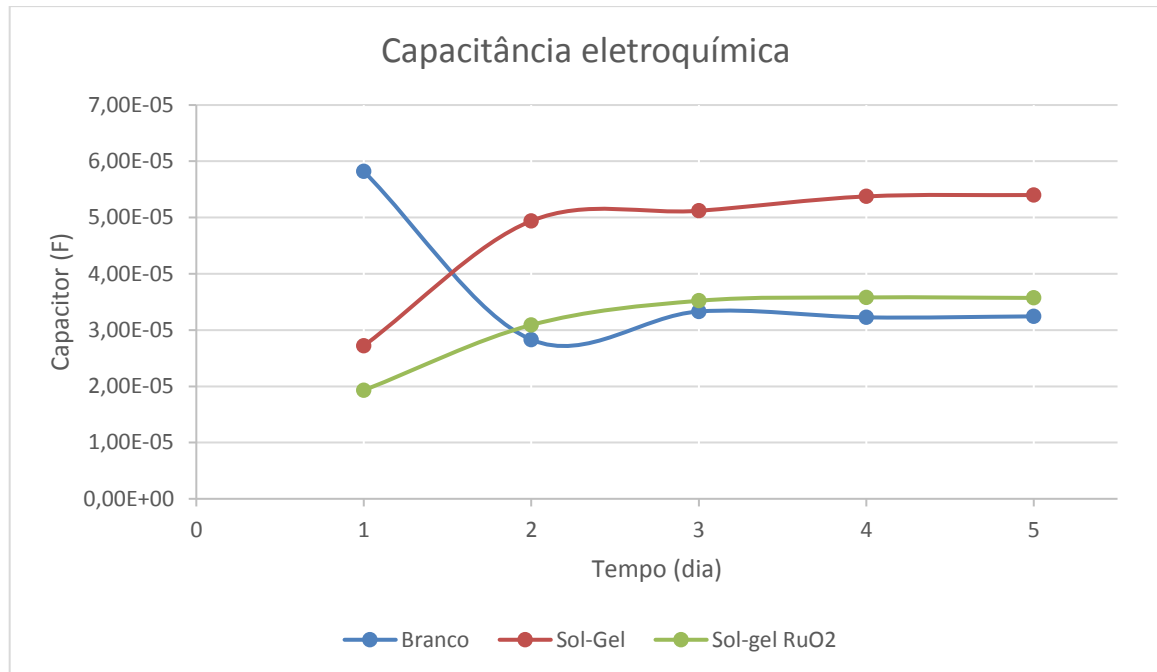
Figura 4.5 - Resposta EIE de um circuito equivalente e de uma célula eletroquímica no diagrama Nyquist.



Fonte: Autor, 2017

Na Figura 4.6 podemos analisar a capacitância obtida por simulação numérica utilizando o circuito equivalente citado a partir das análises feitas anteriormente, foi gerado um gráfico em função do tempo para mostrar os dias em que foram feitas as medições e o comportamento das amostras ao longo desses dias.

Figura 4.6 – Capacitâncias obtidas a partir das amostras.



Fonte: Autor, 2017.

Ao analisar a Figura 4.6, percebe-se que o maior valor de capacitância foi obtido pelas amostras de alumínio contendo óxidos nativos (branco), seguido pela amostra contendo sol-gel e em seguida as amostras de sol-gel com óxido de rutênio. Verificou-se que apesar da amostra branco ter alcançado o maior valor de capacitância no primeiro dia seu valor decaiu abruptamente a partir do segundo dia se mantendo quase que constante sem nenhum aumento significativo, esse processo já era de se esperar, pois o óxido de alumínio é um excelente dielétrico. A partir do gráfico, podemos observar que as amostras contendo somente sol-gel teve o melhor comportamento, acreditava-se que o uso do óxido de rutênio aumentaria a capacitância do recobrimento, entretanto isto não ocorreu.



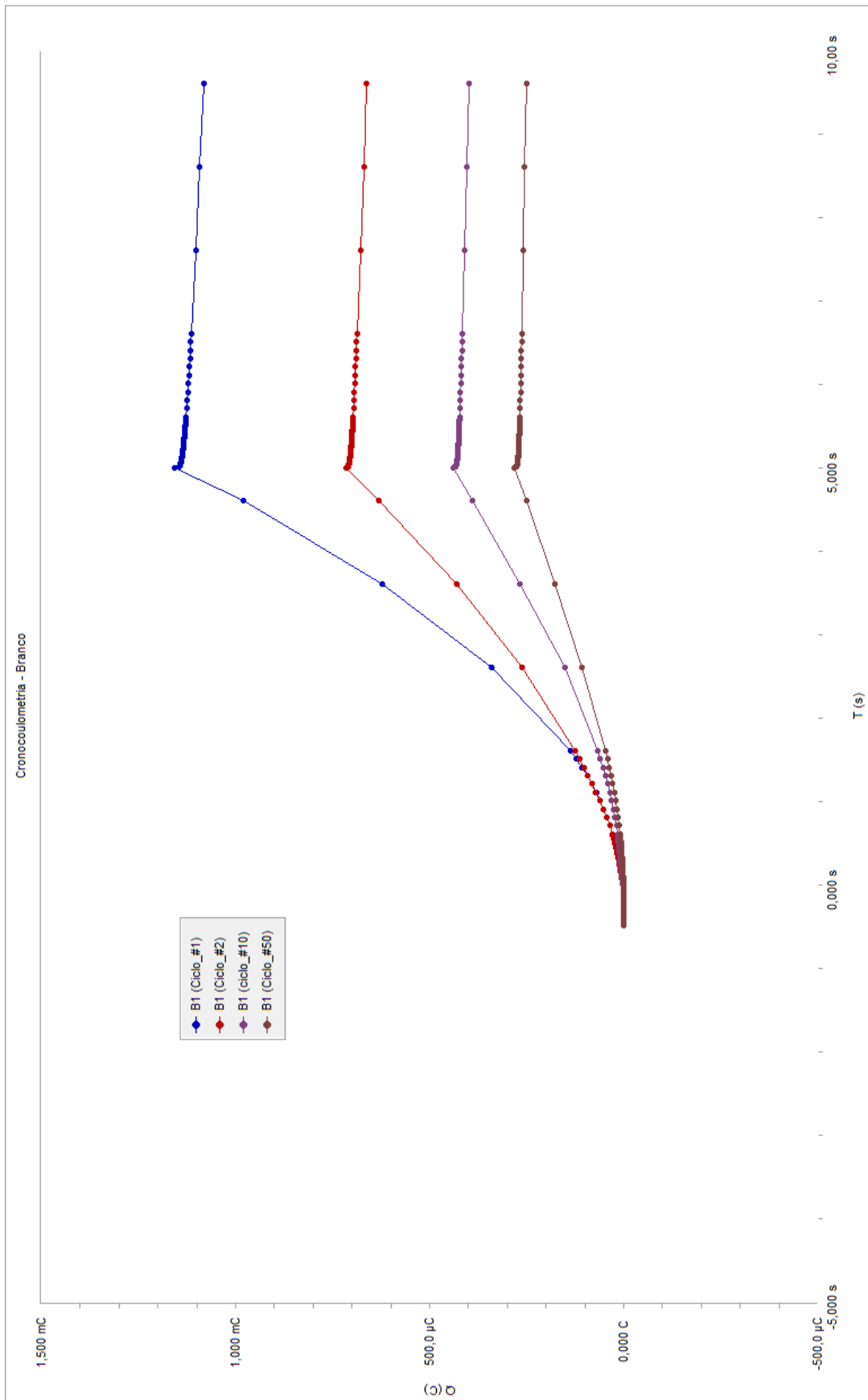
## 4.2 Cronocoulometria

A análise de cronocoulometria foi realizado para as amostras branco, sol-gel e sol-gel com rutênio. Além disso, os testes foram realizados em 50 ciclos para cada amostra, de forma a verificar o comportamento do carregamento, avaliando a carga total acumulada.

As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram as curvas típicas de cronocoulometria para as amostras em branco, sol-gel e sol-gel com óxido de rutênio com diferentes ciclos. Nota-se que as três figuras apresentam formato muito parecidos entre eles, de modo que conforme os ciclos aumentavam as curvas diminuía, até chegarem a um estágio estacionário. Nota-se que tanto nas amostras de sol-gel quanto nas amostras de sol-gel com óxido de rutênio, do ciclo 25 para o ciclo 50 quase não houve alteração nos valores. A taxa de descarregamento foi bem lenta em todas as amostras, mostrando um comportamento de um dielétrico, indicando assim um provável comportamento capacitivo da referida composição.

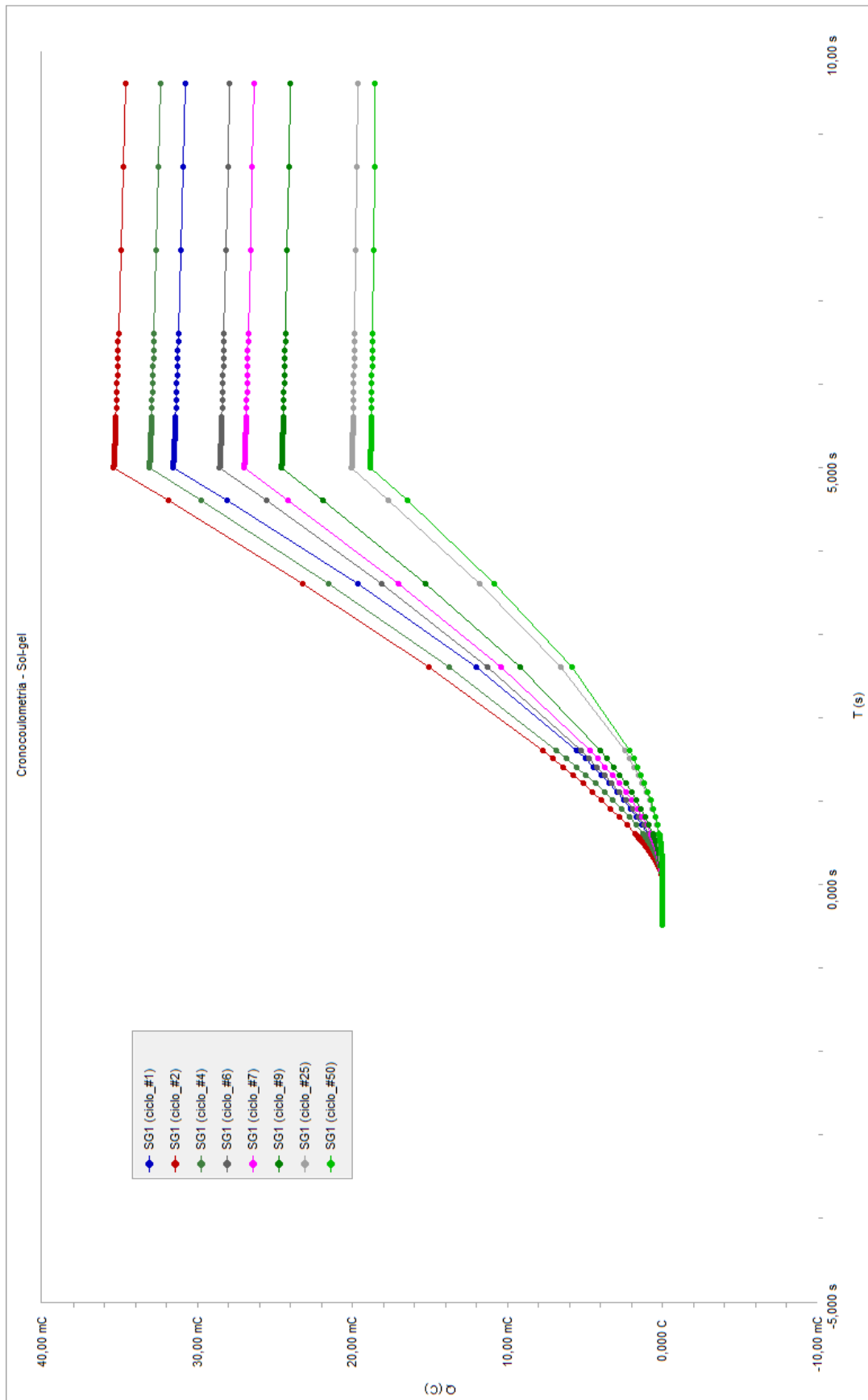
As Figuras 4.10 mostram as curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras branco, com recobrimento sol-gel e com recobrimento sol-gel com óxido de rutênio, para os ciclos 1, 25 e 50. Foi possível observar que os valores de  $Q_t$  variaram entre as amostras em branco e sol-gel com óxido de rutênio em relação as amostras de sol-gel. As amostras com recobrimento de sol-gel apresentaram melhor carregamento em relação as amostras em branco e com sol-gel com  $\text{RuO}_2$ .

Figura 4.7 - Cronocoulometria para amostra em branco.



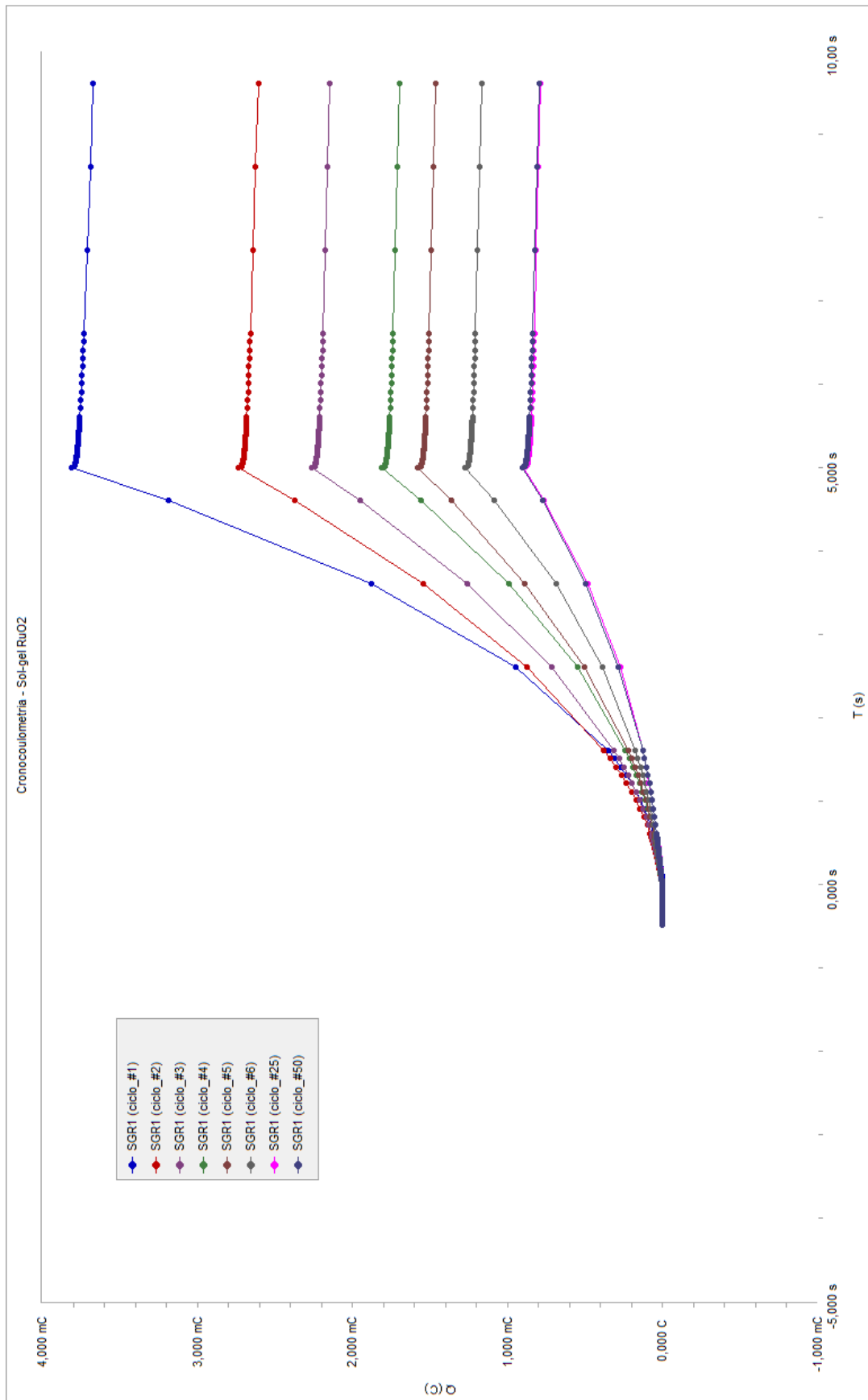
Fonte: Autor, 2017.

Figura 4.8 – Cronocoulometria para amostra com sol-gel.



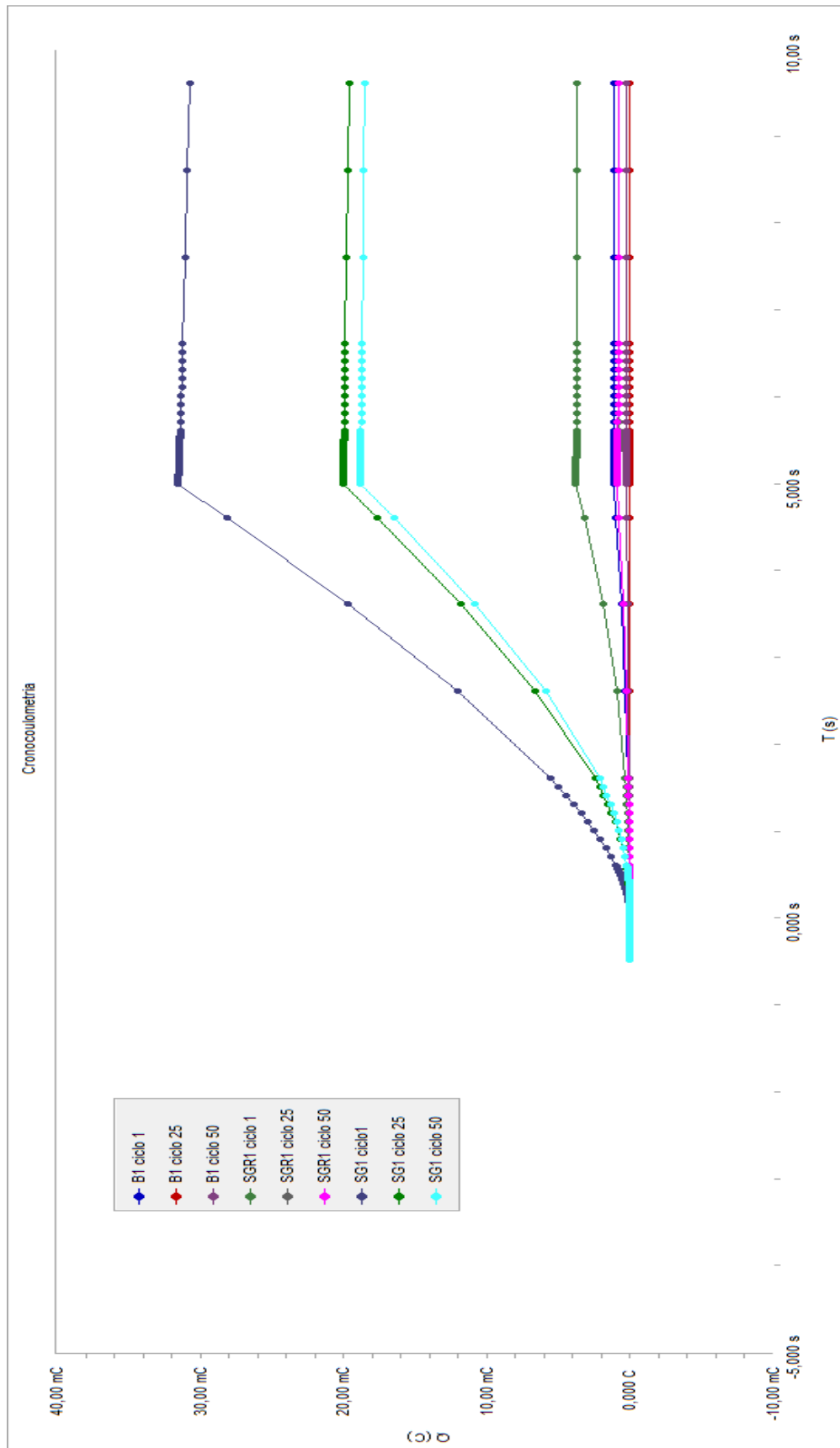
Fonte: Autor, 2017.

Figura 4.9 – Cronocoulometria para amostra com sol-gel com RuO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 4.10 – Cronocoulometria para os ciclos 1, 25 e 50.



Fonte: Autor, 2017.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os supercapacitores são uma tecnologia muito interessante para diferentes aplicações que requerem altas potências, ciclo longo e vida útil, e confiabilidade. Essas exigências são estipuladas por sistemas de energia renováveis, como conversão de energia eólica e sistemas solares. O primeiro requer rajada alta de potência para ajuste do passo da lâmina ou aumento da capacidade de passagem de baixa tensão. O segundo requer a suavização de potência de saída, que é feito classicamente com as baterias que não duram mais de alguns anos (MILLER, 2011).

Nesta pesquisa reuniu-se diferentes técnicas da caracterização da interface eletrodo-eletrólito de modo a fornecer uma boa correspondência entre eles, a fim de alcançar bons índices de capacitância. Otimizar a interface eletrodo-eletrólito é crucial para maximizar o desempenho, especialmente capacitância e capacidade de taxa de supercapacitores.

Pela avaliação eletroquímica realizada, através das técnicas espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronocoulometria (CC), pode-se verificar que o recobrimento pelo método sol-gel oferece a liga um maior aumento da capacitância.

A EIE para as amostras contendo sol-gel auxiliou no aumento de capacitância e estabilidade das amostras. Notou-se que para todas as amostras recobertas houve um aumento do valor da capacitância significativos após 24h de imersão, sendo este fator associado à saturação deste pelo eletrólito.

A avaliação do sol-gel contendo óxido de rutênio não apresentou elevação da capacitância do recobrimento. Numa comparação entre a adição do RuO<sub>2</sub> nas amostras, a diminuição da capacidade de armazenamento pode ser atribuída aos processos redox do óxido metálico que podem não ter ocorrido em sua totalidade por encontra-se fora da janela ideal de potencial de trabalho.

No carregamento da superfície por cronocoulometria as amostras branco e sol-gel com óxido de rutênio obtiveram o menor carregamento, contudo todas as amostras mostram ter um descarregamento mais lento após a imposição do potencial contrário sem nenhum descarregamento abrupto, o que indica que todos agiram como um dielétrico.

O projeto e a otimização de novas configurações de células são um campo crescente de oportunidades para o desenvolvimento de sistemas híbridos de baterias/supercapacitores. Tais sistemas terão grande demanda nas aplicações em

que uma bateria ou um supercapacitor sozinho não satisfaça as necessidades específicas tais como densidade de energia, ciclo de vida útil e potência.

Para trabalhos futuros, sugere-se focar na avaliação da composição do sol-gel com RuO<sub>2</sub> quanto a resistência elétrica, degradação e temperatura de utilização, já que o uso comum deste é associado à elevação da estabilidade de materiais. Também é interessante avaliar outro tipo de óxidos além o RuO<sub>2</sub>. Caso seja utilizado o RuO<sub>2</sub>, avaliar a concentração utilizada.

## REFERÊNCIAS

ANDRES, B. **Paper-based supercapacitors**. Printed by Mid Sweden University, Sundsvall, Sweden, 2014.

ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G; SHEN, J.;MA, J. **Review on sol-gel derived coating: process, techniques and optical applications**. *Jornal Materials Science Technology*, v. 18, n. 3, p. 211-218, 2002.

BALAMURUGAN, A.; KANNAN, S.; RAJESWARI, S. **Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications – in vitro study**. *Trends Biomaterials Artificial Organs*, v. 16, n. 1, p. 18-20, 2002.

BARD, A. J.; FAULKER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. Department of Chemistry and Biochemistry, 2<sup>nd</sup> ed., University of Texas at Austin, 2001.

BÉGUIN, F.; FRACKWIAK, E. **Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems**. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010.

BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors – materials systems and applications**. Weinheim, Germany: Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

BINI, R. A. **Recobrimento cerâmicos biativos pelo processo sol-gel sobre Ti c.p. modificado por laser empregados em implantes**. Araraquara, 2007, 50 p. Dissertação (Mestrado) – UNESP.

BOCUTTI, R. **Modificação superficial de ligas de armazenadoras de hidrogênio por óxidos metálicos a partir do método sol-gel**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, p. 78, 2003.

BOCKRIS, J.; DEVANATHAN, M. A. V.; MULLER, K. **On the structure of charge interfaces**. *Proceeding of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 274, n. 1356, p. 55-79, 1963.



BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press, London, 1990.

CAI, Q.; BRETT, D. J. L.; BROWING, D.; BRANDON, N. P. **A sizing-design methodology for hybrid fuel cell power systems and its application to an unmanned underwater vehicle**, 2010.

CARVALHO, L. A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. **Review on supercapacitor: Technologies and materials**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 58, p. 1189-1206, 2016.

CHEMISTRY LIBRETEXTS, **Chronocoulometry**. Disponível em: <[http://chem.libretexts.org/Core/Analytical\\_Chemistry](http://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry)>. Acesso em: 29 de junho de 2017.

COMSOL BLOG. **Does the current flow backwards inside a battery?** Disponível em: <<http://br.comsol.com/blogs/does-the-current-flow-backwards-inside-a-battery/>>. Acesso em: 28 de junho de 2017.

CONWAY, B. E. **Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications**. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1st ed., 1999.

COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – TiO<sub>2</sub>**. São Carlos, 1998, 83p. Dissertação (Mestrado) – Área Inter unidades em ciências e engenharia de materiais da EESC, IQSC, e IFSC, Universidade de São Paulo.

DANK, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. **The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis**. Materials Horizons, v. 3, p. 91-112, 2016.

DEEN, K. M.; KHAN, I. H. **Corrosion Protection Evaluation of Mild Steel Painted Surface by Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Journal of Quality and Technology Management, v. 1, 6 ed., 2009.

FLORY, P. J. **Faraday Discussions of the chemical society**, v. 57, p. 7-18, 1974.

FLOYD, T. L., **Electronics fundamentals: circuits, devices and applications**. Peason Praticce Hall, 6 ed.,2004

FRANCOWIAK, E.; BÉGUIN, F. **Carbon Material for the electrochemical storage of energy in capacitors**. Carbon, v. 36, n. 6, 2001.

GAMRY INSTRUMENTS, 2011. **Rapid Electrochemical Assessment of Paint. Application Note**. Warmister, PA: Gamry Instruments.

GOMES, M. R.; BRESCIANI, E. **Propriedades e uso de metais não-ferrosos**. ABM, São Paulo, 1987.

GONZALES, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R.; **Review on supercapacitors: Technologies and materials**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.58, p.1189-1206, 2016.

GOODENOUGH, J. B.; **Electrochemical energy storage in a sustainable modern society**, Energy Environ Sci, v.7, p.14-18, 2014.

GOODENOUGH, J. B.; **Energy storage materials: a perspective**, Energy Storage Mater, v.1, p.158-161, 2015.

HATCH, J. E. **Aluminum: properties and physical metallurgy**. Metals Park: ASM International, p. 424, 1990.

HARVEY, D. **Modern Analytical Chemistry 2.0**. San Francisco, California, USA, 2008. Disponível em:

<[www.asdib.org/onlineArticles/ecourseware/Analytical%20Chemistry%202.0/Text\\_Files.html](http://www.asdib.org/onlineArticles/ecourseware/Analytical%20Chemistry%202.0/Text_Files.html)> Acesso em: 08 de junho de 2017.

HOWARD, R.; BOGH, N.; MACKENZIE, S. **Heat treating processes and equipment**. In: MACKENSIE, S.; TOTTEN, G. E. Handbook of aluminum, v. 1, Physical metallurgy and processes. Florida: CRC Press, cap 19, p. 881-970, 2003.

JOVIC, V. D. **Determination of the correct value of Cdl from the impedance results fitted by commercially available software**. Center for multidisciplinary studies, Serbia and Montenegro, 2003.

KAKIHANA, M. **Invited review 'sol-gel' preparation of high temperature superconduction oxides**. Journal of sol-gel science and technology, v. 6, p. 7-55, 1996.

LAHYANI, A.; VENET, P.; GUERMAZI, A.; TROUDI, A. **Battery/Supercapacitors combination in uninterruptible power supply (UPS)**. IEEE Transaction on Power Electronics, v. 28, n. 4, 2013.

LINDEN, D. **Handbook of batteries**. McGraw Hill Inc, 2nd ed, 1995.

LIU, C.; LI, F.; MA, L. P.; CHENG, H. M. **Advanced materials for energy storage**, Adv Mater, v22, p.E28-E62, 2010.

LOVEDAY, D.; PETERSON, P.; RODGERS, B. **Evaluation of organic coating with Electrochemical Impedance Spectroscopy**. JCT coatingstech, v. 12, p. 22-27, 2004.

MACHADO, I. F. **Apostila de tratamentos térmicos e de superfície**, p.18, 2017.

MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Li<sup>+</sup> visando possível aplicação em arquitetura**. São Carlos, 2001, p. 32. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – USP.

MILLER, J. R., SIMON, P. **Electrochemical capacitors for energy management**. Science, v. 321, p. 651-652, 2008.

MILLER, J. M. **Ultracapacitor applications**. IET, 2011.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. **Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques**. Cement Concret Composites, v. 25, n. 4-5, p. 491-502, 2003.

MURATA. **The structure and principles of EDLC**. Disponível em: <[www.murata.com/products/capacitor/edlc/techguide/principle](http://www.murata.com/products/capacitor/edlc/techguide/principle)>. Acesso em: 28 de junho de 2017.

O'DONOGHUE, M.; GARRETT, R.; DALTA, V.; ROBERTS, P. **Electrochemical Impedance Spectroscopy: Testing Coating for Rapid Immersion Service**. Materials Performance, p. 36-41, 2003.

PEREIRA, R.; TEREZO, A. J.; **Caracterização eletroquímica de supercapacitores a base de RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**. Congresso Brasileiro de Química, ed. 49, 2009.

PYUN, S.; SHIN, H.; LEE, J.; GO, J. **Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium. Monographs in Electrochemistry**. Series Editor: F. Scholz, 2012.

ROQUETE, A. P. J. **Avaliação das propriedades capacitivas de recobrimento de sol-gel aplicados sobre alumínio anodizado**. 2015, 119 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

SAIGAL, A.; LEISK, G. **Heat treatment optimization of alumina/aluminum metal matrix composites using the Taguchi approach**. Scripta Metalurgica et Materialia, v. 26, p. 871-876, 1992.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. **Materials for electrochemical capacitors**. Nature Materials, v. 7, p. 845-854, 2008.

TURNER, C. W. **Sol-gel process-principles and applications**. Ceramic Bulletin, v. 70, n. 9, p. 1487-1490, 1991.

UNIVERSITY OF OSLO – **Sol-gel method**. Disponível em: <[www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale)> Acesso em: 08 de junho de 2017.

VANDER VOORT, G. F. **Atlas of aluminum microstructure**. In: MACKENZIE, D. S.; TOTTEN, G. E. Analytical characterization of aluminum, steel and superalloys. Florida: CRC Press, cap 2, p. 55-156, 2006.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical supercapacitor for energy storage delivery – Fundamentals and applications**. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **A review of electrode materials for electrochemical supercapacitor**. Chemical Society Reviews, v.41, p. 797-828, 2012.

WIKIMEDIA. **Capacitor schematic with dielectric**. Disponível em: <[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Capacitor\\_schematic\\_with\\_dielectric.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Capacitor_schematic_with_dielectric.svg)> Acesso em: 28 de junho de 2017.

WIKIMEDIA. **EDLC charge distribution**. Disponível em: <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:EDLC-charge-Distribution.png>>. Acesso em: 28 de junho de 2017.

WU, Y. Q.; CHEN, X. Y.; JI, P.T.; ZHOU, Q. Q.; **Sol-gel approach for controllable synthesis and electrochemical properties of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals as electrode materials for applications in supercapacitors**. Electrochimica Acta, v.56, p.7517-7577, 2011.

ZHENG, J.; CYGAN, P.; JOW, T. **Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors**. J Electrochem Soc, v. 142, p. 9.13, 1995.