

Estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica de capacitores a base de RuO_x hidratado

Mauro A. Dresch (IC); Mauro M. Costa e Ailton J. Terezo (PQ)*

GELMAT – Grupo de Eletroquímica e Materiais, Departamento de Química; Universidade Federal de Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa, S/N - CEP 78060-900 – Cuiabá – MT – *e-mail: ajterezo@ufmt.br

Palavras Chave: supercapacitores, RuO₂, impedância eletroquímica; método de precipitação.

Introdução

A pesquisa por novos materiais para aplicação em capacitores eletroquímicos cresceu significativamente nos últimos anos, devido à possibilidade de aplicação como fonte auxiliar em sistemas híbridos que necessitam de pulsos de energia^[1]. O mecanismo de armazenamento de energia nestes dispositivos é baseado na formação da dupla-camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, podendo ter a contribuição de reações redox de estado sólido na interface^[2]. Neste caso, estão os capacitores eletroquímicos a base de polímeros condutores e os de RuO₂. Neste trabalho investigou-se o efeito da hidratação sobre a resposta eletroquímica de capacitores a base de RuO_x obtidos via reação de precipitação.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, preparou-se óxido de rutênio por meio da precipitação de uma solução de RuCl₃ com NH₄HCO₃. O precipitado obtido foi separado por centrifugação e lavado com água ultra-pura. Em seguida, o precipitado foi seco a 110 °C por 12 horas. Ao final amostras do precipitado foram tratadas em diferentes temperaturas (200 a 600 °C) por 1 hora em um forno mufla com atmosfera ambiente. A caracterização térmica do precipitado foi realizada por meio de medidas de TG/DTA em um equipamento Netzsch STA 409C empregando atmosfera de O₂.

Os eletrodos foram preparados a partir de uma suspensão de RuO_x:PVdf 95:5 % (m/m) em N-metil-pirrolidona aplicada sobre suporte metálico de titânio. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas usando sistema Solartron 1260 e 1286 usando célula de três eletrodos, contra-eletrodo de Pt e eletrodo de referência de hidrogênio na mesma solução (erhms) de H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹.

Os resultados de análise térmica mostraram a presença de dois processos de perda de massa. Um processo, em torno de 100 °C (endotérmico), equivalente a uma perda de 21% da massa está associado a eliminação de umidade e outro processo de perda de 5% em torno de 420 °C (exotérmico) que pode estar relacionado com a

decomposição oxidativa de carbonato ou amônio remanescentes do agente precipitante empregado.

Os diagramas de impedância no plano complexo para eletrodos preparados em diferentes temperaturas (Fig. 1) mostram resposta típica de um capacitor eletroquímico, sendo que para o material calcinado a 200 °C esta resposta é precedida do surgimento de um semi-círculo na região de média-alta frequência. Este comportamento está sendo relacionado a uma combinação R-CPE na fase volume do filme e pode ser atribuída ao grau de hidratação do óxido. Medidas de EIS do eletrodo preparado com óxido calcinado a 200 °C mostraram que a resistência associada ao filme hidratado diminui em função do potencial *dc* aplicado.

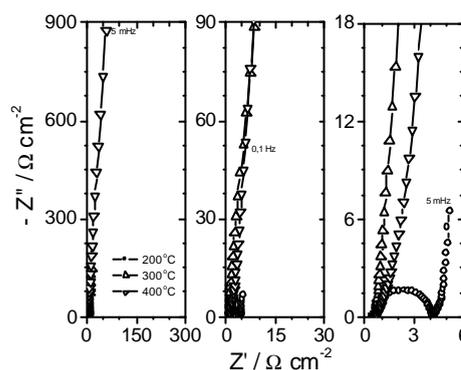


Figura 1 – EIS dos capacitores de RuO_x tratados em diferentes temperaturas (o) 200 °C; (Δ) 400 °C e (▽) 600 °C.

Conclusões

O método de obtenção de RuO_x via reação de precipitação é uma alternativa simples, porém o material recém precipitado apresenta alto grau de hidratação. As medidas de EIS demonstraram que a hidratação resulta em um capacitor com uma queda ôhmica significativa, quando comparado com RuO_x não hidratado, calcinado em T > 300 °C.

Agradecimentos

A FAPEMAT (Proc. 589/04) e ao CNPq/PIBIC.

¹ Huggins, R. A., *Solid State Ionics* **2004**, *134*, 179.

² Kötz, R.; Carlen, M.; *J. Power Sources* **2000**, *45*, 2483.