

# **UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese de nanocristais/filmes de óxido rutênio (IV),  
investigação da estrutura eletrônica, propriedades  
fotocatalíticas e eletroquímicas para supercapacitores**

**RAVANE COSTA E SILVA**

**ORIENTADOR(A): PROF. DR. LAÉCIO SANTOS CAVALCANTE**

**CO-ORIENTADOR(A): PROF. DR. REGINALDO DA SILVA SANTOS**

Teresina – PI  
2019

# **UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## **Síntese de nanocristais/filmes de óxido rutênio (IV), investigação da estrutura eletrônica, propriedades fotocatalíticas e eletroquímicas para supercapacitores**

**RAVANE COSTA E SILVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

Teresina – PI

2019

**Síntese de nanocristais/filmes de óxido rutênio (IV),  
investigação da estrutura eletrônica, propriedades  
fotocatalíticas e eletroquímicas para supercapacitores**

**RAVANE COSTA E SILVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovado em 09 de agosto de 2019.

Membros da Banca:

---

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante  
(Presidente da Banca – UESPI)

---

Prof. Dr. Everson Thiago Santos Gerencio da Silva  
(Membro Titular – UFPI)

---

Prof. Dr. José Luiz Silva Sá  
(Membro Titular – UESPI)

---

Prof. Dr. Roberto Alves de Sousa Luz  
(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2019

*Aos Heróis da minha vida: Papai e Mamãe.*

## *Agradecimentos*

- ❖ Agradeço a Deus por ter me concedido saúde e força para superar todos os momentos de dificuldade para a realização deste trabalho.
- ❖ Agradeço aos meus pais, Raimundo e Raimunda, por todos os ensinamentos, as lições de vida, o amor, os incentivos, a força, os abraços, as palavras de conforto e todos os sentimentos que as palavras não podem expressar, mas somente o cuidado de um pai e uma mãe.
- ❖ Agradeço aos meus irmãos e irmãs: Nana, Neto, Júnior, Tatá e Natan. Em especial a amiga Tatá que sempre esteve comigo durante esse mestrado, que suportou meus desaforos, meus entusiasmos, meus choros, minhas conquistas, minhas felicidades e minhas tristezas contando da labuta do laboratório e ainda mais pela frase de conforto que ela sempre se dizia: “*esse GERATEC é o pior lugar que existe*”.
- ❖ Agradeço ao Professor Laécio Santos Cavalcante pela orientação ao longo desses dois anos que foi muito produtiva. E ao professor Reginaldo pela co-orientação na parte eletroquímica. E aos demais professores do PPGQ-UESPI que contribuíram direta e indiretamente para a realização desta dissertação.
- ❖ Agradeço a Família Geratec composta por pessoas maravilhosas que me proporcionaram muita diversão, amizade e companheirismo.
- ❖ Aos laboratórios: GERATEC/UESPI; LIMAV/UFPI e UFSCar pela realização de parte das medidas experimentais e teórica deste trabalho.
- ❖ À UESPI pela concessão das bolsas de pesquisa.

*“Mas quanto a mim eu buscaria a Deus, e a ele dirigiria a minha fala.*

*Ele faz coisas tão grandiosas, que se não podem esquadrihar; e tantas maravilhas que se não podem contar.”*

*(Jó 5:8-9)*

## RESUMO

**SILVA, R.C. Síntese de nanocristais/filmes de óxido rutênio (IV), investigação da estrutura eletrônica, propriedades fotocatalíticas e eletroquímicas para supercapacitores.** 2019. 80 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

A síntese de óxido de rutênio IV ( $\text{RuO}_2$ ) foi realizada pelo método hidrotérmico assistido por surfactante aniônico controlado a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e foi tratado termicamente entre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. As amostras obtidas foram caracterizadas estruturalmente, morfologicamente e opticamente por difração de raios-X (DRX), refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) e espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Além disso, investigou-se a estrutura eletrônica por cálculos de mecânica quântica dos primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade no nível B3LYP para obter a estrutura de banda eletrônica e densidade de estados e finalmente analisou-se suas propriedades fotocatalíticas e eletroquímicas. A análise estrutural por DRX e dados de refinamento Rietveld indicaram que as amostras tratadas termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h exibem uma estrutura tetragonal do tipo rutilo e grupo espacial  $P4_2/mnm$ . A morfologia dos cristais de  $\text{RuO}_2$  foram analisadas por imagens de MEV-EC e mostraram grandes aglomerados formados por vários nanocristais de  $\text{RuO}_2$  com forma esférica e distribuição média de tamanho estimada entre 12 e 30 nm. As propriedades ópticas foram obtidas experimentalmente e teoricamente através dos espectros de UV-Vis e por cálculos teóricos computacionais, que indicam uma energia de banda proibida óptica governada por transições eletrônicas diretas de 2,60 e 1,92 eV, respectivamente. No estudo destes nanocristais como fotocatalisador para degradação dos corantes alaranjado de metila e rodamina B obteve-se uma descoloração de 93 e 92% após 120 minutos de irradiação sob luz visível, respectivamente. Os nanocristais de  $\text{RuO}_2$  como filme mostraram boas propriedades como eletrodos em supercapacitores. Este resultado foi comprovado por análises de voltametria cíclica e ensaios de carga-descarga que mostram capacitância específica de  $659\text{ F g}^{-1}$  e  $195\text{ F g}^{-1}$  ambos a  $10\text{ mV s}^{-1}$ , em meio ácido e básico, respectivamente. Em meio ácido os nanocristais/filme de  $\text{RuO}_2$  manteve-se com perfil voltamétrico esperado para supercapacitores mesmo em altas velocidades de varreduras como por exemplo em  $1000\text{ mV s}^{-1}$  e com capacitância específica de  $290\text{ F g}^{-1}$ . Além do mais obteve-se resultados significativos de eficiência cíclica de 98,9 e 91,1 % para meios ácido e básicos, respectivamente. Portanto, este estudo comprova o uso de nanocristais de  $\text{RuO}_2$  como um óxido promissor para a utilização eficiente como catalisador e como material de eletrodo em supercapacitores.

***Palavras-Chave:*** Nanocristais de RuO<sub>2</sub>, Refinamento Rietveld, Banda óptica proibida, Fotocatálise, Supercapacitor.

## ABSTRACT

**SILVA, R.C. Synthesis of ruthenium (IV) oxide nanocrystals/films, electronic investigation of electronic structure, photocatalytic and electrochemical properties for supercapacitors.** 2019. 73 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

The synthesis of ruthenium oxide IV ( $\text{RuO}_2$ ) was performed by the hydrothermal method assisted by anionic surfactant controlled at  $90\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h and then heat treated between  $100\text{ }^\circ\text{C}$  and  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h. The obtained samples were characterized structurally, morphologically and optically by X-ray diffraction (XRD), Rietvelds refinement, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and spectroscopy of diffuse reflectance in the ultraviolet-visible region (UV-Vis). In addition, the electronic structure was investigated by calculations of quantum mechanics of the first principles based on the functional theory of density at the B3LYP level to obtain the band structure and state density and finally analyzed its photocatalytic and electrochemical properties. Structural analysis by XRD and Rietveld refinement data indicated that samples heat treated at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h exhibit a rutile-like tetragonal structure and space group  $P4_2/mnm$ . The morphology of the  $\text{RuO}_2$  crystals was analyzed by MEV-EC images and showed large agglomerates formed by several  $\text{RuO}_2$  nanocrystals with spherical shape and mean distribution of estimated size between 12 and 30 nm. The optical properties were obtained experimentally and theoretically through the UV-Vis spectra and computational theoretical calculations, which indicate an optical band gap energy governed by direct electronic transitions of 2.60 and 1.92 eV, respectively. In the study of these nanocrystals as a photocatalyst for the degradation of the methyl orange and rhodamine B dyes, obtained a discoloration of 93 and 92% was obtained after 120 minutes of irradiation under visible light, respectively.  $\text{RuO}_2$  nanocrystals as films showed good properties as electrodes in supercapacitors. This result was confirmed by cyclic voltammetry analyzes and load-discharge tests showing specific capacitance of  $659\text{ F g}^{-1}$  and  $195\text{ F g}^{-1}$  both at  $10\text{ mV s}^{-1}$ , in acidic and basic media, respectively. In an acidic medium the  $\text{RuO}_2$  nanocrystals/films remained with expected voltammetric profile for supercapacitors even at high scanning speeds, for example at  $1000\text{ mV s}^{-1}$  and with specific capacitance of  $290\text{ F g}^{-1}$ . Moreover, significant cyclic efficiency results of 98.9 and 91.1% were obtained for acidic and basic media, respectively. Therefore, this study confirms the use of  $\text{RuO}_2$  nanocrystals as a promising oxide for efficient use as a catalyst and as electrode material in supercapacitors.

**Keywords:**  $\text{RuO}_2$  Nanocrystals, Rietveld Refinement, Optical band gap, Photocatalysis, Supercapacitor.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Estrutura tetragonal do tipo rutilo para o cristal de RuO <sub>2</sub> .....	16
<b>Figura 2.2.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura para RuO <sub>2</sub> sintetizados pelo método sol-gel em diferentes pH (a) 0,4, (b) 1,5, (c) 2,0, (d) 3,0, (e) 4,5, (f) comparação do tamanho dos cristais com o pH e (g) eficiência catalítica de conversão do metano para as amostras em diferentes pH. Fonte: adaptada de [1].....	19
<b>Figura 2.3.</b> (a) Microscopia eletrônica de transmissão para as nanopartículas de RuO <sub>2</sub> sintetizados pelo método de síntese verde. Curvas de crescimento de (b) <i>E. coli</i> , (c) <i>P. aeruginosa</i> , contendo várias concentrações de nanopartículas de RuO <sub>2</sub> sintetizadas usando extrato de folhas de <i>Acalypha indica</i> .....	20
<b>Figura 2.4.</b> Esquema representativo dos princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico.....	22
<b>Figura 2.5.</b> Gráfico representativo dos principais dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Adaptado de [2].....	24
<b>Figura 2.6.</b> Representação esquemática dos componentes de um capacitor eletroquímico. Fonte: [3].....	24
<b>Figura 2.7.</b> Esquema simplificado de um supercapacitor (a) descarregado e (b) carregado. Fonte: [77] .....	27
<b>Figura 2.8.</b> Evolução sobre o número de artigos com o termo RuO <sub>2</sub> supercapacitor publicados entre 1996 a 2019.....	30
<b>Figura 3.1.</b> Representação esquemática do processo hidrotérmico assistido por surfactante aniônico para obtenção dos nanocristais de RuO <sub>2</sub> .....	33
<b>Figura 3.2.</b> Representação esquemática do processo de fotodegradação.....	36
<b>Figura 3.3.</b> Representação esquemática do preparo do filme de RuO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura 3.4</b> Representação esquemática da célula eletroquímica para a realização das análises.....	38
<b>Figura 4.1.</b> Padrões de DRX para as amostras de RuO <sub>2</sub> obtidas pelo método hidrotérmico assistido por surfactante aniônico e calcinadas a 100, 200, 300, 400 e 500°C. As linhas verticais em vermelho indicam as posições e intensidade relativa do padrão de DRX para o cristal de RuO <sub>2</sub> na fase reportada no ICSD nº 84575.....	40
<b>Figura 4.2.</b> Padrão de DRX para a amostra de RuO <sub>2</sub> calcinada a 500°C. As linhas verticais em vermelho indicam as posições e intensidade relativa do padrão de DRX para o cristal de RuO <sub>2</sub> na fase reportada no ICSD nº 84575.....	41
<b>Figura 4.3.</b> Refinamento Rietveld para os nanocristais de RuO <sub>2</sub> sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por surfactante aniônico calcinados a 500°C por 1 h.....	42

<b>Figura 4.4.</b> Representação esquemática da célula unitária tetragonal e seus clusters octaédricos distorcidos de $[RuO_6]$ .....	43
<b>Figura 4.5.</b> Imagens de FE-SEM de vários nanocristais $RuO_2$ em: (a) baixa ampliação, (b) alta ampliação e (c) distribuição média de tamanho, respectivamente.....	44
<b>Figura 4.6.</b> (a) Espectro de UV-Vis de nanocristais de $RuO_2$ sintetizados pela síntese hidrotérmica assistida por surfactante aniônico calcinados a $500^\circ C$ por 1 h, (b) EBS otimizado e (c) Total DOS projetado nos átomos dos cristais de $RuO_2$ na configuração de spin $\alpha$ -ferromagnético.....	45
<b>Fig. 4.7.</b> (a) Evolução dos espectros de absorção UV-Vis após 120 min de iluminação ultravioleta para fotólise do corantes RhB, (b) Evolução dos espectros de absorção UV-vis até 120 min de iluminação ultravioleta para a fotocatalise do corante RhB usando nanocristais de $RuO_2$ como catalisador, (c) cinética da fotólise e fotocatalise baseada em peso do corante e (d) cinética de primeira ordem para a fotólise e fotocatalise.....	47
<b>Fig. 4.8.</b> (a) Evolução dos espectros de absorção UV-vis após 120 min de iluminação ultravioleta para fotólise do corantes AM, (b) Evolução dos espectros de absorção UV-vis até 120 min de iluminação ultravioleta para a fotocatalise do corante AM usando nanocristais de $RuO_2$ como catalisador, (c) cinética da fotólise e fotocatalise baseada em peso do corante e (d) cinética de primeira ordem para a fotólise e fotocatalise.....	48
<b>Figura 4.9.</b> Voltamogramas cíclicos para o filme de $RuO_2$ , em janela de potencial de 0 a 1 V, em velocidades de varredura de 5 a $100\text{ mV s}^{-1}$ .....	49
<b>Figura 4.10.</b> Voltamogramas cíclicos para o filme de $RuO_2$ , em janela de potencial de 0 a 1 V, em velocidades de varredura de 200 a $1000\text{ mV s}^{-1}$ .....	50
<b>Figura 4.11.</b> Estudo da capacitância específica em função da velocidade de varredura. Gráfico em inserção ilustra os valores de capacitância entre 5 a $100\text{ mV s}^{-1}$ .....	51
<b>Figura 4.12.</b> Estudo da janela de potencial para o filme de $RuO_2$ em $20\text{ mV s}^{-1}$ .....	51
<b>Figura 4.13.</b> Relação da capacitância específica com a variação da janela de potencial.....	52
<b>Figura 4.14.</b> (a) Curvas de carga/descarga com corrente constante variando de 0,4 a $1,2\text{ A g}^{-1}$ para o supercapacitor com eletrodos de $RuO_2$ . (b) Variação da capacitância específica em relação à corrente usada na carga/descarga.....	53
<b>Figura 4.15.</b> (a) Estabilidade cíclica para o eletrodo de $RuO_2$ em 500 ciclos. (b) Voltamogramas cíclicos referentes ao $1^\circ$ e $500^\circ$ ciclo e suas respectivas capacitâncias.....	54
<b>Figura 4.16.</b> (a) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de $RuO_2$ em eletrólito de $Na_2SO_4\ 1\text{ mol L}^{-1}$ , em velocidades de 5 a $100\text{ mV s}^{-1}$ . (b) Voltametria cíclica para $20\text{ mV s}^{-1}$ , mostrando o formato retangular da curva.....	55
<b>Figura 4.17.</b> Estudo da capacitância específica em função da velocidade de varredura para o eletrodo de $RuO_2$ em $Na_2SO_4$ a $1\text{ mol L}^{-1}$ .....	56

<b>Figura 4.18.</b> (a) Estudo da janela de potencial para o filme de RuO <sub>2</sub> em 20 mV s <sup>-1</sup> em eletrólito de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mol L <sup>-1</sup> . (b) Relação entre a capacitância específica e janela de potencial.....	57
<b>Figura 4.19.</b> (a) Curvas de carga/descarga com corrente constante variando de 0,3 a 1,2 A g <sup>-1</sup> para o supercapacitor com eletrodos de RuO <sub>2</sub> . (b) Variação da capacitância específica em relação à corrente usada na carga/descarga.....	58
<b>Figura 4.20.</b> (a) Estabilidade cíclica para o eletrodo de RuO <sub>2</sub> em 500 ciclos em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mol L <sup>-1</sup> . (b) Voltamograms cíclicos referentes ao 1° e 500° ciclo e suas respectivas capacitâncias.....	59

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 2.1:</b> Alguns tipos de OMT, estrutura cristalina e algumas aplicações.....	13
<b>Tabela 2.2.</b> Propriedades dos compostos dióxidos de metais de transição que formam estrutura do tipo rutilo.....	14
<b>Tabela 2.3.</b> Comparação da energia de banda proibida para diferentes tipos de materiais de RuO <sub>2</sub> .....	17
<b>Tabela 2.4:</b> Vantagens e desvantagens de alguns processos de obtenção de RuO <sub>2</sub> .....	18
<b>Tabela 2.5.</b> Comparação do tamanho dos cristais, estrutura e morfologia preparados por diferentes métodos sínteses.....	20
<b>Tabela 2.6.</b> Tipos de eletrólitos, vantagens, desvantagens e exemplos para capacitores eletroquímicos.....	25
<b>Tabela 3.1:</b> Parâmetros de análises para VC.....	38
<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros de qualidade para o refinamento Rietveld de RuO <sub>2</sub> sintetizados pelo método hidrotérmico calcinados a 500°C por 1 h.....	43
<b>Tabela 4.2.</b> Comparação da taxa de degradação fotocatalítica para corantes aniônicos e catiônicos entre o catalisador RuO <sub>2</sub> puro e heteroestruturas com RuO <sub>2</sub> .....	50
<b>Tabela 4.3.</b> Energia e potência específica em relação a densidade de corrente.....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

<b>Abs<sub>0</sub></b>	Absorbância inicial
<b>Abs<sub>t</sub></b>	Absorbância medida
<b>AM</b>	Alaranjado de metila
<b>BC</b>	Banda de condução
<b>BET</b>	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>CCD</b>	Curvas de carga-descarga
<b>CE</b>	Capacitores eletroquímicos
<b>C<sub>s</sub></b>	Capacitância específica
<b>DOS</b>	<i>Density of States</i>
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>DSS</b>	Dodecil sulfato de sódio
<b>e<sup>-</sup></b>	Elétron
<b>EBS</b>	<i>Electronic Band Structure</i>
<b>EDX</b>	Energia dispersiva de Raios X
<b>E<sub>gap</sub></b>	Energia de <i>band gap</i>
<b>EIE</b>	Espectroscopia de impedância eletroquímica
<b>E<sub>s</sub></b>	Energia específica
<b>eV</b>	Elétron-volt
<b>FTIR</b>	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia na região do infravermelho)
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico
<b>I</b>	Corrente
<b>ICSD</b>	<i>Inorganic crystal structure database</i>
<b>m</b>	Massa
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MEV-EC</b>	Microscopia de varredura por emissão de campo
<b>MO</b>	Moléculas orgânicas
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sulfato de sódio
<b>OMT</b>	Óxidos de Metais de Transição
<b>P<sub>s</sub></b>	Potência específica

<b>RhB</b>	Rodamina B
<b>REH</b>	Reação de evolução de hidrogênio
<b>REO</b>	Reação de evolução de oxigênio
<b><math>R_{exp}</math></b>	Fator de perfil ponderado esperado;
<b><math>R_p</math></b>	Fator de perfil
<b>RRO</b>	Reação de redução de oxigênio
<b>RS</b>	<i>Raman spectroscopy</i>
<b>RuO<sub>2</sub></b>	Óxido de rutênio (IV)
<b><math>R_{wp}</math></b>	Fator de perfil ponderado
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta Visível
<b><math>V_a</math></b>	Menor potencial
<b>VC</b>	Voltametria cíclica
<b><math>V_c</math></b>	Maior potencial
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X
<b><math>\Delta t</math></b>	Tempo de descarga
<b><math>\Delta V</math></b>	Janela de potencial
<b><math>\chi^2</math></b>	Fator de ajuste
<b><math>v</math></b>	Velocidade de varredura

## SUMÁRIO

---

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1 Introdução .....	13
1.2 Objetivos .....	15
1.2.1 Objetivo Geral .....	15
1.2.2 Objetivos Específicos .....	15
<b>CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>13</b>
2.1 Óxidos de metais de transição .....	13
2.2 Propriedades eletrônicas do RuO <sub>2</sub> .....	15
2.3 Métodos de Sínteses do RuO <sub>2</sub> .....	18
2.4 Aplicações do RuO <sub>2</sub> .....	21
2.4.1 <i>Fotocatálise</i> .....	21
2.4.1.1 <i>Princípios Gerais</i> .....	21
2.4.1.2 <i>Semicondutor de RuO<sub>2</sub></i> .....	22
2.4.2 <i>Supercapacitores</i> .....	23
2.4.2.1 <i>Princípios gerais</i> .....	23
2.4.2.2 <i>Propriedades dos Supercapacitores</i> .....	26
2.4.2.3 <i>Técnicas de Caracterização</i> .....	27
2.4.2.4 <i>Supercapacitor de RuO<sub>2</sub></i> .....	30
<b>CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>32</b>
3.1 Materiais e Reagentes .....	32
3.2 Síntese dos nanocristais de RuO <sub>2</sub> .....	32
3.3 Caracterização dos nanocristais de RuO <sub>2</sub> .....	33
3.3.1 <i>Difração de Raio-X e análise estrutural</i> .....	33
3.3.2 <i>Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis</i> .....	33
3.3.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo</i> .....	34
3.4 Estudo teórico .....	34
3.5 Ensaio Fotocatalítico .....	34
3.5.1 <i>Fotólise</i> .....	35
3.5.2 <i>Fotocatálise</i> .....	35
3.6 Preparação do filme com nanocristais de RuO <sub>2</sub> .....	36

3.6.1 <i>Limpeza do substrato</i> .....	36
3.6.2 <i>Preparo da suspensão dos nanocristais e deposição nos filmes</i> .....	36
3.7 <i>Medidas eletroquímicas para supercapacitores</i> .....	37
3.7.1 <i>Voltametria Cíclica e Carga-Descarga</i> .....	38
3.7.2 <i>Cálculo de capacitância, energia e potência específica</i> .....	38
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
4.1 <i>Propriedades estruturais dos nanocristais de RuO<sub>2</sub></i> .....	40
4.1.1 <i>Difração de Raios X</i> .....	40
4.1.2 <i>Refinamento Rietveld</i> .....	41
4.2 <i>Propriedades morfológicas dos nanocristais de RuO<sub>2</sub></i> .....	43
4.3 <i>Propriedades ópticas dos nanocristais de RuO<sub>2</sub></i> .....	45
4.3.1 <i>Estudo da Energia de band gap experimental e teórico</i> .....	45
4.4 <i>Estudo fotocatalítico</i> .....	47
4.5 <i>Propriedades eletroquímicas</i> .....	51
4.5.1 <i>Comportamento eletroquímico em meio ácido</i> .....	51
4.5.1.1 <i>Voltametria cíclica</i> .....	51
4.5.1.2 <i>Curvas de Carga-Descarga</i> .....	55
4.5.1.3 <i>Estabilidade cíclica</i> .....	56
4.5.2 <i>Comportamento eletroquímico em meio básico</i> .....	57
4.5.2.1 <i>Voltametria Cíclica</i> .....	57
4.5.2.2 <i>Curvas de Carga-Descarga</i> .....	62
4.5.2.3 <i>Estabilidade cíclica</i> .....	63
4.5.3 <i>Energia e Potência específica para meio ácido e básico</i> .....	64
<b>CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	65
<b>CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	66

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Introdução

O estudo dos óxidos de metais de transição tem sido uma das classes de materiais cerâmicos mais investigados na literatura nos últimos anos. Dentre esses óxidos metálicos podem ser citados os principais, tais como: óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), óxido de vanádio ( $\text{VO}_2$ ) e óxido de rutênio IV ( $\text{RuO}_2$ ). Um dos principais motivos por estes óxidos terem se tornado bastante investigados é justamente por exibirem uma variedade de propriedades eletrônicas, resultante principalmente de uma característica intrínseca que está diretamente relacionada com a natureza dos orbitais  $d$  não preenchidos [4–7]. Ademais a síntese de novos nanocristais óxidos é de suma importância para o desenvolvimento científico e tecnológico da sociedade moderna.

O  $\text{RuO}_2$  é um dos membros dos óxidos de metais de transição que tem se destacado por apresentar uma série de propriedades eletrônicas que possibilitam aplicações em diversas áreas de pesquisa, incluindo ainda o uso desse óxido para melhorar significativamente propriedades de outros materiais, como por exemplo a base de carbono e outros óxidos. Algumas das boas propriedades eletrônicas desse óxido, são: alta estabilidade térmica e química; baixa resistência à temperatura; alta capacitância; alta estabilidade termodinâmica em ambiente eletroquímico; resistência à corrosão e propriedades redox notáveis [8–13].

Estas propriedades eletrônicas excepcionais fazem com que o  $\text{RuO}_2$  seja útil em diversos processos industriais, sendo aplicado principalmente como material de eletrodo para supercapacitores [11],[12], [14–26].

Nesse âmbito, e ressaltando a sua característica estrutural, o  $\text{RuO}_2$  é caracterizado por uma estrutura tetragonal do tipo rutilo com grupo espacial ( $P4_2/mnm$ ), grupo pontual de simetria ( $D_{4h}^{14}$ ) e duas fórmulas moleculares por unidade de célula unitária [1], [27–29]. Em termos de coordenação química, ambos os átomos de Ru e O, que compõem a rede tridimensional tetragonal, onde grupos de coordenação octaédricos distorcidos de  $[\text{RuO}_6]$  estão conectados uns aos outros [30].

As características estruturais e morfológicas estão diretamente relacionadas ao método de síntese utilizado para a obtenção deste óxido, nesse sentido, é de suma importância o desenvolvimento de novos métodos de sínteses para explorar mais propriedades eletrônicas e com foco na obtenção de cristais melhores e estáveis para aproveitamento da sua área superficial, e superar uma desvantagem do RuO<sub>2</sub>, que é seu alto custo [9].

Portanto, nessa dissertação de mestrado propôs-se investigar os cristais de RuO<sub>2</sub> (IV) obtidos por um método de síntese hidrotérmico com surfactante aniônico e explorar suas propriedades eletroquímicas como material de eletrodo para supercapacitor, e na investigação como material semicondutor para a degradação de corantes orgânicos aproveitando a luz visível.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Investigar a estrutura eletrônica, características morfológicas e propriedades ópticas dos nanocristais de RuO<sub>2</sub> obtidos por síntese hidrotérmica assistida por surfactante aniônico, como também averiguar o comportamento eletroquímico para supercapacitores e atividade fotocatalítica para a degradação de corantes orgânicos.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanocristais de RuO<sub>2</sub> (IV) pelo método hidrotérmico assistido por surfactante aniônico em temperaturas de 100, 200, 300, 400 e 500°C por 1 h.
- Caracterizar os cristais pelas técnicas de espectroscopia de difração de raio X (DRX) e refinamento estrutural pelo método de Rietveld, espectroscopia de ultravioleta visível e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC).
- Investigar o desempenho fotocatalítico para a degradação dos corantes orgânicos: rodamina B e alaranjado de metila sob luz visível;
- Preparar filmes de RuO<sub>2</sub> (IV) pelo método *drop casting*.
- Investigar o desempenho dos filmes como eletrodo em supercapacitor eletroquímico por voltametria cíclica e cronopotenciometria.

# Capítulo 2

## REFERENCIAL TEÓRICO

---

---

### 1.3 Óxidos de metais de transição

Os óxidos de metal de transição (OMT) constituem uma das classes mais interessantes de sólidos, exibindo uma variedade de estruturas e propriedades físico-química, que tem atraído vários pesquisadores em diversas áreas de pesquisa. A principal característica dessa classes de sólidos está diretamente relacionada com a natureza dos orbitais  $d$  serem não preenchidos ou semi-preenchidos, que os proporcionam aplicações diversas [4–6]. Alguns dos OMT que têm tido grande destaque em pesquisas nos últimos anos são principalmente, são o o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{VO}_2$  e  $\text{RuO}_2$ . A Tabela 2.1 abaixo apresenta alguns exemplos de OMT, suas estruturas como também algumas de suas diferentes aplicações.

**Tabela 2.1:** Alguns tipos de OMT, estrutura cristalina e algumas aplicações.

OMT	Estrutura cristalina	Aplicação
$\text{TiO}_2$	Rutilo (Tetragonal),	Atividade fotocatalítica [31],
	Anatase (Tetragonal) e brookite (Ortorrômbica)	Células solares [32], produção de hidrogênio [33], supercapacitor [34]
$\text{VO}_2$	(Monoclínico)	Eletrodos para baterias de lítio [35], catálise [36], sensor [37], dispositivos eletrônicos/ópticos[38]
$\text{ZnO}$	Wurtzite (Hexagonal)	Degradação fotocatalítica [39], supercapacitor [40]
$\text{WO}_3$	(Monoclínico)	Fotocatálise [41], sensor de gás [42], supercapacitor [43]
$\text{ZrO}_2$	Monoclínico, tetragonal	Atividade fotocatalítica [44], supercapacitor [45]
$\text{RuO}_2$	Rutilo (Tetragonal)	Supercapacitor [46]–[48], degradação fotocatalítica [49], sensor eletroquímico [50]

Fonte: Adaptada de [7], [51].

Genericamente, os OMT são classificados em AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub> dentre outros. Sendo que o A representa o metal de transição do óxido e B o oxigênio. Na família de compostos com fórmula AB<sub>2</sub>, ou seja, os dióxidos de metal de transição, com destaque nos óxidos com estruturas do tipo rutilo, possuem uma multiplicidade de propriedades elétricas e magnéticas. Esta diversidade nas propriedades físicas é particularmente marcante nos compostos que incluem:

- Semicondutor com larga energia de banda proibida (3 eV) (TiO<sub>2</sub>);
- Material que sofre uma transição metal-semicondutor (VO<sub>2</sub>);
- Material ferromagnético metálico (CrO<sub>2</sub>);
- Semicondutor antiferromagnético (MnO<sub>2</sub>) [52].

A célula unitária para compostos do tipo AB<sub>2</sub> com estruturas do tipo Rutilo, possuem duas unidades por célula unitária e cada átomo de A está coordenado por seis átomos de B formando octaedros distorcidos [52].

Em óxidos de metais de transição, embora os orbitais-*s* de íons metálicos positivos estejam sempre totalmente preenchidos por elétrons, os orbitais-*d* podem não estar completamente preenchidos (Tabela 2.2), e é essa característica que os proporcionam várias propriedades únicas, que envolvem transições eletrônicas reativas, constantes dielétricas altas, ampla banda proibida, boas características elétricas e assim por diante [7].

Nos OMT a natureza da ligação metal-oxigênio pode variar entre quase iônica a altamente covalente ou metálica, sendo que as propriedades incomuns desses óxidos são claramente devido à natureza única dos elétrons *d* externos [4]. Em relação ao tamanho dos cristais, os OMT quando em nanoescala apresentam alta razão entre área superficial e volume, resultando em alta reatividade devido ao predomínio dos efeitos quânticos. Essas mudanças provocam alterações nas propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas, químicas e elétricas em comparação com essas mesmas propriedades em materiais com macroescala [53].

**Tabela 2.2.** Propriedades dos compostos óxidos de metais de transição que formam estrutura do tipo rutilo.

	<i>d</i> <sup>0</sup>	<i>d</i> <sup>1</sup>	<i>d</i> <sup>2</sup>	<i>d</i> <sup>3</sup>	<i>d</i> <sup>4</sup>	<i>d</i> <sup>5</sup>	<i>d</i> <sup>6</sup>
<b>3d</b>	TiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub> <sup>⊗</sup>	CrO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>			
<b>4d</b>		NbO <sub>2</sub> <sup>⊗</sup>	MoO <sub>2</sub> <sup>⊗</sup>	TcO <sub>2</sub> <sup>⊗</sup>	RuO <sub>2</sub>	RhO <sub>2</sub>	
<b>5d</b>		TaO <sub>2</sub>	WO <sub>2</sub> <sup>⊗</sup>	ReO <sub>2</sub> <sup>⊗</sup>	OsO <sub>2</sub>	IrO <sub>2</sub>	PtO <sub>2</sub> <sup>⊗</sup>

<sup>⊗</sup>Envolve distorção na estrutura rutilo.

Fonte: Adaptada de [52].

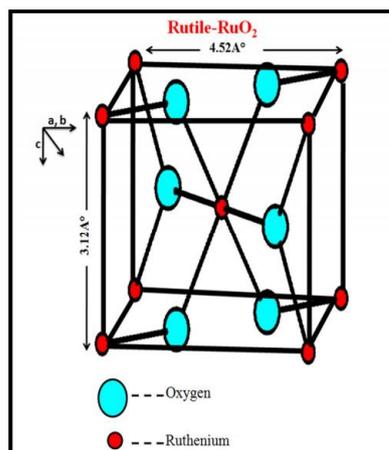
Dentre os diferentes OMT, o  $\text{RuO}_2$  é um importante membro e apresentam uma estrutura eletrônica específica, o que possibilita sua aplicação como: eletrodo supercapacitor de boa transferência de prótons e excepcional transição redox reversível [46], [54–60]. Além disso, esses óxidos metálicos são bons eletrocatalisadores e aumentam a cinética de determinadas reações de eletrodos, como REH (Reação de evolução de hidrogênio), REO (Reação de evolução de oxigênio) ou RRO (Reação de redução de oxigênio) [61]. Entre essas reações de eletrodos, o REH é uma reação importante devido à produção de gás hidrogênio, que é um substituto melhor para os combustíveis fósseis e pode ser usado como energia limpa [61].

## 1.4 Propriedades eletrônicas do $\text{RuO}_2$

O  $\text{RuO}_2$  é um dos materiais óxidos semicondutores mais importantes que possuem a estrutura tetragonal do tipo Rutilo em condições ambientais. Sua baixa resistividade e reatividade é conhecida há muito tempo, sendo considerada muito importante em aplicações industriais como potenciais materiais para os eletrodos dos capacitores de armazenamento com alta densidade de energia (eletroquímicos), agente catalítico, condutor estrito em circuitos integrados e em barreira de difusão na metalização de contato [30].

Este óxido de metal de transição é um dos membros mais importantes devido possuir uma estrutura tetragonal do tipo Rutilo à temperatura ambiente (Figura 2.1) com grupo espacial ( $P4_2/mnm$ ), grupo pontual de simetria ( $D_{4h}^{14}$ ) e duas fórmulas moleculares por unidade de célula unitária [1], [27–29]. Em termos de coordenação química, ambos os átomos de Ru e O, que compõem a rede tetragonal, são ligados como clusters octaédricos  $[\text{RuO}_6]$  distorcidos conectados uns aos outros [30].

O rutênio forma apenas uma fase de óxido sólido estável, que é  $\text{RuO}_2$ , com número de oxidação (IV). Óxidos com maior número de oxidação,  $\text{RuO}_3$  (VI) e  $\text{RuO}_4$  (VIII) são voláteis e tóxicos formados à temperatura de oxidação acima de 900 °C. Isso limita a temperatura de operação dos sensores abaixo de 650 °C. Em comparação,  $\text{Ru}^0$  metálico é quase inativo na oxidação catalítica do CO, enquanto o  $\text{RuO}_2$  é tão ativo quanto a  $\text{Pt}^0$  metálico [62].



**Figura 2.1.** Estrutura tetragonal do tipo rutilo para o cristal de RuO<sub>2</sub>.

Dentre os nanocristais óxidos, o RuO<sub>2</sub>, tem mostrado resultados promissores, devido às suas excelentes propriedades eletrônicas, tais como:

- Alta estabilidade térmica e química;
- Baixa resistência à temperatura;
- Alta capacitância;
- Alta estabilidade termodinâmica em ambiente eletroquímico;
- Resistência à corrosão;
- Propriedades redox notáveis;
- Excelente capacidade específica [8]–[13].

Em virtude dessas propriedades excepcionais, o RuO<sub>2</sub> torna-se um material bastante versátil, possuindo aplicações em áreas como supercapacitores [11], [12], [14–26], catálise [1], [63], fotocatálise [49], atividade bactericida [64], [65], crescimento e germinação de sementes [66] eletrodo para REH [61], sensor eletroquímico [50], dentre outras aplicações.

Em relação as propriedades ópticas desse importante material, em 1976 Mattheiss publicou resultados teóricos de energia de *band gap* ( $E_{gap}$ ) superestimado de 3,9 eV, através de cálculos de estrutura de banda eletrônica e densidade de estados. Mattheiss também sugeriu que no RuO<sub>2</sub> a banda de condução é formada por dez orbitais *d* do átomo do metal que é separada por um *gap* de energia a partir de uma banda de valência que constitui doze dos orbitais *2p* do átomo de oxigênio [52]. Em 1981, através de resultados experimentais, Goel *et al.* obteve um valor de *band gap* de 2,9 eV [67]. Outros estudos enfatizando as propriedades ópticas do RuO<sub>2</sub> está listado na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3.** Comparação da energia de banda proibida para diferentes tipos de materiais de RuO<sub>2</sub>.

<i>Tipo de Método</i>	<i>Tipo de material</i>	<i>E<sub>gap</sub> (eV)</i>	<i>Ref.</i>
Teórico	RuO <sub>2</sub>	3,9	[52]
Experimental	Cristais de RuO <sub>2</sub>	2,9	[67]
Experimental	Filme	2,89	[68]
Experimental	Filme	2,2	[47]
Experimental	Nanopartículas de RuO <sub>2</sub>	2,1	[69]
Experimental	5% RuO <sub>2</sub> -Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,9	[49]
Experimental	5% RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	2,85	[70]

Como exibido na tabela 2.3, o RuO<sub>2</sub> é um óxido semiconductor com  $E_{gap}$  que absorve na região da luz visível, e a sua utilização como compósitos em semicondutores tem atraído interesse devido a capacidade desse óxido provocar uma diminuição na  $E_{gap}$ , aproveitando assim a região visível do espectro eletromagnético, como demonstrado por Dhanabal *et al.* e Uddin *et al* [49], [70].

Mesmo com a desvantagem do alto custo da matéria-prima do RuO<sub>2</sub> e toxicidade, o óxido de rutênio ainda é o material de eletrodo mais promissor para os pseudocapacitores, por apresentar melhor resposta eletroquímica, devido a altos valores de capacitância, alta condutividade, compatibilidade e longo ciclo de vida quando comparado com os pobres comportamentos capacitivos dos óxidos metálicos alternativos, como NiO, CoO<sub>x</sub> e MnO<sub>2</sub> [71]–[73].

O RuO<sub>2</sub> nanoestruturado e seus compósitos tem sido estudados para uso em supercapacitores e eletrodos catódicos para REH. Os resultados revelaram que os compósitos RuO<sub>2</sub> e Ru têm sido utilizados como um bom material de eletrodo para supercapacitores com excelente estabilidade cíclica e retenção de capacitância, bem como eletrocatalisador para REH com alta estabilidade [61].

Os diferentes processos de obtenção do RuO<sub>2</sub> os tornam materiais com propriedades distintas, estrutura cristalina diferentes e tamanhos de cristais e morfologias variadas. Dessa forma, propor métodos de sínteses diferentes com o objetivo de explorar mais propriedades e obter materiais com tamanhos cada vez menores é de grande interesse na pesquisa científica.

## 1.5 Métodos de Sínteses do RuO<sub>2</sub>

Em relação aos métodos de síntese para a obtenção de nanocristais de RuO<sub>2</sub>, a literatura tem mostrado diversos processos eficientes tais como co-precipitação [74], processo sol-gel [1], [13], [75], [76], decomposição térmica [8], [9], spray pyrolyse [77], microondas [11], síntese hidrotermal [24], precipitação [78], síntese verde [64], [66], entre outros. A Tabela 2.4 apresenta as vantagens e desvantagem de alguns desses processos.

Os métodos de sínteses para obtenção de RuO<sub>2</sub> é de grande relevância pois, permitem a aquisição de cristais de tamanhos variados, bem como distintas estruturas eletrônicas e também aplicações diversas (Tabela 2.5). Por exemplo, em 1995 Zheng & Tow foram os primeiros a sintetizar o RuO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel obtendo resultados característicos para ser usado em capacitores eletroquímicos, com capacitância específica de 720 F g<sup>-1</sup> [76]. Nowakowski *et al.* sintetizaram também o mesmo material pelo mesmo processo, em diferentes pH, obtendo nanocristais com tamanho de 4-10 nm e teve resultados eficientes como catalizador para a conversão de metano (Figura 2.2) [1].

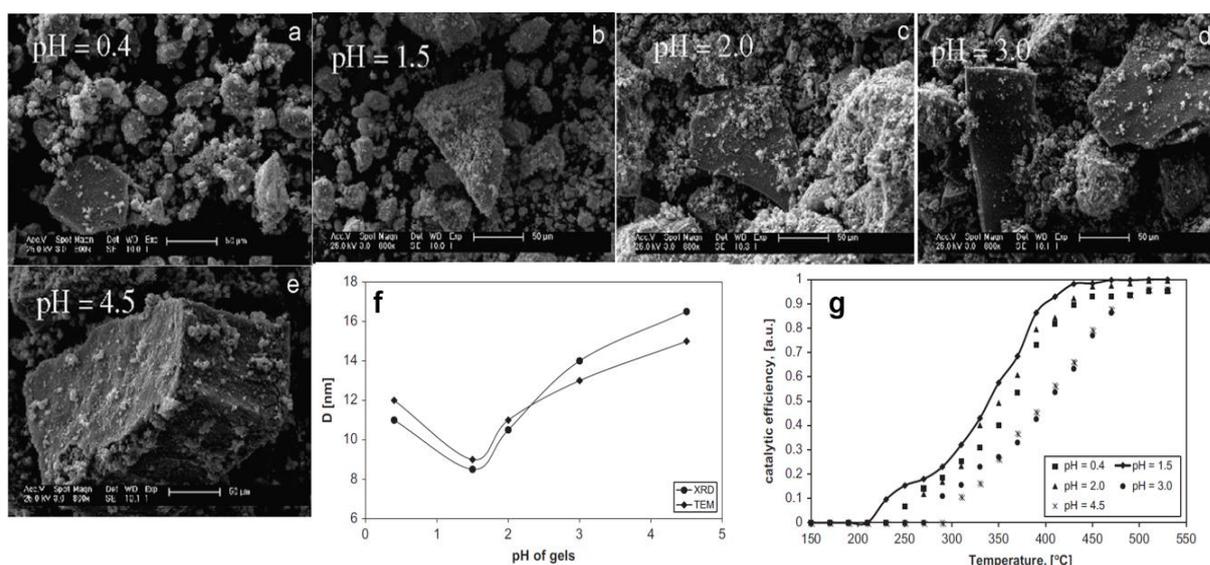
**Tabela 2.4:** Vantagens e desvantagens de alguns processos de obtenção de RuO<sub>2</sub>.

Processos	Vantagens	Desvantagens
<b>Microondas</b>	Curto tempo de processamento, preparação de materiais metaestáveis, reagentes podem ser sólidos ou líquidos, partículas com pequenos tamanhos.	Alta taxa de reação, dificuldade de medidas exatas de temperatura, necessidade de materiais suscetíveis ao micro-ondas
<b>Hidrotermal</b>	Pós finos pouco aglomerados, ótimo controle de composição, permite, síntese de materiais metaestáveis, microestrutura, cristalinidade	Potencialmente corrosivo, pouco conhecimento da solubilidade da reação
<b>Sol-gel</b>	Pós ativos finos, cristalização a baixa temperatura, preparação de uma grande variedade de	Partículas sofrem aglomerados,

	óxidos, materiais metaestáveis com superfícies desejadas, controle do tamanho da partícula pela concentração dos reagentes	contaminação devido a grupos não decompostos em baixa temperatura
<b>Spray pyrolyse</b>	Preparação de óxidos multicomponentes, não requer precursores voláteis, ótimo para reproduzir partículas compósitas	Alto custo de processamento, baixa taxa de produção

Fonte: Adaptada de [79].

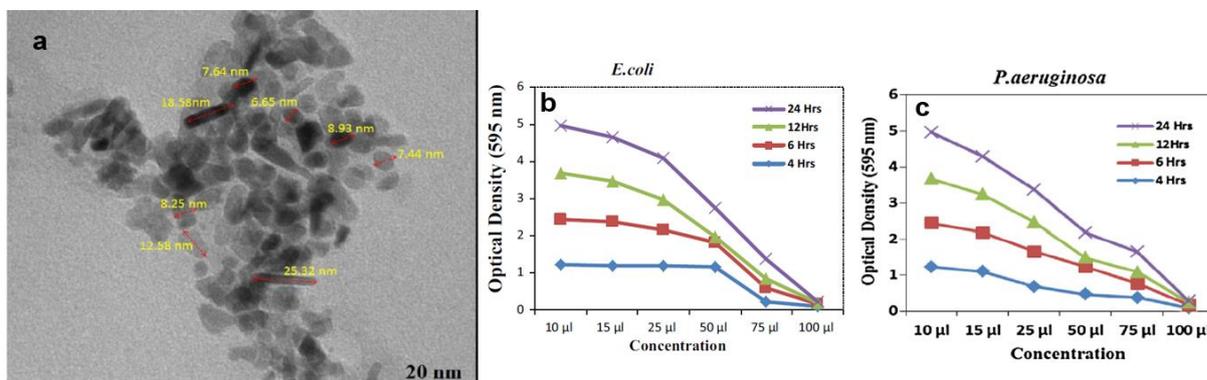
De acordo com Kannan & Sundrarajan, que sintetizaram o RuO<sub>2</sub> por síntese verde obtendo nanocristais entre 6–25 nm, mostrando que as nanopartículas de RuO<sub>2</sub> podem ser usadas como inibidores eficazes do crescimento em vários microorganismos, tornando-as aplicáveis a diversos medicamentos e sistemas de controle antimicrobiano (Figura 2.3) [64].



**Figura 2.2.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para RuO<sub>2</sub> sintetizados pelo método sol-gel em diferentes valores de pH: (a) 0,4, (b) 1,5, (c) 2,0, (d) 3,0, (e) 4,5, (f) comparação do tamanho dos cristais com o pH e (g) eficiência catalítica de conversão do metano para as amostras em diferentes pH. Fonte: adaptada de [1].

Embora os métodos de síntese citados anteriormente serem eficientes para a obtenção de nanocristais, novos métodos são desenvolvidos com objetivo de superar uma desvantagem do RuO<sub>2</sub>, que é seu alto custo [9]. Assim, desenvolver sínteses com a finalidade de reduzir o

tamanho do cristal e aumentar sua área superficial é de suma importância para explicar as diferentes aplicações deste material.



**Figura 2.3.** (a) Microscopia eletrônica de transmissão para as nanopartículas de RuO<sub>2</sub> sintetizados pelo método de síntese verde. Curvas de crescimento de (b) *E. coli*, (c) *P. aeruginosa*, contendo várias concentrações de nanopartículas de RuO<sub>2</sub> sintetizadas usando extrato de folhas de *Acalypha indica*.

**Tabela 2.5.** Comparação do tamanho dos cristais, estrutura e morfologia preparados por diferentes métodos sínteses.

Método de síntese	Tamanho médio dos cristais (nm)	Estrutura	Morfologia
Co-precipitação	48	Cristalina-tetragonal	Quasi-esférica
Decomposição térmica	54	Cristalina-tetragonal	Hastes e quasi-esférica
Sol-gel	15	Cristalina-Tetragonal	Nanoblocos
Assistida por microondas	23	Cristalina	*
Verde	12	Cristalina-ortorrômbica	*

\*Sem morfologia definida

Fonte: Adaptada de [10].

## 1.6 Aplicações do RuO<sub>2</sub>

Conforme foi explanado nas sessões anteriores o RuO<sub>2</sub> tem variadas e potenciais aplicações eletrônicas em diferentes campos de áreas do conhecimento (física, química, bioquímica, eletroquímica, biologia, catálise, medicina, engenharia). Entretanto, o foco central deste trabalho de dissertação de mestrado será abordado as aplicações em fotocatalise e eletroquímica para supercapacitores.

### 1.6.1 Fotocatálise

#### 1.6.1.1 Princípios Gerais

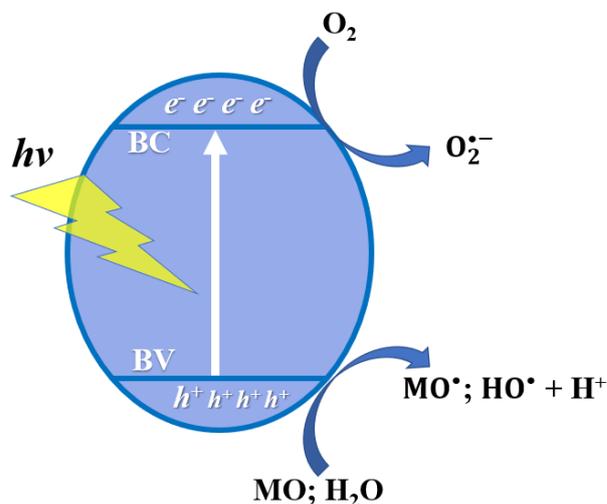
A fotocatalise tem sido considerada uma das tecnologias promissoras para aproveitar a energia solar para a remoção e degradação de corantes perigosos, purificação de água e desinfecção da água, etc. No geral, a região do espectro ultravioleta (UV) que representa apenas 4% da energia solar restringe suas aplicações práticas diárias. Como resultado, os fotocatalisadores baseados em semicondutores sensíveis à luz visível são desenvolvidos para a degradação fotocatalítica de corantes [49].

Nesse contexto, a fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados que se baseiam no mecanismo de formação de espécies com elevado poder oxidativo, dentre eles o radical hidroxila (OH<sup>•</sup>) que dependendo da concentração, possui capacidade em degradar de forma parcial ou total compostos orgânicos e inorgânicos potencialmente tóxicos para o meio ambiente. A despoluição dá-se por meio da oxidação da matéria orgânica que pode ser decomposta até espécies inócuas, por exemplo, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [80].

O princípio da fotocatalise envolve a ativação do semicondutor por luz solar ou artificial. A adsorção de fótons ( $h\nu$ ) com energia superior à energia de “*band gap*” resulta na promoção de um elétron (e<sup>-</sup>) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) com geração de uma lacuna (h<sup>+</sup>) na banda de valência. Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais <sup>•</sup>OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar a moléculas orgânica (MO) (Figura 2.4).

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor pelo oxigênio, evitando o processo de recombinação do

par elétron-lacuna. Quando há a recombinação resulta na liberação de calor e a desativação do processo. A reação mais importante é o ataque do radical hidroxila sobre a matéria orgânica adsorvida na superfície do semicondutor provocando a degradação da substância [49],[80],[81].



Fonte: Adaptada de [49], [80].

**Figura 2.4.** Esquema representativo dos princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico.

### 1.6.1.2 Semicondutor de $RuO_2$

O  $RuO_2$  é um óxido de metal de transição que pode ser utilizado em aplicações, como material fotocatalítico para divisão de água e degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas, devido à sua alta estabilidade química, condutividade elétrica (metálica) e excelentes propriedades de barreira à difusão [49].

Em estudos de semicondutores usando compósitos de  $RuO_2$ , Sakata *et al.* [82], sugerem que a presença de uma pequena quantidade de  $RuO_2$  atuaria como um eficiente buraco e catalisador de transferência de elétrons no  $TiO_2$ , sendo que uma quantidade excessiva atuaria como centro de recombinação. Dhanabal *et al.* [49], demonstra estudos de nanocompósito heteroestrutural de  $RuO_2/Ag_3PO_4$  como uma estratégia positiva para melhorar a transferência de carga, bem como maior eficiência do fotocatalisador acionado por luz visível. Em outros estudos, o  $RuO_2$  nos nanocompósitos de  $TiO_2$  aumenta a separação de carga, que também aumenta o tempo de vida dos portadores de carga interfacial, representando, assim, maior atividade fotocatalítica em corantes orgânicos [70] e produção máxima de  $H_2$  [83].

## 1.6.2 Supercapacitores

### 1.6.2.1 Princípios gerais

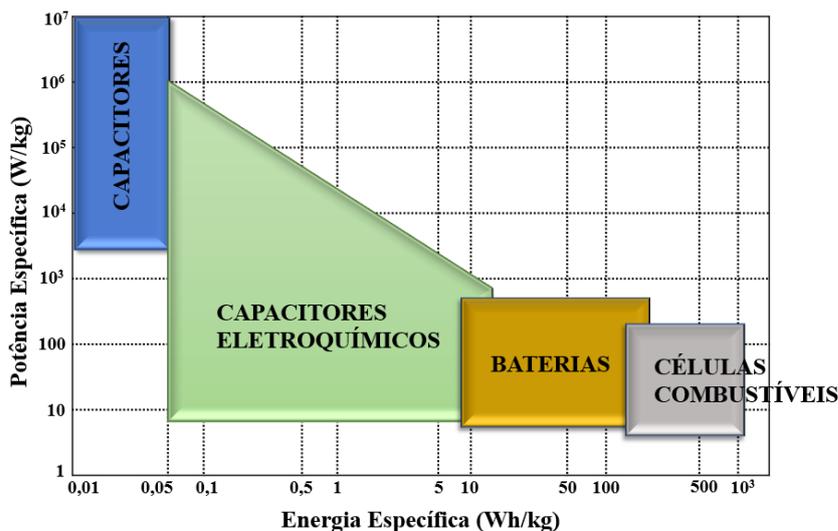
O armazenamento e a conversão de energia é uma necessidade imprescindível na sociedade moderna e, no atual nível de desenvolvimento tecnológico, muitos dispositivos exigem um armazenamento ou geração local de energia elétrica. Os principais dispositivos para armazenamento de energia incluem:

- Capacitores Convencionais;
- Capacitores Eletroquímicos (CE);
- Baterias;
- Célula de Combustível [2].

A escolha do dispositivo de armazenamento de energia deve ser adequada para a aplicação a que se destina. Analisando esse contexto, nos capacitores convencionais a energia é armazenada devido ao acúmulo de cargas em placas paralelas e, esta carga pode ser usada quando solicitada. Já nas baterias, a energia elétrica é gerada a partir de reação químicas de transferências de elétrons, sendo que em alguns tipos de baterias as reações químicas são reversíveis e, portanto, podem ser recarregáveis [84].

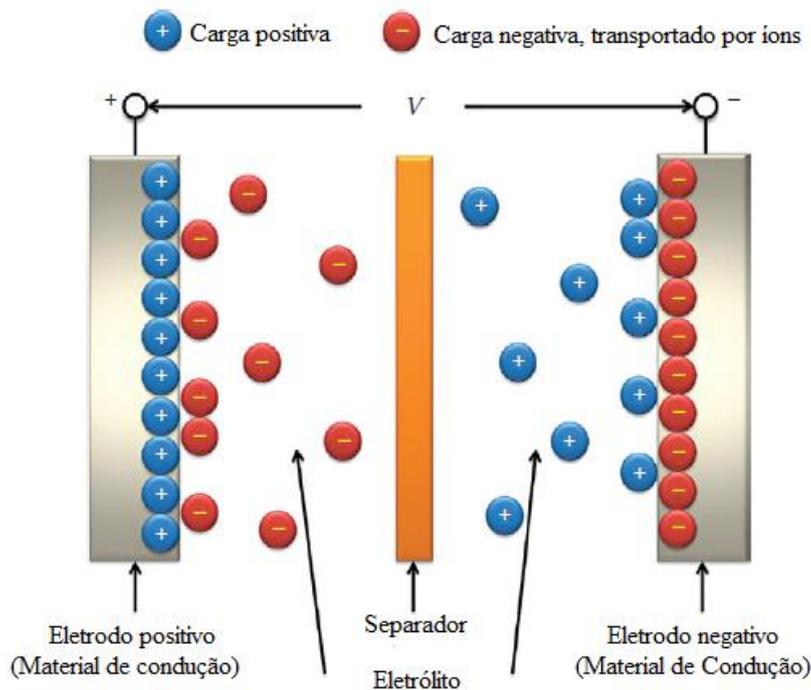
Além do mais, as baterias possuem uma densidade elevada de energia, todavia, possuem densidade relativamente baixa de potência. Em comparação, os capacitores convencionais possuem características contrárias, devido a sua estrutura [85]. A Figura 2.5 apresenta a diferença entre as propriedades de potência e energia específica dos principais dispositivos de armazenamento de energia. Considerando a Figura 2.5, os capacitores eletroquímicos (CE) apresentam valores de potência e energia específica entre os capacitores convencionais e as baterias e células combustíveis [86].

Neste sentido, os capacitores eletroquímicos são dispositivos que dependendo dos materiais utilizados em seus eletrodos armazenam energia elétrica de forma direta através da adsorção/dessorção eletrostática, e de forma indireta através de reações de oxidação/redução. Quando o armazenamento for da forma direta, os CE são chamados de capacitores de dupla camada elétrica, que empregam o carbono e outros materiais similares em seus eletrodos. Quando for da forma indireta são chamados de supercapacitores redox ou pseudocapacitores, em que os materiais eletroativos são à base de óxidos ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{VO}_2$ ) e/ou polímeros condutores [3],[87].



**Figura 2.5.** Gráfico representativo dos principais dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Adaptado de [2].

Nos CE, o desempenho depende da concepção entre separador, eletrólito, eletrodo e coletores de corrente (Figura 2.6). Nesse caso, a separação das cargas ocorre por meio de um eletrólito comum aos dois eletrodos que estão isolados por uma barreira denominada separador que isola eletricamente os compartimentos e permite a passagem de íons [3], [88]. Os capacitores eletroquímicos assemelham-se a uma célula eletroquímica.



**Figura 2.6.** Representação esquemática dos componentes de um capacitor eletroquímico. Fonte: [3].

A otimização do eletrólito é considerada uma etapa crítica em direção da melhoria dos CE e interfere diretamente nos valores de sua capacitância específica. Por conseguinte, os fatores descritos abaixo devem ser analisados na escolha direta do eletrólito a ser usado são:

- Condutividade iônica;
- Toxicidade;
- Estabilidade química e eletroquímica;
- Volatilidade;
- Inflamabilidade;
- Potencial de corrosão [3],[79].

Os tipos de eletrólitos que podem ser empregados em capacitores eletroquímico são divididos em três grupos, os eletrólitos aquosos, orgânicos e líquidos iônicos. A Tabela 2.6 mostra as vantagens, desvantagens e alguns exemplos de eletrólitos.

**Tabela 2.6.** Tipos de eletrólitos, vantagens, desvantagens e exemplos para capacitores eletroquímicos.

<i>Tipo de eletrólito</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>	<i>Exemplos</i>
<b>Aquosos</b>	Possibilitam altos valores de capacitância; alta condutividade; participam de reações Faradaicas; Podem ser alcalinos os ácidos.	Baixa estabilidade de Janela de potencial; Problema de corrosão; Janela de potencial limitada; Decomposição da água.	KCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaCl, KOH.
<b>Orgânicos</b>	Ampla janela de potencial; Fornecem maiores densidade de potência e energia;	Baixa condutividade iônica; Possuem toxicidade; Não participa de reações Faradaicas.	Acetonitrina; Dimetil cetona; Carbonato de propileno.
<b>Líquidos iônicos</b>	Em forma de géis permitem altas concentrações; Baixa pressão de vapor; Baixa inflamabilidade; Baixa toxicidade; Alta estabilidade química; Janela de potencial até 5 V.	Baixa condutividade a temperatura ambiente;	Sal imidazólico; Pirídinio; Tetraquilamônio.

Fonte: [3].

### *Dupla camada elétrica de Helmholtz e Perrin*

A figura 2.6 mostra um exemplo típico de dupla camada elétrica de Helmholtz e Perrin. No eletrodo positivo, um acúmulo de cargas positivas atrai um número igual de cargas negativas ao redor do eletrodo no lado do eletrólito devido à força de atração eletrostática ou de Coulomb. No entanto, devido à flutuação de calor no eletrólito, as cargas elétricas transportadas pelos íons têm uma distribuição de dispersão, levando a algumas cargas negativas líquidas na zona de eletrólito próxima ao eletrodo. Nesta situação, a região central pode ser aproximada como duas camadas paralelas de carga oposta, como um capacitor, onde o potencial varia linearmente entre as camadas. O equilíbrio de carga entre o eletrodo e o eletrólito representa uma camada dupla elétrica de Helmholtz e Perrin [85].

Para manter a neutralidade elétrica do sistema, um número igual de cargas negativas se acumula no eletrodo negativo, próximo do qual é um número igual de cargas positivas líquidas no eletrólito adjacente, formando outra camada dupla. Portanto, um capacitor de camada dupla completo possui duas camadas elétricas duplas, uma na interface positiva eletrodo-eletrólito e a outra na interface negativa eletrodo-eletrólito. Essas duas camadas duplas constituem o “coração” do capacitor e determinam seu desempenho [3].

### ***1.6.2.2 Propriedades dos Supercapacitores***

Supercapacitores são importantes dispositivos de armazenamento de energia, usados em veículos elétricos, telefones inteligentes e coleta de energia. O desempenho de supercapacitores de óxidos nanoestruturados de metais de transição, como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiO}$ , tem sido amplamente estudado por pesquisadores tanto em meio ácido como em meio básico [61].

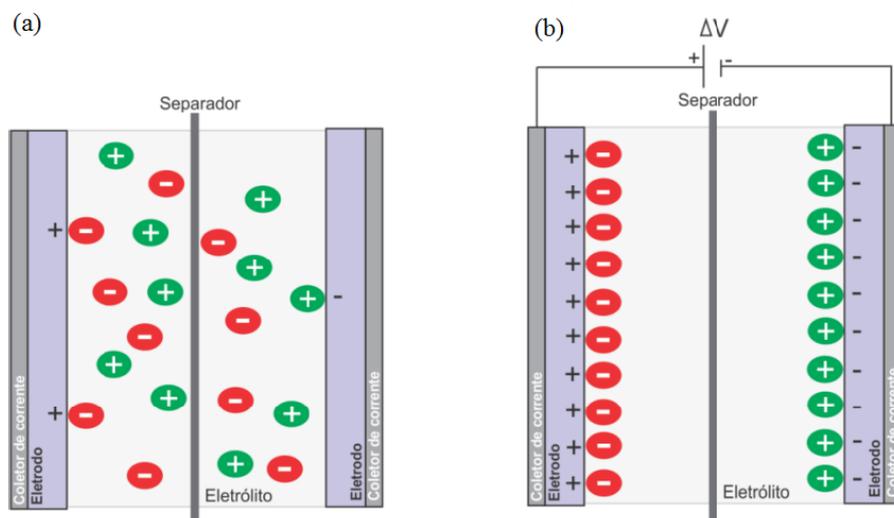
De tal modo, os supercapacitores podem, quando usados em conjunto, aumentar o desempenho das baterias em termos de densidade de potência e aumentar o desempenho dos capacitores convencionais em termos de densidade de energia. Além do mais, apresentam tempo de vida útil muito maior que as baterias, pois as modificações químicas que ocorrem no supercapacitor devido ao processo de carga-descarga são praticamente desprezíveis [89].

Os principais processos faradâicos que ocorrem nos eletrodos dos são: processos reversíveis de grupos funcionais na superfície do sólido; reações redox dos óxidos de metal de transição e processos reversíveis de dopagem e desdopagem eletroquímica nos eletrodos baseados em polímeros condutores. Em muitos casos pode ocorrer a combinação de dois desses processos. No caso de supercapacitores baseados em reações redox em óxidos de metais, a capacitância deve-se ao armazenamento de cargas elétricas na dupla-camada elétrica e a uma pseudocapacitância faradáica, associada com uma mudança no grau de oxidação [84].

Os supercapacitores apresentam valores de capacitância específica de 10-100 vezes superiores em comparação aos eletrodos de dupla camada elétrica. Essa notável diferença de capacitância é devido ao fato de ocorrer transferência eletrônica através de reações de oxidação/redução ou quimissorção na região de dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito. O eletrodo e o eletrólito, responsáveis pelo par redox envolvidos na transferência eletrônica preferencialmente tem que satisfazer os seguintes requisitos:

- (1) devem exibir múltiplos estados redox e permanecer estável sobre uma larga faixa de potencial;
- (2) o material de eletrodo deve ter alta condutividade e favorecer a distribuição de cargas sobre a superfície;
- (3) os íons devem apresentar alta taxa de difusão no material eletrodo [3], [79].

O funcionamento dos supercapacitores dar-se por meio de um eletrodo positivo, com deficiência de elétrons, e outro negativo, com excesso de elétrons, ambos em contato com um eletrólito, com separador permeável a íons posicionado entre os eletrodos. Durante o carregamento, o eletrodo negativo atrai cátions, enquanto os ânions são acumulados no outro eletrodo carregado positivamente [3], [90]. A Figura 2.7 ilustra o princípio de funcionamento de um supercapacitor mostrando o armazenamento de cargas na dupla camada elétrica.



**Figura 2.7.** Esquema simplificado de um supercapacitor (a) descarregado e (b) carregado. Fonte: [77].

### 1.6.2.3 Técnicas de Caracterização

Como um supercapacitor é um dispositivo com vários componentes, todos os componentes são necessários para desempenhar plenamente suas funções individuais e

funcionar juntos em sinergia. Várias técnicas eletroquímicas importantes, como voltametria cíclica (VC), curvas de carga-descarga (CCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizando células eletroquímicas e de supercapacitores convencionais, têm sido usadas para caracterizar, testar e diagnosticar supercapacitores [3], [79], [84], [90].

No desenvolvimento e na otimização de novos materiais e componentes para supercapacitores (materiais de eletrodos, eletrólitos e coletores de corrente) com base em suas estruturas, morfologias e desempenho, a caracterização física usando métodos instrumentais sofisticados serve como a abordagem necessária. Esses métodos instrumentais são microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), espectroscopia Raman (RS), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e a técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [3]. A seguir são apresentadas alguma das importâncias das técnicas de caracterização para supercapacitores.

### ➤ *Técnicas Eletroquímicas*

#### ✓ *Voltametria cíclica (VC)*

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais confiáveis e o método preferido pela maioria dos autores para estudar capacitores eletroquímicos, uma vez que ela fornece informações detalhadas sobre a capacitância de dupla camada elétrica e de sua dependência com o potencial [91]. O voltamograma cíclico de um capacitor ideal deve apresentar um aspecto retangular, com o formato da curva numa direção de varredura de potencial sendo imagem especular do formato observado na outra direção, sem nenhuma variação de corrente com o potencial [92].

As medidas de voltametria cíclica são fundamentais para a caracterização de capacitores eletroquímicos, uma vez que, além de permitir determinar a faixa de potencial em que o capacitor pode operar sem sofrer reações de oxidação ou redução, ela permite determinar a quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito e conseqüentemente calcular a capacitância dos dispositivos [90].

#### ✓ *Curvas de carga-descarga (CCD)*

A caracterização dos capacitores por ciclagem galvanostática de carga e descarga é fundamental para determinar o comportamento do dispositivo à medida que ele começa a operar. Deseja-se avaliar se o dispositivo consegue manter um desempenho desejável após um número

significativo de ciclos. A ciclagem galvanostática também permite calcular a capacitância do dispositivo e é o método de escolha para esse cálculo na indústria de capacitores [93].

Além de informar sobre a capacitância específica e reversibilidade dos ciclos de carga e descarga, a ciclagem galvanostática permite obter dois parâmetros cruciais no campo dos supercapacitores: densidade de energia e densidade de potência [90].

➤ ***Técnicas de caracterização física***

✓ ***Difração de Raios X (DRX)***

O método é amplamente utilizado para caracterizar e identificar materiais cristalinos desconhecidos, determinando as estruturas e orientações de cristais individuais ou grãos, e medindo espaçamentos médios entre camadas ou fileiras de átomos. O DRX também pode medir a pureza ou a textura da amostra. Na pesquisa de supercapacitores, o DRX é geralmente usado para coletar informações sobre arranjos estruturais, tamanho de cristalitos, defeitos e alterações de materiais depois que eles passam por certos processos. Podendo ainda revelar estruturas de materiais e a relação das propriedades eletroquímicas e efeitos de certas alterações químicas ou físicas [91][3].

✓ ***Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

No estudo de supercapacitores, a MEV pode fornecer informações importantes sobre a morfologia da superfície do material de componentes da célula, especificamente ao analisar a porosidade da membrana separadora e a morfologia do eletrodo. Imagens da superfície do material podem ser coletadas antes e após certas modificações físicas ou químicas ou tratamentos para investigar seus efeitos nas fases e morfologias do material. Por exemplo, o SEM é usado para examinar a quebra estrutural de flores de nanotubos de parede única (SWNT) após a adição de líquido (estabilidade dentro do eletrólito), ou investigar as interações de camada de folhas de grafeno em um filme transparente [94]. SEM também pode ser útil para identificar as posições de elementos metálicos pseudocapacitivos dentro de estruturas de carbono compostas [3].

✓ ***Microscopia eletrônica de transmissão (MET)***

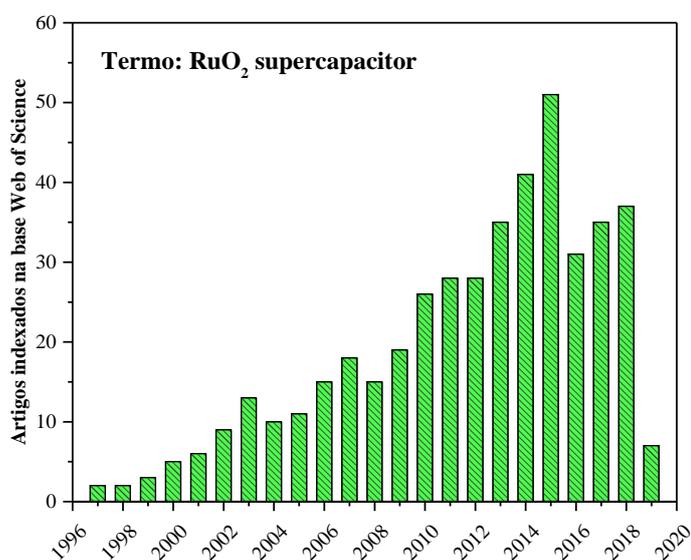
Em supercapacitores eletroquímicos, o TEM é usado para coletar e examinar as microestruturas de materiais de eletrodos, fornecendo informações sobre arranjos de poros. Se

uma amostra é cristalina, os elétrons difratam ou dispersam os planos atômicos dentro do material, permitindo a resolução da estrutura da rede cristalina em escala atômica [3]. TEM também pode estimar o nível de agregação de nanotubos de carbono (CNT) ou a espessura da camada de grafeno. Similar ao SEM, TEM também pode mostrar mudanças em estruturas de poros ou arranjos após um material passar por certas mudanças químicas ou físicas [95].

✓ A outras técnicas de caracterização como FTIR, XPS, RS, EDX e BET são técnicas de complementação.

#### 1.6.2.4 Supercapacitor de $RuO_2$

Os estudos de óxido de rutênio como material de eletrodo para supercapacitores vêm se destacando na literatura desde os anos de 1978 (ou mesmo antes) e as propriedades desse material têm sido cada vez mais investigada pela comunidade científica nos últimos anos, como pode ser visto na figura 2.8, que mostra um gráfico do crescente número de artigos indexados na base de dados *Web of Science* entre os anos de 1996 a 2019.



**Figura 2.8.** Evolução sobre o número de artigos com o termo  $RuO_2$  supercapacitor publicados entre 1996 a 2019.

O óxido de rutênio ( $RuO_2$ ) é conhecido como o melhor material de eletrodo para capacitores eletroquímicos de alta potência/densidade de energia justamente por apresentar excelente capacitância específica e longa vida útil, alta condutividade e boa reversibilidade

eletroquímica. São essas vantagens que os fazem sobressair sobre outros materiais de eletrodo. Alta capacitância específica do óxido de rutênio é conhecida por resultar da pseudocapacitância, que se origina da reação faradaica entre Ru íons e íons H em eletrólito ácido [73]. É claro que o RuO<sub>2</sub> é atualmente um excelente material de eletrodo para capacitores eletroquímicos devido ao seu alto valor de capacitância e estabilidade cíclica [56], [96],[97]. A qualidade de um eletrodo determina diretamente o desempenho de um supercapacitor

Ademais, combina numerosas propriedades atrativas que permitem seu uso em supercapacitores eletroquímicos, o que inclui (i) razoável condutividade eletrônica (1 S/cm), (ii) condutividade protônica comparável (1 mS/cm) e (iii) alta estabilidade química [98].

Em um eletrodo cristalino de óxido de rutênio, a energia é armazenada somente em suas camadas de superfície. Por outro lado, as reações redox na fase amorfa do RuO<sub>2</sub>xH<sub>2</sub>O, armazenam energia tanto na superfície quanto no volume. Isso explica porque a capacidade específica de um eletrodo de RuO<sub>2</sub> (768 F g<sup>-1</sup>) [76] é consideravelmente maior do que aquele obtido com filmes de RuO<sub>2</sub> cristalinos (380 F g<sup>-1</sup>) [99]. Nishyama, em seus estudos com RuO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas, e observou que máxima capacitância obtida foi de 611 F g<sup>-1</sup> a 100°C, seguido de uma forte queda para 200 F g<sup>-1</sup> e 125 F g<sup>-1</sup> para RuO<sub>2</sub> calcinados a 400 e 600°C, respectivamente, como uma consequência da evaporação da água seguida da cristalização com a redução da área específica [84].

Entretanto, a capacitância específica maior de um eletrodo de RuO<sub>2</sub> amorfo pode conduzir ou ao esgotamento ou ao enriquecimento de uma região interna do eletrodo pelos prótons [85], que podem restringir a taxa máxima de carga e descarga e a potência específica do capacitor [84].

# Capítulo 3

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

---

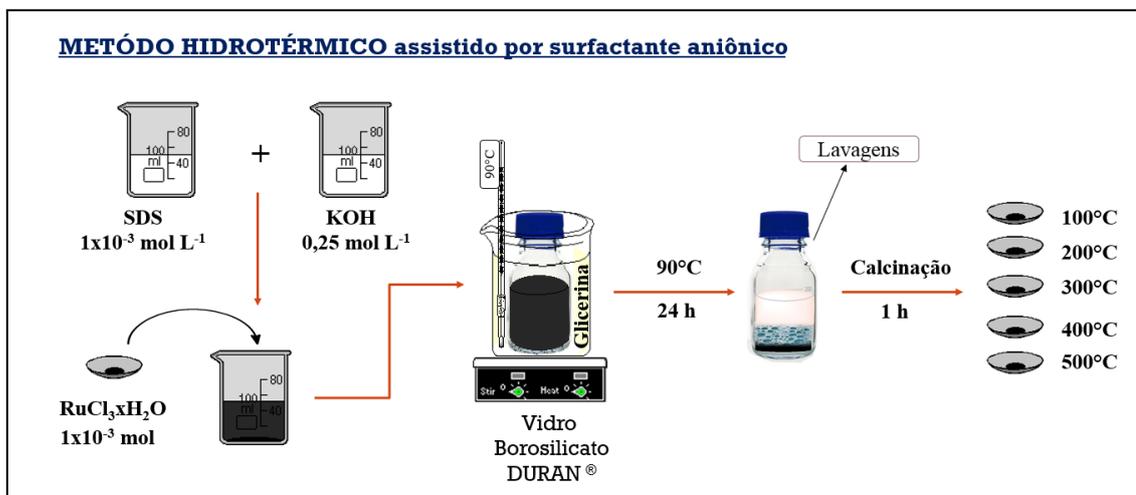
### 1.7 Materiais e Reagentes

Os precursores cloreto de rutênio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) a 49%, dodecil sulfato de sódio (DSS) ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ) a 99% e os corantes Rodamina B ( $(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3)$  CAS:1-88-9) a 95%, alaranjado de metila ( $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S})$  CAS: 547-58-0) a 85% e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a 99% foram adquiridos da Sigma Aldrich. O hidróxido de potássio (KOH) e o etileno glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) foi adquirido da Dinâmica. A água deionizada foi obtida em deionizador Purelab Option-Q Elga modelo DV-25.

Os filmes foram preparados sobre vidro condutor transparente de óxido de estanho dopado com fluoreto, vidro-FTO (FTO, TCO227, Aldrich,  $\sim 7\Omega/\text{sq}$ ).

### 1.8 Síntese dos nanocristais de $\text{RuO}_2$

Para a síntese dos nanocristais de  $\text{RuO}_2$  foram adicionados 1 mmol de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0,5434 g) a uma mistura de soluções contendo  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de DSS e  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH. A solução resultante foi homogeneizada em banho ultrassônico por 10 min. Em seguida foi transferida para um vidro de borosilicato com tampa azul com capacidade de 100 mL (Duran®), o recipiente foi levado ao banho de glicerina (com temperatura estabilizada de  $90^\circ\text{C}$ ) por 24 h sob agitação constante. Após a reação e o resfriamento à temperatura ambiente o precipitado resultante foi lavado sucessivamente (25 vezes) e centrifugado com água e acetona. Em seguida, procedeu-se com o tratamento térmico do pó, em temperaturas de 100, 200, 300, 400 e  $500^\circ\text{C}$  por 1 h. O procedimento experimental é ilustrado na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Representação esquemática do processo hidrotérmico assistido por surfactante aniônico para obtenção dos nanocristais de RuO<sub>2</sub>.

## 1.9 Caracterização dos nanocristais de RuO<sub>2</sub>

### 1.9.1 Difração de Raio-X e análise estrutural

Os padrões de difração raios X (DRX) foram obtidos através do equipamento da Shimadzu, modelo (XRD 6000), usando CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ) como fonte de radiação, filtro de níquel, aplicando tensão de aceleração e corrente iguais a 40 kV e 30 mA, respectivamente. Os dados dos padrões de difração em  $2\theta$  foram obtidas no intervalo de  $5-75^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$ , tempo de 1 s e velocidade de varredura  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ .

A análise estrutural dos dados de difração de raio-X foi obtida pelo método de refinamento Rietveld utilizando o *software* Rex Powder Diffraction<sup>©</sup> versão (0.8.2).

### 1.9.2 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) foi realizada com espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, para obtenção de espectros de reflectância difusa. Os valores de energia de banda proibida das amostras de RuO<sub>2</sub> sintetizadas, foram estimadas aplicando as funções de Kubelka-Munk.

### 1.9.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) foi realizada em um microscópio eletrônico da marca FEI, modelo Quanta FEG 250 operando a 30 kV.

### 1.10 Estudo teórico

O modelo teórico para estudar as propriedades ópticas do RuO<sub>2</sub> foi realizado usando o pacote de software CRYSTAL14 [100]. A metodologia computacional é baseada na Teoria de Densidade Funcional (DFT) associada à função de troca não-local híbrida de três parâmetros de Becke [101] combinada com um funcional de correlação corrigida pelo gradiente de Lee-Yang-Parr [102], o funcional híbrido B3LYP. Para descrever os centros atômicos de RuO<sub>2</sub> foram utilizados os conjuntos de bases mLANL2Dz e 6-31d1 para os átomos de Ru e O, respectivamente, obtidos no site do Crystal (CRYSTAL, 2018). Os limiares controlando a precisão do cálculo das integrais de Coulomb e de troca foram ajustados para  $1 \times 10^{-8}$  e  $1 \times 10^{-16}$ , e a porcentagem de mistura da matriz de Fock/Kohn-Sham foi ajustada para 80. A diagonalização da matriz de Fock foi realizada utilizando um número adequado de grades de pontos k no espaço recíproco. Os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas internas foram totalmente otimizados até que todos os componentes de força fossem menores que  $10^{-6}$  eV Å<sup>-2</sup>. O processo de otimização foi realizado em configuração ferromagnética, em um caso *singlet*. A estrutura de banda eletrônica (EBS) e a densidade de estados (DOS) da estrutura RuO<sub>2</sub> foram calculadas a partir das Propriedades14 de CRYSTAL14 e construídas ao longo das direções de alta simetria da zona de Brillouin irreduzível correspondente para a estrutura tetragonal do tipo rutilo.

### 1.11 Ensaio Fotocatalítico

As propriedades fotocatalíticas para este cristal foram avaliadas individualmente na fotodegradação dos corantes Rodamina B (RhB) catiônico e alaranjado de metila (AM) aniônico em solução aquosa sob luz visível.

### 1.11.1 Fotólise

Para as análises de fotólise, 50 mL de solução aquosa do corante ( $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) foi adicionada em um sistema fotocatalítico para análise, mantido em banho ultratermostático com temperatura controlada a 25 °C durante um período de 120 min sob luz visível, retirando alíquotas de 3 mL a cada 10 min e analisadas em espectrofotômetro de ultravioleta-visível no modo de absorbância.

### 1.11.2 Fotocatálise

Para os ensaios de fotodegradação dos corantes, foram adicionados 50 mg do catalizador (nanocristais de RuO<sub>2</sub>) em 50 mL de solução aquosa ( $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) do corante. A suspensão foi colocada em um aquário para análises de fotocatálise em banho ultratermostático com temperatura controlada de 25°C. As alíquotas de 3 mL foram coletadas a cada 10 min totalizando um período de 120 min. Em seguida, foram centrifugadas a 8500 rpm por 10 min, e analisadas em espectrofotômetro de ultravioleta-visível (Shimadzu Scientific Instruments (Model UV-2600, Japan)) no modo de absorbância. A Figura 3.2 esquematiza o processo de fotodegradação.

A equação (1) usada foi para calcular a taxa de degradação dos corantes:

$$\text{Taxa de degradação (\%)} = \frac{Abs_0 - Abs_t}{Abs_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde, Abs<sub>0</sub> é a absorbância inicial referente a banda de absorção do grupo cromóforo do corante e Abs<sub>t</sub> é a absorbância medida nos intervalos de tempo em que eram coletadas as alíquotas e analisadas.



**Figura 3.2:** Representação esquemática do processo de fotodegradação.

## 1.6 Preparação do filme com nanocristais de $\text{RuO}_2$

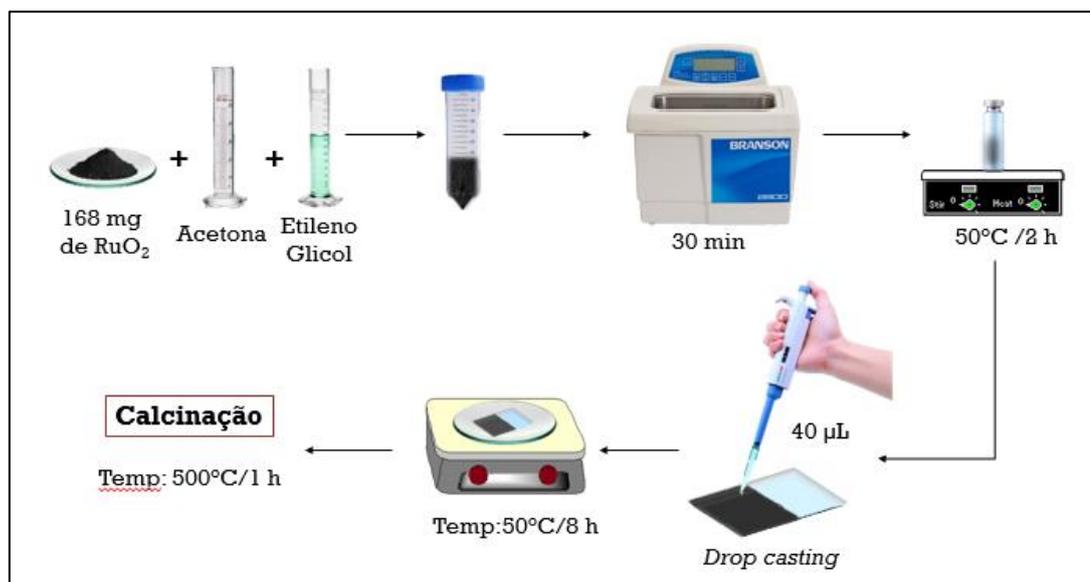
### 1.6.1 Limpeza do substrato

O substrato utilizado para os filmes foi o vidro condutor transparente de óxido de estanho dopado com fluoreto, vidro-FTO (FTO, TCO227, Aldrich,  $\sim 7\Omega/\text{sq}$ ). O vidro FTO foi previamente limpo em solução sulfocrômica e água deionizada, em três etapas sucessivas de 10 s e seco em temperatura ambiente.

### 1.6.2 Preparo da suspensão dos nanocristais e deposição nos filmes

Os filmes de  $\text{RuO}_2$  foram preparados com uma suspensão de nanocristais de  $\text{RuO}_2$  (168 mg) dispersos em acetona (5 mL) e etilenoglicol (5 mL). A suspensão foi homogeneizada em banho ultrassônico (CPX-1800 Branson) por 30 min e mantida a  $50^\circ\text{C}$  por 2 h sob agitação constante.

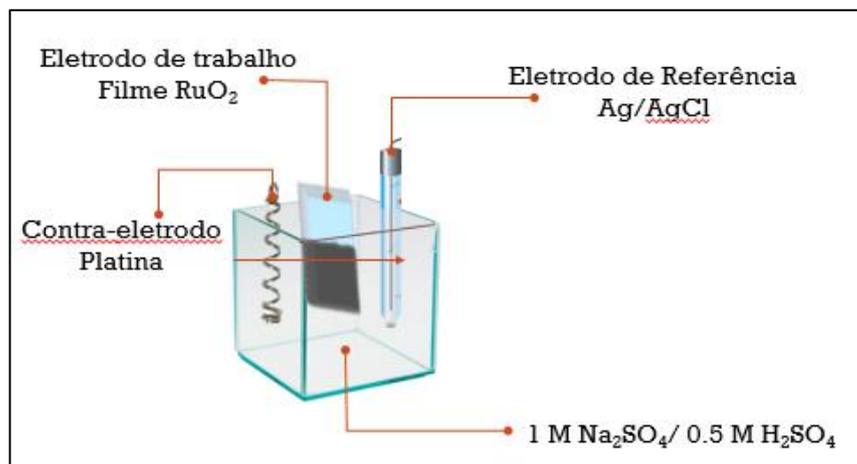
O método de deposição utilizado foi o *drop casting* usando um substrato de vidro FTO com área geométrica limitada de  $1 \text{ cm}^2$ . A deposição foi realizada pela adição de  $40 \mu\text{L}$  da suspensão dos nanocristais no vidro condutor e transparente de FTO. O processo de evaporação da suspensão no filme foi acelerado usando chapa térmica a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h. Em seguida, os filmes de  $\text{RuO}_2$  foram calcinados a  $500^\circ\text{C}$  por 1 h com taxa de aquecimento a  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Esse procedimento está ilustrado na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Representação esquemática do preparo do filme de  $\text{RuO}_2$ .

## 1.7 Medidas eletroquímicas para supercapacitores

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato/galvanostato, Autolab PGSTAT302N da Metrohm em software NOVA 1.7 para aquisição de dados. Todas as experiências foram realizadas em célula convencional de três eletrodos. O filme  $\text{RuO}_2$  foi utilizado como eletrodo de trabalho, como contra-eletrodo e o eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de platina (Pt) e o eletrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , respectivamente, conforme representado na Figura 3.4.



**3.4** Representação esquemática da célula eletroquímica para a realização das análises.

### 1.7.1 Voltametria Cíclica e Carga-Descarga

As medidas de voltametria cíclica (VC) foram realizadas em janela de potencial e velocidades de varreduras específicas para cada eletrólito utilizado. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros que foram ajustados para a realização das análises.

**Tabela 3.1:** Parâmetros de análises para VC.

Eletrólito	Janela de Potencial (V)	Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 a 1,0	5 a 1000
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,4 a 0,5	5 a 100

As medidas de carga-descarga foram realizadas com a técnica de cronopotenciometria, usando densidade de corrente constantes de 0,3, 0,5, 0,8 e 1,2 A g<sup>-1</sup> para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1, 0,2, 0,4 e 0,6 A g<sup>-1</sup> para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 1.7.2 Cálculo de capacitância, energia e potência específica

Os valores de capacitância para os eletrodos foram obtidos através da equação (2):

$$C_s = \frac{1}{mv(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV \quad (2)$$

Onde,  $C_s$  é a capacitância específica ( $F g^{-1}$ ),  $m$  é a massa do material ativo,  $v$  é a velocidade de varredura ( $V s^{-1}$ ),  $V_c$  é o maior potencial (V),  $V_a$  é o menor potencial (V), e  $I(A)$  é a corrente instantânea nas curvas VC [103].

Para as curvas de carga-descarga a capacitância específica foi obtida através da Equação (3):

$$C_s = \frac{I\Delta t}{\Delta V m} \quad (3)$$

onde  $I$  é a corrente,  $\Delta t$  é o tempo de descarga,  $\Delta V$  é a janela de potencial, e  $m$  é a massa do material eletroativo [104].

A energia e a potência específica para o supercapacitor foi obtida através das Equações 4 e 5, respectivamente:

$$E_s = \frac{I\Delta V\Delta t}{2m} \quad (4)$$

$$P_s = \frac{I\Delta V}{2m} \quad (5)$$

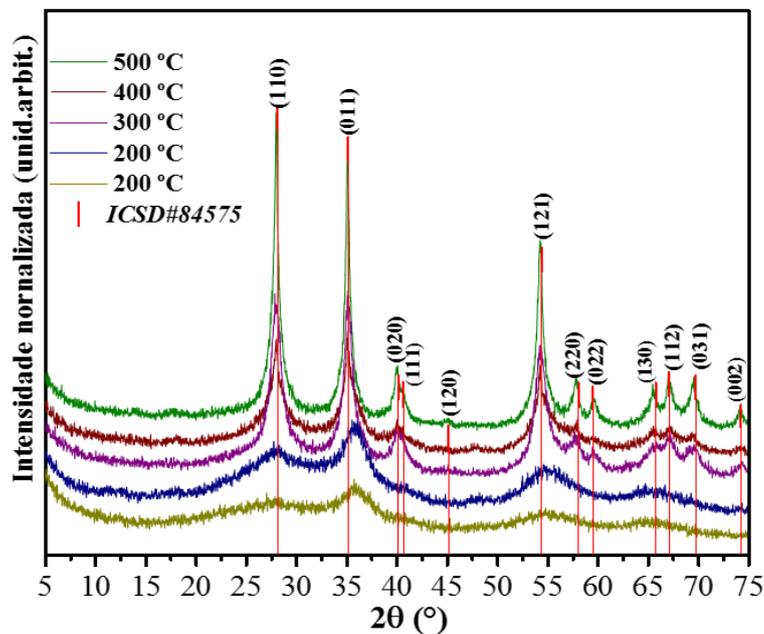
# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1.8 Propriedades estruturais dos nanocristais de RuO<sub>2</sub>

#### 1.8.1 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) foi empregada na indexação da fase e verificação da organização estrutural à longo alcance das amostras. Os difratogramas das amostras de RuO<sub>2</sub> calcinadas a 100, 200, 300, 400 e 500°C por 1 h são ilustradas na Figura 4.1.

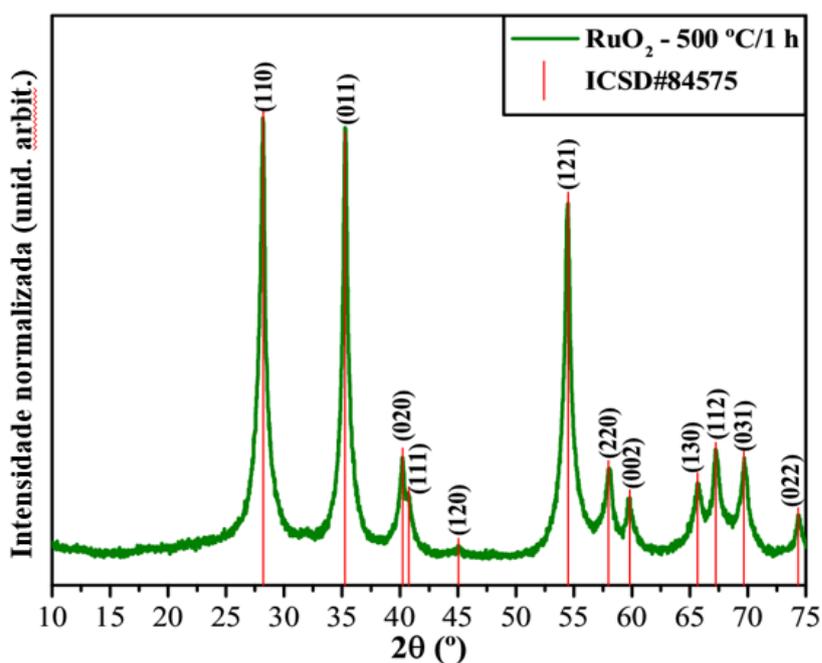


**Figura 4.1.** Padrões de DRX para as amostras de RuO<sub>2</sub> obtidas pelo método hidrotérmico assistido por surfactante aniônico e calcinadas a 100, 200, 300, 400 e 500°C. As linhas verticais em vermelho indicam as posições e intensidade relativa do padrão de DRX para o cristal de RuO<sub>2</sub> na fase reportada no ICSD n° 84575.

Conforme a Figura 4.1 acima, é possível verifica-se que a intensidade dos planos de difração aumenta e a largura desses planos diminuem com o aumento na temperatura de calcinação [76].

Estes resultados confirmam que o aumento do tratamento térmico promove a transformação da fase amorfa  $[\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_{(s)}]$  (100 e 200 °C) para uma fase bem organizada, periódica e cristalina de  $\text{RuO}_2$  (amostra a 500°C).

Na Figura 4.2 apresenta o difratograma somente da amostra a 500 °C, observa-se que a presença de todos de picos característicos para a fase cristalina do  $\text{RuO}_2$  são indexadas no padrão cristalográfico ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) N.º 84575 [28].



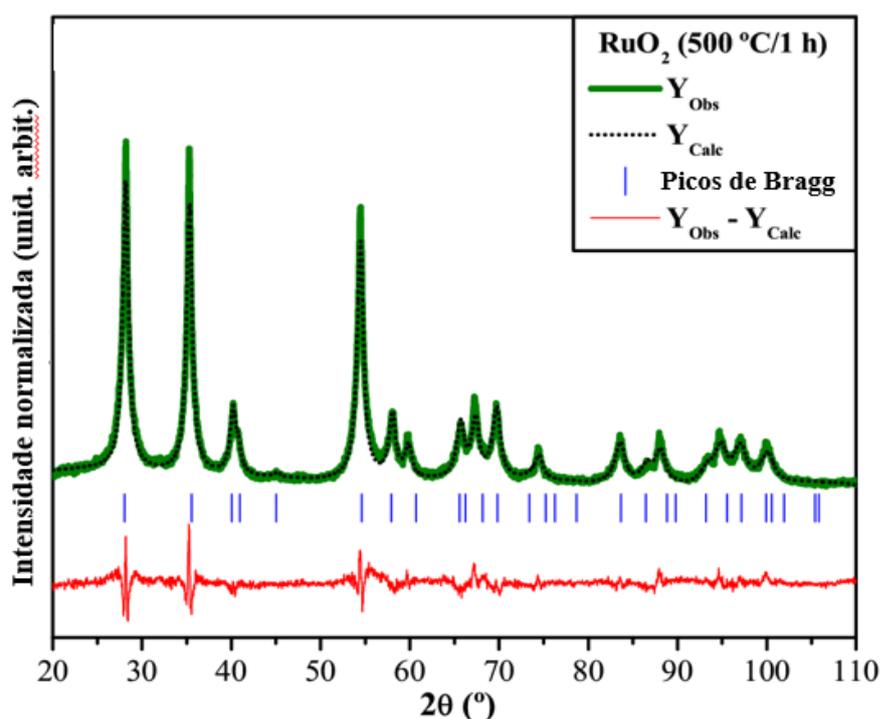
**Figura 4.2.** Padrão de DRX para a amostra de  $\text{RuO}_2$  calcinada a 500°C. As linhas verticais em vermelho indicam as posições e intensidade relativa do padrão de DRX para o cristal de  $\text{RuO}_2$  na fase reportada no ICSD n° 84575.

Como ilustrado na Figura 4.2 acima, estes nanocristais têm picos de difração nítidos e largos, o que confere que a natureza do material é nanocristalina. Segundo Chalupczok *et.al.* a maioria dos átomos de rutênio e oxigênio está presente nas orientações de cristal (110) e (011), enquanto que, (111) e (100) existem predominantemente na superfície do material. Assim, as propriedades eletroquímicas do  $\text{RuO}_2$  policristalino são determinadas pela alta energia de superfície ( $E_{\text{surf}}$ ) do plano (110) [77].

### 1.8.2 Refinamento Rietveld

A análise de refinamento pelo método Rietveld [105] foi realizada para confirmar a estrutura tetragonal dos nanocristais de  $\text{RuO}_2$ . O refinamento Rietveld foi realizado usando o programa ReX versão 0.8.2, com finalidade de estimar as posições atômicas, parâmetros de

rede e o volume da célula unitária. A Figura 4.3, ilustra o gráfico do refinamento Rietveld, indicando leves diferenças na intensidade entre os padrões de DRX experimental e calculado, indicado na linha ( $Y_{Obs} - Y_{Calc}$ ). Os resultados obtidos são consistentes com o cartão ICSD N°. 84575 reportado por Bolzan [28] e confirma a estrutura tetragonal do tipo rutila para os nanocristais de RuO<sub>2</sub> com grupo espacial ( $P4_2/mnm$ ) com grupo pontual de simetria ( $D_{4h}^{14}$ ).



**Figura 4.3.** Refinamento Rietveld para os nanocristais de RuO<sub>2</sub> sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por surfactante aniônico calcinados a 500 °C por 1 h.

Os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural são geralmente verificados observando os valores de R ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$ , and  $\sigma$ ), e esses números são fáceis de detectar porque são consistentes com uma estrutura tetragonal. A Tabela 4.1 apresenta os detalhes dos resultados do refinamento Rietveld.

**Tabela 4.1:** Parâmetros de qualidade para o refinamento Rietveld de RuO<sub>2</sub> sintetizados pelo método hidrotérmico calcinados a 500°C por 1 h.

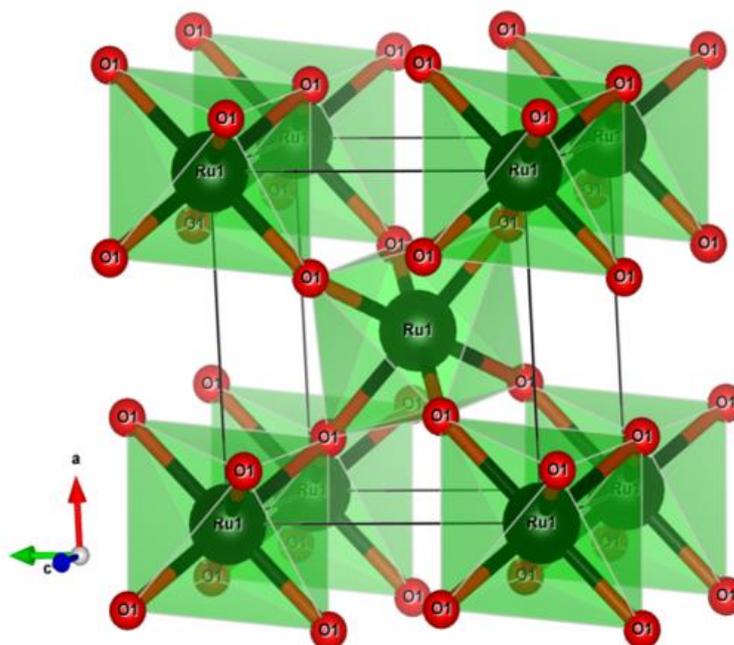
Átomos	Wyckoff	Site	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
<b>Ru</b>	2a	$m.mm$	0.0	0.0	0.0	0.0128
<b>O</b>	4f	$m.2m$	0.2934	0.2934	0.0	0.0214

$$a=b=4.4991(1)\text{Å}; c=3.0495(1)\text{Å}; V=62.639\text{Å}^3; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ R_p=9,22\%; R_{exp}=7,21\%; R_{wp}=11,47\%; \chi^2=2,5281\text{ GoF}=1,59$$

Os parâmetros ajustados ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{exp}$  and  $\sigma$ ) sugerem que os resultados do refinamento apresentados na Tabela 4.1 são confiáveis. Além disso, com os resultados mostrados na Tabela

4.1 acima, o qual foram obtidos pelo refinamento Rietveld foi possível representar a célula unitária para o  $\text{RuO}_2$ , em uma estrutura tetragonal ilustrado na Figura 4.4 abaixo.

A Figura 4.4 ilustra a representação esquemática da célula unitária tetragonal modelada a partir dos dados do refinamento Rietveld.



**Figura 4.4.** Representação esquemática da célula unitária tetragonal e seus clusters octaédricos distorcidos de  $[\text{RuO}_6]$ .

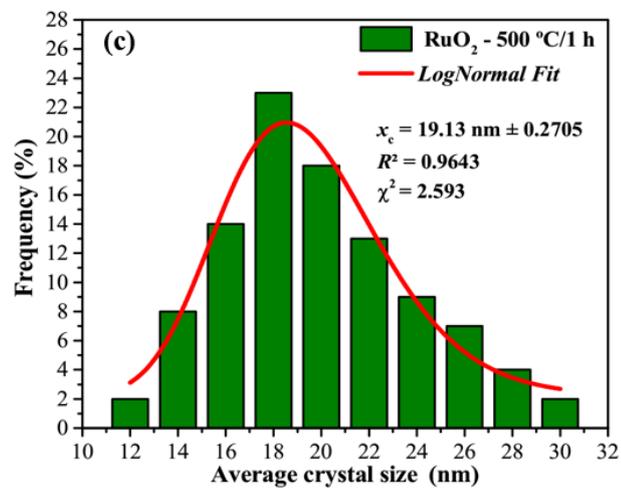
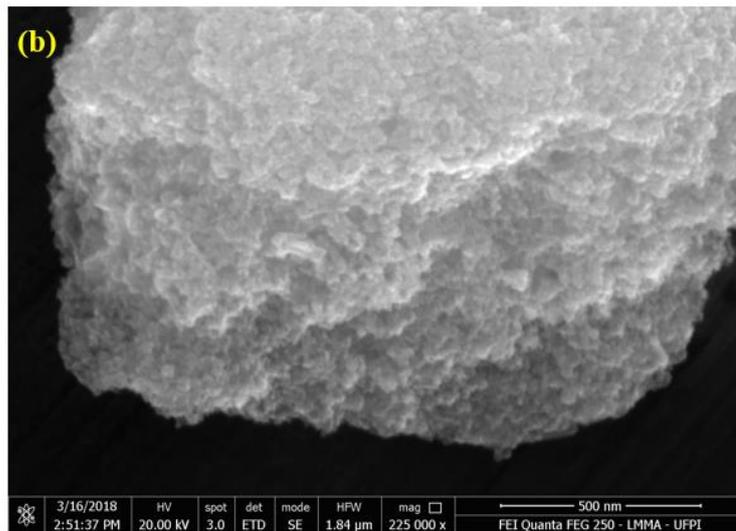
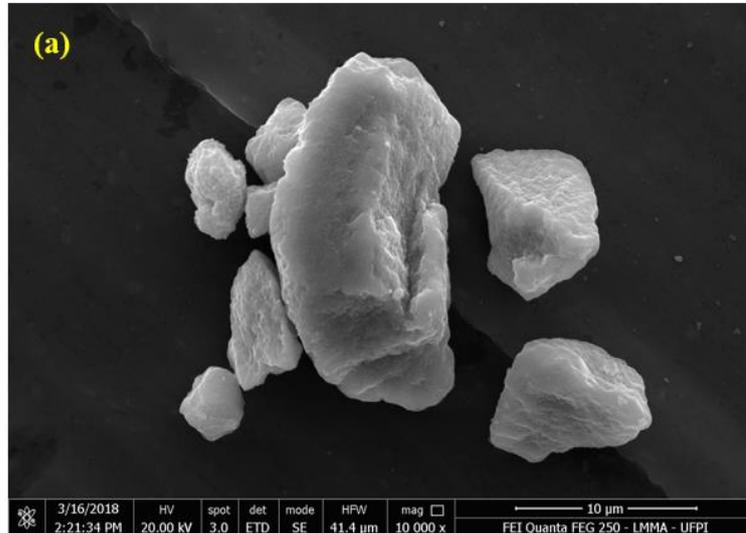
Esta unidade de célula foi modelada através do programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA)*, versão 3.3.4 para Windows-7, usando os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos no refinamento e mostrado na Tabela 4.1. Como ilustrado na Figura 4.4, os átomos de Ru são ligados com seis átomos de O capaz de induzir distorções em ligações O–Ru–O resultando em clusters octaédricos  $[\text{RuO}_6]$  [24],[27],[30],[77].

## 1.9 Propriedades morfológicas dos nanocristais de $\text{RuO}_2$

O tamanho e a morfologia das amostras de  $\text{RuO}_2$  foram investigados usando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC).

Com relação às características morfológicas, as amostras de  $\text{RuO}_2$  são compostas de grandes agregados de nanopartículas (Fig. 4.5 (a)), como consequência da alta superfície química (que pode ser intensificada por condições quimicamente instáveis em meio aquoso) [106]. A presença de um grande número de pequenos cristais foi notada claramente na

superfície dos agregados tratados termicamente a 500 °C por 1 h (Fig. 4.5(b)). A distribuição média do tamanho dos cristais de RuO<sub>2</sub> foi estimada na faixa de 12 a 30 nm (Fig. 4.5(c)). Neste sistema, 23% destes cristais têm um tamanho médio de aproximadamente 19,13 nm.



**Figura 4.5.** Imagens de FE-SEM de vários nanocristais  $\text{RuO}_2$  em: (a) baixa ampliação, (b) alta ampliação e (c) distribuição média de tamanho, respectivamente.

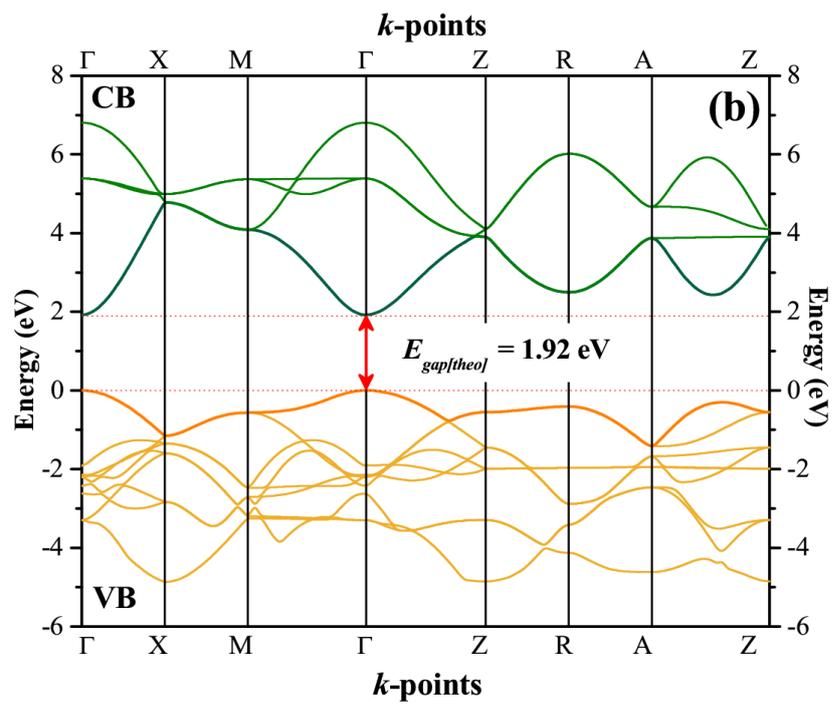
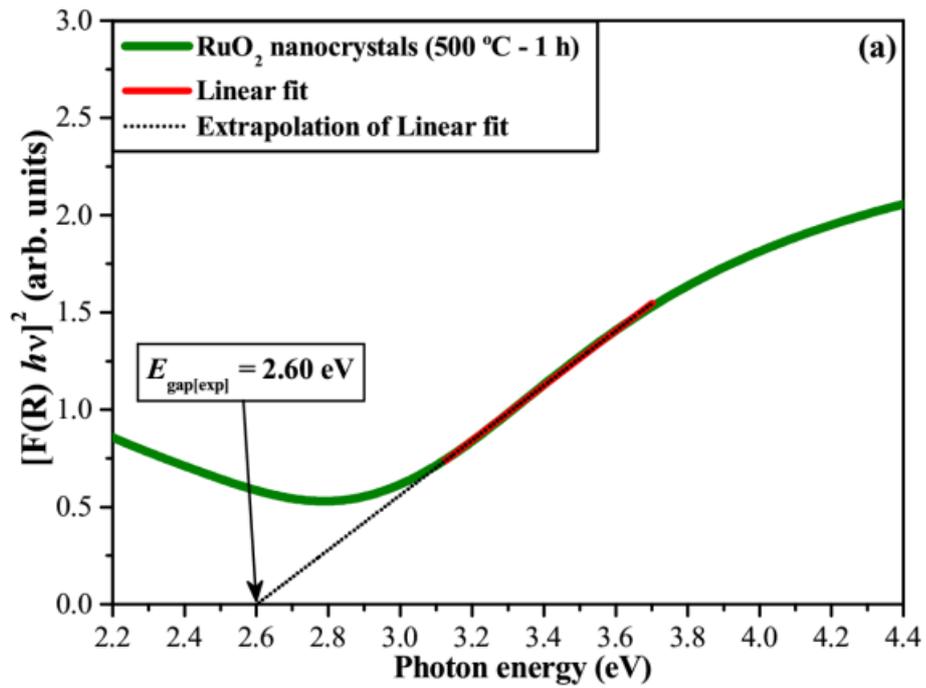
## 1.10 Propriedades ópticas dos nanocristais de $\text{RuO}_2$

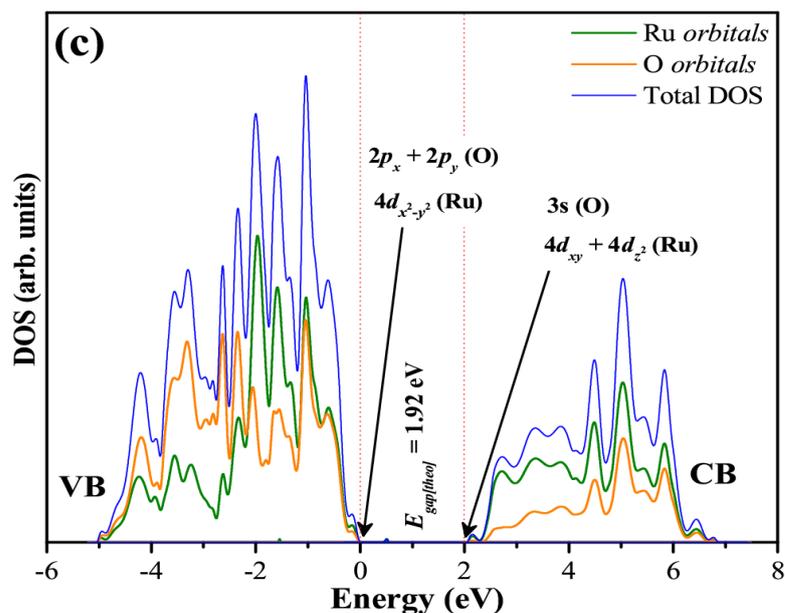
### 1.10.1 Estudo da Energia de band gap experimental e teórico

Figura 4.6(a) apresenta o espectro de reflectância difusa UV-Vis de cristais  $\text{RuO}_2$  com a respectiva energia de *band gap* experimental ( $E_{gap[exp]}$ ), e as Figuras 4.6(b,c) ilustram a Estrutura de Banda Eletrônica (EBS) otimizada e Densidade de Estados (DOS) projetados sobre todos os átomos envolvidos na estrutura eletrônica dos cristais de  $\text{RuO}_2$ , respectivamente.

O espectro de UV-Vis de cristais de  $\text{RuO}_2$  é tipicamente observado em materiais cristalinos com energia de *band gap* direta, a Figura 4.6(a) mostra a  $E_{gap[exp]}$  igual a 2,60 eV para os nanocristais de  $\text{RuO}_2$ , que foram calculados com base no método de Kubelka-Munk. De acordo com estudos anteriores [9],[47],[67],[68], o  $\text{RuO}_2$  tanto em cristais e filmes finos tem mostrado valores de  $E_{gap}$  na faixa de 2,10 a 2,89 eV. O valor de  $E_{gap[exp]}$  igual a 2,60 eV confere aos nanocristais de  $\text{RuO}_2$  como um material promissor para estudos como catalisador para fotocatalise, absorvendo numa região que corresponde a faixa visível do espectro eletromagnético.

As propriedades ópticas teóricas calculadas para a estrutura do  $\text{RuO}_2$  foram retiradas da configuração do elétron alfa no modelo ferromagnético. O EBS calculado revelou um  $E_{gap[theo]}$  direto de 1,92 eV, conforme ilustrado na Figura 4.6(b). A contribuição dos orbitais atômicos nesta estrutura de banda foi certificada pela análise DOS (Fig. 4.6(c)). O topo da BV é formado por orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  de átomos de O e orbitais  $4d_{x^2-y^2}$  de átomos de Ru. Por outro lado, o fundo da BC é constituído de orbitais  $3s$  de átomos de O e orbitais  $4d_{xy}$  e  $4d_{z^2}$  de átomos de Ru. Nos óxidos de metais de transição  $\text{MO}_2$  ( $M = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ ), os orbitais  $2p$  (átomos O) são predominantes no máximo da BV, enquanto o mínimo da BC é composta de orbitais  $4d$  (átomos de Ru) [52], [67].



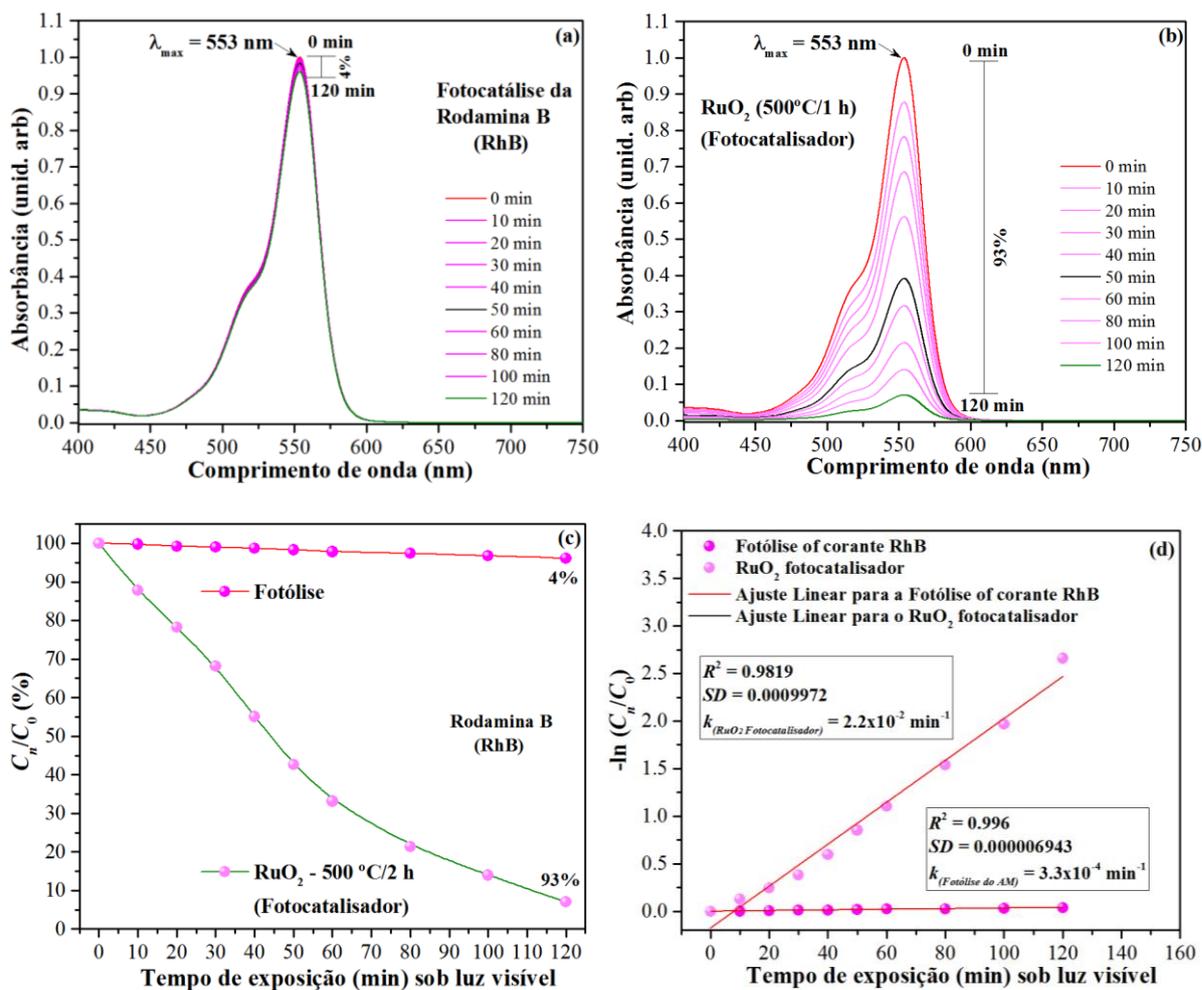


**Figura 4.6.** (a) Espectro de UV-Vis de nanocristais de RuO<sub>2</sub> sintetizados pela síntese hidrotérmica assistida por surfactante aniônico calcinados a 500 °C por 1 h, (b) EBS otimizado e (c) Total DOS projetado nos átomos dos cristais de RuO<sub>2</sub> na configuração de spin  $\alpha$ -ferromagnético.

### 1.11 Estudo fotocatalítico

As propriedades fotocatalíticas foram investigadas usando os nanocristais de RuO<sub>2</sub> como catalisador para a fotodegradação dos corantes Rodamina B (RhB) catiônico e alaranjado de metila (AM) aniônico sob irradiação de luz visível. Os resultados fotocatalíticos empregando luz visível são ilustrados nas Figuras 4.7(a–d) e 4.8 (a–d), respectivamente.

O resultado da fotólise mostrado na Fig. 4.7(a) para RhB e 4.8 (a) para AM revela que os corantes não sofrem degradação sob luz visível, sugerindo que esse composto apresenta alta estabilidade estrutural. A utilização dos nanocristais de RuO<sub>2</sub> como catalisador desponta resultados satisfatórios de degradação para os corantes RhB e AM, utilizando luz visível, como mostrado nas Figuras 4.7(b) e 4.8(b), no qual observa-se a diminuição gradativa das curvas de absorvância dos corantes após os tempos de exposição com o catalisador e a fonte de irradiação. As Figuras 4.7(c) e 4.8(c) ilustram a taxa de degradação de 93% e 92% para os corantes RhB e AM durante o ciclo catalítico, respectivamente.



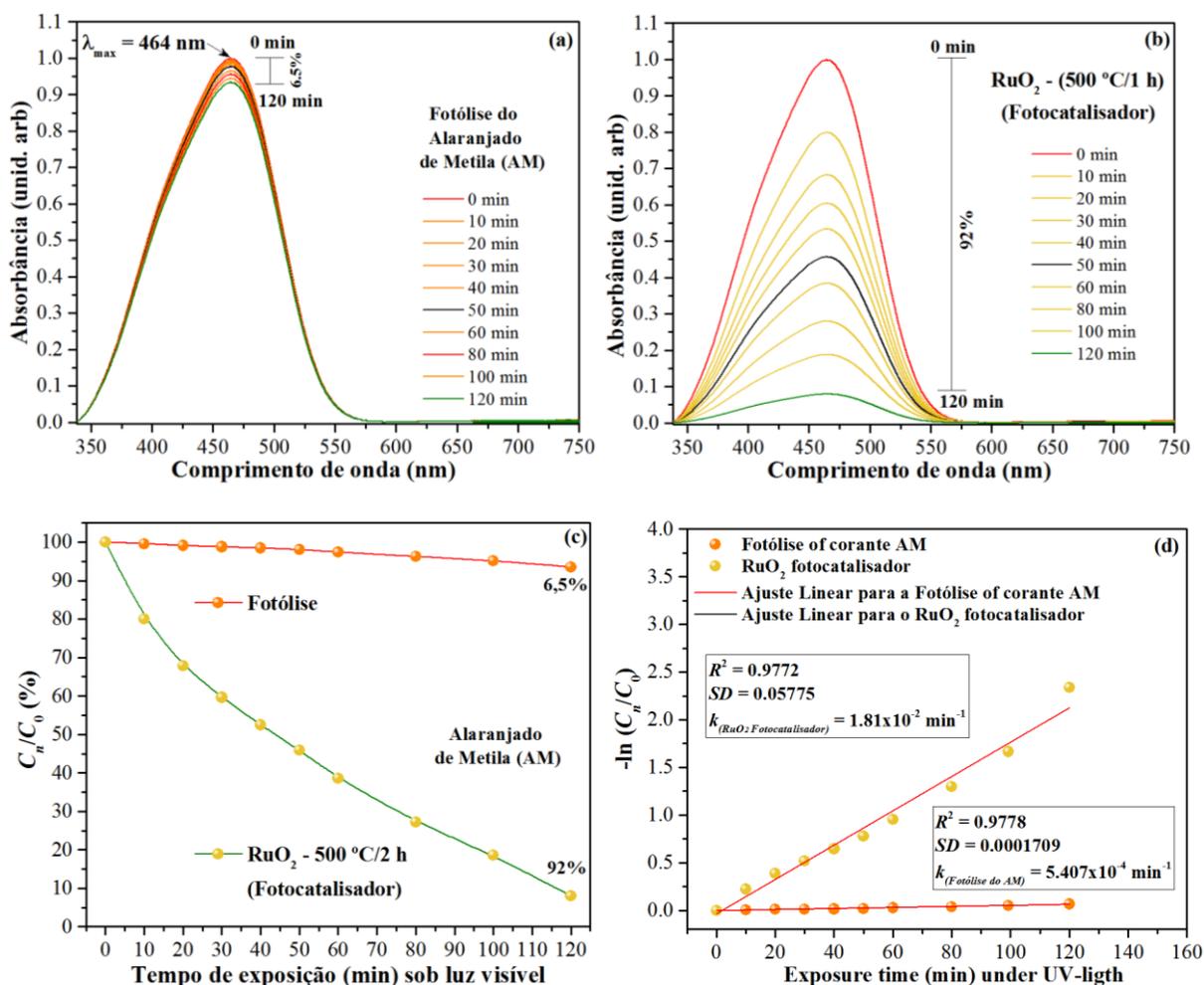
**Fig. 4.7.** (a) Evolução dos espectros de absorção UV-Vis após 120 min sob luz visível para fotólise do corantes RhB, (b) Evolução dos espectros de absorção UV-Vis até 120 min sob luz visível para a fotocatalise do corante RhB usando nanocristais de RuO<sub>2</sub> como catalisador, (c) cinética da fotólise e fotocatalise baseada em peso do corante e (d) cinética de primeira ordem para a fotólise e fotocatalise.

A cinética da reação de degradação dos corantes RhB e AM usando RuO<sub>2</sub> como catalisador (Figs. 4.7 (c) e 4.8 (c)) foi calculada aplicando o modelo de pseudo-primeira (equação 6) para obter as constantes de velocidade ( $k$ ):

$$-\ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right) = kt \tag{6}$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial ( $t = 0$  min) da solução aquosa de corante,  $C_n$  é a concentração da solução aquosa de corante em diferentes tempos ( $n = 10$  min, 20 min, etc.) sob iluminação visível,  $t$  é o tempo e  $k$  é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. As constantes de velocidades para a fotólise e a fotocatalise foram de  $k = 3,3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  e  $k = 2,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para RhB; e de  $k = 5,407 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  e  $k = 1,81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o corante AM, respectivamente.

Os valores de constantes demonstram a eficiência do catalisador na degradação dos corantes RhB e AM sob luz visível. Os resultados obtidos para o coeficiente de correlação e desvio padrão mostraram bons valores estatísticos mostrados nas Figs. 4.7(d) e 4.8(d).



**Fig. 4.8.** (a) Evolução dos espectros de absorção UV-Vis após 120 min sob luz visível para fotólise do corantes AM, (b) Evolução dos espectros de absorção UV-vis até 120 min sob luz visível para a fotocatalise do corante AM usando nanocristais de RuO<sub>2</sub> como catalisador, (c) cinética da fotólise e fotocatalise baseada em peso do corante e (d) cinética de primeira ordem para a fotólise e fotocatalise.

Em estudos anteriores, o RuO<sub>2</sub> foi usado como nanocompósitos heteroestruturados em catalisadores como, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [49] e TiO<sub>2</sub> [70] com o objetivo de melhorar ainda mais a atividade fotocatalítica desses semicondutores já conhecidos na literatura. Dhanabal *et al.* investigou nanocompósitos de RuO<sub>2</sub>-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sob luz visível para a degradação fotocatalítica dos corantes alaranjado de metila, rodamina B e azul de metileno, e com a menor proporção de RuO<sub>2</sub> usado no compósito resultou numa melhora significativa na atividade fotocatalítica em comparação

com  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  puro. O resultado para nanocompósitos de  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  em diversas proporções foram analisados por Uddin *et al.* mostrando resultados similar aos obtidos por Dhanabal *et al.* As taxas de degradação fotocatalíticas para esses estudos são mostradas na Tabela 4.2 em comparação com os resultados obtidos neste estudo, no qual foi usado  $\text{RuO}_2$  puro como catalisador conforme os resultados mostrados nas Figuras 4.7 (a-d) e 4.8 (a-d).

**Tabela 4.2.** Dados comparativo da taxa de degradação fotocatalítica para alguns corantes aniônicos e catiônicos com catalisador  $\text{RuO}_2$  puro e heteroestruturas (óxidos) com  $\text{RuO}_2$ .

		Corante aniônico	Corante catiônico	Semicondutor	Tempo (min)	Taxa de degradação	Ref.
Irradiação	Luz visível		Azul de metileno	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	35	99,94%	
				0,5% $\text{RuO}_2$ - $\text{Ag}_3\text{PO}_4$	25	100%	[49]
			Alaranjado de metila	0,5% $\text{RuO}_2$ - $\text{Ag}_3\text{PO}_4$	165	40%	
				$\text{RuO}_2$ puro	120	92%	Este trabalho
			Rodamina B	0,5% $\text{RuO}_2$ - $\text{Ag}_3\text{PO}_4$	35	99,40%	[49]
				$\text{RuO}_2$ puro	120	93%	Este trabalho
	Luz UV		Azul de metileno	$\text{TiO}_2$	10	62%	[70]
				1% $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$	10	94%	[70]

Com a análise dos valores comparativos apresentados na Tabela 4.2, é claramente observado que os nanocompósitos heteroestruturados com  $\text{RuO}_2$  apresentam melhora eficiente na taxa de degradação para corantes catiônicos quando comparados com o material puro. Quando comparado com corante aniônico não houve resultado muito satisfatório na taxa de degradação e o tempo de exposição foi de 165 min. Segundo Dhanabal *et al.* esse resultado é explicado devido a superfície do catalisador ( $\text{RuO}_2$ - $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) está carregada negativamente, dessa forma há maior eficiência em corantes catiônicos. Os resultados para a degradação usando

RuO<sub>2</sub> puro mostrou-se eficiente tanto para corantes catiônicos quanto para corantes aniônicos em tempo de exposição de 120 min para ambos. Nesse primeiro estudo de fotodegradação usando RuO<sub>2</sub> puro, sugere que o material tem potencial aplicação como catalisador em corantes orgânicos mesmo considerando somente um ciclo catalítico, sendo que em estudos futuros pode-se investigar como a taxa de degradação se comporta com o reaproveitamento do catalisador.

## 1.12 Propriedades eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas foram investigadas pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, os resultados dessas análises foram tratados e calculados a capacitância específica, densidade de energia e potência para os filmes de nanocristais de RuO<sub>2</sub> como material para eletrodo em supercapacitores. O filme de RuO<sub>2</sub> foi submetido a análises em ambientes eletroquímicos ácidos e básicos.

### 1.12.1 Comportamento eletroquímico em meio ácido

O filme de RuO<sub>2</sub> foi analisado em meio ácido usando como eletrólito uma solução de ácido sulfúrico a 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

#### 1.12.1.1 Voltametria cíclica

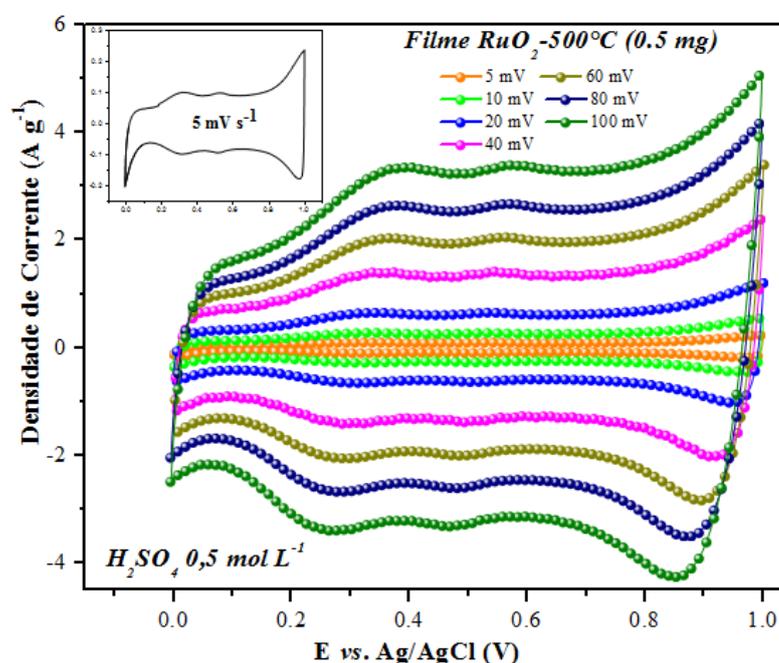
A VC foi usada para determinar a faixa de potencial em que o supercapacitor pode operar sem sofrer reações de oxidação/redução e também calcular a capacitância específica.

Na Figura 4.9 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em eletrólito ácido, em velocidades de varredura de 5 a 100 mV s<sup>-1</sup>, a janela de potencial foi de 0,0 a 1,0 V. Observa-se que a densidade de corrente aumenta com a velocidade de varredura, e os voltamogramas tem formato retangular, permanecendo quase inalterados com o aumento da velocidade de varredura (*insert* Fig. 4.9), esse comportamento observado é típico de materiais supercapacitores [77].

Verifica-se também na Figura 4.9 a presença levemente de picos de oxidação e redução que estão entre os potenciais de 0,2 a 0,8 V, ainda mais um pico de redução em potencial de 0,97 V. Em vista a esses processos redox nos potenciais observado sugere que a intercalação de prótons na superfície do óxido na presença de moléculas de água é muito rápida e reversível, conforme foi observado por Lin *et al.*, no qual propõe que entre os potenciais de 0,2 a 0,8 V

pode ocorrer processos redox entre as espécies Ru(III) e Ru(IV) e que entre potenciais de 0,8 a 0,9 V os processos redox ocorrem entre as espécies de Ru(IV) e Ru(VI)[107]. Dessa forma, sugere que os picos redox apresentados nas análises de VC apontam aos processos redox com mudança no número de oxidação do RuO<sub>2</sub>, no qual são processos levemente faradaicos.

A vista disso, mesmo sendo os processos capacitivos predominante nas análises eletroquímica para supercapacitores, os processos faradaicos ainda assim podem ser observados, devido em alguns casos, a mudança de oxidação da espécie do eletrodo. Vale ressaltar que, esse comportamento faradaico não altera o comprometimento do supercapacitor por ser mínimo em relação aos processos capacitivos.

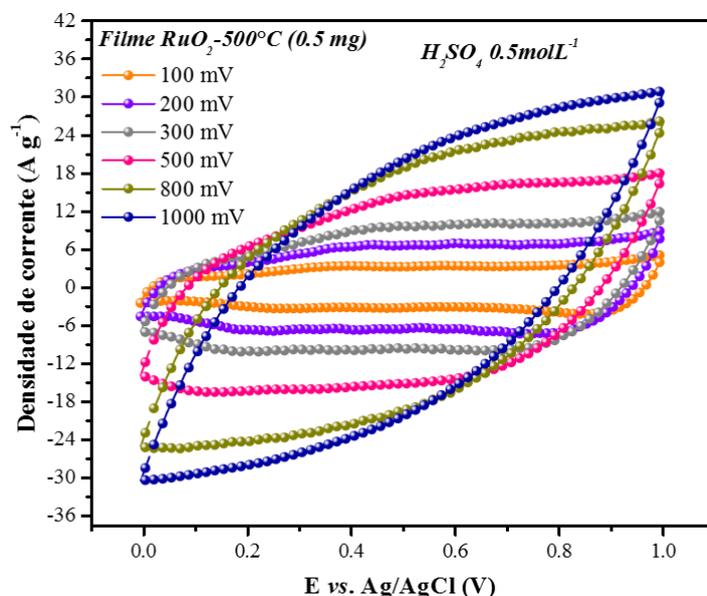


**Figura 4.9.** Voltamogramas cíclicos para o filme de RuO<sub>2</sub>, em janela de potencial de 0 a 1 V, em velocidades de varredura de 5 a 100 mV s<sup>-1</sup>.

Na Figura 4.10, apresenta voltamogramas cíclicos para velocidades de varreduras de 200 a 1000 mV s<sup>-1</sup>. Os voltamogramas mostram que o aumento da velocidade de varredura possibilitou a diminuição da definição das curvas voltamétricas, perdendo o formato retangular característico e o desaparecimento dos processos redox.

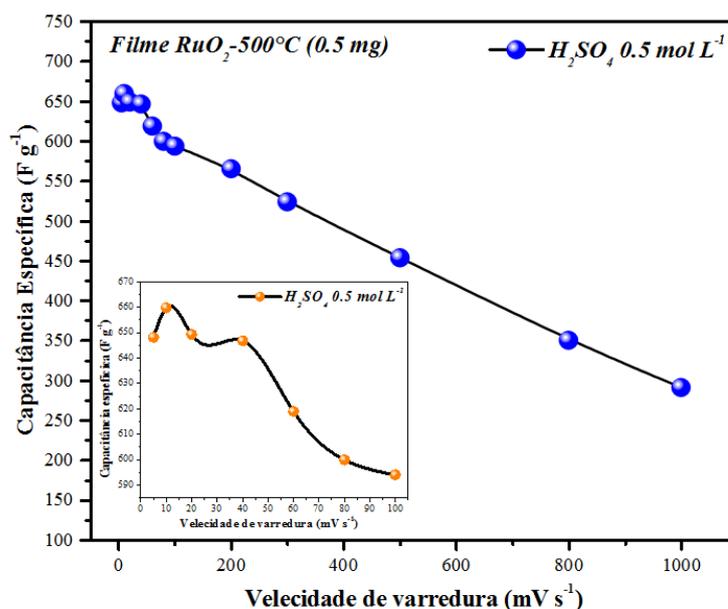
Segundo Ferreira, essa diminuição da definição das curvas pode ser causado pela diminuição do acesso das espécies no material ativo do eletrodo. Com isso, uma velocidade de varredura maior limita a difusão das espécies e permite o acesso dos íons somente na superfície externa, já numa velocidade menor, os íons podem acessar também o interior dos poros [79]. O

aumento da velocidade de varredura e a conseqüente perda do formato retangular da curva da VC, remete a diminuição da capacitância específica, conforme observado na Fig. 4.11.



**Figura 4.10.** Voltamogramas cíclicos para o filme de RuO<sub>2</sub>, em janela de potencial de 0 a 1 V, em velocidades de varredura de 200 a 1000 mV s<sup>-1</sup>.

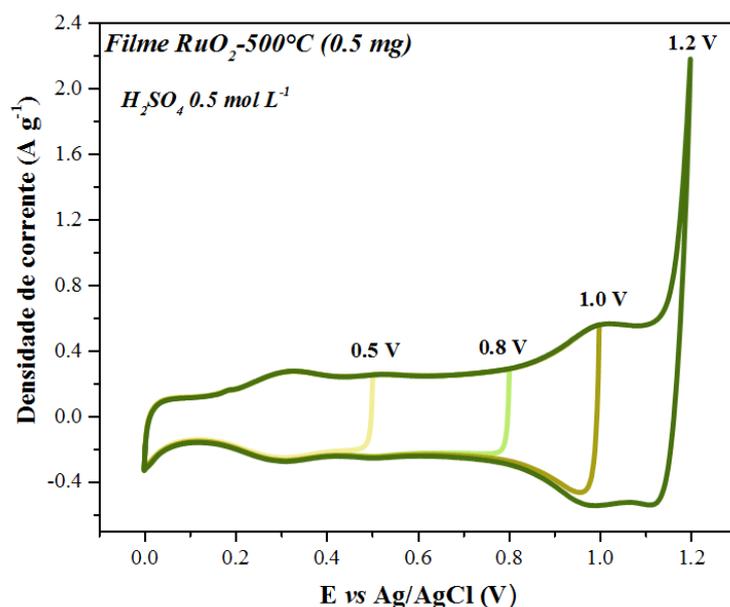
A capacitância específica C<sub>s</sub> foi calculada a partir dos dados dos voltamogramas cíclicos usando a equação 2. Verifica-se que há uma diminuição na capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura, esse comportamento é tipo de resultados de supercapacitores já observado em outros trabalhos.



**Figura 4.11.** Estudo da capacitância específica em função da velocidade de varredura. Gráfico em inserção ilustra os valores de capacitância entre 5 a 100 mV s<sup>-1</sup>.

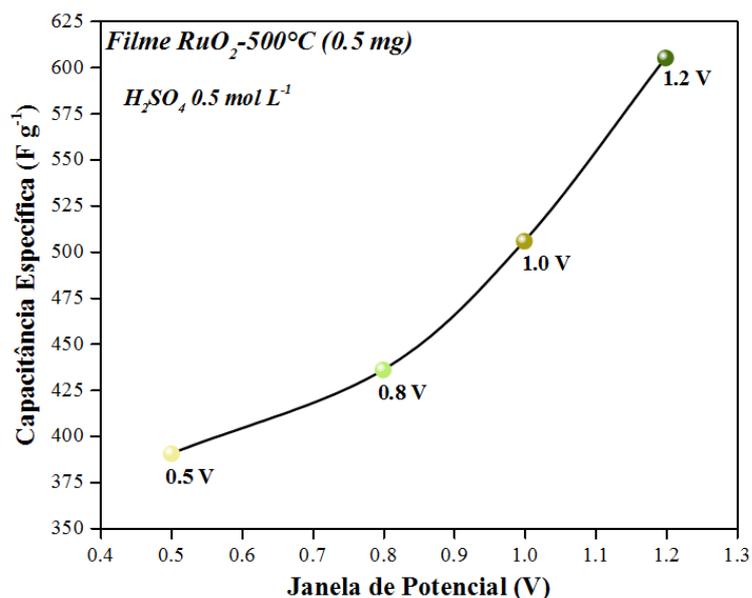
Em concordância com a Fig. 4.11, os valores de capacitância para a VC em  $10 \text{ mV s}^{-1}$  foi de  $659,8 \text{ F g}^{-1}$  e em  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  foi de  $290,9 \text{ F g}^{-1}$ , ou seja, houve retenção de capacitância de 55,9%. Esse resultado promove ao material estudado que mesmo em altas velocidades de varredura o supercapacitor ainda permanece com excelente capacitância levando em comparação a alta velocidade de varredura, o que mostra que o filme de nanocristais de  $\text{RuO}_2$  mantém a difusão das espécies entre o eletrólito e o eletrodo, mesmo operando a altas velocidades de varreduras [77].

O estudo da janela de potencial que o material pode atuar é de suma importância no estudo dos supercapacitores, pois potenciais que favoreçam a evolução de oxigênio ou hidrogênio são de interesse [61]. Na figura 4.12 apresenta o estudo da janela de potencial para o filme de  $\text{RuO}_2$ , observa-se que no estudo de potenciais mais positivos, ou seja, entre 0 a 1,2 V há um crescimento acentuado nos valores de densidade de corrente no final da janela de potencial, o que acarreta reação de evolução de oxigênio [96], [104].



**Figura 4.12.** Estudo da janela de potencial para o filme de  $\text{RuO}_2$  em  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A capacitância específica também foi calculada para cada voltograma da Figura 4.12, mostrando que com o aumento da janela de potencial também há um favorecimento da capacitância específica (Figura 4.13).



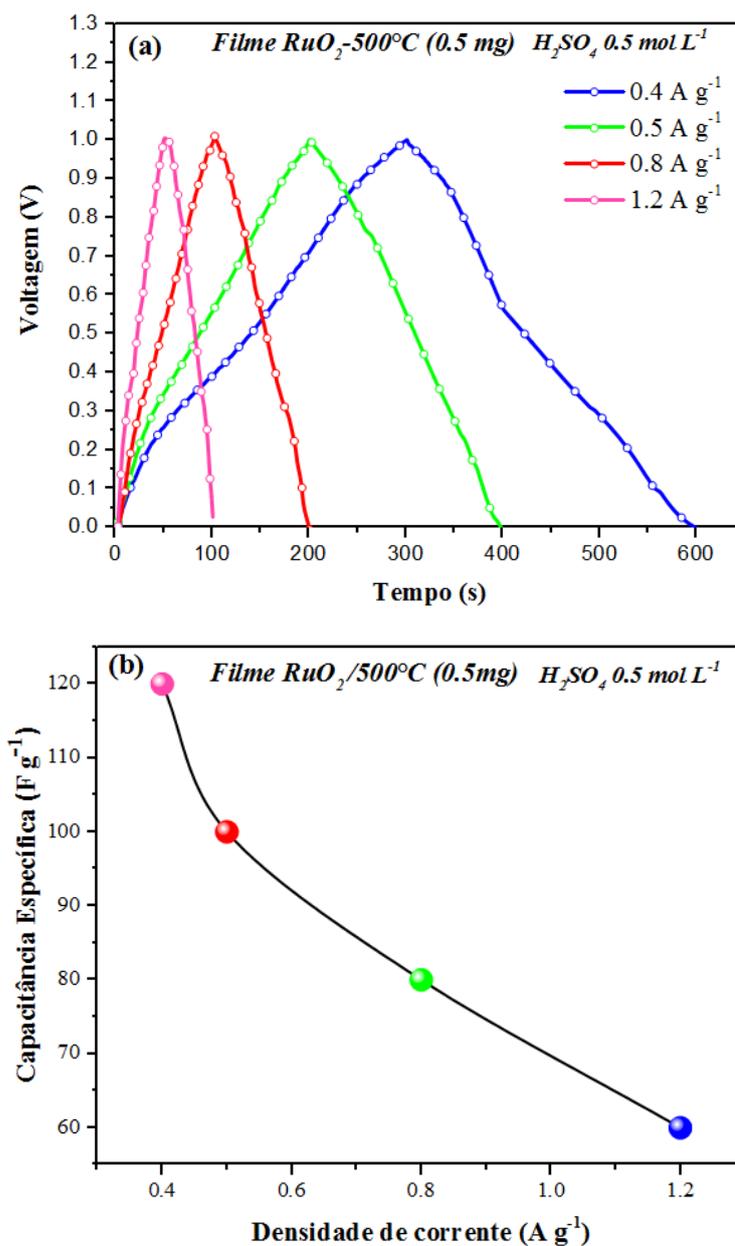
**Figura 4.13.** Relação da capacitância específica com a variação da janela de potencial em meio ácido.

O estudo da janela de potencial em varreduras negativas não foi realizado para eletrolito ácido, pois em potenciais levemente negativos houve uma acentuada diminuição da densidade de corrente, favorecendo reação de evolução de hidrogênio, o que não é o foco deste trabalho.

#### 1.12.1.2 Curvas de Carga-Descarga

Foram realizadas medidas de carga e descarga galvanostática com diferentes densidades de correntes, como mostrado na Figura 4.14(a). As curvas apresentam formatos triangulares característicos, carga e descarga bastante simétricas indicando um bom desempenho do dispositivo. As capacitâncias da célula foram calculadas a partir das curvas de descarga, utilizando a Equação 5. Como pode ser visto na Figura 4.14 (b), a capacitância cai gradativamente à medida que a densidade de corrente de carga/descarga aumenta. Apesar dessa queda ser significativa, o dispositivo é capaz de manter uma boa capacitância para uma corrente relativamente alta. Essa queda pode estar relacionada com a velocidade da carga/descarga. Se o processo de carga/descarga for muito rápido, apenas uma parte das cargas participarão destes processos [79].

A capacitância específica aumenta quando a densidade de corrente diminui porque, nas densidades de corrente mais baixas, a difusão e o carregamento de íons aumentam o tempo, permitindo que a maior parte da área ativa seja carregada no tempo de descarga, portanto a capacitância é aumentada em as densidades de corrente mais baixas. Nas densidades de corrente mais altas, a difusão é controlada e a migração de íons eletrolíticos fica limitada, o que faz com que algumas áreas superficiais ativas fiquem inacessíveis ao armazenamento de carga [97].

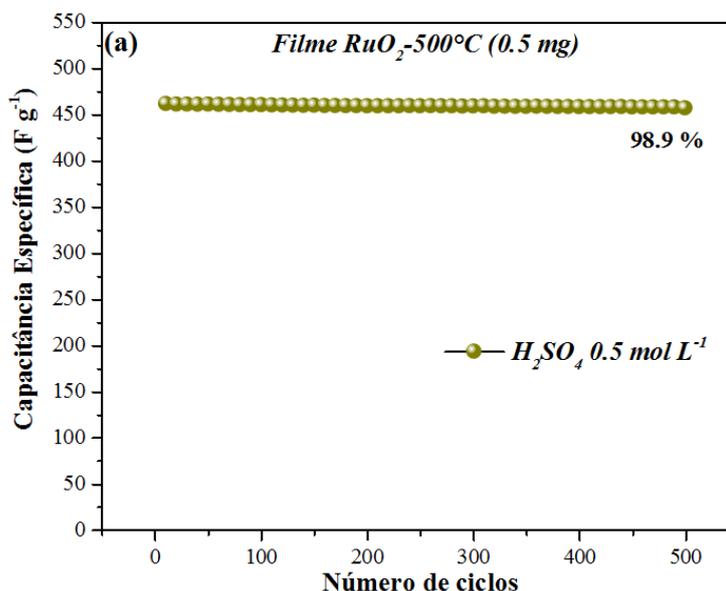


**Figura 4.14.** (a) Curvas de carga/descarga com corrente constante variando de 0,4 a 1,2 A g<sup>-1</sup> para o supercapacitor com eletrodos de RuO<sub>2</sub>. (b) Variação da capacitância específica em relação à corrente usada na carga/descarga.

### 1.12.1.3 Estabilidade cíclica

A ciclabilidade de um supercapacitor é importante, considerando a aplicação prática do dispositivo e estabilidade. A curva de capacitância em relação ao número de ciclos é mostrada no gráfico da Figura 4.15 em função da capacitância específica. Pode ser observado que o eletrodo de RuO<sub>2</sub> mantém 98,9 % de sua capacidade inicial e mantém essa capacitância até 500 ciclos de carga/descarga. Esse resultado indica excelente estabilidade eletroquímica de tal material de eletrodo ao longo de todo o número de ciclos. Geralmente, a perda de capacitância dos eletrodos é

causada principalmente pela transformação de fase e degradação estrutura [97]. Os resultados de eficiência cíclica para o filme de nanocristais de  $\text{RuO}_2$  em eletrólito ácido, confirma ainda mais o uso deste material em supercapacitores.



**Figura 4.15.** Estabilidade cíclica para o eletrodo de  $\text{RuO}_2$  em 500 ciclos.

### 1.12.2 Comportamento eletroquímico em meio básico

O desempenho eletroquímico em meio básico foi conduzido em eletrólito de sulfato de sódio a  $1\text{ mol L}^{-1}$ .

#### 1.12.2.1 Voltametria Cíclica

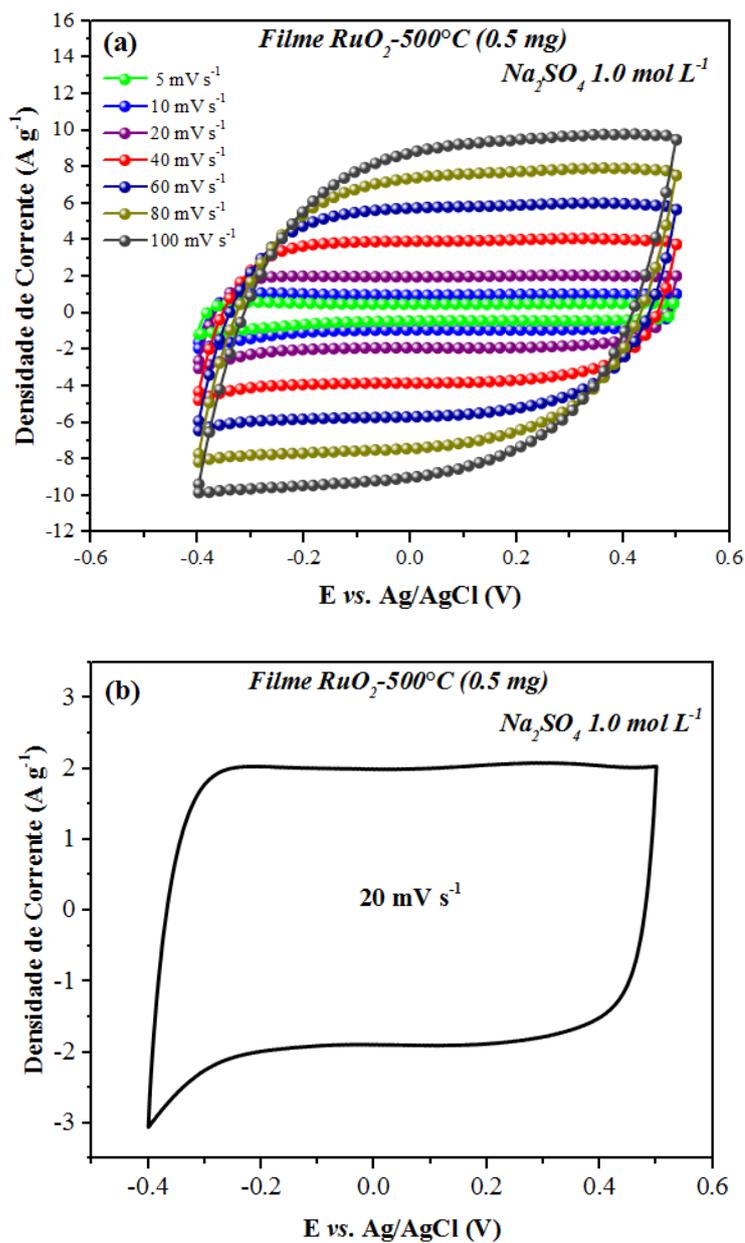
Os voltamogramas cíclicos para o comportamento do filme de nanocristais de  $\text{RuO}_2$  em meio básico está apresentado nas Figuras 4.16 (a e b) em diferentes velocidades de varreduras, variando de  $5$  a  $100\text{ mV s}^{-1}$ . As curvas apresentam um formato quase retangular como mostrado na Figura 4.16 (b), e são bastante simétricas. Além do mais, a alta corrente obtida sugere que o material do eletrodo possui uma boa condutividade. Entretanto, é notável que estas formas quase retangulares das curvas tendem diminuir conforme a taxa de varredura se torna mais rápida. Isto está provavelmente relacionado à rápida cinética entre as espécies iônicas dificultando o rearranjo iônico entre o eletrodos e o eletrólito [90].

Não foi observado nas VC picos redox provenientes de processos faradaicos, ou seja, em meio básico os processos capacitivos no eletrodo de nanocristais de  $\text{RuO}_2$  são tão predominantes que as mudanças rápidas nos estados de oxidação do  $\text{RuO}_2$  não são identificadas.

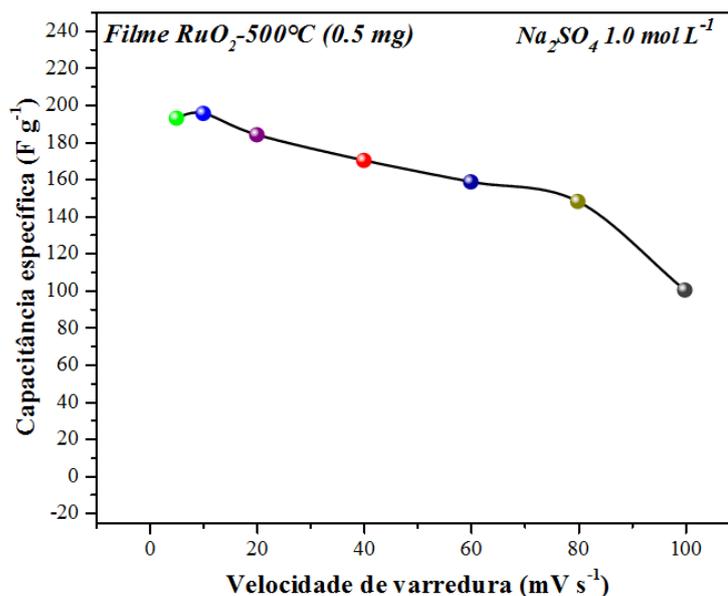
As capacitâncias específicas foram obtidas através da equação 4, e o gráfico da figura 4.17 mostra a relação entre capacitância e velocidades de varredura. Conforme nos valores de capacitância apresentados na Fig. 4.17, o supercapacitor apresentou capacitância específica de  $195 \text{ F g}^{-1}$  em  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e  $100 \text{ F g}^{-1}$  em  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , com retenção de 48 % de capacidade.

Como já previsto, os valores de capacitância tendem a diminuir gradativamente com o aumento da velocidade de varredura. Esse fenômeno é característico da diminuição dos processos cinéticos com a rápida taxa de velocidade nos processos eletroquímicos, o que acarreta a diminuição das espécies químicas na superfície do eletrodo resultando em curvas com o formato menos simétrico, provocando a perda da capacitância.

A capacitância específica de supercapacitores de  $\text{RuO}_2$  usando eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é sempre menor em comparação com eletrólitos ácidos, como já demonstrado por [96], [97], [104]. Xia *et al.* relaciona esse fenômeno ao  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  devido a esse eletrólito possibilitar características de supercapacitor simétrico, ou seja, com comportamento eletroquímico tanto em janelas de potenciais positivas quanto em negativas [104]. Essa explicação corrobora com os resultados obtidos para o estudo da janela de potencial, mostrado na Fig. 4.18.



**Figura 4.16.** (a) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de RuO<sub>2</sub> em eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, em velocidades de 5 a 100 mV s<sup>-1</sup>. (b) Voltametria cíclica para 20 mV s<sup>-1</sup>, mostrando o formato retangular da curva.

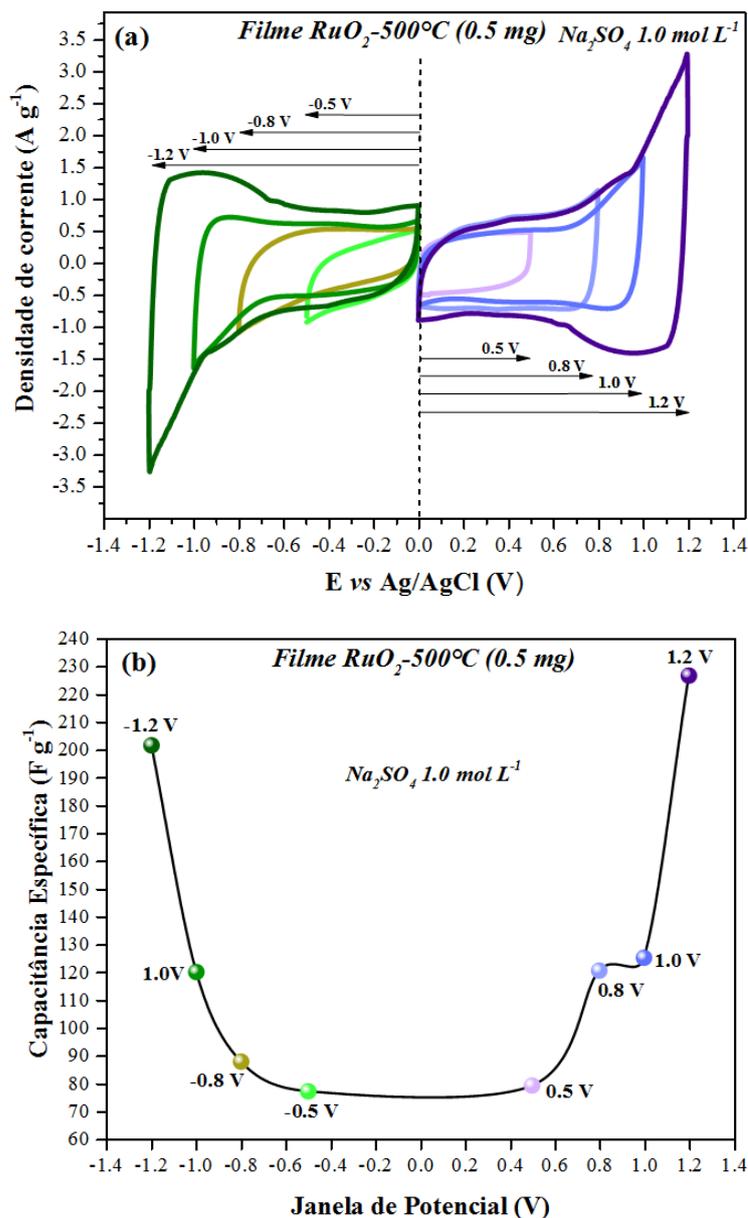


**Figura 4.17.** Estudo da capacitância específica em função da velocidade de varredura para o eletrodo de RuO<sub>2</sub> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1 mol L<sup>-1</sup>.

Em eletrólito básico o eletrodo de RuO<sub>2</sub> mostrou resultados para janelas de potenciais negativos e positivos, como mostrado na Figura 4.18 (a). Observa-se que em potenciais acima de 0.8 V, o eletrodo de RuO<sub>2</sub> apresenta um caráter acentuado na densidade de corrente no final da janela potencial esse comportamento indica que a partir desses potenciais o eletrodo de RuO<sub>2</sub> torna-se promissor para reação de evolução de oxigênio. Para janelas de potenciais negativos menores que -0.8 V, há comportamento de reação de evolução hidrogênio [83].

A análise dos valores de capacitâncias nessas diferentes janelas de potenciais é mostrada na Figura 4.18 (b). Nota-se que os valores de capacitâncias obtidas em janelas de potenciais negativas e positivas são similares e mesmo com as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio e com a perda do formato retangular característico de sistemas capacitivos, não há comprometimento com o aumento da capacitância específica com relação ao aumento da janela de potencial, resultados similares foram obtidos por Xia *et al.* e Thangappan *et al.* para o mesmo eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [97], [104] e por Li & He que analisaram com Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [96].

No entanto, em meio básico o filme de nanocristais de RuO<sub>2</sub> pode ser considerado como supercapacitor simétrico, operando a potenciais positivos e negativos.

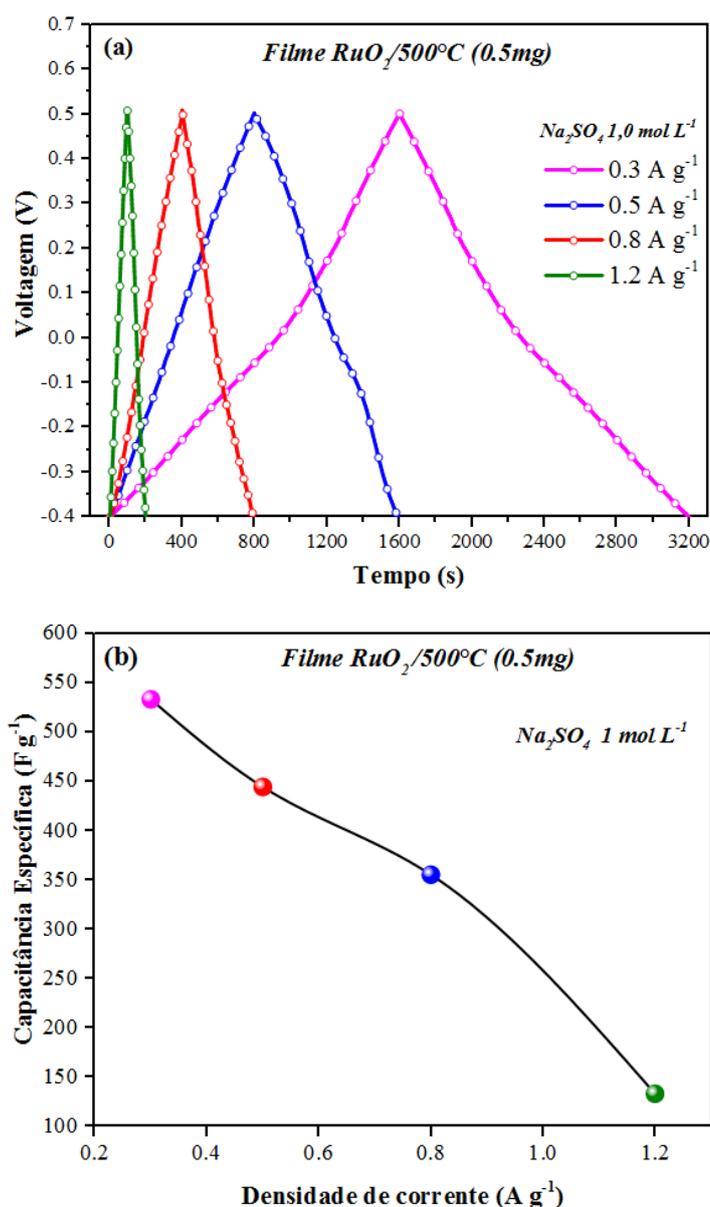


**Figura 4.18.** (a) Estudo da janela de potencial para o filme de RuO<sub>2</sub> em 20 mV s<sup>-1</sup> em eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1 mol L<sup>-1</sup>. (b) Relação entre a capacitância específica e janela de potencial.

O estudo da janela de potencial em análises eletroquímicas para supercapacitores é de suma importância para determinar a janela de potencial no qual o eletrodo opera sem sofrer interferências de reações de evolução de oxigênio e hidrogênio. A janela de potencial para o eletrólito básico atendendo os requisitos necessários foi de -0,4 a 0,5 V, no qual mostrou-se eficiente para os estudos.

### 1.12.2.2 Curvas de Carga-Descarga

As curvas de carga-descarga em diferentes medidas de corrente aplicada são mostradas na Figura 4.19 (a), nota-se o comportamento simétrico e triangulares característicos de sistemas capacitivos. Em análise do tempo e suas respectivas densidade de correntes, mostradas na Figura 4.19 (b), pode-se inferir que em correntes maiores para eletrodos com óxidos cristalinos há uma evidente dificuldade do transporte de prótons nesse material, provocando a diminuição da capacitância específica [84].

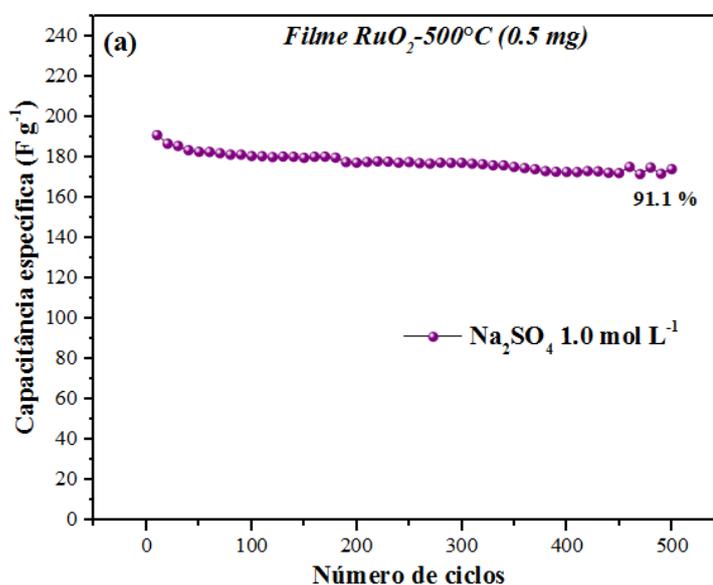


**Figura 4.19.** (a) Curvas de carga/descarga com corrente constante variando de 0,3 a 1,2 A g<sup>-1</sup> para o supercapacitor com eletrodos de RuO<sub>2</sub>. (b) Variação da capacitância específica em relação à corrente usada na carga/descarga.

A capacitância específica na menor densidade de corrente,  $0,3 \text{ A g}^{-1}$ , foi de  $533 \text{ F g}^{-1}$ . Enquanto que em  $1,2 \text{ A g}^{-1}$  foi de  $133 \text{ F g}^{-1}$ . Em comparação com os valores de capacitâncias específicas para carga/descarga mostrados na literatura, Thangappan *et al.* mostrou  $441 \text{ F g}^{-1}$  em  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  para eletrodo de  $\text{RuO}_2/\text{grafeno}$  [97], Xia *et al.* exibiu para eletrodo de  $\text{RuO}_2$  operando a  $0,625 \text{ A g}^{-1}$  capacitância de  $52,6 \text{ F g}^{-1}$ , considerando que em ambos os casos o eletrólito usado foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 1.12.2.3 Estabilidade cíclica

A estabilidade cíclica em meio básico foi realizada com 500 ciclos. O gráfico da relação da capacitância e o número de ciclos é mostrada na figura 4.20. A capacitância específica teve retenção de 91,1% do primeiro ciclo para o último diminuindo suavemente no decorrer dos ciclos. Mostrando que a capacitância diminui de  $191,03 \text{ F g}^{-1}$  para o primeiro ciclo, a  $174,15 \text{ F g}^{-1}$  para último ciclo. Essa consequência é atribuída ao desempenho das cargas na dupla camada elétrica, ou seja, enquanto a o número de ciclos prossegue as espécies que contribuem para os processos capacitivos na dupla camada elétrica vão ficando cada vez mais escasso, provocando assim decréscimo na capacitância específica [79].



**Figura 4.20.** Estabilidade cíclica para o eletrodo de  $\text{RuO}_2$  em 500 ciclos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 1.12.3 Energia e Potência específica para meio ácido e básico

Além de informar sobre a capacitância específica e reversibilidade dos ciclos de carga e descarga, a ciclagem galvanostática permite obter dois parâmetros cruciais no campo dos supercapacitores: densidade de energia e densidade de potência. A densidade de energia indica a quantidade de energia que o capacitor armazena por unidade de massa. Ao contrário, a densidade de potência, mostra o quão rápido o capacitor pode entregar essa energia armazenada em seus terminais [90]. Os valores de densidade de energia e potência estão apresentados na Tabela 4.3

**Tabela 4.3.** Energia e potência específica em relação a densidade de corrente.

	Densidade de corrente (A g <sup>-1</sup> )	Energia Específica (Wh kg <sup>-1</sup> )	Potência específica (W kg <sup>-1</sup> )
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup></b>	0,4	16,6	200
	0,5	13,8	250
	0,8	11,1	400
	1,2	8,3	600
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup></b>	0.3	60	135
	0.5	50	225
	0.8	40	360
	1.2	15	540

. Os valores de energia específica diminuem lentamente com o aumento da densidade de corrente, em contrapartida os valores de potência específica aumentam com a densidade de corrente. Esses resultados apontam ao filme de nanocristais de RuO<sub>2</sub> como um material promissor para uso em supercapacitores em resposta a eletrólito ácido e básico.

# Capítulo 5

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

- Foi realizado com sucesso a síntese de nanocristais monofásicos de RuO<sub>2</sub> pelo método hidrotérmico assistido por surfactante aniônico com temperatura controlada a 90 °C por 24 h e calcinado a 500 °C por 1 h.
- Os padrões de DRX e os dados de refinamento Rietveld confirmam que os nanocristais de RuO<sub>2</sub> tem estrutura tetragonal do tipo rutilo, com grupo espacial ( $P4_2/mnm$ ).
- As imagens de MEV-EC mostraram a presença de vários nanocristais de RuO<sub>2</sub> de natureza aglomerada com intervalo de tamanho entre 12 e 30 nm.
- O valor da banda proibida  $E_{\text{gap}(\text{experimental})}$  calculado por meio do espectro de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível para os nanocristais de RuO<sub>2</sub> foi de 2,60 eV. Enquanto, que o valor da banda proibida  $E_{\text{gap}(\text{teórico})}$  óptico teórico foi de 1,92 eV obtido por cálculos teóricos e mostrado pela EBS ambos com transições eletrônicas diretas.
- As propriedades fotocatalíticas para esse material foram investigadas, degradando 93% do corante RhB e 92% do corante AM sob luz visível. Esses resultados comprovam que os nanocristais de RuO<sub>2</sub> podem ser utilizados como catalisador para a degradação de corantes aniônicos e catiônico.
- As propriedades eletroquímicas para material de eletrodo em supercapacitores foram investigadas por voltametria cíclica resultando em capacitâncias específicas de 659 F g<sup>-1</sup> em 10 mV s<sup>-1</sup> e 290 F g<sup>-1</sup> em 1000 mV s<sup>-1</sup> em meio ácido. Em meio básico os valores das capacitâncias específicas são 195 F g<sup>-1</sup> em 10 mV s<sup>-1</sup> e 100 F g<sup>-1</sup> em 100 mV s<sup>-1</sup>.
- A estabilidade cíclica do supercapacitor em meio ácido teve uma retenção de 98,9% e em meio básico de 91,1%, mostrando que em ambos os meios o supercapacitores tem resultados bem significativos, podendo ser usado como material de eletrodo em supercapacitores.

# Capítulo 6

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

- 1 P. Nowakowski, J. P. Dallas, S. Villain, A. Kopia, and J. R. Gavarri, Structure, microstructure, and size dependent catalytic properties of nanostructured ruthenium dioxide, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n.5, p. 1005–1016, 2008.
- 2 R. Kotz and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors,” **Electrochimica Acta**, v. 45, n.1, p. 2483–2498, 2000.
- 3 A. Yu, V. Chabot, and J. Zhang, Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications, **CRC Press**, 2013.
- 4 C. N. R. Rao, Transition metal oxides, **Solid State and Structural Chemistry Unit.**, v. 40, n.595, p. 291–326, 1989.
- 5 A. Munoz-Páez, Transition Metal Oxides: Geometric and Electronic Structures Introducing Solid State Topics in Inorganic Chemistry Courses, **Journal of Chemical Education**, v. 71, n.5, p. 381–388, 1994.
- 6 S. Korkmaz, F. M. Tezel, and İ. A. Kariper, Synthesis and characterization of GO/IrO<sub>2</sub> thin film supercapacitor, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 754, n.1, p. 14–24, 2018.
- 7 T. Guo, M. Yao, Y. Lin, and C. Nan, A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures, **CrystEngComm**, v. 17, n.1, p. 3551–3585, 2015.
- 8 G. Borah and P. Sharma, A novel route to size and shape controlled synthesis of DMSO capped ruthenium dioxide nanoparticles, **Indian Journal of Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 41–45, 2011.
- 9 E. Ismail, A. Diallo, M. Khenfouch, S. M. Dhlamini, and M. Maaza, RuO<sub>2</sub> nanoparticles by a novel green process via *Aspalathus linearis* natural extract & their water splitting response, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, n. 1, p. 283–289, 2016.
- 10 M. Khorasani-Motlagh, M. Noroozifar, and M. Yousef, A Simple New Method to Synthesize Nanocrystalline Ruthenium Dioxide in the Presence of Octanoic Acid As Organic Surfactant, **Int. J. Nanosci. Nanotechnol**, v. 7, n. 4, p. 167–172, 2011.
- 11 A. Devadas, S. Baranton, T. W. Napporn, and C. Coutanceau, Tailoring of RuO<sub>2</sub> nanoparticles by microwave assisted ‘instant method’ for energy storage applications, **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 8, p. 4044–4053, 2011.
- 12 Y. Liang, H. Lin, and X. Zhang, Solid state synthesis of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 599–605, 2007.

- 13 J. Walker, R. B. King, and R. Tannenbaum, Sol – gel synthesis of hydrous ruthenium oxide nanonetworks from 1, 2-epoxides, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 2290–2297, 2007.
- 14 R. Bi, X. Wu, F. Cao, L. Jiang, Y. Guo, and L. Wan, Highly Dispersed RuO<sub>2</sub> Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Facile Synthesis and Enhanced Supercapacitance Performance, **Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 2448–2451, 2010.
- 15 J. Zhang, J. Ma, L. L. Zhang, P. Guo, J. Jiang, and X. S. Zhao, Template Synthesis of Tubular Ruthenium Oxides for Supercapacitor Applications, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 13608–13613, 2010.
- 16 I. Chen, Y. Wei, T. Chen, C. Hu, and T. Lin, Oxidative precipitation of ruthenium oxide for supercapacitors: Enhanced capacitive performances by adding cetyltrimethylammonium bromide, **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 430–438, 2014.
- 17 C. Hu, W. Chen, and K. Chang, How to Achieve Maximum Utilization of Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 2, p. 281–290, 2004.
- 18 Q. Zhang *et al.*, Metal organic frameworks-derived porous carbons/ruthenium oxide composite and its application in supercapacitor, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 1673–1681, 2018.
- 19 I. Kim and K. Kim, Ruthenium Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors, **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 5, n. 4, p. 62–64, 2001.
- 20 Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, and Y. Ma, Increased electrochemical properties of ruthenium oxide and graphene / ruthenium oxide hybrid dispersed by polyvinylpyrrolidone, **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 541, p. 415–420, 2012.
- 21 M. Subramannia, B. K. Balan, B. R. Sathe, I. S. Mulla, and V. K. Pillai, Template-Assisted Synthesis of Ruthenium Oxide Nanoneedles: Electrical and Electrochemical Properties, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 44, p. 16593–16600, 2007.
- 22 I. Kim, J. Kim, Y. Lee, and K. Kim, Synthesis and Characterization of Electrochemically Prepared Ruthenium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Supercapacitor Applications, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. 2170–2178, 2005.
- 23 F. Z. Amir, V. H. Pham, and J. H. Dickerson, Facile synthesis of ultra-small ruthenium oxide nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanosheets for high-performance supercapacitors, **RSC Adv.**, v. 5, n. 83, p. 67638–67645, 2015.
- 24 N. Lin, J. Tian, Z. Shan, K. Chen, and W. Liao, Hydrothermal synthesis of hydrous ruthenium oxide / graphene sheets for high-performance supercapacitors, **Electrochimica Acta**, v. 99, p. 219–224, 2013.

- 25 M. T. Brumbach *et al.*, Ruthenium oxide – niobium hydroxide composites for pseudocapacitor electrodes, **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 359–370, 2010.
- 26 M. Jeong, K. Zhuo, S. Cherevko, W. Kim, and C. Chung, Facile preparation of three-dimensional porous hydrous ruthenium oxide electrode for supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v. 244, p. 806–811, 2013.
- 27 J. Haines *et al.*, Neutron Diffraction Study of the Ambient-Pressure , Ruffle-Type and the High-Pressure , CaCl<sub>2</sub>-Type Phases of Ruthenium Dioxide, **Acta Crystallographica Section B**, v. B53, p. 880–884, 1997.
- 28 A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, and C. J. Howard, Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides, **Acta Crystallographica Section B**, v. B53, p. 373–380, 1997.
- 29 Y. Lin *et al.*, Disposable amperometric immunosensing strips fabricated by Au nanoparticles-modified screen-printed carbon electrodes for the detection of foodborne pathogen *Escherichia coli* O157:H7, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, p. 1832–1837, 2008.
- 30 S. D. Gupta and P. K. Jha, Vibrational and elastic properties as a pointer to stishovite to CaCl<sub>2</sub> ferroelastic phase transition in RuO<sub>2</sub>, **Earth and Planetary Science Letters**, v. 401, p. 31–39, 2014.
- 31 A. V. Vorontsov *et al.*, Correlation of Surface Area with Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 21, n. 1, p. 127–137, 2018.
- 32 Y. J. Son *et al.*, Influence of TiO<sub>2</sub> Particle Size on Dye-Sensitized Solar Cells Employing an Organic Sensitizer and a Cobalt(III/II) Redox Electrolyte, **J. Phys. Chem. C**, v. 122, p. 7051–7060, 2018.
- 33 Y. Sun, G. Wang, and K. Yan, TiO<sub>2</sub> nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 24, pp 15502–15508, 2011.
- 34 X. Lu *et al.*, Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Supercapacitors, **Nano Letters**, v. 12, p. 1690–1696, 2012.
- 35 X. Rui *et al.*, Ultrathin V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosheet cathodes: realizing ultrafast reversible lithium storage, **Nanoscale**, v. 5, n. 59, p. 556–560, 2013.
- 36 B. Schimmoeller *et al.*, Ceramic foams directly-coated with flame-made V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> for synthesis of phthalic anhydride, **Journal of Catalysis**, v. 243, p. 82–92, 2006.
- 37 B. L. Biette *et al.*, Macroscopic Fibers of Oriented Vanadium Oxide Ribbons and Their Application as Highly Sensitive Alcohol Microsensors, **Adv. Mater**, v. 17, p. 2970–2974, 2005.
- 38 D. Wei *et al.*, A Nanostructured Electrochromic Supercapacitor, **Nano Letters**, v. 12, p. 1857–1862, 2012.

- 39 S. Lam, M. Kee, and J. Sin, Influence of PVP surfactant on the morphology and properties of ZnO micro/nano flowers for dye mixtures and textile wastewater degradation, **Materials Chemistry and Physics journal**, v. 212, p. 35–43, 2018.
- 40 K. K. Purushothaman *et al.*, Synthesising of ZnO nanopetals for supercapacitor applications, **Micro & Nano Letters**, v. 6, n. 8, p. 668–670, 2011.
- 41 M. J. S. Costa *et al.*, Improvement of photocurrent and progesterone degradation by employing WO<sub>3</sub> films modified with platinum and silver nanoparticles, **ChemPlusChem**, v. 83, p. 1153–1161, 2018.
- 42 H. Zhang *et al.*, Synthesis of uniform octahedral tungsten trioxide by RF induction thermal plasma and its application in gas sensing, **CrystEngComm**, v. 15, n. 2, p. 1432–1438, 2013.
- 43 V. Lokhande *et al.*, Charge Storage in WO<sub>3</sub> polymorphs and their application as supercapacitor electrode material, **Results in Physics**, v. 12, p. 2012–2020, 2019.
- 44 C. V. Reddy, B. Babu, I. N. Reddy, and J. Shim, Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6940–6948, 2018.
- 45 A. Elmouwanhidi *et al.*, Electrochemical performances of supercapacitors from carbon-ZrO<sub>2</sub> composites, **Electrochimica Acta Journal**, v. 259, p. 803–814, 2018.
- 46 X. Li *et al.*, Stable RuO<sub>2</sub>-based ternary composite electrode of sandwiched framework for electrochemical capacitors, **Electrochimica Acta**, v. 289, p. 292–310, 2018.
- 47 V. D. Patake and C. D. Lokhande, Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>) thin films for supercapacitor application, **Applied Surface Science**, v. 254, p. 2820–2824, 2008.
- 48 X. Li, J. Xiong, Y. Luo, and Y. Luo, Electrochemical Properties of RuO<sub>2</sub> Electrodes as a Function of Thin Film Thickness, **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 1, p. 347–352, 2018.
- 49 R. Dhanabal, S. Velmathi, and A. Chandra, Fabrication of RuO<sub>2</sub>-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> heterostructure nanocomposites: Investigations of band alignment on the enhanced visible light photocatalytic activity, **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 865–874, 2018.
- 50 T. M. Prado *et al.*, Electrochemical Sensor-Based Ruthenium Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for the Simultaneous Determination of Ethinylestradiol and Amoxicillin, **Electroanalysis**, v. 29, p. 1278–1285, 2017.
- 51 L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, and O. N. De Oliveira, Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: Preparação, propriedades e aplicações, **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 228–235, 2001.
- 52 L. F. Mattheiss, Electronic structure of RuO<sub>2</sub>, OsO<sub>2</sub>, and IrO<sub>2</sub>, **Physical Review B**, v. 13,

- n. 6, p. 2433–2450, 1976.
- 53 R. Dinesh *et al.*, Engineered nanoparticles in the soil and their potential implications to microbial activity, **Geoderma**, v. 173, p. 19–27, 2012.
- 54 D. Hong and S. Yim, RuO thin films electrodeposited on polystyrene nanosphere arrays : growth mechanism and application to supercapacitor electrodes growth mechanism and application to supercapacitor electrodes, **Langmuir**, v. 34, n. 14, p. 4249–4254, 2018.
- 55 W. G. Pell and B. E. Conway, Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO<sub>2</sub> supercapacitor electrodes, **Electrochimica Acta.**, v. 42, p. 3541–3552, 1997.
- 56 R. Arunachalam *et al.*, Pulse electrodeposited RuO<sub>2</sub> electrodes for high- performance supercapacitor applications, **Surface Engineering**, v. 35, n. 2, p. 102–108, 2018.
- 57 R. K. V. Prataap *et al.*, Effect of electrodeposition modes on ruthenium oxide electrodes for supercapacitors, **Current Applied Physics**, v. 18, n. 10, p. 1143–1148, 2018.
- 58 J. C. Icaza and R. K. Guduru, Electrochemical characterization of nanocrystalline RuO<sub>2</sub> with aqueous multivalent (Be<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>) sulfate electrolytes for asymmetric supercapacitors, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 735–740, 2018.
- 59 C. Hu *et al.*, Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO<sub>2</sub> for Next Generation Supercapacitors, **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2690–2695, 2006.
- 60 L. Y. Chen *et al.*, Toward the Theoretical Capacitance of RuO<sub>2</sub> Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold, **Adv. Energy Mater**, v. 3, p. 851–856, 2013.
- 61 T. Nesakumar *et al.*, Facile synthesis of carbon encapsulated RuO<sub>2</sub> nanorods for supercapacitor and electrocatalytic hydrogen evolution reaction, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 2323–2329, 2019.
- 62 A. Salomonsson *et al.*, Nanocrystalline ruthenium oxide and ruthenium in sensing applications – an experimental and theoretical study, **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, p. 899–910, 2006.
- 63 L. M. Rossi *et al.*, Ruthenium Dioxide Nanoparticles in Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties in Hydrogenation of Olefins and Arenes, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, n. 6, p. 904–910, 2004.
- 64 S. K. Kannan and M. Sundrarajan, Green synthesis of ruthenium oxide nanoparticles: Characterization and its antibacterial activity, **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 6, p. 1505–1511, 2015.
- 65 S. Kheirandish and M. Ghaedi, In vitro curcumin delivery and antibacterial activity of RuS<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> nanoparticles loaded chitosan biopolymer, **Appl Organometal Chem**, v. 32, p. 1–11, 2018.
- 66 N. B. Singh *et al.*, Synthesis , Characterization and Application of Ruthenium Oxide

- Nanoparticles on Growth and Metabolism of *Brassica oleracea L.*, **Advanced Science Letters**, v. 21, n. 8, p. 2635–2640, 2015.
- 67 A. K. Goel, G. Skorinko, and F. H. Pollak, Optical properties of single-crystal rutile RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> in the range 0.5 to 9.5 eV, **Physical Review B**, v. 24, n. 12, p. 7342–7350, 1981.
- 68 P. S. Patil *et al.*, Characterization of ultrasonic spray pyrolysed ruthenium oxide thin films, **Thin Solid Films**, v. 310, p. 57–62, 1997.
- 69 E. Ismail *et al.*, RuO<sub>2</sub> nanoparticles by a novel green process via *Aspalathus linearis* natural extract & their water splitting response, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 283–289, 2016.
- 70 M. T. Uddin *et al.*, Preparation of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations, **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 22098–22110, 2013.
- 71 I.-H. Kim and K.-B. Kim, Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 2, p. A383–A389, 2006.
- 72 J. Zhu *et al.*, Direct synthesis of porous NiO nanowall arrays on conductive substrates for supercapacitor application, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 3, p. 578–583, 2011.
- 73 I.-H. Kim and K.-B. Kim, Ruthenium Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors, **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 4, n. 5, p. A62–A64, 2001.
- 74 A. Ananth, D. H. Gregory, and Y. S. Mok, Synthesis, Characterization and Shape-Dependent Catalytic CO Oxidation Performance of Ruthenium Oxide Nanomaterials: Influence of Polymer Surfactant, **Applied Sciences**, v. 5, p. 344–358, 2015.
- 75 J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors, **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 8, p. 98–102, 1995.
- 76 J. P. Zheng and T. R. Jow, A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors, **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 1, p. 60–62, 1995.
- 77 S. Chalupczok, P. Kurzweil, H. Hartmann, and C. Schell, The Redox Chemistry of Ruthenium Dioxide: A Cyclic Voltammetry Study — Review and Revision, **International Journal of Electrochemistry**, v. 2018, p. 1–15, 2018.
- 78 A. Adeyemo, G. Hunter, and P. K. Dutta, Interaction of CO with hydrous ruthenium oxide and development of a chemoresistive ambient CO sensor, **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 152, n. 2, p. 307–315, 2011.
- 79 C. S. Ferreira, Síntese e caracterização da mistura ternária de óxido Ni-Co-Sn para aplicações em capacitores eletroquímicos, **Tese de Doutorado-Universidade Federal**

- do Amazonas**, p.115, 2017.
- 80 N. N. De Brito, V. Borges, and M. Silva, Processo Oxidativo Avançado e Sua Aplicação Ambiental, **REEC**, v. 1, n. 3, p. 36–47, 2012.
- 81 Z. Wang *et al.*, Preparation and Photocatalytic Properties of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Nanotube Arrays, **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13664–13669, 2016.
- 82 T. Sakata, K. Hashimoto, and T. Kawai, Catalytic Properties of Ruthenium Oxide on n-Type Semiconductors under Illumination, **J. Phys. Chem.**, v. 88, n. 16, p. 5214–5221, 1984.
- 83 M. T. Uddin *et al.*, New Insights into the Photocatalytic Properties of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Mesoporous Heterostructures for Hydrogen Production and Organic Pollutant Photodecomposition, **J. Phys. Chem. C**, v. 119, p. 7006–7015, 2015.
- 84 R. S. Nishyama, Caracterização de supercapacitores à base de compósitos RuO<sub>2</sub>/Polianilina, **Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal de Mato Grosso**, p.62, 2007.
- 85 Y. M. Volkovich and T. M. Serdyuk, Electrochemical Capacitors, **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 9, p. 935–958, 2002.
- 86 B. E. Conway, Transition from ‘Supercapacitor’ to ‘Battery’ Behavior in Electrochemical Energy Storage, **Electrochemical science and Technology**, v. 138, n. 6, p. 1539–1548, 1991.
- 87 D. Cericola and R. Kötz, Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits, **Electrochimica Acta**, v. 72, p. 1–17, 2012.
- 88 M. Winter and R. J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, **Chem. Rev.**, v. 104, p. 4245–4269, 2004.
- 89 R. A. Huggins, Supercapacitors and electrochemical pulse sources, **Solid State Ionics**, v. 134, p. 179–195, 2000.
- 90 J. P. C. Trigueiro, Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos, **Tese de Doutorado- Universidade Federal de Minas Gerais**, p.142, 2014.
- 91 J. Niu, W. G. Pell, and B. E. Conway, Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material, **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 725–740, 2006.
- 92 E. Frackowiak and F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, **Carbon**, v. 39, p. 937–950, 2001.
- 93 M. D. Stoller and R. S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material’s performance for ultracapacitors, **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1294–1301, 2010.

- 94 J. L. Duran-Gomez, Effect of Voltage Sags on Adjustable-Speed Drives : A Critical Evaluation and an Approach to Improve Performance, **IEEE Transactions on industry applications**, v. 35, n. 6, p. 1440–1449, 1999.
- 95 S. A. Merryman and D. K. Hall, Characterization of cdl capacitor power sources for electrical actuation applications, **32nd Intersociety Energy Conversion Conference**, v. 1, p. 297–301, 1997.
- 96 M. Li and H. He, 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.
- 97 R. Thangappan *et al.*, Facile synthesis of RuO<sub>2</sub> nanoparticles anchored on graphene nanosheets for high performance composite electrode for supercapacitor applications, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 339–349, 2018.
- 98 J. Shen *et al.*, One-pot polyelectrolyte assisted hydrothermal synthesis of RuO<sub>2</sub> -reduced graphene oxide nanocomposite, **Electrochimica Acta**, v. 95, p. 155–161, 2013.
- 99 S. Hadzi-Jordanov *et al.*, Reversibility and Growth Behavior of Surface Oxide Films at Ruthenium Electrodes, **J. Electrochem. Soc.**, v. 125, p. 1471–1480, 1978.
- 100 R. Dovesi *et al.*, CRYSTAL 14 : A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids, **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 114, p. 1287–1317, 2014.
- 101 A. D. Becke, Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange, **J. Chem. Phys.**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
- 102 C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy into a functional of the electron density formula, **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- 103 X. Li, J. Shen, N. Li, and M. Ye, Fabrication of g -MnSrGO composite by facile one-pot solvothermal approach for supercapacitor applications, **Journal of Power Sources**, v. 282, p. 194–201, 2015.
- 104 H. Xia *et al.*, A Symmetric RuO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Electrolyte, **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 15, n. 4, p. 2012–2015, 2012.
- 105 H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 65–71, 1969.
- 106 N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, **Chemical Reviews**, v. 3, n. 1, p. 7610–7630, 2014.
- 107 Y. Lin, N. Zhao, W. Nie, and X. Ji, Synthesis of ruthenium dioxide nanoparticles by a two-phase route and their electrochemical properties, **Journal of Physical Chemistry C**, v 112, n. 42, p. 16219–16224, 2008.

