



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

GABRIELLA MELO VIANA DIAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS DE $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ COMO
ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES**

FLORIANÓPOLIS

2021

Gabriella Melo Viana Dias

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS DE TiO₂-RuO₂ COMO
ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Renato Rambo

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca
Universitária da UFSC.

Dias, Gabriella Melo Viana
Síntese e caracterização de aerogéis de TiO₂-RuO₂
como eletrodos em supercapacitores / Gabriella Melo
Viana Dias; orientador, Carlos Renato Rambo, 2021.
47 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.
Supercapacitor. 3. Aerogel. 4. Óxido de Rutênio.
5. Óxido de Titânio. I. Rambo, Carlos Renato.
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. III. Título.

Gabriella Melo Viana Dias

Síntese e caracterização de aerogéis de TiO₂-RuO₂ como eletrodos em supercapacitores

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Carlos Renato Rambo, Dr(a). (Orientador)

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) João Batista Rodrigues Neto, Dr(a).

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Bruna Bueno Postacchini, Dr(a).

Universidade Federal de Ouro Preto

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Coordenador(a) do Programa

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
Orientador(a)

Florianópolis, 26 de julho de 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus colegas e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Universidade Federal de Santa Catarina e ao Laboratório de Materiais Elétricos - LAMATE, por possibilitar a realização desse projeto de mestrado, oferecendo toda a assistência necessária.

Ao professor e orientador Carlos Renato Rambo, pela oportunidade de continuar integrando a equipe do LAMATE para a realização desse trabalho e pela sua orientação.

À Joseane Caroline Bernardes que me apoiou em todos os momentos e tornou esse trabalho possível.

Aos colegas de trabalho, Daliana Muller, Bruno Neckel, Graciano Bay e Geneviève Pinheiro, que sempre estiveram dispostos a me auxiliar quando necessário.

E, finalmente, aos meus familiares e amigos, por todo o apoio em mais uma etapa de minha vida.

“Com o entendimento da origem, a insignificância da origem aumenta.”

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Supercapacitores são dispositivos utilizados para armazenamento de energia que possuem alta densidade de potência e rápida taxa de carga e descarga. As propriedades desses supercapacitores, como a capacitância, dependem do material utilizado em seus eletrodos. O óxido de rutênio (RuO_2) é um óxido metálico bastante estudado devido a sua alta capacitância teórica e rápidas reações de redução e oxidação. Já o óxido de titânio (TiO_2) é um material de baixo custo, abundante e com alta estabilidade química, mas que possui uma baixa capacitância devido à sua baixa condutividade. Outro fator importante em relação a essas propriedades é a área superficial dos eletrodos, de forma que os aerogéis são promissores para essa aplicação, pois possuem uma estrutura nanométrica interconectada com alta área superficial. Desta forma, o trabalho consiste em uma síntese de aerogéis de TiO_2 incorporados com RuO_2 , em diferentes concentrações, para a aplicação em supercapacitores. As amostras foram sintetizadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (25 e 450 °C). O material obtido foi caracterizado e as suas propriedades elétricas foram analisadas a partir dos dispositivos montados, correspondentes as diferentes amostras obtidas, a fim de avaliar a influência da concentração de RuO_2 na capacitância dos aerogéis de TiO_2 . Os aerogéis contendo RuO_2 mantiveram uma alta área superficial e obtiveram melhores capacitâncias específicas em relação aos aerogéis de TiO_2 , sendo a maior capacitância específica obtida na amostra TiO_2 -10% RuO_2 25 °C num valor de 25,55 F/g.

Palavras-chave: Supercapacitor. Aerogel. Óxido de Rutênio. Óxido de Titânio.

ABSTRACT

Supercapacitors are energy storage devices with high power density and high charge/discharge rates. Their properties, such as capacitance, are highly influenced by the electrode material. Ruthenium Oxide (RuO_2) is a metallic oxide widely studied due to its high theoretical capacitance and fast reduction and oxidation reactions. Titanium oxide (TiO_2) is an abundant and low-cost material with a high chemical stability; however, it has a low capacitance due to its low conductivity. Another important factor in a supercapacitor electrode is its surface area, therefore aerogels are promising for this application due to their high surface area, which is a result of their interconnected nanostructure. This work consists in the synthesis of TiO_2 aerogels incorporated with RuO_2 in different concentrations for supercapacitors. The samples were heat treated in different temperatures (25 and 450 °C) and the material obtained were characterized to evaluate the influence of the RuO_2 concentration in the aerogel capacitance. The aerogels containing RuO_2 maintained a high surface area and showed a higher specific capacitance than the TiO_2 aerogels, with the TiO_2 -10% RuO_2 25 °C having the higher specific capacitance of 25.55 F/g.

Keywords: Supercapacitor. Aerogel. Ruthenium oxide. Titanium oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um supercapacitor.....	18
Figura 2 – Desenho esquemático do processo sol-gel.....	21
Figura 3 - Representação de uma rota de secagem supercrítica em um diagrama de fases.....	23
Figura 4 - a) Eletrodo depositado em placas de aço inox e b) dispositivo montado submerso em H ₂ SO ₄ 1M para análises elétricas.....	25
Figura 5–Micrografias de TEM, mostrando a nanoestrutura dos aerogéis das amostras: a) TiO ₂ 25 °C, b) TiO ₂ 450 °C, c) e d) TiO ₂ -10%RuO ₂ 25 °C, e) e f) TiO ₂ -10%RuO ₂ 450 °C, g) e h) TiO ₂ -15%RuO ₂ 25 °C e i) e j) a TiO ₂ -15%RuO ₂ 450 °C.....	30
Figura 6 - Difração de Raio X das amostras a) TiO ₂ , b) TiO ₂ -10%RuO ₂ e c) TiO ₂ -15%RuO ₂	33
Figura 7 - Voltametria cíclica dos dispositivos das amostras de TiO ₂ sem e com tratamento térmico: a) 25 °C b) 450 °C em diferentes taxas de varredura (5, 10, 50 e 100 mV/s) e c) as duas diferentes temperaturas na taxa de 5 mV/s.....	35
Figura 8 - Voltametria cíclica dos dispositivos das amostras de TiO ₂ -10%RuO ₂ sem e com tratamento térmico: a) 25 °C b) 450 °C em diferentes taxas de varredura (5, 10, 50 e 100 mV/s) e c) as duas diferentes temperaturas na taxa de 5 mV/s.....	36
Figura 9 - Voltametria cíclica dos dispositivos das amostras de TiO ₂ -15%RuO ₂ sem e com tratamento térmico: a) 25 °C b) 450 °C em diferentes taxas de varredura (5, 10, 50 e 100 mV/s) e c) as duas diferentes temperaturas na taxa de 5 mV/s.....	37
Figura 10 - Curva de carga/descarga do dispositivo de TiO ₂ sem e com tratamento térmico, sendo a) 25 °C e b) 450 °C na densidade de corrente de 0,1 A/g.....	39
Figura 11 - Curva de carga/descarga do dispositivo de TiO ₂ -10%RuO ₂ sem e com tratamento térmico, sendo a) 25 °C e b) 450 °C na densidade de corrente de 0,5 A/g.....	40
Figura 12 - Curva de carga/descarga do dispositivo de TiO ₂ -15%RuO ₂ sem e com tratamento térmico, sendo a) 25 °C e b) 450 °C na densidade de corrente de 0,5 A/g.....	41
Figura 13 - Gráfico de Ragone, o qual relaciona a densidade de energia com a densidade de potência.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de tamanho médio de partícula e de área superficial dos aerogéis.	31
Tabela 2 - Capacitância específica (F/g) dos dispositivos calculada com uma taxa de varredura de 5 mV/s.	38
Tabela 3 - Valores de resistência série, densidade de energia e densidade de potência dos dispositivos.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ECDL	Capacitor eletroquímico de dupla camada
PPy	Polipirrol
PANI	Polianilina
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
DRX	Difração de Raio X
LINDEN	Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
LCME	Central de Microscopia Eletrônica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
LAMATE	Laboratório de Materiais Elétricos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	16
1.1.1	Objetivos específicos.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	SUPERCAPACITORES	17
2.2	ÓXIDO DE TITÂNIO (TITÂNIA – TiO ₂).....	18
2.3	ÓXIDO DE RUTÊNIO (RuO ₂).....	19
2.4	PROCESSO SOL-GEL	20
2.5	AEROGÉIS	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	25
3.2	ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	26
3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	26
3.4	VOLTAMETRIA CÍCLICA	26
3.5	CARGA/DESCARGA	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	29
4.2	ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	31
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	32
4.4	VOLTAMETRIA CÍCLICA	34
4.5	CARGA/DESCARGA	38
5	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Aerogéis são materiais obtidos através do método sol-gel que passam pelo processo de secagem supercrítica, a qual substitui o líquido do gel por um gás sem que ocorra o colapso dos poros, mantendo a sua estrutura formada por uma rede nanométrica tridimensional interconectada. Essa estrutura confere a esses materiais uma alta porosidade, baixa densidade e alta área superficial, que são propriedades que tornam os aerogéis interessantes para diferentes aplicações, como catalisadores, eletrodos, isolantes térmicos, sensores, entre outros (SUH, PARK, *et al.*, 2003; DU, ZHOU, *et al.*, 2013; LIU, LYU, *et al.*, 2019; CAI e EYCHMÜLLER, 2019).

Óxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânia, é um material facilmente obtido na natureza que possui uma boa estabilidade eletroquímica, boa atividade fotocatalítica e um baixo custo. Além de possuir diferentes estados de oxidação e maior densidade de carga na superfície quando comparado a outras regiões, suas particularidades permitem que a titânia seja interessante para aplicações fotovoltaicas, podendo ser utilizada como eletrodo para supercapacitores. Aliando essas características da titânia à rede interconectada e tridimensional dos aerogéis seria possível obter mais estados reativos para a ocorrência do transporte de íons e a porosidade facilitaria as reações eletroquímicas. Porém a baixa condutividade intrínseca da titânia dificulta a sua utilização, o que pode ser contornado usando diferentes métodos, como dopagem ou incorporação de outros elementos durante a síntese da titânia, por exemplo (RAMASUBBU, OMAR, *et al.*, 2020; SHARMA, SARKAR, *et al.*, 2020; CATAURO, TRANQUILLO, *et al.*, 2018; GHOSH e DAS, 2015).

O óxido de rutênio (RuO_2) é bastante estudado pois possui boas propriedades catalíticas em processos eletroquímicos e fotoquímicos, além de possuir uma alta capacitância teórica, o que o torna interessante para sistemas de armazenamento de energia como os supercapacitores. Porém por ter um alto custo, o RuO_2 é comumente utilizado em supercapacitores em conjunto com outros materiais, como o carbono e o grafeno, ou ainda diferentes óxidos metálicos (ZHENG, CYGAN e JOW, 1995; LI, ZHENG, *et al.*, 2018). T. Nesakumar et al (NESAKUMAR JEBAKUMAR IMMANUEL EDISON, ATCHUDAN e LEE, 2019) sintetizaram nanobarras de carbono encapsuladas com RuO_2 e obtiveram uma capacitância específica de 151,3 F/g em uma taxa de varredura de 5 mV/s. Já ao combinar

TiO₂ com RuO₂ em um nanotubo com 21% RuO₂, W. Yong-gang, Z. Xiao-gang (YONG-GANG e XIAO-GANG, 2004) obtiveram uma capacitância específica de 229,9 F/g a 6 mA.

Nos supercapacitores feitos a partir de óxidos metálicos a capacitância ocorre devido às reações de redução e oxidação que ocorrem na superfície do eletrodo, portanto essa propriedade é influenciada não só pelo material do eletrodo e seu método de fabricação como pela sua área superficial, já que uma maior área superficial possui mais espaços reativos, mais espaço para o transporte de íons e para a difusão do eletrólito (LI, ZHENG, *et al.*, 2018; RAMASUBBU, OMAR, *et al.*, 2020; LONG, SWIDER, *et al.*, 1999). A área superficial de compósitos com TiO₂ e RuO₂ são bastante dependentes da síntese e da estrutura do material, uma estrutura mesoporosa de RuO₂/TiO₂ com 2,5 % RuO₂ apresentou uma área superficial de 69 m²/g e uma área superficial de 63 m²/g ao conter 5% RuO₂ (UDDIN, NICOLAS, *et al.*, 2013). Swider et al (SWIDER, MERZBACHER, *et al.*, 1997) sintetizaram aerogéis de TiO₂ com uma área superficial de 110 m²/g enquanto aerogéis de (Ru-Ti)O_x apresentaram uma área superficial média de 85 m²/g.

Aliando as propriedades da titânia e do RuO₂, com a alta área superficial dos aerogéis, esse trabalho visa estudar a influência do RuO₂ na capacitância de supercapacitores simétricos, cujos eletrodos são compostos de aerogéis de TiO₂ incorporados com diferentes concentrações de RuO₂.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo produzir aerogéis de óxido de titânio incorporados com óxido de rutênio, através de uma nova rota de síntese, para a aplicação em eletrodos de supercapacitores, a fim de avaliar a influência do RuO₂ nas propriedades elétricas dos aerogéis do TiO₂.

1.1.1 Objetivos específicos

- Desenvolver uma nova rota de síntese sol-gel para os aerogéis de titânia incorporados com óxido de rutênio, através de uma solução ácida de RuCl₃.
- Determinar as características físico-químicas dos aerogéis sintetizados.
- Montar os dispositivos e avaliar as propriedades elétricas para aplicação em supercapacitores.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SUPERCAPACITORES

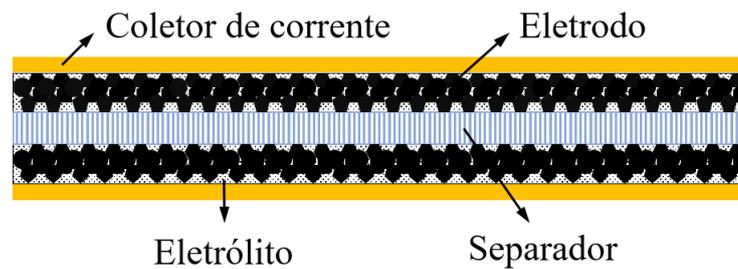
Existem diferentes dispositivos utilizados para armazenamento de energia, sendo alguns deles as baterias, as células de combustível e os capacitores eletroquímicos, também chamados de supercapacitores. Apesar de terem a princípio a mesma função, esses três dispositivos diferem no local em que a geração de energia ocorre e/ou como essa energia é gerada. Podendo ser gerada através de reações de redução e oxidação, como é o caso de baterias e células de combustíveis ou ainda em pseudocapacitores, ou através da orientação de íons formando uma dupla camada elétrica, como é o caso dos capacitores eletroquímicos (WINTER e BRODD, 2004).

Supercapacitor é o nome comumente utilizado para se referir a capacitores eletroquímicos, que são capacitores cujos eletrodos são materiais de alta área de superfície, em geral carbono poroso e óxidos metálicos. Os supercapacitores são assim chamados, pois possuem uma maior capacitância e energia quando comparados a capacitores convencionais e são utilizados quando existe a necessidade de uma rápida carga e descarga de energia, sem a necessidade de uma alta capacidade de armazenamento de energia. Sendo assim, os supercapacitores podem ser utilizados em um sistema sozinhos ou em combinação com baterias para a formação de um sistema híbrido (GONZÁLEZ, GOIKOLEA, *et al.*, 2016; BÉGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

Os capacitores eletroquímicos são formados por dois eletrodos, um eletrólito, um separador que isola eletricamente os dois eletrodos e um coletor de corrente, como representado na Figura 1, podendo ser divididos em três categorias: capacitores eletroquímicos de dupla camada (ECDL), pseudocapacitores e capacitores híbridos. Nos ECDLs a capacitância ocorre devido a dupla camada eletroquímica na interface eletrodo/eletrólito, que é análoga a um capacitor de placas paralelas. Essa dupla camada é formada devido a um excesso ou uma deficiência de carga que ocorre na superfície do eletrodo, fazendo com que íons de carga oposta se acumulem no eletrólito próximo dessa interface eletrodo/eletrólito. Em geral os eletrodos dos capacitores eletroquímicos de dupla camada são feitos de materiais a base de carbono como carbono ativado e nanotubos de

carbono (ZHANG, FENG, *et al.*, 2009; GONZÁLEZ, GOIKOLEA, *et al.*, 2016; BÉGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

Figura 1 - Representação esquemática de um supercapacitor.



Fonte: autora.

Já os pseudocapacitores são assim chamados pois sua capacitância é proveniente de rápidas e reversíveis reações de redução e oxidação e, diferentemente das baterias, essas reações ocorrem na superfície do material e não em todo o volume do eletrodo. Os materiais mais utilizados em pseudocapacitores são óxidos de metais de transição, como RuO_2 e MnO_2 , e polímeros condutores, como o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI). O fato da capacitância se basear nessas reações de redução e oxidação faz com que o ciclo de vida e a estabilidade dos pseudocapacitores seja menor do que dos ECDLs, já que essas reações químicas geram uma mudança de volume que leva a degradação dos eletrodos, semelhante ao que ocorre nas baterias. Por essa razão utiliza-se os capacitores híbridos, nos quais um eletrodo apresenta pseudocapacitância enquanto o outro apresenta dupla camada, assim consegue-se contornar a menor estabilidade e ciclo de vida dos pseudocapacitores, muitas vezes aumentando, também, a capacitância do sistema (ZHANG, FENG, *et al.*, 2009; GONZÁLEZ, GOIKOLEA, *et al.*, 2016; BÉGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

2.2 ÓXIDO DE TITÂNIO (TITÂNIA – TiO_2)

O óxido de titânio, comumente chamado de titânia, foi descoberto em 1795 e sua produção comercial teve início na década de 1920. É a forma na qual o titânio é encontrado na natureza e possui três principais fases cristalinas: rutilo, anatase e bruquita. Tanto a fase rutilo quanto a anatase possuem uma estrutura tetragonal, porém rutilo é a fase cristalina mais

estável da titânia, tendo diferentes propriedades físicas em relação à anatase devido a sua estrutura mais compacta. Já a bruquita possui uma estrutura ortorrômbica e é mais rara de se encontrar na natureza e de se obter de forma pura (GHOSH e DAS, 2015; RAHIMI, PAX e GRAY, 2016).

As propriedades físico-químicas da titânia dependem não só da sua fase e estrutura cristalina como também da sua morfologia, tamanho de partícula e de diferentes tratamentos como a dopagem, bastante utilizada em aplicações fotocatalíticas (NOLAN, SYNNOTT, *et al.*, 2012; BASAVARAJAPPA, PATIL, *et al.*, 2020; GHOSH e DAS, 2015). A titânia é um material abundante de baixo custo que possui uma alta estabilidade, baixa toxicidade e que pode ser utilizado em diversas áreas de aplicação, como em, células fotovoltaicas, fotodegradação, dispositivos óticos, catalisadores, sensores de gás e em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica (WU, CHEN, *et al.*, 2017; ABOULOUARD, GULTEKIN, *et al.*, 2020; ALOTHMAN, BADJAH, *et al.*, 2021; PURKAYASTHA, MIDDYA, *et al.*, 2019; GHOSH e DAS, 2015; HU, KIENLE, *et al.*, 2006; QIU, LI, *et al.*, 2014; LI, CHEN, *et al.*, 2014).

A titânia por ser um óxido metálico tem atraído atenção para uso em dispositivos de armazenamento de energia como supercapacitores, assim como outros óxidos, tais como óxido de manganês (MnO_2) e RuO_2 . São suas propriedades já citadas de alta estabilidade, baixa toxicidade, alta abundância e baixo custo que tornam esse óxido interessante, porém dispositivos feitos de TiO_2 , em geral, possuem uma menor capacitância que aqueles feitos com outros óxidos metálicos, já que a titânia possui uma alta resistividade elétrica e uma menor capacidade de difusão iônica. Portanto alguns métodos podem ser utilizados para baixar sua resistividade elétrica, como tratamentos eletroquímicos e tratamentos térmicos, ou a titânia pode ser utilizada em conjunto com materiais a base de carbono ou outros óxidos metálicos que apresentem uma maior capacitância (BARAI, RAHMAN e JOO, 2017; SALARI, ABOUTALEBI, *et al.*, 2014; TAN, GAO e WANG, 2020).

2.3 ÓXIDO DE RUTÊNIO (RuO_2)

O óxido de Rutênio (RuO_2), que é um óxido de metal nobre, apresenta alta capacitância devido a suas rápidas reações de redução e oxidação e são bastante estudados, pois a capacitância desses tipos de óxidos é, em geral, mais alta do que a capacitância de

capacitores de dupla camada feitos com materiais a base de carbono (YI, ZOU, *et al.*, 2018; BÉGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

O rutênio (Ru) é um elemento metálico duro, frágil, raro, bastante estável na natureza e que possui alta resistência à corrosão. Diferentes materiais a base de rutênio são conhecidos por sua capacitância, sendo o óxido de rutênio (RuO_2) o mais utilizado como eletrodo de supercapacitores, devido a sua alta capacitância teórica de cerca de 1300 F/g, uma ótima estabilidade térmica e química, além de possuir uma alta reversibilidade eletroquímica e um bom ciclo de vida a longo prazo (LI, ZHENG, *et al.*, 2018; YI, ZOU, *et al.*, 2018; BÉGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

O RuO_2 geralmente é preparado para o uso em eletrodos na forma de filmes ou pós, que podem ser feitos utilizando diferentes métodos como: deposição química por vapor, deposição por laser pulsado, deposição por pulverização eletrostática, processos hidrotérmicos e processos químicos. A dificuldade da utilização de eletrodos de RuO_2 em capacitores comerciais se dá devido ao alto custo do rutênio, portanto a maioria das pesquisas utilizam uma combinação de materiais a base de Ru com outros óxidos, ou com materiais a base de carbono, ou ainda com polímeros condutores (LI, ZHENG, *et al.*, 2018; YI, ZOU, *et al.*, 2018). A capacitância e eficiência de eletrodos com materiais a base de óxidos metálicos dependem de diversos fatores, sendo a área superficial uma propriedade que exerce bastante influência. De forma que a obtenção de aerogéis de óxidos metálicos, que possuem elevada área superficial, via método sol-gel é promissor (LI, ZHENG, *et al.*, 2018; SUH, PARK, *et al.*, 2003).

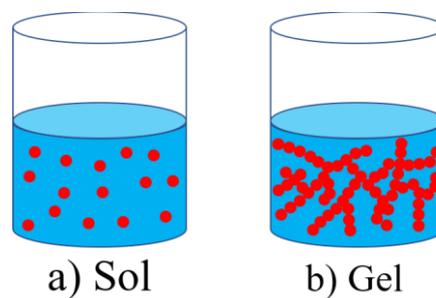
2.4 PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel, como outros processos em solução, é uma alternativa aos processos de estado sólido. Nesses processos de estado sólido materiais inorgânicos podem ser preparados através de uma mistura de pós e tratamento térmico para se obter o produto desejado. Já o processo sol-gel produz materiais cerâmicos e inorgânicos sólidos a partir de precursores homogêneos, permitindo uma mistura de reagentes a nível atômico, sendo possível obter materiais inorgânicos complexos a temperaturas mais baixas e com tempos de síntese menores, além de permitir um maior controle do tamanho e da morfologia das partículas (DANKS, HALL e SCHNEPP, 2016).

Esse processo tem como objetivo obter polímeros inorgânicos ou materiais cerâmicos a partir de uma solução que é transformada de líquida para sol, ou seja, uma suspensão

coloidal de partículas sólidas em um líquido e posteriormente para uma estrutura interconectada chamada de gel, como está ilustrado na Figura 2. O gel é, portanto, uma estrutura que contém um esqueleto sólido contínuo cercado a uma fase líquida contínua, sendo a elasticidade do gel conferida pela continuidade dessa estrutura sólida (BRINKER e SCHERER, 1990; DANKS, HALL e SCHNEPP, 2016).

Figura 2 – Desenho esquemático do processo sol-gel.



Fonte: autora.

Para que ocorra o processo sol-gel é necessário que duas diferentes reações ocorram: hidrólise e condensação dos precursores metálicos. Portanto, os precursores para a formação do coloide consistem em materiais metálicos ou semimetálicos cercados de vários ligantes. Tradicionalmente é comum a utilização de alcóxidos metálicos como precursores, pois esses reagem facilmente com a água na reação de hidrólise, na qual um hidróxido (OH^-) se liga ao átomo metálico (BRINKER e SCHERER, 1990; PIERRE e PAJONK, 2002; DANKS, HALL e SCHNEPP, 2016).

Já a condensação ocorre quando duas moléculas hidrolisadas se juntam formando uma ligação metal – oxigênio – metal ($\text{M} - \text{O} - \text{M}$) ou metal – hidróxido – metal ($\text{M} - \text{OH} - \text{M}$) e liberando uma pequena molécula, como de água ou álcool, e a reação pode continuar formando moléculas do material desejado cada vez maiores. Quando uma molécula atinge dimensões macroscópicas, de tal forma que se estende por toda a solução formando uma estrutura 3D interconectada, obtém-se o que chamamos de gel, sendo a transformação do sol para gel chamada de gelificação. Após a gelificação ainda ocorrem algumas mudanças na estrutura do gel em um processo conhecido como envelhecimento, no qual podem ocorrer

condensação, precipitação de monômeros ou oligômeros, contração da estrutura, entre outros (BRINKER e SCHERER, 1990; PIERRE e PAJONK, 2002; DANKS, HALL e SCHNEPP, 2016).

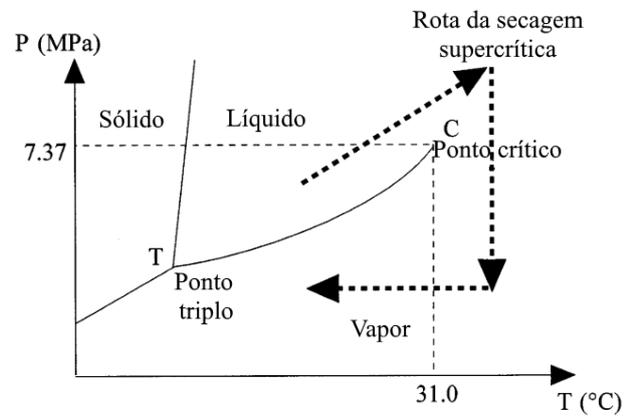
2.5 AEROGÉIS

Após obter o gel pelo processo sol-gel é necessário fazer a secagem do mesmo, ou seja, retirar a fase líquida e trocá-la por uma fase gasosa, fazendo com que o gel que está envolvido em líquido se torne um sólido seco. Há diferentes métodos de secagem, como secagem por evaporação, secagem supercrítica e *freeze-drying* que alteram a estrutura do gel de diferentes formas (BRINKER e SCHERER, 1990; DANKS, HALL e SCHNEPP, 2016).

A secagem por evaporação é bastante simples, porém o movimento do solvente na estrutura do gel forma um menisco devido a tensão de superfície do líquido, aumentando a pressão capilar nas paredes dos poros, o que causa a contração e o colapso da estrutura do gel. Esse processo leva ao que chamamos de xerogel, que possui um volume reduzido em um fator de 5 a 10 quando comparado ao gel antes da secagem. Um outro método de secagem é o chamado *freeze-drying*, nele o gel com a fase líquida é primeiro congelado para depois ser secado por sublimação, dessa forma não ocorre a formação de um menisco pelo líquido e se obtém um criogel, cuja porosidade é maior que aquela obtida em um xerogel, porém a estrutura pode sofrer alterações devido a nucleação e ao crescimento de cristais do solvente, que leva a formação de poros maiores (BRINKER e SCHERER, 1990; PIERRE e PAJONK, 2002; DANKS, HALL e SCHNEPP, 2016).

Na secagem supercrítica transforma-se o líquido em um fluido supercrítico, de modo que não haja a tensão de superfície do líquido e, conseqüentemente, não haja a formação de um menisco líquido-vapor durante a retirada do líquido da estrutura obtendo, então, um aerogel, cujo volume é semelhante ao volume original do gel. Como não há interface entre o líquido e o vapor, não há pressão capilar e a estrutura do gel é deixada praticamente intacta após a secagem. O processo dessa secagem consiste em remover o solvente presente no gel em uma câmara, onde a pressão e a temperatura fiquem acima da pressão crítica (P_c) e da temperatura crítica (T_c) do líquido impregnado nos poros do gel, como ilustrado na Figura 3 (BRINKER e SCHERER, 1990; PIERRE e PAJONK, 2002).

Figura 3 - Representação de uma rota de secagem supercrítica em um diagrama de fases.



Adaptado de (PIERRE e PAJONK, 2002).

Como alguns líquidos necessitam de altas temperaturas e pressões para atingir seu ponto crítico, faz-se uma troca do líquido presente nos poros do gel para uma substância com menor temperatura e pressão críticas, como é o caso do CO_2 , cuja $T_c = 31$ $^{\circ}\text{C}$ e $P_c = 7,4$ MPa. Sendo assim a secagem supercrítica com CO_2 tornou-se uma técnica padrão para a obtenção de aerogéis (BRINKER e SCHERER, 1990).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados como reagentes para a síntese do aerogel: cloreto de rutênio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich), cloreto de titânio em 15% HCl (TiCl_3) (Vetec), óxido de propileno (Sigma Aldrich), ácido clorídrico (HCl) (Lafan), álcool etílico absoluto (99,8%, Neon) e água destilada.

Para a síntese do aerogel de titânia foi feita uma solução etanólica de 0,75M de TiCl_3 seguindo a rota descrita em (BERNARDES *et al.*, 2020). Para a incorporação de RuO_2 através de uma nova rota de síntese, foi adicionada uma solução de 0,75 M de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em diferentes proporções e 0,1 mL de HCl para catalisar as reações de hidrólise na rota inicial do aerogel de titânia. A solução final foi mantida em agitação e então foram adicionados 4 mL de óxido de propileno, em seguida a solução foi vertida em um molde de policloreto de vinila (PVC) e a gelificação foi instantânea. Obtendo-se, portanto, aerogéis de titânia e aerogéis de titânia contendo 10 e 15% de RuO_2 , que foram retirados do molde e colocados em um banho de álcool etílico para envelhecimento.

Após um período mínimo de 7 dias de envelhecimento fez-se uma secagem supercrítica de CO_2 , no equipamento *Tousimis Autosamdri 931*, para a retirada completa de solvente do gel sem que ocorresse o colapso da sua estrutura, obtendo assim um aerogel de $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$.

Após a secagem os aerogéis foram separados em duas categorias: amostras que não passaram por tratamento térmico sendo mantidas a temperatura ambiente (25 °C) e amostras submetidas a tratamento térmico a 450° C por 1 hora, a fim de estudar a estrutura amorfa e cristalina dos géis. Após essa etapa as amostras foram maceradas manualmente, obtendo-se um pó dos aerogéis que foi utilizado para as caracterizações das amostras e para a montagem dos dispositivos utilizados nas medidas elétricas de voltametria cíclica e carga/descarga, já que o pó dos aerogéis mantém a estrutura de alta área superficial dos aerogéis mesmo após a maceração.

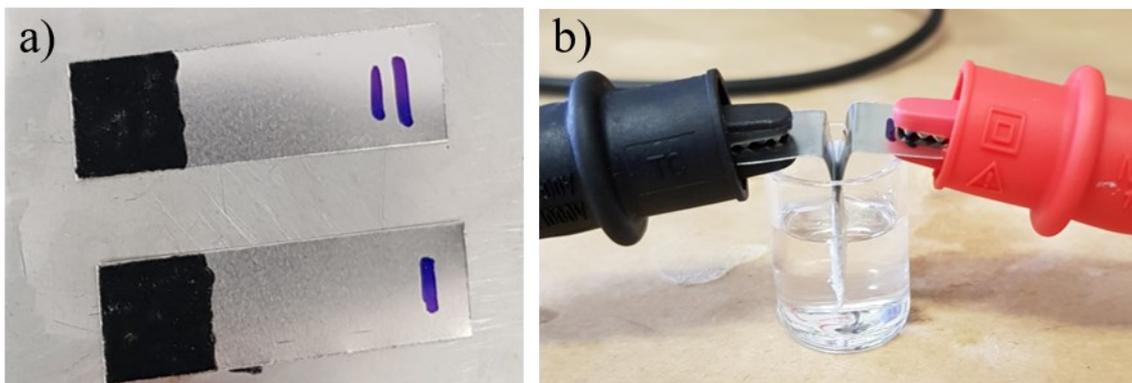
Para a fabricação dos eletrodos foi utilizado o pó dos aerogéis, fluoreto de polivinilideno (PVDF) (pó) como ligante, Timicalsuper C65 *conductive carbon Black* utilizado como aditivo e N-Metil-Pirrolidona (anidro – 99,5% - Sigma-Aldrich) como solvente. Para a agitação da solução foi utilizado um ultrassom (Ultra Cleaner 750 Unique) e um agitador tipo vórtex (Basic K45-2820 Kasvi).

Os eletrodos foram feitos utilizando uma proporção de 80% de aerogel, 10% de PVDF e 10% de aditivo. Para cada 50 mg de material total utiliza-se 150 μL de solvente.

Sendo assim, dissolve-se o PVDF no solvente deixando a solução em um ultrassom por 20 minutos, podendo utilizar também um agitador tipo vórtex. Após a dissolução do PVDF adiciona-se o aerogel e o aditivo, mantendo a mistura no ultrassom. Se necessário adiciona-se uma maior quantidade de solvente até que uma mistura homogênea seja obtida. Após 10 minutos no ultrassom a mistura final foi agitada no vórtex por cerca de 2 minutos, obtendo uma consistência de lodo.

Com uma espátula a mistura é depositada em placas de aço inox, que serão os coletores de corrente, e então colocadas em um forno (Model 10 LabOven – QuincyLab) a cerca de 115 °C durante 8h para secagem. Os eletrodos secos podem ser observados na Figura 4a e foram imersos durante 20 minutos em H₂SO₄ 1M, utilizado como eletrólito. Passado esse tempo uma folha do separador (NKK - TF4035) foi colocada entre os eletrodos, o dispositivo foi fechado e imerso no eletrólito para a realização de medidas de voltametria cíclica e carga e descarga, como mostra a Figura 4b.

Figura 4 - a) Eletrodo depositado em placas de aço inox e b) dispositivo montado submerso em H₂SO₄ 1M para análises elétricas.



Fonte: autora.

3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (JEM-1011) foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC para análise da nanoestrutura dos aerogéis e cálculo do tamanho de partícula das amostras a partir das imagens obtidas a 100 kV. Para essa análise os aerogéis foram macerados manualmente e o pó obtido foi colocado

em grids de 200 *mesh* de cobre com filme de carbono e o tamanho médio de partícula foi calculado através do software imagej.

3.2 ÁREA SUPERFICIAL (BET)

A técnica de adsorção de nitrogênio foi utilizada para a obtenção da área superficial das amostras através da técnica de BET (Brunauer, Emmett e Taller) com um degas de 100 °C/1h em amostras do pó obtido através da maceração manual dos aerogéis. A análise foi feita utilizando o equipamento Quantachrome NOVA 1200e localizado no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Com a finalidade de observar as diferentes fases cristalinas formadas a cada tratamento térmico, a análise de DRX foi realizada no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) (MiniFlex 600 DRX Rigaku) em amostras do pó obtido através da maceração manual dos aerogéis. Os picos foram identificados utilizando os cartões de identificação da base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A análise de voltametria cíclica foi realizada no LAMATE em uma SMU Agilent B2912A em quatro diferentes taxas de varredura: 5, 10, 50 e 100 mV/sem um intervalo de -1 V a 1 V com o intuito de estudar o comportamento eletroquímico e a reversibilidade dos dispositivos.

A partir da voltametria cíclica é possível obter a capacitância (F) dos dispositivos através da Equação 1 (KHOMENKO, FRACKOWIAK e BÉGUIN, 2005):

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{\int_0^t i(t) dt}{V_2 - V_1} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(V) dV}{v(V_2 - V_1)} \quad (1)$$

Sendo nesta equação:

V_2 = Valor máximo de tensão (mV)

V_1 = Valor mínimo de tensão (mV)

v = Taxa de varredura (mV/s)

i = corrente (A)

A capacitância específica (F/g) é obtida através da razão entre a capacitância e a soma da massa dos eletrodos.

3.5 CARGA/DESCARGA

A análise de carga/descarga também foi realizada no LAMATE, utilizando a SMU Agilent B2912A em duas diferentes densidades de corrente: 0,1 A/g e 0,5 A/g.

Pelas curvas obtidas de carga/descarga é possível calcular a resistência série (R_{ES}, Ω), a densidade de energia ($E_D, Wh/Kg$) e a densidade de potência ($P, W/Kg$) dos dispositivos através das equações 2, 3 e 4 abaixo (ZHANG e PAN, 2015).

$$R_{ES} = \frac{\Delta V}{2I} \quad (2)$$

Sendo nesta equação:

ΔV = Queda de tensão no início da descarga (V)

I = Corrente durante a descarga (A)

R_{ES} = Resistência série (Ω)

$$E_D = \int_0^Q V_0 dq = \int_0^{t_Q} VI dt = \frac{\int_0^{t_Q} VI dt}{3600\Pi} \quad (3)$$

Sendo nesta equação:

V = Tensão (V)

I = Corrente (A)

Π = Massa dos eletrodos (Kg)

E_D = Densidade de energia (Wh/Kg)

$$P = \frac{V^2}{4R_{ES}\Pi} \quad (4)$$

Sendo nesta equação:

V = Tensão (V)

Π = Massa dos eletrodos (Kg)

R_{ES} = Resistência série (Ω)

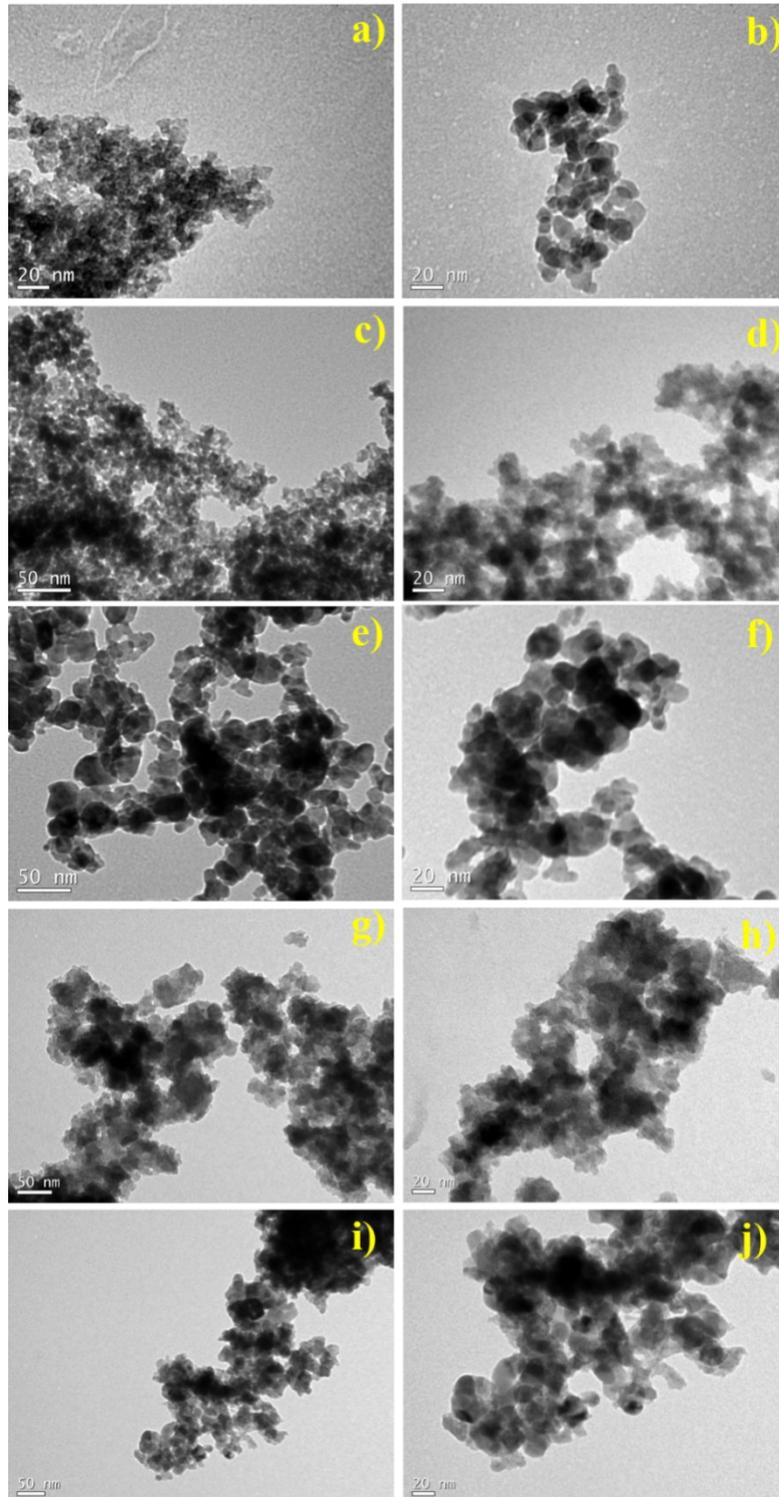
P = Densidade de potência (W/Kg)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A nanoestrutura das seis diferentes amostras, TiO_2 25 °C, TiO_2 450 °C, TiO_2 -10% RuO_2 25°C, TiO_2 -10% RuO_2 450 °C, TiO_2 -15% RuO_2 25 °C e TiO_2 -15% RuO_2 450 °C, em imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão estão apresentadas na Figura 5. É possível observar que todas as amostras possuem a nanoestrutura característica dos aerogéis, ou seja, uma estrutura mesoporosa com nanopartículas aproximadamente esféricas, formando uma rede sólida interconectada.

Figura 5—Micrografias de TEM, mostrando a nanoestrutura dos aerogéis das amostras: a) TiO_2 25 °C, b) TiO_2 450 °C, c) e d) TiO_2 -10% RuO_2 25 °C, e) e f) TiO_2 -10% RuO_2 450 °C, g) e h) TiO_2 -15% RuO_2 25 °C e i) e j) a TiO_2 -15% RuO_2 450 °C.



Apesar das amostras manterem sua nanoestrutura após o tratamento térmico, o tamanho de partícula médio aumenta quando comparado às amostras não submetidas a

tratamento térmico após a secagem supercrítica. Sendo o tamanho médio de partícula igual a 4,5 nm para a amostra TiO₂ 25 °C, 9,0 nm para a amostra TiO₂ 450 °C, 8,7 nm para a amostra TiO₂-10%RuO₂ 25 °C, 15,8nm para a mostra TiO₂-10%RuO₂ 450 °C, 7,5nm para a amostra TiO₂-15%RuO₂ 25 °C e 11,8 nm para a amostra TiO₂-15%RuO₂ 450 °C. Através desses valores podemos observar que há um aumento no tamanho de partícula quando o RuO₂ é adicionado ao aerogel, porém o fator principal para o aumento do tamanho de partícula é o tratamento térmico e não a quantidade de RuO₂ incorporada nos aerogéis, já que esse tamanho se mantém bastante próximo entre os aerogéis de 10 e 15% a 25 °C.

4.2 ÁREA SUPERFICIAL (BET)

A Tabela 1 apresenta os resultados de tamanho de partícula, obtidos a partir da microscopia eletrônica de transmissão e os valores da área superficial obtidos pela análise BET. Como é possível observar, as amostras possuem alta área superficial, o que mostra que a secagem supercrítica manteve a estrutura dos géis.

Tabela 1- Valores de tamanho médio de partícula e de área superficial dos aerogéis.

Aerogel	Tamanho médio de partícula (nm)	Área superficial (m²/g)
TiO ₂ 25 °C	4,5 ± 1,2	501
TiO ₂ 450 °C	9,0 ± 1,3	115
TiO ₂ -10%RuO ₂ 25 °C	8,7 ± 1,1	316
TiO ₂ -10%RuO ₂ 450 °C	15,8 ± 5,3	55
TiO ₂ -15%RuO ₂ 25 °C	7,5 ± 2,8	314
TiO ₂ -15%RuO ₂ 450 °C	11,8 ± 3,0	50

As maiores áreas superficiais e, conseqüentemente, os menores tamanhos de partícula foram obtidos nas amostras a 25 °C, sendo que a amostra de TiO₂ possui a maior área superficial dentre todas as amostras. Observa-se que a presença do RuO₂ diminui a área superficial independente da sua quantidade, já que as amostras contendo 10% e 15% de RuO₂ possuem valores bastante semelhantes de 316 m²/g e 314 m²/g, respectivamente.

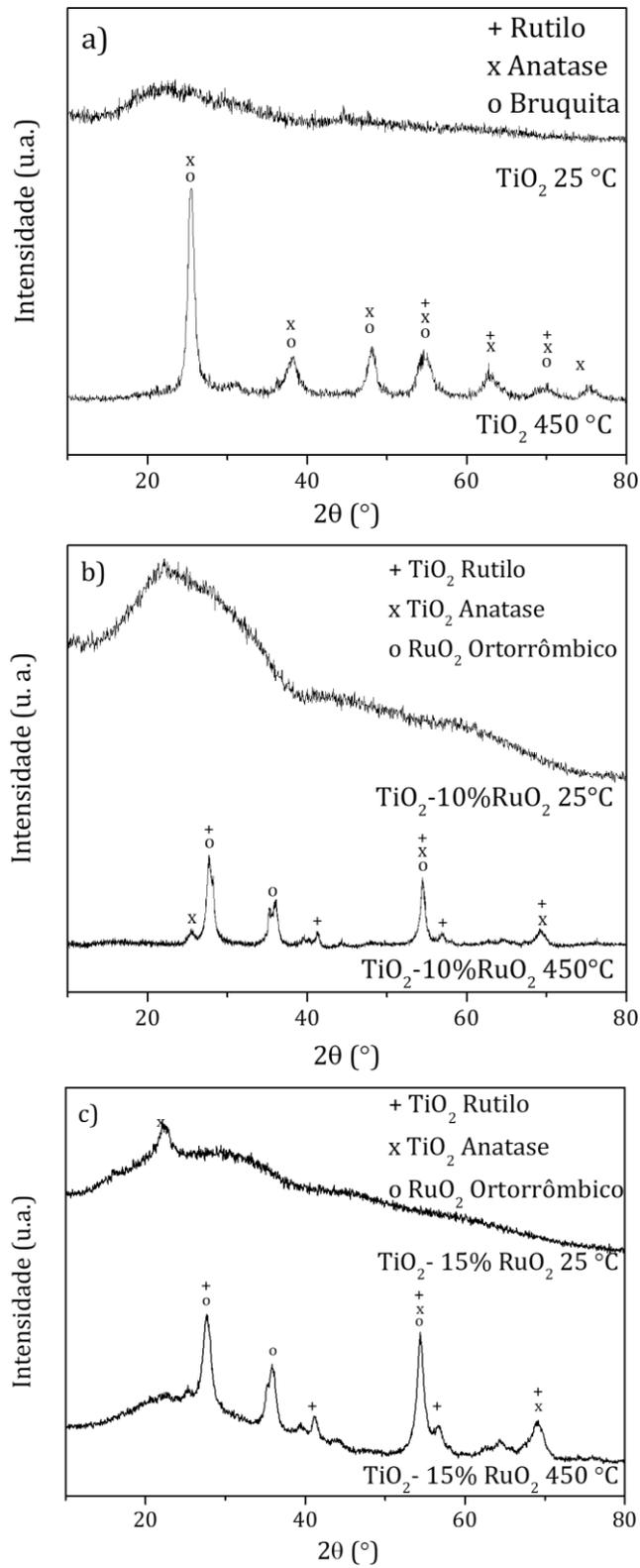
O tamanho de partícula segue o mesmo comportamento e aumenta com a presença do RuO₂, mas independe da sua quantidade, tanto que a amostra contendo 15% apresentou um tamanho médio de partícula menor que a amostra contendo 10%. Outro fator bastante

importante é o tratamento térmico e, como o esperado, a área superficial diminui e o tamanho médio de partícula aumenta quando a amostra é submetida ao tratamento térmico.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A estrutura dos aerogéis foi identificada através da difração de raios X como mostra a Figura 6. Nas amostras de TiO_2 , Fig. 6a, obteve-se um espectro amorfo a 25 °C e um espectro contendo as três fases cristalinas da titânia: rutilo, anatase e broquita na amostra tratada termicamente a 450 °C.

Figura 6 - Difração de Raio X das amostras a) TiO_2 , b) TiO_2 -10% RuO_2 e c) TiO_2 -15% RuO_2 .



Nas amostras contendo RuO_2 , Fig. 6b e c, é possível observar um espectro amorfo a $25\text{ }^\circ\text{C}$ com um pico da fase anatase da titânia na amostra contendo 15% RuO_2 . Já nas amostras tratadas termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ os espectros apresentam fases cristalinas tanto da titânia como do RuO_2 . A fase ortorrômbica do RuO_2 , é uma distorção da estrutura tetragonal do rutilo e se forma quando há pressão na estrutura, podendo ter sido ocasionada pela presença do TiO_2 (TSE, KLUG, *et al.*, 2000; JIRKOVSKÝ, MAKAROVA e KRTIL, 2005; BENYAHIA, NABI, *et al.*, 2003).

4.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Foi realizada a análise de voltametria cíclica nos dispositivos de todas as amostras em quatro diferentes taxas de varredura: 5, 10, 50 e 100 mV/s, que estão representados nas Figura 7, 8 e 9, juntamente com um comparativo das amostras sem e com tratamento térmico para cada dispositivo na mesma taxa de varredura de 5 mV/s.

É possível observar nas Figuras 8 e 9 que as curvas mantêm o formato e simetria nos gráficos de voltametria, independente da concentração de RuO_2 nas amostras. Observa-se também que as amostras que contém RuO_2 e não passaram por tratamento térmico ($25\text{ }^\circ\text{C}$), Fig. 8 e 9 a), apresentam dois picos, aproximadamente em 0,3 V e -0,3 V, possivelmente de oxidação e redução do RuO_2 , que ficam ainda mais evidentes quando comparados com as amostras submetidas a tratamento térmico na mesma taxa de 5 mV/s (Fig. 8 e 9c) e que não estão presentes em nenhuma das voltametrias da amostra de TiO_2 , Figura 7.

Figura 7 - Voltametria cíclica dos dispositivos das amostras de TiO₂ sem e com tratamento térmico: a) 25 °C b) 450 °C em diferentes taxas de varredura (5, 10, 50 e 100 mV/s) e c) as duas diferentes temperaturas na taxa de 5 mV/s.

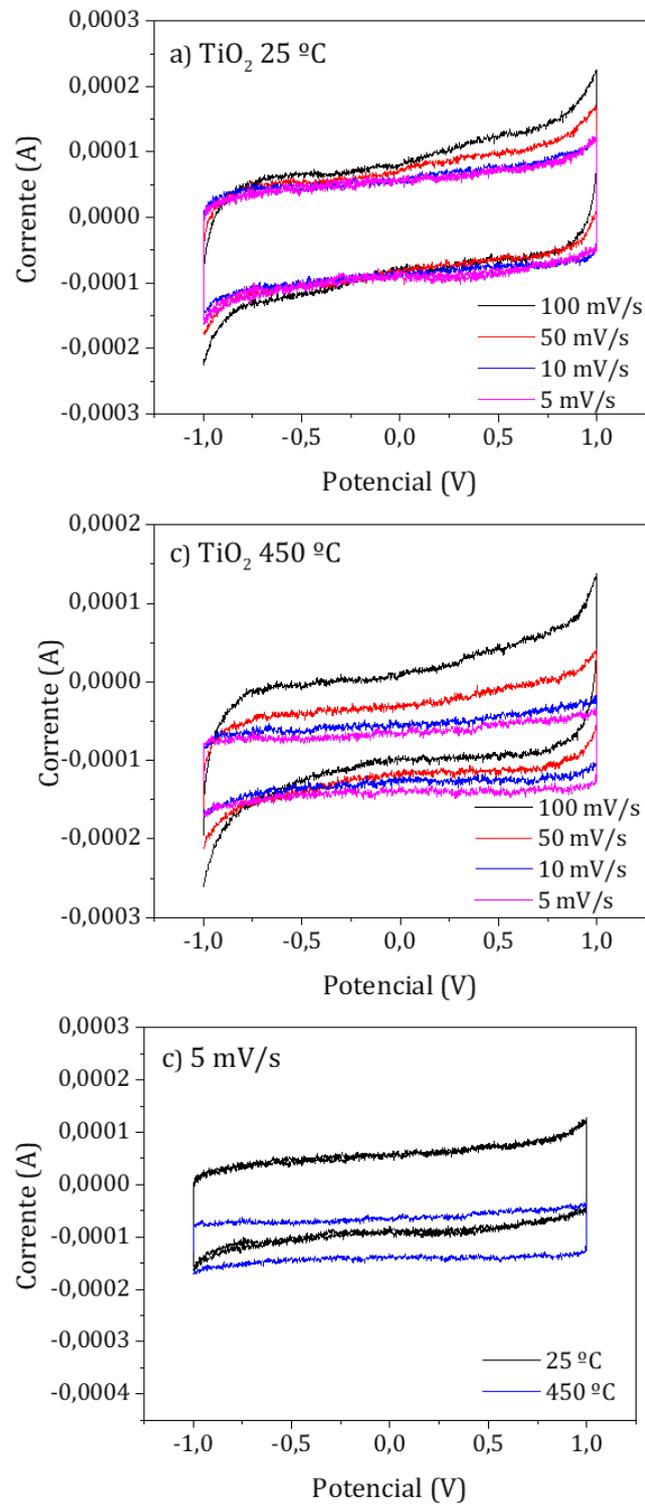


Figura 8 - Voltametria cíclica dos dispositivos das amostras de $\text{TiO}_2\text{-10\%RuO}_2$ sem e com tratamento térmico: a) 25 °C b) 450 °C em diferentes taxas de varredura (5, 10, 50 e 100 mV/s) e c) as duas diferentes temperaturas na taxa de 5 mV/s.

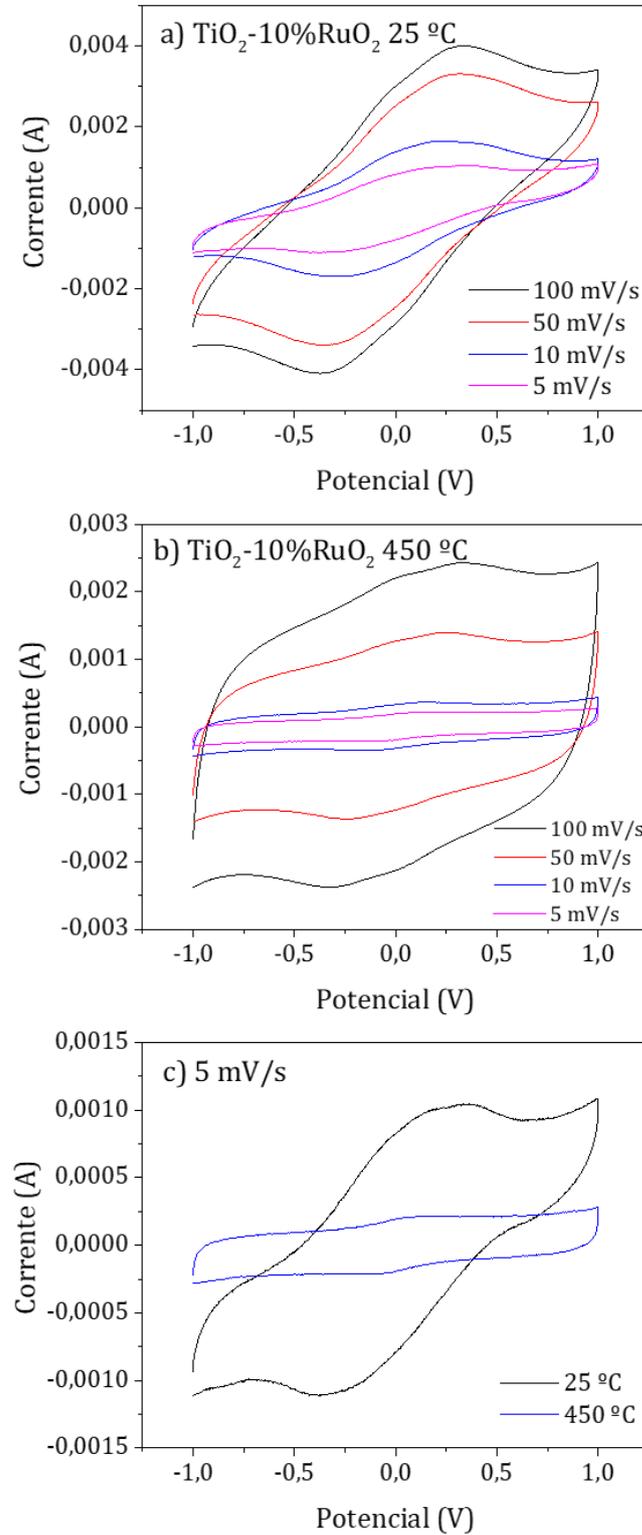
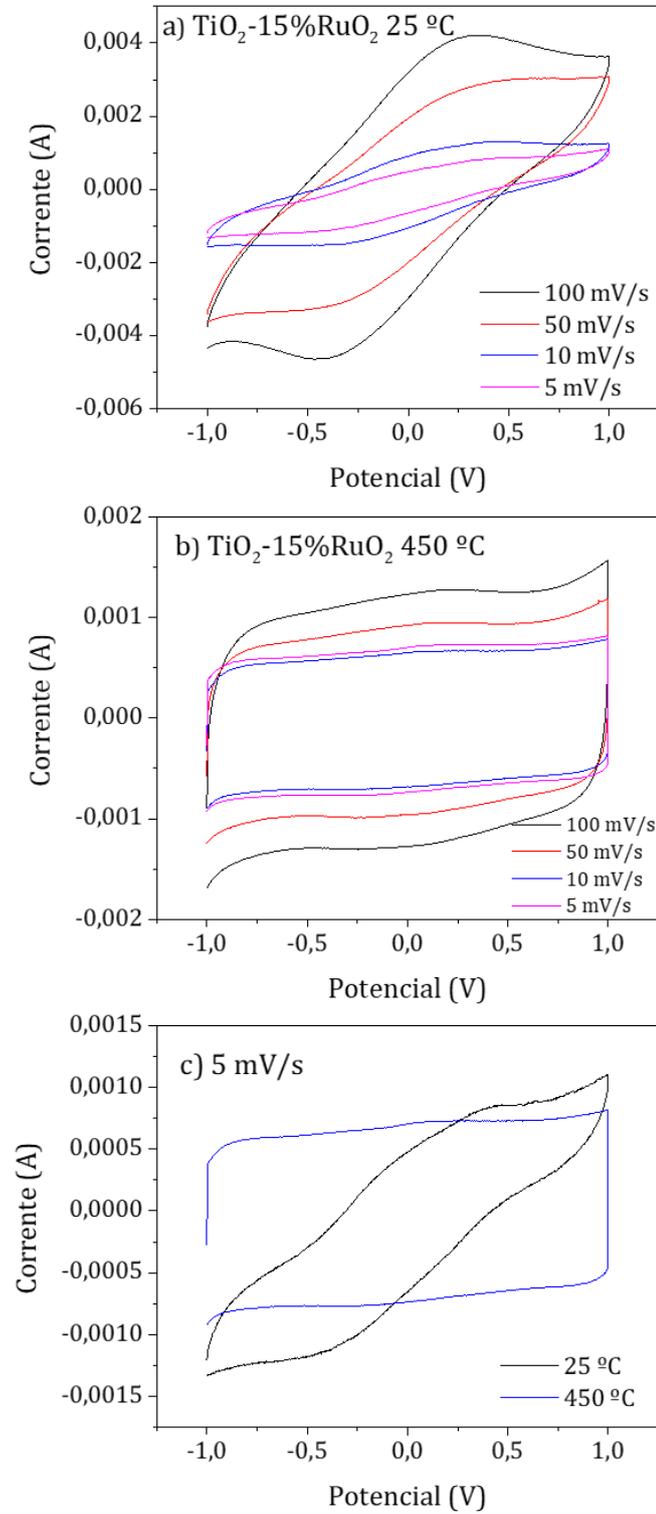


Figura 9 - Voltametria cíclica dos dispositivos das amostras de $\text{TiO}_2\text{-15\%RuO}_2$ sem e com tratamento térmico: a) 25 °C b) 450 °C em diferentes taxas de varredura (5, 10, 50 e 100 mV/s) e c) as duas diferentes temperaturas na taxa de 5 mV/s.



A capacitância específica foi calculada para todas as amostras, a partir dos resultados da voltametria. Como o esperado, essa propriedade aumenta quanto menor é a taxa de varredura, já que há mais tempo para que as reações de redução e oxidação responsáveis pela capacitância ocorram. A Tabela 2 apresenta as capacitâncias específicas calculadas com uma taxa de varredura de 5 mV/s.

Tabela 2 - Capacitância específica (F/g) dos dispositivos calculada com uma taxa de varredura de 5 mV/s.

Amostra	Capacitância (F/g)
TiO ₂ 25 °C	3,82
TiO ₂ 450 °C	1,34
TiO ₂ -10%RuO ₂ 25 °C	25,55
TiO ₂ -10%RuO ₂ 450 °C	5,21
TiO ₂ -15%RuO ₂ 25 °C	15,15
TiO ₂ -15%RuO ₂ 450 °C	16,78

Os dispositivos de TiO₂ apresentaram as menores capacitâncias específicas, enquanto a maior capacitância específica foi obtida com o dispositivo de TiO₂-10%RuO₂ 25 °C, que apresenta um espectro amorfo (Figura 6b) e uma alta área superficial (316 m²/g, Tabela 1). Esse dispositivo foi seguido pelos dispositivos feitos com as amostras TiO₂-15%RuO₂ 450 °C e TiO₂-15%RuO₂ 25 °C, onde a quantidade mais alta de RuO₂ pode ter tido uma maior influência nessa propriedade do que a área superficial.

Esses resultados indicam que acrescentar RuO₂ aumenta a capacidade específica dos dispositivos quando comparados a aqueles feitos somente com TiO₂. Sendo 10% de RuO₂ a 25 °C a melhor opção dentre as testadas, pois obtém o maior valor de capacitância específica sem a necessidade de tratamento térmico, o que implica em uma etapa a menos no processamento do material.

4.5 CARGA/DESCARGA

Foi feita análise de carga/descarga numa densidade de corrente de 0,1 A/g nos dispositivos de TiO₂ e numa densidade de corrente de 0,5 A/g nos dispositivos de TiO₂-10%RuO₂ e TiO₂-15%RuO₂, como mostram as Figuras 10, 11 e 12. Observa-se que as curvas possuem um padrão linear esperado para um dispositivo supercapacitor.

Figura 10 - Curva de carga/descarga do dispositivo de TiO_2 sem e com tratamento térmico, sendo a) 25°C e b) 450°C na densidade de corrente de $0,1\text{ A/g}$.

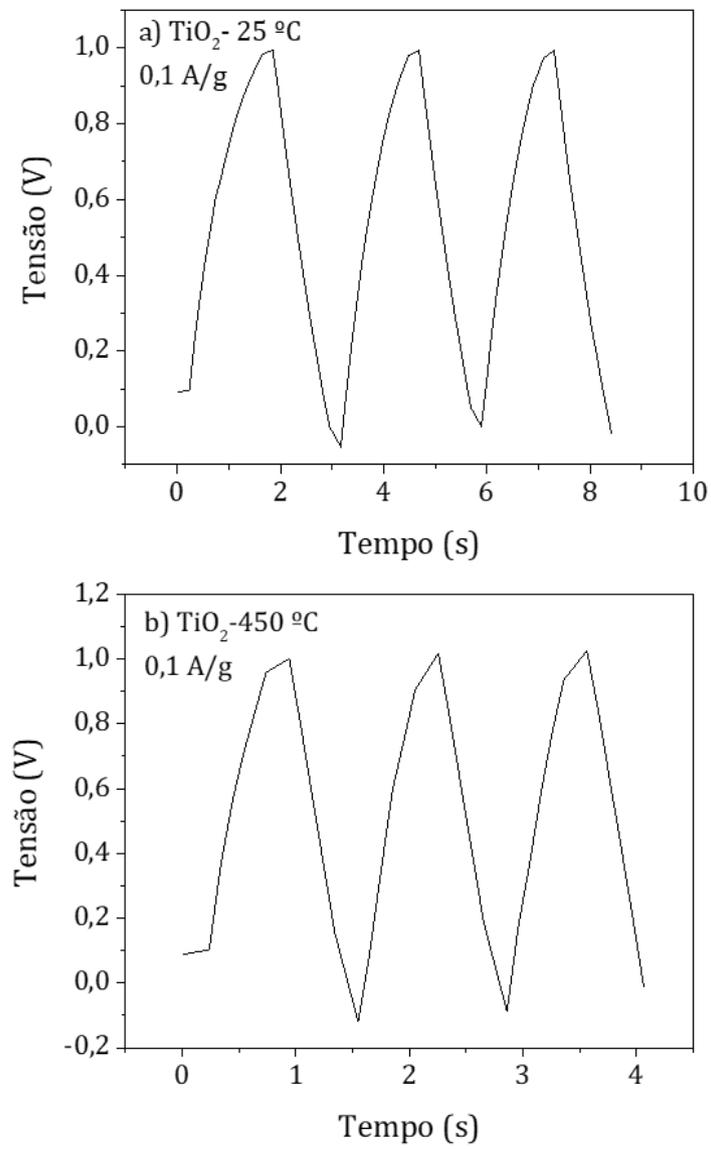


Figura 11 - Curva de carga/descarga do dispositivo de TiO_2 -10% RuO_2 sem e com tratamento térmico, sendo a) 25 °C e b) 450 °C na densidade de corrente de 0,5 A/g.

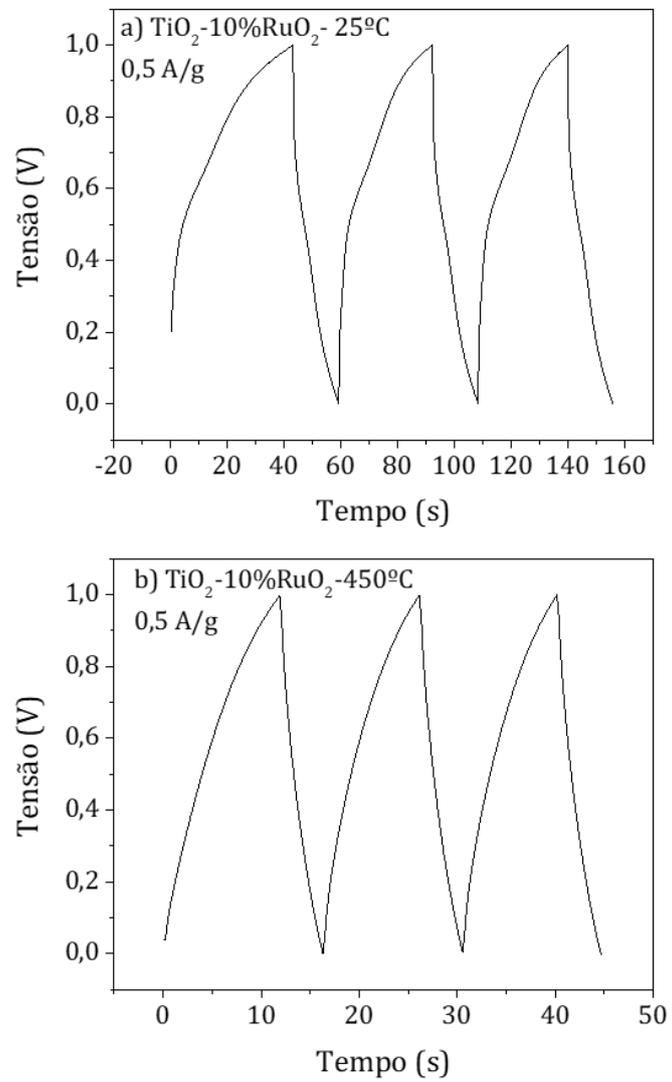
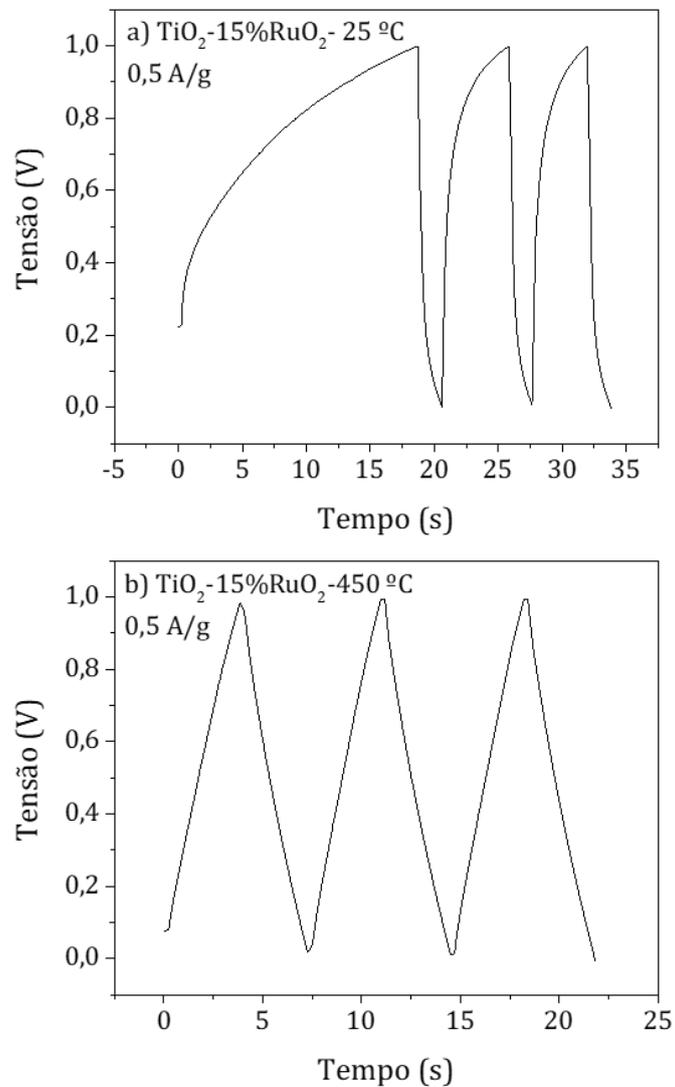


Figura 12 - Curva de carga/descarga do dispositivo de $\text{TiO}_2\text{-15\%RuO}_2$ sem e com tratamento térmico, sendo a) $25\text{ }^\circ\text{C}$ e b) $450\text{ }^\circ\text{C}$ na densidade de corrente de $0,5\text{ A/g}$.



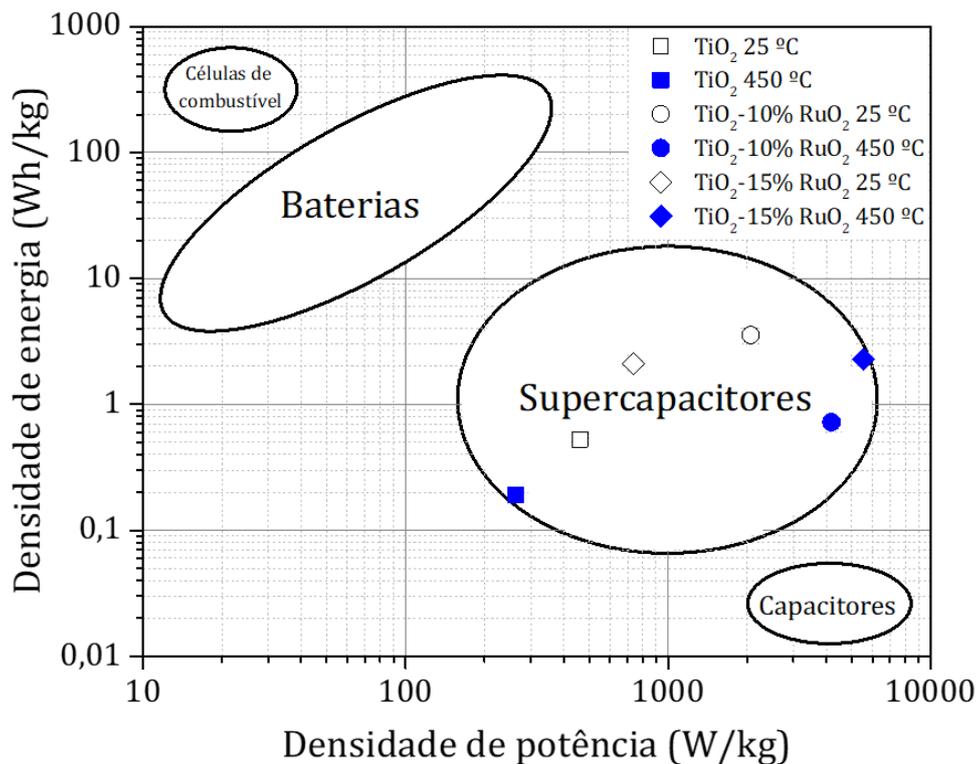
Através dessas curvas de carga/descarga foi calculado a resistência série (R_{ES}), densidade de energia (E_D) e densidade de potência (P_D) dos dispositivos, apresentada na Tabela 3. Esses valores indicam que os eletrodos compostos somente de TiO_2 possuem uma maior resistência intrínseca quando comparados aos dispositivos contendo RuO_2 .

Tabela 3 - Valores de resistência série, densidade de energia e densidade de potência dos dispositivos.

Dispositivo	R_{ES} (Ω)	E_D (Wh/kg)	P_D (W/kg)
TiO ₂ 25 °C	133,79	0,53	461,19
TiO ₂ 450 °C	163,41	0,19	262,47
TiO ₂ -10%RuO ₂ 25 °C	30,28	3,55	2063,47
TiO ₂ -10%RuO ₂ 450°C	9,90	0,72	4190,23
TiO ₂ -15%RuO ₂ 25 °C	67,80	2,10	736,11
TiO ₂ -15%RuO ₂ 450°C	5,52	2,29	5550,18

Os valores de densidade de energia e densidade de potência foram utilizados para o gráfico de Ragone, apresentado na Figura 13, e estão na região esperada para supercapacitores (ZHANG e PAN, 2015).

Figura 13 - Gráfico de Ragone, o qual relaciona a densidade de energia com a densidade de potência.



5 CONCLUSÃO

Aerogéis de TiO_2 foram incorporados com RuO_2 em diferentes concentrações utilizando uma nova rota de síntese, baseada em solução ácida de RuCl_3 , tratados termicamente, caracterizados e utilizados como base para eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia (supercapacitores)

Através de análise de DRX foi possível confirmar os espectros amorfos nas amostras a 25 °C e a presença de fases cristalinas tanto do TiO_2 como do RuO_2 nas amostras que passaram por tratamento térmico. Já a nanoestrutura interconectada dos aerogéis foi observada através das imagens obtidas por TEM, pela qual também foram medidos os tamanhos médios de partículas dos aerogéis que aumentaram com a presença do RuO_2 e com o tratamento térmico. Consequentemente a área superficial calculada pelo método BET também diminuiu com a presença do RuO_2 e com aumento do tamanho de partícula.

O óxido de rutênio incorporado nos aerogéis de TiO_2 promoveu um aumento da capacitância específica dos dispositivos, em relação aos dispositivos contendo eletrodos compostos somente de TiO_2 . Já a resistência interna foi menor naqueles dispositivos contendo RuO_2 e os valores de densidade de energia e densidade de potência confirmam os dispositivos como supercapacitores. A maior capacitância específica obtida foi de 25,55 F/g com o dispositivo de TiO_2 -10% RuO_2 25 °C, seguido pelo dispositivo de TiO_2 -15% RuO_2 450 °C que apresentou uma capacitância muito próxima do dispositivo de TiO_2 -15% RuO_2 25°C.

REFERÊNCIAS

ABOULOARD, A. et al. Dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis and hydrothermal sol-gel methods: a comparative study on photovoltaic performances. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, n. 2, 2020. 1569-1577.

ALOTHMAN, Z. A. et al. Cobalt doping of titanium oxide nanoparticles for atenolol photodegradation in water. **Environmental Science and Pollution Research**, 28, 2021. 7423-7430.

BARAI, H. R.; RAHMAN, M. M.; JOO, S. W. Template-free synthesis of two-dimensional titania/titanate nanosheets as electrodes for high-performance supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, 372, 2017. 227-234.

BASAVARAJAPPA, P. S. et al. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, n. 13, 2020. 7764-7778.

BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. (Eds.). **Supercapacitors Materials, Systems, and Applications**. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2013. ISBN 978-3-527-32883-3.

BENYAHIA, K. et al. Ab initio study of the structural and electronic properties of the complex structures of RuO₂. **Physica B: Condensed Matter**, 339, n. 1, 2003. 1-10.

BERNARDES, J. C. et al. Novel modified nonalkoxide sol-gel synthesis of multiphase high surface area TiO₂ aerogels for photocatalysis. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 94, 2020. 425-434.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. [S.l.]: Academic Press, INC, 1990. ISBN 978-0-12-134970-5.

CAI, B.; EYCHMÜLLER, A. Promoting Electrocatalysis upon Aerogels. **Advanced Materials**, 31, n. 31, 2019. 1804881.

CATAURO, M. et al. Influence of the Heat Treatment on the Particles Size and on the Crystalline Phase of TiO₂ Synthesized by the Sol-Gel Method. **Materials**, 11, 2018. 2364.

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

DU, A. et al. A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel. **Materials**, 6, 2013. 941-968.

GHOSH, S.; DAS, A. P. Modified titanium oxide (TiO₂) nanocomposites and its array of applications: a review. **Toxicological & Environmental Chemistry**, 97, n. 5, 2015. 491-514.

GONZÁLEZ, A. et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 58, 2016. 1189-1206.

HAYWARD, M. Soft Chemistry Synthesis of Oxides. In: _____ **Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications**. [S.l.]: Elsevier Ltd., v. 2, 2013. Cap. 2.15, p. 417 - 453. ISBN 9780080965291.

HU, Y.-S. et al. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂. **Advanced Materials**, 18, n. 11, 2006. 1421-142.

JIRKOVSKÝ, J.; MAKAROVA, M.; KRTIL, P. The Effect of Coherent Domain Size on the Insertion Activity of Nanocrystalline RuO₂. **Journal of The Electrochemical Society**, 152, n. 8, 2005. A1613.

KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. **Electrochimica Acta**, 50, n. 12, 2005. 2499-2506.

LI, H. et al. Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, 2, n. 1, 2014. 229-236.

LI, Q. et al. Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, 333, 2018. 505-518.

LIU, Z. et al. Nanofibrous Kevlar Aerogel Threads for Thermal Insulation in Harsh Environments. **ACS Nano**, 13, n. 5, 2019. 5703-5711.

LONG, J. W. et al. Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO₂ Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials. **Langmuir**, 15, n. 3, 1999. 780-785.

NESAKUMAR JEBAKUMAR IMMANUEL EDISON, T.; ATCHUDAN, R.; LEE, Y. R. Facile synthesis of carbon encapsulated RuO₂ nanorods for supercapacitor and electrocatalytic hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44, 2019. 2323-2329. Disponivel em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918303963>>.

NOLAN, N. T. et al. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol–gel TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, 211-212, 2012. 88-94.

PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. **Chemical Reviews**, 102, 2002. 4243-4266.

PURKAYASTHA, M. D. et al. The carrier transport properties and photodegradation ability of low temperature synthesized phase pure rutile titanium oxide nanostructured materials. **Materials Chemistry and Physics**, 226, 2019. 362-370.

QIU, J. et al. Hydrogenation Synthesis of Blue TiO₂ for High-Performance Lithium-Ion Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, 118, n. 17, 2014. 8824-8830.

RAHIMI, N.; PAX, R. A.; GRAY, E. M. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. **Progress in Solid State Chemistry**, 44, n. 3, 2016. 86-105.

RAMASUBBU, V. et al. Three-dimensional hierarchical nanostructured porous TiO₂ aerogel/Cobalt based metal-organic framework (MOF) composite as an electrode material for supercapattery. **Journal of Energy Storage**, 32, 2020. 101750.

SALARI, M. et al. Enhancement of the electrochemical capacitance of TiO₂ nanotube arrays through controlled phase transformation of anatase to rutile. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 14, 2012. 4770-4779.

SALARI, M. et al. Surface engineering of self-assembled TiO₂ nanotube arrays: A practical route towards energy storage applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 586, 2014. 197-201.

SHARMA, R. et al. Sol-gel–mediated synthesis of TiO₂ nanocrystals: Structural, optical, and electrochemical properties. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 17, n. 3, 2020. 1400-1409.

SUH, D. J. et al. Synthesis of high-surface-area ruthenium oxide aerogels by non-alkoxide sol–gel route. **Journal of Power Sources**, 117, 2003. 1-6.

SWIDER, K. E. et al. Synthesis of Ruthenium Dioxide-Titanium Dioxide Aerogels: Redistribution of Electrical Properties on the Nanoscale. **Chemistry of Materials**, 9, n. 5, 1997. 1248-1255. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1021/cm960622c>>.

TAN, W.; GAO, T.; WANG, Y. Influence of Surface Potential on the Capacitive Performance of the TiO₂ Thin-Film Electrode with Different Crystalline Forms. **Langmuir**, 36, n. 14, 2020. 3836-3842.

TANG, Z. et al. Synthesis of nanosized rutile TiO₂ powder at low temperature. **Materials Chemistry and Physics**, 77, n. 2, 2003. 314-317.

TSE, J. S. et al. Elastic properties of potential superhard phases of RuO₂. **Physical Review B**, 61, n. 15, 2000. 10029--10034.

UDDIN, M. T. et al. Preparation of RuO₂/TiO₂ Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations. **The Journal of Physical Chemistry C**, 117, n. 42, 2013. 22098-22110. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1021/jp407539c>>.

WANG, Y. et al. Low Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of Rutile TiO₂ Nanorod Superstructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, 111, n. 6, 2007. 2709-2714.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, 104, n. 10, 2004. 4245-4270.

WU, W.-Q. et al. Three-dimensional titanium oxide nanoarrays for perovskite photovoltaics: surface engineering for cascade charge extraction and beneficial surface passivation. **Sustainable Energy Fuels**, 1, 2017. 1960-1967.

YI, C.-Q. et al. Recent advances in pseudocapacitor electrode materials: Transition metal oxides and nitrides. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 28, n. 10, 2018. 1980-2001.

YONG-GANG, W.; XIAO-GANG, Z. Preparation and electrochemical capacitance of RuO₂/TiO₂ nanotubes composites. **Electrochimica Acta**, 49, n. 12, 2004. 1957-1962. Disponivel em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468603010430>>.

ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors Performance Evaluation. **Advanced Energy Materials**, 5, n. 6, 2015. 1401401.

ZHANG, Y. et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, n. 11, 2009. 4889-4899.

ZHENG, J. P.; CYGAN, P. J.; JOW, T. R. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, 142, n. 8, 1995. 2699-2703.