



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELETRÔNICA

Propriedades eletroquímicas de
nanocompósitos de aerogéis de titânia
incorporados com óxidos de metais de
transição

Tatianne Ramos Dal Ross

Florianópolis, 2022

Tatianne Ramos Dal Ross

Propriedades eletroquímicas de nanocompósitos de aerogéis de titânia incorporados com óxidos de metais de transição

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Curso de Graduação em Engenharia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Eletrônica.
Orientador: Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.
Co-Orientadora: Msc. Joseane Caroline Bernardes

Florianópolis

2022

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

Ramos Dal Ross, Tatianne

Propriedades eletroquímicas de nanocompósitos de aerogéis de titânia incorporados com óxidos de metais de transição / Tatianne Ramos Dal Ross ; orientador, Carlos Renato Rambo, coorientador, Joseane Caroline Bernardes, 2022.
56 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em , Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. . 2. Propriedades eletroquímicas. 3. Aerogéis. 4. Titânia. 5. Óxidos de metais de transição. I. Renato Rambo, Carlos. II. Caroline Bernardes, Joseane. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em . IV. Título.

Tatianne Ramos Dal Ross

Propriedades eletroquímicas de nanocompósitos de aerogéis de titânia incorporados com óxidos de metais de transição

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Engenheira Eletrônica ” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia Eletrônica.

Florianópolis, 21 de dezembro de 2022

Prof. Fernando Rangel de Sousa, Dr.
Coordenador do Programa de Graduação
em Engenharia Eletrônica

Banca Examinadora:

Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Daniela Ota Hisayasu Suzuki, Dra.
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina

**Fernando Pedro Henriques de
Miranda, Msc.**
Avaliador
Instituto Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus Avós,
amigos e familiares

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre me guiando e abençoando. Agradeço a minha vó Vilma e ao meu avô Joaquim, em especial a minha tia Mariluce e aos outros tios e tias por terem me encorajado e me apoiado em direção à capacitação acadêmica e profissional, mesmo que longe de casa, sempre me fornecerem oportunidades e participaram ativamente de toda a minha formação pessoal, me apoiaram nos momentos difíceis e celebraram ao meu lado os momentos de conquista e felicidade.

Sou eternamente grata também aos colegas de curso que tive ao longo dessa trajetória, pelo companheirismo, cumplicidade, conselhos nos momentos de dificuldade, incentivo nas decisões tomadas que foram essenciais para a conclusão da graduação. Em especial aos meus colegas, Pedro Paulo, Gustavo Simas, Elevandro, Eliseu, Pedro Rohde, Alexandre, Felipe e Augusto.

A todos da secretaria e da coordenação do curso. Especialmente ao Gabriel por aquelas matrículas sem vagas nos períodos de ajuste.

Agradeço especialmente a meu orientador Professor Carlos Renato Rambo, Dr. por todo o apoio e paciência, direcionamentos, esclarecimentos nesse projeto, a minha coorientadora Msc. Joseane Caroline Bernardes por ter aceitado mais este desafio e me auxiliar na execução deste trabalho.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina pelas oportunidades que tive, formação de qualidade e aprendizado adquirido.

*“Tudo o que temos a decidir
é o que fazer com o tempo
que nos é concedido”
(Gandalf)*

RESUMO

Nanocompósitos são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões nanométricas, possuindo propriedades melhores do que seus constituintes, e são uma alternativa muito atrativa em aplicações que buscam maior resistência mecânica, isolamento térmico e capacidade de armazenamento de energia elétrica. Atualmente, os supercapacitores e outros dispositivos de armazenamento de energia tem seus eletrodos baseados em óxidos metálicos devido suas capacitâncias específicas teóricas elevadas, porém as melhores alternativas para este propósito possuem custo elevado e não são adequados para produção em larga escala, sendo necessário melhorar o desempenho eletroquímico desses óxidos metálicos para esta aplicação. Dentre esses óxido, a titânia é considerada abundante e de baixo custo, mas suas propriedades eletroquímicas não a tornam atrativa para aplicações em supercapacitores. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo a sintetização de nanocompósitos de aerogéis de titânia incorporados com óxidos de metais de transição (cobalto e manganês), com o intuito de melhorar as propriedades eletroquímicas da titânia e avaliar sua possível aplicação em supercapacitores. Todos aerogéis sintetizados no presente trabalho se mostraram muito promissores e se classificaram como supercapacitores, tanto os aerogéis de titânia pura, quanto os que possuem manganês e cobalto em sua composição.

Palavras-chaves: nanocompósitos; aerogéis; titânia; óxidos de metais de transição; propriedades eletroquímicas.

ABSTRACT

Nanocomposites are materials that have at least one of their nanometric dimensions, having better properties than their constituents, and are an appealing alternative for applications that seek greater mechanical strength, thermal insulation, and electrical energy storage capacity. Currently, supercapacitors and other energy storage devices have their electrodes based on metal oxides due to their theoretically high specific capacitances, however, better alternatives for this application are expensive and are not suitable for large-scale production, which in turn require improvements in the electrochemical performance of these metal oxides necessary for this application. Among these oxides, titania is considered abundant and inexpensive, still, its electrochemical properties do not make it a strong alternative for applications in supercapacitors. Thus, this work intends to synthesize titania aerogel nanocomposites incorporated with transition metal oxides (cobalt and manganese) to improve the electrochemical properties of titania and evaluate its possible application in supercapacitors. All aerogels presented in this work were shown to be very promising and were also classified as supercapacitors, both pure titania aerogels as well as those with manganese and cobalt in their composition.

Keywords: nanocomposites; aerogels; titania; transition metal oxides; electrochemical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparação esquemática de um macrocompósito e de um nanocompósito.	19
Figura 2 – Nanomateriais e suas possíveis dimensões.	20
Figura 3 – Classificação dos aerogéis	21
Figura 4 – Esquema do processo sol-gel e calcinação e a sua respectiva contração	23
Figura 5 – Estruturas cristalinas da titânia	23
Figura 6 – Voltametria cíclica repetitiva mostrando voltamogramas de espécie com propriedades superfície-ativa	26
Figura 7 – Circuito de Randles	27
Figura 8 – Diagrama de Nyquist	27
Figura 9 – Curvas de carga e descarga para armazenamento de carga para processos a) não faradaicos e b) faradaicos	28
Figura 10 – Gráfico de Ragone de diferentes dispositivos de armazenamento de energia	29
Figura 11 – Mecanismo de acúmulo de carga em um capacitor.	30
Figura 12 – Voltamograma típico de um eletrodo governado por processos não faradaicos.	30
Figura 13 – Voltamograma típico de um eletrodo governado por processos faradaicos	31
Figura 14 – Voltamograma típico de um eletrodo governado por processos faradaicos e não faradaicos	31
Figura 15 – Diferogramas dos nanocompósitos de aerogéis de titânia incorporados com manganês a) e cobalto b).	36
Figura 16 – a) P10, b) TC1, c) TC4, 29 d) TC5, e) TC8 e f) TC9.	37
Figura 17 – Voltamogramas das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7	39
Figura 18 – Voltamogramas das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11	40
Figura 19 – Capacitância específica em função da taxa de varredura para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7	41
Figura 20 – Capacitância específica em função da taxa de varredura para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11	41
Figura 21 – Estabilidade de 200 ciclos avaliada por CV na taxa de varredura 100 mV/s das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7	44

Figura 22 – Estabilidade de 200 ciclos avaliada por CV na taxa de varredura 100 mV/s das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11	45
Figura 23 – Curvas de carga e descarga das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7	46
Figura 24 – Curvas de carga e descarga das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11	47
Figura 25 – Diagrama de Nyquist para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7	48
Figura 26 – Diagrama de Nyquist para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11	49
Figura 27 – Diagrama de Nyquist para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7	50
Figura 28 – Diagrama de Nyquist para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11	50
Figura 30 – Gráfico de Ragone das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sigla para as amostras sintetizadas.	33
Tabela 2 – Área superficial das amostras.	35
Tabela 3 – Tamanho de partícula médio para cada amostra analisada.	38
Tabela 4 – Área superficial e capacitância específica na taxa de varredura 5 mV/s das amostras.	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer–Emmett–Teller
CV	Voltametria Cíclica
DRX	Difração de raio-X
LAMATE	Laboratório de materiais elétricos
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TiO_2	Titânia
TiO_2 450	Titânia calcinada
TiO_2/Co	Titânia com 10% de cobalto
TiO_2/Co 450	Titânia com 10% de cobalto calcinada
TiO_2/Co 20%	Titânia com 20% de cobalto
TiO_2/Co 20% 450	Titânia com 20% de cobalto calcinada
TiO_2/Mn 10%	Titânia com 10% de manganês
TiO_2/Mn 10% 450	Titânia com 10% de manganês calcinada
TiO_2/Mn 20%	Titânia com 20% de manganês
TiO_2/Mn 20% 450	Titânia com 20% de manganês calcinada
TiO_2/Mn 30%	Titânia com 30% de manganês
TiO_2/Mn 30% 450	Titânia com 30% de manganês calcinada
TMO_s	Óxidos de metais de transição
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Capacitância
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
C_{esp}	Capacitância específica
Eg	Densidade de energia
i	Corrente
Pg	Densidade de potência
ΔV	Variação do potencial
ΔT	Variação do Tempo
m	Massa
R_e	Resistência da solução eletrolítica
R_{tc}	Resistência da transferência de carga na interface
Z_w	Impedância da interface entre o eletrodo e a solução (Impedância de Warburg)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	IMPORTÂNCIA DO TEMA E JUSTIFICATIVA	17
1.2	OBJETIVO GERAL	17
1.3	OBJETIVO ESPECÍFICO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	NANOCOMPÓSITOS	19
2.2	AEROGÉIS	20
2.2.1	Processo Sol-gel	21
2.2.2	Secagem Supercrítica	22
2.3	TITÂNIA	23
2.4	ÓXIDOS E METAIS DE TRANSIÇÃO	24
2.5	PROPRIEDADE ELETROQUÍMICAS	25
2.6	SUPERCAPACITORES	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	SÍNTESE DOS NANOSCOMPÓSITOS	32
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	ÁREA SUPERFICIAL	35
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	35
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	36
4.4	VOLTAMETRIA CÍCLICA	38
4.5	CARGA E DESCARGA	46
4.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	48
5	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA E JUSTIFICATIVA

Os nanocompósitos são materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, sendo geralmente compostos por partículas de tamanho nanométrico inseridas em um material de matriz (JUNIOR; RETHWISCH, 2016) e podem ser sintetizados de forma a melhorar suas propriedades elétricas e outras propriedades físicas, para que possuam desempenho superior aos materiais convencionais e por conta disto, os nanocompósitos têm ganhado espaço em dispositivos elétricos como capacitores eletroquímicos, sensores, células solares, dentre outros (JUNIOR; RETHWISCH, 2016).

Em aplicações elétricas, os nanocompósitos compostos por óxidos metálicos têm sido promissores como eletrodos devido às propriedades de sua nanoestrutura, elevada área superficial específica, estabilidade química, alta potência e densidade de energia. Porém os óxidos metálicos que possuem um elevado valor de capacitância possuem um custo muito elevado, a exemplo do rutênio o que inviabiliza a produção em larga escala (LIANG et al., 2021).

Em contrapartida, o óxido de titânio (TiO_2) é um composto atrativo devido sua abundância na natureza, baixa toxicidade e baixo custo, sua baixa capacitância pode ser contornada ao sintetizar seus nanocompósitos incorporados com óxidos de manganês e de cobalto, que possuem grande potencial para aplicações eletroquímicas e o seu baixo custo que permitem sua utilização em produção de larga escala (BERNARDES et al., 2020) e (LIANG et al., 2021).

Outra técnica que também pode ser utilizada para melhorar as propriedades eletroquímicas dos materiais é a sua síntese na forma de aerogel, pois a maior área superficial proporcionada pelos aerogéis possibilita o surgimento de mais sítios reativos que facilitam as reações eletroquímicas (DIAS et al., 2021).

Diante deste cenário, desenvolver nanocompósitos de aerogéis de titânia com óxidos de metais de transição, como o manganês e o cobalto, é uma alternativa interessante para se obter materiais com propriedades eletroquímicas excelentes e com potencial para substituir as alternativas de custo mais elevado disponíveis em eletrodos, sensores e outros dispositivos ligados às aplicações elétricas.

1.2 OBJETIVO GERAL

Diante do que foi exposto, este trabalho tem como objetivo geral a incorporação de óxidos de metais de transição (manganês e cobalto) em nanocompósitos de aerogéis de

titânia para aprimorar suas propriedades eletroquímicas.

1.3 OBJETIVO ESPECÍFICO

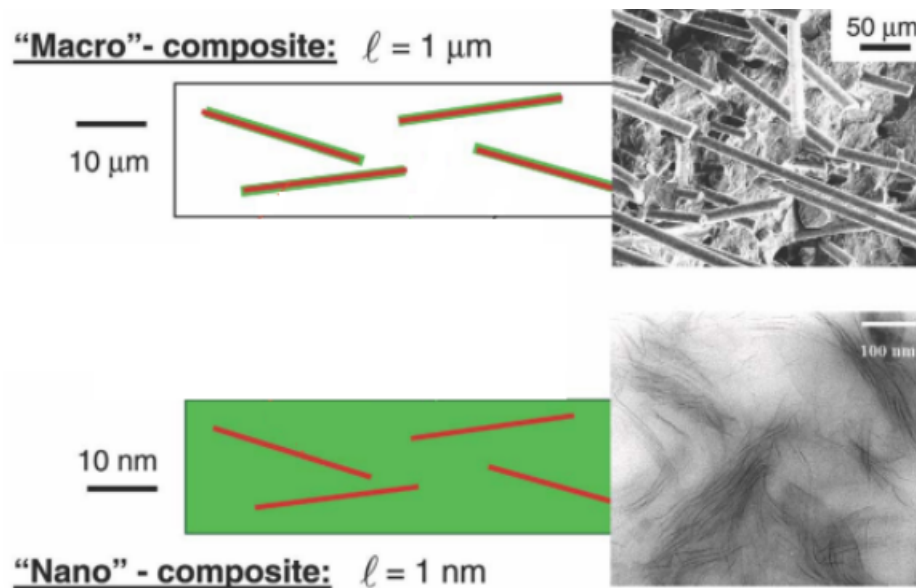
- Sintetizar nanocompósitos de aerogéis de titânia (TiO_2) incorporados com precursores de sais metálicos de manganês e cobalto em teores de 10%, 20% e 30%.
- Caracterizar as propriedades estruturais e composicionais dos nanocompósitos sem tratamento e com tratamento térmico
- Caracterizar as propriedades eletroquímicas desses nanocompósitos e verificar de sua viabilidade para aplicação em supercapacitores.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 NANOCOMPÓSITOS

Os materiais compósitos podem ser classificados pelo tamanho de suas partículas em macrocompósitos e nanocompósitos. Os chamados macrocompósitos possuem partículas com limite de suas dimensões na ordem de micrometros, enquanto que os nanocompósitos são uma classe de materiais compósitos que possuem pelo menos uma de suas dimensões nanométricas (no máximo 100 nm de comprimento) inseridas em um material de matriz (JUNIOR; RETHWISCH, 2016). Os chamados macrocompósitos possuem partículas de dimensões na ordem de micrometros, sendo assim mil vezes maiores do que as nanopartículas comentadas anteriormente. Pode ser vista uma comparação entre as microscopias de um macrocompósito de 25 μm de comprimento e 1 μm de largura e de um nanocompósito de 25 nm de comprimento e 1 nm de largura é exibida na Figura 1.

Figura 1 – Comparação esquemática de um macrocompósito e de um nanocompósito.

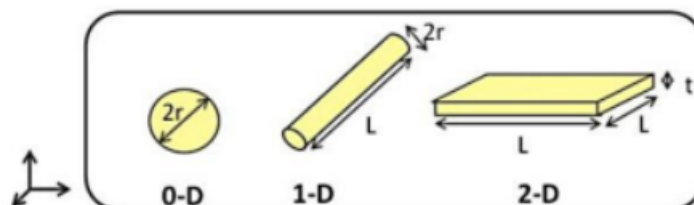


Fonte: (VAIA; WAGNER, 2004, p. 3)

Apesar de materiais metálicos e cerâmicos poderem ser usados como fase matriz, mais comumente são utilizadas matrizes poliméricas, sejam elas matrizes termoplásticas, termorrígidas e elastoméricas, já que os polímeros oferecem vantagens sobre outras matrizes, podendo proporcionar propriedades físicas otimizadas (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). Pode-se citar como exemplos de matrizes como resinas epóxi, poliuretanos, polipropileno, policarbonato, PET, dentre outros.

De acordo com as dimensões da fase dispersa do nanocompósito, eles podem ser classificados em 0D no caso de nanopartículas, 1D para nanotubos, nanofitas e nanofios ou em 2D para nanofilmes e nanoplacas (OSMAN, 2013) como é mostrado na Figura 2. O tipo de fase dispersa exerce influência nas propriedades do nanocompósito assim como as propriedades individuais dos materiais que o constituem.

Figura 2 – Nanomateriais e suas possíveis dimensões.



Fonte: (OSMAN, 2013, p.23)

Dentre as principais nanopartículas podem ser mencionados os nanocarbons constituintes das lâminas de grafeno e das nanofibras de carbono, também as nanoargilas presentes na argila montmorilonita e os nanocristais particulados que são formados de diversos óxidos inorgânicos como a sílica, a alumina e a titânia (JUNIOR; RETHWISCH, 2016).

2.2 AEROGÉIS

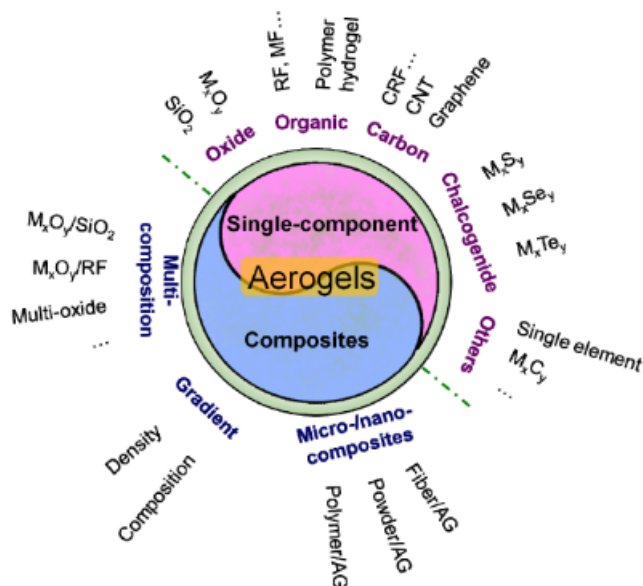
O aerogel é um tipo de material que vêm despertando interesse e novas pesquisas nas últimas décadas, de acordo com (DU et al., 2013), os aerogéis possuem propriedades atrativas devido à sua estrutura característica e tamanho de partícula nanométrico, tais como condutividade térmica ultrabaixa, índice de refração ultrabaixo, constante dielétrica ultrabaixa, elevada área superficial específica, dentre outras. Um aerogel pode ser definido como um material poroso derivado de um gel, no qual o componente líquido é substituído por gás, o que resulta em um sólido de baixíssima densidade (MORAIS, 2018).

Os primeiros aerogéis foram desenvolvidos na década de 30 pelo Dr. Samuel Stephens Kistler, ao tentar verificar que o que caracterizava um gel era a sua estrutura sólida e não o líquido que o preenchia (MORAIS, 2018).

Inicialmente os aerogéis foram desenvolvidos tendo como base a sílica, alumínio, borracha e celulose, mas após décadas de pesquisas sobre o tema, diversos aerogéis foram sintetizados a partir de diversos materiais. Uma forma de classificação destes materiais de acordo com (DU et al., 2013), é como aerogéis de um único componente (à base de óxidos, carbono ou materiais orgânicos) ou aerogéis compósitos (aerogéis de multi-composição,

aerogéis de gradiente e aerogéis de micro/nanocompósitos), como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Classificação dos aerogéis



Fonte: (DU et al., 2013, p.4)

Os aerogéis possuem inúmeras aplicações potenciais por conta das já mencionadas propriedades únicas que apresentam, sendo que algumas das principais limitações para seu uso em escala industrial são sua baixa rigidez e seu elevado custo. Os aerogéis podem ser aplicados para isolamento térmico, isolamento acústico, em aplicações ópticas como os chamados contadores de Cherenkov, sensores, fotocatalise, células solares e em dispositivos elétricos como baterias, eletrodos de capacitores e dielétricos (DU et al., 2013).

2.2.1 Processo Sol-gel

O processo sol-gel visa produzir uma substância sólida a partir de moléculas pequenas, sendo chamado assim por “sol” ser referente às partículas coloidais dispersas e “gel” ser referente às cadeias que impedem o movimento da parte líquida entre os poros (MORAIS, 2018). Por meio deste processo podem ser obtidos materiais de várias composições e homogeneidade a nível molecular (LUZ et al., 2022), além de permitir controle da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, sendo um processo extremamente interessantes no desenvolvimento de novos materiais.

A primeira etapa deste processo é a formação do sol, onde os precursores (líquidos ou sólidos) são misturados geralmente em um meio aquoso no qual ocorrem reações de hidrólise e condensação, se obtendo um sol de elevada pureza (LUZ et al., 2022). Em seguida ocorre a transição para o estado gel por meio d controle de pH da solução para a formação

de uma estrutura tridimensional próxima do produto final (LUZ et al., 2022). Para que a estrutura formada não entre em colapso, o gel é deixado em banho de solvente na etapa chamada de envelhecimento, na qual ocorrem reações de polimerização, transformação de fase e espessamento (LUZ et al., 2022). Na etapa de secagem o líquido presente no gel é removido, permanecendo apenas uma estrutura sólida.

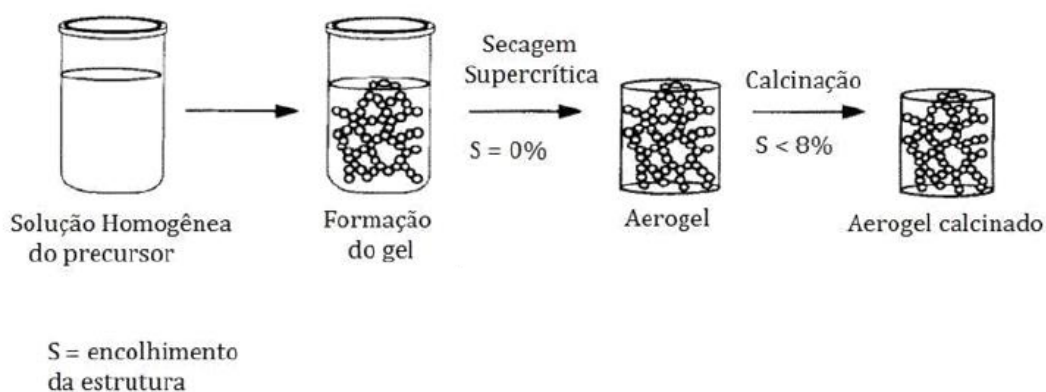
A secagem do gel pode ser feita de muitas formas, inicialmente era feita por meio da evaporação direta do solvente e à pressão ambiente, o que forma o material conhecido hoje como xerogel, mas ao se submeter o gel a secagem a pressões acima da pressão e temperatura críticas ocorre a formação de um aerogel (MORAIS, 2018). A esta operação de secagem em elevadas temperaturas e pressões é dado o nome de secagem supercrítica.

2.2.2 Secagem Supercrítica

A secagem supercrítica busca substituir o solvente por um gás e para que esta troca ocorra é necessário que a pressão e a temperatura do solvente devam estar acima do ponto crítico utilizado (PIERRE; PAJONK, 2002). Nestas condições a tensão entre as superfícies líquida e gasosa é zero, já que as densidades entre as fases líquida e gasosa são iguais e não há mecanismo de separação entre as fases (LARROZA et al., 2020). O dióxido de carbono é o fluido indicado para esta operação de secagem, por possuir um ponto crítico adequado (304 K e 7,4 MPa), por permitir operação em segurança e por seu baixo custo. A secagem supercrítica é utilizada para manter a estrutura do gel, sem que a mesma colapse, ao contornar as forças capilares, evitando a tensão superficial e consequentemente a retração do material.

Após a operação de secagem é comum que o aerogel passe pelo processo de calcinação para que quaisquer componentes orgânicos provenientes da reação sejam removidos. Segundo (MORAIS, 2018), devido às forças de capilaridade ocorre contração do material durante a etapa de secagem. A Figura 4 ilustra esquematicamente as etapas do processo sol-gel e uma calcinação de 450°C posterior, evidenciando o encolhimento da estrutura após calcinação.

Figura 4 – Esquema do processo sol-gel e calcinação e a sua respectiva contração



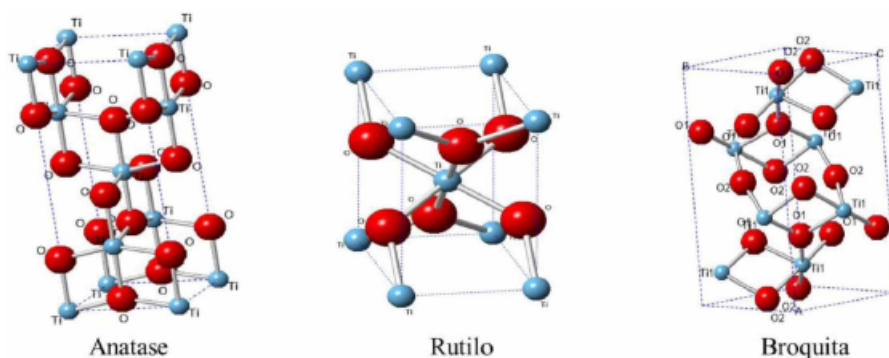
Fonte: Adaptado de:([ANDERSON; SAWYER; RIEKER, 1998](#)).

2.3 TITÂNIA

O óxido de titânio (TiO_2), comumente chamado titânia é um material considerado de importância estratégica devido às suas propriedades ópticas, elétricas e fotoeletrônicas distintas ([SANTOS et al., 2017](#)). Por ser um semicondutor de baixo custo encontrada em abundância, possuir elevada estabilidade química ([BERNARDES et al., 2020](#)) e não apresentar toxicidade a titânia pode ser considerada bastante tratativa no segmento de semicondutores.

De acordo com ([SANTOS et al., 2017](#)), a titânia possui polimorfia e se apresenta na natureza na forma de três cristais: a anatase, o rutilo e a broquita, cujas estruturas cristalinas são tetragonais para a anatase e o rutilo e ortorrômbica para a broquita. As estruturas cristalinas da anatase, do rutilo e da broquita podem ser vistas na Figura 5.

Figura 5 – Estruturas cristalinas da titânia



Fonte: ([SANTOS et al., 2017](#), p.23)

Cada uma destas estruturas polimórficas possui características específicas e influem nas propriedades da titânia, sendo que o rutilo é a fase mais estável, enquanto a anatase e a broquita são fases metaestáveis. A anatase é a forma mais utilizada da titânia para aplicações fotocatalíticas normalmente sendo sintetizada pelo método sol-gel.

Dentre as muitas aplicações da titânia, podem ser mencionadas a produção de pigmentos em tintas brancas, materiais de recobrimento, revestimento anticorrosão e vitrificação de cerâmicas (SANTOS et al., 2017), além de vidros, esmaltes para porcelanas e metais (FELTRIN et al., 2013). A titânia vem sendo estudada nas últimas cinco décadas para aplicações em fotocatalise (FELTRIN et al., 2013) e (BERNARDES et al., 2020).

Outra aplicação potencial da titânia é em dispositivos de armazenamento de energia, já que é um óxido de baixo custo que permite uma produção em larga escala. Mesmo possuindo uma baixa capacitância e uma baixa condutividade, as propriedades elétricas da titânia podem ser melhoradas trabalhando com a titânia na forma de aerogel ou com a adição de outros elementos durante a síntese do material (DIAS et al., 2021).

2.4 ÓXIDOS E METAIS DE TRANSIÇÃO

Os chamados óxidos de metais de transição (*TMOs*) são materiais que possuem ótimas propriedades elétricas, como por exemplo a sua elevada capacitância específica teórica que geralmente se encontra entre 100 e 200 F/g . Por conta das suas propriedades elétricas, os (*TMOs*) tem ganhado destaque na utilização em eletrodos de capacitores eletroquímicos, por possuírem maior densidade energética do que os materiais à base de carbono, e melhor estabilidade química do que os polímeros condutores, que são os materiais utilizados nesta aplicação atualmente (LIANG et al., 2021).

Dentre os (*TMOs*) mais utilizados em aplicações elétricas, RuO_2 , o Co_3O_4 , o MnO_2 e o ZnO têm se destacado pelas suas propriedades elétricas, bem como os cobaltatos (XCo_2O_4 , onde $X = Ni, Cu, Zn, Mn$, dentre outros) e os molibdatos ($AMoO_4$, onde $A = Ni, Mn, Co$, dentre outros). (LIANG et al., 2021)

O Co_3O_4 é um óxido de cobalto que possui uma capacitância específica teórica de 3560 F/g , que é um valor elevado e ainda maior do que a apresentada pelo RuO_2 , 2000 F/g , o que atrelado ao seu baixo custo e durabilidade química a torna um material promissor, porém há uma grande diferença entre a capacitância teórica e a capacitância prática e limitação na sua performance cíclica (LIANG et al., 2021), o que limita bastante a sua aplicação.

Nanomateriais à base de Co_3O_4 têm sido sintetizados para melhorar o desempenho deste óxido e ampliar seu campo de aplicação, já que estes nanomateriais possuem maior área superficial e maior número de sítios ativos. O nanomaterial sintetizado por (YUE et al., 2021) foi feito com o Co_3O_4 e óxido de grafeno reduzido (*rGO*), o que melhorou

sua performance eletroquímica apresentando uma capacitância específica de 1152 F/g . O nanomaterial proposto no trabalho de (PRIYADHARSINI et al., 2020) foi sintetizado pelo método sol-gel a partir do Co_3O_4 , carbono e do polímero PVDF em uma razão de mistura 8:1:1, o que permitiu que o nanocompósito apresentasse capacitância específica de 761,25 F/g , um valor baixo devido à interferência do PVDF no número de sítios ativos.

O dióxido de manganês MnO_2 é visto como um material de interesse por haver muitas reservas naturais, não ser poluente, e possuir uma capacitância específica teórica elevada na ordem de 1308 F/g (LIANG et al., 2021), porém ainda há limitações em aplicações avançadas como os supercapacitores, sendo necessário recorrer a materiais nanocompósitos para melhorar seu desempenho. Os principais nanomateriais sintetizados a partir do MnO_2 possuem materiais à base de carbono (nanotubos de carbono, grafeno, nanofios de carbono e nanofibras de carbono) para melhorar sua condutividade elétrica e aumentar sua área superficial (LIANG et al., 2021).

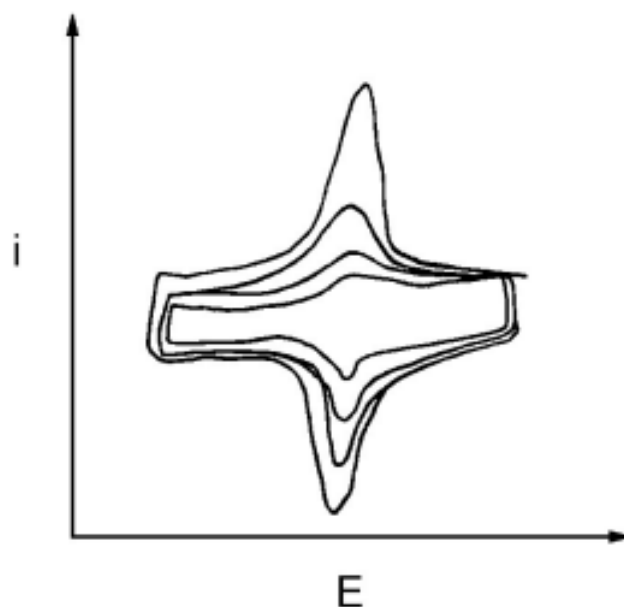
Um eletrodo de manganês e biomassa de casca de banana foi sintetizado por (YANG et al., 2018), tendo sido alcançada uma capacitância específica de 139,6 F/g , perdendo 7,7% da capacitância específica após 1000 ciclos. O compósito de vagem de soja e manganês sintetizado na pesquisa de (SHEN et al., 2021) obteve capacitância específica de 530 F/g enquanto reteve 91% de sua capacitância após 6000 ciclos.

2.5 PROPRIEDADE ELETROQUÍMICAS

Como forma de verificar e quantificar as propriedades eletroquímicas de um determinado material, os parâmetros elétricos tais como corrente elétrica e potencial elétrico são medidos e aplicados em métodos eletroanalíticos. Dentre estes métodos se destaca a voltametria, na qual as informações qualitativas e quantitativas das reações eletroquímicas de uma espécie são obtidas pelo registro das curvas corrente-potencial em uma eletrólise da espécie em uma célula contendo dois ou três eletrodos (ALEIXO, 2003). O potencial e a corrente são registrados simultaneamente em uma curva chamada de voltamograma.

Existem diversas formas de se obter os dados de voltametria, contudo a técnica mais empregada é a voltametria cíclica. Nessa técnica, o potencial aplicado ao eletrodo varia de acordo com uma velocidade conhecida, onde ao se atingir o potencial desejado a varredura é revertida ao valor inicial na mesma velocidade (RIBEIRO et al., 2012). São obtidos na voltametria cíclica um par de picos, cujos valores de corrente e potencial são fundamentais para caracterizar o processo ocorrido. Um exemplo de curva obtida por voltametria cíclica é mostrada na Figura 6.

Figura 6 – Voltametria cíclica repetitiva mostrando voltamogramas de espécie com propriedades superfície-ativa

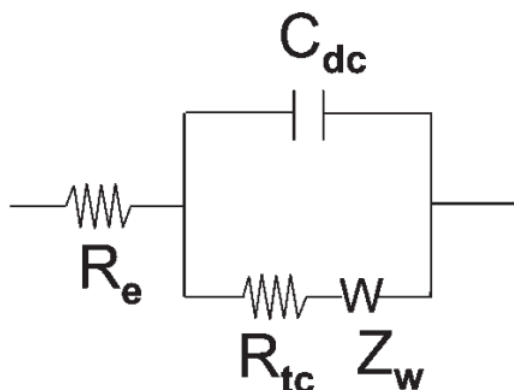


Fonte: (ALEIXO, 2003, p.16)

Outro método eletroanalítico utilizado é a espectroscopia de impedância, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos inter-correlacionados ocorre em diferentes velocidades (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006), sendo muito importante no estudo da eletroquímica.

De acordo com (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006), como as reações eletroquímicas envolvem transferência de elétrons, a corrente elétrica não é controlada apenas pela resistência da solução eletrolítica (R), mas também pela impedância da interface entre o eletrodo e a solução (Z), interface esta que pode ser representada como um circuito formado por resistores, impedância e um capacitor, que é o chamado circuito de Randles mostrado na Figura 7 em que R_e está associado com a resistência da solução eletrolítica, R_{tc} está associado com a resistência da transferência de carga na interface, C_{dc} está associado com a capacitância da dupla camada elétrica e Z_w está associado com a impedância de Warburg.

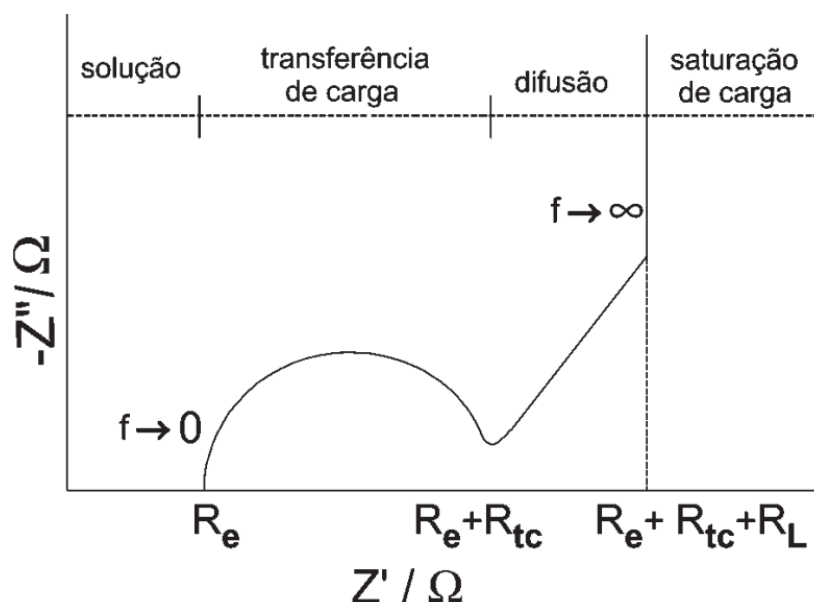
Figura 7 – Circuito de Randles



Fonte: (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006, p.2)

A resposta típica para o efeito de relaxação geralmente é representada em um gráfico no plano complexo $Z = jZ'' - Z'$, conhecido como diagrama de Nyquist ou como espectro de impedância. O diagrama de Nyquist é formado pela parte imaginária e pela parte real, respectivamente, na forma de um semicírculo como pode ser visto na Figura 8. A partir deste semicírculo podem ser determinadas a medida do seu diâmetro e a frequência de relaxação característica. (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006)

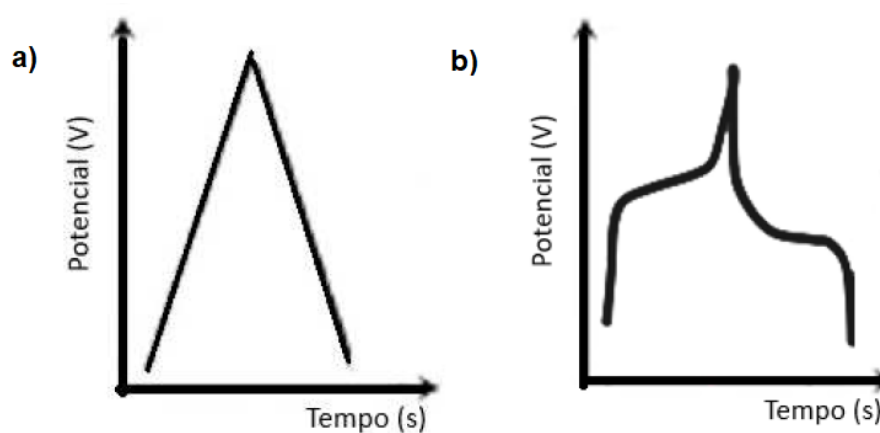
Figura 8 – Diagrama de Nyquist



Fonte: (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006, p.2)

As curvas de carga e descarga, que consistem também de um método eletroanalítico, sendo obtidas de uma célula eletroquímica alternando o sinal de uma corrente incessante em intervalos de tempo estabelecidos, com isto é possível chegar a uma similar à obtida em uma voltametria cíclica, mas com um procedimento matemático mais trivial (LUZ et al., 2022). A Figura 9 ilustra curvas típicas de carga e descarga para eletrodos com dois tipos de armazenamento de carga, ilustrando como a velocidade de carga e a velocidade de descarga pode ser obtida por esta curva e assim medir o desempenho do material.

Figura 9 – Curvas de carga e descarga para armazenamento de carga para processos a) não faradaicos e b) faradaicos

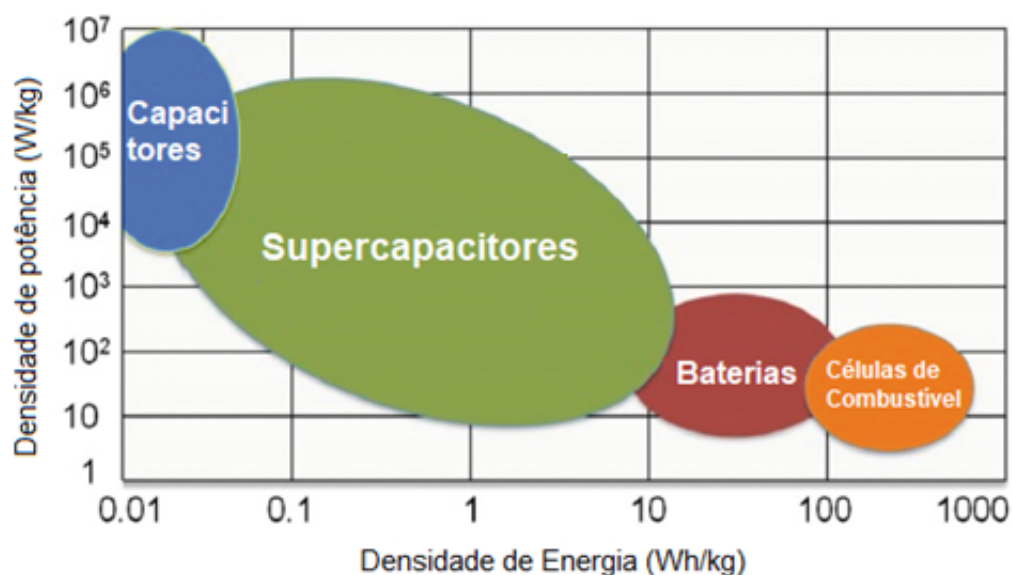


Fonte: (ZICA, 2017, p.15)

2.6 SUPERCAPACITORES

Com a procura por dispositivos de armazenamento de energia crescendo muito nos últimos anos tem despertado o interesse e pesquisas sobre os capacitores eletroquímicos, geralmente conhecidos como supercapacitores, já que este tipo de capacitor possui propriedades que o tornam melhores do que as baterias convencionais, tais como rápida carga/descarga, grande estabilidade cíclica e grande densidade de potência (ZICA, 2017). O desempenho dos supercapacitores em comparação com outros dispositivos de armazenamento de energia é visto na Figura 10.

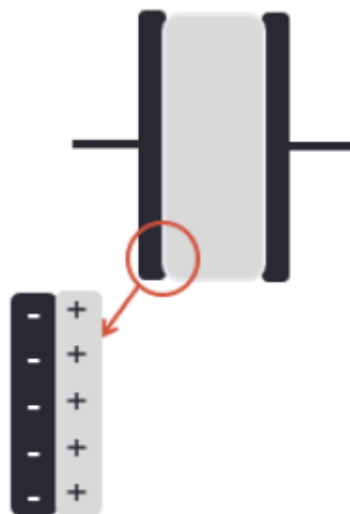
Figura 10 – Gráfico de Ragone de diferentes dispositivos de armazenamento de energia



Fonte: (DIAS et al., 2019, p.6)

Este tipo de capacitor consiste em dois eletrodos imersos em um eletrólito como mostra a Figura 11, sendo que o armazenamento de energia dos supercapacitores se dá por processos não faradaicos de natureza eletrostática e por processos faradaicos eletroquímicos, sendo que de acordo com a influência destes processos no armazenamento de energia que os supercapacitores podem ser classificados em faradaicos, não faradaicos e pseudocapacitores (ZICA, 2017).

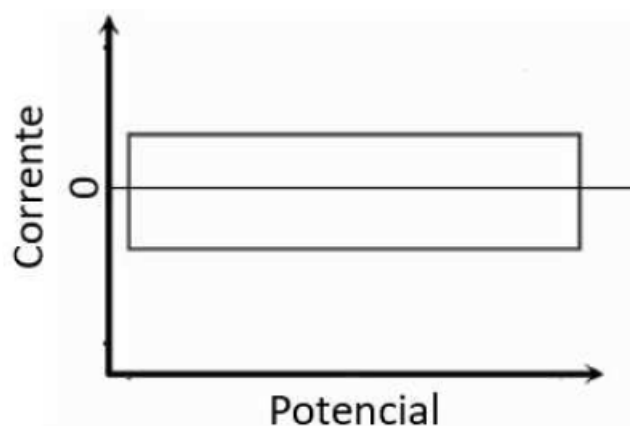
Figura 11 – Mecanismo de acúmulo de carga em um capacitor.



Fonte: (ZICA, 2017, p.5)

Segundo (ZICA, 2017), os eletrodos que são governados por processos não faradaicos apresentam uma relação proporcional entre a corrente e a taxa de varredura, de forma que o seu voltamograma apresenta um formato retangular como mostra a Figura 12.

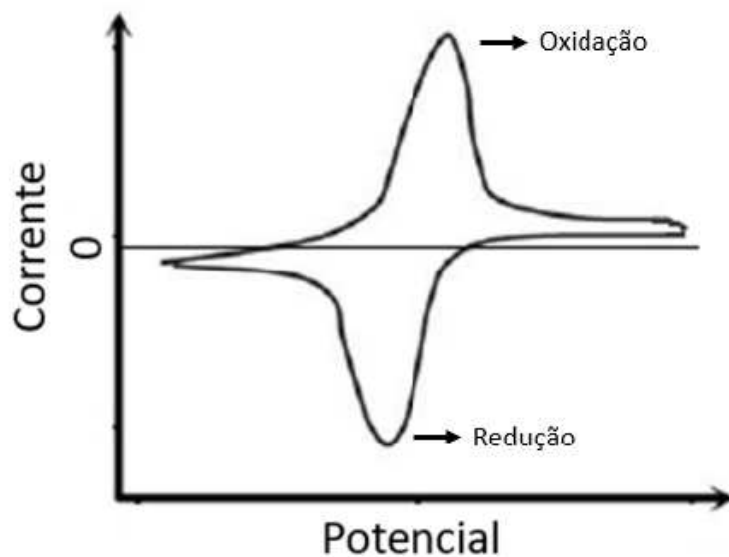
Figura 12 – Voltamograma típico de um eletrodo governado por processos não faradaicos.



Fonte: (ZICA, 2017, p. 13)

Dentre os eletrodos governados por processos faradaicos há os pseudocapacitores e os eletrodos puramente faradaicos. Os pseudocapacitores possuem um voltamograma é semelhante ao mostrado na Figura 12 porém o processo eletroquímico de armazenamento de energia deles é governado por processos faradaicos (ZICA, 2017). Para os eletrodos puramente faradaicos o voltamograma típico é mostrado na Figura 13, na qual podem ser vistos picos de oxirredução.

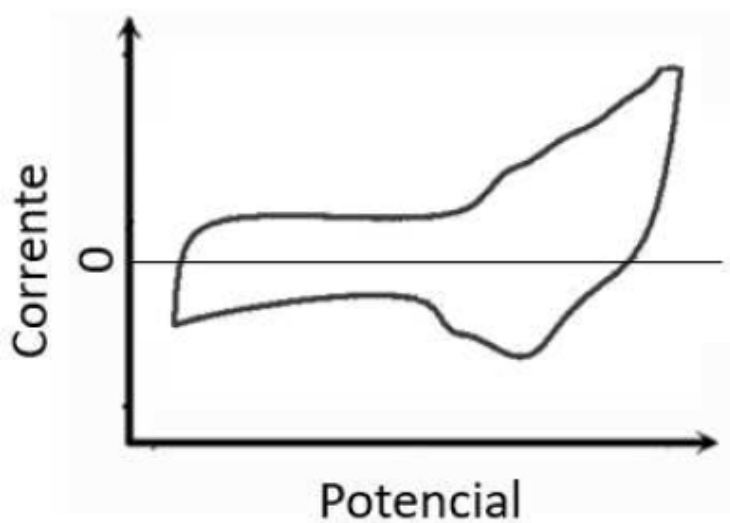
Figura 13 – Voltamograma típico de um eletrodo governado por processos faradaicos



Fonte: (ZICA, 2017, p. 14)

Os supercapacitores que apresentam um comportamento híbrido possuem um voltamograma de aspecto semelhante ao visto na Figura 14, de forma que há regiões onde a corrente é constante e há picos de oxirredução (ZICA, 2017).

Figura 14 – Voltamograma típico de um eletrodo governado por processos faradaicos e não faradaicos



Fonte: (ZICA, 2017, p. 14)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS NANOSCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos de aerogéis de titânia (TiO_2) incorporados com precursores de sais metálicos de manganês e cobalto em teores de 10%, 20% e 30% obtidos neste trabalho partiram dos seguintes reagentes utilizados em sua síntese: tricloreto de titânio em 20% de ácido clorídrico (Neon), cloreto de cobalto II hexahidratado (Neon), acetado de manganês II tetrahidratado (Sigma-Aldrich), álcool etílico absoluto (Neon) e óxido de propileno (Sigma-Aldrich).

A obtenção destes nanocompósitos foi feita através de uma modificação na rota sol-gel publicada por (BERNARDES *et al.*, 2020). Inicialmente, preparou-se uma solução etanólica de 3 M de tricloreto de titânia e a esta solução incorporou-se teores de 10%, 20% e 30% dos precursores de sais metálicos de manganês e cobalto, sob agitação em temperatura ambiente. Nesta solução resultante foram adicionados 0,05 mols de óxido de propileno para gelificação da mesma, e após a obtenção dos géis os mesmos foram mantidos por 7 dias em banho de etanol para remoção de impurezas. Neste período de envelhecimento, o gel de 30% cobalto não obteve uma estabilidade mecânica desejável e por este fator não foi possível obter o aerogel do mesmo. Os demais géis resultantes foram submetidos a uma secagem supercrítica de CO_2 , no equipamento Tousimis Autosamdri 931, para a formação do aerogel. Para comparação das propriedades desses aerogéis, uma parte das amostras foi submetida a um tratamento térmico de $450^\circ C$ durante 1 hora. A nomenclatura das amostras sintetizadas neste estudo é mostrada na Tabela 1:

Tabela 1 – Sigla para as amostras sintetizadas.

Código da Amostra	Sigla	Definição
P10	TiO_2	Titânia
TC1	TiO_2 450	Titânia calcinada
TC2	TiO_2/Mn 30%	Titânia com 30% de manganês
TC3	TiO_2/Mn 30% 450	Titânia com 30% de manganês calcinada
TC4	TiO_2/Mn 20%	Titânia com 20% de manganês
TC5	TiO_2/Mn 20% 450	Titânia com 20% de manganês calcinada
TC6	TiO_2/Mn 10%	Titânia com 10% de manganês
TC7	TiO_2/Mn 10% 450	Titânia com 10% de manganês calcinada
TC8	TiO_2/Co 20%	Titânia com 20% de cobalto
TC9	TiO_2/Co 20% 450	Titânia com 20% de cobalto calcinada
TC10	TiO_2/Co 10%	Titânia com 10% de cobalto
TC11	TiO_2/Co 10% 450	Titânia com 10% de cobalto calcinada

Fonte: Autora.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

A nanoestrutura dos nanocompósitos foi avaliada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET, JEM-1011), procedida no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para esta análise os nanocompósitos são macerados, e o pó obtido é depositado em grids de 200 mesh de cobre com filme de carbono. Para avaliar a composição dos nanocompósitos, foi realizada a análise de difração de raio-X (DRX, MiniFlex 600 DRX Rigaku) no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química da UFSC, utilizando radiação $Cu K\alpha$ ($k = 1,54 \text{ \AA}$). A área superficial destes nanocompósitos foi obtida pela técnica de adsorção de nitrogênio por BET (Brunauer, Emmett e Taller), utilizando um degas de $100^\circ C/1h$ (Quantachrome NOVA 1200e). Essa análise foi feita no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica da UFSC.

Para caracterização das propriedades eletroquímicas dos nanocompósitos, utilizou-se as técnicas de: voltametria cíclica (CV), carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância, realizadas através de um potenciostato (Autolab PGSTAT204/FRA32M). Para essa análise aplicou-se um sistema de células de três eletrodos, contendo 1M de Na_2SO_4 (Sigma Aldrich) como eletrólito, o contra-eletródo composto por um fio de platina, um eletródo $Ag/AgCl$ 3M KCl como eletródo de referência e o eletródo de trabalho contendo os nanocompósitos. O eletródo de trabalho é feito com os pós dos aerogéis, sendo constituídos de 80% do nanocompósito, 10% de fluoreto de polivinilideno (PVDF, Sigma Aldrich), 10% do aditivo Timicalsuper C65 conductive carbon Black e N-metil-pirrolidona

(Sigma Aldrich) como solvente. Essa solução é agitada em vórtex (Basic K45-2820 Kasvi) e mantida por 1h sob ultrassom (Ultra Cleaner 750 Unique), e após sua dispersão, a mesma é depositada em placas de aço inox e submetidas a uma secagem em forno (Model 10 LabOven QuincyLab) a $60^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

Para as medidas de voltametria cíclica foram aplicadas as taxas de varredura de 5, 10, 50 e 100 mV/s em um potencial de 0 V a 0,9 V e a taxa de varredura de 100 mV/s foi a escolhida para determinar a estabilidade do ciclo. Para realizar a espectroscopia de impedância foram empregadas frequências de 0,01 Hz a 100 kHz sob uma amplitude de 10 mV. Para se obter as curvas de carga e descarga galvanostática se utilizou também o potencial de 0 V a 0,9 V em 0,5 A/g.

A capacitância C pode ser calculada em F a partir dos resultados obtidos na voltametria cíclica ((KHOMENKO; FRACKOWIAK; BEGUIN, 2005), cujo cálculo é realizado por meio dos valores mínimo e máximo de tensão V_1 e V_2 em mV, da taxa de varredura v em mV/s e da corrente i em A por meio da Equação 1. E a capacitância específica C_{esp} , é a razão entre a capacitância e a massa do eletrodo pode ser calculada em F/g Equação Equação 2 (HERMAN; BARD, 1963).

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(V)dV}{v * (V_2 - V_1)} \quad (1)$$

$$C_{esp} = \frac{i\Delta t}{\Delta V m} \quad (2)$$

A densidade de energia E_g e a densidade de potência P_g são necessárias para contruir os gráficos de Ragone e verificar se o material se enquadra como um capacitor ou um supercapacitor, podendo ser calculados a partir da capacitância específica dos dados obtidos das curvas de carga e descarga por meio das equações 3 e 4 desenvolvidas por (SARKIS; HUANG, 2020):

$$E_g = \frac{1}{2} * C * (\Delta V)^2 \quad (3)$$

$$P_g = \frac{E_g}{\Delta t} \quad (4)$$

Nestas expressões a variação de potencial ΔV deve estar em V, a capacitância específica em F/g e o tempo de descarga Δt em horas para fornecer a densidade de energia em Wh/kg e a densidade de potência em W/kg.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ÁREA SUPERFICIAL

A Tabela 2 relaciona as amostras com as respectivas áreas superficiais dos aerogéis sintetizados. É possível observar que amostras sem tratamento térmico após a incorporação dos óxidos de metais de transição levou a uma diminuição em suas áreas superficiais. Entretanto, as amostras que possuem incorporação e apresentam tratamento térmico conseguiram reter uma área superficial maior que a titânia pura calcinada.

Tabela 2 – Área superficial das amostras.

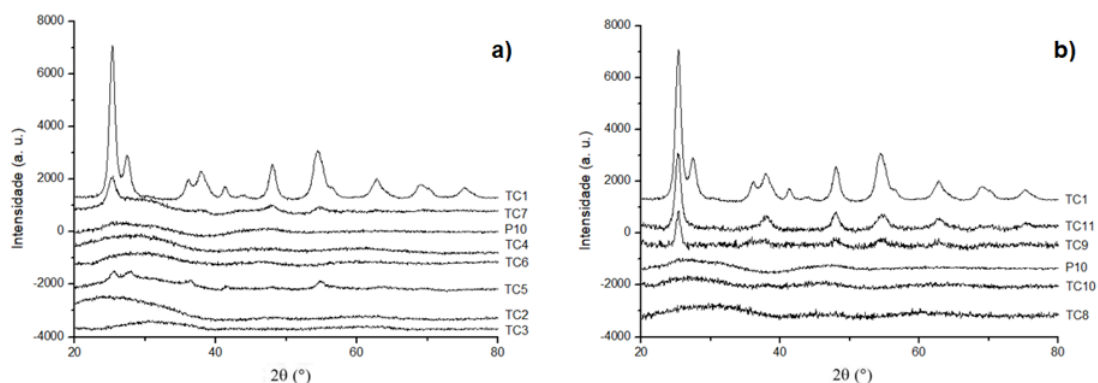
Amostra	Área superficial (m²/g)
P10	622
TC1	121
TC2	562
TC3	184
TC4	449
TC5	163
TC6	576
TC7	237
TC8	601
TC9	204
TC10	556
TC11	227

Fonte: Autora.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 15 apresenta os difratogramas dos nanocompósitos de aerogéis de titânia incorporados com manganês e cobalto. Quando comparamos as amostras P10 e TC1, que consistem no aerogel de titânia sem incorporação, podemos ver que o material sem calcinação apresenta um difratograma característico de materiais amorfos, sem picos correlatos a fases, enquanto após submetido a calcinação, o material passa a se apresentar cristalino, podendo identificar suas fases como anatase (pico aproximado de $25^{\circ}C$) e rutilo (pico aproximado de $27^{\circ}C$).

Figura 15 – Difratrogramas dos nanocompósitos de aerogéis de titânia incorporados com manganês a) e cobalto b).



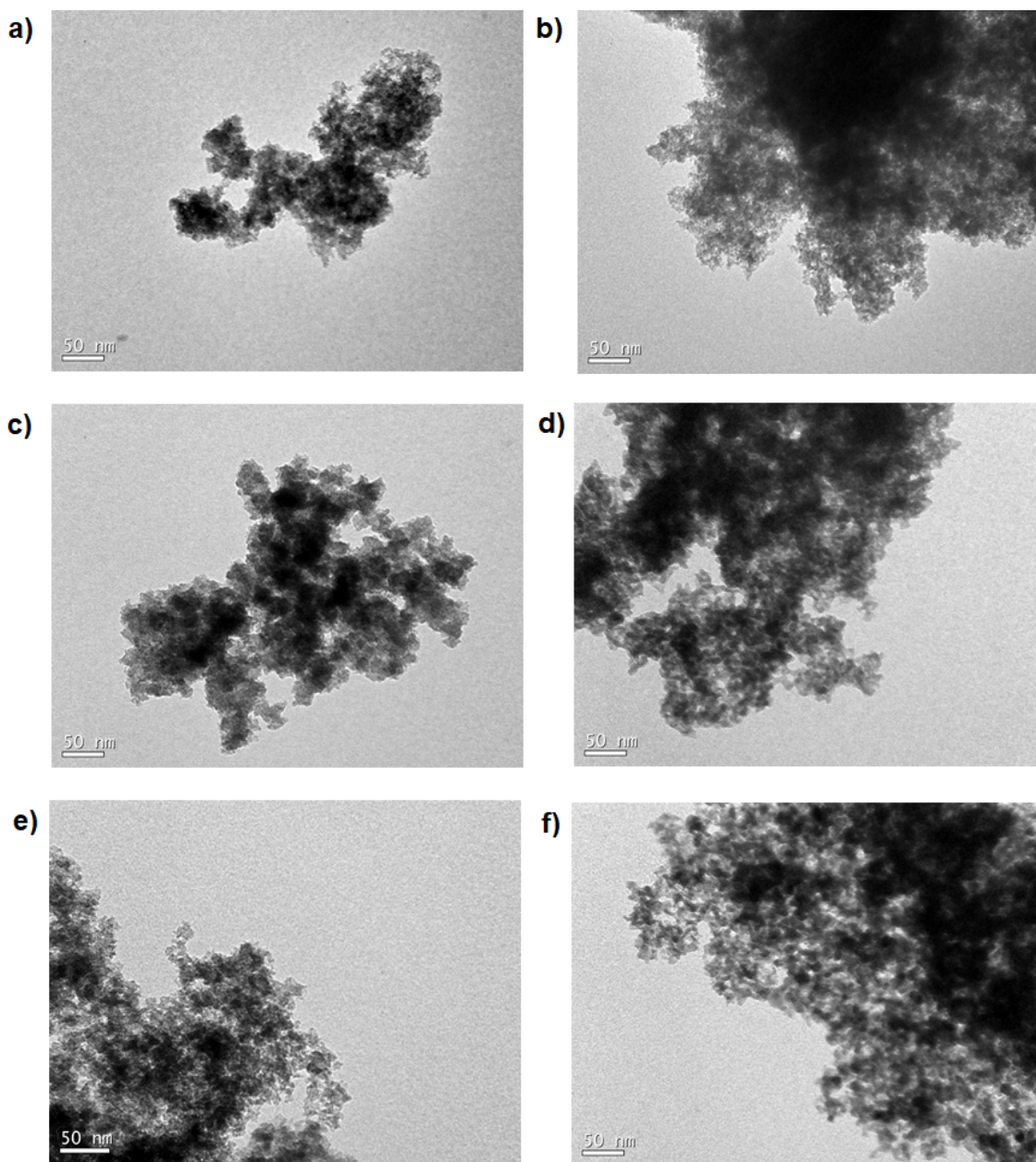
Fonte: Autora.

Na Figura 15 a), que apresenta os nanocompósitos incorporados com manganês, é possível observar que a transformação para um material cristalino é inibida, permanecendo um difratograma com característica de material amorfo. Apenas na amostra TC7, pode-se notar uma pequena formação de fase anatase (pico aproximado em 25°), podendo concluir que com o aumento da concentração do manganês na amostra, a transformação de fases anatase e rutilo é inibida. Enquanto na Figura 15 b), que mostra os nanocompósitos incorporados com cobalto, observa-se que na amostra TC11 é obtida uma cristalinidade do material na fase anatase, porém há inibição da fase rutilo presente na titânia calcinada. E conforme há o aumento da concentração do cobalto no nanocompósitos, o material tem a tendência de inibir essa cristalinidade. Estes resultados corroboram com os dados de tamanho de partícula e área superficial do material, onde é possível notar que a incorporação do material retém uma área superficial maior que o esperado para a titânia calcinada, devido a inibição de suas fases cristalinas. Todas as amostras sem tratamento térmico apresentaram difratogramas característicos de material amorfo, que era esperado.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A estrutura dos nanocompósitos em uma magnitude de 50 nm está apresentada na Figura 16, onde observa-se que todas as amostras possuem uma estrutura típica dos aerogéis, constituída por uma rede interconectada de nanopartículas aproximadamente esféricas. Com a incorporação dos óxidos de metais de transição (cobalto e manganês), a estrutura dos aerogéis é mantida, assim como seus tamanhos de partícula médio que permanecem entre 4-6nm como pode ser visto na Tabela 3, de forma que a nanoestrutura mesoporosa não é alterada. Na Figura 16 b), 16 d) e 16 f), observa-se que a nanoestrutura segue sem sofrer alteração, apenas sofrendo um pequeno aumento da nanopartícula, o que era esperado e corroborar com os difratogramas apresentados na análise de DRX.

Figura 16 – a) P10, b) TC1, c) TC4, 29 d) TC5, e) TC8 e f) TC9.



Fonte: Autora.

Tabela 3 – Tamanho de partícula médio para cada amostra analisada.

Amostra	Tamanho de partícula médio (nm)
P10	4
TC1	5,5
TC8	4
TC9	4,5
TC4	6,5
TC5	6,5

Fonte: Autora.

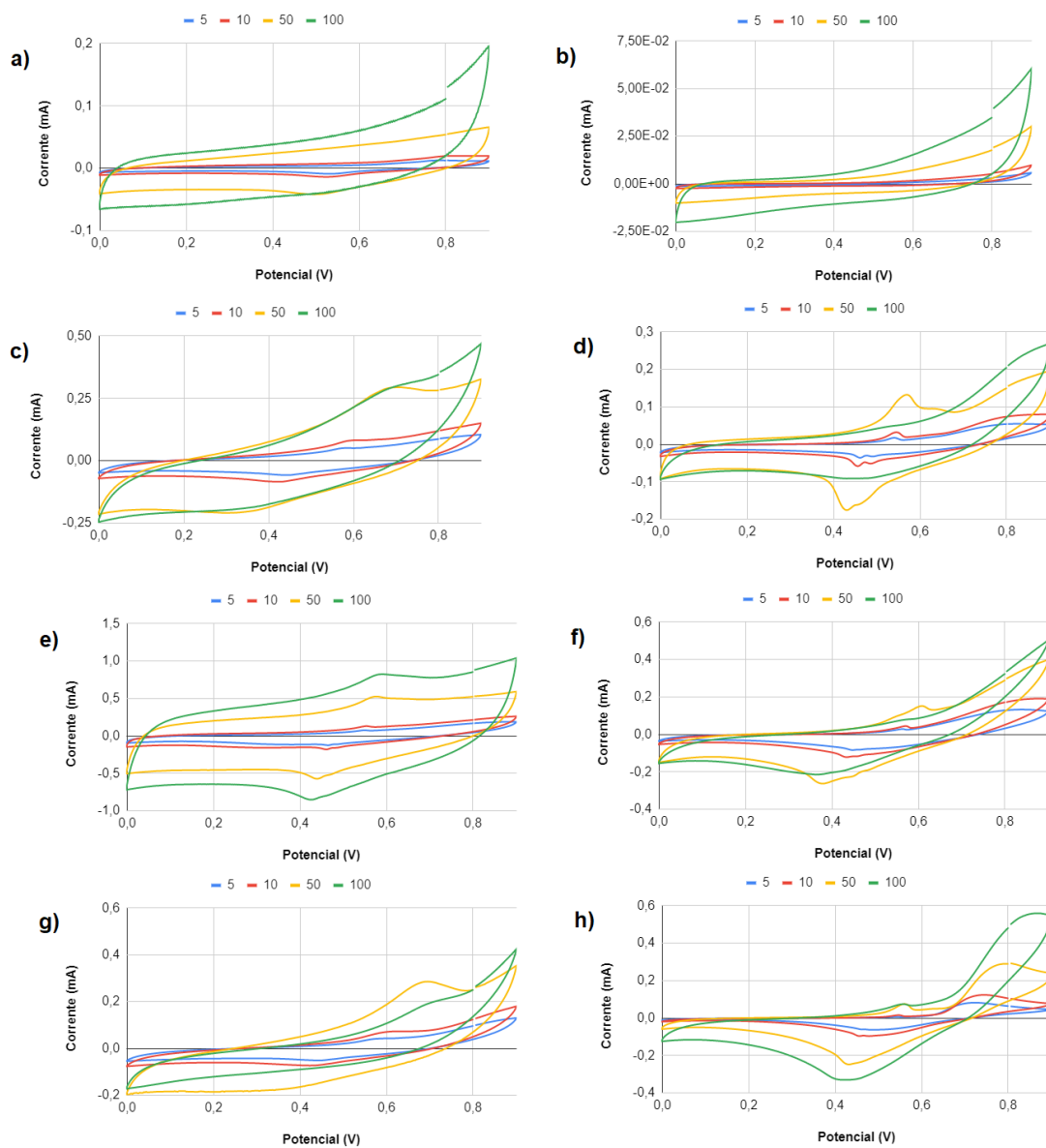
4.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os resultados das voltametrias cíclicas realizadas nas amostras sintetizadas são exibidos na Figura 17, para as amostras compostas de titânia e de titânia com manganês e também na Figura 18, para as amostras de titânia pura e de titânia com cobalto.

Na Figura 17 a) é visto o voltamograma da titânia pura, cuja corrente varia entre -0,1 mA e 0,2 mA, aproximadamente. A titânia calcinada apresenta um voltamograma ainda mais estreito, como pode ser visto na Figura 17 b), também é possível constatar que sua área é muito menor, tanto por conta do seu formato, quanto pelo fato da corrente oscilar entre $7,5 \times 10^{-2}$ mA e $-2,5 \times 10^{-2}$ mA. A partir do voltamograma da titânia com 30% de manganês da Figura 17 c) é possível verificar uma maior área do diagrama e limites maiores no seu eixo vertical, indicando melhorias na capacitância específica.

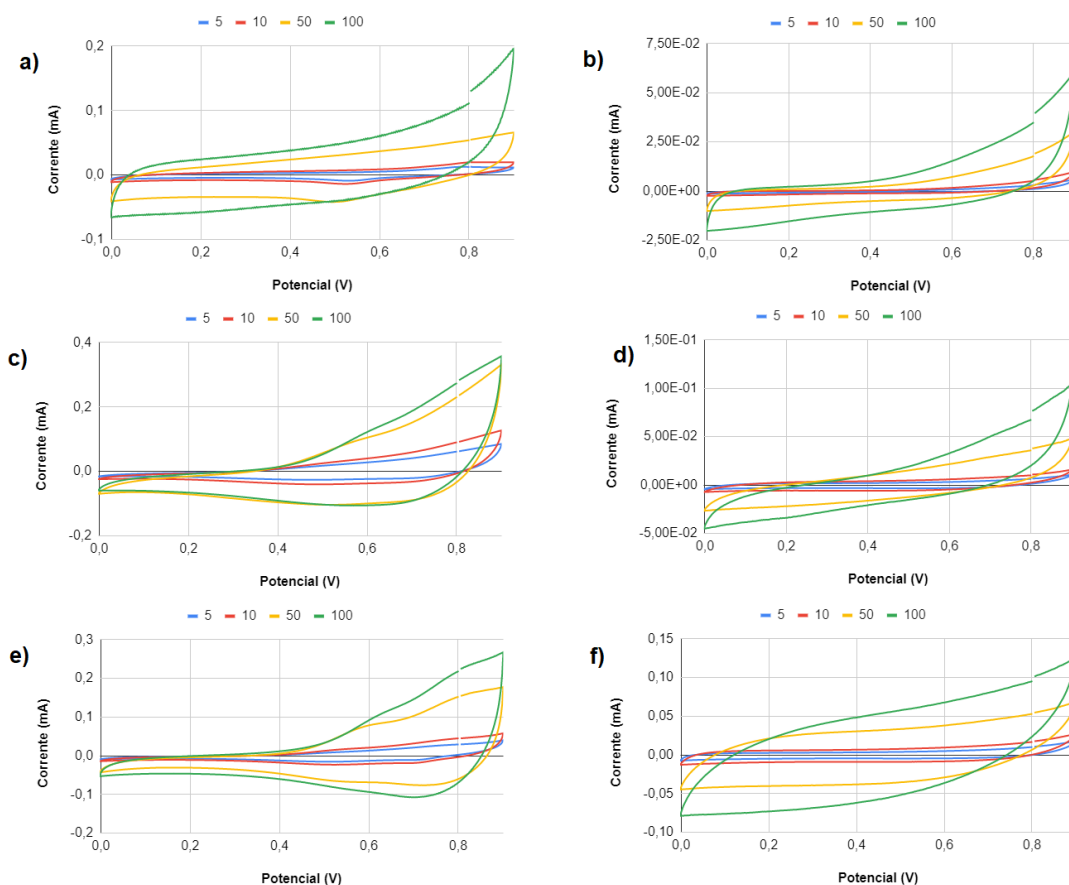
Pela área do voltamograma da titânia com 30% de manganês calcinada visto na Figura 17 d), nota-se uma melhoria em comparação à titânia pura e uma piora em comparação a titânia com 30% de manganês. A titânia com 20% de manganês apresentou o voltamograma mais aberto e de maior área, como visto na Figura 17 e), enquanto que os voltamogramas vistos nas imagens Figura 17 f), 17 g) e 17 h) possuem formato mais estreito e retangular, típico dos voltamogramas de capacitores governados por processos não faradaicos.

Figura 17 – Voltamogramas das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7



Fonte: Autora.

Figura 18 – Voltamogramas das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11

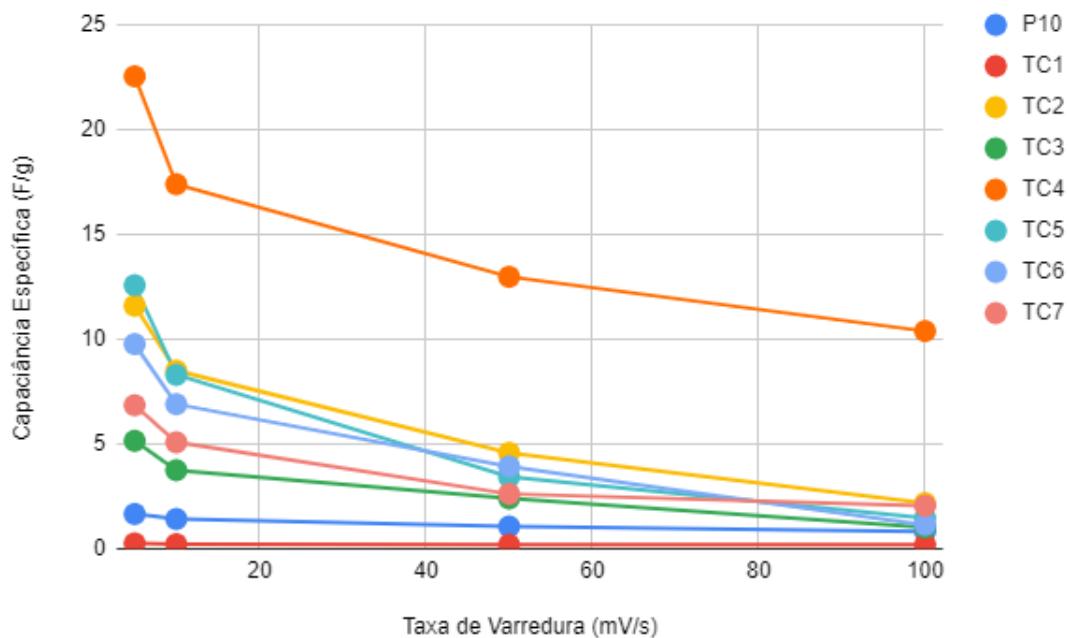


Fonte: Autora.

É possível verificar que com o aumento da taxa de varredura ocorre um aumento na área do voltamograma, o que acarreta mudanças no valor da capacitância específica, conforme demonstrado pela Equação 1. Isso se deve ao fato de que quanto maior a taxa de varredura, as reações acontecem em um menor tempo, gerando uma transferência de carga menor e conseqüentemente aumenta o nível da corrente.

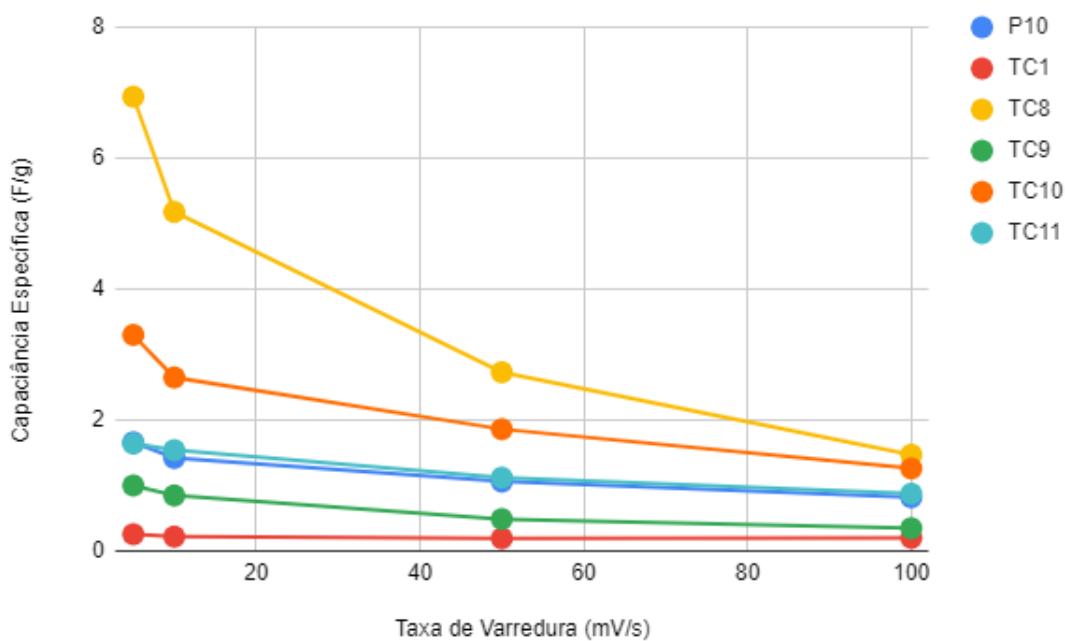
A capacitância específica calculada segundo a Equação 1 é exibida em função da taxa de varredura nos gráficos das Figura 19 e 20, onde é possível perceber que com o aumento da taxa de varredura há uma queda no valor da capacitância específica, já que a capacitância específica é inversamente proporcional à taxa de varredura segundo a Equação 1.

Figura 19 – Capacitância específica em função da taxa de varredura para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7



Fonte: Autora.

Figura 20 – Capacitância específica em função da taxa de varredura para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11



Fonte: Autora.

A Tabela 4 relaciona a maior capacitância específica das amostras com a sua área superficial e a partir desta relação é possível discutir aspectos sobre os aerogéis sintetizados.

Tabela 4 – Área superficial e capacitância específica na taxa de varredura 5 mV/s das amostras.

Código da Amostra	Sigla	Definição	Capacitância (F/g)	BET (m^2/g)
P10	TiO_2	Titânia	1,66	622
TC1	TiO_2 450	Titânia calcinada	0,255	121
TC2	TMn_3	Titânia com 30% de manganês	11,6	562
TC3	TMn_3 450	Titânia com 30% de manganês calcinada	5,15	184
TC4	TMn_2	Titânia com 20% de manganês	22,55	449
TC5	TMn_2 450	Titânia com 20% de manganês calcinada	12,58	163
TC6	TMn_1	Titânia com 10% de manganês	9,77	576
TC7	TMn_1 450	Titânia com 10% de manganês calcinada	6,85	237
TC8	TCo_2	Titânia com 20% de cobalto	6,94	601
TC9	TCo_2 450	Titânia com 20% de cobalto calcinada	1,00	204
TC10	TCo_1	Titânia com 10% de cobalto	3,30	556
TC11	TCo_1 450	Titânia com 10% de cobalto calcinada	1,64	227

Fonte: Autora.

É possível verificar que a titânia pura possui uma das capacitâncias específicas menores e a maior área superficial, havendo melhoria na capacitância e redução na área superficial tanto ao se trabalhar com a titânia calcinada, quanto ao se dopar o aerogel com manganês e com cobalto.

A capacitância específica da titânia calcinada é sempre menor do que a titânia amorfa, isto pode ser visto nas amostras que possuem qualquer teor de manganês ou cobalto, sendo que a área superficial também é reduzida drasticamente na titânia calcinada. Esta menor capacitância pode ser explicada pela cristalinidade presente em maior ou menor grau pelas amostras de titânia calcinada.

A maior capacitância específica atingida nas amostras que possuem manganês foi da amostra que possui 20% de manganês, sendo que o aumento na concentração de manganês para 30% fez a capacitância cair aproximadamente pela metade. A maior capacitância específica vista nas amostras que possuem cobalto foi da amostra que possui 20% de cobalto em sua composição, sendo esta concentração menor do que a atingida com manganês na mesma concentração, o que torna o manganês mais efetivo do que o cobalto no aumento desta propriedade.

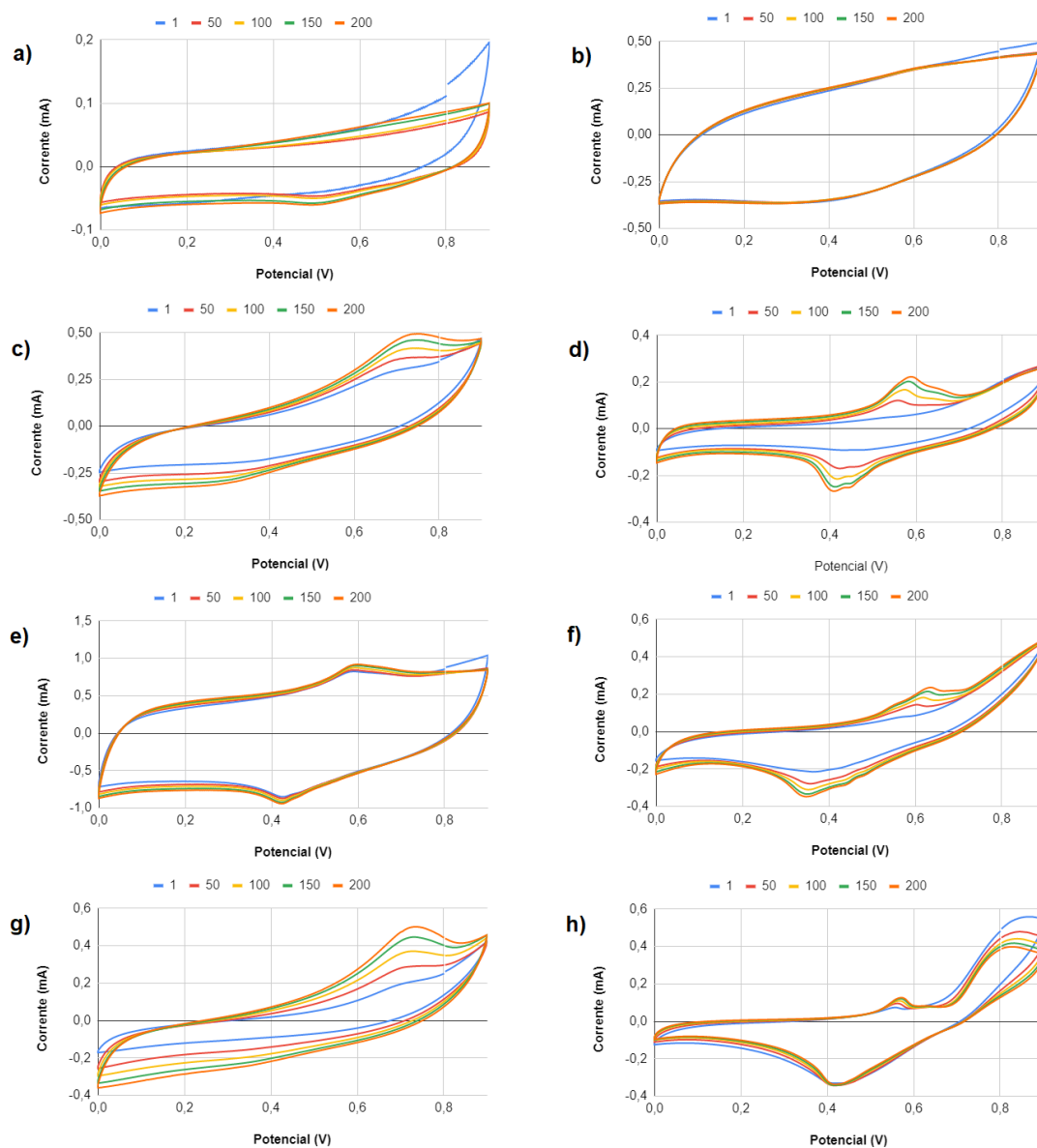
A capacitância específica da titânia pura é aproximadamente igual à da titânia calcinada com 10% de cobalto da amostra TC11, o que a primeira vista indica que este elemento não melhora em nada esta propriedade, porém a área superficial da amostra TC11 é muito menor do que a da amostra P10, indicando que houve melhoria na capacitância com esta menor área e em um material cristalino como a amostra TC11. A

maior área superficial tem sítios reativos que facilitam as interações eletroquímicas que consequentemente aumentam a capacitância.

A estabilidade dos materiais foi verificada na taxa de varredura de 100 mV/s selecionando os ciclos de número 1, 50, 100, 150 e 200. Os voltamogramas citados são mostrados nas Figuras 21 e 22, referentes às amostras que contém manganês e cobalto, respectivamente. É possível verificar pelas imagens que há pouca diferença entre os ciclos avaliados após o ciclo de número 1, o que demonstra a estabilidade das amostras sintetizadas, tanto as que possuem manganês ou cobalto em sua composição.

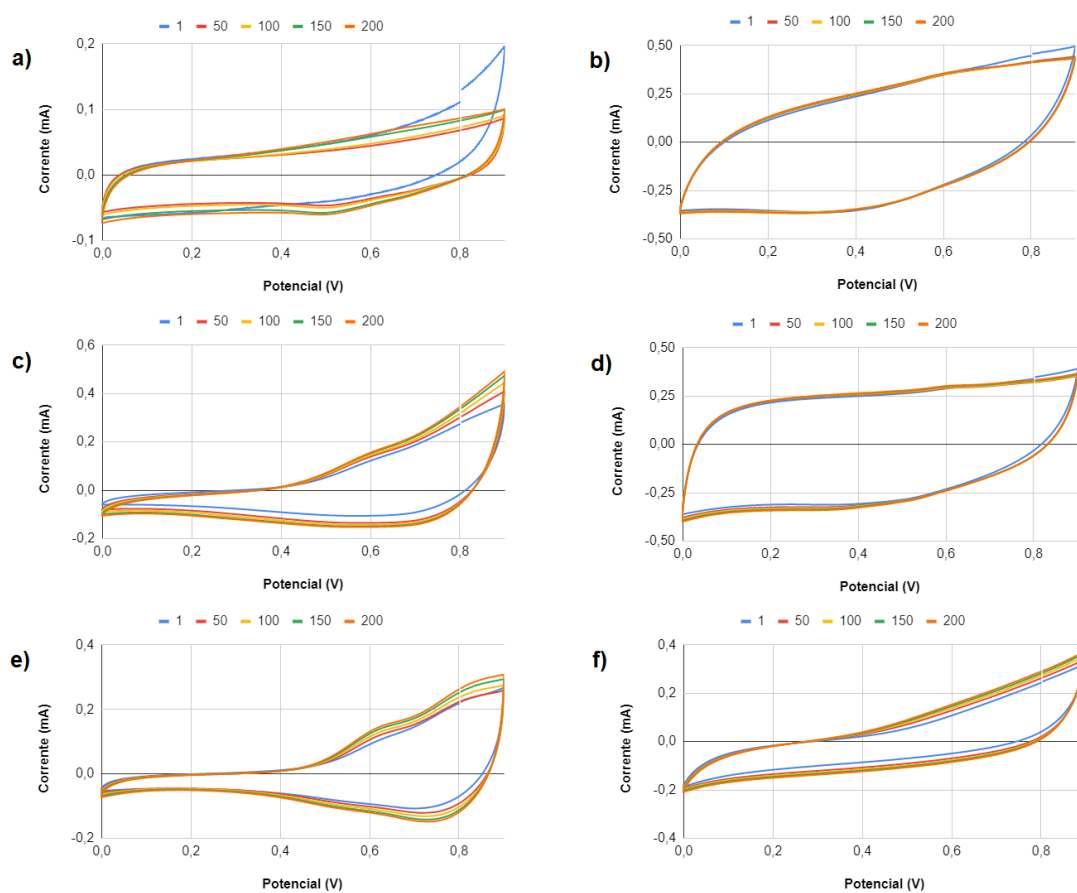
O formato dos voltamogramas das amostras é muito similar ao apresentado pelos capacitores híbridos, havendo regiões de corrente aproximadamente constante e a presença de picos de oxirredução. Para as amostras compostas por titânia e manganês foi notada a presença de picos de oxirredução adicionais em regiões mais ao centro do voltamograma, como pode-se notar nas Figuras 21 d), 21 e), 21 f) e 21 g), o que evidencia que a presença do manganês favorece os processos faradaicos no capacitor.

Figura 21 – Estabilidade de 200 ciclos avaliada por CV na taxa de varredura 100 mV/s das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7



Fonte: Autora.

Figura 22 – Estabilidade de 200 ciclos avaliada por CV na taxa de varredura 100 mV/s das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11

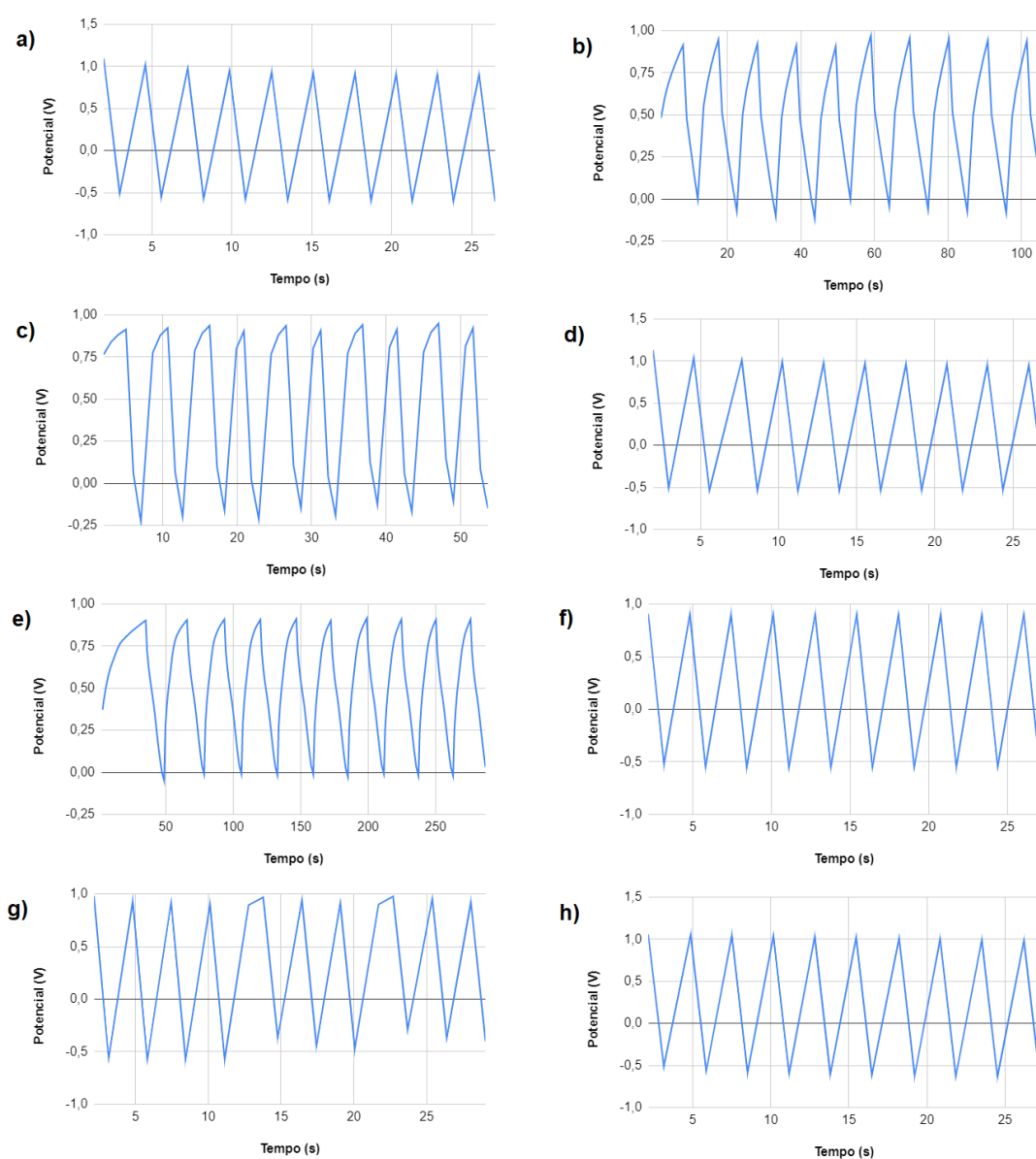


Fonte: Autora.

4.5 CARGA E DESCARGA

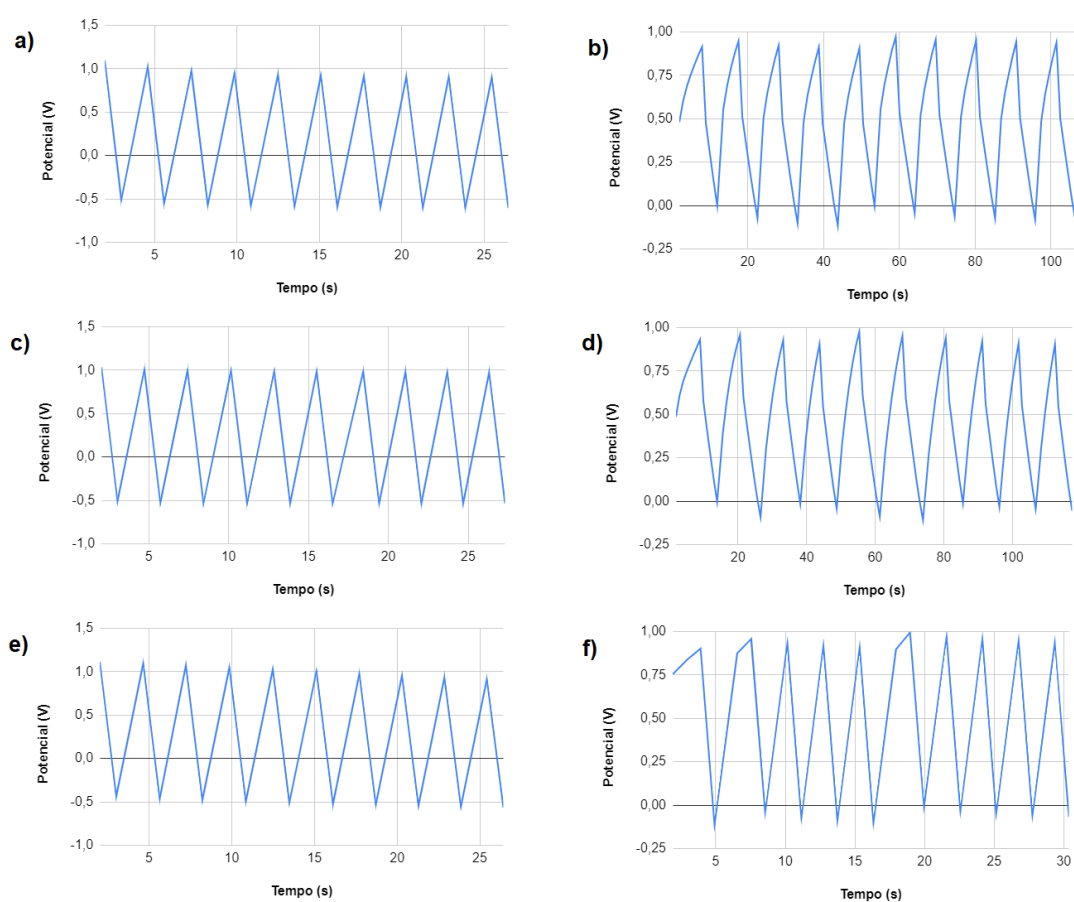
As curvas de carga e descarga são apresentadas nas Figuras 23 e 24 para as amostras compostas com manganês e cobalto, respectivamente. Um comportamento linear é visto na maioria das curvas, o que é um forte indicativo da reversibilidade eletroquímica dos eletrodos e sua estabilidade, pois de acordo com (TEIXEIRA, 2017), o comportamento linear de descarga em relação ao tempo é característica de uma grande potência entregue, com toda a energia fornecida rapidamente pelo dispositivo.

Figura 23 – Curvas de carga e descarga das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7



Fonte: Autora.

Figura 24 – Curvas de carga e descarga das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11



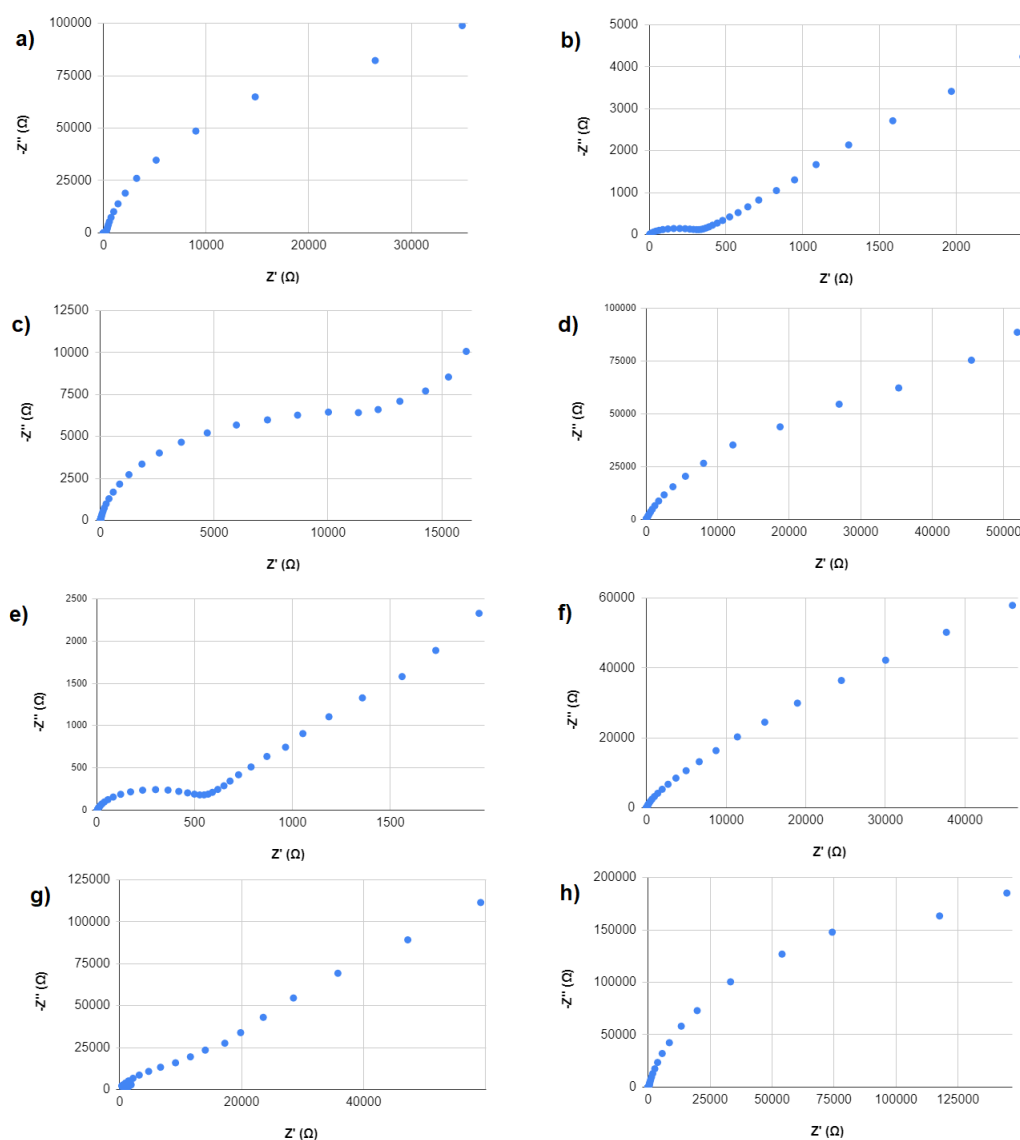
Fonte: Autora.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Os diagramas de Nyquist para cada uma das amostras sintetizadas são mostrados nas Figuras 25 e 26, nos quais o eixo $-Z''$ representa os comportamentos indutivos e capacitivos do material e o eixo Z' representa as resistências do material.

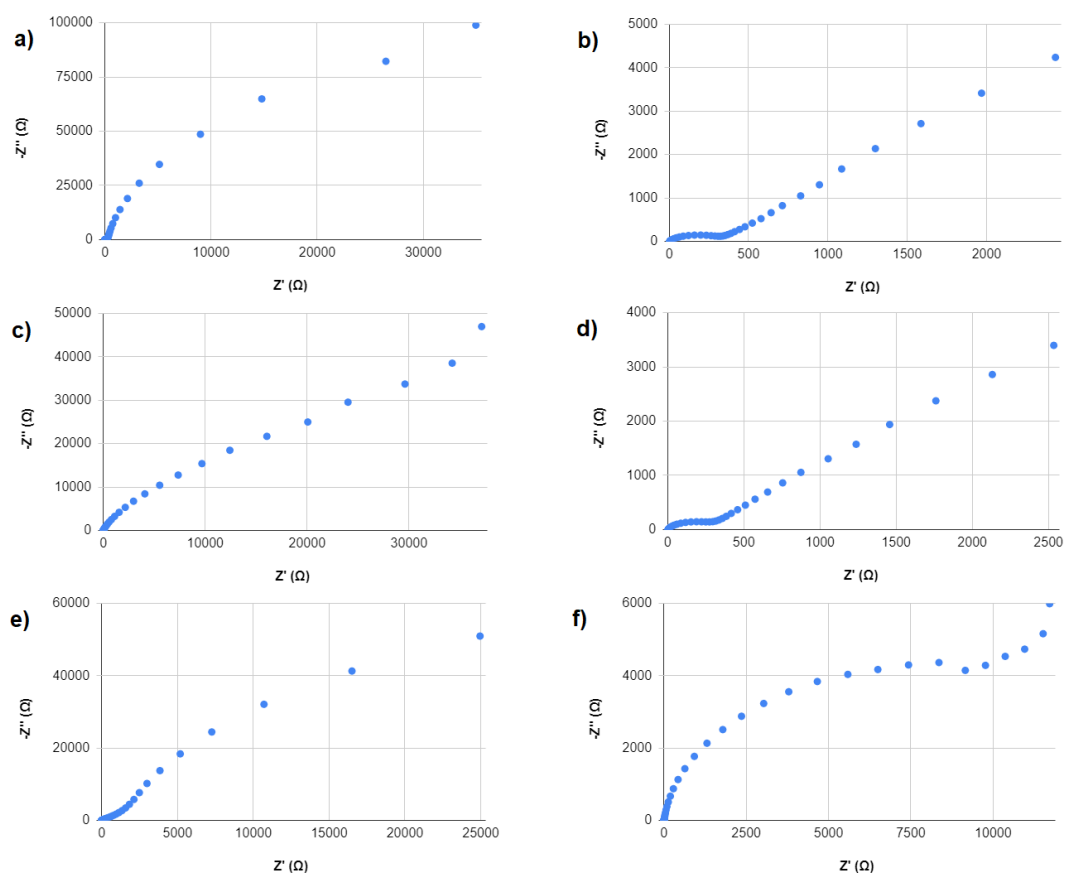
O comportamento típico para os diagramas de Nyquist é um semicírculo seguido de uma linha reta, como foi mostrado na Figura 8. Este comportamento foi visto apenas em algumas amostras, tais como as vistas nas Figuras 25 b), 25 c), 25 e), 25 d) e 25 f), 25 g), 26 b), 26 d), 26 f), para as demais amostras houve a ausência quase que completa desta região circular, indicando um comportamento capacitivo predominante.

Figura 25 – Diagrama de Nyquist para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7



Fonte: Autora.

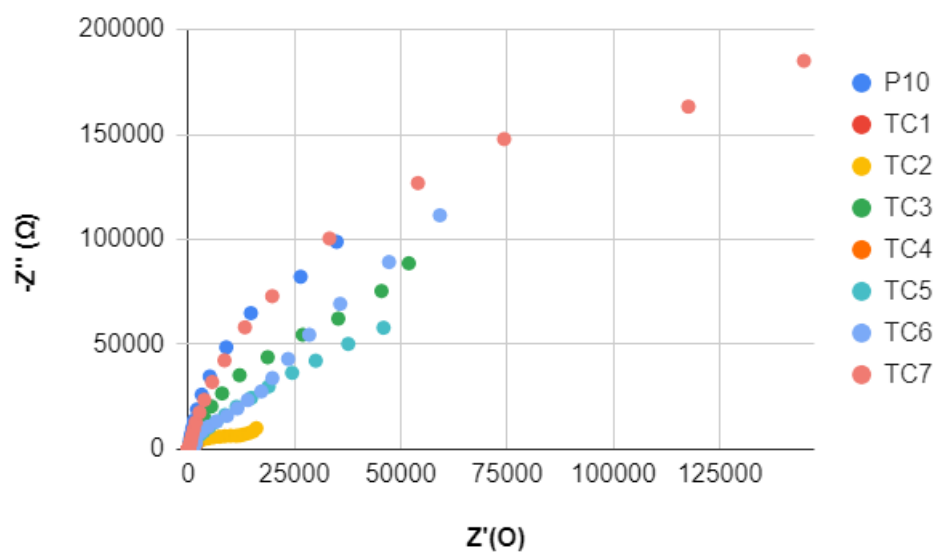
Figura 26 – Diagrama de Nyquist para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11



Fonte: Autora.

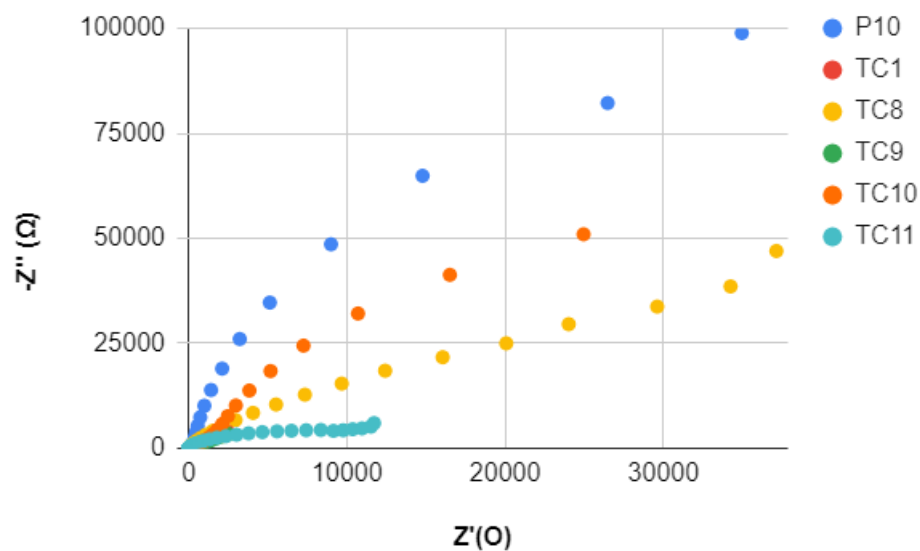
Ao se combinar os diagramas de Nyquist das amostras que possuem manganês em sua composição e das amostras que possuem cobalto, como mostrado nas imagens Figuras 27 e 28, nota-se que a adição de manganês aumentou o módulo de impedância da titânia pura apenas na amostra TC7 e nas demais amostras houve diminuição desta propriedade, já a adição de cobalto não aumentou o módulo de impedância em nenhuma das amostras.

Figura 27 – Diagrama de Nyquist para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7



Fonte: Autora.

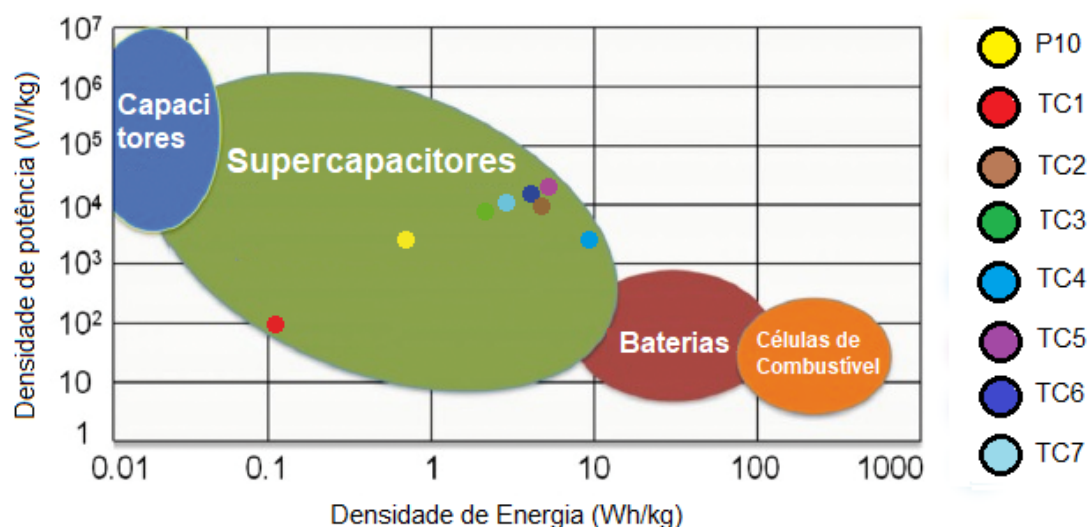
Figura 28 – Diagrama de Nyquist para as amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11



Fonte: Autora.

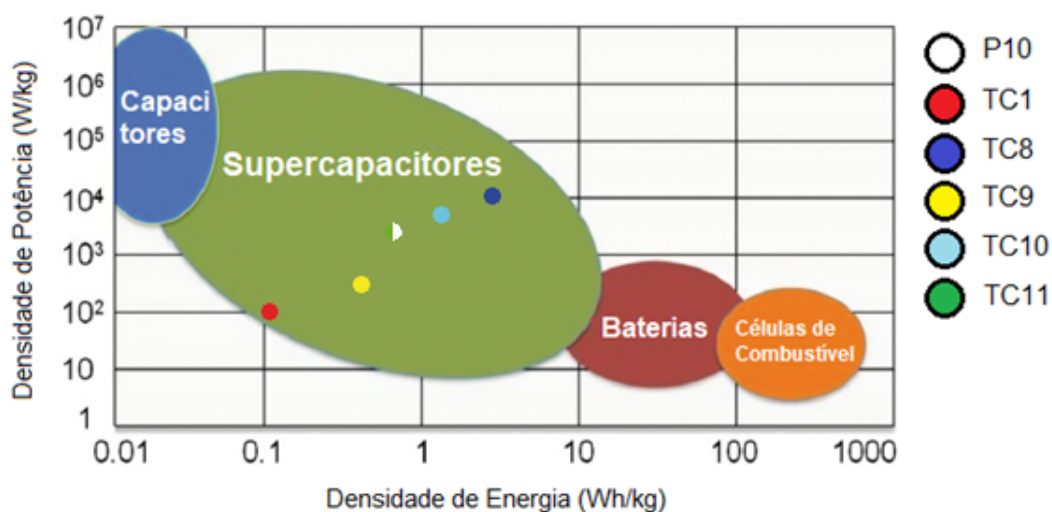
A partir das capacitâncias específicas na taxa de varredura 5 mV/s, foi possível calcular a densidade de energia e a densidade de potência através das Equações 3 e 4 e com estas grandezas é possível construir o gráfico de Ragone e verificar se os materiais se enquadram como supercapacitores, capacitores, baterias ou células de combustível.

Figura 29 – Gráfico de Ragone das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC2; d) TC3; e) TC4; f) TC5; g) TC6; h) TC7



Fonte: Autora.

Figura 30 – Gráfico de Ragone das amostras: a) P10; b) TC1; c) TC8; d) TC9; e) TC10; f) TC11



Fonte: Autora.

Analisando os gráficos de Ragone, foi possível verificar que todas as amostras se classificaram como supercapacitores, tanto os aerogéis de titânia pura, quanto os que possuem manganês e cobalto em sua composição.

A titânia pura naturalmente não se enquadraria como um supercapacitor, porém o aerogel de elevada área superficial formado permitiu elevar a capacitância da titânia para que se enquadre como um supercapacitor tanto em sua forma amorfa (P10) quanto em sua forma cristalina de titânia calcinada (TC1), sendo que esta última se localiza às margens do diagrama, não sendo tão eficiente quanto a titânia amorfa.

A maioria das amostras que possuem manganês se concentraram em uma mesma região, enquanto que a amostra de maior capacitância específica (TC4) se localizou mais afastada às margens da região delimitada. Dentre as amostras que possuem teor de manganês, apesar da amostra TC4 possuir maior capacitância específica, seu tempo de descarga foi o mais elevado, seu diagrama de Nyquist possui um semicírculo referente a uma resistência paralela e o seu ponto correspondente no gráfico de Ragone se localiza muito próximo dos limites que definem um material supercapacitor. A amostra TC7 se localiza numa região afastada das margens no gráfico de Ragone, não há a presença de um semicírculo em seu diagrama de Nyquist, além de possuir um tempo de descarga de 1 segundo e uma baixa área superficial de $237 \text{ m}^2/\text{g}$ em relação à capacitância de $6,85 \text{ F/g}$ sendo destacada como o supercapacitor mais promissor do grupo.

Para as amostra que possuem cobalto em sua composição foi perceptível que os pontos se depositaram espalhados no diagrama de Ragone, com o ponto da amostra TC11 coincide com a titânia pura amorfa. A amostra TC8 possui a maior capacitância específica de $6,94 \text{ F/g}$ das amostras que possuem cobalto, mesmo possuindo uma grande área superficial de $601 \text{ m}^2/\text{g}$, além de que o tempo de descarga de 1 segundo desta amostra é baixo, seu perfil de impedância não possui a região semicircular e o seu ponto no diagrama de Ragone não se localiza nas fronteiras da região de supercapacitor, sendo classificado como o melhor supercapacitor do grupo.

5 CONCLUSÃO

Os aerogéis sintetizados no presente trabalho se mostraram muito promissores em comparação ao capacitor de titânia pura com todas as amostras classificadas como supercapacitores, possuindo uma das maiores capacitância específica e uma menor área superficial do que a titânia pura.

A caracterização dos aerogéis por difração de raios X verificou que a adição de manganês e de cobalto diminui a cristalinidade da titânia mesmo após a calcinação, sendo este efeito maior com a adição de manganês.

Os voltamogramas gerados atestam que estes capacitores são do tipo híbrido, sendo regidos por fenômenos faradaicos e não faradaicos, havendo uma maior influência dos fenômenos faradaicos nas amostras que possuem manganês pela ocorrência de picos de oxirredução semelhantes ao dos eletrodos puramente capacitivos.

A espectroscopia de impedância realizada verificou um comportamento puramente capacitivo na maioria das amostras, enquanto que em outras verificou resistência paralela por meio da formação da região semicircular. O módulo de impedância das amostras foi menor ou muito próximo ao exibido pela titânia.

Os supercapacitores das amostras TC7 e TC8 se mostraram os mais promissores dentre os que possuem manganês e cobalto em sua composição, respectivamente, sendo todos os aerogéis desenvolvidos no presente trabalho possuem propriedades competitivas e são supercapacitores viáveis.

REFERÊNCIAS

- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. *Revista Chemkeys*, n. 3, p. 1–21, 2003. Disponível em: <<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/download/9609/5030/13856>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- ANDERSON, M. T.; SAWYER, P. S.; RIEKER, T. Surfactant-templated silica aerogels. *Microporous and mesoporous materials*, v. 20, n. 1-3, p. 53–65, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00008-5)>. Citado na página 23.
- 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*, Springer, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05286-z>>. Citado 4 vezes nas páginas 17, 23, 24 e 32.
- CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 12, p. 1–39, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>>. Citado na página 19.
- CARVALHO, L. A. d.; ANDRADE, A. R. d.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 29, p. 796–804, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400029>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- DIAS, G. M. et al. Preparation and electrochemical capacitance of high surface area tio₂-ruo₂ aerogels. *Open Ceramics*, Elsevier, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100196>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.
- DIAS, G. M. et al. Enhancing specific capacitance and cyclic stability through incorporation of mno₂ into bacterial nanocellulose/ppy · cucl₂ flexible electrodes. *Energy Technology*, Wiley Online Library, v. 7, n. 9, p. 1900328, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ente.201900328>>. Citado na página 29.
- DU, A. et al. A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. *Materials*, MDPI, v. 6, n. 3, p. 941–968, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma6030941>>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte i: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 59, p. 620–632, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400020>>. Citado na página 24.
- HERMAN, H. B.; BARD, A. J. Cyclic chronopotentiometry. diffusion controlled electrode reaction of a single component system. *Analytical Chemistry*, ACS Publications, v. 35, n. 9, p. 1121–1125, 1963. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60202a048>>. Citado na página 34.

- JUNIOR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. *Rio de Janeiro: LTC*, v. 589, p. 249, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 17, 19 e 20.
- KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 50, n. 12, p. 2499–2506, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.078>>. Citado na página 34.
- LARROZA, J. I. B. et al. Preparação e caracterização morfológica do aerogel nanocelulose/amido. Joinville, SC, 2020. Disponível em: <11nq.com/NDxs7>. Citado na página 22.
- LIANG, R. et al. Transition metal oxide electrode materials for supercapacitors: a review of recent developments. *Nanomaterials*, MDPI, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano11051248>>. Citado 3 vezes nas páginas 17, 24 e 25.
- LUZ, M. d. C. Pinto da et al. Propriedades eletroquímicas de nanocompósitos de aerogéis de tio₂ e polímeros condutores. Florianópolis, SC., 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/239602>>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 28.
- MORAIS, B. A. D. Framework for nanocomposites. 2018. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2018/MEQ18084.pdf>>. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 22.
- OSMAN, R. F. M. Framework for nanocomposites. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.37335>>. Citado na página 20.
- PIERRE, A. C.; PAJONK, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 11, p. 4243–4266, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr0101306>>. Citado na página 22.
- PRIYADHARSINI, C. I. et al. Sol-gel synthesis of co₃o₄ nanoparticles as an electrode material for supercapacitor applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, v. 96, n. 2, p. 416–422, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05393-x>>. Citado na página 25.
- RIBEIRO, W. F. et al. Determinação voltamétrica de ricina em mamona usando carbono vítreo e diamante dopado com boro. Universidade Federal da Paraíba, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/7078>>. Citado na página 25.
- SANTOS, L. M. d. et al. Síntese e caracterização de tio₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. Universidade Federal de Uberlândia, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19192>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- SARKIS, S.; HUANG, X. Cobalt nanorods as transition metal electrode materials for asymmetric supercapacitor applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 124, n. 38, p. 20746–20756, 2020. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.0c05562>>. Citado na página 34.

SHEN, H. et al. In-situ hydrothermal synthesis of δ -mno₂/soybean pod carbon and its high performance application on supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 853, p. 157357, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157357>>. Citado na página 25.

TEIXEIRA, H. A. Preparação e caracterização eletroquímica de nanocompósitos de nanotubos de carbono com nanopartículas de óxido de cobalto para aplicação em supercapacitores. 2017. Disponível em: <encurtador.com.br/eizLQ>. Citado na página 46.

VAIA, R. A.; WAGNER, H. D. Framework for nanocomposites. *Materials today*, Elsevier, v. 7, n. 11, p. 32–37, 2004. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00506-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00506-1)>. Citado na página 19.

YANG, Y. et al. Cobalt-doped black tio₂ nanotube array as a stable anode for oxygen evolution and electrochemical wastewater treatment. *ACS catalysis*, ACS Publications, v. 8, n. 5, p. 4278–4287, 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscatal.7b04340>>. Citado na página 25.

YUE, X.-M. et al. Synthesis of co₃o₄/reduced graphene oxide by one step-hydrothermal and calcination method for high-performance supercapacitors. *Ionics*, Springer, v. 27, n. 1, p. 339–349, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03797-x>>. Citado na página 24.

ZICA, A. S. Desenvolvimento de eletrodos de nanocompósitos de óxido de grafeno e óxidos metálicos para aplicação em supercapacitores. Universidade Federal de Viçosa, 2017. Disponível em: <<https://www.locus.ufv.br/handle/123456789/19646>>. Citado 4 vezes nas páginas 28, 29, 30 e 31.