



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES À BASE DE TiO₂ E ÓXIDO DE
GRAFENO: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA**

GISELLY ALEXANDRE DE SOUZA

Foz do Iguaçu
2022



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES À BASE DE TiO₂ E ÓXIDO DE GRAFENO:
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA**

GISELLY ALEXANDRE DE SOUZA

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes.
Coorientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado.

Foz do Iguaçu
2022

GISELLY ALEXANDRE DE SOUZA

**ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES À BASE DE TiO₂ E ÓXIDO DE GRAFENO:
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes
UNILA

Coorientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado
UNILA

Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta
UTFPR

Prof. Dr. Thiago Sequinel
UFGD

Foz do Iguaçu, 05 de agosto de 2022.

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

S729e

Souza, Giselly Alexandre de.

Eletrodos para supercapacitores à base de TiO₂ e óxido de grafeno: caracterização estrutural e eletroquímica /
Giselly Alexandre de Souza. - Foz do Iguaçu, 2022.
65 fls.: il.

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia,
Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Márcio de Sousa Góes.

Coorientador: José Ricardo Cezar Salgado.

1. Capacitores. 2. Eletrodos. 3. Dióxido de titânio. I. Góes, Márcio de Sousa. II. Salgado, José Ricardo Cezar.
III. Título.

CDU 544.6

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Gilvaneide e Jozinaldo, ao meu irmão Giacomo e ao meu companheiro de jornada evolutiva Marcello Paskulin.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as consciências que me ajudaram a chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais Maria Gilvaneide e Jozinaldo, por me proporcionarem a oportunidade de viver uma existência singular e serem belíssimos exemplos de integridade, trabalho e honestidade. Em especial a minha mãe que me incentivou e incentiva a seguir com firmeza em todos os empreendimentos da vida, sendo meu maior exemplo de força e coragem.

Agradeço ao meu irmão Giacomo, por estar do meu lado quando eu precisei.

Agradeço ao meu companheiro de jornada evolutiva Marcello Paskulin, pelo companheirismo, paciência, incentivo e por me ajudar, todos os dias, a ser a melhor versão de mim mesma.

Incansáveis agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes, pelo profissionalismo, paciência e conhecimentos passados. Sou sinceramente grata por sua dedicação, tempo e por tantos ensinamentos prestados. Te agradeço por ver em mim potencial e depositar confiança me aceitando como orientanda, encarando sempre com bom humor e prestatividade o desafio de me conduzir nessa jornada rumo ao título de mestre. Lhe admiro enquanto profissional, por me ensinar tópicos avançados em assuntos que eu nem sabia que existiam e te admiro ainda mais como pessoa pela paciência de me ensinar os tópicos básicos, que eu já deveria saber. Sua postura humana e horizontal, sempre agindo com simpatia e cordialidade, são exemplos que levarei para a vida.

Agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado, por toda a disponibilidade, auxílio e incentivo. Sou grata a dedicação, prestatividade e paciência que dedicou ao meu trabalho durante a pesquisa e nas correções enriquecedoras e detalhistas do material escrito.

Meus agradecimentos a Universidade Federal Latino-Americana por possibilitar a participação no programa de mestrado, à Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação pelo apoio financeiro e a todo o corpo docente que contribuiu com essa jornada, compartilhando conhecimento com profissionalismo e dedicação.

Agradeço a Fundação Araucária pelo suporte em projetos institucionais.

Agradeço a equipe de servidores técnicos da Unila por todo o serviço prestado onde sempre apresentaram prestatividade e zelo ao trabalho, realizando-o com atenção, bom humor e profissionalismo. Agradeço especialmente a Fabiana, que sempre mostrou

disponibilidade e simpatia extraordinária em resolver as demandas com prontidão. Meus sinceros agradecimentos à equipe de técnicos laboratoriais, em especial a Paula Regina, o Wagner Ferreira e o Gilsemar Sefstroem, Técnicos da UNILA e, também ao Sandy González Hernández e o Diego Osmar Galeano, Técnicos Bolsista Fundação Araucária-UNILA, por sempre se mostraram profissionais exemplares e atenciosos, os agradeço por todos os atendimentos prestados e pelos conhecimentos trocados. Ao Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari, da Universidade Federal de Uberlândia, pela cooperação nas medidas do Raman.

Por fim, agradeço a todos os amigos que tive a honra de encontrar nessa trajetória. E agradeço com imenso carinho a Ana Paula Gomes, a Sara Adrissa e a Jazmin Godoy pelos momentos de risadas e descontração e pelos numerosos ensinamentos passados. A presença de vocês tornou essa jornada mais prazerosa e divertida.

E, fazendo uso das palavras de Carl Sagan, gostaria de dizer a todos aqui citados que *“diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com vocês”*.

*Uma coisa que aprendi ao longo de minha vida: a
nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e
infantil – e, mesmo assim, é a coisa mais preciosa
que temos.*

Albert Einstein

RESUMO

A busca pela produção e utilização de tecnologias de armazenamento de carga menos poluentes e compatíveis com fontes renováveis de energia tem impulsionado o desenvolvimento das pesquisas ligadas a supercapacitores. No presente trabalho foram sintetizados e caracterizados eletrodos para supercapacitores utilizando como material base TiO_2 e a ele foi adicionado óxido de grafeno, na proporção de 2 e 4% da massa. Tais materiais basilares foram produzidos, respectivamente, segundo o método hidrotérmico e o método Hummers modificado. As medidas de difração de raios X comprovaram a obtenção da fase TiO_2 (Anatase) e do óxido de grafeno sintetizados. A análise morfológica, a partir do microscópio eletrônico de varredura, mostraram que os filmes possuem estruturas homogêneas da ordem nanométrica, e que com o aumento da quantidade de óxido de grafeno aumentou proporcionalmente a sua porosidade. As medidas de voltametria cíclica apontam que com a adição de 2% de óxido de grafeno ao eletrodo de TiO_2 a capacitância específica aumentou, quando comparado ao eletrodo de TiO_2 puro, em 375, 321, 302, 291, 293 e 295% para as respectivas velocidades de varredura de 5, 10, 20, 50, 100 e 150 mV s^{-1} . Para a adição de 4% de óxido de grafeno houve uma diminuição da capacitância específica do eletrodo em 50, 46, 41, 36, 33 e 32% nas mesmas velocidades de varreduras citadas acima. Desse modo, comparando as duas quantidades, os resultados mostraram uma melhora significativa com apenas adição de 2% de óxido de grafeno. As respostas eletroquímicas indicam que uma pequena quantidade de óxido de grafeno auxilia na cinética de reação do eletrodo favorecendo o processo de transferência de carga e proporcionando a elevação da pseudocapacitância dos mesmos.

Palavras-chave: Supercapacitores; eletrodo; óxido de titânio; óxido de grafeno.

RESUMEN

La búsqueda de la producción y el uso de tecnologías de almacenamiento de carga menos contaminantes y compatibles con las fuentes de energía renovables ha impulsado el desarrollo de la investigación relacionada con los supercondensadores. En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron electrodos para supercondensadores utilizando TiO_2 como material base y al que se le añadió óxido de grafeno, en la proporción del 2 y 4% de la masa. Estos materiales base se produjeron, respectivamente, según el método hidrotérmico y el método Hummers modificado. Las mediciones de difracción de rayos X demostraron que se obtuvo la fase TiO_2 (Anatasa) y el óxido de grafeno sintetizado. El análisis morfológico, a partir del microscopio electrónico de barrido, mostró que las películas tienen estructuras homogéneas de orden nanométrico, y que con el aumento de la cantidad de óxido de grafeno aumentaba proporcionalmente su porosidad. Las mediciones de voltametría cíclica señalaron que con la adición de un 2% de óxido de grafeno al electrodo de TiO_2 la capacitancia específica aumentó, en comparación con el electrodo de TiO_2 puro, en un 375, 321, 302, 291, 291, 293 y 295% para las respectivas velocidades de barrido de 5, 10, 20, 50, 100 y 150 mV s^{-1} . Para la adición de un 4% de óxido de grafeno se produjo una disminución de la capacitancia específica del electrodo en un 50, 46, 41, 36, 33 y 32% a las mismas velocidades de barrido citadas anteriormente. Así, comparando las dos cantidades, los resultados mostraron una mejora significativa con sólo la adición del 2% de óxido de grafeno. Las respuestas electroquímicas indican que una pequeña cantidad de óxido de grafeno ayuda en la cinética de reacción del electrodo favoreciendo el proceso de transferencia de carga y proporcionando la elevación de su pseudocapacitancia.

Palabras clave: supercondensadores; electrodo; óxido de titanio; óxido de grafeno.

ABSTRACT

The search for the production and use of charge storage technologies that are less polluting and compatible with renewable energy sources has driven the development of research related to supercapacitors. In the present work, electrodes for supercapacitors were synthesized and characterized using TiO₂ as base material, and to it was added graphene oxide, in the proportion of 2 and 4% of mass. Such base materials were produced, respectively, according to the hydrothermal method and the modified Hummers method. X-ray diffraction measurements confirmed the obtainment of the synthesized TiO₂ (Anatase) phase and graphene oxide. The morphological analysis, from the scanning electron microscope, showed that the films have homogeneous structures of the nanometric order, and that with the increase in the amount of graphene oxide increased proportionally its porosity. The cyclic voltammetry measurements point out that with the addition of 2% graphene oxide to the TiO₂ electrode the specific capacitance increased, when compared to the pure TiO₂ electrode, by 375, 321, 302, 291, 291, 293 and 295% for the respective scanning speeds of 5, 10, 20, 50, 100 and 150 mV s⁻¹. For the addition of 4% graphene oxide there was a decrease in the specific capacitance of the electrode by 50, 46, 41, 36, 33, and 32% at the same scanning speeds cited above. Thus, comparing the two amounts, the results showed a significant improvement with only the addition of 2% graphene oxide. The electrochemical responses indicate that a small amount of graphene oxide helps in the reaction kinetics of the electrode, favoring the charge transfer process and providing an increase in the pseudocapacitance of the electrodes.

Key words: Supercapacitors; electrode; titanium oxide; graphene oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama Ragone que relaciona capacitores, supercapacitores, baterias e células combustível.	22
Figura 2 - Veículo elétrico do transporte público produzido pela Mercedes-Benz do Brasil.	23
Figura 3 - Esquema de classificação de capacitores, processos de funcionamento e exemplos.	24
Figura 4 - Representação da dupla camada proposta por Bockris, Devanathan e Muller (1963).	25
Figura 5 - Representação das curvas de voltametria cíclicas provenientes de diferentes processos de armazenamento de carga. (a) Armazenamento por dupla camada elétrica. (b) Processo de armazenamento por pseudocapacitância. (c) Processos faradáicos.	27
Figura 6 - Representação da forma cristalina da óxido de titânio na fase (a) rutilo e (b) anatase.	29
Figura 7 - Representação da forma cristalina dos alotropos de carbono.	30
Figura 8 - Serie de passos do método hidrotérmico da obtenção do TiO_2	34
Figura 9 - Esquema da rota de síntese do óxido de grafeno.	35
Figura 10 - Fluxograma da preparação do material (pasta) para os filmes.	37
Figura 11 - (a) Pó de TiO_2 na etapa inicial do processo. (b) Pó de TiO_2 com adição de 4% de óxido de grafeno na etapa inicial do processo. (c) Sonificação em banho-maria da material dos filmes. (d) Material após a finalização do preparo.	38
Figura 12 - (a) Placa de vidro fixada ao papel milimetrado por fita 3M e pronta para receber a deposição do material. (b) Placa de vidro com material depositado sobre a fita e a superfície. (c) Placa de vidro após o processo de espalhamento e retirada da fita.	39
Figura 13 - Foto do eletrodo após calcinação e passagem da proteção em epóxi e da tinta de prata.	40
Figura 14 - (a) Difratômetro. (b) Suporte do eletrodo do difratômetro em detalhe.	41
Figura 15 - Microscópio Eletrônico de Varredura.	42
Figura 16 - (a) Equipamento de caracterização eletroquímica por voltametria cíclica. (b) Montagem dos eletrodos com os conectores. (c) Visão em detalhe dos eletrodos.	43
Figura 17 - DRX do grafite precursor do método Hummers melhorado e do óxido de grafeno.	44
Figura 18 - Difratogramas de difração de raios X (a) do pó (b) dos filmes de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ OG}$ e $\text{TiO}_2 + 4\% \text{ OG}$, respectivamente.	46
Figura 19 . (a) Diagrama da espectroscopia Raman e (b) Corte (ampliação de 750 a 3000 cm^{-1}) do espectrograma dos pós de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ OG}$ e $\text{TiO}_2 + 4\% \text{ OG}$	47
Figura 20 . Isotermas de adsorção dessorção (a) TiO_2 puro, (b) $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ OG}$ e (c) $\text{TiO}_2 + 4\% \text{ OG}$	49
Figura 21 - Espectro do FTIR-ATR para o grafite comercial e óxido de grafeno sintetizado.	50
Figura 22 - (a) Imagens do filme de TiO_2 puro com magnificação de 500 X. (b) Imagens do filme de $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ OG}$ com magnificação de 500 X. (c) Imagens do filme de $\text{TiO}_2 + 4\% \text{ OG}$ com magnificação de 500 X. (d) Imagens do filme de TiO_2 com magnificação de 10.000 X. (e) Imagens do filme de $\text{TiO}_2 + 2\% \text{ OG}$ com	

magnificação de 10.000 X. (f) Imagens do filme de TiO ₂ + 4% OG com magnificação de 10.000 X.....	51
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos dos filmes de TiO ₂ puro e (a - c) eletrodos de TiO ₂ + 2% OG (d - f) eletrodos de TiO ₂ + 4% OG (g - i).	55
Figura 24 - Capacitância específica em função da velocidade de varredura para os eletrodos sintetizados.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela da média das capacitâncias específicas com os respectivos valores de desvio padrão e desvio padrão relativo. 58

Tabela 2 – Tabela de melhoramento percentual das adições de grafeno 60

LISTA DE ABREVIATURAS, UNIDADES E SIGLAS

A	Ampere.
DRX	Difração de raios X.
EDLC	Sigla em inglês para <i>Electric Double Layer Capacitor</i> .
Fg ⁻¹	Faraday por grama.
F	Faraday.
FTIR-ATR	Sigla em inglês <i>Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance Spectroscopy</i> .
FTO	Sigla em inglês para <i>fluorine-doped tin oxide</i> .
kg	Quilograma.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MHM	Método Hummer Melhorado.
ml	Mililitro.
Nm ⁻¹	Newton por metro.
OG	Óxido de grafeno.
PTI	Parque Tecnológico da Itaipu.
RPM	Rotações por minuto.
SiCaMat	Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais.
V	Volts.
VC	Voltametria cíclica.
W	Watts.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	CAPACITORES	21
3.1.1	Supercapacitores.....	24
3.1.2	Materiais para Supercapacitores	28
4	METODOLOGIA	33
4.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE TITÂNIO	33
4.2	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	34
4.3	PREPARO DO ELETRODO	36
4.3.1	Pasta de TiO ₂ e TiO ₂ + Óxido de Grafeno	36
4.3.2	Preparação do Filme	38
5	CARACTERIZAÇÃO	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	44
6.1.1	Difração de Raios X.....	44
6.1.2	Difração de Espectroscopia Raman Confocal	47
6.1.3	Análise da Área Superficial Específica	48
6.1.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR).....	50
6.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
6.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	53
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Na atual sociedade, a preocupação com o aproveitamento inteligente dos recursos naturais torna-se presente a necessidade da utilização de tecnologias cada vez mais eficientes e duráveis que façam uso de materiais menos poluentes, passíveis de reciclagem e que apresentem convergência com as tecnologias de conversão de energia de maneira limpa e renovável (BARBIERI, 2020).

Um exemplo dessa preocupação ambiental foi expresso pela Organização das Nações Unidas (ONU), na conferência sobre desenvolvimento sustentável em 2015, onde propôs 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no intuito de promover avanços nas frentes ambientais, políticas e econômicas do planeta. Tais metas tiveram sua importância reafirmada na 5ª Assembleia para o Meio Ambiente da ONU com o tema “*Fortalecer Ações pela Natureza para Alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável*” (2021-2022). No tocante às metas energéticas, destacam-se as de número 7.3 e subitem 7.a., tais metas propõem até 2030, respectivamente, “dobrar a taxa global de melhoria da eficiência energética” e:

“reforçar a cooperação internacional para facilitar o acesso a pesquisa e tecnologias de energia limpa, incluindo energias renováveis, eficiência energética e tecnologias de combustíveis fósseis avançadas e mais limpas, e promover o investimento em infraestrutura de energia e em tecnologias de energia limpa” (ONU, 2015).

No ensejo de contribuir para alcançar as melhorias que o planeta, a economia e a sociedade necessitam, as etapas da cadeia de produção, conversão, transporte, armazenamento, aproveitamento e consumo energético são alvos de pesquisas constantes. Para isso, o domínio das tecnologias energéticas torna-se ponto crucial em um mundo cada vez mais dependente da energia elétrica, pois ela desempenha um papel importante nas cadeias de produção e no cotidiano e bem-estar da população (BARBIERI, 2020).

Um dos componentes importantes para a ampliação do uso de fontes renováveis de energia em larga escala, a exemplo da eólica e solar, são os meios de armazenamento de energia. Uma vez que é convertida a energia solar em energia elétrica, por exemplo, tal recurso pode ter o seu excedente estocado em dispositivos capazes de fornecer eletricidade quando a conversão não estiver sendo possível, isto é, falta de iluminação solar (SILVA, 2015).

Para os armazenadores de carga elétrica têm-se uma crescente demanda por dispositivos com performances cada vez melhores e que causem menores impactos ao

meio ambiente. Os benefícios que se buscam para os armazenadores de carga são numerosas, como por exemplo, que sejam atingidas maiores capacidades de armazenamento de energia, maiores ciclos de vida útil, dispositivos com menores pesos e dimensões, menores tempos de carregamento e maiores tempos de duração da carga (RAZA et al., 2018; SOUZA, 2020).

Dentre os diferentes meios de armazenamento de energia há os supercapacitores. Dentre as principais características que os tornam dispositivos promissores estão a rápida resposta de carga e descarga, a ciclabilidade, a eficiência de carga e descarga e a alta energia específica (TOLLEFSON, 2008), além da alta densidade de potência e excelente reversibilidade com um ciclo de vida longo (KARTHIKEYAN et al., 2012), por isso, nos últimos anos vem sendo largamente investigados (SOUZA, 2020).

Com a ampliação das pesquisas, e o aumento do conhecimento específico na área, crescem as possibilidades de aplicação dos supercapacitores em diversas frentes tecnológicas. Tais dispositivos podem ser utilizados em aparelhos móveis e sistemas computacionais, bem como no setor de transportes, com aplicação em veículos de pequeno e de grande porte.

Os supercapacitores, também conhecidos como capacitores eletroquímicos, são constituídos, de modo simplificado, pela junção do componente eletroativo (eletrodo), que pode ser composto por polímeros condutores, óxidos metálicos ou materiais carbonosos, e do eletrólito, um meio líquido propício ao processo de carga (CONWAY, 1999; TOLLEFSON, 2008).

Diversas pesquisas abordam o eletrodo como alvo de investigação, e avaliam diferentes materiais e compósitos no intuito de desenvolver melhorias tecnológicas (KARTHIKEYAN et al., 2012; RAZA et al., 2018; TOLEDO, 2018). Apesar de apresentar respostas promissoras, o desenvolvimento de materiais otimizados para os eletrodos, que apresentem propriedades como grande capacidade de armazenamento de carga e longo ciclo de vida, ainda representa um vasto campo de pesquisa a ser explorado (RAZA et al., 2018).

Assim, visando contribuir com as pesquisas nessa área, o presente trabalho sintetizou e caracterizou um compósito nanoestruturado à base de TiO_2 e óxido de grafeno como base ao eletrodo coletor de carga. O intuito do trabalho foi utilizar as propriedades físicas e eletroquímicas presentes no óxido semiconductor e no material carbonoso para a produção de um eletrodo que se beneficie das características presentes nos dois compostos.

A dissertação encontra-se subdividida da seguinte maneira: na Seção 2 se discute os objetivos, na Seção 3, a fundamentação teórica que traz os alicerces para o desenvolvimento da pesquisa e na Seção 4, é explanada a metodologia utilizada no processo de síntese e de caracterização dos materiais. Já a Seção 5 mostra os métodos de caracterização com os métodos utilizados. A Seção 6 apresenta os resultados e a discussão pertinente e a Seção 7 apresenta as considerações finais.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é preparar filmes à base óxido de titânio (TiO_2) puro e acrescido com de óxido de grafeno para serem usados como eletrodos em supercapacitores.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como o intuito de investigar os métodos de síntese e materiais sintetizados os objetivos específicos visam a ampliação da compreensão acerca dos eletrodos e são:

- Sintetizar e caracterizar o TiO_2 ;
- Sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno;
- Investigar o comportamento eletroquímico de eletrodos à base de TiO_2 quando a eles é acrescentado óxido de grafeno.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CAPACITORES

Capacitores são sistemas capazes de armazenar cargas elétricas quando uma diferença de potencial é aplicada a seus polos (HALLIDAY et al., 2007). Pode se entender a capacidade de armazenamento de um desses dispositivos utilizando a Equação (1).

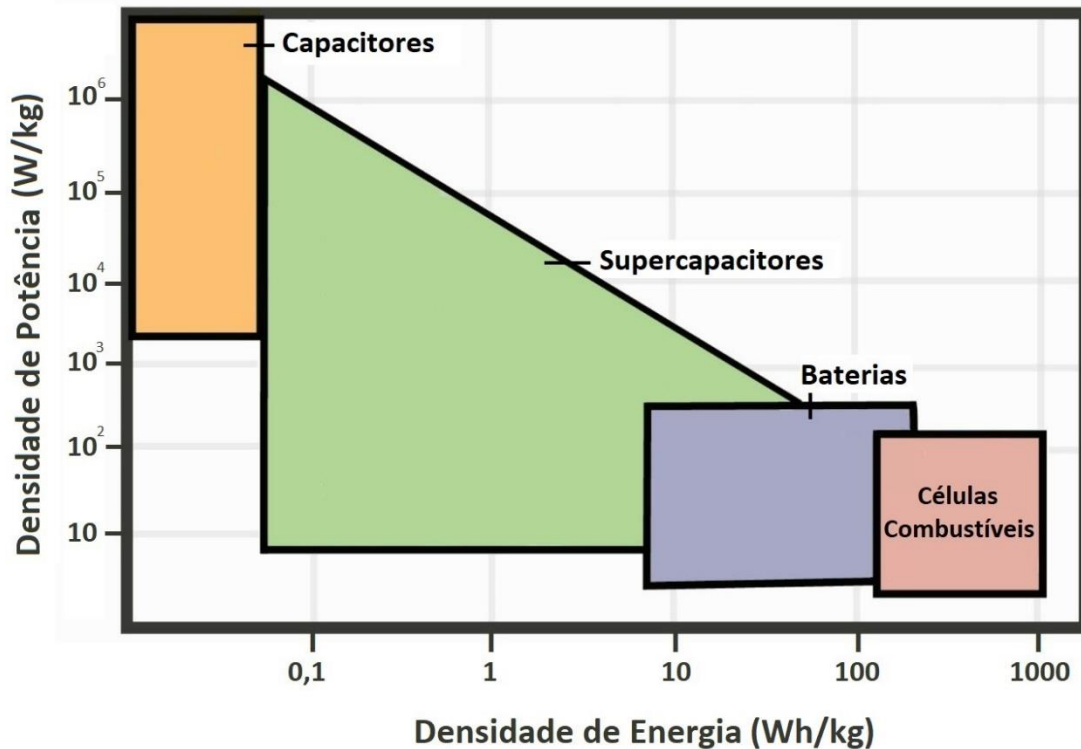
$$C = \frac{q}{E} \quad (1)$$

no qual C representa a capacitância (em Faraday, F), q é a carga elétrica (em Ampere, A) armazenada no capacitor e E é a diferença de potencial (em Volt, V).

Sendo assim, os capacitores são considerados dispositivos armazenadores de cargas, assim como as baterias, porém, estes armazenam energia de forma elétrica enquanto as baterias armazenam a carga de forma química. Outro aspecto que diferencia os capacitores de baterias é a capacidade de carga e descarga em intervalos de tempo curtos (SCHOETZ et al., 2022). O tempo de carga e descarga do dispositivo pode torná-lo adequado para tipos diferentes de aplicações.

O diagrama Ragone é a esquematização gráfica que relaciona densidade de energia, eixo X, a densidade de potência, eixo Y, que foi criado inicialmente para expressar as características de diferentes tipos de baterias (RAGONE, 1968). Atualmente tal diagrama é aplicado de forma recorrente aos estudos de diversos tipos de armazenadores de energia. Na Figura 1 encontra-se um diagrama Ragone que relaciona os diferentes tipos de armazenadores de energia. No diagrama, os capacitores se destacam por possuírem alta densidade de potência e as baterias por possuírem alta densidade de energia.

Figura 1 - Diagrama Ragone que relaciona capacitores, supercapacitores, baterias e células combustível.



Fonte: Adaptado de (PÉREZ, 2018)

Além de serem úteis pela propriedade de armazenamento de cargas, os capacitores também são utilizados em circuitos eletrônicos na conversão de corrente alternada em corrente contínua, estando presentes em eletrodomésticos como televisores, lavadoras, secadoras, ar-condicionado e outros. Setores como a computação, o transporte e as telecomunicações teriam a produção de suas tecnologias inviabilizadas sem a utilização dos capacitores (GOGOTSI; PENNER, 2018). A Alemanha, por exemplo, conta com a utilização desses dispositivos em veículos elétricos do transporte público híbrido utilizado na cidade de Mannheim a cerca de uma década (BALL; GOGOTSI, 2012). Nesses veículos, os supercapacitores são responsáveis pelo rápido armazenamento da energia cinética da frenagem como energia elétrica e pela liberação dessa energia no momento que o veículo volta a acelerar. Dessa forma, o veículo tem uma menor dispersão de energia e um conseqüentemente um aumento de rendimento. Baterias convencionais não seriam adequadas para esse tipo de utilização uma vez que não possuem a capacidade de rápido armazenamento de carga e descarga encontradas nos supercapacitores (WANG; GENG; FENG, 2015).

Atualmente o mercado brasileiro tem investido na produção de veículos elétricos de grande porte (LEAL, 2022), um exemplo disso é a Mercedes-Benz. Roberto

Leoncini, vice-presidente de Vendas e Marketing Caminhões e Ônibus da Mercedes-Benz do Brasil, em entrevista para o Jornal “O Povo”, afirma que “a empresa possui 100 encomendas de ônibus elétrico da marca programadas para entrega entre o final de 2022 e início de 2023, trazendo a contribuição da empresa para a eletromobilidade no País” (LEAL, 2022). A Figura 2 apresenta a foto de um modelo de ônibus produzido por essa empresa. Dessa forma, é possível perceber o investimento da empresa em um equipamento que tem sua produção intimamente ligada a armazenadores de carga e ao desenvolvimento de novas tecnologias para capacitores.

Figura 2 - Veículo elétrico do transporte público produzido pela Mercedes-Benz do Brasil.

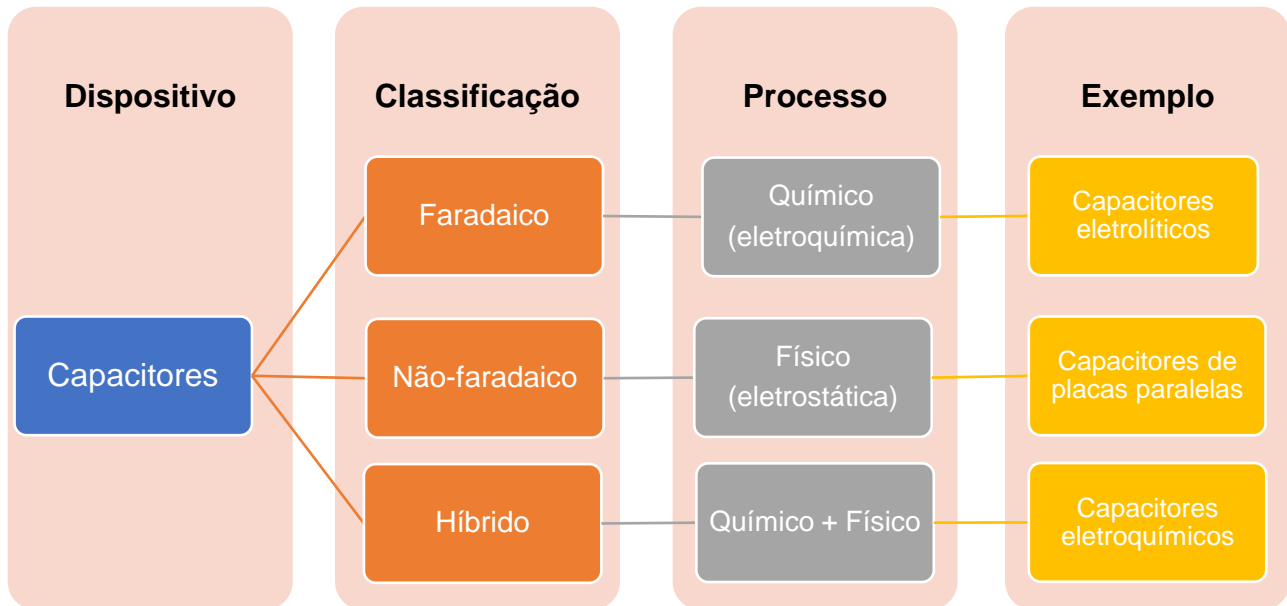


Fonte: Adaptado de LEAL, (2022).

Existem diferentes tipos de capacitores, eletrostáticos, eletrolíticos e eletroquímicos. Capacitores eletrostáticos e eletrolíticos são considerados dispositivos não-faradaicos, enquanto os eletroquímicos utilizam de processos faradaicos e não-faradaicos no seu armazenamento de cargas, por isso são considerados capacitores híbridos (LU, BEGUIN, 2013). Os processos não-faradaicos acumulam cargas por meio de um fenômeno físico, a eletrostática, onde não há uma transferência de carga entre os componentes do capacitor, somente o acúmulo na interface entre o eletrólito e o eletrodo. Os capacitores de natureza faradaica, acumulam as cargas por meio de processos químicos, onde há transferência de cargas entre os componentes do capacitor (LU, BEGUIN, 2013).

A Figura 3 esquematiza as subdivisões propostas para a classificação dos capacitores e exemplifica seus tipos.

Figura 3 - Esquema de classificação de capacitores, processos de funcionamento e exemplos.



Fonte: A autora, (2022).

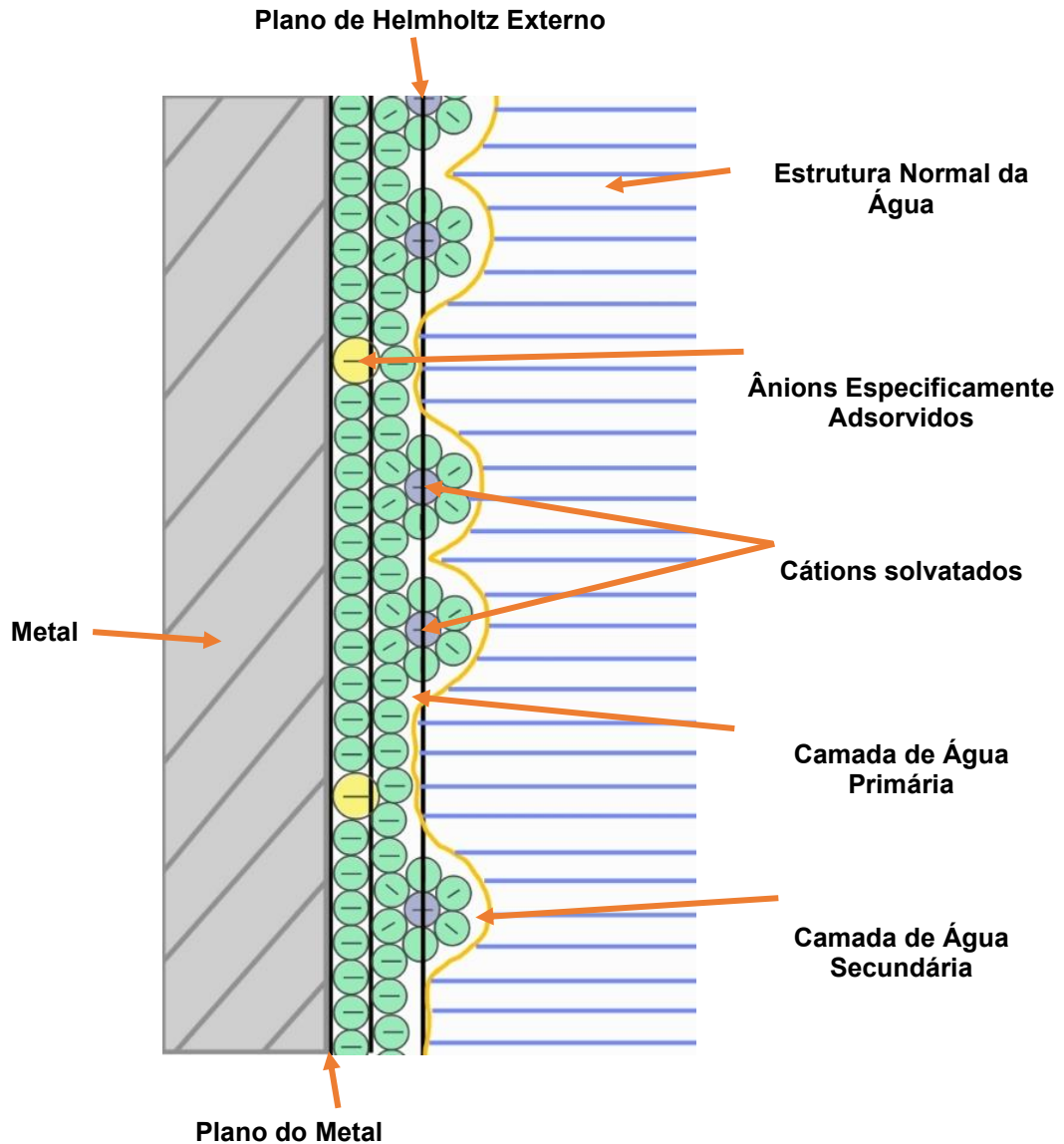
3.1.1 Supercapacitores

O grupo dos capacitores híbridos, também chamados de eletroquímicos, possuem a capacidade de unir duas formas diferentes de acumular cargas elétricas, e por esse motivo, conseguem atingir maiores densidades de cargas e são conhecidos como supercapacitores ou ultracapacitores (LU, BEGUIN, 2013; MARCANO et al., 2010). Estes grupo de capacitores podem ser divididos em duas categorias, os que acumulam energia predominantemente de maneira eletrostática, chamados de capacitores de dupla camada elétrica (EDLC, do inglês *Electric Double Layer Capacitor*), e os que armazenam a maioria da sua energia de forma eletroquímica, chamados pseudocapacitores (FRANCO, 2014).

Embora o efeito de dupla camada elétrica esteja presente em todos os supercapacitores, ou em qualquer superfície carregada, nos EDLC ele representa o principal mecanismo de armazenamento de cargas, e consiste no acúmulo delas na interface eletrodo/eletrólito. Tal mecanismo é predominante em eletrodos produzidos a partir dos pós, fibras ou feltros de carbono (BERRUETA et al., 2019). No decorrer da história, diferentes propostas de modelos foram usadas para explicar a dupla camada elétrica. Atualmente, o modelo de Bockris, Devanathan e de Muller é o que encontra maior aceitação

na comunidade científica (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). A Figura 4 descreve uma representação da dupla camada pelo modelo de Bockris, Devanathan e Muller.

Figura 4 - Representação da dupla camada proposta por Bockris, Devanathan e Muller (1963).



Fonte: Adaptado de (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005)

A Figura 4 representa o processo de polarização da superfície carregada, nesse caso de um metal. Supondo que o metal carregado com excesso de carga positiva, haverá atração eletrostática das moléculas do solvente presente no eletrólito e dos ânions, que se forma primeiramente uma fina camada de moléculas de solvente e de ânions adsorvidos na superfície do eletrodo, chamada de camada compacta de Helmholtz. Uma

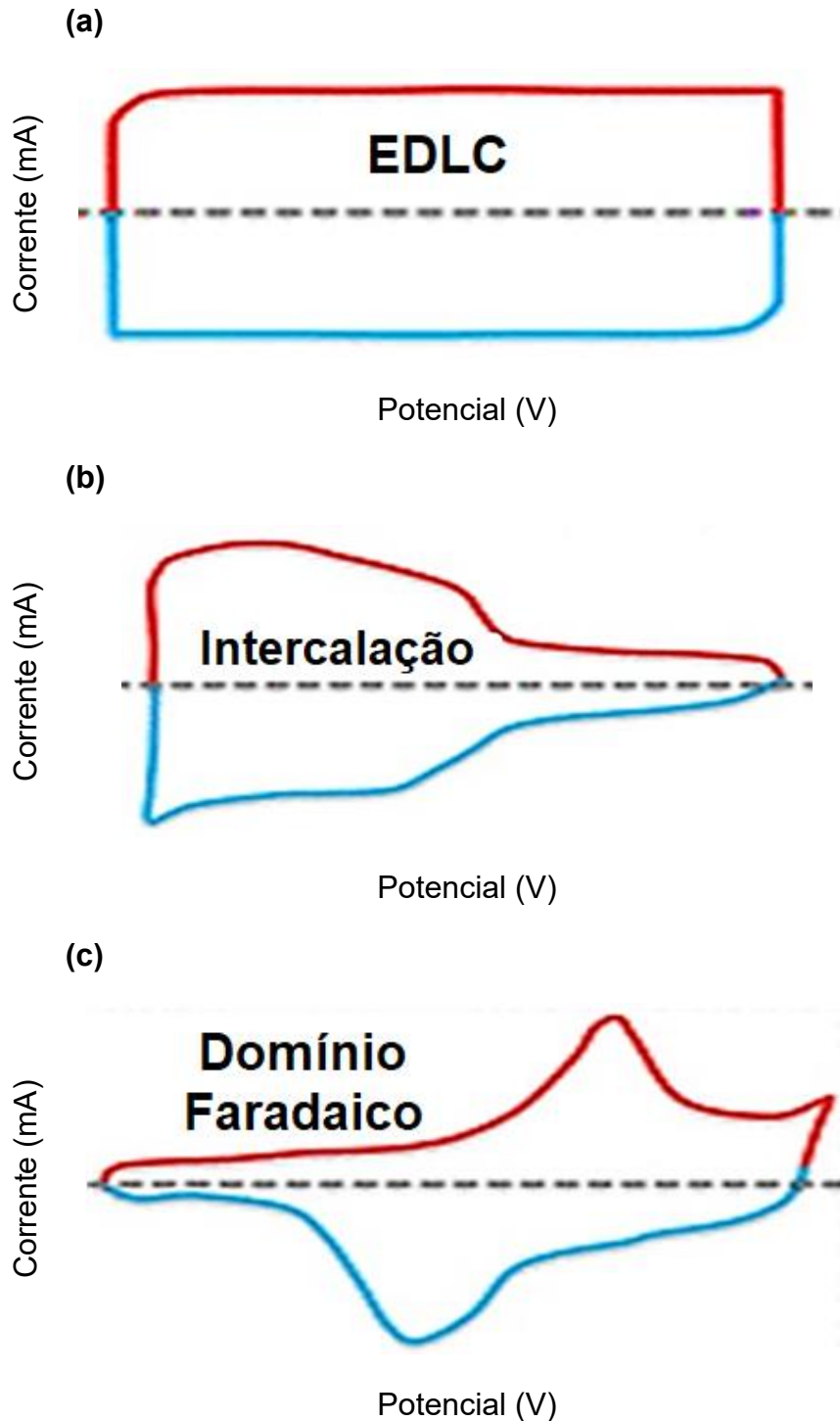
segunda camada será formada por ânions solvatados e por moléculas de solvente que forma a camada externa de Helmholtz, seguida pela camada difusa, onde a concentração dos ânions diminui até uma concentração constante na solução (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Dado que a densidade superficial dessas cargas que serão atraídas e armazenadas eletrostaticamente nas interfaces dos eletrodos depende da diferença de potencial, a capacitância da dupla camada elétrica varia de acordo com o potencial do eletrodo (BERRUETA et al., 2019). A única reação eletroquímica envolvida no comportamento da dupla camada elétrica ocorre na superfície do eletrodo e consiste na adsorção e dessorção de cátions e ânions (WANG; SONG; XIA, 2016). Desse modo, o comportamento elétrico de capacitores de dupla camada elétrica se deve em sua maioria aos processos não-faradaicos, ou seja, capacitivos.

Os pseudocapacitores, por sua vez, armazenam a maior parte de sua energia de maneira eletroquímica por meio da transferência de cargas entre o eletrólito e o material ativo do eletrodo, característica de um processo faradaico. Um ponto que diferencia o comportamento eletroquímico presente nos capacitores e nas baterias é o modo como esses processos ocorrem. Nos capacitores se dá de maneira bidimensional, praticamente superficial, por acontecer em uma fina camada de ordem nanométrica, situada na interface eletrodo/eletrólito através de processos reversíveis e relativamente rápidos (SCHOETZ et al., 2022). Já nas baterias, esse processo envolve a transferência de cargas de maneira reversível e tridimensional, ou seja, para além da camada nanométrica da superfície do eletrodo, em um tempo maior.

Os diferentes processos de armazenamento de cargas, nos supercapacitores, podem ser analisados, por meio da técnica de voltametria cíclica (VC). Nessa técnica o sistema, objeto de análise, é submetido a uma variação de potencial em função do tempo e coleta-se a corrente elétrica gerada. Os processos de armazenamento de carga predominantemente advindos da dupla camada elétrica, a exemplo dos presentes em um supercapacitor do tipo EDLC, apresentam em um gráfico de VC com o formato “retangular”, semelhante ao que é visto na Figura 5 (a). Já os processos de armazenamento onde a pseudocapacitância predomina tem curvas características próximas ao ilustrado na Figura 5 (b). No caso dos processos faradaicos, onde há a transferência de cargas de modo tridimensional, tipicamente encontrados em baterias, geram gráficos de VC com picos típicos de oxidação e redução, conforme ilustra a Figura 5 (c).

Figura 5 - Representação das curvas de voltametria cíclicas provenientes de diferentes processos de armazenamento de carga. (a) Armazenamento por dupla camada elétrica. (b) Processo de armazenamento por pseudocapacitância. (c) Processos faradâicos.



Fonte: Adaptado de GOGOTSI; PENNER, (2018).

3.1.2 Materiais para Supercapacitores

Os materiais nanoestruturados geram interesse na comunidade científica e tecnológica, uma vez que as propriedades físicas e químicas presentes nestes podem representar descobertas relevantes rumo a melhorias significativas nas tecnologias existentes e a criação de novas ferramentas que se alinhem com os propósitos de preservação do meio ambiente (WANG; SONG; XIA, 2016).

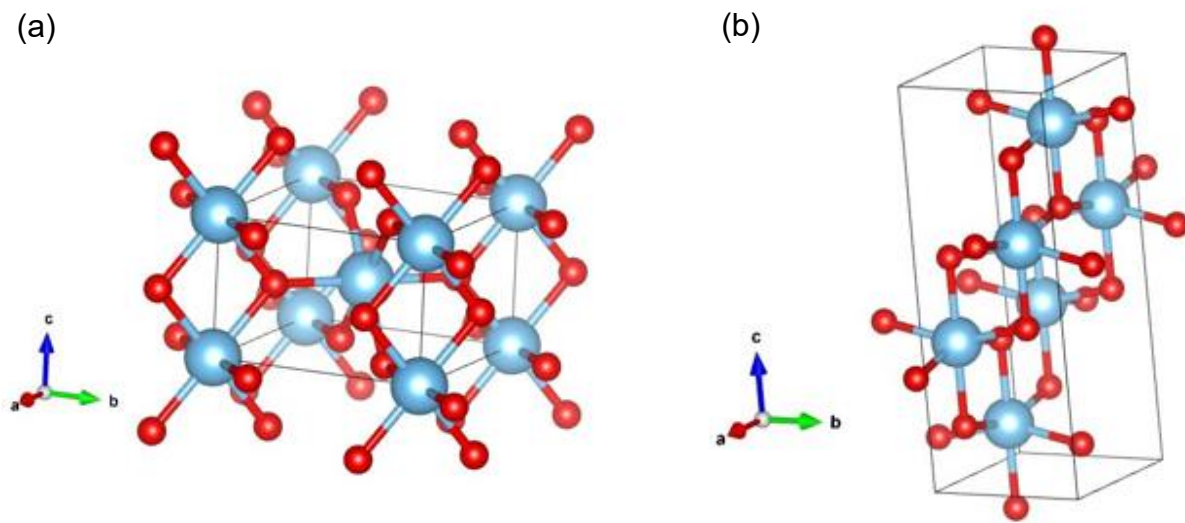
Dentre os eletrodos de óxidos semicondutores, os de óxido de titânio e grafeno (TiO_2 /Grafeno) apresentam resultados promissores tais como elevada capacitância específica (KARTHIKEYAN et al., 2012), alta potência e alta densidade de energia (TOLEDO, 2018). Nesse sentido, a combinação dos dois compostos, isto é, materiais carbonosos e óxido semicondutores visa unir características específicas pertencentes a estes materiais e produzir, portanto, um material “único” que apresente propriedades eletroquímicas superiores às que estes possuem quando aplicados de maneira isolados.

Desta forma, o presente trabalho buscou sintetizar e investigar o funcionamento de um eletrodo nanoestruturado composto pela mistura de óxido de semicondutor e material à base de carbono.

3.1.2.1 Óxido de titânio

O polimorfismo é a propriedade que alguns materiais sólidos possuem de se apresentarem sob diferentes formas cristalinas. Embora os polimorfos de um material apresentem os mesmos elementos químicos em sua composição, suas propriedades físico-químicas podem variar significativamente (SILVA; IHA, 2010). O óxido de titânio apresenta três polimorfos conhecidos: a anatase, o rutilo e a broquita (VIVES; MEUNIER, 2009), sendo que os dois primeiros apresentam maior interesse comercial devido a sua estabilidade (VARGAS, 2015). A Figura 6 apresenta um modelo da estrutura cristalina do rutilo e da anatase.

Figura 6 - Representação da forma cristalina da óxido de titânio na fase (a) rutilo e (b) anatase.



Fonte: A autora, (2022).

Devido a sua ampla possibilidade de aplicações, o TiO_2 encontra-se entre os óxidos mais estudados para o desenvolvimento de eletrodos para sistema de conversão e armazenamento de energia, em função de sua abundância, baixo custo, estabilidade termodinâmica, foto-estabilidade e elevado comportamento pseudocapacitivo (KIM et al., 2015). A fase rutilo se destaca em diversos aspectos, como por exemplo, por sua alta condutividade, elevada densidade específica e boa estabilidade térmica (KUMAR; VERMA; SINGLA, 2012). A fase anatase é bastante utilizada na fotocatalise por possuir alta fotoatividade (BAIJU et al., 2007).

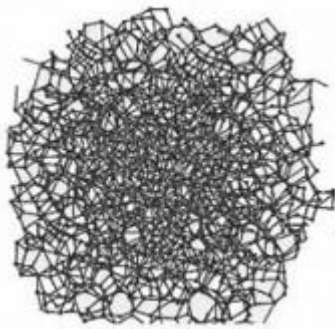
Visando a construção de dispositivos de alto desempenho eletroquímico e electrocatalítico bem como o aumento da condutividade e do ciclo de vida, diversas pesquisas mesclam o TiO_2 com materiais de carbono, e encontram boas respostas quando comparados à utilização de TiO_2 puro. A exemplo do trabalho desenvolvido por Xiao *et al.* (2016) onde nanotubos de TiO_2 e óxido de grafeno reduzido foram sintetizados para compor um eletrodo de supercapacitor. O eletrodo co-dopado com 10% de seu peso com óxido de grafeno exibiu uma capacitância específica de $27,5 \text{ Fg}^{-1}$ a uma densidade de corrente de $0,2 \text{ Ag}^{-1}$, enquanto a capacitância específica de TiO_2 puro foi de $0,7 \text{ Fg}^{-1}$. Alinhado a esses resultados, (RAMADOSS; KIM; KIM, 2013) obtiveram eletrodos com capacitância específica de $114,5 \text{ Fg}^{-1}$ ao adicionarem óxido de grafeno reduzido a eletrodos de TiO_2 que antes possuíam capacitância de $0,13 \text{ Fg}^{-1}$.

3.1.2.2 Óxido de Grafeno

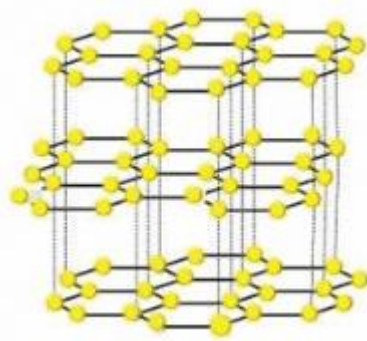
A alotropia é a propriedade que um elemento químico possui de formar várias substâncias simples com características e propriedades distintas entre si. Esse fenômeno é encontrado em vários elementos, como por exemplo do fósforo, enxofre e carbono. Além de ser uma das substâncias mais abundantes na natureza, o carbono possui a característica de se apresentar em vários alótropos. Dentre os alótropos mais famosos do carbono, encontra-se o grafite, o diamante, o grafeno, o fulereno e os nanotubos de carbono, como mostrados nas imagens da Figura 7.

Figura 7 - Representação da forma cristalida dos alótropos de carbono.

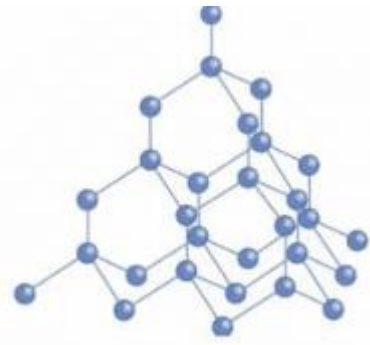
Carbono amorfo



Grafite



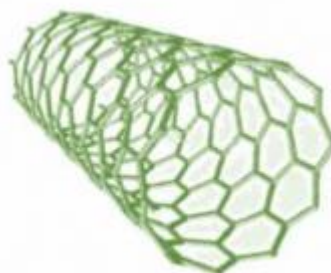
Diamante



Fulereno C60



Nanotubos de carbono



Grafeno



Fonte: Adaptado de (F. DE MATOS; GALEMBECK; G. ZARBIN, 2017).

Os materiais carbonosos apresentam características como elevada área superficial específica, boa condutividade e estabilidade química (MCENANEY, 1999). Dentre eles o grafeno e o óxido de grafeno se destacam por possuírem excelentes propriedades mecânicas, elétricas e a possibilidade de gerar materiais com uma alta área superficial. Por esse motivo, o grafeno e o óxido de grafeno também servem como um

excelente substrato para o crescimento e ancoragem de nanopartículas (SI; SAMULSKI, 2008; ZHANG et al., 2010). Além da alta condutividade, estabilidade térmica, resistência à corrosão e a distribuição controlada de porosidade, bem como por sua compatibilidade com diversos materiais para formação de compósitos (MCENANEY, 1999).

Em temperatura e pressão ambientes, o carbono tende a se agrupar na forma de grafite, que consiste basicamente de inúmeras folhas de grafeno empilhadas. No grafite, as folhas de grafeno se mantêm sobrepostas e unidas devido à força de Van der Waals atuante entre as camadas. Essa força é considerada relativamente fraca e pode ser vencida, por exemplo, pela força de atrito resultante do deslizar do grafite em uma folha de papel.

Nas pesquisas publicadas por Geim e Novoselov (2007), ganhadores do Prêmio Nobel de Física em 2010, foi demonstrada a possibilidade de esfoliar mecanicamente grafite pirolítico altamente orientado, logrando a obtenção de grafeno com apenas uma camada e permitindo a análise de suas propriedades (GEIM; NOVOSELOV, 2007). As forças atuantes entre os átomos de cada folha de grafeno são extremamente fortes, tornando o grafeno um dos elementos mais resistentes estudados até hoje (ano base 2022), que apresenta uma resistência a ruptura de 42 N m^{-1} . Tal resistência é cerca de cem vezes maior do que a apresentada pelo filme de ferro, quando este se apresenta a mesma espessura (LEE et al., 2016). Cada folha de grafeno é composta por uma única camada de átomos de carbono, tendo a espessura de um átomo independente da largura e comprimento. Desse modo ele faz parte da classe de materiais 2D que tem gerado imenso interesse em pesquisas acerca de propriedades por representarem um campo de estudos pouco explorados de vasto potencial. Apesar de possuir diversas propriedades notáveis o grafeno não se encontra largamente empregado, pois a sua obtenção não é trivial, tanto pelas etapas de síntese, quanto por dificuldades de produzi-lo em alta escala (MARCANO et al., 2010).

O óxido de grafeno, por sua vez, possui sua síntese amplamente registrada na literatura, tendo sido realizada inicialmente por Brodie (1859) ao adicionar clorato de potássio a uma mistura de pasta de grafite em solução de ácido nítrico (BRODIE, 1859). No decorrer dos anos, os métodos para a obtenção de óxido de grafeno sofreram vários aprimoramentos na tentativa de conseguir melhorias no processo, a exemplo do aumento da eficiência e de sua simplificação (MARCANO et al., 2010).

Em 1958, William S. Hummers Jr. e Richard E. Offeman publicaram o método de obtenção de óxido de grafeno mais utilizado até os dias atuais, conhecido como método de

Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Tal método parte do grafite em flocos e se utiliza de permanganato de potássio, nitrato de sódio e ácido sulfúrico para oxidar o grafite transformando-o em óxido de grafeno. Desde a sua proposição, o método de Hummers sofreu modificações e para o atual trabalho optou-se pela utilização de uma metodologia proposta por Marcano et al. (MARCANO et al., 2010).

As demandas atuais da sociedade exigem sínteses e materiais mais sustentáveis e menos poluentes. Dessa maneira, a escolha desta metodologia se justifica por possuir melhor rendimento e produzir uma menor quantidade de gases com efeitos tóxicos (MARCANO et al., 2010), o que torna o processo menos poluente e evita a produção indesejada de dióxido de nitrogênio (NO_2), tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) e dióxido de cloro (ClO_2). Sendo assim, o método elegido se encontra, em nosso entender, mais alinhado com as demandas mundiais que as demais variações do método Hummer expostas.

4 METODOLOGIA

O procedimento experimental de síntese foi desenvolvido majoritariamente no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais - SiCaMat, pertencente a UNILA situado na unidade Parque Tecnológico de Itaipu.

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE TITÂNIO

Todos os materiais utilizados possuíam pureza analítica. Para a síntese do TiO_2 foi utilizado o método hidrotérmico tendo como base os trabalhos de Parra et al. (2008) e de Muniz et al. (2011), conforme ilustra a Figura 8. Em um béquer, adicionou-se 20 ml de 2-propanol (Sigma-Aldrich), 0,4 ml de Triton-X (Sigma-Aldrich), 7,0 ml de ácido acético (Sigma-Aldrich). A mistura foi colocada em agitação de 250 RPM, então se adicionou gota a gota, 10 ml de isopropóxido de titânio, permanecendo em agitação por 1 hora. Transcorrida 1 hora, adicionou-se, gota a gota, uma solução de 0,6 ml de água Milli-Q® e 3 ml de 2-propanol, e foi dada continuidade a agitação por mais 24 horas. O material foi então depositado no reator hidrotérmico para dar início ao processo e permaneceu por 20 horas a 200 °C. Finalizado o processo de aquecimento completo o forno foi desligado para que o esfriamento ocorresse de forma natural.

Após o esfriamento, o material sofreu sucessivas lavagens, sendo a primeira com água Milli-Q®, seguida por duas lavagens com etanol e duas lavagens com acetona. Posterior a cada lavagem, o material foi centrifugado e teve o sobrenadante retirado para receber o próximo líquido. O óxido de titânio resultante foi seco em estufa a 70°C por 1 h e moído manualmente em almofariz de ágata por 10 minutos.

Figura 8 - Serie de passos do método hidrotérmico da obtenção do TiO₂.



20 ml de 2-propanol
0,4 ml de Triton-X 7,0 ml de ácido acético
10 ml de isopropóxido de titânio
A 250 RPM por 1h



Solução de:
0,6 ml de água Milli-Q® + 3 ml de 2-propanol
250 RPM por 24h



Após 24h.
Foi depositado no reator de hidrotérmico e levado ao forno.
A 200 °C por 20 h



Centrifugação e lavagem + 2 com água Milli-Q® + 2 com etanol + 2 com acetona
4000 RPM por 0,5h



Óxido de titânio resultante foi seco em estufa a 70°C por 1h.



Após seco, o TiO₂ foi moído em almofariz.

Fonte: A autora, (2022).

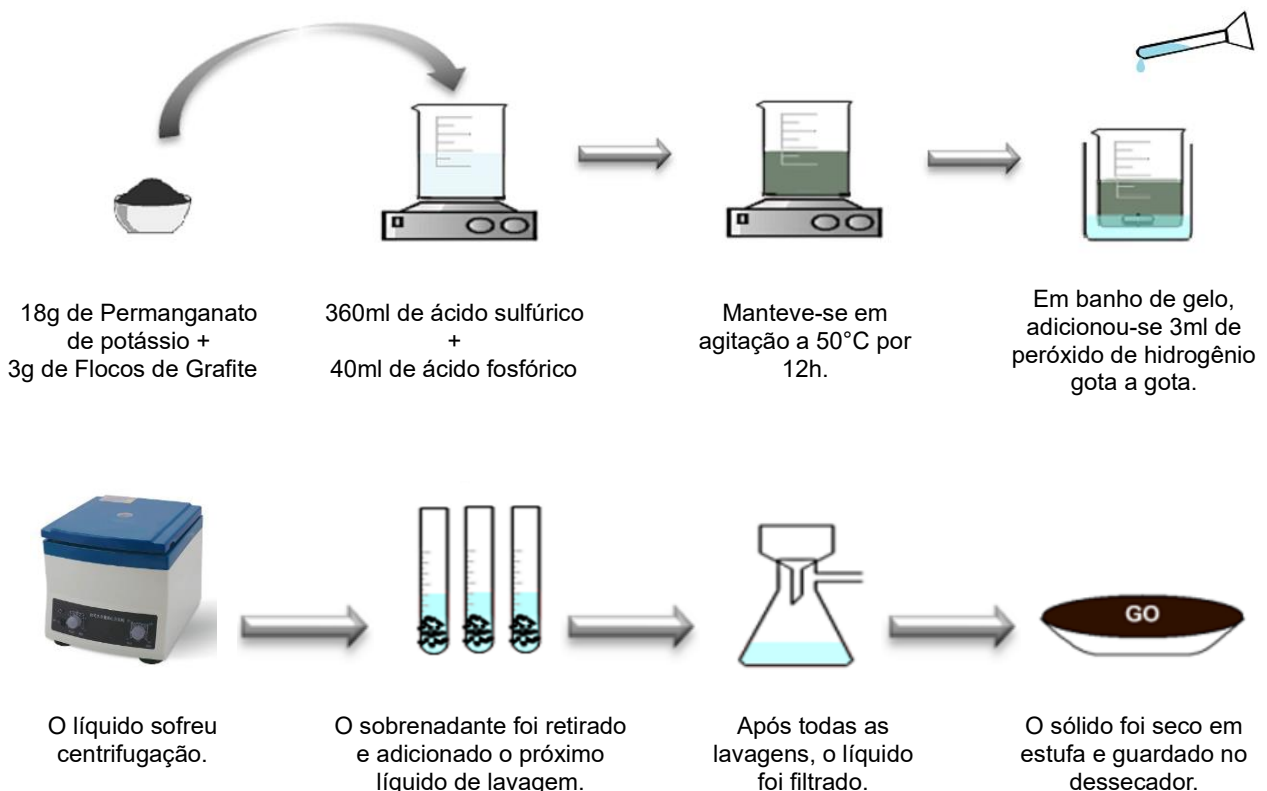
4.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O procedimento teve como base o trabalho de Marcano et al. (2010). Neste trabalho os autores optaram por dar o nome de *Método de Hummers Melhorado* (MHM) a versão que obteve melhores resultados, dentre as versões que foram analisadas que se constituíam, conforme salientado, de modificações do método de Hummers tradicional. Aqui optou-se por manter o nome atribuído pelos autores. A Figura 9 ilustra os passos seguidos para a síntese do MHM. Nesse método, misturou-se 3 g de flocos de grafite (Sigma-Aldrich) com 18 g de permanganato de potássio (Vetec). Em seguida, essa mistura foi adicionada

lentamente a uma solução composta por 360 ml de ácido sulfúrico e 40 ml de ácido fosfórico em agitação de 500 RPM. A mistura decorrente foi mantida em agitação a 50°C por 12 h. Depois da etapa de agitação, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, e colocada em banho de gelo e a ela adicionou-se 3 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 30%. Após a reação cessar visivelmente, o líquido foi transferido para tubos de ensaio e centrifugado por 30 minutos em uma velocidade de 4000 RPM. Nessa etapa, há a decantação do sólido em suspensão, então retirou-se o sobrenadante e foi adicionado 200 ml de água Milli-Q®.

O sólido decantado foi então agitado para que a lavagem fosse efetiva, e novamente centrifugado em condições análogas às anteriores. Desse modo, foram feitas três lavagens, a primeira com água Milli-Q®, seguida por uma lavagem com uma solução de ácido clorídrico a 30% e encerrando com uma lavagem com etanol. Todas as lavagens utilizaram o volume de 200 ml dos respectivos líquidos. Em sequência ao procedimento de lavagem, adicionou-se 200 ml de éter ao material que causou a sua coagulação. Em seguida, o material foi filtrado com um filtro de papel, e logo transferido para uma placa de petri e levado à estufa para secar a 100°C durante 8 horas.

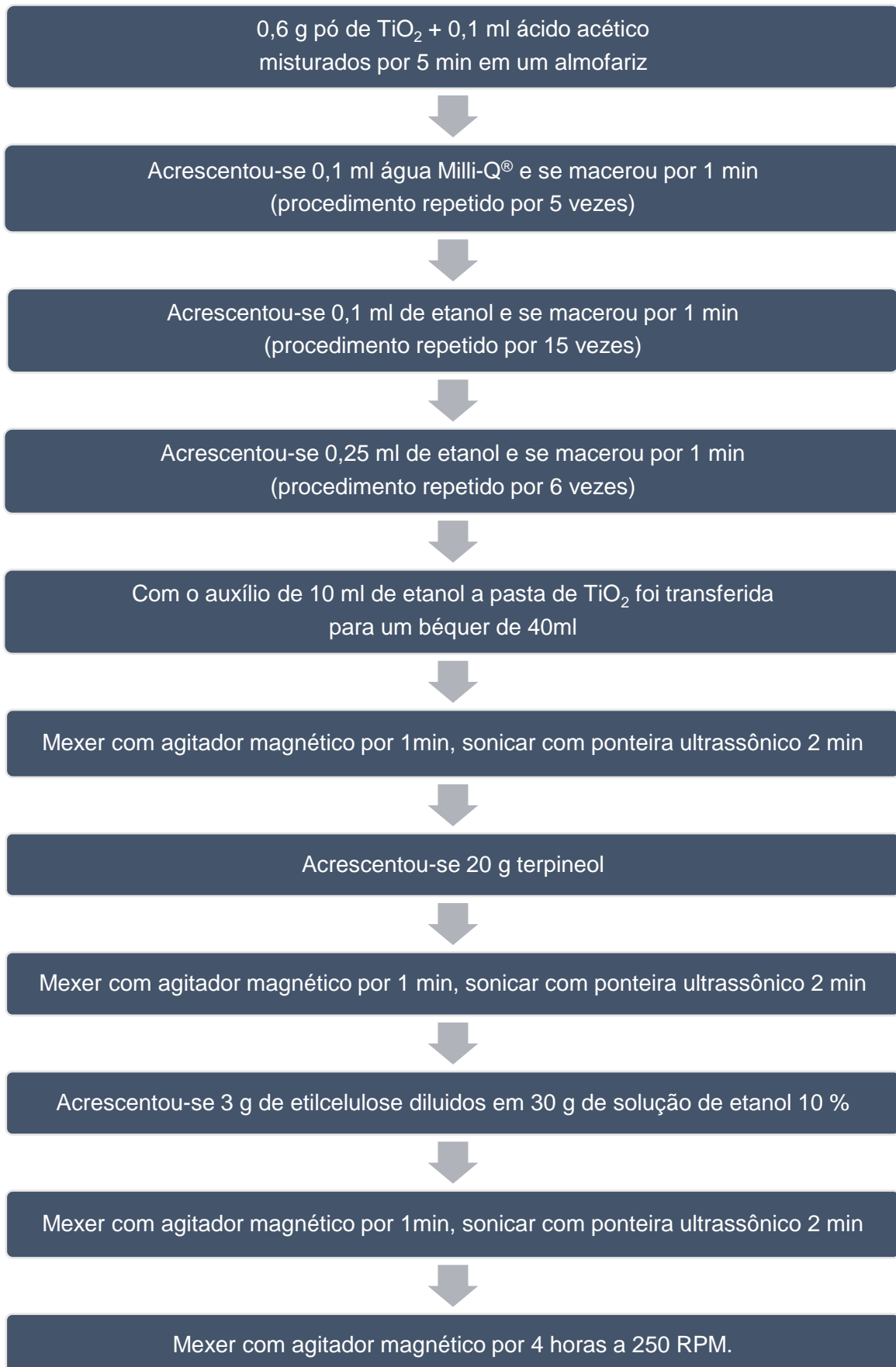
Figura 9 - Esquema da rota de síntese do óxido de grafeno.



4.3 PREPARO DOS ELETRODOS

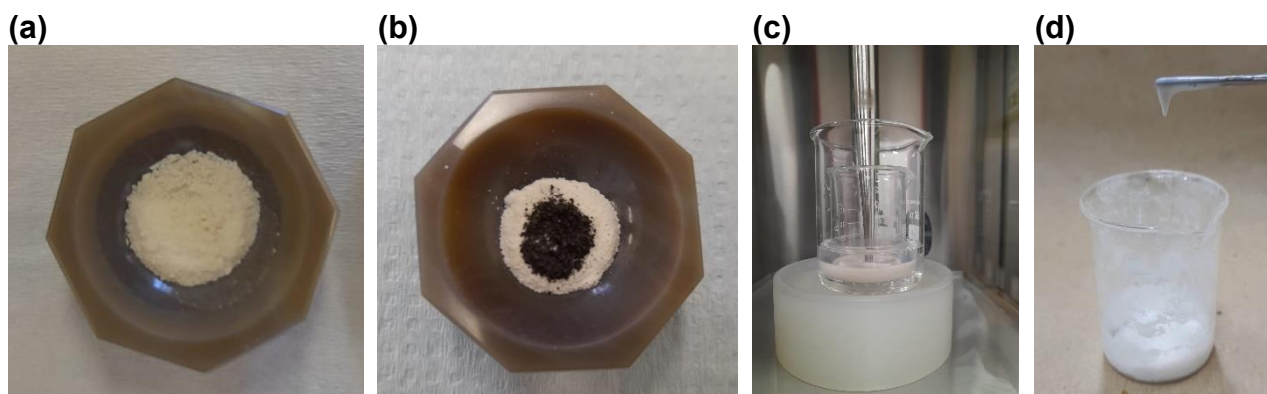
4.3.1 Pasta de TiO_2 e TiO_2 + Óxido de Grafeno

A preparação da pasta TiO_2 e TiO_2 + Óxido de Grafeno foi feita utilizando com base a metodologia utilizada por ITO et al., (2007). O preparo foi feito em almofariz de ágata, atmosfera de ar e temperatura ambiente. Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido acético (Vetec), água Milli-Q®, etilcelulose (Sigma-Aldrich), etanol (Sigma-Aldrich) e terpineol (Sigma-Aldrich). O fluxograma da Figura 10 ilustra a sequência de passos utilizados na preparação do material.

Figura 10 - Fluxograma da preparação do material (pasta) para os filmes.

Fonte: A autora, (2022).

Figura 11 - (a) Pó de TiO_2 na etapa inicial do processo. (b) Pó de TiO_2 com adição de 4% de óxido de grafeno na etapa inicial do processo. (c) Sonificação em banho-maria da material dos filmes. (d) Material após a finalização do preparo.



Fonte: A autora, (2022).

Para produzir os eletrodos contendo óxido de grafeno, optou-se por adicionar a quantidade de 2 e 4% (massa:massa) do mesmo, produzido conforme descrito na Seção 3.2, ao TiO_2 na etapa inicial de maceração, conforme ilustra a Figura 11 (a) e (b). A ponteira ultrassônica (disruptor/sonicador marca *Eco-Sonics*, modelo *Ultronique*) foi utilizada em função de pulsação que funciona com 6 segundos de vibração seguidos por 6 segundos em repouso de modo sucessivo até que se completasse o tempo total programado com potência de 275 W em banho maria conforme ilustrado na Figura 11 (c).

Esses filmes receberam respectivamente a denominação “ $\text{TiO}_2 + 2\% \text{OG}$ ” e “ $\text{TiO}_2 + 4\% \text{OG}$ ”. Após a preparo descrito o material tem aspecto viscoso conforme ilustrado na Figura 11 (d) e está pronto para utilização, isto é, para ser aplicado sob o substrato de vidro (óxido condutor transparente, especificamente o FTO, sigla em inglês para *fluorine-doped tin oxide*).

4.3.2 Preparação do Filme

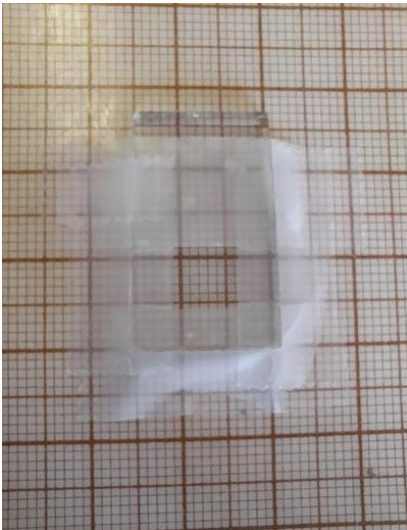
Os eletrodos foram preparados em FTO com dimensões entre 3 e 5 cm^2 . As placas foram limpas por um processo de banho ultrassônico sucessivos em: água destilada com detergente Extran neutro; água destilada pura; água destilada com álcool etílico (95% P.A.) e álcool etílico puro. Após os banhos, as placas foram secas com soprador de ar quente, pesadas e fixadas, com a parte condutora voltada para cima, em uma placa milimetrada. Para a fixação foi utilizada a “fita mágica” (fita 3M, da *Scotch*) de aproximadamente 50 μm de espessura, de modo a isolar a área central, aproximadamente 0,7 X 0,7 cm, deixando-a

livre para receber a deposição de material, conforme a Figura 12.

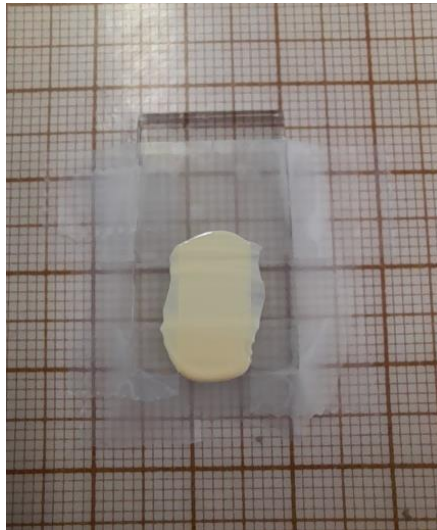
O material foi depositado na borda superior da fita 3M, Figura 12 (b) e espalhado mecanicamente sobre a superfície de FTO exposta com o auxílio de uma barra de vidro cilíndrica. Após o espalhamento foi retirada a fita 3M, conforme mostra Figura 12 (c) e os eletrodos foram levados para tratamento térmico de calcinação em forno mufla (*JUNG* modelo LF00614).

Figura 12 - (a) Placa de vidro fixada ao papel milimetrado por fita 3M e pronta para receber a deposição do material. (b) Placa de vidro com material depositado sobre a fita e a superfície. (c) Placa de vidro após o processo de espalhamento e retirada da fita.

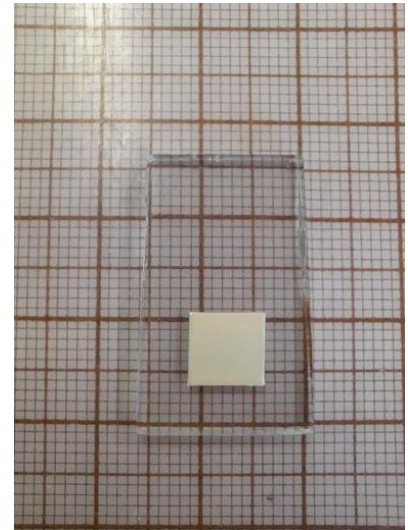
(a)



(b)



(c)



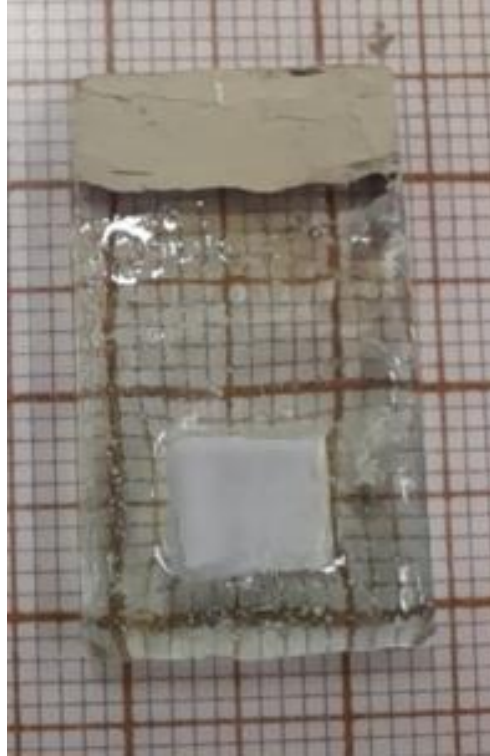
Fonte: A autora, (2022).

O tratamento térmico se deu de forma gradual sob fluxo de ar, com uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$, quando atingiu a temperatura de 325°C , permaneceu nesta por 5 min, voltando a aumentar até 375°C , onde se mantendo por 5 min, seguindo para a temperatura de 450°C , mantida por 15 min, e ao chegar a temperatura de 500°C , manteve-se por 15 min. Após o término das etapas de aquecimento o sistema foi deixado esfriar por perda natural até temperatura ambiente.

Após o processo de calcinação foi feita a proteção da área que não recebeu a deposição do filme com uma resina epóxi de marca *Araldite Hobby* de modo que ao ser submergido no eletrólito somente a parte recoberta do material depositado estivesse em contato direto com o eletrólito. Em seguida, aplicou-se, após a secagem da resina, a tinta condutora de prata (PC-145) na superfície recoberta por FTO para proporcionar uma melhor condução elétrica entre o eletrodo e o equipamento de análise eletroquímica. Os eletrodos

foram levados à estufa para processo de cura da tinta durante 30 minutos a 70°C. A Figura 13 ilustra um dos eletrodos após todos o processo de preparo dos mesmos.

Figura 13 - Foto do eletrodo após calcinação e passagem da proteção em epóxi e da tinta de prata.



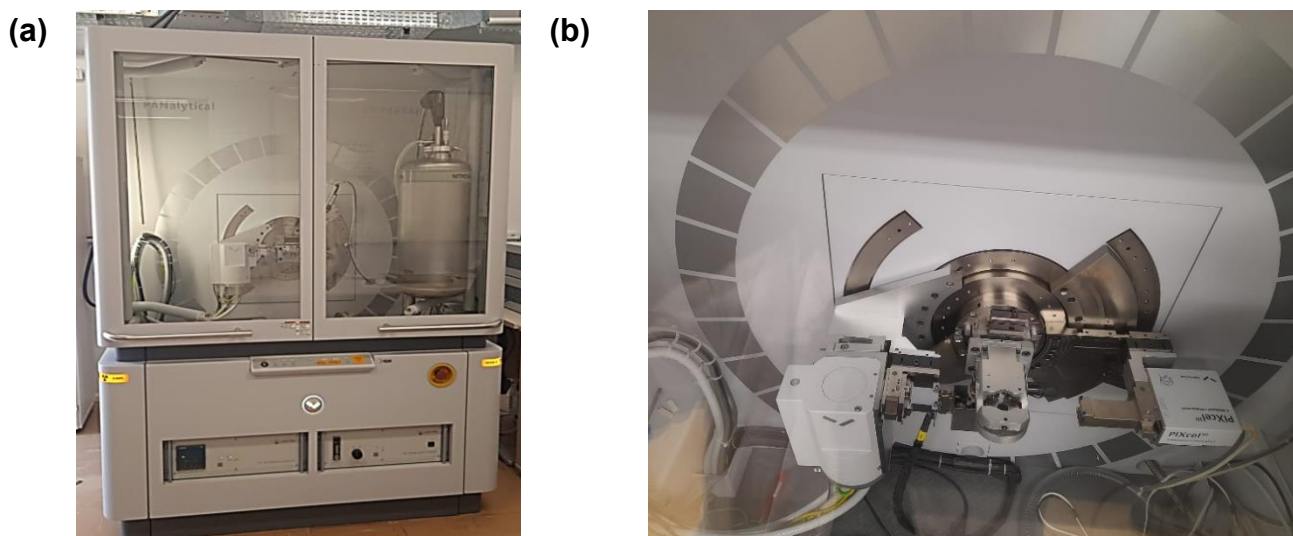
Fonte: A autora, (2022).

5 CARACTERIZAÇÃO

Os procedimentos de caracterizações foram desenvolvidos no SiCaMat, Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV), Laboratório de FTIR (LFTIR), Laboratório Interdisciplinar em Ciências Físicas e Laboratório de Caracterização/Laboratório de Materiais e Dosagem (LACAR/LADEMA), todos pertencentes a UNILA, unidade PTI, e no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

Para a análise de difração de raios X das amostras, foi utilizado o difratômetro da PANalytical, modelo Empyrean ilustrado na Figura 14. Para o grafite e óxido de grafeno as medidas foram feitas em módulo de varredura contínua de 5° a 60° (2θ), e para o óxido de titânio e para o óxido de titânio acrescido de 2 e 4% de óxido de grafeno, a varredura, em modo contínuo, foi feita de 5° a 80° (2θ), ambos com radiação de cobre.

Figura 14 - (a) Difratômetro. (b) Suporte do eletrodo do difratômetro em detalhe.



Fonte: A autora, (2022).

A caracterização morfológica foi por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura onde se fez uso de um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO-MA10, mostrado na Figura 15. Foram obtidas imagens em uma faixa de magnificação contida entre 500 e 20.000 vezes. Para as imagens, a tensão do feixe de elétrons utilizada foi de 15 kV.

Figura 15 - Microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: A autora, (2022).

Para a realização da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR-ATR sigla em inglês *Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance Spectroscopy*) foi utilizado o espectrômetro no infravermelho modelo FRONTIER MIR+SP10 STD da marca Perkin Elmer. A amostra foi preparada em KBr devidamente seco. A preparação do KBr consistiu em macerar uma porção em almofariz até se obter um pó, sem nenhuma pedra de tamanho significativo e levá-la para secagem em estufa em aproximadamente 150°C, por tempo de 24 h de antecedência ao uso. Para efetuar a análise, uma porção do KBr e da amostra a ser analisadas são maceradas juntas até obter um fino pó, com aspecto similar a talco. Com o pó obtido foram produzidas pastilhas semitransparentes que foram analisadas.

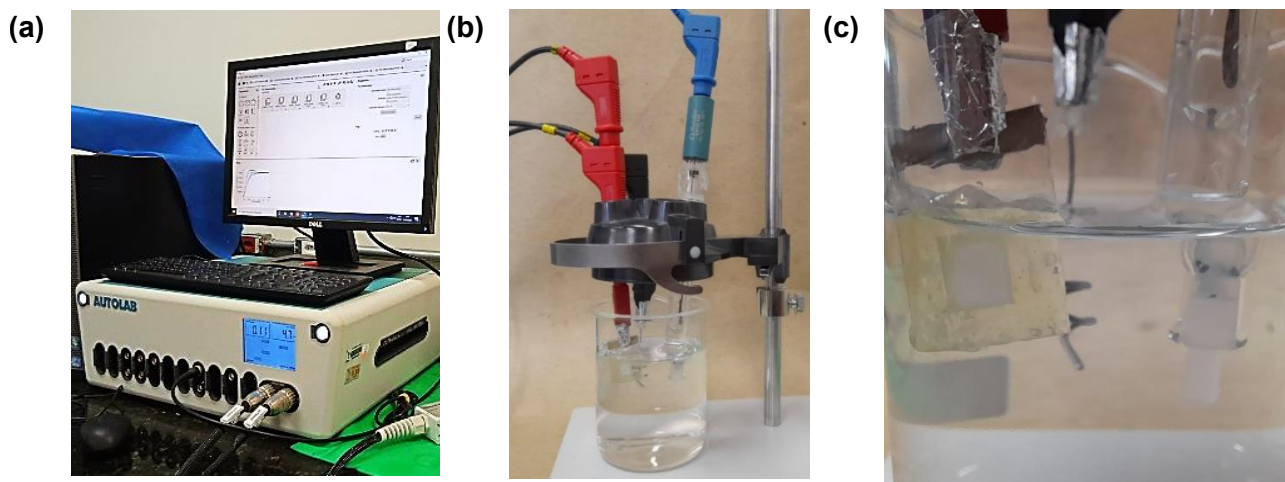
As análises BET para determinação da área superficial foram feitas a partir do medidor de área superficial modelo NOVA da marca Quantachrome, utilizando a temperatura de 150 °C e fluxo de nitrogênio para o processo de desgaseificação em um período de 3 horas.

Para a análise de espectroscopia Raman confocal foi utilizado o espectrômetro modelo LabRAM HR Evolution da marca HORIBA com o software HORIBA Scientific's LabSpec da marca LabSpec e o sensor OSD Sincerity. O equipamento ainda conta com a utilização de um microscópio óptico acoplado, modelo Olympus BX41. Nas amostras foram utilizados os seguintes parâmetros: 5 segundos de tempo de exposição, 9 repetições por

janela para gerar a média do espectro, usando laser de excitação de 532 nm e a objetiva de x100Vis,

Para a caracterização eletroquímica utilizou-se do método de voltametria cíclica, por meio do uso do potenciômetro/galvanostato (*Metrohm Autolab PSGTAT302N*) juntamente com o software *NOVA V2.1*. As medidas foram realizadas em uma janela de potencial compreendida entre -0,6 e 0,3 V, com velocidade de varredura de 5, 10, 20, 50, 100 e 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As medidas foram realizadas em uma configuração de 3 eletrodos (tendo a Ag/AgCl, KCl 3 molL^{-1} , como eletrodo de referência e fio de Pt como contra-eletródo) em solução de H_2SO_4 (1 molL^{-1}). Os eletrodos de trabalho produzidos são denominados como “ TiO_2 puro” e “ TiO_2 + 2% OG” e “ TiO_2 + 4% OG”. A Figura 16 ilustra o equipamento utilizado e a montagem dos eletrodos.

Figura 16 - (a) Equipamento de caracterização eletroquímica por voltametria cíclica. (b) Montagem dos eletrodos com os conectores. (c) Visão em detalhe dos eletrodos.



Fonte: A autora, (2022).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

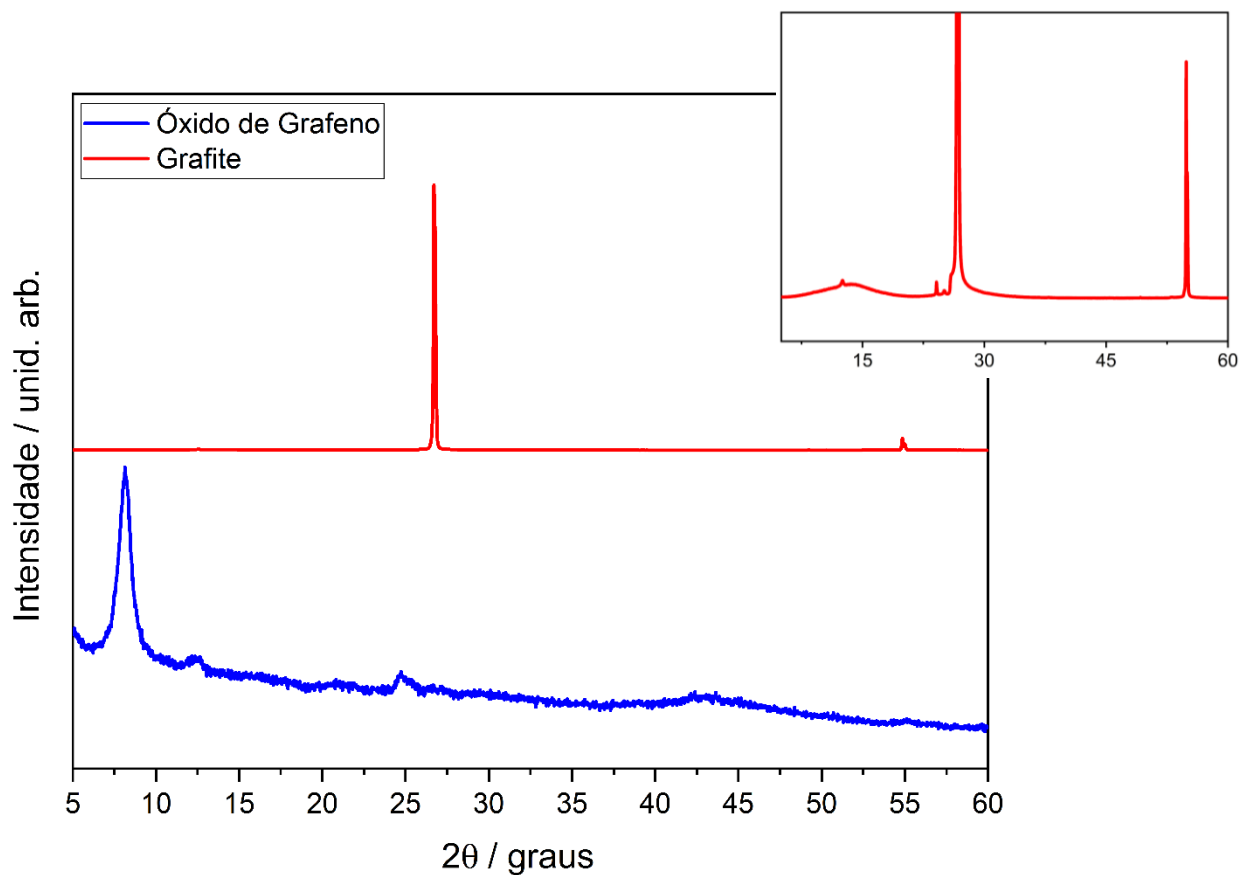
6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

6.1.1 Difração de Raios X

6.1.1.1 Óxido de grafeno

No difratograma de DRX representado na Figura 17 contém as curvas pertencentes ao grafite, utilizado como o precursor, e ao óxido de grafeno resultante do método Hummers melhorado e em destaque o difratograma de grafite com ampliação para evidenciar picos secundários.

Figura 17 - DRX do grafite precursor do método Hummers melhorado e do óxido de grafeno.



Fonte: A autora, (2022).

O grafite apresenta um pico em $\sim 26,5^\circ$ (2θ), relacionado ao conjunto de planos (002) em conformidade com os resultados descritos na literatura (ALMEIDA et al., 2018; AVILA et

al., 2017; WU et al., 2020). Quando analisamos o detalhe de corte horizontal mostrado na Figura 17, é possível observar que o grafite apresenta picos que não estão em conformidade com o esperado para o material presentes em aproximadamente $12,5$, 24° e em 25° (2θ). Tais picos podem ser provenientes de impurezas no material e foram encontrados em outras amostras de grafite comercial.

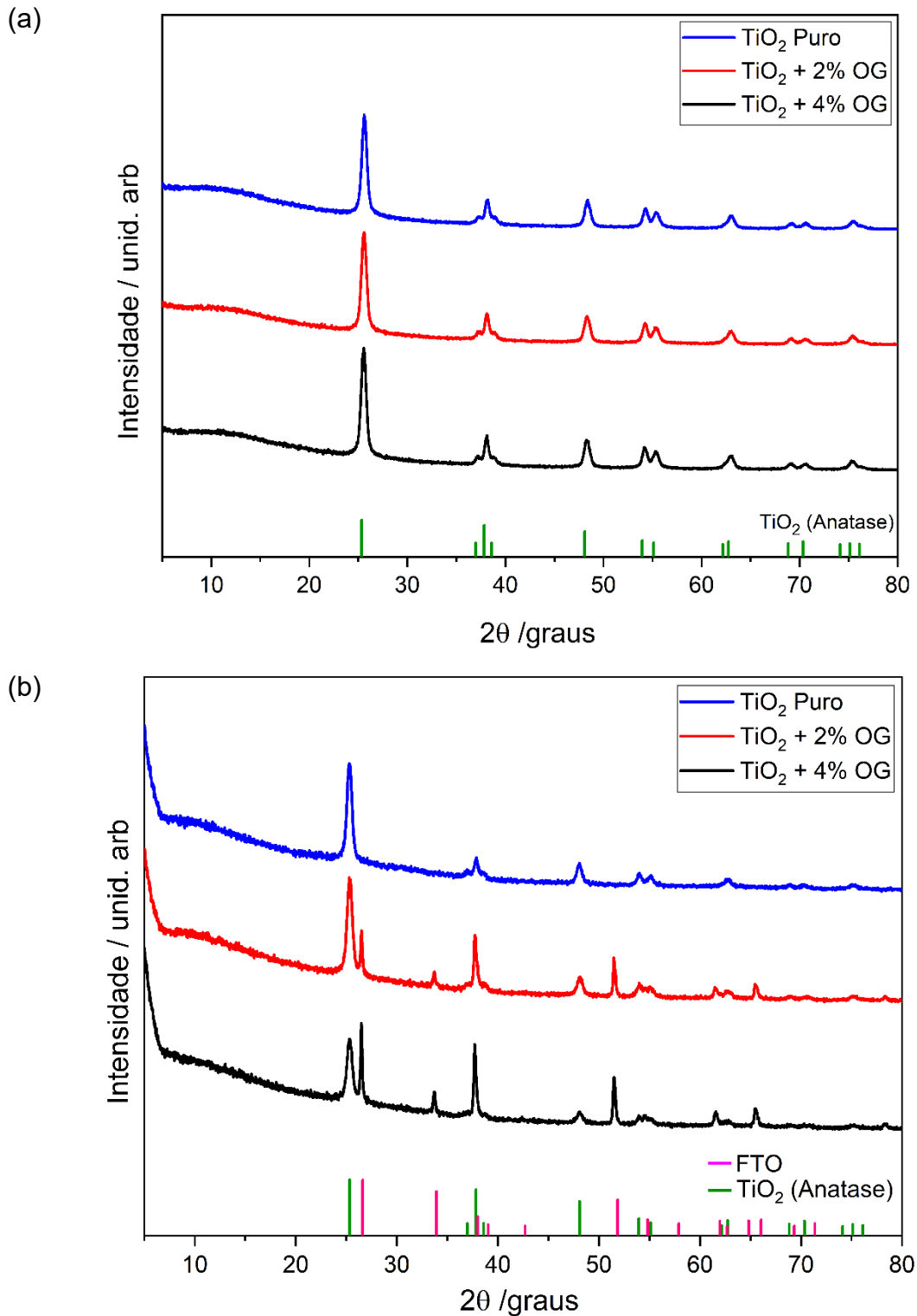
Na análise do difratograma para amostra de óxido de grafeno tem-se o pico de difração em $\sim 8,13^\circ$ (2θ), pertencentes ao plano (001), que corresponde ao observado por (MARCANO et al., 2010). Já os picos em $12,6$ e $25,2^\circ$ (2θ) correspondem ao óxido de grafeno e grafite pouco oxidado, respectivamente. Neste caso, o método de síntese mostra que o procedimento aplicado resultou no material de óxido de grafeno desejado para aplicação.

6.1.1.2 Óxido de Titânio e Óxido de Titânio com 2 e 4% de óxido de grafite

Os resultados de DRX obtidos os pós e para os filmes das amostras TiO_2 puro, TiO_2 + 2% OG e TiO_2 + 4% OG são mostradas, respectivamente, nas Figura 18 (a) e (b). Na Figura 18 (b) encontra-se também a representação dos picos provenientes do substrato FTO, à base do SnO_2 representados pelas barras cor rosa estão de acordo com a ficha n°. 56671 da ICSD (sigla inglês, para *Inorganic Crystal Structure Database*).

Na Figura 18 (a) e (b) mostra os picos de difração para a fase Anatase, em acordo ao padrão da ICSD n° 202242 e sem fases secundárias.

Figura 18 - Difratoogramas de difração de raios X (a) do pó (b) dos filmes de TiO_2 puro, TiO_2 + 2% OG e TiO_2 + 4% OG, respectivamente.



Fonte: A autora, (2022).

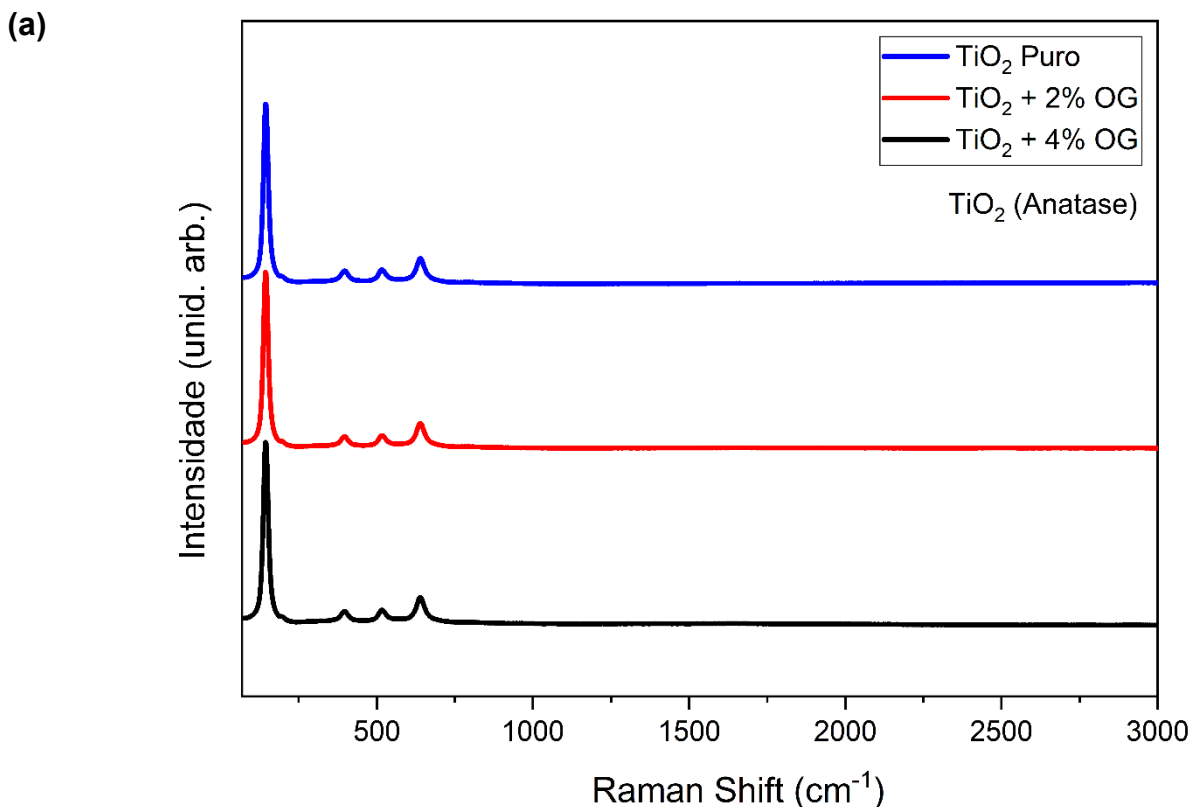
Nos difratogramas apresentados não é possível identificar os picos característicos do óxido de grafeno na região de $\sim 8,13^\circ$. Neste caso, pode-se considerar que a não

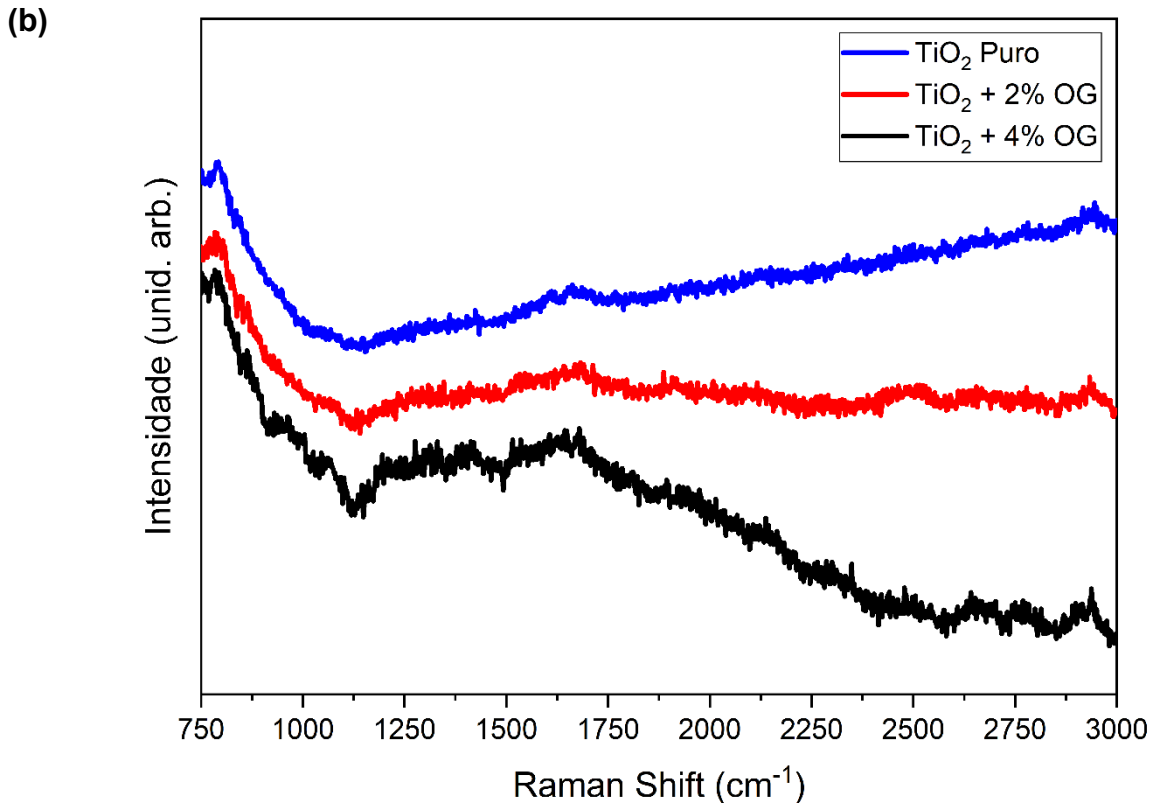
identificação se dá pelo fato de que ao ser aquecido a temperatura de 500°C o óxido de grafeno se transforma em óxido de grafeno reduzido (RIBEIRO, 2018). No entanto, o OG reduzido apresenta picos em $\sim 26^\circ$ (2θ), sendo assim, este se sobrepõe ao pico (101) de Anatase, presente em $\sim 26,5^\circ$ (2θ) (XIAO et al., 2016; ZHANG et al., 2011). Outro ponto a ser considerado é a quantidade acrescentada, isto é, ao adicionar 2 e 4% (massa:massa) de OG devemos levar em consideração a possibilidade de a quantidade ser muito pequena, quando comparada a quantidade de TiO_2 , estando, portanto, abaixo no limite de detecção do equipamento.

6.1.2 Difração de Espectroscopia Raman Confocal

A espectroscopia Raman foi feita para os pós de TiO_2 puro, TiO_2 + 2% OG e TiO_2 + 4% OG e está representada na Figura 19. No espectrograma da Figura 19 (a) é possível observar os picos pertencentes ao TiO_2 na fase anatase (SCEPANOVIC et al., 2009) comprovando que a síntese obteve o material esperado, corroborando aos resultados mostrados no DRX.

Figura 19. (a) Diagrama da espectroscopia Raman e (b) Corte (ampliação de 750 a 3000 cm^{-1}) do espectrograma dos pós de TiO_2 puro, TiO_2 + 2% OG e TiO_2 + 4% OG.





Fonte: A autora, (2022).

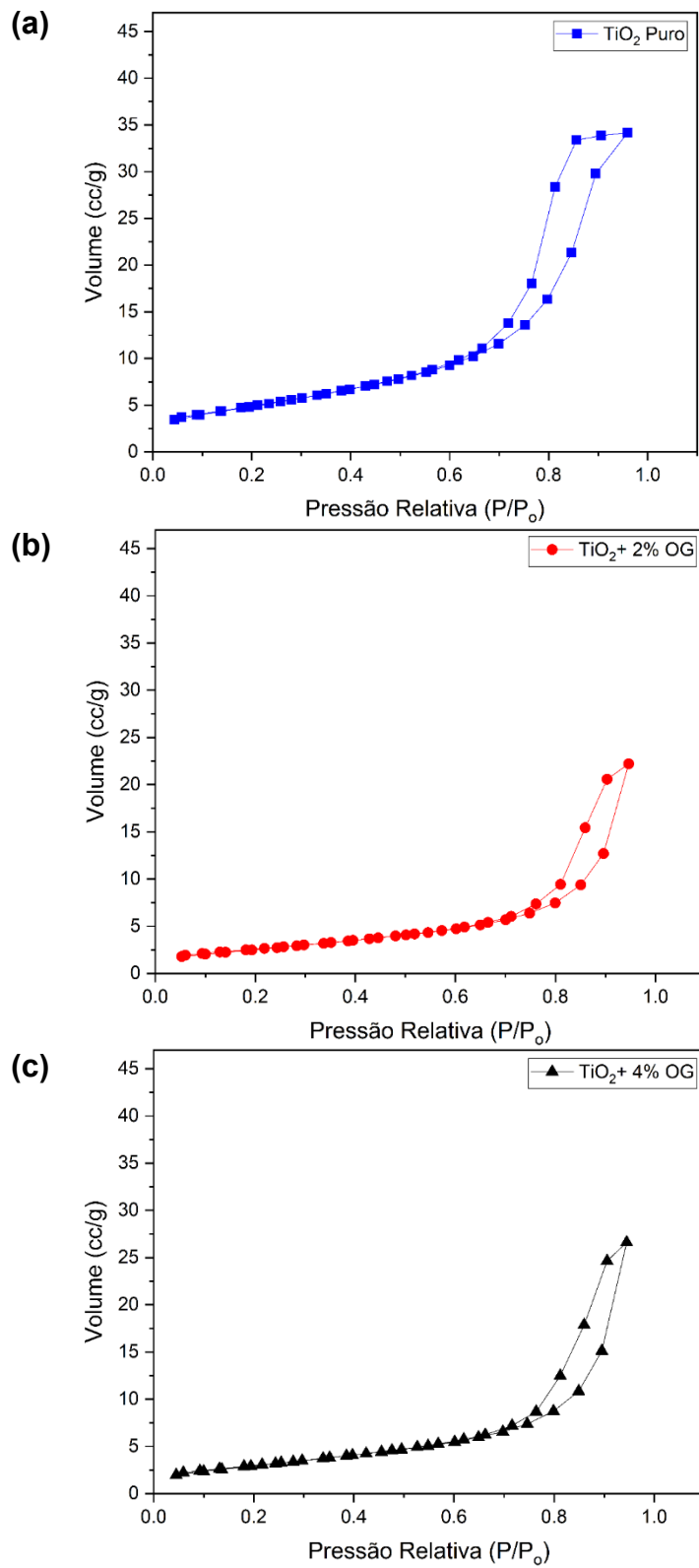
Na Figura 19 (b) encontra-se o corte do espectrograma anterior que destaca a faixa de comprimento de onda contido entre 750 e 3000 cm^{-1} . Tal corte foi realizado com o intuito de obter informação sobre o óxido de grafeno, uma vez que este apresenta seus picos característicos entre 1000 e 2000 cm^{-1} (CHILDRES et al., 2013). A análise da Figura 19 (b) mostra que há uma variação entre as curvas dos diferentes materiais. No entanto, as bandas têm formato indefinido para o óxido de grafeno ou para o óxido de grafeno reduzido. Tal fato se deve a uma coleta de dados baixa nessa região e torna necessária novas análises com ajustes na intensidade do feixe e no tempo de exposição da amostra.

6.1.3 Análise da Área Superficial Específica

A análise da área superficial específica feita através do método BET mostrou que a área de superfície do TiO_2 puro foi de 83,27 m^2g^{-1} e das amostras TiO_2 + 2% OG e TiO_2 + 4% OG foi de 84,17 e 82,47 m^2g^{-1} , respectivamente.

Na Figura 20 as curvas das isotermas de adsorção/dessorção TiO_2 puro, TiO_2 + 2% OG e TiO_2 + 4% OG apontam para a presença de isotermas tipo V, que, por sua vez, estão relacionadas a isoterma tipo III, apontando para uma interação adsorvente-adsorbato fraca.

Figura 20. Isotermas de adsorção dessorção (a) TiO_2 puro, (b) TiO_2 + 2% OG e (c) TiO_2 + 4% OG.



Fonte: A autora, (2022).

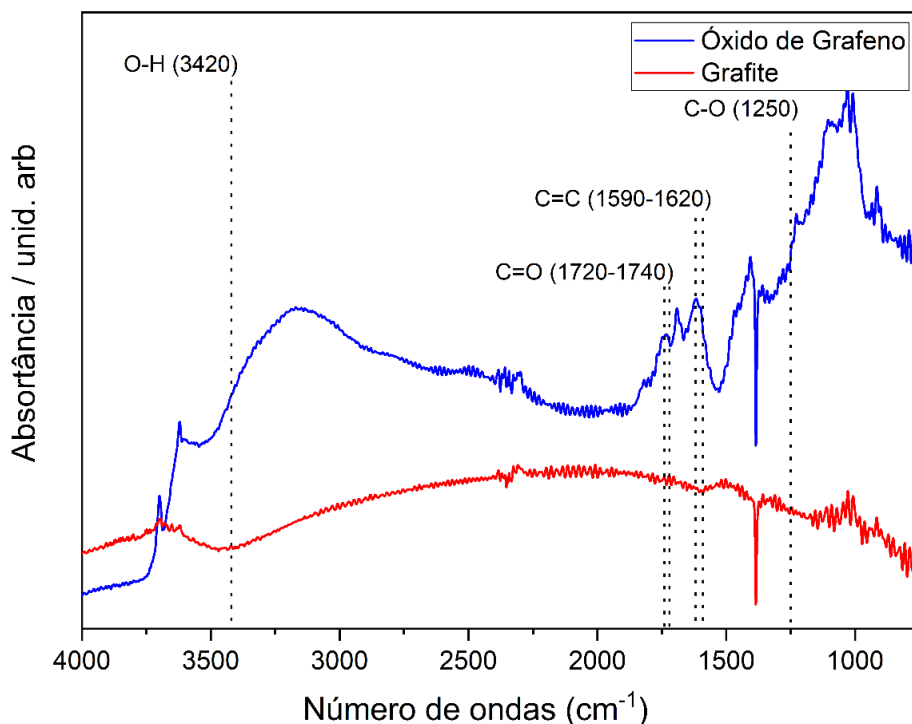
Estes resultados mostram que o óxido de grafeno adicionado, isto é, nas condições desta etapa do trabalho possui pouco efeito na modificação superficial das partículas.

6.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

A análise por FTIR é um método para averiguar a composição de compostos sólidos em geral. A seguir são exibidos espectros de FTIR-ATR dos materiais sintetizados. Na Figura 21 -mostra as bandas dos espectros de FTIR-ATR para as amostras de grafite e do óxido de grafeno sintetizados. De acordo com a análise, é possível detectar as bandas características da presença dos seguintes grupos funcionais: o grupo funcional O-H está presente pelas vibrações existentes em 3420 cm^{-1} , a ligação C=O é detectada pelas vibrações em $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, C=C não oxidado e ligações CC estão presentes segundo mostram as vibrações entre $1590\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ e a presença de C-O é observada pelas vibrações em 1250 cm^{-1} .

Tais grupos funcionais são esperados para o material analisado e estão de acordo com os resultados encontrados por MARCANO et al., (2010) e MOO et al., (2014). Dessa forma podemos concluir que há indicativos de uma síntese bem-sucedida.

Figura 21 - Espectro do FTIR-ATR para o grafite comercial e óxido de grafeno sintetizado.



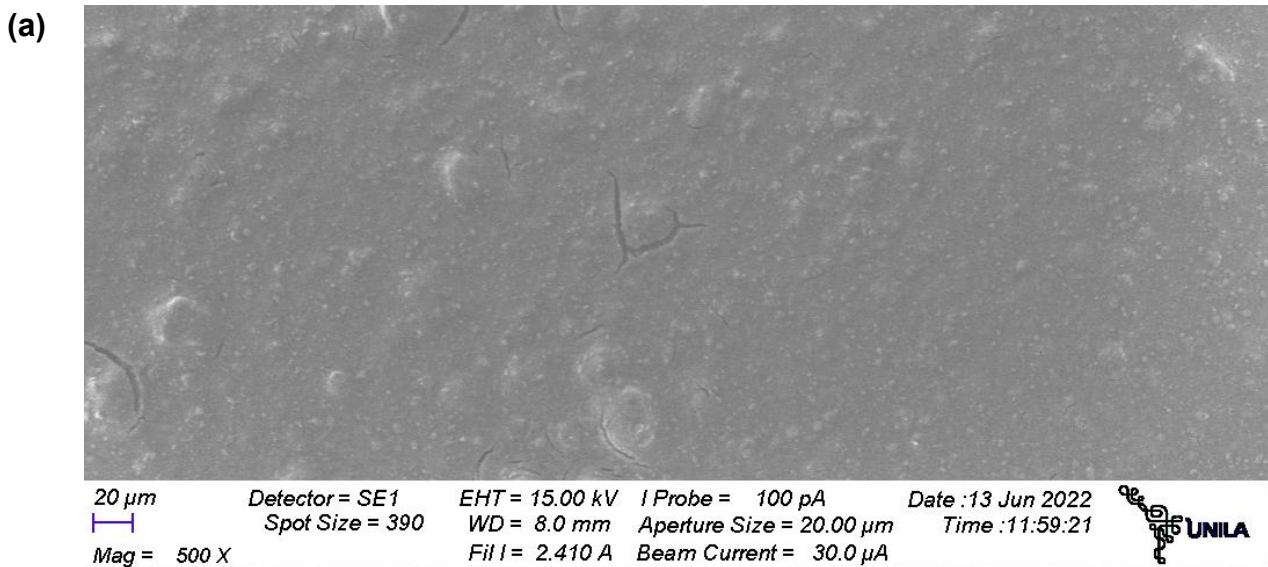
Fonte: A autora, (2022).

6.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

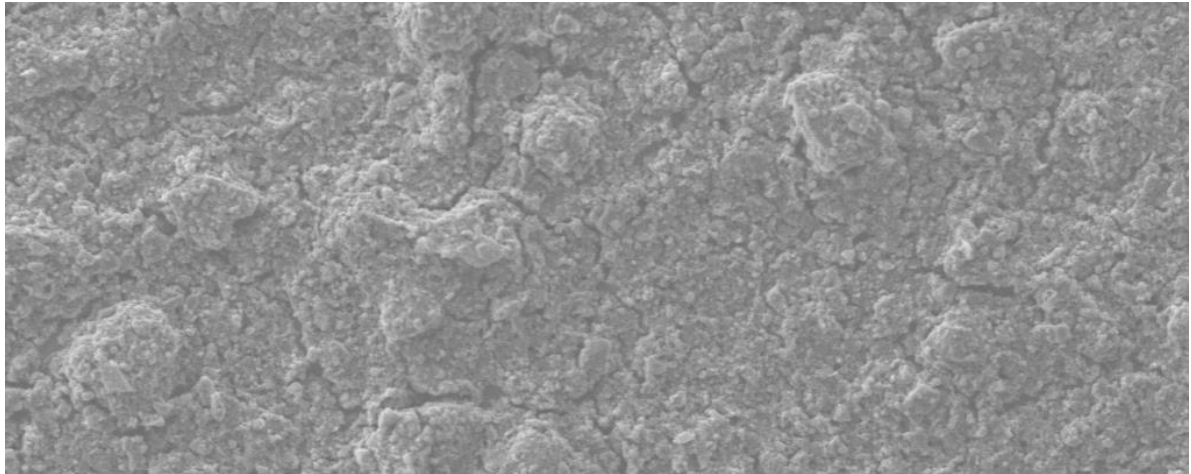
Por meio das imagens fornecidas pelo MEV foi possível analisar as características morfológicas dos filmes sintetizados. A Figura 22 apresenta as micrografias obtidas por MEV. A Figura 22 (a, b e c) fornece as micrografias com uma magnificação de 500 X e se refere aos filmes de TiO₂ puro, TiO₂ + 2% OG e TiO₂ + 4% OG, respectivamente. A Figura 22 (d, e e f) apresentam as micrografias dos filmes de TiO₂ puro, TiO₂ + 2% OG e TiO₂ + 4% OG, respectivamente, com magnificação de 10.000 X onde é possível observar a formação de aglomerados de nanopartículas.

Nas imagens da Figura 22 (a, b e c) mostram que a adição de grafeno causou alteração na estrutura morfológica dos filmes. É observado também o aumento de porosidade causado pela adição do OG. Além disso, o filme de TiO₂ puro aparentemente possui a superfície menos “rugosa” e o filme de TiO₂ + 4% OG apresenta uma maior “rugosidade” superficial. Também é possível observar ausência de fissuras. Na Figura 22 (d, e e f) são observados os aglomerados de partículas de diferentes diâmetros.

Figura 22 - (a) Imagens do filme de TiO₂ puro com magnificação de 500 X. (b) Imagens do filme de TiO₂ + 2% OG com magnificação de 500 X. (c) Imagens do filme de TiO₂ + 4% OG com magnificação de 500 X. (d) Imagens do filme de TiO₂ com magnificação de 10.000 X. (e) Imagens do filme de TiO₂ + 2% OG com magnificação de 10.000 X. (f) Imagens do filme de TiO₂ + 4% OG com magnificação de 10.000 X.

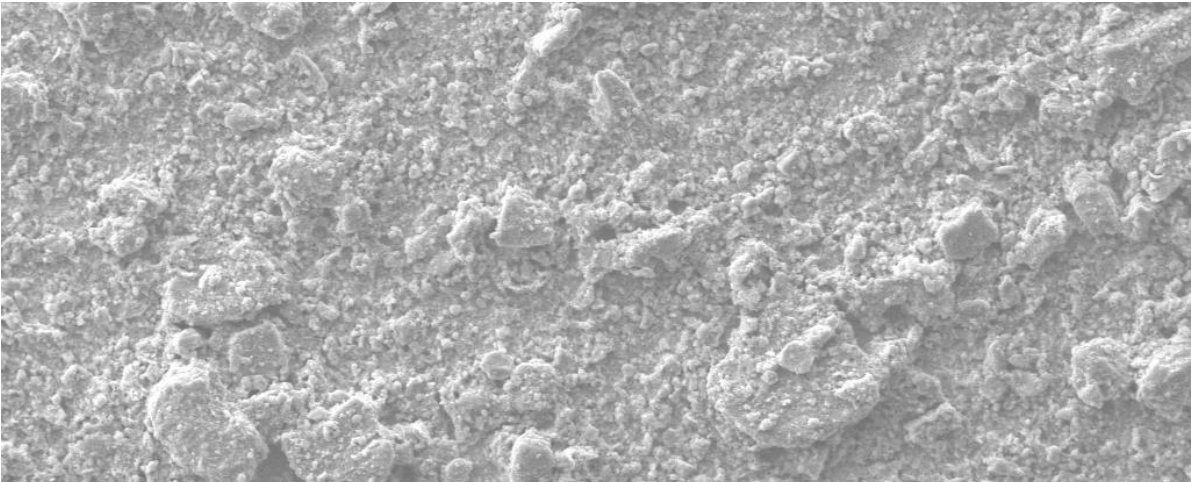


(b)



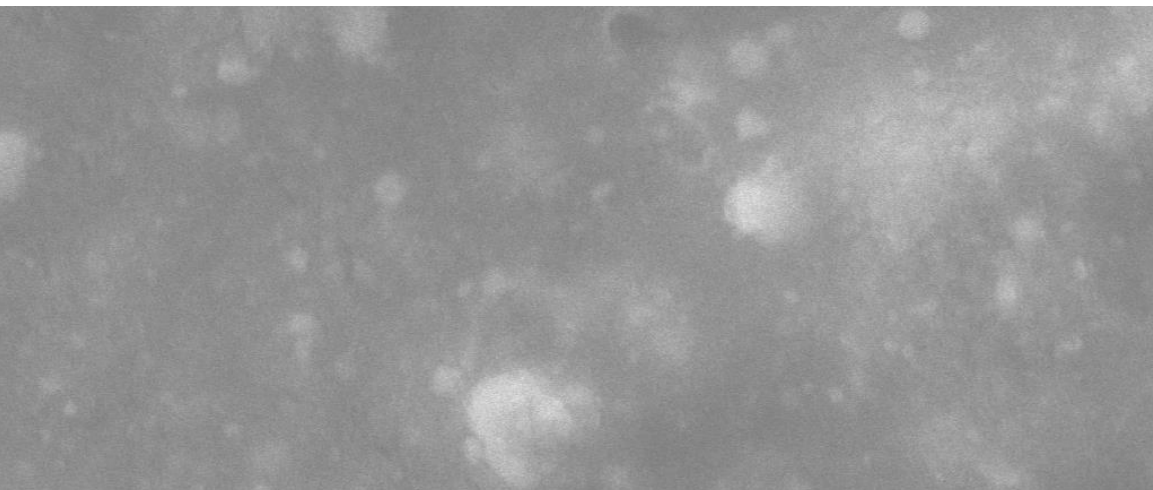
20 μm Detector = SE1 EHT = 15.00 kV I Probe = 100 pA Date :13 Jun 2022
 ┌───┐ Spot Size = 390 WD = 8.5 mm Aperture Size = 20.00 μm Time :10:53:49
 Mag = 500 X Fil I = 2.410 A Beam Current = 30.0 μA

(c)

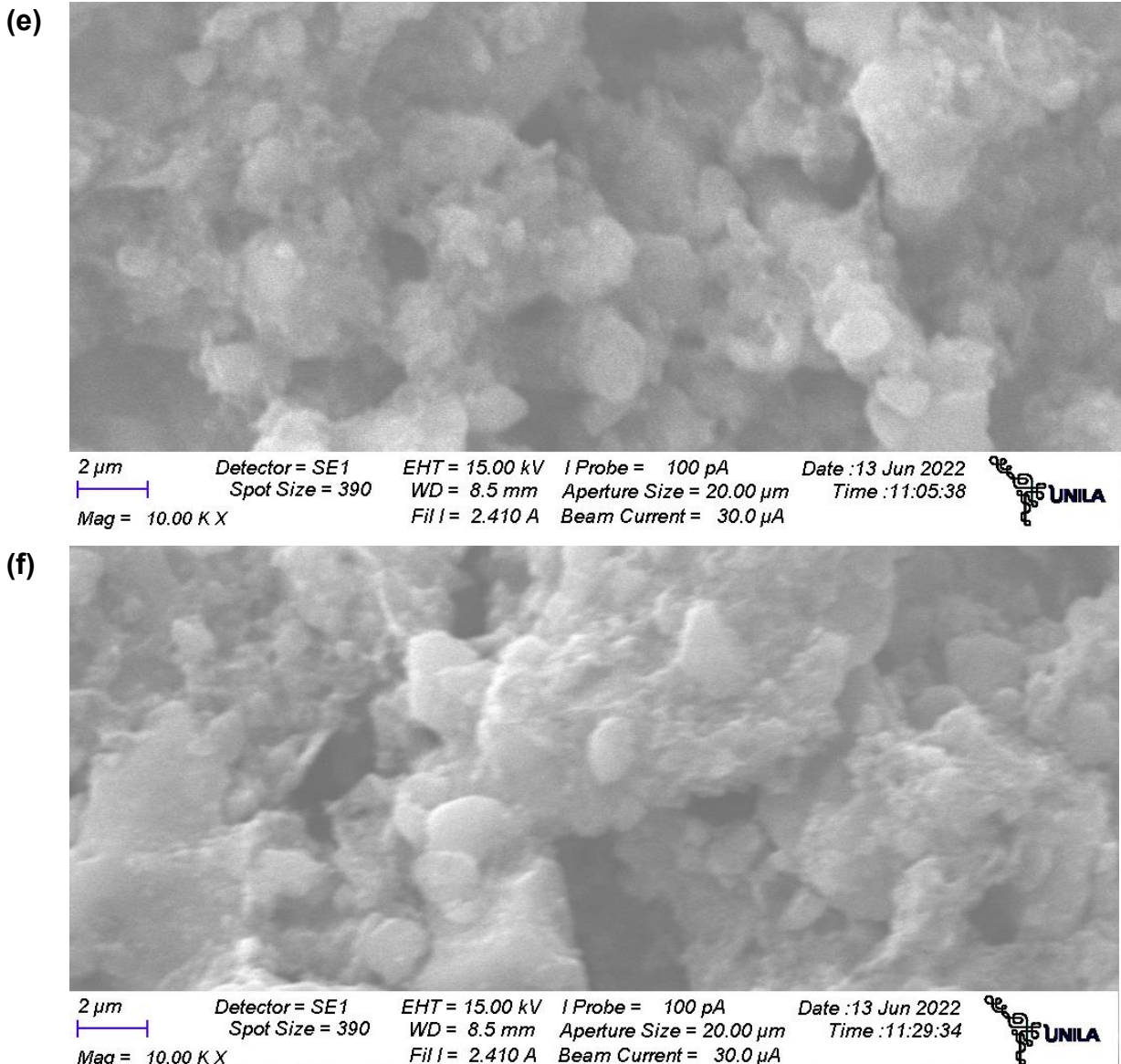


20 μm Detector = SE1 EHT = 15.00 kV I Probe = 100 pA Date :13 Jun 2022
 ┌───┐ Spot Size = 390 WD = 8.5 mm Aperture Size = 20.00 μm Time :11:25:21
 Mag = 500 X Fil I = 2.410 A Beam Current = 30.0 μA

(d)



2 μm Detector = SE1 EHT = 15.00 kV I Probe = 100 pA Date :13 Jun 2022
 ┌───┐ Spot Size = 390 WD = 8.0 mm Aperture Size = 20.00 μm Time :12:04:34
 Mag = 10.00 K X Fil I = 2.410 A Beam Current = 30.0 μA



Fonte: A autora, (2022).

6.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

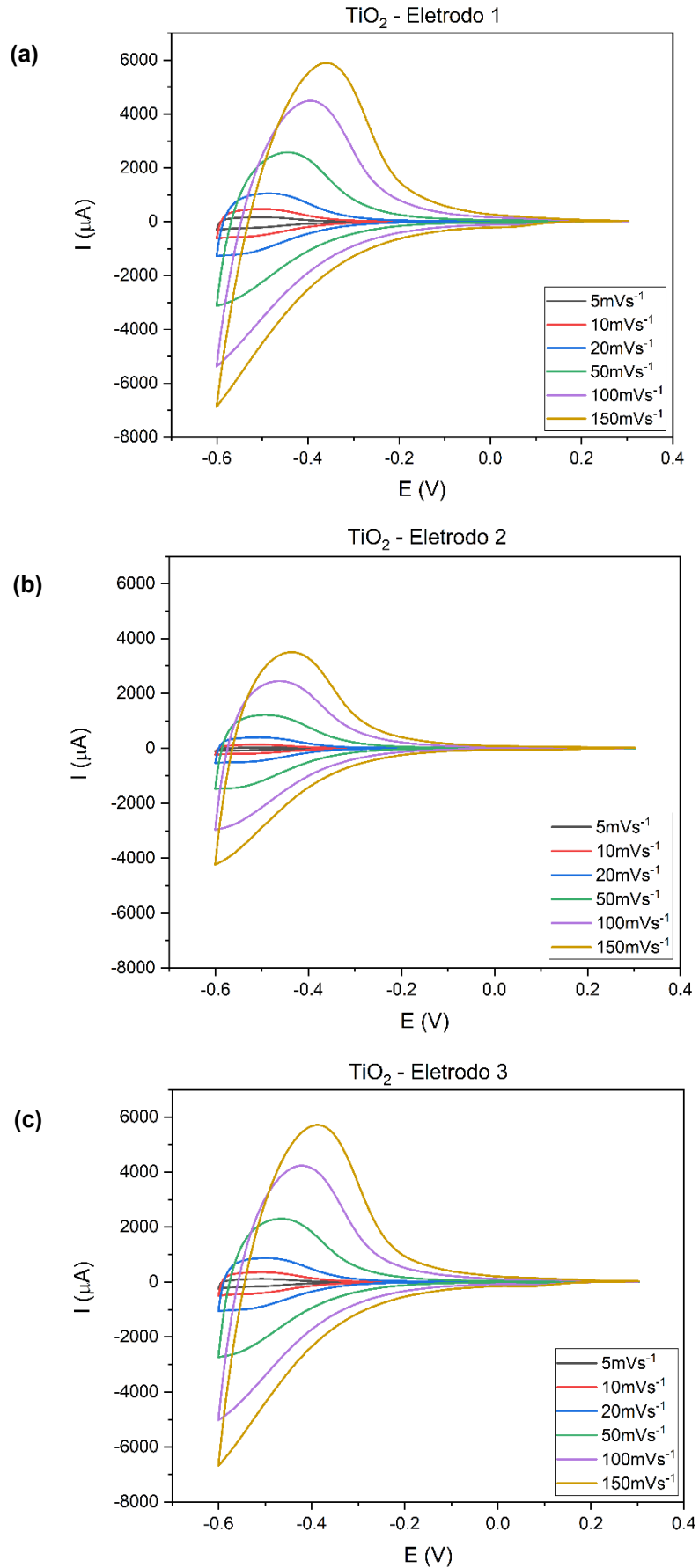
Para caracterizar a resposta eletroquímica dos eletrodos preparados foi utilizado o método de voltametria cíclica (VC) usando uma janela de potencial contida entre -0,6 e 0,3V, com velocidades de varredura de 5, 10, 20, 50, 100 e 150 mV s^{-1} . Na Figura 23 encontram-se os voltamogramas cíclicos dos 3 grupos de filmes com 3 componentes cada grupo, totalizando 9 filmes estudados. Os eletrodos de TiO_2 puro são apresentados na Figura 23 (a - c), os eletrodos de $\text{TiO}_2 + 2\%$ OG na Figura 23 (d - f) e os eletrodos de $\text{TiO}_2 + 4\%$ OG na Figura 23 (g - i).

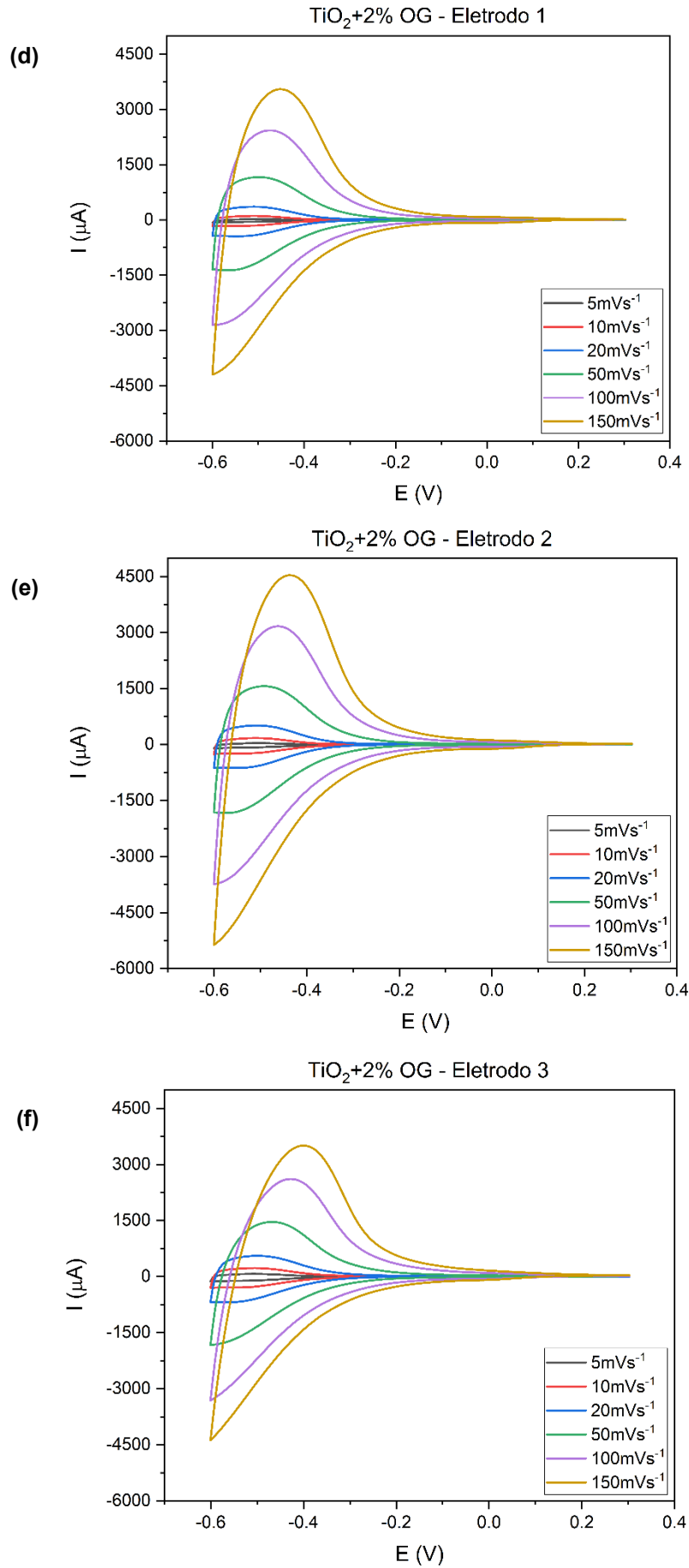
A análise dos voltamogramas cíclicos sugere que os filmes possuem boa reprodutibilidade, uma vez que os 9 filmes estudados, isto é, em triplicata apresentaram

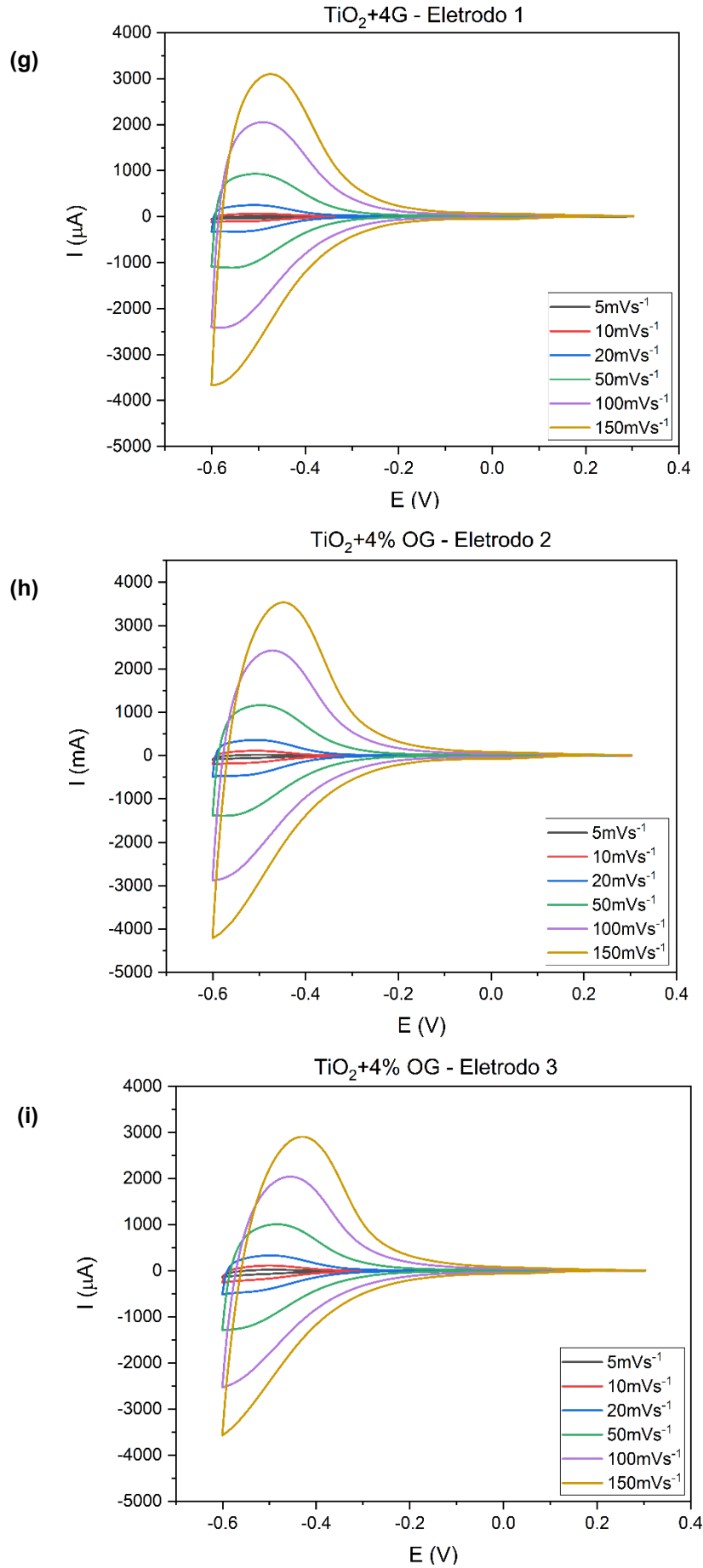
perfis de curvas da VC próximas entre si. Com relação ao formato dos VC's, não foram encontradas curvas retangulares características de um eletrodo EDLC, tais como as encontradas por RAMADOSS; KIM, (2013) e XIAO et al., (2016) (modelo descrito na Figura 5 (a)). Também não se encontram perceptíveis picos típicos de oxidação e redução associados aos processos faradaicos tridimensionais, tipicamente encontrados em baterias (GOGOTSI; PENNER, 2018) (conforme modelo apresentado na Figura 5 (c)).

Os resultados mostram que os perfis das VC's apresentam um comportamento intermediário entre um supercapacitor EDLC e uma bateria, o que indica a presença predominante de pseudocapacitância com perfil que se assemelha ao descrito na literatura (GOGOTSI; PENNER, 2018) e se encontra presente na Figura 5 (b). Dessa forma, pode se compreender que a maioria das cargas acumuladas se dão pelo processo de transferência bidimensional de cargas entre a superfície do eletrodo e o eletrólito.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos dos filmes de TiO_2 puro e (a - c) eletrodos de $\text{TiO}_2 + 2\%$ OG (d - f) eletrodos de $\text{TiO}_2 + 4\%$ OG (g - i).







Fonte: A autora, (2022).

Complementando a análise eletroquímica, a capacitância específica dos filmes foi calculada por meio da Equação (2) (XIAO et al., 2016).

$$C_{esp} = \frac{A}{2m\nu\Delta E} \quad (2)$$

no qual, C_{esp} é a capacitância específica, A é a área da curva extraída do voltamograma cíclico, ν é a velocidade de varredura, ΔE é a janela de potencial utilizado e m é a massa específica do filme. A velocidade de varredura e a janela de potencial são constantes previamente estabelecidas e a massa é obtida a partir da pesagem dos substratos antes de receberem o material dos filmes e depois do processo de calcinação.

Com os resultados calculados a partir da Equação (2), foi construída a Tabela 1, onde encontra-se as médias aritméticas das capacitâncias específica dos 3 filmes de cada grupo, o desvio padrão e o desvio padrão relativo.

Tabela 1 - Tabela da média das capacitâncias específicas com os respectivos valores de desvio padrão e desvio padrão relativo.

	Velocidade (mV·s ⁻¹)	5	10	20	50	100	150
TiO ₂ puro	Média C_{esp} (F·g ⁻¹)	7,32	10,71	13,47	15,05	14,31	13,15
	Desvio Padrão	0,50	0,73	1,75	3,18	3,85	3,93
	Desvio Padrão Relativo	0,07	0,07	0,13	0,21	0,27	0,30
TiO ₂ + 2% OG	Média C_{esp} (F·g ⁻¹)	34,78	45,16	54,15	58,90	56,19	52,01
	Desvio Padrão	21,77	18,16	11,01	8,72	12,88	14,10
	Desvio Padrão Relativo	0,63	0,40	0,20	0,14	0,23	0,27
TiO ₂ + 4% OG	Média C_{esp} (F·g ⁻¹)	3,63	5,76	7,89	9,59	9,58	8,99
	Desvio Padrão	1,24	1,94	2,41	2,63	2,40	2,15
	Desvio Padrão Relativo	0,34	0,34	0,30	0,27	0,25	0,24

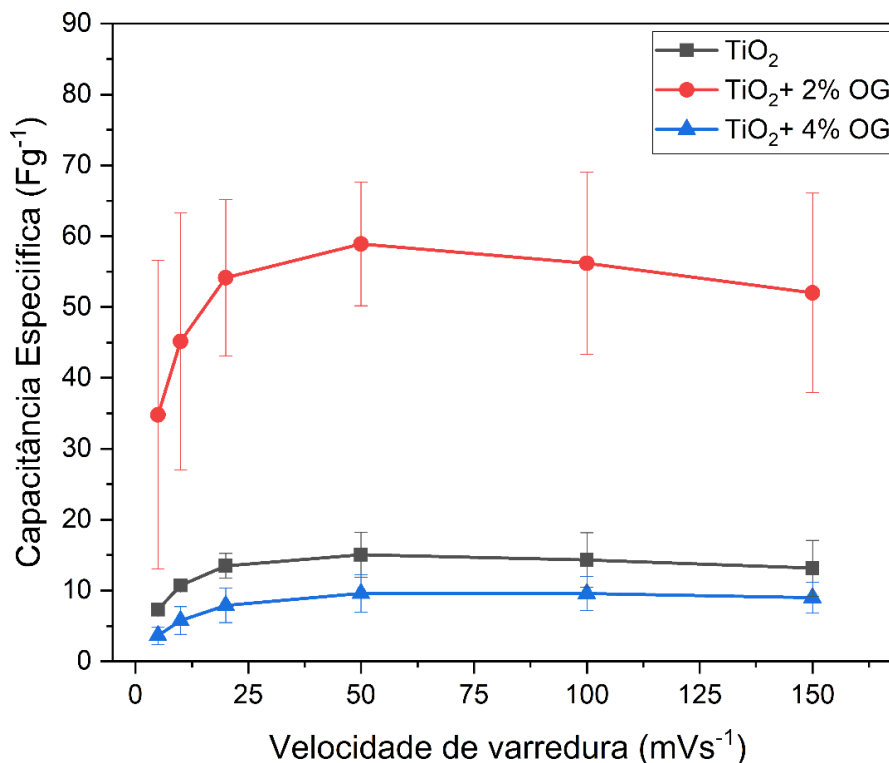
Fonte: A autora, (2022).

A partir dos dados da Tabela 1 foi construído o gráfico da média dos valores das capacitâncias em função da velocidade de varredura aplicada nos VC's, que está apresentado na Figura 24.

As mudanças nos valores de capacitância entre os diferentes tipos de filmes, demonstradas no gráfico da Figura 24, são atribuídas ao acréscimo de OG ao filme de TiO_2 . O maior valor de capacitância específica foi alcançado pelo filme de $\text{TiO}_2 + 2\%$ OG com $54,15 \text{ Fg}^{-1}$ a uma velocidade de varredura 50 mVs^{-1} .

Ao analisar as informações contidas na Figura 24, é perceptível que o conjunto de filmes que contêm a adição de 2% de OG atingiram maiores capacitâncias específicas para todas as velocidades de varredura analisadas quando comparado aos outros filmes analisados. Os filmes contendo 4% de óxido de grafeno atingiram os menores valores de capacitância específica dos conjuntos analisados para todos os valores de velocidade de varredura. Dessa forma podemos inferir que o acréscimo de 2% representou uma melhora na resposta do eletrodo e, por outro lado, para os eletrodos com 4% de OG uma diminuição da capacitância específica, ambos quando comparados ao TiO_2 puro.

Figura 24 - Capacitância específica em função da velocidade de varredura para os eletrodos sintetizados.



Fonte: A autora, (2022).

Avaliando a curva da capacitância presente na Figura 24, observa-se que ela pode ser segmentada em duas partes, o trecho que comporta uma tendência crescente, entre 5 e 50 mV s^{-1} (trecho 1) e a parte que se comporta de forma levemente decrescente, situada entre 50 e 150 mV s^{-1} (trecho 2). O comportamento levemente decrescente apresentado no trecho 2 é relatado na literatura (FULARI et al., 2018; RAMADOSS; KIM; KIM, 2013; XIAO et al., 2016), enquanto o comportamento do trecho 1 representa um comportamento não “usual”.

Para o trecho 2, intervalo entre 50 e 150 mV s^{-1} , é possível observar que a tendência da capacitância foi assumir valores menores à medida que há o aumento da velocidade de varredura, sendo inversamente proporcional a ela. Essa tendência pode ocorrer ou ser atribuído a três fatores: a difusão dos íons no eletrólito, a adsorção dos íons na superfície do eletrodo e a transferência de carga no eletrodo (LI et al., 2011). Isso ocorre, pois estes processos são relativamente lentos e, portanto, as altas velocidades de varreduras tendem a não favorecer que aconteçam por completo, pois, quanto maior for a velocidade de varredura menos tempo haverá para que ocorra o acúmulo de cargas.

Analisando o trecho 1, contida entre de 5 e 50 mV s^{-1} é observado um aumento da capacitância específica em função da velocidade de varredura. Tal efeito de aumento da capacitância não é observado em outros trabalhos da literatura (FARAJI, 2016; KIM et al., 2015; RAMADOSS; KIM; KIM, 2013; XIAO et al., 2016). O aumento da capacitância específica no trecho 1 não é devido ao acréscimo de OG, uma vez que o mesmo efeito é observado para filmes à base do TiO_2 puro. Assim, pode se supor que para as velocidades de varreduras de 5 e 50 mVs^{-1} , o processo de acúmulo de cargas devido a transferência de cargas entre o eletrólito e a superfície do eletrodo, típico dos processos pseudocapacitivos, é superior ao aumento das dificuldades encontradas para o acúmulo de cargas devido aos processos de difusão dos íons no eletrólito e de adsorção dos íons na superfície do eletrodo. Supõe-se que essa junção de fatores proporciona que a capacitância específica adquira valores maiores até a velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

Tabela 2 - Tabela de melhoramento percentual das adições de grafeno.

Melhoramento em função do acréscimo de OG						
Velocidade de varredura (mVs^{-1})	5	10	20	50	100	150
2% OG (%)	375	321	302	291	293	295
4% OG (%)	-50	-46	-41	-36	-33	-32

Fonte: A autora, (2022).

Na Tabela 2 estão expostos os efeitos percentuais ocorridos nos filmes com adição do OG e tendo como base os filmes de TiO_2 puro. É possível constatar que para os filmes com adição do 2% OG foram alcançados melhores valores da capacitância específica quando relacionados com os de TiO_2 puro. Tal melhora na capacitância pode ser atribuída a associação das propriedades capacitivas do TiO_2 com a alta condutividade elétrica do óxido de grafeno. Sendo assim, a integração de TiO_2 com óxido de grafeno em um único sistema melhorou o comportamento eletroquímico do eletrodo que contribui com sua pseudocapacitância (XIANG et al., 2013).

Para os filmes contendo 4% de óxido de grafeno os valores negativos apresentados na Tabela 2 deixam claro que para esta quantidade o efeito promove uma inibição na resposta dos filmes analisados. Supõem-se que uma vez que o OG contribui com o efeito de condutividade dos filmes (XIAO et al., 2016) e, por essa razão, o excesso do mesmo pode favorecer a transferência de cargas de modo a aumentar as propriedades condutivas do filme, desfavorecendo a propriedade capacitiva dos mesmos. Neste momento, o efeito precisa ser melhor analisado, pois os fatores, tais como morfologia e da espessura dos filmes e até dispersão do OG, podem influenciar a diminuição do processo de capacitância específica.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O óxido de grafeno e óxido de titânio foram sintetizados, a partir desses, construídos eletrodos para supercapacitores que foram caracterizados por técnicas físicas e eletroquímica a fim de determinar as vantagens e desvantagens correlatas.

As análises de DRX mostraram picos de difração que confirmam a formação do TiO_2 (fase Anatase e sem fase secundária) e do óxido de grafeno. A microscopia eletrônica de varredura revelou que os filmes apresentam uma composição nanométrica, com partículas aglomeradas e sem fissuras. A resposta eletroquímica mostrou que há um aumento na capacitância específica dos filmes quando é acrescido 2% de óxido de grafeno e uma diminuição na capacitância quando é adicionado 4% de óxido de grafeno, mostrando que há um limite de otimização da sinergia entre o TiO_2 e óxido de grafeno quando aplicado com eletrodo para supercapacitores.

No âmbito das possíveis investigações que podem dar prosseguimento ao trabalho é possível apontar o estudo de outras variáveis, tais como os efeitos da redução previa do óxido de grafeno, o estudo de diferentes níveis de oxidação do grafite, ou da influência das temperaturas de calcinação sobre as estruturas do filme. Outras melhorias podem ser trazidas à pesquisa ao serem analisadas uma variedade maior de eletrodos contendo diferentes porcentuais de óxido de grafeno. Também é possível expandir a pesquisa para diferentes eletrólitos e outras janelas de potencial, trazendo uma compreensão mais abrangente sobre as propriedades dos eletrodos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. G.; NASCIMENTO, T.; TRINDADE, S.; VINICIUS, M.; SILVA, S. da; SILVA, L. A.. Avaliação do Papel do Óxido de Grafeno (GO) na Geração Fotocatalítica de Hidrogênio em Sistemas Binários (Go-Cds) e Ternários (Pt-GO-CdS). **Química Nova**, [S. l.], v. 41, n. 7, p. 748–755, 2018.
- AVILA, E. S.; MELO, C. C. N.; SAMPAIO, T. P.; MACHADO, F. M. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, [S. l.], v. 45, p. 102, 2017.
- BAIJU, K. V.; SHUKLA, S.; SANDHYA, K. S.; JAMES, J.; WARRIER, K. G. K. Photocatalytic Activity of Sol–Gel-Derived Nanocrystalline Titania. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 111, n. 21, p. 7612–7622, 2007.
- BALL, P.; GOGOTSI, Y. Super-capacitors take charge in Germany. **MRS Bulletin**, [S. l.], v. 37, n. 9, p. 802–803, 2012.
- BARBIERI, J. C.. **Desenvolvimento sustentável: Das origens à agenda 2030**. São Paulo Editora Vozes; 1. ed. p. 250-264, 2020.
- BERRUETA, A.; URSUA, A.; MARTIN, I. S.; EFTEKHARI, A.; SANCHIS, P. Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends. **IEEE Access**, [S. l.], v. 7, p. 50869–50896, 2019.
- BRODIE, B. C. XXIII. - Researches on the atomic weight of graphite. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 261–268, 1859.
- CHILDRES, I.; JAUREGUI, L. A.; PARK, W.; CAO, H.; CHENA, Y. P. Raman spectroscopy of graphene and related materials. **New Developments in Photon and Materials Research**, [S. l.], p. 403–418, 2013.
- CONWAY, B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. **Springer**. [S. l.], p. 698, 1999.
- SILVA, G. da; IHA, K. Polimorfismo: caracterização e estudo das propriedades de uma fase cristalina. **Journal of Aerospace Technology and Management**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 331–338, 2010.
- MATOS, C. F de; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Multifunctional Nanocomposites of Natural Rubber Latex and Carbon Nanostructures. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 73–96, 2017.
- FARAJI, M. Three-dimensional nanostructures of multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide/TiO₂ nanotubes for supercapacitor applications. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [S. l.], v. 122, n. 7, 2016.
- FRANCO, J. R. **Caracterização Eletroquímica de Material Ativo de Eletrodo de Supercapacitor Baseado em Nanocompósito de Nanotubos de Carbono e Óxido de Níquel**. Viçosa: UFV, 2014.
- FULARI, A. V.; REDDY, M. V. R.; JADHAV, S. T.; GHODAKE, G. S.; KIM, D. Y.; LOHAR, G.

- M. TiO₂/reduced graphene oxide composite based nano-petals for supercapacitor application: effect of substrate. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S. l.], v. 29, n. 13, p. 10814–10824, 2018.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? **ACS Nano**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 2081–2083, 2018.
- HALLIDAY, D., RESNICK, R.; WALKER, J.. **Fundamentos de Física, Eletromagnetismo**. Rio de Janeiro: LTC, v. 8, 2009.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.
- ITO, S.; CHEN, P.; COMTE, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; LISKA, P.; PÉCHY, P.; GRÄTZEL, M.. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, [S. l.], v. 15, n. 7, p. 603–612, 2007.
- KARTHIKEYAN, K.; AMARESH, S.; KALPANA, D.; SELVAN, R. K.; LEE, Y. S. Electrochemical supercapacitor studies of hierarchical structured Co²⁺-substituted SnO₂ nanoparticles by a hydrothermal method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S. l.], v. 73, n. 2, p. 363–367, 2012.
- KIM, J.; KHOH, W. H.; WEE, B. H.; HONG, J. D.. Fabrication of flexible reduced graphene oxide-TiO₂ freestanding films for supercapacitor application. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 13, p. 9904–9911, 2015.
- KUMAR, S.; VERMA, N. K.; SINGLA, M. L. Size dependent reflective properties of TiO₂ nanoparticles and reflectors made thereof. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 607–619, 2012.
- LEAL, J. Mercedes-Benz apresenta ônibus elétrico para o Consulado da Alemanha. **O Povo**, Fortaleza, Ceará, 18 mar. 2022.
- LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J.; LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; H., J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, 18 Jul. 2008. [S. l.], v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2016.
- LI, J.; ZHAO, W.; HUANG, F.; MANIVANNAN, A.; WU, N. Single-crystalline Ni(OH)₂ and NiO nanoplatelet arrays as supercapacitor electrodes. **Nanoscale**, [S. l.], v. 3, n. 12, p. 5103–5109, 2011.
- LU, A.; BEGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. Electrode Materials with Pseudocapacitive Properties. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. [S. l.], p. 207–237, 05 mar. 2013.
- MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, [S. l.], v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MCENANEY, B. Structure and bonding in carbon materials. **Carbon Materials for Advanced Technologies**. Amsterdam: Pergamon. 1. ed. p. 1–33.

MOO, J. G. S.; KHEZRI, B.; WEBSTER, R. D.; PUMERA, M. Graphene Oxides Prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption. **ChemPhysChem**, [S. l.], v. 15, n. 14, p. 2922–2929, 2014.

ONU - Organização das Nações Unidas. **Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. p. 49, 2015.

PARRA, R.; GÓES, M. S.; CASTRO, M. S.; LONGOS, E.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 143–150, 2008.

PÉREZ, A. F. **Mejoramiento de la pseudocapacitancia de películas de polipirrol sintetizadas electroquímicamente**. Colombia, Universidade de Los Andes. p. 10, 2018.

RAGONE, D. V. Review of battery systems for electrically powered vehicles. **SAE Technical Papers**, [S. l.], 1968.

RAMADOSS, A.; KIM, G. S.; KIM, S. J. Fabrication of reduced graphene oxide/TiO₂ nanorod/reduced graphene oxide hybrid nanostructures as electrode materials for supercapacitor applications. **CrystEngComm**, [S. l.], v. 15, n. 47, p. 10222–10229, 2013.

RAZA, W.; ALI, F.; RAZA, N.; LUO, Y.; KIM, K. H.; YANG, J.; KUMAR, S.; MEHMOOD, A.; KWON, E. E. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, [S. l.], v. 52, p. 441–473, Jul., 2018.

RIBEIRO, Q.de A. C. **Estudo do processo de redução térmica em vácuo do óxido de grafeno visando à obtenção de matéria-prima para supercapacitor**. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, 2018.

SCEPANOVIC, M.; ASKRABIC, S.; BEREC, V.; GOLUBOVIC, A.; DOHCEVIC-MITROVIC, Z.; KREMENOVIC, A.; POPOVIC, Z. V. Characterization of La-Doped TiO₂ Nanopowders by Raman Spectroscopy. **Acta Physica Polonica**, [S. l.], v. 115, n. 4, p. 771–774, 2009.

SCHOETZ, T.; GORDON, L. W.; IVANOV, S.; BUND, A.; MANDLER, D.; MESSINGER, R. J. Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 412, abr. 2021, p. 1472, 2022.

SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 20, n. 21, p. 6792–6797, 2008.

SILVA, A. de C. da. **Utilização de Sistemas de Armazenamento de Energia para Melhoria das Condições de Estabilidade de Redes Isoladas**. Portugal, Faculdade De Engenharia da Universidade do Porto, 2015.

SOUZA, H. M. C. de. **Armazenamento De Energia Num Cenário De Evolução Das Energias Renováveis Variáveis**. São Paulo, Unicamp. p. 81, 2020.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, R. E.; **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2. ed

São Paulo: EDUSP, 2005.

TOLEDO, W. D. de. **Compósito nanoestruturado de dióxido de titânio / óxido de grafeno reduzido / fibra de carbono aplicado como eletrodo em supercapacitores.** São Paulo: INPE, 2018.

TOLLEFSON, J. CHARGING UP THE FUTURE. **Nature**, v. 456, p. 436–440, nov. 2008.

VARGAS, V. M. M. **Desenvolvimento de Nanocompósito Formados por Polianilina, Nanotubos de Carbono e Dióxido de Titânio Visando a fotodegradação de Fármaco.** Curitiba, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, p. 104, 2015.

VIVES, S.; MEUNIER, C. Influence of the X-ray diffraction line profile analysis method on the structural and microstructural parameters determination of sol-gel TiO₂ powders. **Powder Diffraction**, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 205–220, 2009.

WANG, Q. Y.; GENG, C.; FENG, X. Y. On Optimal Switches for Energy Efficient Control of a Train Considering Regenerative Braking. **IEEE Conference on Intelligent Transportation Systems, Proceedings**, [S. l.], p. 1810–1816, 2015.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y.. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016.

WU, S.; MO, J.; ZENG, Y.; WANG, Y.; RAWAL, A.; SCOTT, J.; SU, Z.; REN, W.; CHEN, Z.; WANG, K.; CHEN, W.; ZHANG, Y.; ZHAO, C.; CHEN, X. Shock Exfoliation of Graphene Fluoride in Microwave. **Nano.Micro Small**, [S. l.], v. 16, n. 12, p. 1–10, 2020.

XIANG, C.; LI, M.; ZHI, M.; MANIVANNAN, A.; WU, N. A reduced graphene oxide/Co₃O₄ composite for supercapacitor electrode. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 226, p. 65–70, 2013.

XIAO, H.; GUO, W.; SUN, B.; PEI, M.; ZHOU, G. Mesoporous TiO₂ and Co-doped TiO₂ Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Composites as Electrodes for Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 190, p. 104–117, 2016.

ZHANG, Y.; TANG, Z. R.; FU, X.; XU, Y. J.. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: What advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube? **ACS Nano**, [S. l.], v. 5, n. 9, p. 7426–7435, 2011.

ZHANG, Y.; GOMEZ, L.; ISHIKAWA, F. N.; MADARIA, A.; RYU, K.; WANG, C.; BADMAEV, A.; ZHOU, C.. Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [S. l.], v. 1, n. 20, p. 3101–3107, 2010.