

Influência da adição de DMcT nas propriedades eletroquímicas do compósito Pani(LiMnNiO_x)/Pt

Sheila C. Canobre (PQ)*, Carla P. Fonseca (PQ), Silmara Neves (PQ).

LCAM - Laboratório de Caracterização e Aplicação de Materiais
PPG em Engenharia e Ciência dos Materiais, USF - Universidade São Francisco
13251-900, Itatiba, SP, BRASIL, scanobre@yahoo.com.br

Palavras Chave: polianilina, compósito, óxido misto e catodo.

Introdução

Atualmente as baterias comerciais utilizam óxidos de metais de transição litiados como catodos. No entanto, estes materiais apresentam uma baixa condutividade, uma alta toxicidade e alto custo. Portanto, visando melhorar a condutividade dos óxidos, neste trabalho pretende-se utilizar organotiol, 2,5-dimercapto 1,3,4-tiadiazol (DMcT) como elo de ligação entre a matriz *template* (LiMnNiO_x) e o polímero condutor (polianilina –Pani) e analisar as suas propriedades eletroquímicas através de voltametria cíclica e testes carga/descarga.

Procedimento Experimental

Síntese *template* do compósito Pani(DMcT-LiMnNiO_x): pós de óxido misto (LiMnNiO_x) foram adicionados conjuntamente aos monômeros de DMcT (0,1 mol L⁻¹) em uma solução contendo agente oxidante (0,05 mol L⁻¹ Fe(NO₃)₃). Esta solução foi filtrada e o pó resultante seco. Posteriormente, uma solução de 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ contendo 0,252 mol L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₈ foi adicionada à solução de 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ contendo 0,73 mol L⁻¹ de monômero anilina, conjuntamente com os pós de poli(DMcT) contendo LiMnNiO_x, sob agitação moderada e mantida resfriada. Em seguida, compósitos Pani/óxido sintetizados foram filtrados, secos e dispersos em solução de PVDF/DMA.

Caracterização eletroquímica dos compósitos Pani(DMcT-LiMnNiO_x) por voltametria cíclica e testes de carga e descarga: utilizou-se uma célula eletroquímica convencional composta de três eletrodos: Pt como eletrodo de trabalho, fios de Li como contra-eletrodo e eletrodo de referência. Os eletrodos foram submetidos a 3 ciclos voltamétricos em carbonato de propileno (CP) contendo LiClO₄ 1 mol L⁻¹. O intervalo de potencial foi de 2,9 V a 4,2 V.

Resultados e Discussão

Na Fig. 1 (a) observa-se no voltamograma referente ao compósito Pani(DMcT-LiMnNiO_x) uma intensificação das propriedades eletroquímicas em relação aos voltamogramas referentes aos filmes de Pani e Pani(LiMnNiO_x). Este acréscimo dos valores de corrente observado no voltamograma do compósito

Pani(DMcT-LiMnNiO_x) é decorrente do efeito sinérgico resultante da interação entre o LiMnNiO_x e a polianilina. Além disso, provavelmente o DMcT promove um melhor revestimento do óxido misto pelo polímero condutor, ou seja, o DMcT deve atuar como um “agente ponte” entre o LiMnNiO_x e a Pani. Cabe ressaltar que o voltamograma do compósito Pani(DMcT-LiMnNiO_x) foi realizado até um potencial mais positivo (4,2 V) do que o compósito na ausência de DMcT (até somente 3,8 V), indicando que o DMcT mantém a polianilina eletroativa a potenciais maiores do que 4 V em meio não-aquoso.

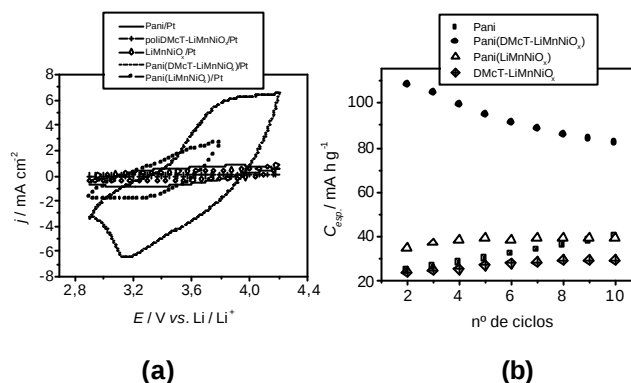


Figura 1. (a) V.C. dos compósitos | CP 1 mol L⁻¹ LiClO₄ | Li a 5 mV.s⁻¹ após 3 ciclos voltamétricos; (b) Capacidade específica de descarga em função do nº de ciclos dos compósitos | CP 1 mol L⁻¹ LiClO₄ | Li. j = 1 mA cm⁻².

Nos testes de carga/descarga apresentados na Fig. 1 (b), observa-se que a capacidade específica do compósito Pani(DMcT-LiMnNiO_x) é superior àquelas obtidas pelos filmes de Pani(LiMnNiO_x), DMcT-LiMnNiO_x e Pani.

Conclusões

A adição de DMcT ao compósito Pani(LiMnNiO_x) resultou em uma intensificação de suas propriedades eletroquímicas e manteve a Pani eletroativa a potenciais maiores do que 4 V vs. Li, tornando este material promissor como catodo em baterias secundárias de lítio.

Agradecimentos

FAPESP (processo nº 05/54578-7), LNLS e USF.