

Estudo eletroquímico da influência de surfactantes nas propriedades de compósitos PANi/LiMnNiO₄

Sheila C. Canobre (PQ) *, Elaine C. Marques (PG), Carla Polo Fonseca (PQ), Silmara Neves (PQ).

LCAM – Laboratório de Caracterização e Aplicação de Materiais – Universidade São Francisco, Itatiba – São Paulo
*scanobre@yahoo.com.br.

Palavras-Chave: Polianilina, óxido misto, surfactantes, espectroscopia de impedância eletroquímica.

Introdução

LiMnO₄ é um dos materiais catódicos mais intensamente estudados para baterias de íon lítio de 4 V. No entanto, este óxido mostra uma transição reversível entre a fase cúbica e a ortorrômbica. É possível impedir essa transição pela substituição parcial dos íons Mn³⁺ por metais de transição. Compósitos de Polianilina (PAni) e óxidos tem sido investigados como catodos de bateria devido à intensificação de suas propriedades. Os objetivos deste trabalho foram dispersar as partículas de LiMnNiO₄ em surfactantes (Alkomol L306 e Ultracide to 160) para proporcionar o crescimento homogêneo da polianilina em torno das partículas do óxido e estudar as propriedades eletroquímicas dos compósitos resultantes: PANi/LiMnNiO₄ L306 e PANi/LiMnNiO₄ 160.

Resultados e Discussão

Na Fig. 1 (a), observa-se nos voltamogramas dos compósitos PANi/LiMnNiO₄ L306 e 160 um acréscimo nos valores de densidades de corrente quando comparados com aqueles dos materiais constituintes. No entanto, não se observa picos redox bem definidos, indicando um predomínio do comportamento capacitivo, principalmente no compósito PANi/LiMnNiO₄ L306. Para LiMnNiO₄ há picos de oxidação e redução a 3,9 e 4,1 V, correspondente aos processos de desintercalação e reintercalação de íons lítio, respectivamente. Já para a polianilina, os picos centrados a 4,2/4,0 V correspondem às suas formas oxidada e reduzida, respectivamente. Na Fig.1b) e c), os diagramas de Bode mostram altos valores de impedância para o LiMnNiO₄ e um comportamento resistivo. Nos diagramas de Bode de ângulo de fase para a PANi e para o compósito PANi/LiMnNiO₄ L306 observa-se uma segunda constante de tempo, indicando a transição da forma isolante para a condutora. Já para o PANi/LiMnNiO₄ 160 esta constante de tempo não é observada o que indica um comportamento capacitivo da forma condutora da PANi. Os baixos valores de impedância obtidos para os compósitos pode ser uma consequência da intercalação da PANi entre as partículas de LiMnNiO₄ por intermédio dos surfactantes. A PANi forma “caminhos” condutores que interconectam as partículas de óxido isoladas,

tornando-as eletroquimicamente ativas. Na Fig. 1 (d) observa-se nos diagramas de Nyquist do PANi/LiMnNiO₄ 160 de 2,9 V a 3,7 V um decréscimo do diâmetro do semi-círculo na região de altas frequências e uma reta paralela ao eixo imaginário de impedância em baixas frequências, indicando um comportamento capacitivo característico da forma condutora da PANi, conforme verificado no voltamograma do compósito cujo pico de oxidação está entre 3,6 a 4,0 V (Fig.1(a)). Quando a PANi está neste estado de oxidação, a pseudocapacitância do filme é predominante na resposta de impedância.

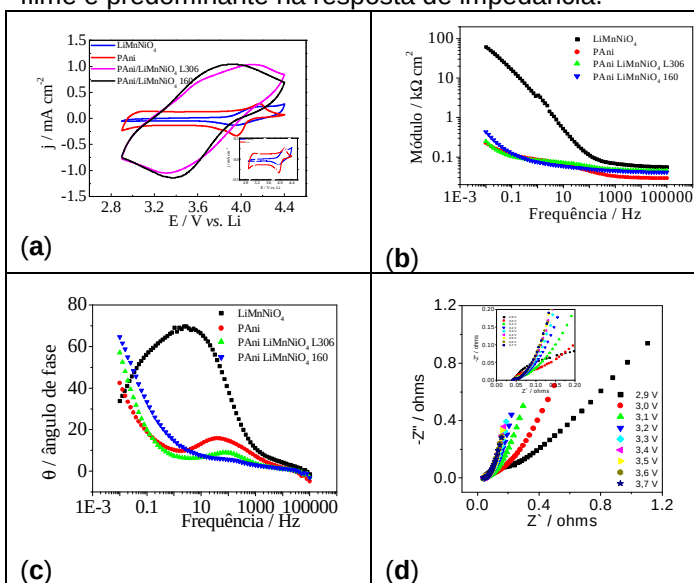


Figura 1. (a) Voltamogramas cíclicos a 5 mV s⁻¹; (b) e (c) Diagramas de Bode dos compósitos e seus materiais constituintes em EC/DMC e 1 mol L⁻¹ LiClO₄ a OCP (3,3 V vs. Li) e (d) Diagrama de Nyquist do PANi/LiMnNiO₄ 160 em vários potenciais.

Conclusões

O compósito PANi/LiMnNiO₄ 160 apresentou maiores valores de densidade de corrente e um comportamento mais capacitivo do que a polianilina.

Agradecimentos

FAPESP (proc. 05/54578-7), CAPES e CNPq.