

Influência do Agente Oxidante na Síntese de Compósitos PANi/NTCs e seu uso como Eletrodos em Supercapacitores

Elaine C. Marques* (PG), Garbas A. dos Santos Jr. (PG), Carla Polo Fonseca (PQ) e Silmara Neves¹ (PQ).

¹ LCAM - Laboratório de Caracterização e Aplicação de Materiais – Universidade São Francisco, Itatiba – SP.

*elainemarques@yahoo.com.br

Palavras Chave: Nanotubos de Carbono, polianilina, capacitância específica, supercapacitores.

Introdução

A potencialidade de aplicação de compósitos de polianilina/nanotubos de carbono (PANi/NTCs) como eletrodos em supercapacitores vem sendo investigada e considerada¹, devido ao diferente tipo de acúmulo de cargas intrínseco de seus constituintes. Entretanto, ainda não há relatos na literatura sobre a caracterização deste supercapacitor em meio orgânico. Neste trabalho propomos a obtenção de compósitos PANi/NTCs utilizando dois diferentes agentes oxidantes: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e KMnO_4 , e a caracterização e aplicação dos materiais obtidos, como eletrodos em supercapacitor tipo I.

Procedimento Experimental

Para a síntese do compósito PANi/NTCs, dispersou-se os NTCs em uma solução aquosa de $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)\text{Na}$ e adicionou-se a um balão contendo o monômero em meio ácido. A síntese se deu através do gotejamento lento da solução oxidante de (KMnO_4) ou de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. O material obtido foi filtrado e seco à vácuo até massa constante. Para o preparo dos eletrodos, utilizou-se 15% de PVDF como agente aglutinante, delimitando-se uma área de 1 cm^2 no substrato de Pt. Os eletrodos obtidos ($\approx 5 \text{ mg}$) foram caracterizados em meio de 1 mol L^{-1} LiClO_4 em EC/DMC (1:1) vs. Li e utilizados num protótipo de supercapacitor. Todas as caracterizações foram realizadas em célula tipo sanduíche.

Resultados e Discussão

Na Fig. 1a são apresentadas as voltametrias cíclicas estabilizadas (2º ciclo) obtidas para os compósitos PANi/NTCs, onde observa-se o comportamento predominantemente capacitivo dos eletrodos.

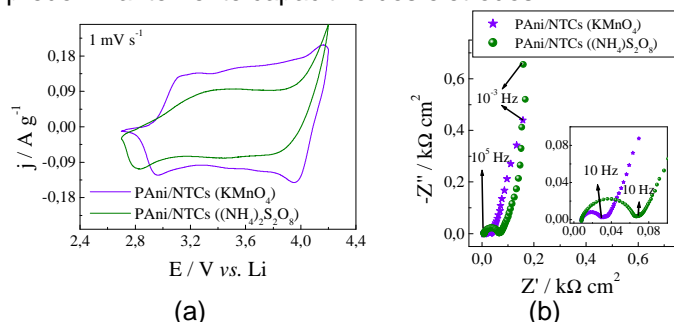


Figura 1 – (a) Curvas voltamétricas e (b) Diagramas de Nyquist obtidos para os compósitos (vs. Li) em configuração de célula tipo sanduíche.

Para o compósito sintetizado com KMnO_4 (Fig. 1a), a presença de dois pares de picos redox, leucoesmeraldina↔esmeraldina (3,1 e 2,9 V vs. Li) e esmeraldina↔pernigranilina (4,1 e 3,95 V vs. Li), característicos das transições da polianilina foi verificada. Para este compósito, observou-se também uma densidade de corrente maior, e ainda, por espectroscopia

de impedância eletroquímica (Fig. 1b), menores valores de resistência à transferência de carga, bem como menores valores de impedância.

Para o protótipo de supercapacitor, ambos os perfis de carga/descarga (inset Fig. 2a) se mostram simétricos, indicando elevada eficiência coulômbica. Para o compósito PANi/NTCs sintetizado com KMnO_4 , a janela de potencial de trabalho é 0,2 V maior do que para o sintetizado com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Quanto à capacitância específica, o supercapacitor constituído do compósito sintetizado com KMnO_4 apresenta um valor de 75 F g^{-1} após 850 ciclos de carga/descarga, 40% maior que o sintetizado com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Estas diferenças podem ser decorrentes das morfologias apresentadas pelos compósitos, Fig. 2b e c. Ambos os compósitos apresentam os NTCs revestidos pela PANi. Entretanto, para o compósito sintetizado com KMnO_4 , (Fig 2b), a PANi apresenta-se em pequenos flocos, aumentando a área superficial do material.

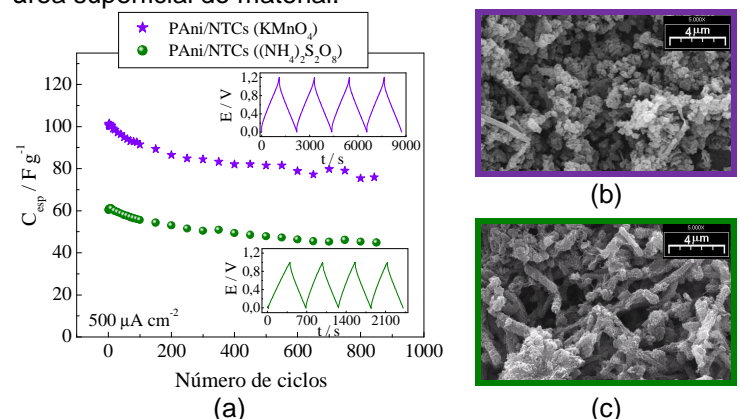


Figura 2 – (a) Capacitância específica obtidas para o supercapacitor PANi/NTCs| 1 mol L^{-1} LiClO_4 em EC/DMC (1:1)|PANi/NTCs em célula tipo sanduíche; e imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o compósito PANi/NTCs sintetizado com (b) KMnO_4 e (c) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Aumento de 5.000 x.

Conclusões

Através dos testes realizados verificou-se que o compósito sintetizado com KMnO_4 apresentou maiores valores de capacitância específica (75 F g^{-1}) após 850 ciclos. Os valores obtidos são superiores aos relatados na literatura para outros tipos de supercapacitores caracterizados em célula “sanduíche” na presença de eletrólito orgânico², atestando a potencialidade de aplicação deste material.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq e INPE.

¹ Sivakkumar, S.R.; Kim, W.J.; Choi, J.A.; Macfarlane, R.; Forsyth, M.; Kim, D.W. *Journal of Power Sources*. **2007**, 171, 1062.

² Karthikeyan, K.; Aranvandan, V.; Lee, S.B.; Lim, H.H.; Park, G.J.; Yoshio, M.; Lee, Y.S. *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 504, 224.