SÍNTESE DE HETEROESTRUTURAS BINÁRIAS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE α-(MnO_2) E DIFERENTES POLÍMEROS CONDUTORES PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES DE ALTA PERFORMANCE.

Ariane Silva Ribas (PIBIC/CNPq/UEPG), Gustavo Marciniuk (Co-orientador), Jarem Raul Garcia (Orientador), e-mail: jarem.garcia@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Área e Sub-área do CNPq: Físico-Química/Eletroquímica.

Palavras-chave: Capacitores eletroquímicos, polímero condutor, dióxido de manganês.

Resumo

Supercapacitores são dispositivos eletroquímicos capazes de armazenar e converter energia através de rápidas reações de carga e descarga. Para isso, a otimização dos materiais constituintes de seus eletrodos é de extrema importância para seu alto desempenho. No desenvolvimento desse trabalho foram realizadas sínteses de dióxido de manganês, na fase α, polianilina e um compósito binário formado por dióxido de manganês /polianilina, os quais foram analisados, morfologicamente e estruturalmente, por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-x (DRX), e eletroquimicamente por medidas de Voltametria Cíclica (VC), testes de carga/descarga utilizando técnica de Cronopotenciometria (CP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Estas caracterizações permitiram estabelecer e correlacionar o melhor parâmetro de síntese para o dióxido de manganês e polímero condutor e, consequentemente, para o compósito, tendo em vista a aplicação desses eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia de desempenho superior.

Introdução

Recentemente, devido ao acelerado desenvolvimento industrial e populacional, a preocupação com a possibilidade de esgotamento da energia global, que em sua maior parte conta com a queima de combustíveis fósseis, tem sido um tema constante. Assim, cresce a busca e a necessidade de desenvolvimento de dispositivos, capazes de armazenar e converter energias alternativas, que causem menor ou nenhum impacto ambiental e de baixo custo, afim de contribuir para a ecologia e economia mundial. [1,2] Dentre os dispositivos eletroquímicos que desempenham esse papel, estão as baterias, células combustíveis e os supercapacitores. Fundamentalmente, a performance eletroquímica desses sistemas depende das propriedades dos materiais que os constituem, e portanto, o desenvolvimento de novas estruturas e a otimização das mesmas é primordial para o seu desempenho. Nesse contexto, supercapacitores, são os dispositivos que apresentam maior densidade de potência e vida cíclica quase infinita, além de serem ecologicamente corretos. Capacitores eletroquímicos seguem o mesmo princípio de funcionamento de capacitores comuns, no entanto, seus eletrodos apresentam

maior área superficial e menor distância entre eles, otimizando assim o transporte de cargas.[3] Com a finalidade de melhorar o desempenho de supercapacitores, o objetivo desse trabalho foi sintetizar cada composto separadamente, α-MnO_2 e PAni, escolhendo a melhor rota de síntese, de modo a ressaltar as vantagens estruturais e eletroquímicas de cada material, bem como a síntese de um compósito binário, de MnO_2/PAni, afim de maximizar o desempenho dos eletrodos.

Materiais e Métodos

Síntese do α-MnO_2

A fase α de dióxido de manganês foi sintetizada por via hidrotermal a partir de uma solução de $MnSO_4.H_2O$, utilizando como agente oxidante, e adição integral de um solução de $KMnO_4$. Após a adição do $KMnO_4$, a solução foi transferida para um reator de Teflon® (PTFE), selado e aquecido a 160ºC durante 12 horas. Após este tempo, a solução obtida foi filtrada a vácuo e o pó, de coloração marrom escuro, obtido lavado com água destilada e seco em estufa a 65ºC durante, aproximadamente, 18 horas.

Síntese do compósito binário de α-MnO_2/PAni

Para a síntese do compósito, primeiro, realizou-se a dispersão do dióxido de manganês em meio básico de KOH 1 mol L^{-1} (50 mL). O sistema foi mantido em aquecimento e, em seguida, o meio foi acidificado com HCl até que fosse atingido pH igual a 1. Em contrapartida, preparou-se uma solução de perssulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$), o qual foi utilizado como agente oxidante, para que o compósito fosse formado a partir da polimerização química *in situ* dos monômeros de anilina na suspensão de α-MnO_2. Um volume da solução de monômero de anilina foi então adicionada à suspensão ácida de MnO_2, quando o sistema atingiu a temperatura de 0°C, a qual foi mantida por ação de um banho termostático. Seguida à adição de anilina, começou-se a adição do agente oxidante no sistema, gota a gota, através de um funil de adição. A adição foi realizada de modo que a reação durasse, aproximadamente, 1 hora e, então, o sistema foi mantido sob agitação por 18 horas. Filtrou-se o compósito a vácuo e deixou-se secar em estufa por, aproximadamente, 24 horas a 50°C para obtenção do compósito MnO_2/PAni em forma de pó.

Estudos eletroquímicos

O estudo eletroquímico do compósito binário e dos componentes individuais realizado utilizando-se medidas de Voltametria Cíclica (VC), Cronopotenciometria (CP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), com o objetivo de estudar o comportamento capacitivo dos materiais. Todas as medidas foram realizadas em um Potenciostato/AutoLab utilizando-se o sistema convencional de três eletrodos, o qual foi montado utilizando-se uma cela eletroquímica de 50 mL, contra eletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e um eletrodo de trabalho, uma tela de aço inox, sobro o qual foi depositado o material de análise, fazendo-se uso de pressão para fixação do mesmo. Como eletrólito suporte, fez-se uso de uma solução de Na_2SO_4 1 mol L^{-1}, na qual o eletrodo de trabalho foi

polarizado na faixa de potencial de 0,0 V a 0,8 V *vs* Ag/AgCl e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}.

Resultados e Discussão

Inicialmente, afim de realizar uma análise microestrutural e morfológica dos materiais sintetizados, os compostos, MnO_2, PAni e o compósito binário formado por MnO_2/PAni, foram examinados utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (FEG) e DRX. A Figura 1 mostra as imagens de FEG e a Figura 2 os difratogrmas e espectros de FTIR obtidos para o MnO_2, PAni e para o compósito binário.

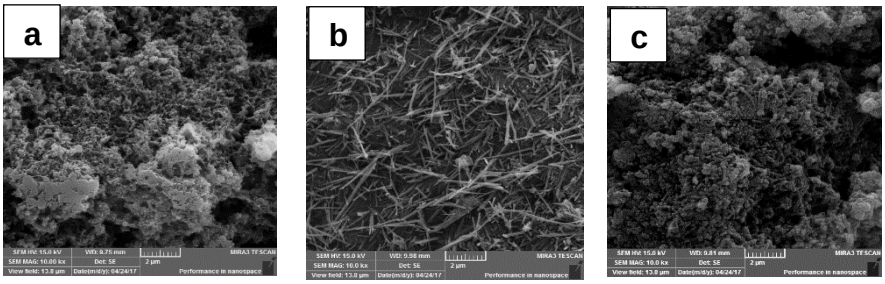


Figura 1 – Imagens de FEG para: a) PAni, b) α-MnO_2 e c) α-MnO_2/PAni

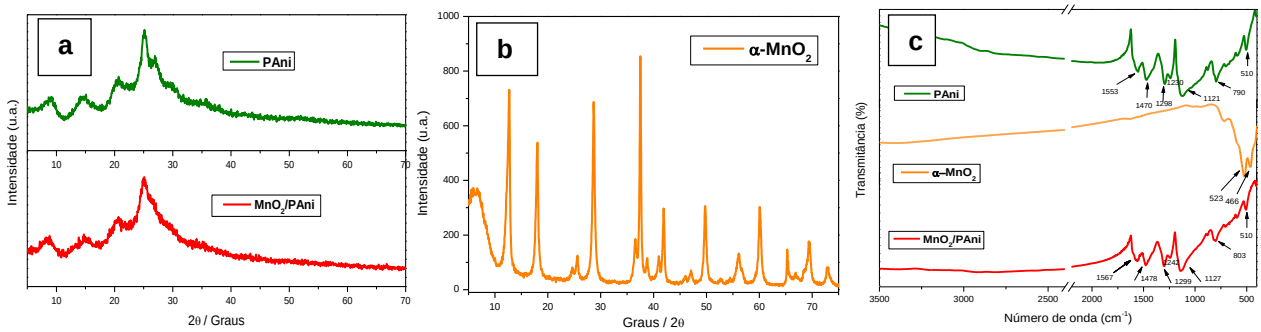


Figura 2 – Difratogramas obtidos para a) PAni, compósito de α-MnO_2/PAni e b) α-MnO_2 ; c) Espectros de FTIR obtidos para PAni, α-MnO_2 e compósito de α-MnO_2/PAni.

Os difratogramas mostrados acima, evidenciam a formação do MnO_2 na fase α, desejada para esse trabalho. Para a PAni, pode-se observar picos característicos desse polímero na sua forma dopada condutora, sal de esmeraldina. O difratograma do compósito revela que a estrutura cristalina do MnO_2, observada no difratograma do mesmo devido à quantidade de picos, incorporado ao polímero sofreu distorção e converteu-se em amorfo, assim, predominou-se o padrão do difratograma da PAni.[4,5]

Ao analisar o espectro de FTIR do compósito binário formado por MnO_2/PAni, Figura (c), nota-se um perfil majoritário do polímero condutor, indicando novamente que o mesmo foi sintetizado com sucesso na formação do compósito.

A Figura 3 (a) mostra as curvas voltamétricas obtidas para os compostos individuais e compósito binário, evidenciando um maior comportamento capacitivo para o MnO_2/PAni em ralação ao MnO_2 e a PAni.

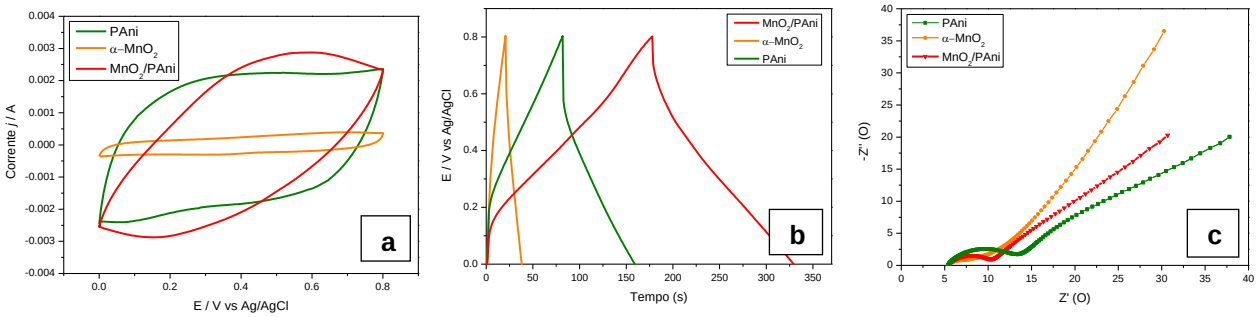


Figura 3 – a) Voltamogramas obtidos em 10 mV s^{-1}, b) Curvas galvanostáticas obtidas em 1 A g^{-1} e c) Gráficos de Nyquist referentes ao α-MnO_2, PAni e compósito binário de α-MnO_2/PAni.

Os cálculos de capacitância específica de cada componente e do compósito MnO_2/PAni foram obtidos através das curvas de carga/descarga, Figura 3 (b), afim de comprovar o aumento da mesma dado o efeito sinérgico entre os componentes.

Afim de avaliar a resistência de transferência de carga dos compostos acima apresentados, foi realizado um estudo de EIE, Figura 3 (c), indicando que a formação do compósito apresenta um redução na resistência à transferência de carga.

Conclusões

Os resultados da caracterização estrutural do compósito apresentaram a efetiva formação do compósito. Medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria mostraram um ótimo comportamento capacitivo mesmo, havendo um aumento de 99,87 F g^{-1}, referente à PAni, para 206,19 F g^{-1}, o que o torna promissor para a futura aplicação em eletrodos de supercapacitores de baixo custo e alta performance.

Agradecimentos

À UEPG, ao grupo de pesquisa GGAETS, à Capes e CNPq, pela bolsa fornecida.

Referências

1. CHOI, H. at al. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. **Nano Energy**, v. 1, p. 534-551, 2012.
2. WINTER, M.; BRODD, R.J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chem. Rev.**, v.104, p. 4245-4269, 2004.
3. WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 797–828, 2012.
4. K. Dai, L. Lu, C. Liang, J. Dai, Q. Liu, Y. Zhang, G. Zhu and Z. Liu, **Electrochim. Acta**, 2014, **116**, 111–117.
5. H.-M. Lee, G. H. Jeong, D. W. Kang, S.-W. Kim and C.-K. Kim, *J.* **Power Sources**, 2015, **281**, 44–48.