# APLICAÇÃO DE POLIOXOMETALADOS COMO ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES

Larissa da Silva Souza , Alan Fernando Yoshiaki Matsushita, Jarem Raul Garcia (Orientador), e-mail: jrgarcia@uepg.br Universidade Estadual de Ponta Grossa /Departamento de Química.

**Química – Físico-Química**

Palavras-Chave: *Dispositivos de Armazenamento, Polioxotungstato de sódio, Grafeno, Supercapacitor.*

## Resumo

Este projeto propôs a aplicação do polioxotungstato de sódio ($Na_4^+SiW_{12}O_{40}^{-4}$) em eletrodos para fabricação de supercapacitores assimétricos. Para isso foi desenvolvido um protocolo de síntese de um material compósito formado pelo $Na_4^+SiW_{12}O_{40}^{-4}$, estabilizado em uma matriz polimérica de silsesquioxano, e pelo óxido de grafeno (GO).

## Introdução

Os supercapacitores são amplamente usados devido à sua alta eficiência de armazenamento de energia, rápida recarga e durabilidade. Supercapacitores assimétricos oferecem vantagens como maior densidade de energia e ampla faixa de tensão (Libich et al., 2018). Os polioxotungstatos são compostos de poliânions de tungstato que possuem propriedades interessantes e diversas aplicações, devido as suas propriedades e podem exibir comportamento redox reversível. Tornam-se úteis em uma ampla gama de aplicações, incluindo catalisadores, materiais fotônicos, materiais eletroquímicos etc. (Bao et al., 2023). Ao incorporar silsesquioxanos, os polímeros podem ser projetados para resistir melhor a esses ambientes adversos, prolongando assim sua vida útil (de Oliveira et al., 2016). Neste trabalho, foi estudada a interação entre o compósito óxido de grafeno/polioxotungstato GO-$SiW_{12}O_{40}$ e composto polimérico cloreto de 3-n propilpiridínio silsesquioxano ($SiPy^+Cl^-$), investigando as possíveis alterações e sua estabilidade química e eletroquímica e a possibilidade do aumento da janela potencial de trabalho do eletrodo.

## Materiais e Métodos

O compósito GO-$SiW_{12}O_{40}$-$SiPy^+Cl^-$ foi preparado dispersando 10 mL de uma suspensão de óxido de grafeno (0,5 mg/mL) em solução de NaOH até pH 9, mantida em ultrassom por 30 minutos. Em seguida, foi adicionada a solução de $SiPy^+Cl^-$ (0,5 mg/mL) e o pH ajustado para 4 com $H_2SO_4$. A mistura foi agitada por 30 minutos, e o sobrenadante removido. As medidas eletroquímicas foram feitas em eletrodos de carbono vítreo, com material depositado usando poli(fluoreto de vinilideno) como aglutinante e $Na_2SO_4$ (0,5 mol/L) como eletrólito em diferentes pHs (2, 4, 6 e 8).

## Resultados e Discussão

As medidas de voltametria cíclica dos compósitos RGO-$H_4SiW_{12}O_{40}$, com e sem a matriz polimérica de silsesquioxano, mostram que o compósito com silsesquioxano apresenta aumento nos valores de corrente capacitiva e faradaica ao longo de 100 ciclos, sugerindo maior estabilidade. Em contraste, o compósito sem a matriz polimérica apresenta queda nos picos redox com o aumento do número de ciclos, tornando-se quase imperceptíveis no centésimo ciclo. Isso era esperado, já que o polioxometalato $H_4SiW_{12}O_{40}$ é menos estável em pH neutro sem a proteção da matriz.

A matriz de silsesquioxano parece encapsular o polioxometalato, estabilizando-o estruturalmente e eletroquimicamente. Além disso, o silsesquioxano facilita o transporte iônico, ativado pela aplicação de potencial, o que melhora a eficiência da reação eletroquímica.

As retenções de capacitância também indicam que o compósito com silsesquioxano mantém 85% da capacitância após 100 ciclos, enquanto o compósito sem a matriz exibe uma queda acentuada, retendo apenas 35%. A maior estabilidade atribuída à matriz é confirmada por essas medidas, sugerindo que a matriz protege o $H_4SiW_{12}O_{40}$ em meios com pH neutro.

Esse comportamento estabilizador da matriz polimérica também permite uma ampliação da janela de potencial de aplicação dos supercapacitores. Isso resulta em um aumento da densidade de energia armazenada pelos eletrodos, tornando esses materiais promissores para supercapacitores assimétricos.

## Conclusão ou Conclusões

Pode-se concluir que a matriz de silsesquioxano melhora a estabilidade e a eficiência dos compósitos em supercapacitores. A combinação de compósitos RGO-$SiW_{12}O_{40}$ e RGO-$MnO_2$ é promissora para o desenvolvimento de supercapacitores assimétricos de alta performance, abrindo novas possibilidades para dispositivos de armazenamento de energia.

## Agradecimentos

Larissa S. Souza, agradece ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq para bolsistas PIBIC). Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Bao, J., Liu, M., Yin, X., Alimaje, K., Ma, Y., & Han, Z. (2023). Polyoxotungstate-based supramolecular complexes as multifunctional electrocatalysts for sensing water contaminants. *Journal of Solid State Chemistry*, *317*, 123717. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123717

Oliveira, R. D., Calaça, G. N., Santos, C. S., Fujiwara, S. T., & Pessôa, C. A. (2016). Preparation, characterization and electrochemistry of Layer-by-Layer films of silver nanoparticles and silsesquioxane polymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *509*, 638–647. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.061

Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlaříková, M. (2018). Supercapacitors: Properties and applications. Journal of Energy Storage, 17, 224–227. https://doi.org/10.1016/j.est.2018.03.012