



Compósito de polianilina e fibra de carbono ativada para aplicação em eletrodo de supercapacitores

Aline Fontana Batista^{1a}, Aline Castilho Rodrigues^{1a}, Mauricio Ribeiro Baldan^{1b}

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

^aAluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS

^bOrientador do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS

alinefb.quimica@hotmail.com

Resumo. Os supercapacitores têm sido amplamente estudados como novos dispositivos de armazenamento de alta energia provenientes de materiais sustentáveis e renováveis. A polianilina (PAni) e a fibra de carbono (FC) formam um excelente compósito para aplicação como eletrodo em supercapacitores sendo um material eletroquimicamente ativo sobre um suporte condutor com estrutura altamente porosa. Deste modo produzimos eletrodos utilizando um método simples e prático de síntese espontânea de PAni onde a reação é catalisada pela fibra de carbono ativada (FCA). As performances eletroquímicas da FCA e FCA/PAni foram analisadas por voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática. A FCA exibiu uma capacitância específica máxima de 180 F g^{-1} e o FCA/PAni de 273 F g^{-1} . A síntese espontânea de PAni sobre a FCA mostrou ser um método prático para aprimorar a capacitância do eletrodo de supercapacitores.

Palavras-chave: Polianilina; Fibra de carbono; Catálise; Supercapacitor.

1. Introdução

O crescente desenvolvimento de aparelhos eletrônicos portáteis estimula a pesquisa por novos dispositivos de armazenamento de alta energia, provenientes de fontes de energia sustentáveis e renováveis. Dentre esses dispositivos, os supercapacitores tornaram-se promissores candidatos em função das rápidas taxas de carga e descarga, alta densidade de potência, baixo custo de manutenção, ampla faixa de operação de temperatura e longo ciclo de vida [CHOI et al. 2015; KE et al. 2016].

Os materiais carbonosos são amplamente estudados como eletrodos em supercapacitores, pois apresentam ótima condutividade elétrica e térmica, grande área superficial e excelente resistência mecânica. Dentre esses materiais têm-se grafeno, nanotubo de carbono, fibra de carbono e carbono mesoporoso [CHOI et al. 2015]. Os materiais que apresentam pseudocapacitância também estão sendo bastante explorados para eletrodos em supercapacitores, como o MnO_2 [JOHNS et al. 2011] e os polímeros condutores [CHOI et al. 2015; KE et al. 2016; LI & CHEN 2017]. Os feltros de fibras de carbono (FC) são materiais apropriados para aplicação em supercapacitores devido à boa condutividade, alta porosidade e estabilidade química [KE et al. 2016; LI & CHEN 2017]. Em comparação com outros materiais à base de carbono, a FC apresenta vantagens como



baixo custo, ausência de problemas de agregação como o grafeno, excelente flexibilidade e pode ser usada como suporte para outros materiais [CHOI et al. 2015; KE et al. 2016]. Alguns eletrodos de supercapacitores são construídos depositando materiais eletroquimicamente ativos em substratos flexíveis, como por exemplo, polianilina (PAni) depositada sobre a FC, onde esse compósito é empregado diretamente como eletrodo sem a necessidade de utilizar substâncias aglutinantes, deixando assim o sistema mais aberto para o livre fluxo do eletrólito [LI & CHEN 2017].

A PAni tem sido amplamente estudada em supercapacitores devido à sua excelente pseudocapacitância, baixo custo, fácil síntese, condutividade elétrica controlável, alta área de superfície ativa e estabilidade ambiental [KE et al. 2016; LI & CHEN 2017]. A PAni é um polímero que apresenta vários estados de oxidação, pois é formada por grupos benzênicos ligados por átomos de nitrogênio que podem estar no estado reduzido (amina) ou no estado oxidado (imina) [MATTOSO 1996]. A estrutura que contém apenas nitrogênio no estado reduzido é conhecida como leucoesmeraldina, e nitrogênio apenas no estado oxidado é chamada de pernigranilina [MATTOSO 1996]. Entre esses dois extremos existem inúmeras estruturas que são diferenciadas pela quantidade de amina ou imina na cadeia polimérica. A estrutura mais importante é a conhecida por esmeraldina que apresenta o mesmo número de amina e imina em toda cadeia polimérica, sendo a única estrutura eletricamente condutora de PAni [MATTOSO 1996; BIAN et al. 2012]. A síntese de PAni é usualmente realizada por polimerização química ou eletroquímica, porém esses métodos são processos que geram subprodutos poluentes e resíduos inorgânicos ou podem ser oneroso e produzir pouco material [MATTOSO 1996]. Visando tecnologias limpas e baratas, os sistemas catalíticos podem ser introduzidos a síntese de PAni a fim de elaborar métodos ambientalmente amigáveis, como por exemplo, a catálise por metais não poluentes e o uso de reagentes limpos como oxigênio molecular (O_2) [CHEN et al. 2009].

O presente trabalho relata a fabricação e a análise de desempenho eletroquímico do eletrodo para supercapacitor que utiliza feltro de fibra de carbono ativada (FCA) como substrato e PAni depositada sobre a FCA. Apresentamos um método simples e prático de síntese espontânea de PAni baseado na catálise da reação de polimerização pela FCA.

2. Metodologia

O feltro de FCA foi obtido em trabalhos anteriores [RODRIGUES et al. 2019]. A fibra de poliácridonitrila oxidada (PANox) foi carbonizada a 900 °C, e ativada com CO_2 e H_2O a 1000 °C. Após a FCA foi imersa em solução 10% de HNO_3 em banho de ultrassom por 15 min, e depois foi enxaguada com água deionizada e secada em estufa a 100 °C por 4 h. Para a síntese espontânea de PAni a FCA foi imersa em uma solução aquosa de anilina e H_2SO_4 , à temperatura ambiente por 15 dias, em frasco aberto exposto ao ar atmosférico. Após a reação de polimerização a FCA/PAni foi lavada com água deionizada e secada a temperatura ambiente por 24 h.

A morfologia das amostras foi observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), modelo MIRA3 da marca TESCAN. Para avaliar o desempenho eletroquímico das amostras utilizou-se uma célula eletroquímica, tendo um feltro de FCA ou FCA/PAni conectado a um fio de platina como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e uma folha de platina como contra-eletrodo, em eletrólito aquoso de H_2SO_4 ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$). As amostras foram



avaliadas por voltametria cíclica (VC) de -0,2 a 1,0 V (vs Ag/AgCl) a 5 mV s^{-1} ; e por curvas de carga e descarga galvanostáticas (CDG) de 0 a 1,0 V (vs Ag/AgCl) a 0,08; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 A g^{-1} .

3. Resultados e Discussão

A morfologia das amostras caracterizadas por MEV são apresentadas na Figura 1. A FCA (Fig. 1a) apresenta uma morfologia de filamentos arredondados e com superfície lisa, e estes filamentos estão emaranhados entre si formando uma estrutura 3D porosa. Na morfologia do FCA/PAni é possível observar que a FCA está revestida por camadas de PAni e em alguns pontos existem pequenas partículas aglomeradas do polímero condutor (Fig. 1b).

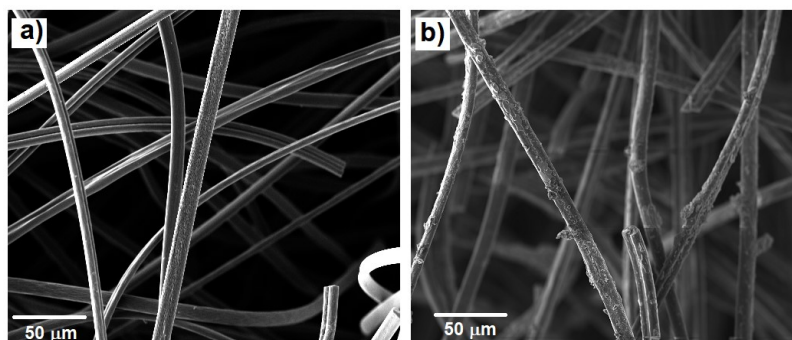


Figura 1. Imagens obtidas por MEV-FEG de FCA (a) e FCA/PAni (b).

O desempenho eletroquímico de FCA e FCA/PAni foram investigados por meio de medidas de VC e CDG, em uma célula de três eletrodos, conforme descrito na seção Experimental. A Figura 2 mostra as curvas de VC dos eletrodos de FCA e FCA/PAni, medidos a uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} e janela de -0,2 a 1,0 V (vs. Ag / AgCl).

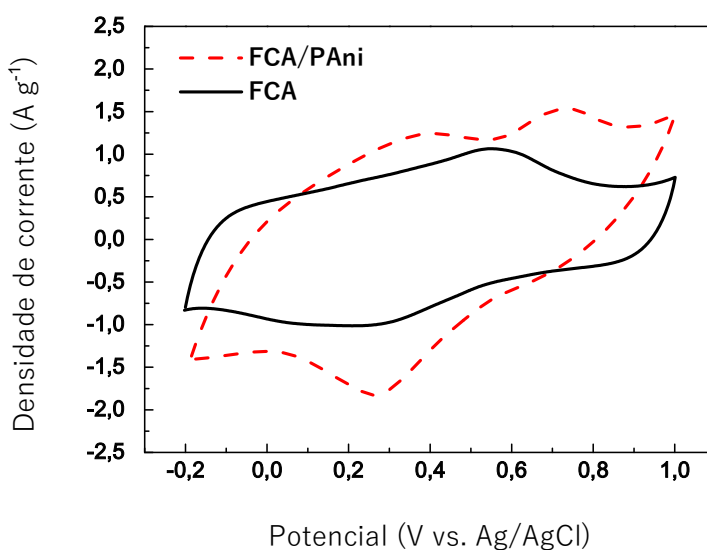


Figura 2. Voltametria cíclica dos eletrodos de FCA e FCA/PAni em 5 mV s^{-1} .



Como pode ser observado (Fig. 2) o voltamograma da FCA apresenta uma forma aproximadamente retangular, indicando uma tendência de comportamento ideal do capacitor [LIU et al. 2014; CHOI et al. 2015]. Esse voltamograma exibe picos suaves que são referentes à reação faradaica pseudocapacitiva ocasionada pelos grupos funcionais de oxigênio existentes na superfície da fibra [CHOI et al. 2015]. Analisando o voltamograma do FCA/PAni (Fig. 2) é possível observar um formato quase retangular mas com picos redox, os quais indicam a presença de pseudocapacitância, e que são atribuídos à transição entre os diferentes estados de oxidação da PAni [LIU et al. 2014; KE et al. 2016]. O primeiro pico em 0,38 V é associado às transições redox entre a estrutura esmeraldina e a leucoesmeraldina [LIU et al. 2014]. O segundo pico em 0,73 V é devido à transição entre a estrutura esmeraldina e a pernigranilina [KE et al. 2016]. A área da curva do voltamograma de FCA/PAni é maior do que de FCA, indicando que o eletrodo de FCA/PAni possui maior capacitância do que o eletrodo de FCA.

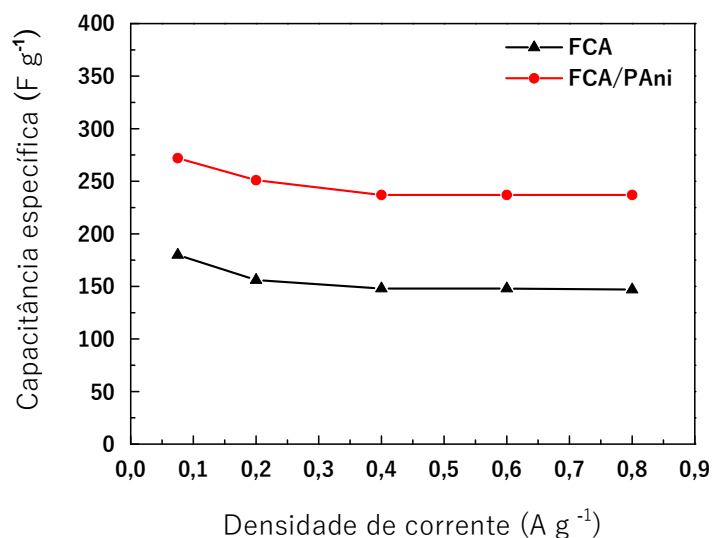


Figura 3. Capacitância específica em diferentes densidades de corrente para os eletrodos de FCA e FCA/PAni.

A Figura 3 mostra as curvas de capacitância específica calculada a partir das curvas de carga e descarga galvanostática em diferentes densidades de corrente. Através da Figura 3 é possível observar que as capacitâncias específicas das amostras diminuem em função do aumento das correntes aplicadas, isso ocorre devido ao limite de difusão, isto é, a difusão de carga não responde prontamente ao aumento da corrente [KE et al. 2016]. O feltro de FCA é altamente poroso e essa estrutura facilita a infiltração do eletrólito aquoso, melhorando o movimento de elétrons e transporte de íons dentro dos eletrodos [LI & CHEN 2017]. Deste modo o eletrodo de FCA apresenta uma boa capacitância como mostra a Figura 3, a capacitância específica do eletrodo é de 180 F g⁻¹ para 0,08 A g⁻¹ e de 147 F g⁻¹ para 0,8 A g⁻¹. Pode ser observado na Figura 3 que a capacitância específica do eletrodo de FCA/PAni é maior que do eletrodo de FCA em todas as densidades de corrente. Esse acréscimo da capacitância é devido a PAni que aumenta a porosidade e a



área superficial do sistema [CHOI et al. 2015]. A capacitância específica do eletrodo de FCA/PAni é de 272 F g^{-1} para $0,08 \text{ A g}^{-1}$ e de 237 F g^{-1} para $0,8 \text{ A g}^{-1}$. Essa alta capacitância específica está relacionada com a capacitância elétrica de dupla camada da FCA e com a pseudocapacitância da PANi [LI & CHEN 2017]. A avaliação da capacitância dos eletrodos mostra que a adesão da PANi ao FCA aumentou em 51% a capacitância do eletrodo.

4. Conclusão

Fabricamos com sucesso eletrodos flexíveis de compósito FCA/PAni através da síntese espontânea de polianilina catalisada pela fibra de carbono. O crescimento de PANi sobre a FCA resultou em uma cobertura completa com nanopartículas de PANi na superfície. A capacitância específica do FCA/PAni foi 51% maior do que a precursora FCA. Esses resultados sugerem que a síntese espontânea de PANi por catálise de FCA é um método promissor para preparar eletrodos de supercapacitores.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao INPE pela estrutura e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- Bian, L. J., Luan, F., Liu, S. S., & Liu, X. X. (2012). Self-doped polyaniline on functionalized carbon cloth as electroactive materials for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 64, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.012>
- Chen, Z., Della Pina, C., Falletta, E., & Rossi, M. (2009). A green route to conducting polyaniline by copper catalysis. *Journal of Catalysis*, 267(2), 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.007>
- Choi, D. J., Boscá, A., Pedrós, J., Martínez, J., Barranco, V., Rojo, J. M., ... Calle, F. (2016). Improvement of the adhesion between polyaniline and commercial carbon paper by acid treatment and its application in supercapacitor electrodes. *Composite Interfaces*, 23(2), 133–143. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1112221>
- Johns, P., Roberts, M., & Owen, J. (2011). Conformal electrodeposition of manganese dioxide onto reticulated vitreous carbon for 3D microbattery applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27), 10153–10159. <https://doi.org/10.1039/c0jm04357e>
- Ke, F., Tang, J., Guang, S., & Xu, H. (2016). Controlling the morphology and property of carbon fiber/polyaniline composites for supercapacitor electrode materials by surface functionalization. *RSC Advances*, 6(18), 14712–14719. <https://doi.org/10.1039/c5ra22208g>
- Li, Y., & Chen, C. (2017). Polyaniline/carbon nanotubes-decorated activated carbon fiber felt as high-performance, free-standing and flexible supercapacitor electrodes. *Journal*



of Materials Science, 52(20), 12348–12357. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1291-3>

Liu, M., He, S., Fan, W., Miao, Y. E., & Liu, T. (2014). Filter paper-derived carbon fiber/polyaniline composite paper for high energy storage applications. *Composites Science and Technology*, 101, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.008>

Mattoso, L. H. C. (1996). Polianalinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. *Química Nova*, Vol. 19, pp. 388–399.

Rodrigues, A. C., Munhoz, M. G. C., Pinheiro, B. S., Batista, A. F., Amaral-Labat, G. A., Cuña, A., ... Baldan, M. R. (2020). N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. *Journal of Porous Materials*, 27(1), 141–149. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00799-7>