



Compósito tridimensional à base de esferas de carbono/polipirrol/MnO₂ sobre feltro de fibra de carbono ativado para aplicação como eletrodos de supercapacitores

MUNHOZ, M. G. C.¹, RODRIGUES, A. C.², MARCUZZO, J. S.³, LENZ E SILVA, G. F. B.⁴, AMARAL-LABAT, G. A.^{3,4}, BALDAN, M. R.³

¹Mestranda em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil.

²Doutoranda em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil.

³Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil.

⁴Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

manuellagobbo@gmail.com

Resumo. *Compósitos de esferas de carbono/polipirrol/MnO₂ (EPM) com uma estrutura tridimensional foram depositadas em um feltro de fibra de carbono ativado (FCA) tratado eletroquimicamente, originando o compósito EPMF para aplicação como eletrodo em supercapacitores. A morfologia e estrutura química do material foram caracterizados a partir da microscopia eletrônica de alta resolução e da espectroscopia Raman, respectivamente. O material também foi caracterizado eletroquimicamente apresentando capacitância de 200 F g⁻¹ para densidade de corrente de 0,5 A g⁻¹.*

Palavras-chave: Compósito; Eletrodo; Supercapacitores; Esferas de Carbono.

1. Introdução

A recuperação da energia cinética de um veículo promove um aumento de sua eficiência, porém novos sistemas de armazenamento com capacidade de suportar grandes quantidades de energia ainda são necessários. Os supercapacitores são alternativas promissoras de armazenamento que diferente das baterias e capacitores convencionais, apresentam alta densidade de energia cerca de 10 Wh kg⁻¹ e de potência alcançando 10 kW kg⁻¹, além de apresentar altas taxas de carga e descarga e vida útil mais elevadas quando comparados aos dispositivos mais populares (González et al. 2016; Pandolfo and Hollenkamp 2006; Wang et al. 2015).

Os mecanismos de armazenamento de energia são baseados em duas vias distintas; por dupla camada elétrica apresentando condutividade elevada e resultando em maior eficiência energética quando comparação ao mecanismo baseado em pseudocapacitância,



com reações faradaicas. Visto que na interface entre os materiais do eletrodo e o eletrólito é formada a dupla camada elétrica, logo as propriedades dessa interface como a área superficial e a química de superfície influenciam diretamente na capacidade de armazenamento de energia (Wang et al. 2015). Portanto, materiais porosos são excelentes candidatos para serem empregados como eletrodos de supercapacitores.

Os carbonos porosos são os materiais mais utilizados comercialmente em eletrodos de supercapacitores, por sua alta disponibilidade em diferentes formas como pós, filmes, esferas, fibras, tecidos, feltros, géis e nanotubos, além de custo relativamente baixo. A estrutura porosa ainda pode ser controlada durante a produção e, conseqüentemente a área de superfície desses materiais é relativamente elevada ($1000 - 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) proporcionando regiões abundantes para o acúmulo de íons. Assim, essa estrutura porosa pode contribuir para o processo cinético de difusão de íons, permitindo que uma quantidade ideal e elevada de carga seja armazenada e entregue. Dessa forma, o procedimento de ativação de materiais carbonosos é comum por fornecer locais abundantes para adsorção de íons eletrolíticos e por aumentar a porosidade do material final (Gao et al. 2019; Ma et al. 2013; Mirzaeian et al. 2017; Pandolfo and Hollenkamp 2006).

Materiais carbonosos porosos tem sido estudados para aplicação em capacitores eletroquímicos, em forma de carbonos ativados, nanotubos de carbono e grafeno, inclusive como substratos estrutural de compósitos. Substratos porosos de carbono tridimensionais (3D) com maior área de superfície para armazenamento de alta carga podem ser mais promissores. Além disso, esferas de carbono mesoporosos podem ser depositadas em substratos elevando a área superficial do eletrodo e atuando como um possível material na composição de eletrodos 3D devido à sua alta estabilidade química, alta área superficial, baixa condutividade térmica e baixa densidade (Du et al. 2019).

Ao mesmo tempo, o dióxido de manganês (MnO_2) apresenta um elevado valor de capacitância teórico 1370 F g^{-1} . No entanto, a capacitância real do MnO_2 não se aproxima do valor teórico devido à sua baixa condutividade elétrica, ou seja, a capacitância não se mantém com o aumento da densidade de corrente. Portanto, um método eficaz é a incorporação de MnO_2 em materiais condutores elétricos como materiais carbonáceos e polímeros condutores (Cheng et al. 2011). Neste contexto, o feltro de fibra de carbono ativado (FCA) é um interessante substrato devido à sua condutividade elétrica considerável e estrutura porosa tridimensional controlada por tratamentos térmicos (Rodrigues et al. 2018).

Neste trabalho o compósito de esferas de carbono/polipirrol/ MnO_2 /FCA (EPMFCA-P) foi investigado por técnicas eletroquímicas para avaliação como eletrodos de supercapacitores. A FCA utilizada foi previamente tratada eletroquimicamente. O eletrodo EPMFCA-P confeccionado exibiu capacitância específica elevada, associada à boa deposição dos materiais na superfície.

2. Metodologia

2.1. Obtenção do feltro de fibra de carbono ativado



Os feltros de fibra de carbono ativado utilizados foram obtidos a partir do feltro de fibra PAN, previamente carbonizados a 900°C por 20 minutos a uma taxa de 20°C/minuto, e ativados a 1000 °C em CO₂ por 2 horas.

2.2. Síntese das esferas de carbono

As esferas foram sintetizadas em meio aquoso utilizando resorcinol e formaldeído como precursor e agente de reticulação, respectivamente. A solução foi preparada pela mistura de 80 mL de etanol absoluto, 200 mL de água deionizada e 0,4 mL de NH₄OH e deixada em agitação por 1 hora. A essa solução foi adicionado 1 g de resorcinol e 1,4 mL de formaldeído. Durante 24 horas a mistura permaneceu em agitação a 30 °C, conforme método descrito por Liu et al., 2011. O produto foi seco a 100°C por 1 hora, carbonizado a 900 °C por 20 minutos a uma taxa de 20°C/minuto, e ativados a 1000°C em CO₂ por 2 horas.

2.3. Pré tratamento do feltro de fibra de carbono ativado

O feltro de fibra de carbono ativado foi cortado em peças circulares de 8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura para utilização como eletrodo de trabalho. Essas amostras foram limpas com acetona em banho de ultrassom, seguido pelo tratamento de oxidação eletroquímica usando 0,5 M H₂SO₄ em um potencial constante de 2 V por 300 s, conforme o procedimento utilizado por He, Zheng and Du, 2013. O pré-tratamento foi realizado no Potenciostato Autolab PGSTAT 302N utilizando um sistema de três eletrodos convencional, que consiste em uma amostra de FCA como eletrodo de trabalho além de uma placa de platina e Ag/AgCl como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente.

2.4 Preparação do compósito esfera de carbono/polipirrol/MnO₂/feltro de fibra de carbono

A FCA pré tratada (FCA-P) foi imersa em uma solução de 0,5 g/ml de esferas de carbono em etanol. Após secar naturalmente por 30 minutos, a mesma foi imersa em uma solução 0,1 M de pirrol em acetona, para absorver o monômero, conforme o procedimento utilizado por He, Zheng and Du, 2013. Após secagem natural durante 30 minutos a amostra foi colocada em uma solução ácida de 0,1M permanganato de potássio (KMnO₄) cujo pH foi ajustado utilizando ácido clorídrico. A reação foi executada a 50°C por 1 hora. O produto resultante foi lavado com água deionizada e etanol para remover os reagentes residuais. A amostra secou por 1 hora a 60°C para obter a amostra EPMFCA-P, com cerca de 50 mg cm⁻² de massa específica.

2.5 Caracterização

Os compósitos foram caracterizados por espectroscopia Raman (Labram Hr Evolution, laser de 515 nm), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (Tescan Vega 3) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medidas eletroquímicas das amostras foram avaliadas por curvas galvanostáticas de carga e descarga e voltametria cíclica em um Potenciostato Autolab PGSTAT 302N utilizando uma célula eletroquímica de 3 eletrodos convencional, no qual uma placa de platina e Ag/AgCl foram utilizados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente, em eletrólito aquoso H₂SO₄ 2 M.



3. Resultados e Discussão

A morfologia das amostras caracterizadas com o microscópio eletrônico de alta resolução é apresentada na Figura 1. As Figuras 1a e 1b, referentes ao (FCA-P), indicam que as fibras têm uma configuração tridimensional, apresentando uma superfície irregular. Enquanto as figuras referentes à EPMFCA-P (1c-1d) apresentam a estrutura de rede tridimensional formada pelo composto esferas de carbono/polipirrol/MnO₂ depositadas na superfície da FCA-P. Esta camada superficial depositada apresenta superfície altamente rugosa e pode representar um ganho elevado de área superficial.

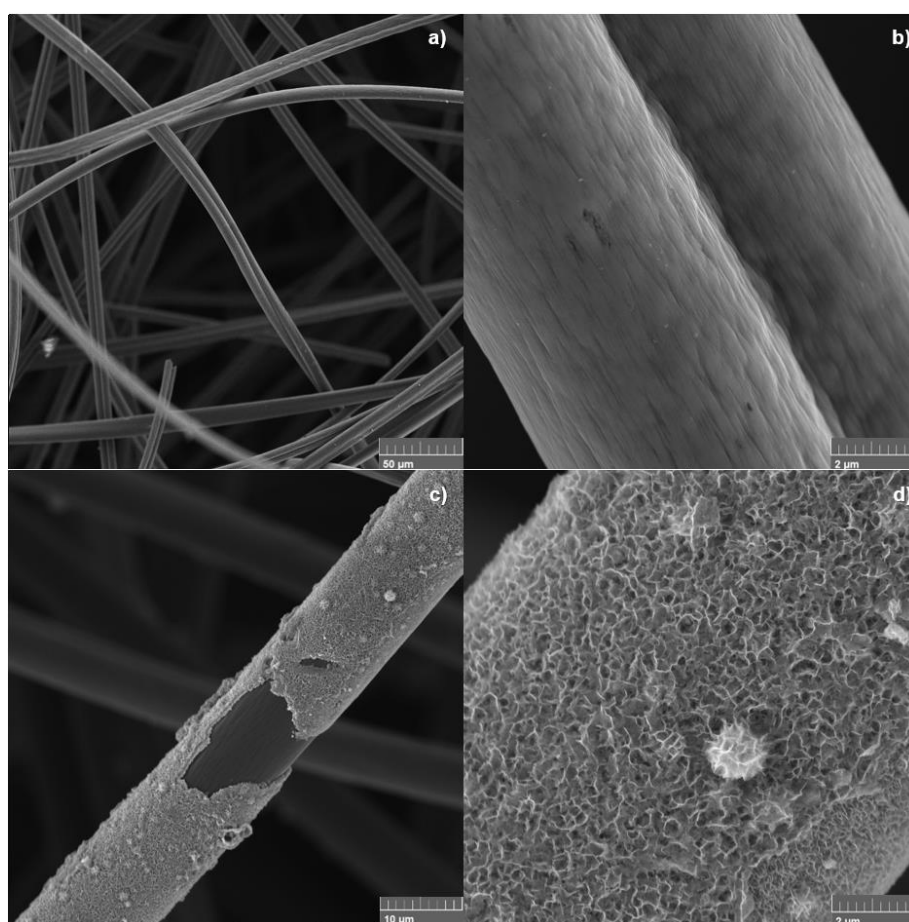


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução das amostras FCA-P com aumento de 5x a) e b) de 25x e das amostras EPMFCA-P com aumento de 5x a) e b) de 25x.

O EDS das amostras evidencia a presença dos elementos oriundos do composto (Figura 2). A Figura 2a mostra a presença de elementos característicos da fibra PAN carbonizada, como o carbono, o oxigênio e o enxofre. Por outro lado, a amostra EPMFCA-P (Figura 2b) apresenta o Mn depositado na forma de óxido na superfície, além de Cl devido ao uso de ácido clorídrico.

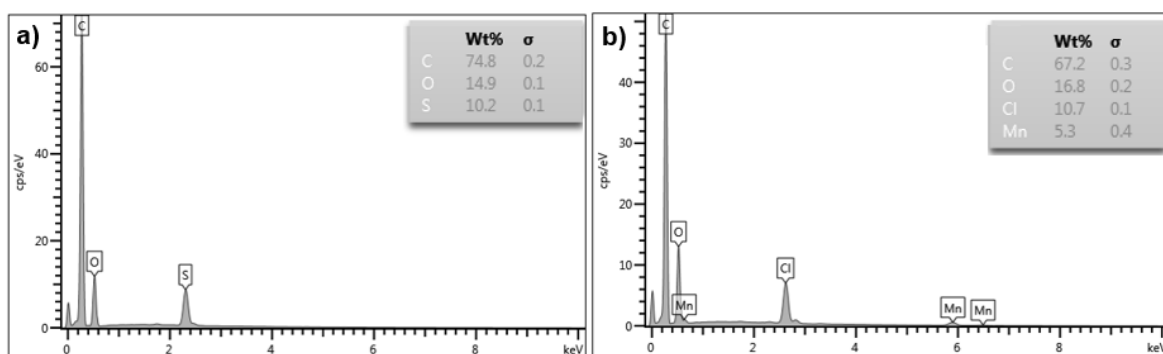


Figura 2. EDS da amostra (a) FCA-P e (b) EPMFCA-P.

Através da espectroscopia Raman, apresentada na Figura 3, pode-se observar os modos vibracionais do grafite e dos defeitos estruturais, característicos de materiais orgânicos ricos em carbono após um tratamento térmico. Portanto, as bandas G (1600 cm^{-1}) característica dos planos basais (Shimodaira and Masui 2002) e banda D1 (1350 cm^{-1}) relativa aos defeitos são encontrados nas amostras estudadas. A amostra EPMFCA-P também apresentou a banda em torno de 650 cm^{-1} , característica do $\beta\text{-MnO}_2$ (Gao, Fjellvåg, and Norby, 2009).

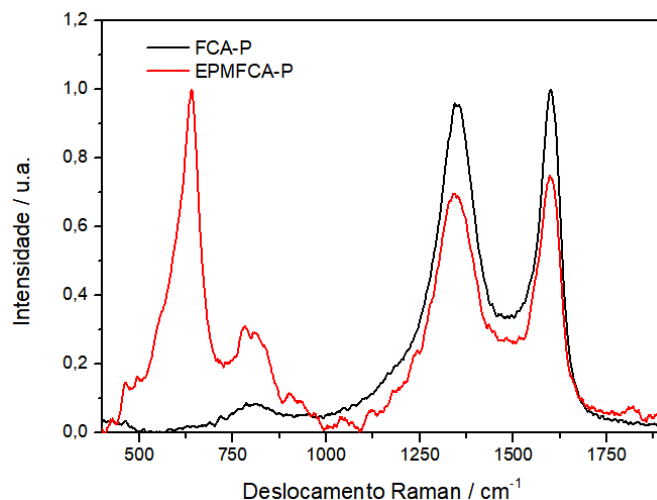


Figura 3. Espectroscopia RAMAN das amostras FCA-P (linha preta) e EPMFCA-P (linha vermelha).

As medidas da voltametria cíclica (VC) e as cargas e descargas galvanostáticas (CGCD) das amostras foram utilizados para avaliar o desempenho eletroquímico do compósito para utilização em eletrodos de supercapacitores. A figura 4a apresenta as curvas de VC das amostras FCA-P e EPMFCA-P a uma taxa de 10 mVs^{-1} . A curva da amostra EPMFCA-P exibe maior área retangular e também apresenta reações faradaicas reversíveis evidenciadas pelo par redox ($0,2\text{ V} - 0,6\text{ V}$). A figura 4b mostra as curvas (CGCD) da amostra EPMFCA-P em diferentes densidades de corrente, indicando um bom desempenho eletroquímico. A amostra FCA-P possui valores inferiores de capacitância cerca de 90 F g^{-1} , porém apresenta certa contribuição para a capacitância do eletrodo na configuração tridimensional e assim proporciona uma maior área superficial quando



comparada aos eletrodos planos (He et al. 2013) e conseqüentemente pode apresentar uma maior eficiência no armazenamento de cargas.

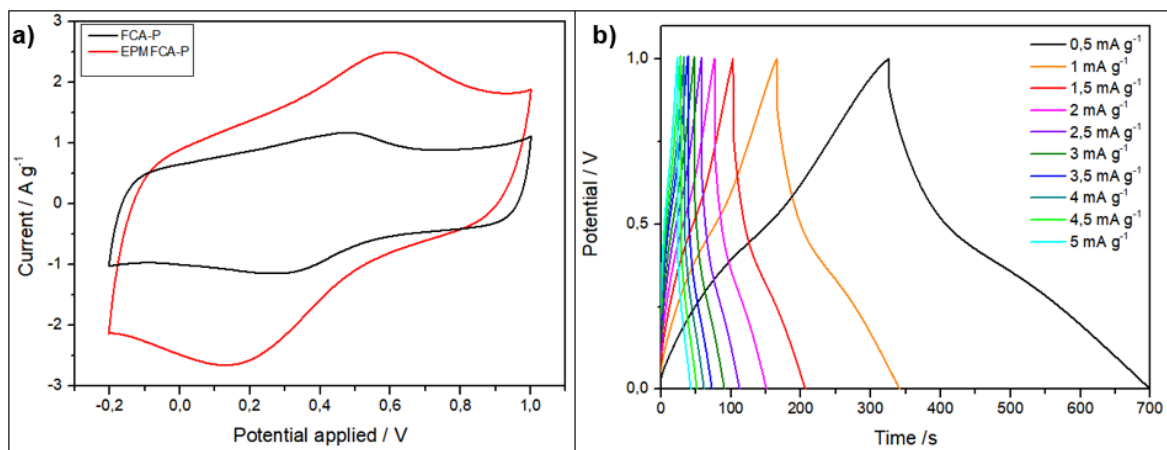


Figura 4. (a) VC das amostras FCA-P e EPMFCA-P em 10 mVs^{-1} , e (b) CGCD da amostra EPMFCA-P em várias densidades de corrente.

A capacitância específica do EPMFCA-P calculada para densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ é de 200 F g^{-1} . O eletrodo EPMFCA-P exibe um importante valor de capacitância específica quando comparado à FCA-P, e portanto pode ser atribuído à estrutura de rede 3D exclusiva dos depósitos de polipirrol/ MnO_2 proporcionando um maior acesso do eletrólito à superfície do material.

4. Conclusão

Neste trabalho o eletrodo EPMFCA-P foi confeccionado através de um método simples de deposição de materiais com características eletroquímicas favoráveis. O composto depositado sobre o FCA construiu uma estrutura de rede tridimensional, e exibiu capacitância específica de cerca de 200 F g^{-1} ($0,5 \text{ A g}^{-1}$), que pode ser atribuída à estrutura de rede que possibilitou o fácil acesso do eletrólito aos compostos e assim conduziu ao aprimoramento do desempenho capacitivo. Portanto, o EPMFCA-P apresenta um potencial promissor como eletrodo para supercapacitores.

Agradecimentos: A autora agradece ao INPE pela estrutura e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- Cheng, Qian, Jie Tang, Jun Ma, Han Zhang, Norio Shinya, and Lu-Chang Qin. 2011. "Graphene and Nanostructured MnO_2 Composite Electrodes for Supercapacitors." In *Carbon* 49(9):2917–25.
- Du, Juan, Lei Liu, Yifeng Yu, Yuming Qin, Haixia Wu, and Aibing Chen. 2019. "A Confined Space Pyrolysis Strategy for Controlling the Structure of Hollow Mesoporous Carbon Spheres with High Supercapacitor Performance." In *Nanoscale* 11(10):4453–62.
- Gao, Tao, Helmer Fjellvåg, and Poul Norby. "A comparison study on Raman scattering



- properties of α - and β -MnO₂." In *Analytica chimica acta* 648.2 (2009): 235-239.
- Gao, Yunfang, Yunchuan Xia, Huojun Wan, Xin Xu, and Sen Jiang. 2019. "Enhanced Cycle Performance of Hierarchical Porous Sphere MnCo₂O₄ for Asymmetric Supercapacitors." In *Electrochimica Acta*.
- González, Ander, Eider Goikolea, Jon Andoni Barrena, and Roman Mysyk. 2016. "Review on Supercapacitors: Technologies and Materials." In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58:1189–1206.
- He, Mingping, Yuying Zheng, and Qifeng Du. 2013. "Three-Dimensional Polypyrrole/MnO₂ Composite Networks Deposited on Graphite Felt as Free-Standing Electrode for Supercapacitors." In *Materials Letters* 104:48–52.
- Liu, Jian, Shi Zhang Qiao, Hao Liu, Jun Chen, Ajay Orpe, Dongyuan Zhao, and Gao Qing Lu. 2011. "Extension of the Stöber Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres." In *Angewandte Chemie - International Edition*.
- Ma, Xiaomei, Mingxian Liu, Lihua Gan, Yunhui Zhao, and Longwu Chen. 2013. "Synthesis of Micro- and Mesoporous Carbon Spheres for Supercapacitor Electrode." In *Journal of Solid State Electrochemistry* 17(8):2293–2301.
- Mirzaeian, Mojtaba, Qaisar Abbas, Abraham Ogwu, Peter Hall, Mark Goldin, Marjan Mirzaeian, and Hassan Fathinejad Jirandehi. 2017. "Electrode and Electrolyte Materials for Electrochemical Capacitors." In *International Journal of Hydrogen Energy* 42(40):25565–87.
- Pandolfo, A. G. and A. F. Hollenkamp. 2006. "Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors." In *Journal of Power Sources* 157(1):11–27.
- Rodrigues, Aline Castilho, Elen Leal da Silva, Sandro Fonseca Quirino, Andrés Cuña, Jossano Saldanha Marcuzzo, Jorge Tadao Matsushima, Emerson Sarmiento Gonçalves, and Mauricio Ribeiro Baldan. 2018. "Ag@Activated Carbon Felt Composite as Electrode for Supercapacitors and a Study of Three Different Aqueous Electrolytes." In *Materials Research* 22(1):1–9.
- Shimodaira, N. and A. Masui. 2002. "Raman Spectroscopic Investigations of Activated Carbon Materials." In *Journal of Applied Physics* 92(2):902–9.
- Wang, Yiliang, Binbin Chang, Daxiang Guan, and Xiaoping Dong. 2015. "Mesoporous Activated Carbon Spheres Derived from Resorcinol-Formaldehyde Resin with High Performance for Supercapacitors." In *Journal of Solid State Electrochemistry* 19(6):1783–91.