INFLUÊNCIA DE GRUPOS NITROGENADOS NA CAPACITÂNCIA DE ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR

A. C. Rodrigues[1]*; M. G. C. Munhoz[1], B. S. Pinheiro[1], A. F. Batista[1], G. A. Amaral-Labat[2], A. Cuña[3], J. T. Matsushima[4], J. S. Marcuzzo[1], M. R. Baldan[1]

[1]Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE; [2]Escola Politécnica da Universidade de São Paulo [3]Universidad de la Republiaca, Uruguay; [4]FATEC – Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos.

**alinerodrigues_1@msn.com*

Resumo

Materiais de carbonosos tem sido estudado ostensivamente em aplicações como eletrodos de supercapacitores. Boa condutividade elétrica, diversos tipos de porosidades, área superficial, inércia química, entre outras são propriedades que atraem pesquisados para tal aplicação. As fibras de carbono ativadas de origem têxtil além disto, possuem baixo custo e grande versatilidade de forma física, mantendo uma estrutura tridimensional. Neste trabalho foi investigado o papel do nitrogênio e seus grupos funcionais provenientes da estrutura da poliacrilonitrila na fibra de carbono ativada final, otimizando apenas as condições da oxidação térmica. Tais grupos funcionais contribuiu significativamente para o aumento da capacitância específica, chegando a 213 F g^{-1} em 2 mol L^{-1} de H_2SO_4.

Palavras-chave: Fibra de carbono ativada, poliacrilonitrila, grupos nitrogenados, supercapacitor.

1. Introdução

Devido às suas características como área superficial, condutividade elétrica e inércia química os materiais carbonosos são materiais atrativos para aplicações em áreas de energia, como por exemplo eletrodos de supercapacitor [1–3].

Recentes estudos com fibras de carbono ativadas (FCA) em forma de feltro apontam êxito na aplicação como eletrodos de supercapacitores [4,5]. A forma de feltro possibilita um eletrodo tridimensional, que além de poder ser usado como suporte para deposição de diversos materiais, mantém uma alta fração de poros acessível à íons.

Além das características já presentes nos materiais de carbono, e principalmente nas FCA, a dopagem de nitrogênio tem sido muito utilizada para melhorar ainda mais as características capacitivas dos eletrodos [6,7]. No entanto, a dopagem de nitrogênio não é algo simples e enfrenta desafios tecnológicos, além de depender de uma superfície suscetível a dopagem.

A forma como o nitrogênio está na estrutura do carbono é o que determina sua contribuição na condutividade elétrica do material. As formas mais condutoras são as ligações pirrólicas e piridínicas. A Fig. 1 apresenta algumas formas possíveis de ligações de nitrogênio em uma estrutura de carbono.

A poliacrilonitrila (PAN), precursor das fibras de carbono (FC) mais estudadas atualmente, possui uma ligação C≡N na estrutura do monômero. Devido às altas temperaturas durante o processo de fabricação das FC esse nitrogênio é volatizado.

Neste trabalho foi feita uma variação no tempo da etapa de oxidação de um feltro de fibra PAN têxtil, com o objetivo de manter o nitrogênio na estrutura da fibra de carbono após carbonização e ativação. A estrutura nitrogenada presente na estrutura contribuiu

para o aumento da capacitância específica dos eletrodos, atingindo valores próximos aos da literatura[4].

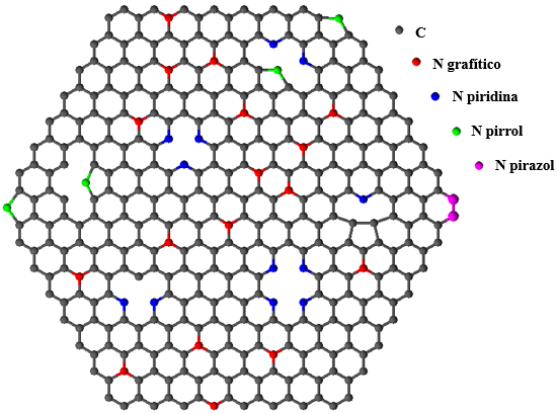

Fig. 1. Desenho esquemático de possíveis ligações de nitrogênio em uma estrutura de carbono.

2. Materiais e métodos

A fibra utilizada é uma fibra PAN têxtil, produzida por rota úmida, que foi pré-oxidada à 250 °C por 50 min. Após a pré-oxidação as amostras foram feltradas com gramatura de 200 g/m^2. Deste feltro, uma parte foi separada para referência (denominada FCA) e outras 4 partes foram oxidadas à 250 °C por mais 30, 60, 90 e 120 min, totalizando a etapa de oxidação (denominadas FCA80, FCA110, FCA140 e FCA170). Na etapa seguinte, as amostras foram carbonizadas à 900 °C por 20 min, em atmosfera de argônio e em seguida ativadas à 1000 °C por 2 h, em atmosfera de CO_2.

Para identificar os grupos nitrogenados presentes foi utilizado um espectrômetro de fotoelétrons excitados por Raio-X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS). Para caracterizar o desempenho do material como eletrodo de supercapacitor foi utilizado um potenciostado/galvanostato em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Foram escolhidas duas amostras para esta etapa FCA e FCA140, com base nos resultados de XPS. As amostras foram cortadas em círculos de 8 mm de diâmetro e colocadas em um porta amostra com coletor de corrente de tântalo. 2 mol/L de ácido sulfúrico foi utilizado como eletrólito e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência.

3. Resultados e Discussões

O XPS foi utilizado para auxiliar na identificação dos principais grupos nitrogenados que possam estar presentes na superfície das amostras. A tab. 1 apresenta a quantidade dos grupos nitrogenados presentes em cada amostra.

Tab. 1. Ocorrência de grupos nitrogenados.

Amostras	N pirrol	N piridina	N grafítico
FCA	0 %	12 %	51 %
FCA80	0 %	8 %	49 %
FCA110	0 %	0 %	24 %
FCA140	44 %	12 %	0 %
FCA170	0 %	0 %	46 %

Há diversos estudos na literatura que relacionam a presença de grupos N pirrol e N piridina com o aumento da condutividade e consequente aumento de capacitância específica [8–10]. Por outro lado, a presença de grupos N grafítico não contribuem para a condutividade do material, pois como o nitrogênio está presente na forma substitucional no meio da cadeia não tem mobilidade eletrônica.

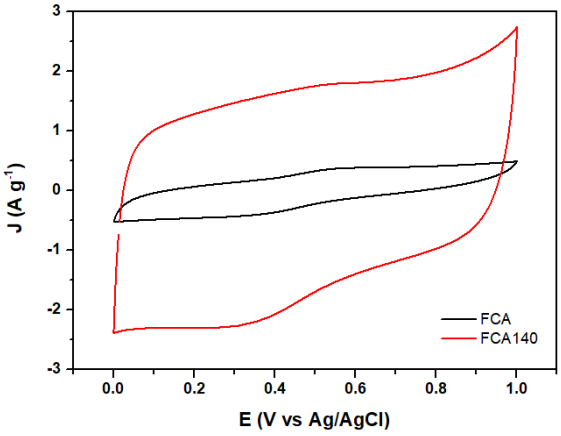

Fig. 2. Voltametria cíclica (densidade de corrente vs. potencial aplicado).

Os dados da Tab. 1 corroboram o aumento de área apresentado no voltamograma da Fig. 2. O aumento de

área, medida em densidade de corrente, está relacionado à capacitância específica do eletrodo. Nota-se um aumento significativo de densidade de corrente na amostra FCA140, o que está relacionado com o aumento de condutividade elétrica, devido à presença dos grupos N pirrol e N piridina

Após a realização de curvas galvanostáticas de carga e descarga é possível calcular (eq. 1) a capacitância específica das amostras e avaliar a real contribuição dos grupos nitrogenados.

$$C_s = \frac{\Delta I \times t_d}{m \times \Delta V} \qquad (1)$$

onde ΔI é o somatório das correntes de carregamento e descarregamento, t_d é tempo de descarregamento, m é a massa do eletrodo e ΔV é a diferença entre o último potencial de carregamento e o primeiro potencial de descarregamento.

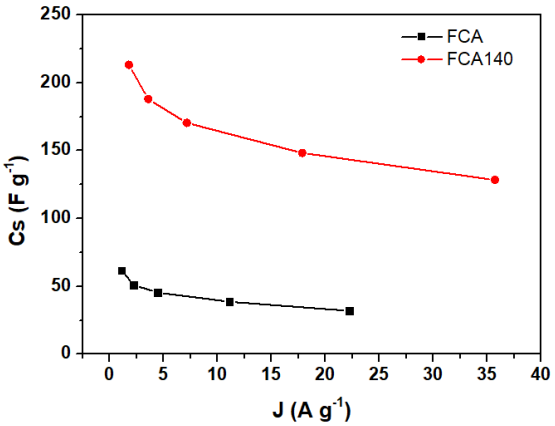

Fig. 3. Capacitância específica vs. densidade de corrente

A fig. 3 apresenta os valores calculados de capacitância específica das amostras analisadas. Há um aumento superior a 350 % na capacitância específica da FCA140.

4. Conclusões

Foi realizado um estudo da influência dos grupos nitrogenados na capacitância específica de eletrodos de fibra de carbono ativada. Foi possível identificar que a variação do tempo de oxidação das fibras PAN têxtil proporciona diferentes características de química de superfície, após a ativação. Houve êxito na permanência de nitrogênio na estrutura das FCA com um processo simples e barato, aumento a capacitância específica do eletrodo de supercapacitor.

Agradecimentos

Os agradecem ao INPE pela infraestrutura e disponibilidade de equipamentos, a CAPES e a FINEP pelo apoio financeiro.

Referências

1. Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater*. 2008;7(11):845-854. doi:10.1038/nmat2297
2. Shi H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim Acta*. 1996;41(10):1633-1639. doi:10.1016/0013-4686(95)00416-5
3. Karamanova B, Stoyanova A, Schipochka M, Girginov C, Stoyanova R. On the cycling stability of biomass-derived carbons as electrodes in supercapacitors. *J Alloys Compd*. 2019;803:882-890. doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.334
4. Rodrigues AC, Silva EL da, Quirino SF, et al. Ag@Activated Carbon Felt Composite as Electrode for Supercapacitors and a Study of Three Different Aqueous Electrolytes. *Mater Res*. 2018;22(1):1-6. doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0530
5. Marcuzzo JS, Cuña A, Tancredi N, Mendez E, Bernardi HH. Microporus activated carbon fiber felt from Brazilian textile PAN fiber: preparation, characterization and application as super capacitor electrode. *Rev Bras Apl Vácuo*. 2016;35(2):58. doi:10.17563/rbav.v35i2.1022
6. Kopeć M, Lamson M, Yuan R, et al. Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials. *Prog Polym Sci*. 2019;92:89-134. doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.02.003
7. Chen L, Zhou H, Fu C, Chen Z, Xu C, Kuang Y. Chemical modification of pristine carbon nanotubes and their exploitation as the carbon hosts for lithium-sulfur batteries. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(47):21850-21860. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.004
8. Gao F, Qu J, Zhao Z, Wang Z, Qiu J. Nitrogen-doped activated carbon derived

from prawn shells for high-performance supercapacitors. *Electrochim Acta*. 2016;190:1134-1141. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.005

9. Bharathidasan P, Idris MB, Kim D, Sivakkumar SR, Devaraj S. Enhanced capacitance properties of nitrogen doped reduced graphene oxide obtained by simultaneous reduction and nitrogen doping. *FlatChem*. 2018;11(June):24-31. doi:10.1016/j.flatc.2018.10.001

10. Li H, Wang X, Li H, et al. Capacitance improvements of V4C3Tx by NH3 annealing. *J Alloys Compd*. 2019;784:923-930. doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.111