

INFLUÊNCIA DE GRUPOS NITROGENADOS NA CAPACITÂNCIA DE ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR

A. C. Rodrigues^{1*}; M. G. C. Munhoz¹, B. S. Pinheiro¹, A. F. Batista¹, G. A. Amaral-Labat², A. Cuña³, J. T. Matsushima⁴, J. S. Marcuzzo¹, M. R. Baldan¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE;

²Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

³Universidad de la Republica, Uruguay; ⁴FATEC – Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos.

*alinerodrigues_1@msn.com

1

Resumo

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

24 **Palavras-chave:** Fibra de carbono ativada,
25 poliacrilonitrila, grupos nitrogenados,
26 supercapacitor.

27

1. Introdução

28

29
30 Devido às suas características como área
31 superficial, condutividade elétrica e inércia
32 química os materiais carbonosos são
33 materiais atrativos para aplicações em áreas
34 de energia, como por exemplo eletrodos de
35 supercapacitor ¹⁻³.

36 Recentes estudos com fibras de carbono
37 ativadas (FCA) em forma de feltro apontam

38 êxito na aplicação como eletrodos de
39 supercapacitores ^{4,5}. A forma de feltro
40 possibilita um eletrodo tridimensional, que
41 além de poder ser usado como suporte para
42 deposição de diversos materiais, mantém
43 uma alta fração de poros acessível à íons.

44 Além das características já presentes nos
45 materiais de carbono, e principalmente nas
46 FCA, a dopagem de nitrogênio tem sido
47 muito utilizada para melhorar ainda mais as
48 características capacitivas dos eletrodos ^{6,7}.
49 No entanto, a dopagem de nitrogênio não é
50 algo simples e enfrenta desafios
51 tecnológicos, além de depender de uma
52 superfície suscetível a dopagem.

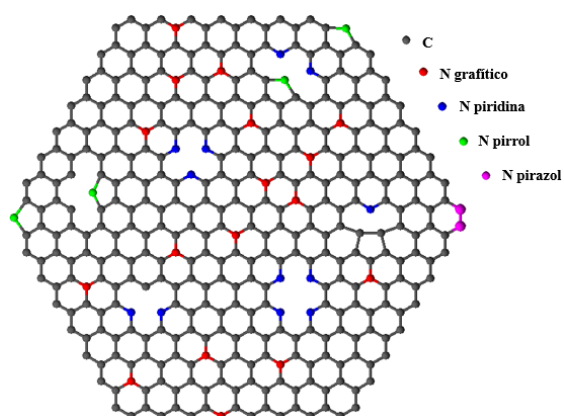
53 A forma como o nitrogênio está na
54 estrutura do carbono é o que determina sua
55 contribuição na condutividade elétrica do
56 material. As formas mais condutoras são as
57 ligações pirrólícas e piridínicas. A Fig. 1
58 apresenta algumas formas possíveis de
59 ligações de nitrogênio em uma estrutura de
60 carbono.

61 A poliacrilonitrila (PAN), precursor das
62 fibras de carbono (FC) mais estudadas
63 atualmente, possui uma ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ na
64 estrutura do monômero. Devido às altas
65 temperaturas durante o processo de
66 fabricação das FC esse nitrogênio é
67 volatilizado.

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

1 para o aumento da capacitância específica
2 dos eletrodos, atingindo valores próximos
3 aos da literatura⁴.

4



5

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

9

10 2. Materiais e métodos

11

12 A fibra utilizada é uma fibra PAN têxtil,
13 produzida por rota úmida, que foi pré-
14 oxidada à 250 °C por 50 min. Após a pré-
15 oxidação as amostras foram feltradas com
16 gramatura de 200 g/m². Deste feltro, uma
17 parte foi separada para referência
18 (denominada FCA) e outras 4 partes foram
19 oxidadas à 250 °C por mais 30, 60, 90 e 120
20 min, totalizando a etapa de oxidação
21 (denominadas FCA80, FCA110, FCA140 e
22 FCA170). Na etapa seguinte, as amostras
23 foram carbonizadas à 900 °C por 20 min,
24 em atmosfera de argônio e em seguida
25 ativadas à 1000 °C por 2 h, em atmosfera de
26 CO₂.

27 Para identificar os grupos nitrogenados
28 presentes foi utilizado um espectrômetro de
29 fotoelétrons excitados por Raio-X (*X-ray*
30 *photoelectron spectroscopy* - XPS). Para
31 caracterizar o desempenho do material
32 como eletrodo de supercapacitor foi
33 utilizado um potenciostado/galvanostato
34 em uma célula eletroquímica de três
35 eletrodos. Foram escolhidas duas amostras
36 para esta etapa FCA e FCA140, com base
37 nos resultados de XPS. As amostras foram
38 cortadas em círculos de 8 mm de diâmetro
39 e colocadas em um porta amostra com
40 coletor de corrente de tântalo. 2 mol/L de

41 ácido sulfúrico foi utilizado como eletrólito
42 e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo
43 de referência.

44

45 3. Resultados e Discussões

46

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

53

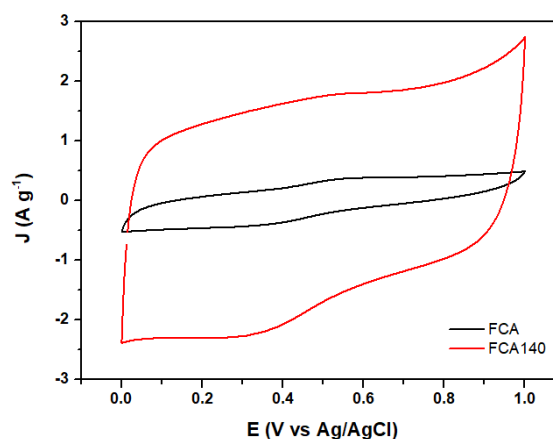
54 Tab. 1. Ocorrência de grupos nitrogenados.

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 %

55

56 Há diversos estudos na literatura que
57 relacionam a presença de grupos N pirrol e
58 N piridina com o aumento da condutividade
59 e consequente aumento de capacitância
60 específica⁸⁻¹⁰. Por outro lado, a presença de
61 grupos N grafítico não contribuem para a
62 condutividade do material, pois como o
63 nitrogênio está presente na forma
64 substitucional no meio da cadeia não tem
65 mobilidade eletrônica.

66



67

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

70

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

1 área, medida em densidade de corrente, está
 2 relacionado à capacitância específica do
 3 eletrodo. Nota-se um aumento significativo
 4 de densidade de corrente na amostra
 5 FCA140, o que está relacionado com o
 6 aumento de condutividade elétrica, devido
 7 à presença dos grupos N pirrol e N piridina
 8 Após a realização de curvas
 9 galvanostáticas de carga e descarga é
 10 possível calcular (eq. 1) a capacitância
 11 específica das amostras e avaliar a real
 12 contribuição dos grupos nitrogenados.

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

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

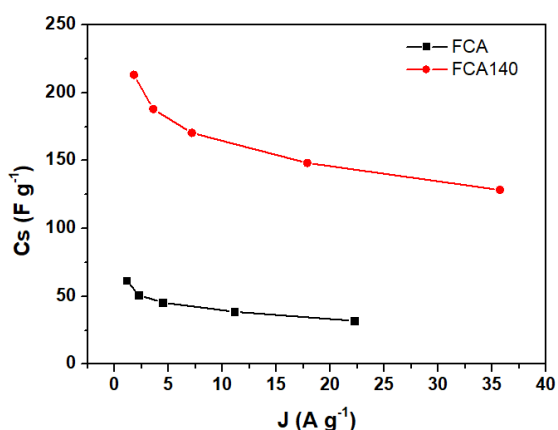


Fig. 3. Capacitância específica vs. densidade de corrente

26 A fig. 3 apresenta os valores calculados
 27 de capacitância específica das amostras
 28 analisadas. Há um aumento superior a 350
 29 % na capacitância específica da FCA140.

31 4. Conclusões

32 Foi realizado um estudo da influência
 33 dos grupos nitrogenados na capacitância
 34 específica de eletrodos de fibra de carbono
 35 ativada. Foi possível identificar que a
 36 variação do tempo de oxidação das fibras
 37 PAN têxtil proporciona diferentes

39 características de química de superfície,
 40 após a ativação. Houve êxito na
 41 permanência de nitrogênio na estrutura das
 42 FCA com um processo simples e barato,
 43 aumento a capacitância específica do
 44 eletrodo de supercapacitor.

46 Agradecimentos

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

53 Referências

- 54 1. Simon P, Gogotsi Y. Materials for
 55 electrochemical capacitors. *Nat Mater.*
 56 2008;7(11):845-854.
 57 doi:10.1038/nmat2297
- 58 2. Shi H. Activated carbons and double layer
 59 capacitance. *Electrochim Acta.*
 60 1996;41(10):1633-1639. doi:10.1016/0013-
 61 4686(95)00416-5
- 62 3. Karamanova B, Stoyanova A, Schipochka
 63 M, Girginov C, Stoyanova R. On the
 64 cycling stability of biomass-derived
 65 carbons as electrodes in supercapacitors. *J*
 66 *Alloys Compd.* 2019;803:882-890.
 67 doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.334
- 68 4. Rodrigues AC, Silva EL da, Quirino SF, et
 69 al. Ag@ Activated Carbon Felt Composite
 70 as Electrode for Supercapacitors and a
 71 Study of Three Different Aqueous
 72 Electrolytes. *Mater Res.* 2018;22(1):1-6.
 73 doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0530
- 74 5. Marcuzzo JS, Cuña A, Tancredi N, Mendez
 75 E, Bernardi HH. Microporous activated
 76 carbon fiber felt from Brazilian textile PAN
 77 fiber: preparation, characterization and
 78 application as super capacitor electrode.
 79 *Rev Bras Apl Vácuo.* 2016;35(2):58.
 80 doi:10.17563/rbav.v35i2.1022
- 81 6. Kopeć M, Lamson M, Yuan R, et al.
 82 Polyacrylonitrile-derived nanostructured
 83 carbon materials. *Prog Polym Sci.*
 84 2019;92:89-134.
 85 doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.02.003
- 86 7. Chen L, Zhou H, Fu C, Chen Z, Xu C,
 87 Kuang Y. Chemical modification of
 88 pristine carbon nanotubes and their
 89 exploitation as the carbon hosts for lithium-
 90 sulfur batteries. *Int J Hydrogen Energy.*
 91 2016;41(47):21850-21860.
 92 doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.004
- 93 8. Gao F, Qu J, Zhao Z, Wang Z, Qiu J.
 94 Nitrogen-doped activated carbon derived

- 1 from prawn shells for high-performance
2 supercapacitors. *Electrochim Acta*.
3 2016;190:1134-1141.
4 doi:10.1016/j.electacta.2016.01.005
5 9. Bharathidasan P, Idris MB, Kim D,
6 Sivakkumar SR, Devaraj S. Enhanced
7 capacitance properties of nitrogen doped
8 reduced graphene oxide obtained by
9 simultaneous reduction and nitrogen
10 doping. *FlatChem*. 2018;11(June):24-31.
11 doi:10.1016/j.flatc.2018.10.001
12 10. Li H, Wang X, Li H, et al. Capacitance
13 improvements of V4C3Tx by NH3
14 annealing. *J Alloys Compd*. 2019;784:923-
15 930. doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.111