PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES *LAYER-BY-LAYER* A BASE DE POLÍMERO CONDUTOR

Juliane Pscheidt (PROVIC), Rafaela Daiane de Oliveira (Co-Orientador), Christiana Andrade Pessôa (Orientador), e-mail: christianapessoa@hotmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Quimica.

Área: 1.06.00.00-0 - Química; subárea: 1.06.02.00-3 - Química Inorgânica.

Palavras-chave: Polianilina, óxido de grafeno reduzido, supercapacitor, goma arábica.

Resumo

Supercapacitores híbridos possuem potenciais aplicações em dispositivos de armazenamento de energia e combinam propriedades de materiais com características de EDLC, como o rOG, e pseudocapacitores, como a PANI. A técnica *LbL* permite combinar esses materiais através de interação eletrostática, entre um poliânion (rOG) e um policátion (PANI-GA). Os filmes *LbL* $(PANI\text{-}GA/rOG)_n$ apresentaram crescimento linear, observado através de aumento de absorbância nos espectros de UV-Vis e densidade de corrente nas análises de VC em função do número de bicamadas. Imagens MEV/FEG confirmaram o aumento da deposição com o número de bicamadas. Análise de espectros Raman apresentaram deslocamento das bandas do filme *drop-coated* de PANI-GA/rOG em relação às bandas características do filme de PANI-GA, indicando interação entre os componentes dos filmes. A capacitância específica calculada a partir das CGCD por cronoamperometria para filmes *LbL* (8,66 mF/cm^2 para 12 bicamadas) indicam possível aplicação destes em dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores.

Introdução

Devido a demanda mundial de energia, aumenta o interesse científico por dispositivos cada vez mais eficientes de geração e armazenamento de energia, dentre estes, os capacitores eletroquímicos (ou supercapacitores, SCs). SCs apresentam diversas potenciais aplicações como, por exemplo, em dispositivos eletrônicos portáteis e carros híbridos de baixa emissão,[1] uma vez que, além de seu princípio simples[2] apresentam vantagens como alta densidade de potência e energia, estabilidade e aplicações em uma ampla faixa de temperatura.[3,4] Os supercapacitores, tem seu funcionamento baseado em dois princípios de comportamento: armazenamento energia pela adsorção de íons na interface eletrodo/eletrólito, denominados capacitores de dupla camada elétrica (EDLC) e pseudocapacitores que operam através de processos que envolvem reações redox que ocorrem na interface do eletrodo.[2] A combinação desses dois mecanismos resulta em supercapacitores híbridos. Entre os materiais com melhor desempenho em EDLC estão os materiais de carbono, por sua alta área superficial específica e excelente condutividade elétrica, como o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido.[4] No caso dos pseudocapacitores, devido ao seu princípio de funcionamento, materiais com alta condutividade elétrica e alta densidade de energia, promovem um bom desempenho. A Polianilina (PANI), além das características de condutividade elétrica e densidade

de energia altas, é de fácil síntese e possui estabilidade ambiental, sendo considerada um polímero condutor promissor para aplicações eletroquímicas.[3,5] Propriedades de diferentes materiais podem ser combinados através da técnica *Layer-by-Layer* (*LbL*), que permite essa combinação por um mecanismo de compensação de carga, onde ocorre interação eletrostática entre um policátion e um poliânion, controlando a deposição do material e formando filmes multicamadas organizados e com espessura controlada.[6,7] Neste trabalho filmes *LbL* de óxido de grafeno reduzido e compósito de polianilina e goma arábica serão obtidos a fim de aplicação como dispositivos de armazenamento de energia.

Materiais e Métodos

A PANI-GA foi sintetizada conforme literatura, na proporção (1:1) de anilina/goma arábica[8]. O óxido de grafeno foi obtido por exfoliação eletroquímica de pilhas exauridas, conforme descrito na literatura.[9] Para a obtenção do rOG, primeiramente solubilizou-se uma solução de óxido de grafeno (5 mg/mL), sob agitação magnética (30 min) e ultrassom (30 min). Seguidamente, adicionou-se mesmo volume de solução de NaOH 0,4 mg/mL e submeteu-se a agitação por ultrassom (10 min). A solução resultante foi submetida a irradiação micro-ondas (900 W) durante 20 minutos a 100 ºC. A solução de rOG obtida foi filtrada e lavada com água destilada para remoção de NaOH excedente até atingir pH 7,0 e posterior secagem em estufa.
Na construção dos filmes, a PANI-GA e rOG foram solubilizados em H_2SO_4 (pH 5,0) nas concentrações de 5 mg/mL e 0,5 mg/ml, respectivamente. o tempo de imersão nos eletrólitos foi de 10 min, seguido pela lavagem por imersão em H_2SO_4 pH 5,0 (1 min) e secagem com fluxo de ar, sequencia repetida para o policátion (PANI-GA) primeiramente e posteriormente para o poliânion (rOG). Formando assim uma bicamada, repete-se este procedimento até o número de bicamadas desejado. Acompanhou-se o crescimento dos filmes por espectroscopia na região do UV-Vis, dos filmes LbL $(PANI\text{-}GA/rOG)_n$ construídos sobre substrato de quartzo.
Filmes *drop-coated* para espectroscopia Raman foram obtidos através das soluções (PANI-GA, rOG, PANI-GA/rOG) gotejadas em substrato de Ag, e em seguida secagem com fluxo de ar. Análise morfológica da superfície dos filmes LbL $(PANI\text{-}GA/rOG)_n$, em substrato ITO, foi realizada por Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG). As análises eletroquímicas de VC e cronoamperometria para os filmes LbL $(PANI\text{-}GA/rOG)_n$ foram realizadas em célula eletroquímica, sendo: eletrodo de referência (RE) Ag/AgCl, contra eletrodo de (CE) platina e filmes LbL como eletrodo de trabalho (WE). Através da análise de CGCD, calculou-se a capacitância específica (C_s) dos filmes LbL $(PANI\text{-}GA/rOG)_n$, onde $C_s = I \times \Delta t / A \times \Delta E$, sendo I a corrente aplicada (A), Δt tempo de descarga (s), ΔV a faixa de potencial de descarga (V) e A a área geométrica (cm^2).

Resultados e Discussão

Por espectroscopia na região do UV-Vis, acompanhou-se crescimento dos filmes *LbL* (Figura 1a), através da banda em 340 nm (transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do segmento benzenóide).[4] Com o aumento do número de bicamadas, observou-se um aumento linear da absorbância (R = 0,965), indicando deposição uniforme do material a cada bicamada (Figura 1b).

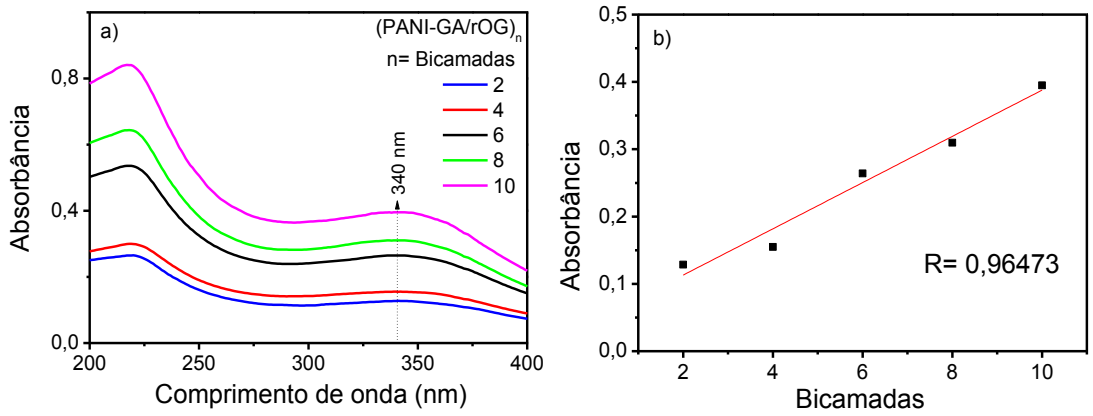


Figura 1. (a) Espectros de UV-Vis para os filmes *LbL* (PANI-GA/rOG)$_n$, com n= 2, 4, 6, 8 e 10 bicamadas. (b) Absorbância em 340 nm em função do número de bicamadas.

Obteve-se espectros Raman para filmes *drop-coated* PANI-GA, rOG e PANI-GA/Rog. O filme rOG apresentou banda em 1414 cm^{-1} (bandas "D") e 1550 cm^{-1} (bandas "G"). O filme PANI-GA/rOG apresentou banda em 405 cm^{-1} e PANI-GA em 415 cm^{-1} (torção fora do plano e deformação da amina C-N-C), banda em 1601 cm^{-1} para PANI-GA/rOG e PANI-GA em 1598 cm^{-1} (estiramento C-C). Observa-se em 1560cm^{-1} para PANI-GA e em 1551 cm^{-1} para PANI-GA/rOG (banda anel quinóide C=N). Para radical C-N^{+} observa-se em 1345 cm^{-1} em PANI-GA e 1332cm^{-1} em PANI-GA/rOG. Deslocamentos observados indicam interação dos componentes no filme.

Análises de MEV/FEG foram realizadas para os filmes *LbL* (PANI-GA/rOG)$_n$, onde n = 2, 4, 6 e 8 bicamadas em substrato ITO. Através das imagens obtidas pôde-se observar maior preenchimento da superfície conforme aumento do número de bicamadas. Observou-se aumento no material depositado em 4 bicamadas em relação ao de 2 bicamadas, embora a deposição seja maior em 6 e 8 bicamadas. O filme de 6 bicamadas apresentou maior material depositado, porém neste foram observados aglomerados por toda a superfície do filme, que indica uma deposição menos homogênea que o filme de 8 bicamadas. Este por sua vez apresenta maior deposição e maior homogeneidade em relação aos filmes com menos bicamadas, comprovando o crescimento do filme até 8 bicamadas observadas. No entanto, não é observado o recobrimento total do substrato no filme com 8 bicamadas. Uma vez que não foi observado o recobrimento total da superfície, estudos futuros podem ser realizados com um maior número de bicamadas para o filme *LbL*. Análises de voltametria cíclica (VC) para os filmes *LbL* (PANI-GA/rOG)$_n$ apresentaram processos de oxidação característicos para PANI[8] (Figura 2a). Há um aumento de forma linear na densidade de corrente do filme conforme aumento de bicamadas, (R = 0,982 em Epa =0,18V). Foram obtidas curvas galvanostáticas de carga/ descarga (CGCD) por cronoamperometria (Figura 2b), características de pseudocapacitor para os filmes de (PANI-GA/rGO)$_n$. Obteve-se Capacitância específica (Cs) de 2,89; 5,46; 10,32 e 8,66 mF/cm^2 para 3, 6, 9 e 12 bicamadas, respectivamente.

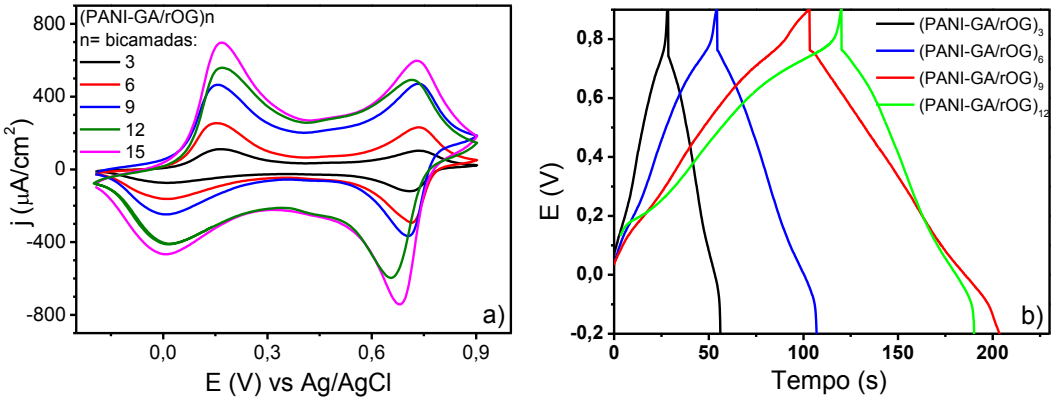


Figura 2. (a) VC e (b) CGCD para filmes LbL (PANI-GA/rOG)$_n$. v = 50 mV/s. j = 0,1 mA/cm^2. Eletrólito suporte: H_2SO_4 0,1mol L^{-1}.

Conclusões

Os filmes *LbL* (PANI-GA/rOG)$_n$ apresentaram crescimento linear conforme aumento do número de bicamadas, observado por espectroscopia na região de UV-Vis monitorando-se a banda em 340 nm. Observou-se nos voltamogramas dos filmes *LbL*, resposta voltamétrica característica da PANI e um aumento da densidade de corrente conforme o número de bicamadas, indicando crescimento dos filmes. Pode ser confirmado nas imagens de MEV/FEG, um aumento da deposição e a homogeneidade da superfície depositada conforme aumento do número de bicamadas. A interação entre os componentes do filme pode ser observada através de espectroscopia Raman, onde o deslocamento de bandas características da PANI indica a interação entre PANI-GA e rOG. A partir dos resultados de Cs para os filmes *LbL* (PANI-GA/rOG)$_n$, observa-se maior capacitância para o filme de 9 bicamadas (10,32 mF/cm^2, j = 0,1 mA/cm^2), que indica uma possível aplicação deste filme para desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores.

Agradecimentos

À, UEPG, UFPR, UTFPR, CAPES, GDEM, GGAETS, C-LABMU (UEPG), ao PET e SESu-MEC pela bolsa concedida.

Referências

[1] Winter, M.; Brodd, R. J. **Chemical Reviews**. 2004, *104*, 4245.
[2] Zhang, L. L.; Zhao, X. S.**Chemical Society Reviews**. 2009, *38*, 2520.
[3] Shabani-Nooshabadi, M.; Zahedi, F. **Electrochimica Acta**. 2017, *245*, 575.
[4] Chen, N.; Ren, Y.; et al. **Applied Surface Science**. 2017, 392, 71.
[5] Eftekhari, A.; Li, L.; Yang, Y. **Journal of Power Sources**. 2017, *347*, 86.
[6] Sheng, K.; Bai, H.; Sun, Y.; Li, C.; Shi, G. **Polymer.** 2011, *52*, 5567.
[7] Gao, Z.; Yang, W.; Wang, J.; Yan, H.; Yao, Y.; Ma, J.; Wang, B.; Zhang, M.; Liu, L. **Electrochimica Acta**. 2013, *91*, 185.
[8] Quintanilha, R. C., *et al.* **Colloid Interface Sci**. 2014, *434*, 18.
[9] FERREIRA, R. T., *et al* Processo de obtenção de Grafeno Através de Rota de Esfoliação Eletroquímica. 2013.
[10] Takahashi, K.; Nakamura, K.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Ito, S.; Aizawa, R.; Murata, K. **Synth. Metals**. 2002, *128*, 27.
[11] Wang, J.; Salihi, E. C.; Šiller, L. **Materials Sci. and Engineering C**. 2017, *72*, 1.