



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA e PITTSBURG STATE UNIVERSITY

**IQ - Instituto de Química
KPRC - Kansas Polymer Research Center**

**DESENVOLVIMENTO DE UM CAPACITOR DE ALTA PERFORMANCE COM
MULTICAMADAS DE POLIANILINA E ÓXIDO DE GRAFENO**

ALUNO: FELIPE MARTINS DE SOUZA

ORIENTADOR: Prof. Dr. WELINGTON DE OLIVEIRA CRUZ

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. RAM K. GUPTA

UBERLÂNDIA – MG

2017

FELIPE MARTINS DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE UM CAPACITOR DE ALTA PERFORMANCE COM
MULTICAMADAS DE POLIANILINA E ÓXIDO DE GRAFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal
de Uberlândia, como requisito parcial
na obtenção do título de graduação
em Bacharel em Química Industrial,
sob orientação do Prof. Dr. Welington
de Oliveira Cruz e apoio, supervisão
e obtenção dos dados do Prof. Dr.
Ram K. Gupta da Pittsburg State
University, KS, Estados Unidos.

Área de Concentração: Química
Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Welington de
Oliveira Cruz

UBERLÂNDIA

2017

FELIPE MARTINS DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE UM CAPACITOR DE ALTA PERFORMANCE COM
MULTICAMADAS DE POLIANILINA E ÓXIDO DE GRAFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal
de Uberlândia, como requisito parcial
na obtenção do título de graduação
em Bacharel em Química Industrial,
sob orientação do Prof. Dr. Wellington
de Oliveira Cruz e apoio, supervisão
e obtenção dos dados do Prof. Dr.
Ram K. Gupta da Pittsburg State
University, KS, Estados Unidos.

Área de Concentração: Química
Orgânica

Aprovado em 10 de novembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wellington de Oliveira Cruz

Prof.^a Dr.^a Harumi Otaguro

Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes

UBERLÂNDIA

2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me guiado e auxiliado, com sua sabedoria infinita, até este momento me ajudando a ter discernimento, paciência e foco para realizar esta etapa da minha vida.

Agradeço ao meu pai, Lázaro por ter sido mais que um pai, mas um verdadeiro herói sendo de fato uma inspiração e espelhamento diário para mim. Agradeço por ter confiado em mim e ter promovido toda a estrutura necessária para que eu pudesse chegar aos meus objetivos, tendo sempre paciência, calma além de melhor conselheiro e amigo que eu poderia desejar.

À minha mãe, Sílvia por sempre fazer o possível para estar presente e me auxiliar com teus conselhos únicos e inigualáveis, sempre preocupada com o melhor para a minha pessoa e sempre sendo capaz de cumprir não só o papel de mãe, mas de uma verdadeira amiga que me auxilia sempre da melhor forma possível.

Ao meu irmão Vitor, por ser sempre uma pessoa extremamente feliz e alegre que me contagia com o seu bom humor, agradeço imensamente por todos os momentos que você me proporcionou desde o seu nascimento que na sua grande maioria foram momentos de pura alegria e felicidade, sendo uma pessoa no qual me espelho para poder ser alegre e inteligente.

À minha namorada Marina, por toda ajuda, atenção, carinho, cuidado, compreensão e principalmente todo amor que você me ofereceu e continua oferecendo a cada dia da minha vida. Agradeço todos os dias por ter uma pessoa tão maravilhosa que surgiu no momento mais inesperado, o que torna a sua pessoa o meu bem mais valioso e uma parceira no qual pretendo trilhar o meu futuro ao lado.

Aos meus amigos de infância “Galera das Antigas” por nunca terem perdido contato e serem sempre parceiros para todos os momentos: Marcão, Salvio, Sílvia, Tomás, Aurélio, Valter, Zanatta e Saulo.

Aos meus amigos que fiz na UFU, que se tornaram verdadeiros irmãos de sangue, por sempre estarem presente, independentemente da própria distância ou complicações que surgiram em momentos difíceis. Agradeço imensamente por terem me ajudado a trilhar o curso, pelas madrugadas gastas em estudos e pelas mesmas madrugadas gastas em aventuras inesquecíveis que tivemos: Gabrus, Iago, João, Poty, Miguel, Murilo, Senju, Titi, Wanderlino e Well.

Aos meus amigos que fiz no intercâmbio que me forjaram em uma pessoa melhor e mais adulta. Além de terem me proporcionado uma experiência única na qual jamais me esquecerei: Pedro, Migalha, Rafael, Raphael, Tarciano, Vine, Gustavo, José, Dudu, Michael, Naman, Sam, Ramish, Renan, John, Gi, Tomas, Tido e Vitor.

Ao Prof. Dr. Ram Gupta por ter acreditado em mim e ter me concedido a oportunidade de trabalhar em seu laboratório no complexo de pesquisa KPRC (Kansas Polymer Research Center) o que me proporcionou toda a estrutura e qualidade para a realização deste e outros trabalhos durante a minha estadia nos Estados Unidos. Sou extremamente grato por ter reconhecido meu esforço e minha vontade de me tornar um químico melhor, o que me deixa extremamente honrado de poder fazer parte de uma equipe de profissionais com um padrão excepcional.

Aos professores Petar Dvornic e Santimukul Santra (PSU) nos Estados Unidos, por terem sido um dos melhores exemplos de professores, que consegue, de fato, inspirar os alunos que tiveram a honra de receber aulas ministradas por ambos e que relembaram o motivo de eu ter escolhido química.

Ao Prof. Dr. Welington Oliveira, por ter aceitado meu convite e me orientado com tanta paciência e tempo para a realização deste trabalho, mesmo sabendo que com suas ocupações que deixam o seu tempo limitado, ainda assim se despôs a me orientar a concluir esta importante etapa da minha graduação.

Ao Prof. Dr. João Marcos Madurro, meu primeiro orientador, que me proporcionou uma vaga em seu laboratório LAFIP (Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia), que foi o local onde fiz vários amigos, enfrentei vários desafios e aprendi o quão desafiador e exigente é o processo de pesquisa. Agradeço também por ter me auxiliado na concessão de bolsa de estudos de iniciação científica que foram um dos fatores determinantes para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Agradeço pela confiança que teve em mim como seu aluno de iniciação científica que se mostraram tudo o que eu precisei para conseguir caminhar.

Aos demais familiares e amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e a minha caminhada até aqui.

À CAPES, pela concessão da bolsa do Ciências sem Fronteiras nos Estados Unidos.

À CNPq, pelo apoio financeiro e bolsa de iniciação científica PIBITI 2012 e bolsa de iniciação científica por período parcial para o programa PIBITI 2013.

À UFU por toda a estrutura e apoio durante meu período acadêmico.

Muito obrigado!

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar ao contrário”

- Albert Einstein

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A: Área

CV: Voltametria Cíclica (Cyclic Voltametry)

CCCDPL: Potencial Limite de Carga e Descarga à Corrente Constante (Constant Current Charge Discharge Potential Limit)

C_{sp}: Capacitância específica

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

F: Faraday

g: Grama

GO: Óxido de grafeno

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

ITO: Indium tin oxide

JCPDS: Joint Committe on Powder Diffraction Standards

l: Comprimento

L: Litros

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

m: Massa

m: Metro

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PANI: Polianilina

PANI-GO: Multicamadas de Polianilina funcionalizada com óxido de grafeno

Q: Quantidade de carga

V: Diferença de potencial elétrico

Ω: Ohm

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estados de oxidação da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de alguns polímeros condutores.

Figura 2 – (a) Grafeno, estrutura 2-D que é material de partida para várias outras formas alotrópicas do carbono. (b) fulereno, (c) nanotubo e (d) grafite.

Figura 3 – Esquema do processo de conversão do grafite para óxido de grafeno reduzido obtido quimicamente.

Figura 4 – Diagrama esquemático da estrutura da PANI-GO multicamada.

Figura 5 – Padrões de DRX para o grafite (a) e óxido de grafeno (b).

Figura 6 – MEV da estrutura do óxido de grafeno.

Figura 7 – MEV da estrutura da PANI.

Figura 8 – MEV da estrutura da PANI-GO.

Figura 9 – Voltamogramas Cíclicos (10 ciclos) da (a) PANI e (b) PANI-GO GO.

Figura 10 – Estrutura das diferentes formas da polianilina.

Figura 11 – Capacitância Específica contra Taxa de Varredura para o filme multicamada de PANI-GO.

Figura 12 – Características de carga e descarga da (a) PANI e (b) PANI-GO multicamada em diferentes aplicações de corrente.

Figura 13 – Capacitância específica contra Número de ciclos para a PANI e PANI-GO multicamada.

RESUMO

A busca de novas tecnologias em armazenamento de energia levanta questões importantes sobre a eficiência dos mesmos e sustentabilidade. No quesito de que se procuram materiais que apresentem um bom desempenho e ao mesmo tempo não causem danos a natureza, sendo capazes de fornecer energia por um período prolongado e manter o mesmo rendimento conforme a passagem do tempo. Camadas de polianilina (PANI) e óxido de grafeno (GO) foram depositadas em uma camada fina de óxido de índio sobre vidro (ITO) que foi utilizado como substrato, para que sejam aplicados como capacitores. O óxido de grafeno foi sintetizado utilizando o método de Hummers modificado, sendo este um método químico. A síntese deste material foi comprovada através de um estudo de difração de raios-X. Os estudos e propriedades capacitivas da PANI e da polianilina depositada com óxido de grafeno (PANI-GO) foram estudados por Voltametria Cíclica (CV) e Potencial Limite de Carga e Descarga à Corrente Constante (CCCDPL) em solução de 1 mol/L de H_2SO_4 . A capacitância específica da PANI-GO se mostrou maior que o material de partida, sendo este a PANI pura de acordo com as análises eletroquímicas realizadas. Os valores de capacitância específica dos materiais obtidos foram 201 F/g e 429 F/g para a PANI e PANI-GO respectivamente. Esta alta performance eletroquímica do compósito obtido provavelmente se deve ao aumento de sítios e poros ativos na estrutura da PANI-GO o que favorece a difusão de íons na estrutura melhorando assim suas propriedades capacitivas, bem como a questão de interação entre a própria polianilina e o óxido de grafeno, de forma que as interações intermoleculares entre ambos são de atração o que facilita o contato entre ambos. Com estes resultados é possível comprovar o potencial que o óxido de grafeno apresenta para usos em capacitores e em dispositivos de armazenamento de energia ou também em sistemas que tenham a polianilina como base.

Palavras chave: Polianilina, Óxido de Grafeno, Capacitores, Polimerização Eletroquímica, Polyaniline, Graphene Oxide, Capacitors, Electrochemical Polymerization.

ABSTRACT

The search for new technologies in energy storage raise important questions about its efficiency and sustainability. In the matter that the seek for new materials that can present good performance and simultaneously do not cause any harm to the environment, being able to provide energy for a long period of time and also maintain the yield as the time passes. Multilayer polyaniline (PANI) and graphene oxide (GO) were deposited in Indium tin oxide (ITO) that was used as substrate, for capacitor application. The graphene oxide was synthesized by modified Hummers method, which is a chemical method. The synthesized material was demonstrated by ray-X diffraction. With Cyclic Voltametry (CV) and Constant Current Charge Discharge Potential Limit (CCCDPL) was possible to obtain the capacitive properties of the PANI and the polyaniline deposited with graphene oxide (PANI-GO) in 1 mol/L H_2SO_4 solution. The specific capacitance of PANI-GO has shown bigger than the starting material, which is the PANI according to the electrochemical analysis. The values of specific capacitance of the synthesized materials were 201 F/g and 429 F/g for PANI and PANI-GO respectively. This high electrochemical performance of the composite probably is due to the increase of active sites and pores in the structure of the PANI-GO, which it favors the ions diffusion in to the structure, thus enhancing its capacitive properties, also the interaction between the polyaniline itself and the graphene oxide by the fact that they have intermolecular interactions that happen to be attractive ones, which make easier to maintain the contact for both. With these results, it is possible to verify that the graphene oxide has a good potential to be used in capacitors and energy-storage devices as well as in systems that use polyaniline as its base.

Key words: Polianilina, Óxido de Grafeno, Capacitores, Polimerização Eletroquímica, Polyaniline, Graphene Oxide, Capacitors, Electrochemical Polymerization.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	12
1.1 – POLÍMEROS CONDUTORES.....	12
1.2 – POLIANILINA.....	14
1.3 – GRAFENO.....	17
2 – OBJETIVOS.....	20
2.1 – OBJETIVOS GERAIS.....	20
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1 – SÍNTESE DAS FOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO.....	21
3.2 – SÍNTESE PANI-GO MULTICAMADAS.....	21
3.3 – INSTRUMENTAÇÃO.....	22
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1 – ANÁLISE ESTRUTURAL.....	23
4.2 – ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	27
5 – CONCLUSÃO.....	36
6 – TRABALHOS FUTUROS.....	37
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

1- INTRODUÇÃO

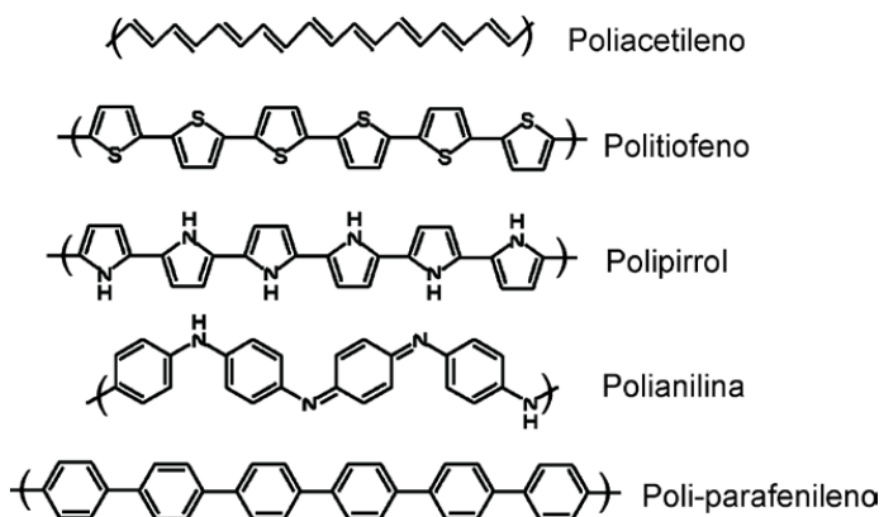
1.1 – POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros condutores têm recebido um grande interesse da comunidade científica, principalmente nos campos de nano ciência e nano tecnologia devido as suas propriedades de condução de corrente elétrica e comportamento redox (JAYMAND, M.; et al., 2013 e BHADRA, S.; KHAISTGIR, D.; SINGHA, N.K.; et al., 2009). Estes são amplamente usados em várias aplicações como por exemplo, dispositivos que emitem luz, conversão de energia, armazenamento de energia como capacitores e supercapacitores e também aplicação como sensores (YANG, J.E.; JANG, I.; KIM, M.; et al., 2013 e SONG, E.; CHOI, J. W.; et al., 2014).

Por muito tempo a ciência propôs a síntese de materiais orgânicos de alta massa molecular que fossem capazes de conduzir corrente elétrica sem a necessidade de um agente dopante que lhes garantisse essa propriedade, ou seja, polímeros condutores intrínsecos, materiais que conduzem corrente elétrica naturalmente. No entanto, foi apenas no início da década de 70 que surgiram os primeiros polímeros condutores. O primeiro reportado foi no laboratório de Hideki Shirakawa no Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Durante o procedimento de síntese do polímero chamado poliacetileno (um pó negro) o aluno observou que obteve um material com um brilho metálico similar ao alumínio, que por sua vez era um material com aspecto bastante diferente do material esperado pela síntese. Após verificar o procedimento ele percebeu que havia adicionado uma quantidade mil vezes maior de catalisador que deveria ser adicionada, o que de forma inesperada forneceu propriedades bastante diferentes em relação ao que era esperado. Depois de uma série de análises o grupo de pesquisa percebeu que o novo material apresentava propriedades condutoras. Após esta descoberta acidental, vários outros pesquisadores tomaram frente a pesquisa, e conseguiram obter resultados ainda melhores que aumentaram a condutividade do poliacetileno, modificando o uso de catalisadores e incorporando agentes dopantes, que são materiais que conseguem aumentar as propriedades condutoras ou em alguns casos até tornar um material isolante em condutor,

pois seu nível energético fica entre as bandas de valência e banda de condução do polímero, dessa forma possibilitando o salto de nível do elétron, fazendo com que o material se torne condutor. Assim estas pesquisas abriram portas para outros materiais com propriedades similares (ZOPPI, R. A.; DE PAOLI; M. –A., 1993).

Figura 1 – Estrutura de alguns polímeros condutores



Fonte: SALVATIERRA, 2014.

Estes polímeros condutores são conhecidos como “metais sintéticos” ou também como polímeros conjugados devido à grande extensão de conjugação de duplas ligações em suas estruturas ($\text{C}=\text{C}$), este tipo de estrutura permite com que os elétrons π fluam de um ponto a outro, e dessa forma viabilizando a condução elétrica (FAEZ, R; REIS, C.; FREITAS DE, P. S.; et al.; 2000).

De acordo com as estruturas dispostas na Figura 1, observa-se à facilidade de movimentação dos elétrons π na cadeia polimérica, de forma que, os mesmos podem ser facilmente adicionados ou removidos, sendo que este fenômeno pode ser efetuado por

aceptores ou doadores de elétrons, que são os agentes que tornam um polímero inicialmente isolante em um semicondutor ou condutor. Estes agentes são chamados de “dopantes” que tem relação com a dopagem realizada em metais semicondutores na química inorgânica, mas a diferença quando se tratam de polímeros condutores ou semicondutores é a quantidade de agente dopante que é adicionada, sendo que para estes a quantidade pode chegar em até 50% da massa total de polímero. A finalidade deste processo é garantir a condução elétrica com a inserção de elementos dopantes que possam proporcionar este fenômeno (SIMIELLI, E. R., 1998).

Inicialmente a explicação da condutividade dos polímeros foi pelo “modelo de bandas” análogo aos semicondutores inorgânicos. Assim como em um cristal o polímero também interage com os átomos vizinhos o que cria bandas eletrônicas. O nível eletrônico ocupado de maior energia, também conhecido como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), constitui a Banda de Valência (BV), enquanto que os níveis eletrônicos desocupados de baixa energia, também conhecido como LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), constitui a Banda de Condução (BC), no entanto para que um elétron salte da BC para a BV é necessária uma quantidade de energia, e esta diferença de energia existente entre a BC e BV é chamada de band-gap, sendo que quanto mais baixa a diferença entre as bandas melhor será a condução elétrica do material. Os agentes dopantes na teoria são os responsáveis por diminuir este band-gap, pois seu nível de energia se encontra entre a band-gap, ou seja, entre a BC e BV o que possibilita que o elétron consiga saltar energeticamente para a BV, por isso eles conseguem aumentar as propriedades condutoras dos polímeros (TOMA, H. E.; 1997).

1.2 – POLIANILINA

A polianilina (PANI) foi descoberta inicialmente em 1862, no entanto suas aplicações foram reconhecidas aproximadamente 100 anos depois. Houve um interesse na síntese deste material devido ao baixo custo, facilidade e alto rendimento. É um material com características bastante únicas dentre os polímeros conjugados, pois o seu nível de

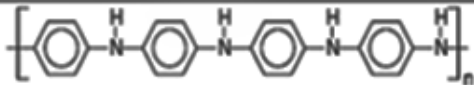
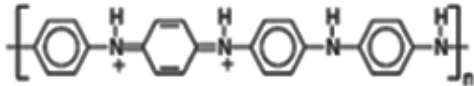
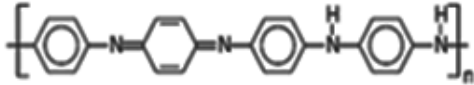
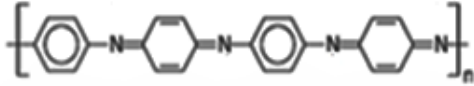
dopagem pode ser prontamente controlado através de um ácido, pois a entrada do mesmo na estrutura gera pontos carregados na cadeia polimérica, chamados de pólarons. Estes são distorções que surgem devido a formação de cargas na estrutura, que são acompanhadas de contra íons que garantem a neutralidade do sistema (HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. J.; 1986 e ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A.; 2006).

As propriedades condutoras da polianilina fizeram com que ela fosse amplamente estudada para aplicações como eletrodo em baterias, dispositivos de proteção eletromagnética, revestimentos anticorrosivos, sensores e capacitores (MACDIARMID, A. G.; 1997).

A troca entre os estados de redução e oxidação em um alto grau de reversibilidade da polianilina foi outro fator que também chamou a atenção da comunidade científica para o estudo deste material (ZHANG, H.; ZHAO, Q.; ZHOU, S.; et al., e DHAWALE, D.S.; VINU, A.; LOKHANDE, C.D., 2011).

A polianilina é um polímero condutor intrínseco, que pode ser dopado por protonação, ou seja, a adição de uma espécie fornecedora de H^+ , pode conferir um aumento da condutividade deste material. Este polímero também apresenta diferentes estados de oxidação, na qual a forma esmeraldina, que é 50% oxidada, é a mais estável, porém é isolante, no entanto se a mesma reagir com um ácido como HCl ocorre a formação de um sal de esmeraldina que é condutor (MATTOSO, L. H. C., 1996). Os níveis de oxidação da polianilina estão descritos da Tabela 1.

Tabela 1 – Estados de oxidação da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

Fonte: FAEZ, 2000

A PANI é um polímero que apresenta uma rota sintética extremamente rápida e simples, de forma que a anilina pode ser polimerizada por via química, de forma que o pH do meio deve ser em torno de 1 e a adição de um agente oxidante como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 ou H_2O_2 possam ser utilizados como iniciadores da reação em cadeia da polimerização. Como a reação é bastante rápida o abaixamento da temperatura torna-se importante para que as cadeias poliméricas longas tenham tempo de reagir com as cadeias mais curtas ou com os monômeros que se encontram em solução, o que fornece ao final da reação polímeros com cadeia mais longa, que conferem maior condutividade e resistência mecânica para o caso da PANI (MATTOSO, L. H. C., 1996).

A outra via que possibilita a polimerização da anilina e que será discutida mais afundo neste trabalho será a via eletroquímica, que consiste na montagem de um eletrodo de trabalho onde é preparada uma solução contendo o monômero, o contra eletrodo que pode ser um fio de Pt e o eletrodo de referência que pode ser, por exemplo, um sistema Ag/AgCl. Após a montagem dos eletrodos é aplicado uma diferença de potencial elétrico que dá início à reação de eletropolimerização.

A polimerização eletroquímica oferece maior controle do meio reacional se comparada com a polimerização química, é mais aplicável em situações em que se desejam fazer deposições do polímero em alguma superfície. Outra vantagem deste método é a possibilidade de interromper a reação em qualquer momento quando o potencial aplicado for desligado pelo software, o que possibilita polimerizar um filme e controlar a espessura do mesmo. Um filme polimérico que apresente uma espessura menor apresenta também uma resistividade menor que é dada pela equação 1:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, R é resistência elétrica dada em Ohms (Ω). ρ é a resistividade dada em $\Omega \cdot m$. A é a área do material dada em m^2 e l é a secção transversal dada em m. A resistividade elétrica ou resistência elétrica específica é a medida que um material apresenta a oposição de passagem de corrente elétrica, de forma que quanto mais baixo o valor da resistividade mais facilmente a corrente elétrica flui pelo material (GIANCOLI; DOUGLAS, C., 1995).

Como representado pela Eq. 1 quanto maior a área e menor o comprimento de um material menor será a sua resistência à passagem de corrente elétrica, o que por analogia nos sugere que um material que apresente uma espessura muito pequena deve ser teoricamente mais condutor que o mesmo material com uma espessura maior, por isso o controle da espessura pelo método de polimerização eletroquímica da PANI é importante para assegurar a máxima de condutividade possível.

A desvantagem do método eletroquímico com relação ao químico é referente à quantidade de material que pode ser produzida, sendo que na polimerização química esta quantidade é muito maior, portanto para fins industriais a polimerização química é mais abrangente para determinados tipos de polímeros. No entanto, o método eletroquímico tende a formar polímeros com um grau de polimerização relativamente maiores, ou seja, cadeias poliméricas maiores, porém menor quantidade de material. A questão que faz com que o método eletroquímico seja importante é porque alguns polímeros melhoram as suas propriedades condutoras quando obtidos por este tipo de polimerização.

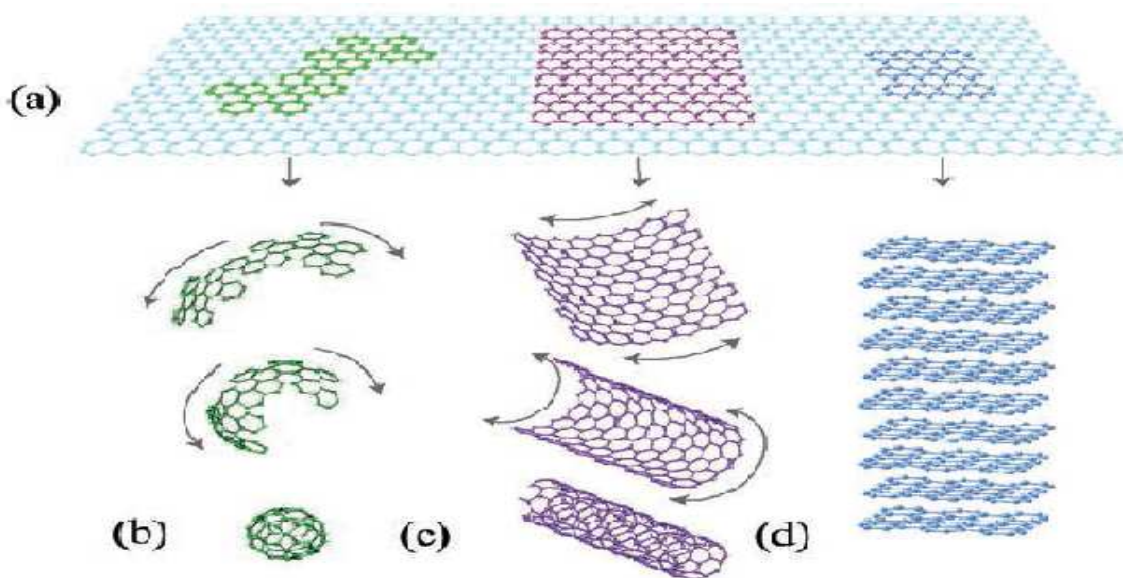
1.3 – GRAFENO

O grafeno é um dos materiais mais estudados na atualidade, no entanto foi descoberto em 1947, pelo físico Phillip Russel Wallace. Mais tarde em 1962 ele foi estudado mais a fundo pelos pesquisadores Ulrich Hoffman e Hanns-Peter Boehm. Em 2010 os pesquisadores Andre Gleim e Konstantin Novoselov ganharam o prêmio Nobel pelas pesquisas com grafeno que obtiveram (ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B., 2009).

O grafeno é o material revolucionário da ciência atualmente é nada mais que uma única folha de carbonos com hidrização sp^2 , que tem um arranjo hexagonal em duas dimensões. A Figura 2 mostra a fórmula estrutural do grafeno (a). Pode ser sintetizado na forma de uma bola de futebol, de forma que são conhecidos como fulerenos (b). Se for enrolada obtemos nanotubos de carbono (c). Sendo que se várias camadas de grafeno forem acumuladas uma em cima da outra obteremos a estrutura em terceira dimensão já conhecida do grafite (d).

A longa cadeia de conjugação π no grafeno que o permite ter várias propriedades interessantes. Quando obtido de forma pura apresenta alta resistência mecânica, é leve, transparente além de um excelente condutor de calor e eletricidade (ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B., 2009).

Figura 2 – (a) Grafeno, estrutura 2-D que é material de partida para várias outras formas alotrópicas do carbono. (b) fulereno, (c) nanotubo e (d) grafite.



Fonte: GEIM, 2007.

No entanto, mesmo com tantas possibilidades que o grafeno oferece e poderá vir a oferecer o desafio inicial é obter uma única camada deste material que não se sobreponha as demais e que se mantenha isolada. Isto possibilita uma aplicação com maior eficiência em dispositivos e compósitos (RUOFF, R., 2008). Até o momento o método que garantiu melhor qualidade foi o “top-bottom”, onde o material de partida apresenta uma massa maior que o produto final. Desta forma o grafite perde suas camadas até que se torne apenas uma, o que é feito pelo método de Hummers que é uma exfoliação química que propõe uma grande quantidade de agente oxidante forte, normalmente KMnO_4 , que consiga atacar as paredes do grafite, tornando-os estruturas oxidadas, formando grupamentos acetais, álcoois, epóxi e ácidos carboxílicos. Estes grupamentos provocam um desprendimento da folha oxidada das demais camadas de grafite, assim formando uma suspensão do material intermediário conhecido como óxido de grafeno. Vale ressaltar que neste método deve-se utilizar baixas quantidades de grafite, para que não ocorra aglomeração das camadas devido

à força de Van der Waals ainda existente entre as mesmas (HUMMERS, W. Jr.; OFFEMAN. R., 1957).

Após a reação de oxidação é realizada a de redução destes grupos oxigenados para obter uma estrutura de apenas carbonos conjugados, utilizando um agente redutor forte como a hidrazina. Ao final deste procedimento obtém-se o que é chamado na literatura de óxido de grafeno reduzido, que não é exatamente o mesmo material que o grafeno, mas é similar e por isso tem propriedades parecidas, mas não tão eficientes quanto as do material original. Existe uma dificuldade em reduzir completamente a estrutura. Devido a este motivo novos métodos de produção de grafeno são necessários para melhorar tanto o rendimento quanto a qualidade do material (ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B.; 2009).

Figura 3 – Esquema do processo de conversão do grafite para o óxido de grafeno reduzido obtido quimicamente.



Fonte: TUNG, 2009.

As metodologias alternativas que surgiram foram além da esfoliação mecânica e química, sendo que esta necessita de estabilizar as folhas em solução. O método “bottom-up” propõem o crescimento do grafeno através de precursores orgânicos de massa molecular menor (STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; et al., 2006 e HERNANDEZ, Y.; NICOLSI, V.; LOTYA, M.; et al., 2008).

O óxido de grafeno é um material que também apresenta atração aos olhos da comunidade científica por causa da sua estrutura única, baixo peso e propriedades mecânicas e elétricas similares ao próprio grafeno ou o óxido de grafeno reduzido (LIU, C.; YU, Z.; NEFF, D.; et al., 2010 e YIN, Z.; ZHU, J.; HE, Q.; et al., 2014).

Devido a essas propriedades o óxido de grafeno tem sido amplamente utilizado para catálise, células solares, sensor de gases, célula à combustível e supercapacitores (HUANG, M.; WU, Y.; HU, W. 2014 e ZHANG, F.; XIAO, F.; DONG, Z.H.; et al., 2013).

Com o advento tanto da polianilina quanto do grafeno houveram preparações de grafeno funcionalizado com nanofibras de polianilina para a aplicação de materiais ativos em supercapacitores (ZHOU, S.; ZHANG, H.; ZHAO, Q.; et al., 2013).

Foi reportado também que um material híbrido com carga de grafeno de 9,1% em massa teve uma capacitância específica de 250 F/g sendo que este valor foi 39,7% maior quando comparado com a polianilina pura (FENG, X. M.; LI, R. M.; MA, Y. W.; et al., 2011). Também foram obtidos compósitos de PANI-GO com uma alta capacitância específica que atingiu 640 F/g com uma retenção de vida de 90% após 1000 ciclos de carga e descarga (ZHANG, Q.; LI, Y.; FENG, Y.; et al., 2013).

Houve também um método de eletropolimerização para a síntese de compósitos de PANI-GO para aplicações como supercapacitores que obtiveram o máximo de capacitância específica de 1.136,4 F/g com uma concentração de óxido de grafeno no filme de 10 mg/L que foi quase duas vezes maior que a polianilina (ZHANG, Q.; LI, Y.; FENG, Y.; FENG, W., 2013).

Com estes resultados, mesmo todos os métodos existentes atualmente tendo vantagens e desvantagens torna-se possível a obtenção de novos dispositivos que consigam superar a eficiência de seus respectivos mais antigos e obter dispositivos que apresentem uma capacitância bastante elevada, o que pode fornecer alta performance e qualidade em dispositivos eletrônicos que necessitem de uma grande quantidade de carga armazenada.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um capacitor para observar o potencial de armazenamento de energia de materiais bastante estudados pela comunidade científica atualmente como o óxido de grafeno e a polianilina, e assim obter um capacitor que consiga ter uma eficiência melhor que seus anteriores.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter novos materiais que apresentem potencial de uso na área de dispositivos eletrônicos em geral.
- Estudar novos materiais e observar seu comportamento eletroquímico para uso em trabalhos posteriores.
- A partir do comportamento observado desenvolver em trabalhos futuros outros materiais que poderão ter uma aplicação similar.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Síntese das folhas de óxido de grafeno.

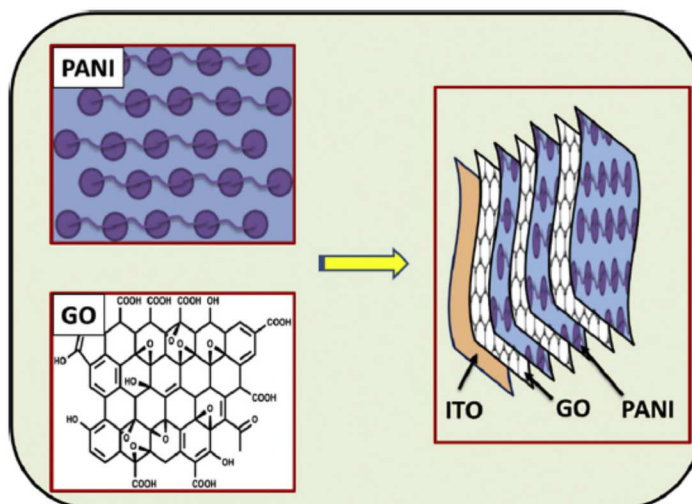
O óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers realizado até a primeira etapa de esfoliação química (HUMMERS, W. JR.; OFFEMAN. R.; 1957). Primeiramente, 3,0 g de grafite foram dissolvidos em 250,0 mL de H_2SO_4 em banho de gelo com agitação constante durante aproximadamente 2h. Posteriormente 9,0 g de KMnO_4 foram adicionados à solução com agitação e 1,5 g de NaNO_3 foram adicionados posteriormente à solução que estava sob agitação. Depois, a solução foi agitada em banho

de água por 20 min. Após este período de tempo água deionizada foi adicionada lentamente à solução e a temperatura foi aquecida para 98 °C num tempo de aproximadamente 30 min. Após isto a reação foi interrompida com a adição de mais 300,0 mL de água deionizada juntamente com H₂O₂ (60,0 mL, 35%). A cor da solução passou para um amarelo brilhante. O óxido de grafeno foi separado por uma centrifugação a alta velocidade, em torno de 3000 rpm. O material obtido foi lavado e depois secado por 2 dias.

3.2 – Síntese da PANI-GO multicamadas.

ITO foi usado como substrato para a deposição da polianilina e as camadas de óxido de grafeno. Antes da deposição o ITO foi lavado em acetona, isopropanol e água deionizada usando o sonicador. O ITO limpo foi inserido na solução de óxido de grafeno (1mg/mL) durante 2 min e posteriormente seco usando nitrogênio ultrapuro. O óxido de grafeno cobriu a superfície do ITO e foi usado como eletrodo para a eletropolimerização da anilina, usando um fio de Pt como contra eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência. Para isto 0,1 mol/L de anilina foram dissolvidos em 1 mol/L de H₂SO₄ e posteriormente foram feitos 2 ciclos de Voltametria Cíclica com a faixa de varredura constante à 50 mV/s numa janela de potencial de -0,1 – 1,2 V tendo como contra o eletrodo de referência Ag/AgCl. Quatro camadas de óxido de grafeno e polianilina foram depositadas sequencialmente. O compósito foi desenvolvido da seguinte forma: Uma camada de óxido de grafeno foi depositada sobre o eletrodo. Após ter sido lavado seco, foram realizadas duas eletrodeposições com polianilina. O eletrodo foi lavado e seco. Esta deposição de óxido de grafeno e polianilina foi realizada quatro vezes. O esquema do eletrodo que foi preparado está ser descrito na Figura 4:

Figura 4 – Diagrama esquemático da estrutura da PANI-GO multicamada



Fonte: MITCHELL, 2014

Para quesito de comparação, um filme de polianilina pura foi depositado em ITO utilizando 10 ciclos dentro das mesmas condições.

3.3 – Instrumentação

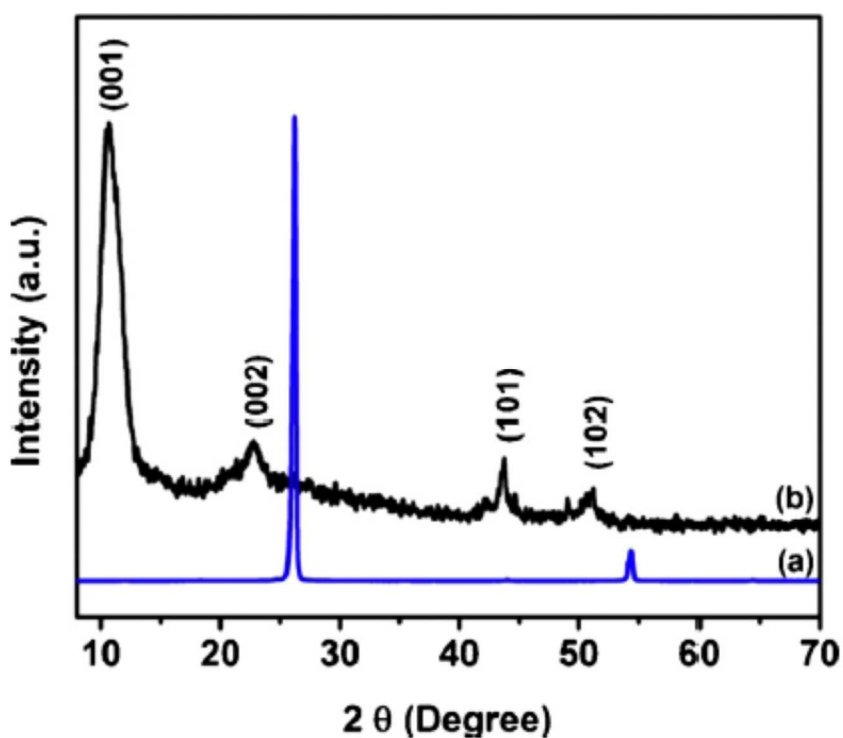
Difratômetro de Raio-X (DRX), padrões de grafite e óxido de grafeno foram obtidos por um Difratômetro de Raios-X da Shimadzu ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$). As imagens retiradas com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram tiradas com FEI Quanta 200 Field Emission Scanning Electron Microscopy. Testes eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente utilizando como instrumentação um Versastat 4-500. Uma célula eletroquímica de três compartimentos foi utilizada contendo o eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de platina, e Ag/AgCl (saturado de KCl) como eletrodo de referência. O óxido de grafeno-polianilina depositado sobre o ITO foi usado como eletrodo de trabalho. O eletrólito foi uma solução aquosa de 1,0 M H_2SO_4 . O peso da PANI e PANI-GO foi precisamente medido quando o eletrodo de ITO foi pesado antes e depois da deposição e secagem em uma balança analítica (modelo MS105DU, Mettler Toledo, máx. 120 g, 0,01 mg de resolução). A massa de material ativo e a área do eletrodo foi de aproximadamente 4 mg e 1 cm^2 , respectivamente.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Análise Estrutural

Os padrões das difrações de Raios-X para o grafite e para o óxido de grafeno estão apresentados na Figura 5:

Figura 5 – Padrões de DRX para o grafite (a) e óxido de grafeno (b)



Fonte: Autor, 2014.

O estudo de difração de Raios-X no grafite mostra picos bastante característicos por volta de 26,4° e um pico menor por volta de 54,5°. Pelo que foi observado na literatura estes picos mostram a estrutura hexagonal do grafite (JCPDS: Joint Committee of Powder Diffraction Standards File: 00-41-1487).

No gráfico obtido na difração do óxido de grafeno foi observado um pico largo por volta de $10,61^\circ$ que corresponde ao espaçamento de $8,32 \text{ \AA}$. O objetivo na síntese do óxido é obter o maior espaçamento possível entre as camadas, pois quanto mais distante umas das outras menor é a força intermolecular exercida sobre elas e portanto, menor é a tendência de ocorrer aglomeração, fator que dificulta bastante o processo de redução da hidrazina e principalmente nesta situação dificulta o crescimento da polianilina entre as cadeias bem como a movimentação de íons que iram carregar as folhas do material. Então para que as folhas de óxido de grafeno se encontrem bem espaçadas é importante que as reações de oxidação com o KMnO_4 tenham sido bastante efetivas para que a formação de grupos oxigenados como álcoois, aldeídos, epóxis e ácidos carboxílicos sejam suficientemente altas para ajudar na repulsão das partes das camadas compostas por C-C que apresentam interações intermoleculares do tipo dp-dp que não interagem com grupos oxigenados mencionados que apresentam interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, que tem a função principal de possibilitar a entrada de água entre as camadas de óxido de grafeno, fenômeno este que acontece durante a sonicação.

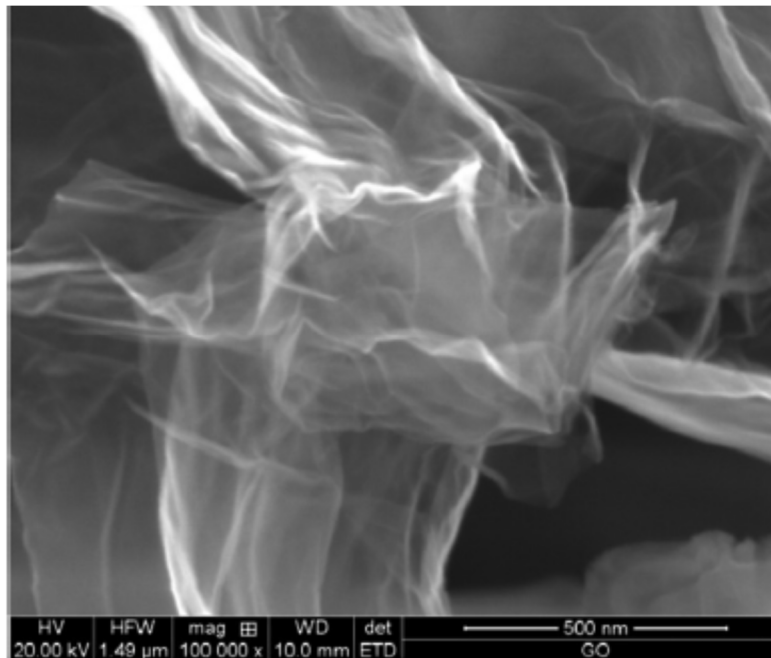
Outra questão importante é a utilização de princípios da equação de Bragg descrita pela equação 2:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 2}$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo que foi refratado o termo d fornece o espaçamento entre as camadas. A presença do pico aproximadamente em $10,61^\circ$ indica a presença de grupos oxigenados e também de água que como mencionado pode aumentar o espaço entre as camadas (Y. BAI; R.B. RAKHI; W. CHEN; et al., 2013).

A imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura do óxido de grafeno está ilustrada na Figura 6:

Figura 6 – MEV obtida do óxido de grafeno.

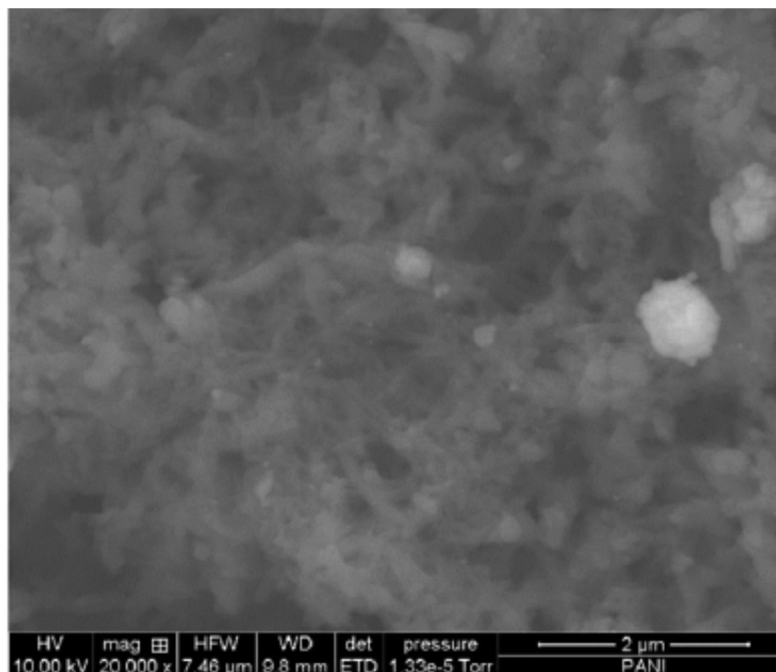


Fonte: Adaptado de MITCHELL, 2014.

Pela imagem é possível observar a presença de folhas de óxido de grafeno que tem aproximadamente 2-3 μm . Com esta análise da microestrutura do material obtido foi possível observar que o método de esfoliação química realizado se mostrou eficiente para a obtenção de folhas de óxido de grafeno.

A Figura 7 mostra uma imagem da PANI obtida através de MEV para comparação posterior.

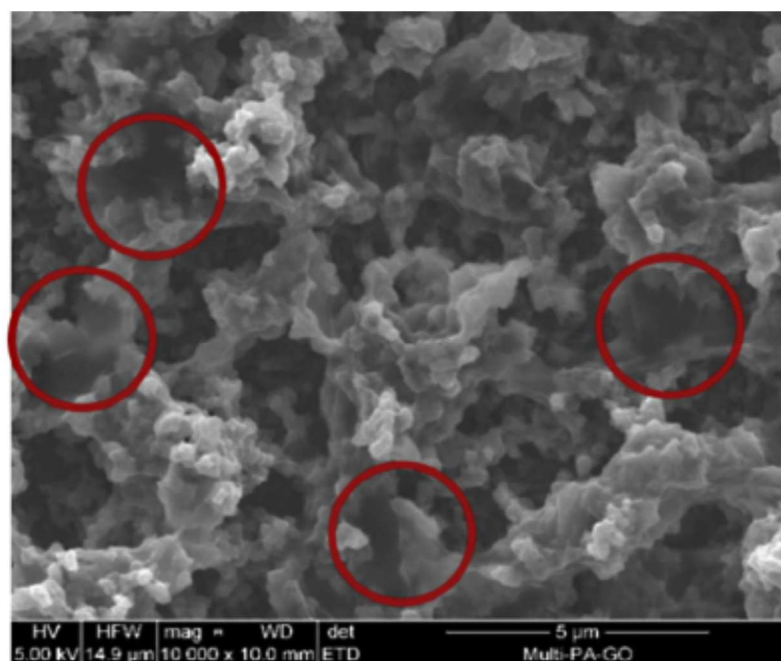
Figura 7 – MEV obtido da PANI.



Fonte: Adaptado de MITCHELL, 2014.

A Figura 8 mostra a imagem da PANI-GO que é visivelmente mais porosa onde pode-se notar a presença das folhas de óxido de grafeno nas regiões circuladas em vermelho. O fato de a estrutura apresentar uma grande quantidade de poros ou sítios ativos indica que este tipo de estrutura pode adsorver uma grande quantidade de íons em solução, o que torna este tipo de estrutura possivelmente aplicável para o armazenamento de carga, desde que o princípio de um capacitor é obter placas ou folhas paralelas carregadas positiva e negativamente o que pode ser representado por cátion que podem intercalar entre as camadas de PANI-GO e a própria estrutura do compósito obtido que apresenta propriedades eletrônicas da polianilina e do óxido de grafeno que tem a facilidade na transferência de elétrons como já mencionado anteriormente.

Figura 8 – MEV obtido da PANI-GO

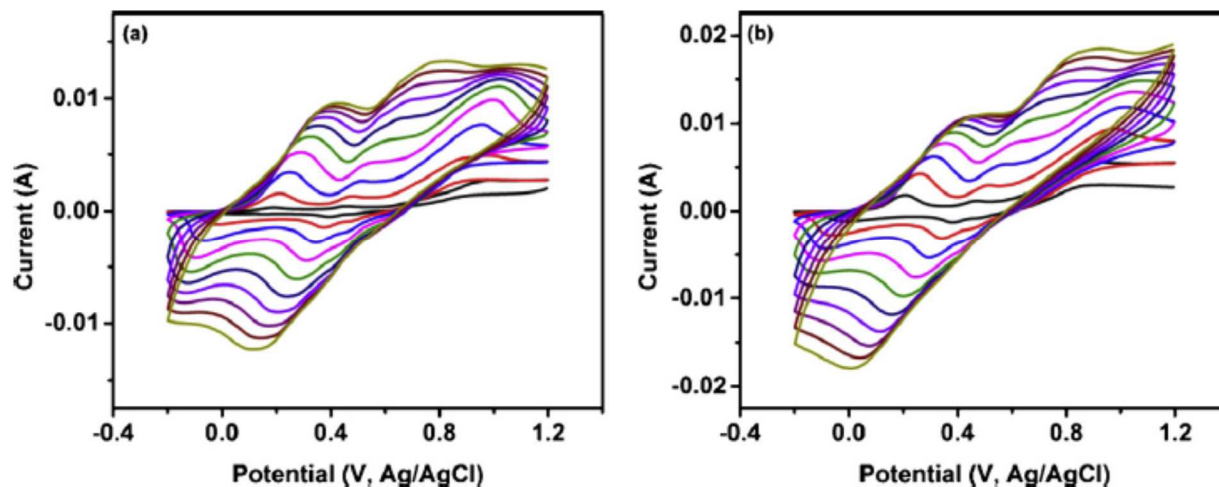


Fonte: Adaptado de MITHCELL, 2014.

4.2 – Estudos Eletroquímicos

As performances eletroquímicas da PANI e PANI-GO foram investigadas através da Voltametria Cíclica e estudo galvanostático de carga e descarga. Os voltamogramas cíclicos das PANI e da PANI-GO estão expressos na Figura 9:

Figura 9 – Voltamogramas Cíclicos (10 ciclos) da (a) PANI e (b) PANI-GO

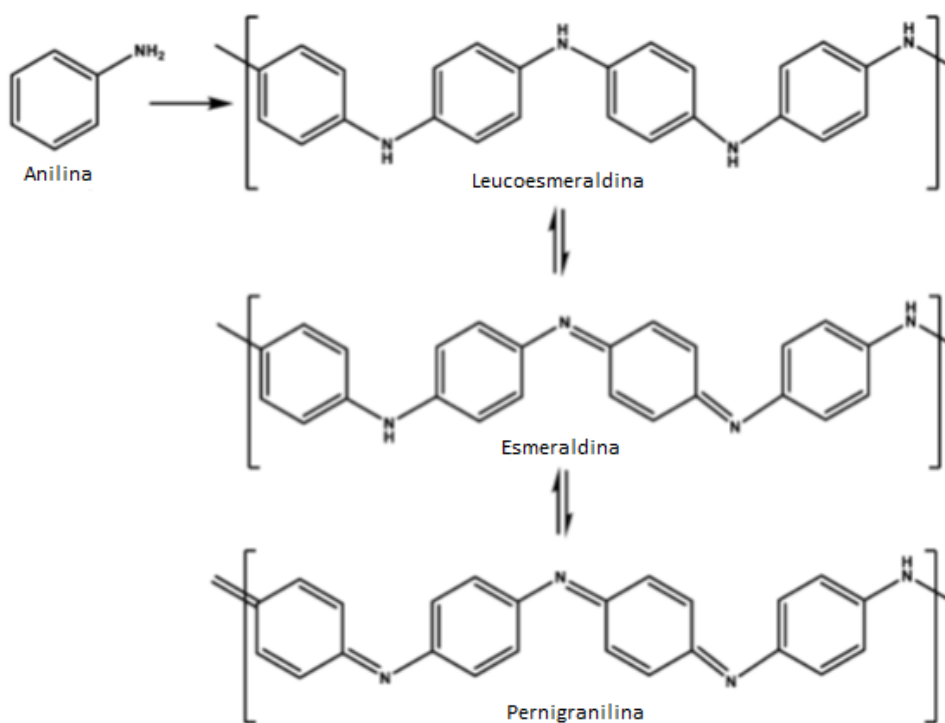


Fonte: AUTOR, 2014.

Ambos os voltamogramas apresentam três picos na região anódica e três picos na região catódica que nada mais são que a protonação da estrutura da polianilina que corresponde ao efeito de dopagem e desdopagem que este material sofre, o que acarreta também à transformação deste polímero em suas formas que vão de estruturas mais reduzidas até estruturas mais oxidadas que são a leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina (POURNAGHI-AZAR, M. H.; HABIBI, B., 2007). O primeiro pico de oxidação por volta de +0,2 V é atribuído à conversão de leucoesmeraldina em esmeraldina. O segundo pico largo por volta de +0,5 V pode ser atribuído a um entrelaçamento da polianilina com a formação de um dímero cabeça-cauda ou devido a uma reação de formação de p-benzidinas e difenilaminas, no entanto foi verificado que a formação da benzidina foi um caminho um pouco mais predominante quando a anilina ou compostos n-alquilanilínicos encontram-se em solução aquosa (POURNAGHI-AZAR M. H.; HABIBI, B., e HAND, R. L.; NELSON, R.F., 2007). O terceiro pico por volta de +0,8 V é referente à conversão do estado esmeraldina para pernigranilina (CHEN, W. C.; WEN, T.C.; GOPALAN. A., 2002).

As diferentes formas da polianilina desde seu estado mais reduzido ao mais oxidado podem ser representados pela Figura 10:

Figura 10 – Estrutura das diferentes formas da polianilina.



Fonte: AUTOR, 2014.

O aumento dos picos das correntes de pico catódico e correntes de pico anódico com sucessivas taxas de varredura indicam que a deposição da polianilina foi bem-sucedida.

O que pode ser observado nos voltamogramas dos filmes formados de PANI e PANI-GO multicamada foi que a área do voltamograma referente à PANI-GO multicamada foi maior que a área relativa à PANI, o que nos indica que a PANI-GO multicamada apresenta uma capacitância maior.

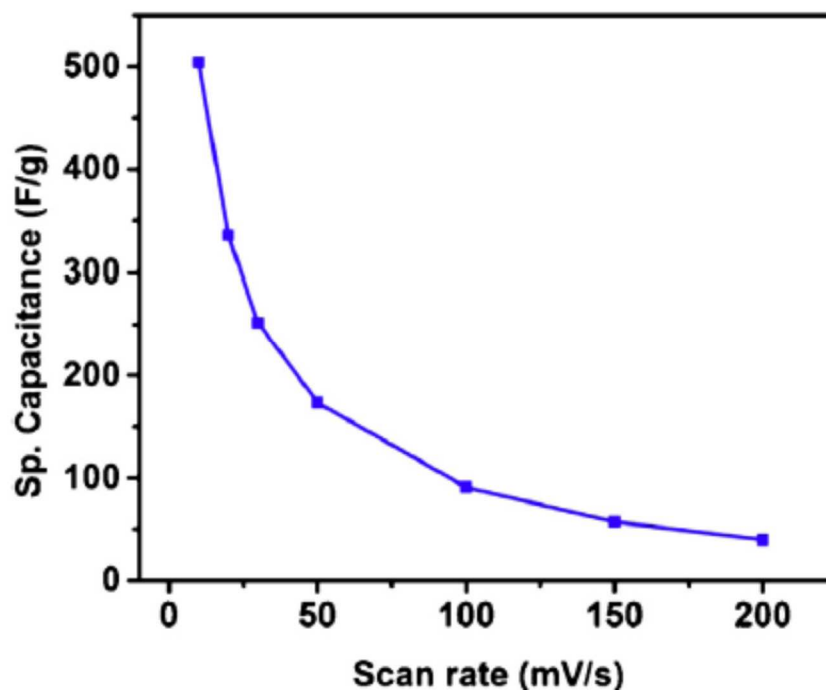
A capacitância específica foi calculada utilizando a expressão da Equação 3 (GOMEZ, J.; KALU, E. E., 2013).

$$C_{sp} = \frac{Q}{\Delta V \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right) \cdot m} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde Q é a área sob a curva do voltamograma cíclico, $\frac{\partial v}{\partial t}$ é a taxa de varredura dada em mV/s, ΔV é a variação de potencial e m é a massa de material ativo depositado. Portanto observando a equação nota-se que o cenário ideal é que o material apresente a maior área possível no voltamograma cíclico, juntamente com um potencial e uma massa ativa relativamente baixos, o que indicaria que o capacitor ideal armazena uma grande quantidade de carga para uma proporção de massa pequena em um potencial elétrico baixo. A taxa de varredura é a voltagem por tempo que é inserido no sistema de forma que uma taxa de varredura mais baixa, embora não desejável para a situação ideal, fornece mais tempo para que os íons consigam fluir para as camadas do capacitor e dessa forma carregar as placas do material para armazenar energia e também possibilitar que as reações redox ocorram com mais facilidade, uma vez que estas reações terão um tempo maior para ocorrer. Se uma taxa de varredura muito alta for aplicada observaremos uma situação em que os íons não conseguiram fluir para dentro da estrutura corretamente e as reações redox poderão não ocorrer em total extensão, para isto é necessário analisar qual a taxa de varredura ideal para cada material, de forma que para atingir a maior capacitância de acordo com a equação 3 o ideal seria que uma taxa de varredura alta consiga um tempo curto, mas deve ser curto o suficiente para que ocorra a movimentação dos íons para a estrutura do material no eletrodo de trabalho acompanhado com o processo de oxidação e redução do mesmo.

A Figura 11 demonstra a variação da capacitância específica com a taxa de varredura para o filme de multicamadas de PANI-GO.

Figura 11 – Capacitância específica contra taxa de varredura para o filme multicamada de PANI-GO.



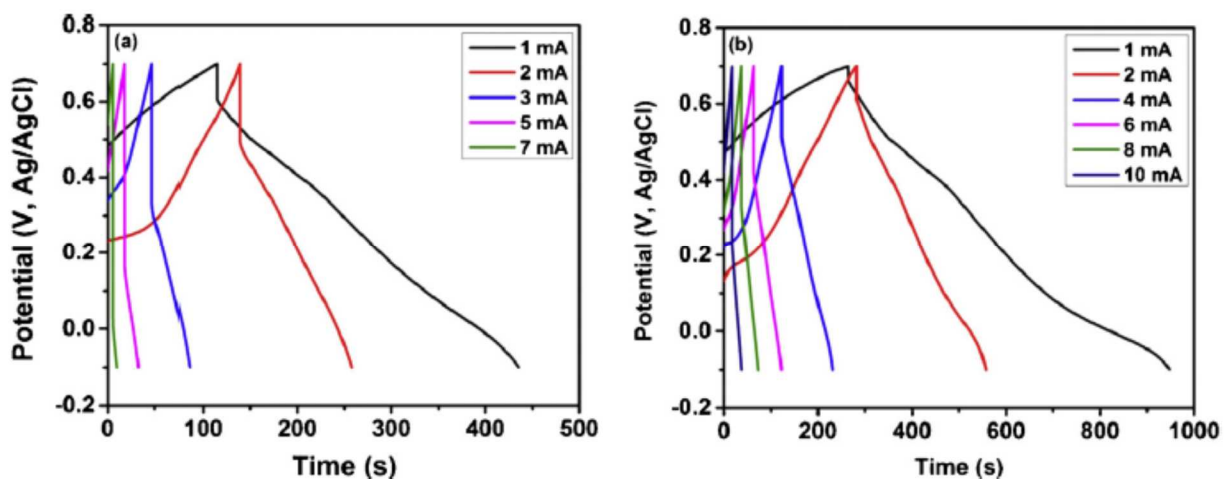
Fonte: AUTOR, 2014.

A maior capacitância específica obtida foi de aproximadamente 504 F/g com a taxa de varredura de 10 mV/s para o filme de multicamadas de PANI-GO. Foi observado também que a capacitância específica diminui com um aumento da taxa de varredura. A menor capacitância específica a uma taxa de varredura maior acontece devido ao fato de que as concentrações dos íons na interface do eletrodo/eletrólito aumentam rapidamente a taxa de difusão do eletrólito que se tornam insuficientes para satisfazer as reações eletroquímicas (MUJAWAR, S. H.; AMBADE, S. B.; BATTUMUT, T. et al., 2011).

Para uma investigação mais profunda da performance eletroquímica dos eletrodos de PANI e PANI-GO os comportamentos de carga e descarga foram analisados com a aplicação de diferentes correntes. A janela de potencial onde foi analisado a PANI e PANI-

GO foi de -0,1V até 0,7V. A Figura 12 mostra as características de carga e descarga da PANI e dos filmes de PANI-GO multicamada em aplicações de vários valores de corrente.

Figura 12 - Características de carga e descarga da (a) PANI e (b) PANI-GO multicamada em diferentes aplicações de corrente.



Fonte: AUTOR, 2014.

A queda brusca que aparece nos primeiros gráficos de descarga pode ser referente à resistência interna do eletrodo (WU, Q.; XU, Y.; YAO, Z.; et al., 2010). A capacitância específica dos materiais foi calculada utilizando a Equação 4:

$$C_{sp} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde I é a corrente de descarga em Amperes (A), Δt é o tempo de descarga em segundos, ΔV é a janela de potencial em Volts e m é a massa ativa de material. No caso a Equação 4 é apenas uma variação da Equação 3 de forma que a quantidade de carga (Q)

foi desmembrada pelo produto da corrente com a variação do tempo e o termo da taxa de varredura foi modificado.

Como visto nas características de carga e descarga da PANI e do filme PANI-GO multicamadas, o tempo de descarga aumenta com a diminuição da corrente aplicada. O que significa que em uma corrente baixa os íons do eletrólito podem se difundir de forma mais eficiente para o interior do eletrodo, o que possibilita uma utilização melhor da área superficial dos materiais e logo uma capacitância específica mais alta (WANG, J.G.; YANG, Y.; HUANG, Z. H.; et al., 2012).

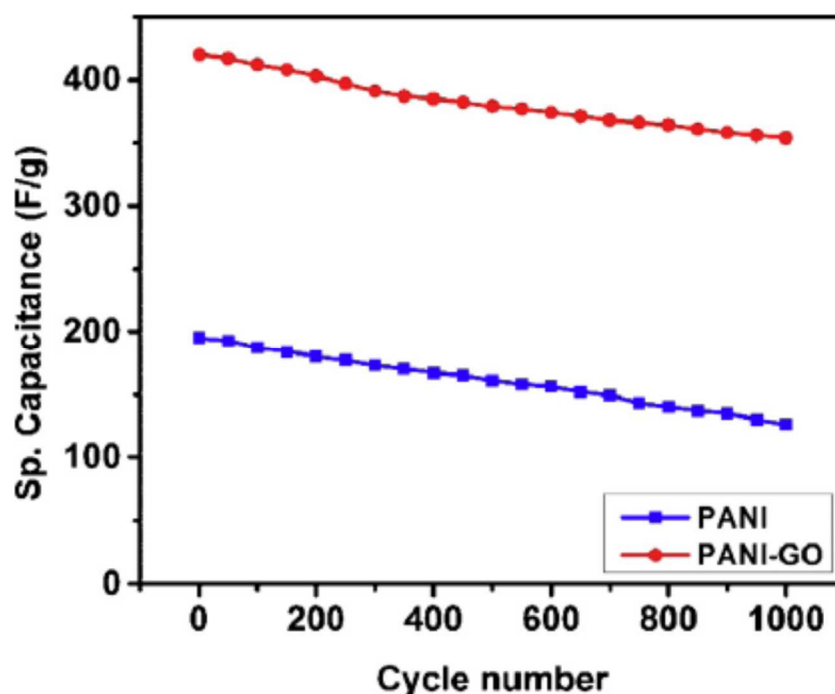
Como uma forma de reinterpretar os dados fornecidos da Figura 11 temos que, na Figura 12 para valores equivalentes de corrente temos um tempo de descarga maior para o filme PANI-GO multicamada quando o mesmo foi comparado com a PANI pura.

Em uma corrente de 1 mA temos o tempo de descarga de aproximadamente 450 segundos para a PANI e 980 segundos para PANI-GO o que indica que o compósito sintetizado apresenta capacitância maior que o material de comparação. Os valores de capacitância específica calculados da PANI-GO multicamada foram 2,13 vezes maiores que os valores obtidos para a PANI. Sendo que a capacitância específica foi de 201 F/g e 429 F/g para a PANI e PANI-GO respectivamente para uma corrente de descarga de 1 mA.

Esta alta capacitância que foi observada é possivelmente devido à grande área superficial do compósito, como já foi discutido anteriormente um dos fatores que interferem grandemente na capacitância dos materiais é a sua área superficial, de forma que quanto maior a área superficial maior a quantidade de íons que o material será capaz de adsorver. Outro fator é a pseudo capacitância em razão dos grupos funcionais oxigenados nos planos basais do óxido de grafeno (XU, B.; YUE, S.; SIU, Z.; et al., 2011).

Outra análise que foi feita do compósito obtido e da PANI pura foi o teste de estabilidade cíclica destes materiais que pode ser demonstrado na Figura 13.

Figura 13 – Capacitância específica contra Número de ciclos para a PANI e PANI-GO multicamada.



Fonte: AUTOR, 2014.

O teste de estabilidade cíclica da PANI e PANI-GO foi investigado utilizando teste de carga e descarga galvanostático em 1000 ciclos. Como visto na Figura 12 ambos os materiais apresentam capacitância específica estável que diminui com o aumento do número de ciclos o que é consistente com o comportamento de outros eletrodos de PANI, como PANI/ Ni (GIRIJA, T.C.; SANGARANARAYANAN, M.V., et al., 2006), PANI/ Carbono (CHEN, W.C.; WEN, T.C.; TENG, H., et al., 2003) e PANI/ Aço Inox (PRASAD, K. R.; MUNICHANDRAIAH, N., et al., 2002).

Pelo que foi observado no gráfico pode-se perceber que o filme de PANI-GO multicamada apresenta uma estabilidade cíclica melhor que a PANI sendo que para o mesmo número de ciclos a PANI-GO apresentou maior capacitância específica, muito embora ambos os gráficos apresentaram uma perda de sua capacitância com o aumento do número de ciclos, o que em vista dos materiais conhecidos para esta aplicação é normal.

Tais fatores podem acontecer pela oxidação do material durante a realização dos ciclos, ou também pela perda de material ativo para a solução devido ao fluxo constante de íons.

Para materiais ideais a capacitância deveria se manter constante para o número de ciclos. Tendo em vista os resultados obtidos torna-se possível utilizar o filme de PANI-GO multicamadas como um capacitor.

5 – CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou que as multicamadas dos filmes de óxido de grafeno com polianilina utilizando técnicas de deposição eletroquímica e imersão se mostraram eficientes em aplicações para capacitores. O compósito deste óxido e polímero apresentou uma capacitância maior que a seu respectivo material polimérico puro para as mesmas condições experimentais, sendo que foram obtidos 201 F/g e 429 F/g para a polianilina e para o eletrodo do compósito, respectivamente.

Dentre os fatores responsáveis pela obtenção de uma capacitância elevada para o compósito tem se como uma das razões a elevada área superficial da PANI-GO, uma vez que foi mostrado na literatura que uma região bastante porosa do material permite que o fenômeno físico de adsorção ocorra com mais facilidade, o que permite que os íons sejam retidos na estrutura com mais facilidade criando o processo de camadas eletronicamente carregadas. Este arranjo de cargas é importante, visto que a dupla camada elétrica formada cria um potencial elétrico que possibilita o armazenamento de carga. Sendo que isto nada mais é que o princípio de funcionamento de um capacitor.

Outra questão de bastante relevância que auxilia na performance do compósito obtido é a questão sinérgica entre o óxido de grafeno e a polianilina, que são materiais que apresentam uma grande extensão de conjugação devido à presença dos anéis aromáticos ao longo da estrutura e também a presença de pares de elétrons livres dos grupos amina na polianilina e dos grupamentos oxigenados ao longo da estrutura do óxido de grafeno. Assim sendo, esta densidade eletrônica em conjunto com os dois materiais facilita grandemente o fluxo de elétrons e também atrai cátions que estejam dispersos na solução com mais facilidade.

Desta forma foi possível concluir que os métodos empregados para a síntese deste compósito oferecem um material baseado em óxido de grafeno e polianilina que pode ser um bom candidato na utilização de capacitores para o armazenamento de energia.

6 – TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- Utilização de outros materiais nitrogenados similares à polianilina e avaliar sua performance e verificar se a quantidade de grupamentos nitrogenados tem influência na capacitância do material.
- Realizar metodologias que utilizem o grafeno ao invés do óxido de grafeno e verificar se a ausência de grupos oxigenados de fato aumenta ou diminui a capacitância do compósito.
- Buscar outras aplicações para estes materiais considerando a sua versatilidade e outras aplicações mencionadas na literatura.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B., **Honeycomb carbon: a review of graphene.** Chemistry Review, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2010.

ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A., **Modern Physical Organic Chemistry**, University Science Books, 2006.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N.K.; et al., **Progress in preparation, processing and applications of polyaniline.** Progress in Polymer Science. ELSEVIER v. 34 p. 783–810, 2009.

CHEN, W. C.; WEN, T. C.; GOPALAN. A., **Negative capacitance for polyaniline: an analysis via electrochemical impedance spectroscopy.** Synthetic Metals, ELSEVIER, v. 128 p. 179–189, 2002.

CHEN, W. C.; WEN, T. C.; TENG, H., **Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor.** Electrochimica Acta., ELSEVIER, v. 48, p. 641-649, 2003.

DHAWALE, D. S.; VINU, A.; LOKHANDE, C. D. **Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application.** *Electrochimica Acta*, ELSEVIER, v. 56, p. 9482–9487, 2011.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS DE, P. S.; et al., **Atualidades em química: polímeros condutores.** *Química Nova*, v. 11, p. 13-15, 2000.

FENG, X. M.; LI, R. M.; MA, Y. W.; et al., **One step electrochemical synthesis of graphene/polyaniline composite film and its applications.** *Advanced Functional Materials*. ELSEVIER, v. 21, p. 2989–2996, 2011.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S., **The rise of graphene.** *Nature Materials*, v. 6, p. 183 – 191, 2007.

GIANCOLI, D. C., **Physics: Principles with Applications** 4^a ed. London: Prentice Hall, 1995.

GIRIJA, T.C.; SANGARANARAYANAN, M.V.; **Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors.** *Journal of Power Sources*. ELSEVIER, v. 156, p. 705–711, 2006.

GOMEZ, J.; KALU, E.E. **High-performance binder-free Co–Mn composite oxide supercapacitor electrode.** *Journal Power Sources*. ELSEVIER, v. 230, p. 218–224, 2013.

HAND, R. L.; R.F. NELSON, **Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines,** *Journal of American Chemical Society*, v. 96, p. 850–860, 1974.

HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; et al., **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite.** *Nature Nanotechnology*, v. 3, p. 563, 2008.

HUMMERS, W. JR.; OFFEMAN, R. **Preparation of Graphitic Oxide.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, p 1339 – 1339, 1958.

HUANG, M.; WU, Y.; HU, W. **A facile synthesis of reduced graphene oxide-wrapped WO₃ nanowire composite and its enhanced electrochemical catalysis properties.** *Ceramics International*, v. 40, p. 7219–7225, 2014.

HUANG, W.S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. J., **Faraday Transaction I.** *Journal of the Chemical Society*, v. 12, p. 3901 – 4366, 1986.

JAYMAND, M., **Recent progress in chemical modification of polyaniline.** *Program Polymer Science*, v. 8, p. 1287–1306, 2013.

LIU, C.; YU, Z.; NEFF, D.; et al. **Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density.** *Nano Letters*, v. 10, p. 4863–4868, 2010.

MATTOSO, L.H.C. **Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades.** Química Nova, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MACDIARMID, A.G. **Polyaniline and polypyrrole: where we are headed?** Synthetic Metals v. 84, p. 27-34, 1997.

MITCHELL, E.; CANDLER, J.; SOUZA, F. M.; et al., **High performance supercapacitor based on multilayer of polyaniline and graphene oxide.** Synthetic Metals. v. 199, p. 214 – 218, 2014.

MUJAWAR, S.H.; AMBADE, S.B.; BATTUMUT, T.; et al., **Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application.** Electrochimica Acta, v. 56, p. 4462–4466, 2011.

POURNAGHI-AZAR M.H.; HABIBI, B. **Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pre-treated aluminum electrodes: a comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes.** Electrochimica Acta, n. 52, p. 4222 – 4230, 2007.

PRASAD, K.R.; MUNICHANDRAIAH, N. **Fabrication and evaluation of 450 F electrochemical redox supercapacitors using inexpensive and highperformance polyaniline coated, stainless-steel electrodes.** Journal of Power Sources, v. 112, p. 443 – 451, 2002.

WANG, J.-G.; YANG, Y.; HUANG, Z.-H.; et al. **Interfacial synthesis of mesoporous MnO₂/polyaniline hollow spheres and their application in electrochemical capacitors.** Journal of Power Sources, v. 204, p. 236–243, 2012.

WU, Q.; XU, Y.; YAO, Z.; et al. **Supercapacitors based on flexible graphene/ polyaniline nanofiber composite films.** American Chemical Society Nano, n. 4, p. 1963–1970, 2010.

RUOFF, R.; PARK, S., **Chemical methods for the production of graphenes.** Nature Nanotechnology, n. 3, p. 10, 2009.

SALVATIERRA, R. V. et al., **Filmes finos híbridos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono obtidos em interface líquido-líquido: síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) – UFP. Curitiba, p. 4. 2014.

SIMIELLI, E.R., **Aspectos Históricos de Ciência e Tecnologia de Polímeros no Brasil. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 4, p. 6-8, 1998.

SONG, E.; CHOI, J.-W., **Self-calibration of a polyaniline nanowire-based chemiresistive pH sensor.** Microelectronic Engineering, v. 116, p. 26–32, 2014.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D.A.; DOMMETT, G.H.B.; et al., **Graphene-based composite materials.** Nature, v. 442, p. 282 – 286, 2006.

TOMA, H.E. **Ligação química: abordagem clássica ou quântica.** Química Nova na Escola, v. 6, p. 8 – 12, 1997.

TUNG, V. C.; ALLEN, M. J.; YANG, Y.; et al., **High-throughput solution processing of large-scale graphene.** Nature Nanotechnology, v. 4, p. 25 – 34, 2009.

XU, B.; YUE, S.; SIU, Z.; et al., **What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?** Energy Environmental Science, v. 4, p. 2826 – 2830, 2011.

BAI, Y.; RAKHI, R.B.; CHEN, W.; et al., **Effect of pH-induced chemical modification of hydrothermally reduced graphene oxide on supercapacitor performance,** Journal of Power Sources, v. 233, p. 313 – 319, 2013.

YANG, J.E.; JANG, I.; KIM, M.; et al., **Electrochemically polymerized vine-like nanostructured polyaniline on activated carbon nanofibers for supercapacitor.** Electrochimica Acta, v. 111, p. 136 – 143, 2013.

YIN, Z.; ZHU, J.; HE, Q.; et al., **Graphene-based materials for solar cell applications.** Advanced Energy Materials, v. 10, p. 3480 – 3578, 2014.

ZHANG, F.; XIAO, F.; DONG, Z.H.; et al., **Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes.** Electrochimica Acta, v. 114, p. 125–132, 2013.

ZHANG, H.; ZHAO, Q.; ZHOU, S.; et al., **Aqueous dispersed conducting polyaniline nanofibers: promising high specific capacity electrode materials for supercapacitor.** Journal of Power Sources, v. 196, p. 10484 – 10489, 2011.

ZHANG, Q.; LI, Y.; FENG, Y.; et al., **Electropolymerization of graphene oxide/ polyaniline composite for high-performance supercapacitor.** Electrochimica Acta, v. 90, p. 95 – 100, 2013.

ZHOU, S.; ZHANG, H.; ZHAO, Q.; et al., **Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors.** Carbon, v. 52, p. 440 – 450, 2013.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. -A. **Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais.** Química Nova, v. 16, p. 560 – 569, 1993.