

NANOCOMPÓSITOS TERNÁRIOS BASEADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO, POLIANILINA E NANOESTRUTURAS DE OURO APLICADAS EM SUPERCAPACITORES

Fernanda Niemann Pellicer (IC) e Sergio Humberto Domingues (Orientador)

Apoio: PIBIC Mackenzie

RESUMO

Os capacitores eletroquímicos (CE) vêm sendo amplamente estudados com o objetivo de armazenar com a maior eficiência possível a quantidade de energia sobressalente, devido às necessidades da sociedade, além da produção de baixos custos e preocupações ecológicas. As principais características deste tipo de sistema são a alta estabilidade em relação aos processos de carga e descarga e também a velocidade no processo de armazenamento e distribuição de energia. Baseado nisso, este trabalho apresentou como objetivo sintetizar e caracterizar nanocompósitos ternários baseados em óxido de grafeno, polianilina (PAni) e nanopartículas de ouro, e ainda avaliou-se a sua potencialidade como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia. Para isso, o óxido de grafeno (GO) foi sintetizado pelo método de Hummers modificado seguido pela esfoliação do óxido de grafite obtido. Para a síntese das nanopartículas de ouro (AuNPs) utilizou-se o método do citrato, onde o citrato de sódio atua tanto como agente redutor quanto passivante para controlar o tamanho das nanoestruturas. Por fim, utilizou-se a polimerização oxidativa do monômero anilina na presença da dispersão de GO e das AuNPs, para sintetizar o nanocomposito baseado em PAni/GO/AuNPs. Após sintetizado, comprovou-se a obtenção do nanocomposito, por meio de técnicas de caracterização, estes também tiveram sua propriedade capacitiva avaliada por técnicas eletroquímicas. Os resultados obtidos foram de capacitâncias específicas de 360 F.g^{-1} para o nanocomposito, valor mais de duas vezes maior que a PAni que foi utilizada como referência.

Palavras-chave: Capacitores eletroquímicos. Nanopartículas de ouro. Nanocompósitos.

ABSTRACT

Electrochemical capacitors (EC) have been widely studied in order to store as much energy as possible, due to the needs of society, as well as the production of low costs and ecological concerns. The main characteristics of this type of system are the high stability in relation to the processes of charge and discharge, and the speed in the process of storage and distribution of energy. Based on this, this work aimed to synthesize and characterize ternary nanocomposites based on graphene oxide, polyaniline (PAni) and gold nanoparticles, and its potential as electrodes in energy storage devices. For this, graphene oxide (GO) was synthesized by a modified Hummers method followed by exfoliation of the obtained graphite

oxide (Gr-O). For the synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) the citrate method was used, where sodium citrate acts as reducing agent and passivate to control the size of nanostructures. Finally, the oxidative polymerization of the aniline monomer in the presence of the GO dispersion and the AuNPs was used to synthesize the nanocomposite based on PANi/GO/AuNPs. After synthesizing, it was verified the obtainment of the nanocomposite, by characterization techniques, they also had their capacitive property evaluated by electrochemical techniques. The obtained results were of specific capacitances of 360 F.g^{-1} for the nanocomposite, value more than two times greater than PANi, that was used as reference.

Keywords: Electrochemical capacitors. Gold nanoparticles. Nanocomposite.

1. INTRODUÇÃO

A crise energética aliada às questões ambientais torna imprescindíveis os esforços no desenvolvimento de fontes alternativas para o armazenamento e a conversão de energia. Assim, os supercapacitores têm desempenhado um papel de destaque nos grupos de pesquisa em energia, com significativas vantagens, que incluem grande densidade de potência, o ciclo de vida longo e segurança operacional.^[1] Os supercapacitores são a ponte entre os capacitores comuns e baterias apresentando alta potência e também atingindo maiores níveis de energia.

Com propriedades diferentes das estruturas típicas devido a sua dimensão nanométrica, os nanomateriais aumentam a porcentagem de átomos na superfície, isto é, há um aumento da área superficial por volume, onde novas características podem ser verificadas como melhorias em suas propriedades óticas, magnéticas, elétricas, capacitivas, catalíticas entre outras. Por isto, busca-se estudar materiais nanoestruturados separadamente, mas também em conjunto, proporcionando a síntese de nanocompósitos que possam aprimorar suas características, e conseqüentemente aplicações.

Atualmente esses sistemas são aplicados em dispositivos portáteis, biossensores, energias renováveis e até em veículos, sendo menos tóxicos que baterias. Assim, pode-se destacar a descoberta do grafeno,^[2] um material com comportamento capacitivo elevado, principalmente devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Devido as suas propriedades únicas, este material vem sendo aplicado em dispositivos de armazenamento de energia, e quando combinado com polímeros e nanoestruturas metálicas, formam-se nanocompósitos com comportamento capacitivo bastante elevado e condutividade elétrica alta.

O grande desafio hoje em dia é a preparação destes nanocompósitos, devido ao controle da composição e estequiometria das reações envolvidas na síntese desses novos sistemas. Isto resulta em combinações entre os nanomateriais que permitem exclusividade em relação a propriedades que ainda não foram alcançadas por materiais convencionais.

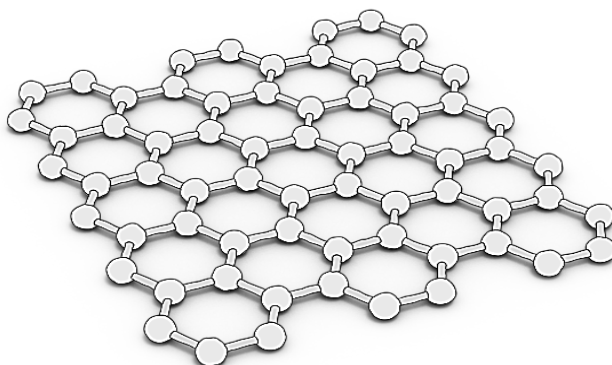
2. REFERENCIAL TEÓRICO

Dentre os inúmeros materiais que são listados como candidatos para atuarem em dispositivos de armazenamento de energia, destacam-se os polímeros condutores e os nanomateriais de carbono, com principal destaque na Polianilina (PAni) e no Grafeno e seus derivados. A inserção de nanoestruturas metálicas, como nanopartículas de ouro, pode aumentar a condutividade elétrica em diferentes eletrodos.

I. Grafeno

Define-se o grafeno como um material bidimensional de espessura atômica formado por átomos de carbono ligados entre si com hibridização sp^2 , como uma face de uma colmeia, apresentando anéis hexagonais perfeitos ligados entre si por ligações sigma com outros três átomos de carbono vizinhos, conforme ilustrado na Figura 01. Através deste tipo de ligação este novo material apresenta valores de dureza nunca antes observados para materiais de carbono. [3,4] Além das ligações sigma, o grafeno ainda possui a ligação π deslocalizada, resultante da hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura, esta ligação está diretamente associada a alta condutividade que este material apresenta. [5]

Figura 01. Representação esquemática de uma folha de grafeno.



A técnica de peeling do grafite, que consiste na esfoliação mecânica do grafite, foi utilizada inicialmente por Geim e Novoselov utilizando uma fita adesiva permitindo o isolamento de fragmentos de grafeno multicamadas, e foi através deste trabalho que foram homenageados com o Premio Nobel de Fisica no ano de 2010, ganhando destaque e possibilitando o estudo e conhecimento das propriedades deste material.

O grande sucesso do grafeno e seus derivados tem estimulado a busca de novos e promissores materiais para serem utilizados como capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica. [6]

Dentre os métodos que se destacam na sua obtenção encontram-se o método de deposição química a vapor (CVD), que consiste na deposição de carbono sobre a superfície de metais e/ou ligas metálicas, [7,8] o método de peeling, e o método de esfoliação do grafite bulk, que é constituído por sucessivas etapas de oxidação, esfoliação e redução de folhas de grafite. [9,10]

Este método consiste na oxidação de estruturas do grafite, utilizando uma mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio ($NaNO_3$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$) gerando o agente oxidante $Mn_2O_7^-$, onde o produto originado nesta fase é denominado óxido

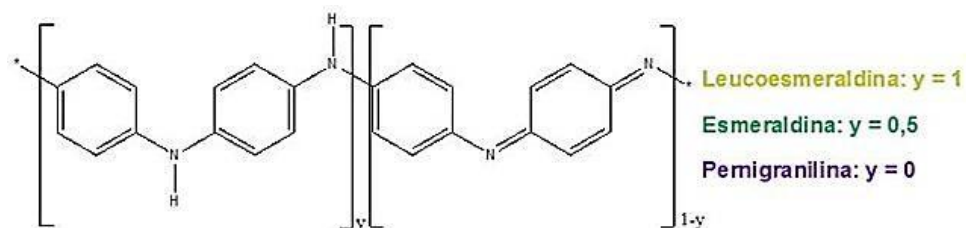
de grafite (Gr-O). Este óxido em seguida é disperso em diferentes solventes, onde o mais comum é a água, produzindo dispersões estáveis de uma estrutura aqui denominada óxido de grafeno (GO). O GO apresenta um comportamento capacitivo bastante elevado, principalmente devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, porém apresenta como desvantagem um comportamento resistivo muito elevado. Com o intuito de melhorar sua condutividade, processos de redução, sejam eles químicos, eletroquímicos ou térmicos podem ser empregados, transformando o óxido de grafeno em óxido de grafeno reduzido (rGO), comumente chamado grafeno.

Entre as aplicações do grafeno, destaca-se o uso em dispositivos de armazenamento de energia, proporcionado por suas propriedades. Trabalhos como o de Zhu e colaboradores ^[11] atingiram uma capacitância de 166 F.g^{-1} e Chen e colaboradores ^[12] que obtiveram um resultado de 348 F.g^{-1} , apresentando um grande potencial para esta aplicação.

II. Polianilina (PAni)

A Polianilina consiste em um polímero conjugado que pode existir em diferentes formas, o que a difere quanto às propriedades químicas e físicas, podendo apresentar propriedades capacitivas. ^[13] A unidade de repetição, ilustrada na Figura 02, é composta por uma porção que contém dois anéis aromáticos benzenóides e uma porção que possui um anel benzenóide e um quinóide, nas quais o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema e é o responsável pela variação de carga nas cadeias por protonação.

Figura 02. Unidades de repetição da PAni na forma de base.



A forma mais condutora da PAni corresponde à forma protonada da base esmeraldina, chamada de sal esmeraldina. De uma forma geral, o processo químico que resulta na transformação de uma forma pouco condutora para uma mais condutora em um polímero condutor recebe o nome de doping, em analogia aos semicondutores.

A dopagem da Polianilina ocorre através da protonação por ácidos de Brønsted-Lowry, como por exemplo HCl e H₂SO₄. ^[14] Esse processo permite a geração de cargas na cadeia do

polímero, que originam distorções eletrônicas e reticulares, conhecidas como pôlarons e bipôlarons.

Este polímero apresenta como principais características uma alta capacitância, estabilidade química, baixo peso, baixo custo, processabilidade relativamente fácil, mobilidade e alta condutividade eletrônica ambientalmente amigável, que permitem diversas aplicações na área de dispositivos eletrocromáticos e eletromecânicos, sensores, baterias recarregáveis e capacitores, ^[15] além de diferentes formas de síntese.

III. Nanopartículas de ouro (AuNPs)

Após a descoberta da síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs) em larga escala, por Turkevich, ^[16] estas ganharam um propósito especialmente no contexto de nanociências e nanotecnologias. São as nanoestruturas metálicas mais estáveis, e apresentam características diferenciadas, como o comportamento das partículas individuais, propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas relacionadas ao tamanho e suas diferentes aplicações, como sensores, diagnósticos, sondas, eletrônicos, entre outras.

As nanopartículas de ouro podem ser sintetizadas através de dois processos dependendo da sua aplicabilidade final:

1. Método “top-down” (físico, mecânico), que consiste em transformar um pedaço de material grande em pedaços menores de tamanho nano, basicamente, “fazer coisas grandes menores”.
2. Método “bottom-up” (químico), que em realizar uma reação química com uma molécula, ou sal simples, que irá sintetizar partícula por partícula, basicamente, “fazer pequenas coisas maiores”.

A síntese química é a mais utilizada devido a possibilidade de controlar o tamanho e estrutura das nanopartículas, além da estabilidade e possível modificação pós-síntese. ^[17] As propriedades ópticas e eletrônicas das nanopartículas de ouro são modificadas alterando o tamanho, a forma, a química da superfície ou o estado de agregação.

A interação das nanopartículas de ouro com a luz é influenciada pelo ambiente, tamanho e dimensões físicas. À medida que o tamanho da partícula aumenta, o comprimento de onda da absorção relacionada à ressonância de plasmon de superfície muda para comprimentos de onda mais longos e mais vermelhos. A luz vermelha é então absorvida, e a luz azul é refletida, resultando em soluções de cor azul pálido ou roxo, como visto na Figura 03.

Figura 03. Cores de nanopartículas de ouro monodispersas em função de vários tamanhos de 20 nm a 200 nm (da direita à esquerda).



Sabe-se que a condutividade elétrica em diferentes eletrodos pode ser melhorada através da formação de uma rede condutora, isto pode ocorrer com a inserção de nanoestruturas metálicas na síntese dos nanocompósitos. Sabe-se ainda que a formação destas redes pode levar ao incremento de 10 a 30% nos valores de capacitância específica. [18]

3. METODOLOGIA

3.1 Obtenção do Óxido de Grafeno (método de Hummers)

O óxido de grafeno foi obtido através do método de Hummers modificado. [19] Em um balão de fundo redondo adicionou-se 1g de grafite e 60 mL de H_2SO_4 , o sistema foi mantido em banho de gelo e agitação por 15 minutos. Após foram adicionados 3,5g de $KMnO_4$. Depois da adição completa, retirou-se o sistema do banho de gelo e manteve-se sob agitação durante 120 minutos. Posteriormente, o sistema foi colocado em banho de gelo novamente e adicionou-se 200 mL de água deionizada lentamente, por fim uma porção de H_2O_2 , mantendo o sistema sob agitação por mais 15 minutos. A suspensão foi deixada em repouso durante uma noite e então filtrada a vácuo. O sólido resultante foi lavado com água, solução de ácido clorídrico 10%, etanol e água destilada. Finalmente o material, denominado Gr-O, foi seco em estufa a 100 °C por uma noite.

3.2 Obtenção do Óxido de Grafeno (GO)

A partir do óxido de grafite obtido no item anterior, realizou-se a dispersão do óxido em água deionizada na proporção de 0,1 mg.mL⁻¹ em banho de ultrassom durante 60 minutos. O óxido de grafeno (GO), melhor visualizada na Figura 04. , foi obtido por esta técnica que permite a esfoliação do grafite na forma de óxido.

Figura 04. Dispersão de óxido de grafeno



3.3 Obtenção das Nanopartículas de Ouro (AuNPs)

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas pelo método de citrato, onde o citrato de sódio atuará tanto como agente redutor quanto passivante para controlar o tamanho das nanoestruturas. Para isso uma porção conhecida de citrato de sódio foi adicionada a uma solução aquosa de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄). Em seguida este sistema foi aquecido até aproximadamente 100 °C e mantida em refluxo por 5 horas. Passado este período a dispersão obtida foi centrifugada e lavada sucessivas vezes com água deionizada e por fim mantidas em solução, como observado na Figura 05.

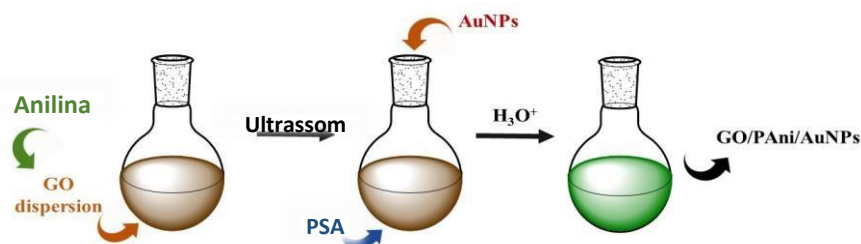
Figura 05. Solução de nanopartículas de ouro



3.4 Síntese dos nanocompositos de Polianilina/óxido de grafeno/nanopartículas de ouro (PAni/GO/AuNPs)

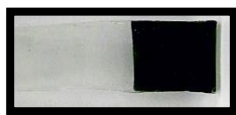
Para a síntese do nanocompósito foi utilizado o método da polimerização oxidativa da anilina em meio aos demais nanomateriais, para isso em um balão de fundo redondo de 50 mL, a 5 mL de uma dispersão de GO foi adicionado uma porção de anilina bidestilada, seguido de banho de ultrassom por 2 minutos. Após, foi adicionado um volume de 2 mL de nanopartículas de ouro, persulfato de amônio (PSA) e 10 mL de HCl 1 mol.L⁻¹. O sistema foi mantido em agitação a 2500 rpm por 22 horas, formando uma dispersão verde escura de PAni/GO/AuNPs, como observado na Figura 06.

Figura 06. Representação esquemática da síntese do nanocompósito



O material obtido foi depositado em substrato condutor de FTO pela técnica de drop dry formando filmes homogêneos, como observado na Figura 07. Para isto foram depositados 45 μL da dispersão obtida em uma área de 1,0 cm^2 .

Figura 07. Filme homogêneo de PAni/GO/AuNPs



Filmes brancos de polianilina foram preparados, sintetizada como o nanocomposito sem adição de GO e AuNPs, para serem utilizados como referência. As amostras foram secas em temperatura ambiente.

3.5 Caracterização dos materiais

Visando analisar a obtenção do nanocomposito, as amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas, como, análises por microscopia de varredura (MEV, Hitachi S- 5500 SEM equipado com STEM Tescan) com espectroscopia por dispersão de energia de raios X; análises de Raman (espectrômetro confocal Witec modelo UHTS 300), utilizando o laser no comprimento de onda de 633 nm (He-Ne); espectroscopia de UV-vis (Thermo Fisher SIENTIFIC modelo G10S UV-ViS); e as técnicas eletroquímicas efetuadas em um Potenciostato/Galvanostato (AUTOLAB modelo PGSTAT302N, software NOVA 1.11). Para todas as medidas, como eletrodo de referencia utilizou-se Ag/AgCl, como contra-eletrodo um eletrodo comercial de platina e as amostras como eletrodo de trabalho. Como eletrólito foi utilizado uma solução de H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} . A voltametria cíclica foi realizada na faixa de potencial de -0,2 V a +1,0 V com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} , e também realizadas em outras velocidades. Para as medidas de carga/descarga utilizou-se a faixa de potencial de 0 V a 0,6 V com densidade de corrente de 0,3 A.g^{-1} . O teste de estabilidade foi realizado com

os mesmos parâmetros da voltametria cíclica realizando 2500 ciclos. Também foram realizados testes de espectroscopia de impedância, onde os resultados foram confirmados através do método de quatro pontas.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção do Óxido de Grafeno

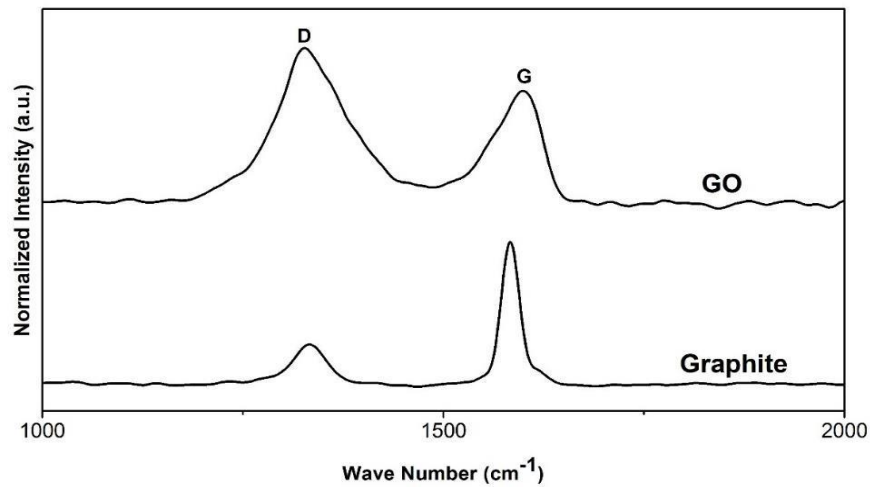
As caracterizações do GO a partir do grafite foram feitas a fim de se verificar a eficiência da síntese do material, mostradas a seguir.

No espectro Raman observa-se as principais características para materiais carbonáceos que são as bandas D e G, geralmente centradas em 1350 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , respectivamente, vistas na Figura 08. A banda D refere-se aos defeitos da estrutura gerados pelas ligações incompletas, ligações de grupos hidroxilas e epóxis. A banda associa-se aos modos de estiramento das ligações C=C, sua intensidade e posição fornecem informações sobre a oxidação da estrutura.

A banda D, no grafite, possui baixa intensidade comparando-se a estrutura do GO, o aumento da intensidade dessa banda ocorre após os processos de oxidação do grafite, onde grupos funcionais são introduzidos na estrutura gráfrica, devido ao método utilizado para obter o material. ^[20]

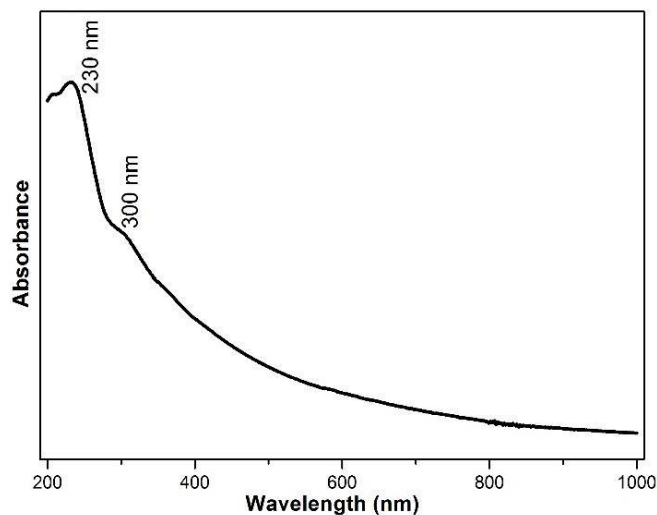
A banda G, no grafite, é intensa e possui uma largura pequena, analisando-se a estrutura do GO observa-se que esta apresenta uma intensidade menor em relação a banda D e há um aumento na largura, apontando que a estrutura é mais heterogênea e possui uma maior desordem, devido aos processos de oxidação. Observa-se também um deslocamento desta para maiores números de onda no espectro do GO, podendo ser atribuídos a diminuição do grau de grafitização. ^[14,19]

Figura 08. Espectro Raman dos materiais envolvidos na síntese do GO, no comprimento de onda de 633 nm.



Na Figura 09 observa-se o espectro obtido pela análise realizada por espectroscopia UV-vis da dispersão do óxido de grafeno, onde nota-se as bandas em aproximadamente 230 nm e 300 nm, relacionadas as transições $\pi-\pi^*$ das ligações C-C presentes nos anéis aromáticos e as transições $n-\pi^*$ das ligações C=O, respectivamente. ^[21,22] Assim pode-se afirmar a obtenção do material sabendo que estas ligações são características dele.

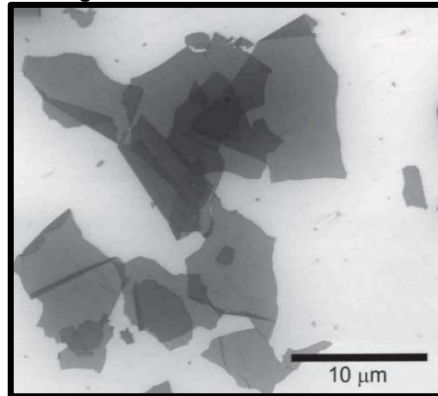
Figura 09. Espectro UV-Vis da dispersão do óxido de grafeno.



A dispersão do material foi preparada e depositada em substrato de silício para ser caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na figura 10, é possível

observar a estrutura carbônica do material que apresenta transparência e folhas largas e definidas, ao contrário do grafite que não apresenta essa característica.

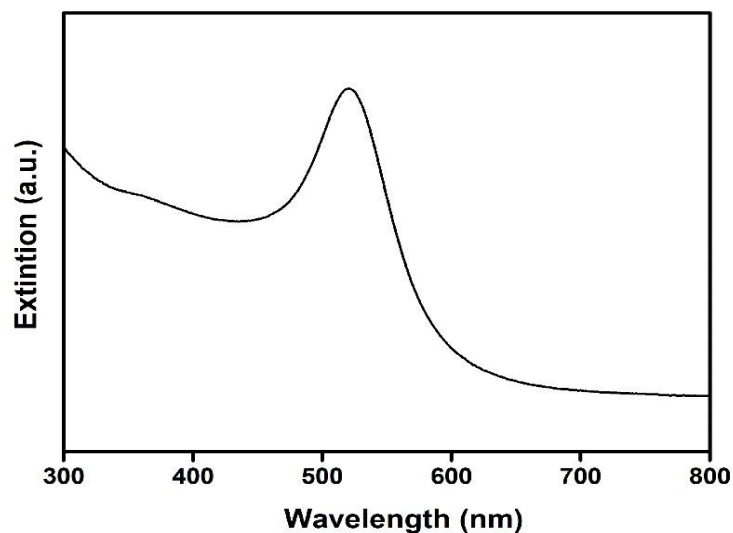
Figura 10. Imagem de MEV do óxido de grafeno.



4.2 Obtenção das Nanopartículas de Ouro (AuNPs)

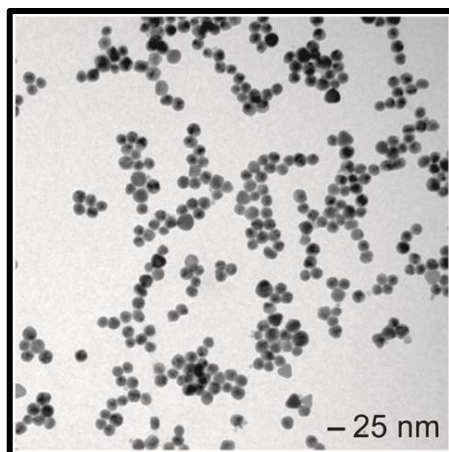
A oscilação coletiva de elétrons na banda de condução das nanopartículas de ouro em ressonância com um comprimento de onda específico da luz incidente resulta em uma banda de absorbância forte na região visível (500 nm-600 nm) e pode ser medida por espectroscopia UV-vis. Este espectro depende do tamanho e da forma da estrutura. Assim, na Figura 11, observa-se o espectro obtido pela análise realizada por espectroscopia UV-vis da dispersão das nanopartículas de ouro, apresentando um comprimento de onda máximo em aproximadamente 525 nm, comprovando o tamanho das nanopartículas de aproximadamente 20 nm e sua estrutura esférica.

Figura 11. Espectro UV-Vis da dispersão das nanopartículas de ouro.



O tamanho e estrutura do nanomaterial pode ser confirmado nas imagens feitas por microscopia eletrônica de transmissão, observado na Figura 12.

Figura 12. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ouro.



4.3 Síntese dos nanocompositos de Polianilina/óxido de grafeno/nanopartículas de ouro (PAni/GO/AuNPs)

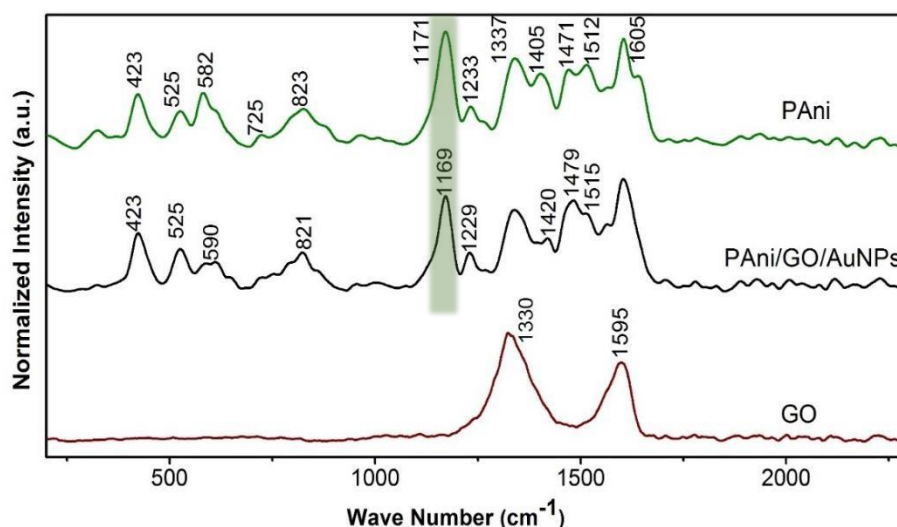
A polianilina apresenta uma variedade de bandas características quando analisada por espectroscopia Raman. Também ocorre o efeito de Raman ressonante no comprimento de onda de 633 nm, permitindo um aumento da intensidade das bandas correspondentes as porcoes oxidadas da PAni.^[23] As bandas em 1171 cm^{-1} e 1337 cm^{-1} associam-se aos estiramentos C-H e C-N, respectivamente, de unidades polarônicas. Uma banda em 1233 cm^{-1} que correspondem ao estiramento C-N em anéis quinóides e benzenóides.^[24] Em 1471 cm^{-1} e 1605 cm^{-1} , são observadas bandas relacionadas as ligações de C=N e C-C, de unidades bipolarônicas. As bandas em 725 cm^{-1} e 823 cm^{-1} , correspondem ao estiramento das ligações de C-H para fora do plano, devido a sensibilidade ao ângulo de torção entre dois anéis da PAni. Uma banda em 582 cm^{-1} referente as estruturas reticuladas do tipo fenazina e oxazina e uma em 525 cm^{-1} referente as deformações das ligações C-C fora do plano. Finalmente, a banda em 423 cm^{-1} representa o aumento dos ângulos de torção dos segmentos C-N-C.^[25]

Na Figura 13, pode-se observar o comparativo entre os espectros obtidos das diferentes estruturas puras, no comprimento de onda de 633 nm. Primeiramente, apresenta-se os espectros das amostras de PAni e GO, que apresentam bandas características já mencionadas anteriormente.

Verificando os nanocompósitos, não é possível identificar claramente as bandas D e G em 1330 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} , respectivamente, pertencentes ao GO, sofrendo deslocamento

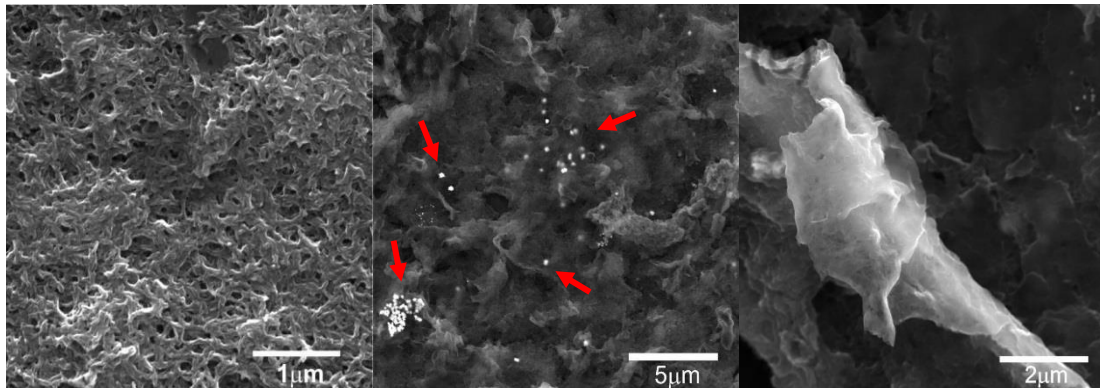
causado pela presença de diversas bandas da polianilina presentes nesta região. [26] Observa-se a presença das bandas correspondentes a polianilina nos nanocompósitos e estas também sofrem poucos deslocamentos confirmando que não houve mudanças relevantes. Apenas uma das principais bandas da PANi, localizada em 1171 cm^{-1} , claramente vista nos nanocompósitos, sofre um deslocamento para menores números de onda em 1169 cm^{-1} e diminuição de intensidade, destacado em verde na Figura 13, referente a uma estrutura polimérica mais regular e a um aumento das porções bipolarônicas na cadeia polimérica.

Figura 13. Espectros Raman dos nanocompósitos de PANi/GO/AuNPs e dos materiais puros (633nm).



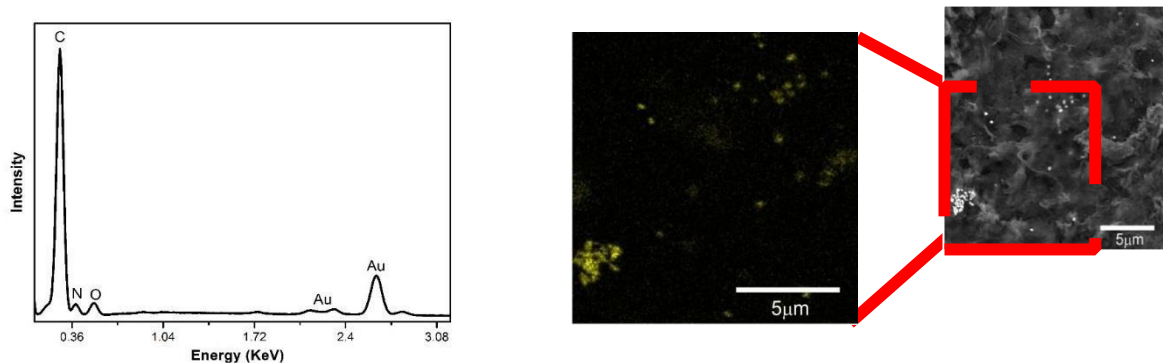
Análises por microscopia eletrônica de varredura foram feitas a fim de se visualizar claramente a morfologia do nanocomposito formado e da polianilina, como observado na Figura 14. A imagem (a) corresponde as nanofibras de polianilina, nota-se que elas são contínuas e longas formando quase uma rede estrutural homogênea, confirmando que o material foi completamente polimerizado. Estas nanofibras na estrutura possibilita o transporte de elétrons. Na imagem (b) é possível observar, em primeiro plano, pontos claros correspondentes as nanopartículas de ouro, elas estão um pouco aglomeradas, mas também dispersas sob a estrutura (indicadas pelas setas vermelhas), em alguns pontos elas se encontram incorporadas a estrutura. Na imagem (c) observa-se folhas finas do óxido de grafeno. Também é possível observar uma certa rugosidade na estrutura do nanocomposito devido a presença da PANi que recobre todo o material.

Figura 14. Imagens de microscopia de varredura da PANi (a) e Nanocompósitos de PANi/AuNPs/GO (b) e (c).



Uma análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) obtida do feixe de elétrons focada no material analisado confirma que os pontos amarelos (indicados pelas setas brancas) são nanopartículas de ouro, confirma a presença de óxido de grafeno basicamente formado por C e O, e também a presença de N referente a polianilina, visto na Figura 15.

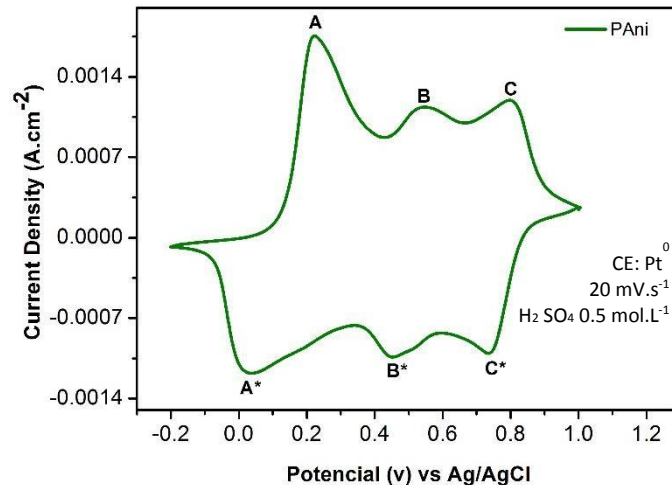
Figura 15. Análise de EDS do nanocomposito.



Foram realizadas análises através de técnicas eletroquímicas a fim de se analisar a capacidade do nanocomposito obtido em atuar como um supercapacitor e também comparar sua eficiência com a da polianilina pura que foi utilizada como branco. Os processos de oxirredução correspondentes ao filme de cada amostra são apresentados através da voltametria cíclica. Estes podem ser observados na Figura 17., onde foi utilizada uma faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V. No perfil do voltamograma da PANi e do nanocomposito, pode-se observar os pares redox característicos do polímero. No voltamograma da PANi, Figura 16., observa-se o primeiro par redox em 0,23/0,02 V (A/A*) correspondente a oxidação da

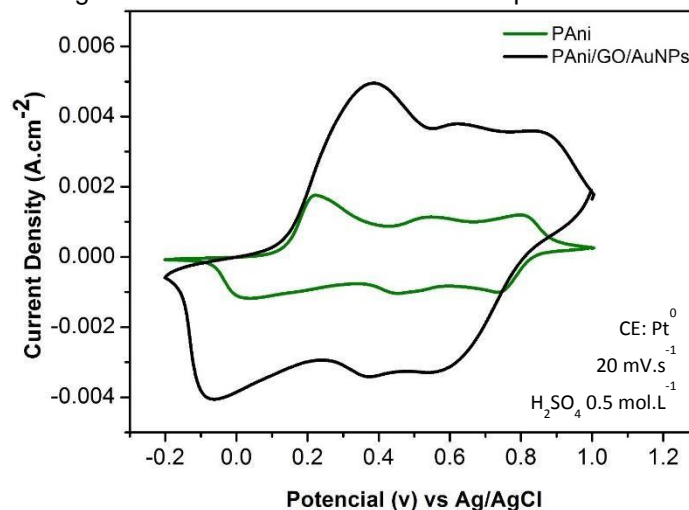
leucoesmeraldina para sal esmeraldina; o par em 0,55/0,45 V (B/B*) referente a oxidação e redução dos produtos de degradação e presença de anéis de fenazina; e por fim, um par em 0,82/0,74 V (C/C*), relacionado a oxidação da esmeraldina para pernigranilina. [27,28]

Figura 16. Voltamograma cíclico dos filmes de polianilina.



Comparando os voltamogramas da PANi com dos nanocompositos, Figura X, observa-se um deslocamento do picas causado pelo presença do oxido de grafeno, indicando uma maior dificuldade nos processos de oxirredução da PANi, já que sua forma esmeraldina é estabilizada pelo GO. [19]. Entretanto, a adição de GO e AuNPs apresentou uma resposta eletroquímica mais eficiente, visto pelo aumento aumento da área no voltamograma do nanocomposito. Isto corresponde também ao aumento da condutividade elétrica e maior capacitância dos nanocompositos, proporcionada pelo pseudocapitância da PANi e condutividade das AuNPs.

Figura 17. Voltamograma cíclico dos filmes de nanocompósitos e de PANi.



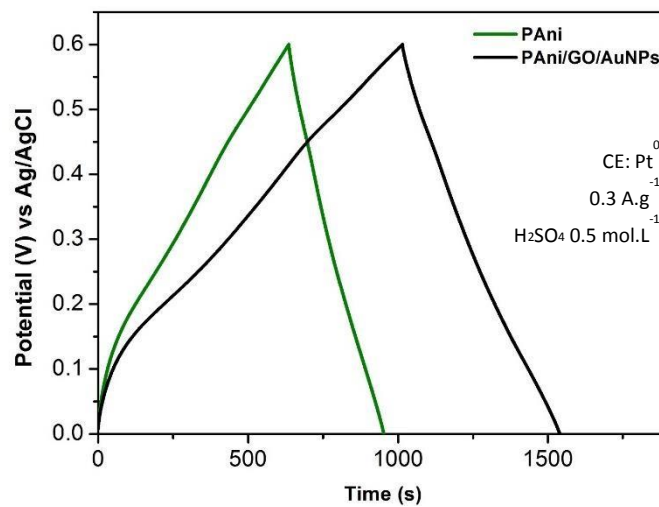
A capacitância dos filmes foi calculada através de dados quantitativos das amostras por medidas de carga e descarga. A capacitância específica foi calculada em função da massa do material depositada, denominada, portanto, capacitância específica gravimétrica, utilizando a seguinte equação:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$$

Onde I é o valor da corrente utilizada (0,3 A/g), Δt a variação de tempo obtido do processo de descarga em segundos, m representa a massa depositada no substrato em gramas e ΔV é a faixa de potencial utilizada durante a análise (0,6 V).

As medidas de carga e descarga estão apresentadas na Figura 18., e uma melhoria significativa na capacidade de armazenamento de carga pode ser observada nos nanocompósitos comparando-se com a PAni pura.

Figura 18. Análise de carga e descarga em função do potencial do nanocompósitos e das amostras de PAni.



Os valores de capacitância específica gravimétrica estão representados na Tabela I., e nota-se que o valor de C_g do nanocomposito PAni/GO/AuNPs é mais de duas vezes maior quando comparado com a PAni.

Tabela I. Valores de Capacitância medidos na análise de carga e descarga utilizando densidade de corrente de 0.3 A.g⁻¹.

Amostra	Capacitância específica (F.g ⁻¹)
PAni	157
PAni/GO/AuNPs	360

Medidas de estabilidade foram realizadas com os mesmos parâmetros da voltaméria cíclica a fim de se verificar a eficiência de armazenamento de energia nas amostras, visto na Figura 19. Verificou-se que mesmo após 2500 ciclos, o nanocomposito é 75% melhor que a PANi pura, confirmado através dos valores de capacitância específica após 2500 ciclos calculado pela área dos voltamogramas, representado na Tabela II.

Figura 19. Representação do voltamograma cíclico do ciclo 1 e voltamograma cíclico após 2500 ciclos, para o nanocomposito e PANi.

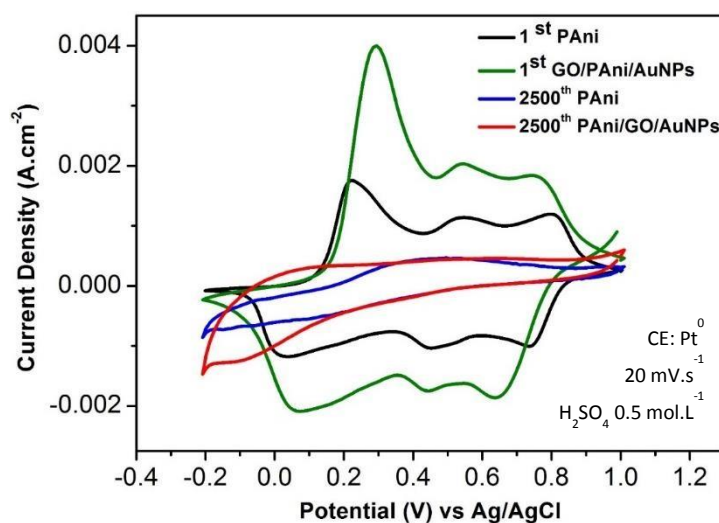
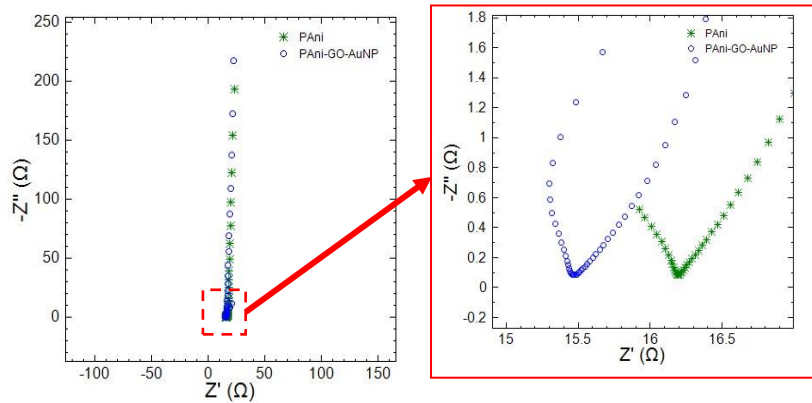


Tabela II. Representação dos valores de capacitância específica após 2500 ciclos, para o nanocomposito e PANi.

Amostra	Capacitância específica Ciclo 1 (F.g ⁻¹)	Capacitância específica após 2500 ciclos (F.g ⁻¹)
PAni	170	77
PAni/GO/AuNPs	324	105

A medida de espectroscopia de impedância eletroquímica realizada, quantiza a resistência do eletrólito junto ao eletrodo de trabalho. Esta está representada na Figura 20, onde pode ser observado que a PANi apresentou um comportamento mais resistivo devido ao maior valor de Z (impedância), portanto, sendo menos condutor que o nanocomposito.

Figura 20. Representação das medidas de impedância eletroquímica.



A medida de quatro pontas foi realizada a fim de se medir as resistências de folha dos materiais, confirmando as medidas de impedância eletroquímica. A Tabela III. apresenta os valores de resistência de folha obtidos para cada amostra e pode-se afirmar que o nanocomposito é quase quatro vezes mais condutivo que a PANi pura.

Tabela III. Valores de resistência de folha para o nanocomposito e PANi.

Amostra	Resistência de folha (KΩ/□)
PAni	4.31 + 0.59
PAni/GO/AuNPs	1.34 + 0.32

Estão sendo realizadas medidas de caracterização de compósitos baseados PANi/GO a fim de serem utilizados como comparativo. Futuramente, os nanocompósitos de PANi/GO/AuNPs serão aplicados em dispositivos flexíveis de armazenamento de energia.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em este projeto apresentou-se a síntese de um novo nanocomposito com nanomateriais baseados em óxido de grafeno, nanopartículas de ouro e polianilina através de uma rota simples e ainda a sua caracterização, para serem empregados como materiais supercapacitivos.

Foi possível obter o óxido de grafeno em grandes quantidades a partir do método de Hummers, assim como a obtenção das nanopartículas de ouro através do método do citrato que possibilitou uma maior eficiência na condutividade do nanocomposito. A polimerização da anilina é de fácil produção, formando uma rede estrutural que facilita a passagem dos elétrons.

Através das diferentes técnicas de caracterização pode-se confirmar a obtenção do novo nanocomposito baseado em PAni/GO/AuNPs e sua estrutura, e ainda analisar os materiais isoladamente visualizando os efeitos quando misturados, como as nanopartículas de ouro que sofreram uma leve aglomeração e também se dispersaram sob a estrutura.

Por fim foi possível avaliar a potencialidade do nanocomposito como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia, através de várias caracterizações eletroquímicas que foram feitas diversas vezes. Assim, observando-se que os nanocompósitos apresentaram propriedades capacitivas e condutivas significantes, sendo maiores que a PAni pura, que foi utilizada como branco.

6. REFERÊNCIAS

- [1] LU, X., DOU, H., YANG, S., HAO, L., ZHANG, L., SHEN, L., ZHANG, F., ZHANG, X., Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film. *Electrochimica Acta*, v. 56, p.9224-9232, 2011.
- [2] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, p.666-669, 2004.
- [3] LEE, C., WEI, X., KY SAR, J. W., HONE, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, v. 321, p.385-388, 2008.
- [4] WANG, H., FENG, H., LI, J., Graphene and Graphene-like Layered Transition Metal Dichalcogenides in Energy Conversion and Storage. *Small*, v. 10, p.2165-2181, 2014.
- [5] HLA, S. W., Graphene: Conductivity measurements pick up. *Nat Nano*, v. 7, p.693-694, 2012.
- [6] LI, X., WEI, B., Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy*, v. 2, p.159173, 2013.
- [7] BATZILL, M., The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surface Science Reports*, v. 67, p.83-115, 2012.
- [8] REINA, A., THIELE, S., JIA, X., BHAVIRIPUDI, S., DRESSELHAUS, M., SCHAEFER, J., KONG, J., Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces. *Nano Research*, v. 2, p.509-516, 2009.
- [9] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHAAS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, p.1558-1565, 2007.
- [10] DOMINGUES, S. H., KHOLMANOV, I. N., KIM, T., KIM, J., TAN, C., CHOU, H., ALIEVA, Z. A., PINER, R., ZARBIN, A. J. G., RUOFF, R. S., Reduction of graphene oxide films on Al foil for hybrid transparent conductive film applications. *Carbon*, v. 63, p.454-459, 2013.
- [11] EIGLER, S., DOTZER, C., HOF, F., BAUER, W., HIRSCH, A., Sulfur Species in Graphene Oxide. *Chemistry – A European Journal*, v. 19, p.9490-9496, 2013.

- [12] CHEN, Y., ZHANG, X., ZHANG, D., YU, P., MA, Y., High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, v. 49, p.573-580, 2011.
- [13] STEJSKAL, J., GILBERT, R. G., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p.857-867, 2002.
- [14] EIGLER, S., DOTZER, C., HIRSCH, A., ENZELBERGER, M., MÜLLER, P., Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide. *Chemistry of Materials*, v. 24, p.1276-1282, 2012.
- [15] GOSPODINOVA, N., TERLEMEZYAN, L., Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymer Science*, v. 23, p.1443-1484, 1998.
- [16] J. TURKEVICH, G. GARTON AND P.C. STEVENSON, *J. Colloid Sci., Supplement 1*, 1954, 26–35
- [17] ANGSHUMAN, P., SUNIL, S., SUREKHA, D. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 51.
- [18] MEENAKSHI CHOUDHARY, SAMARJEET SIWAL, DEBKUMAR NANDI, KAUSHIK MALLICK, Charge storage ability of the gold nanoparticles: Towards the performance of a supercapacitor, *Applied Surface Science*, Available online 29 January 2017.
- [19] EIGLER, S., HU, Y., ISHII, Y., HIRSCH, A., Controlled functionalization of graphene oxide with sodium azide. *Nanoscale*, v. 5, p.12136-12139, 2013.
- [20] FERRARI, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, v. 143, p.4757, 2007.
- [21] PAREDES, J. I., ILLAR-RODIL, S., MARTINEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, v. 24, p.10560-10564, 2008.
- [22] CUONG, T. V., PHAM, V. H., TRAN, Q. T., HAHN, S. H., CHUNG, J. S., SHIN, E. W., KIM, E. J., Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide. **Materials Letters**, v. 64, p.399-401, 2010.
- [23] TAGOWSKA, M., PAŁYS, B., JACKOWSKA, K., Polyaniline nanotubules—anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy. *Synthetic Metals*, v. 142, p.223-229, 2004.
- [24] BÉGUIN, F., PRESSER, V., BALDUCCI, A., FRACKOWIAK, E., Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials*, v. 26, p.2219-2251, 2014
- [25] HO, M. Y., KHIEW, P. S., ISA, D., TAN, T. K., CHIU, W. S., CHIA, C. H., A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano*, v. 09, p.1430002, 2014
- [26] GRAF, D., MOLITOR, F., ENSSLIN, K., STAMPFER, C., JUNGEN, A., HIEROLD, C., WIRTZ, L., Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. *Nano Letters*, v. 7, p.238-242, 2007.
- [27] ORTH, E. S., FERREIRA, J. G. L., FONSACA, J. E. S., BLASKIEVICZ, S. F., DOMINGUES, S. H., DASGUPTA, A., TERRONES, M., ZARBIN, A. J. G., pKa

determination of graphene-like materials: Validating chemical functionalization. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 467, p.239-244, 2016.

- [28] WANG, J., ALVES, T. V., TRINDADE, F. J., DE AQUINO, C. B., PIERETTI, J. C., DOMINGUES, S. H., ANDO, R. A., ORNELLAS, F. R., CAMARGO, P. H. C., Theoretical Design and Experimental Realization of Quasi Single Electron Enhancement in Plasmonic Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, p.14427- 14431, 2015.

Contatos: fernanda.niepal@gmail.com e shdomingues@mackenzie.br