

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Controle do processo de envelhecimento de polianilina  
Bolsista: Natália da Silva Gonçalves Lopes Marinho  
Orientador (a): Emerson Sarmento Gonçalves  
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

### Resumo

A polianilina é um polímero condutor muito utilizado em armazenamento de energia, devido a seu baixo custo de matéria prima e a simplicidade de sua síntese utilizando métodos químicos e eletroquímicos. Portanto esse trabalho tem por objetivo avaliar as alterações estruturais e morfológicas de eletrodos usados em ensaios eletroquímicos. Para tal finalidade utilizaram-se amostras já preparadas de polianilina depositadas em feltro de carbono tratado às temperaturas de 1100°C, 1700°C e 2000°C. Foram feitas caracterizações por voltametria cíclica, Difração de raio-X e Microscopia eletrônica de varredura. A voltametria cíclica foi realizada utilizando dois eletrodos, e a microfibra de vidro atuando como um separador iônico, em uma célula do tipo Swagelok® em um potenciómetro/galvanostato, e como eletrólito utilizou-se ácido sulfúrico 2M. A amostra mais capacitiva foi a PANI/CFF – 1100°C, e a mais aparentemente condutora CFF – 2000°C.

### 1. Introdução

São cada vez mais frequentes as pesquisas utilizando polímeros condutores, devido à relevante combinação de condutividade elétrica e as propriedades mecânicas dos polímeros isolantes convencionais ou substratos condutores diversos [1,2].

A PANI sintetizada em escala nanométrica aponta propriedades condutoras interessantes, relacionadas à utilização de carbono poroso [3]. Todavia a baixa estabilidade durante a ciclagem é um ponto negativo encontrado na aplicação da PANI em eletrodos. Esse fato se dá devido às alterações no volume desses filmes, com o processo de dopagem e desdopagem, que implica da redução no volume do filme polimérico, alterando a morfologia e comprometendo suas características condutoras [4].

Os supercapacitores constituem-se de dois eletrodos juntamente com um isolante elétrico separando-os, e um eletrólito iônico. A função dos supercapacitores é armazenar energia elétrica, já que possuem características favoráveis para esse fim, como: fornecer e recarregar energia com maior agilidade e elevada ciclabilidade, e alta densidade de potência [5]. O eletrodo é um dos integrantes principais que influenciam grandemente no processo de armazenamento de energia no supercapacitor. Há uma grande variedade de materiais sendo estudados com o propósito de aumentar a densidade de energia do dispositivo, porém dentre esses, os materiais carbonosos vêm ganhando um maior destaque. Ao desenvolver eletrodos com alta capacidade específica e baixa resistência, é possível aumentar a densidade de energia e de potência [6]. A utilização de materiais carbonosos, mostra boa resistência à corrosão e estrutura de poros controlada [7]. Os materiais *pseudo*-capacitivos mais estudados para aplicação como eletrodos são os polímeros condutores [8]. Nesses dispositivos, a carga armazenada é oriunda de processos redox, mostrando uma similaridade com o comportamento das baterias [9].

Sabe-se que a condutividade elétrica e a capacidade da PANI caem ao decorrer do tempo, especialmente sob uso em células eletroquímicas. Temperatura e potencial elétrico estão entre os fatores que afetam as propriedades elétricas da PANI [10,11]. Esses fenômenos acontecem devido às acomodações estruturais nos grupos químicos que a compõem, também na distribuição de cargas estáticas, no tamanho e rigidez da cadeia polimérica e a ação do campo eletromagnético. Alguns mecanismos como vaporização, desprotonação, mudanças estruturais (oxidação, reticulação, mudança de morfologia e o tamanho de grão cristalino) foram propostos para contribuir na degradação de condutividade na PANI. [12,13]

Portanto, esse trabalho tem por objetivo avaliar as alterações estruturais e morfológicas de eletrodos usados em ensaios eletroquímicos. Para tal finalidade, utilizaram-se amostras já preparadas de polianilina depositadas em filtro de carbono tratado às temperaturas de 1100°C, 1700°C e 2000°C.

## 2. Materiais e Métodos

As amostras utilizadas nessa pesquisa já haviam sido previamente confeccionadas por outro discente, em seu trabalho de Mestrado. Fizeram-se primeiramente caracterizações de voltametria cíclica nos filtros de fibra de carbono (CFF) tratados às temperaturas de 1100 °C, 1700°C e 2000°C. Posteriormente, fizeram-se as caracterizações de voltametria cíclica,

Difração de raio-X e Microscopia eletrônica de varredura nas amostras dos feltros de fibra de carbono tratados nas mesmas temperaturas com PANI depositada eletroquimicamente (PANI/CFF).

A voltametria cíclica foi realizada utilizando dois eletrodos de PANI/CFF. Para tal objetivo, utilizou-se uma célula de dois eletrodos do tipo Swagelok® em um potenciómetro/galvanostato. Na Figura 1, é possível observar a célula utilizada para as medidas eletroquímicas, em que são mostrados o eletrodo de PANI/CFF, e a microfibra de vidro atuando como um separador iônico.



Figura 1 - Célula Swagelok® utilizada para medidas eletroquímicas.

A célula é conectada ao equipamento, como mostrado na Figura 2: do lado direito conecta-se o eletrodo de trabalho e do lado esquerdo conecta-se o contra eletrodo em curto circuito com o eletrodo de referência (Figura 2). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) utilizando-se como eletrólito uma solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2M, em um intervalo de potencial de  $-0,2\text{V}$  a  $0,8\text{V}$  em diferentes velocidades de varredura ( $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). As amostras foram cortadas utilizando uma ferramenta circular de corte, a fim de se obter um padrão volumétrico. Cada amostra tinha aproximadamente 7,0 mm de diâmetro. As três amostras de CFF puro permaneceram submersas no eletrólito por cerca de 40 minutos, cada. Já nas três amostras de PANI/CFF, utilizou-se uma pipeta com ponteira para auxiliar o eletrólito a infiltrar na amostra, uma vez que o grau de hidrofilia da CFF é bastante variável, facilitando mais ou menos o acesso total do eletrólito aos poros internos da amostra. Os coletores de corrente são duas barras maciças de Tântalo.



Figura 2 – célula do tipo Swagelok® utilizada nas medidas eletroquímicas, conectada ao potenciostato.

Para a caracterização das amostras PANI/CFF 1100°C, PANI/CFF 1700°C e PANI/CFF 2000°C, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo LEO 435VP da marca Zeiss. Para realizar as análises utilizou-se o modo de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) e aumentos de 50X, 1000X e 5000X.

E Por fim as três amostras de PANI/CFF, foram analisadas pela técnica de Difração de Raio-X, de Marca PAnalytical e modelo XPertPro, utilizando tubo de cobre, cujo comprimento de onda do raio incidente é 0,1541 nm, e filtros de níquel, com varredura de 5° 2 90°

### 3. Resultados

As curvas de voltametria cíclica foram realizadas na faixa de potencial de -0,2 a 0,8 V, em diferentes velocidades de varredura ( $10 \text{ mV s}^{-1}$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). A Figura 3 apresenta os voltamogramas obtidos à velocidade de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . As demais velocidades apresentaram resultados semelhantes. São apresentadas as análises por voltametria cíclica de CFF 1100°C, CFF 1700°C e CFF 2000°C, no eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2M). Como o carbono puro não apresenta nesse intervalo tendência capacitiva, perfil é aproximadamente reta e com ausência de picos. Um esboço de pseudocapacitância é apresentado na CFF – 1700°C. Pode-se notar ainda que a CFF – 2000°C é a que possui maior condutividade elétrica. Isso provavelmente acontece mais pela maior organização estrutural dos planos grafênicos na microestrutura.

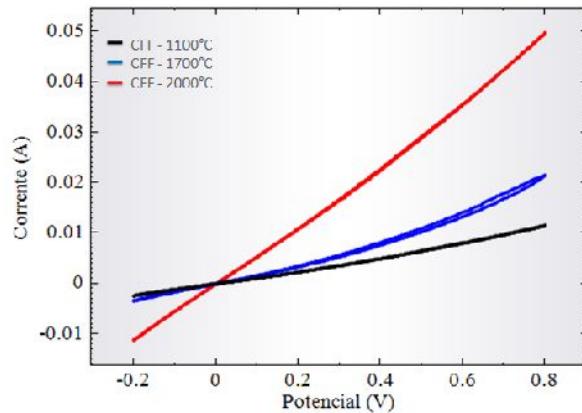


Figura 3 – Voltamogramas cíclicos obtido para CFF.

A Figura 4 apresenta as análises voltamétricas do compósito PANI/CFF, usando a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  para as três amostras. Pode-se observar que a amostra PANI/CFF –  $1100^{\circ}\text{C}$  é mais capacitiva que as demais. Todavia, era esperado um perfil de gráfico parecido com um retângulo, indicando uma tendência capacitativa, como retrata a literatura. Porém como no gráfico anterior, neste caso, novamente não foi possível identificar a presença de nenhum pico de corrente faradaica, que indicaria possíveis reações de oxiredução. Apenas corrente não-faradaica foi encontrada, para a supracitada amostra. Uma possível justificativa para isso é que, ao utilizar uma célula com dois eletrodos, em que se tem a contribuição da dupla camada dos dois eletrodos, podendo ocultar alguma possível contribuição de correntes faradaicas [14].

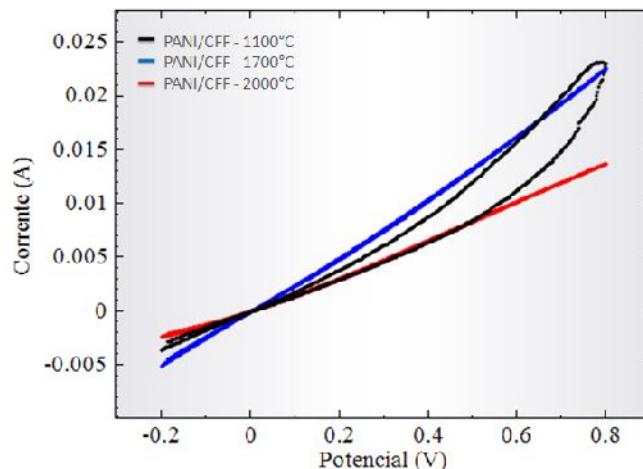


Figura 4 – Voltamogramas cíclicos obtido para PANI/CFF.

Nas amostras de PANI/CFF calculou-se a capacidade da dupla camada, utilizando a Equação 1.

$$C = \frac{ic \cdot D \cdot \rho}{4 \cdot m \cdot v} \quad (1)$$

Onde:  $ic$  = corrente capacitativa

$D$  = diâmetro

= massa específica dos filamentos de fibra de carbono

$m$  = massa

$v$  = velocidade de varredura

Para se obter a corrente capacitativa, utilizou-se o gráfico de voltametria cíclica, e fez-se o tratamento de dados no software origin 9.0. O diâmetro dos filamentos dos filtros de carbono foi determinado através do uso do programa imageJ para as imagens de MEV com aumento de 5000X. Utilizou-se a mesma velocidade de varredura ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) para as três amostras. Todas essas informações estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados obtidos para encontrar a capacidade da dupla camada.

| Amostras          | $ic$ (mA) | $D$ ( $\mu\text{m}$ ) | $\rho$ ( $\text{kg m}^{-3}$ ) | $m$ (mg) | $C$ ( $\mu\text{F g}^{-1}$ ) |
|-------------------|-----------|-----------------------|-------------------------------|----------|------------------------------|
| PANI/CFF – 1100°C | 5,23      | 11,7                  | 1,6                           | 280      | 8,74                         |
| PANI/CFF – 1700°C | 0,224     | 12,1                  | 1,65                          | 232      | 0,481                        |
| PANI/CFF – 2000°C | 0,177     | 11,5                  | 1,75                          | 115      | 0,774                        |

A amostra que demonstrou maior capacidade foi a PANI/CFF – 1100°C, analisada em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M, em um corrente capacitativa de 5,23 mA, com  $8,74 \mu\text{F g}^{-1}$ .

A fim de caracterizar a superfície da amostra, foram realizadas micrografias com 50X, 1000X e 5000X de aumento (Figura 6). As imagens A, B e C referem-se à PANI/CFF – 1100°C; D, E e F referem-se à PANI/CFF – 1700°C, e G, H e I referem-se à PANI/CFF – 2000°C.

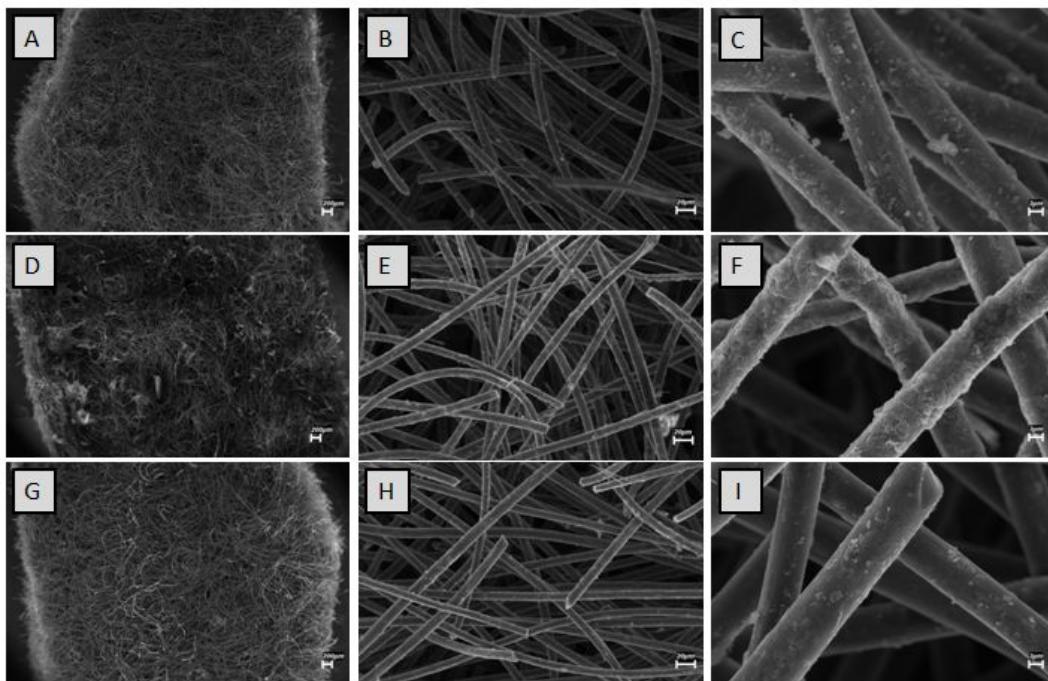
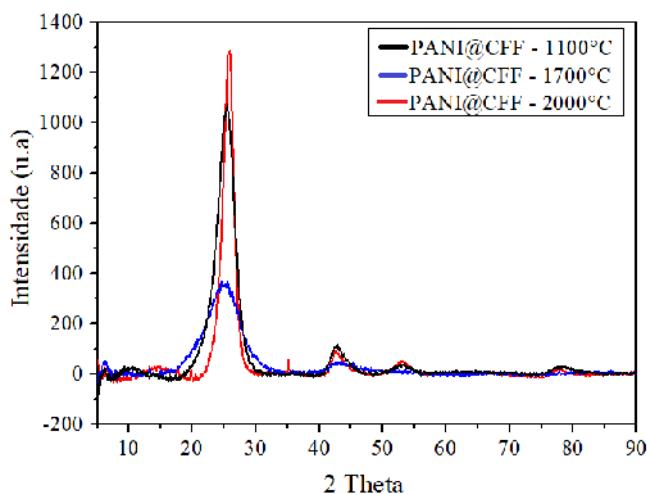


Figura 6 – Micrografias das amostras a) PANI/CFF 1100°C (5 x); b) PANI/CFF 1100°C (1000 x); c) PANI/CFF 1100°C (5000 x); d) PANI/CFF 1700°C (5 x); e) PANI/CFF 1700°C (1000 x); f) PANI/CFF 1700°C (5000 x); g) PANI/CFF 2000°C (5 x); h) PANI/CFF 2000°C (1000 x); i) PANI/CFF 2000°C (5000 x);

Na amostra PANI/CFF – 1700°C observa-se uma maior quantidade de PANI do que nas demais amostras. Já a amostra PANI/CFF – 2000°C apresentou pouca PANI depositada, provavelmente devido a certo grau de hidrofobia da CFF – 2000°C para o processo de síntese. Através dos filamentos das imagens com 5000X de aumento, foi possível calcular o diâmetro das três amostras, em que foram medidos os diâmetros de cinco filamentos diferentes em cada amostra. Foi calculado o diâmetro médio entre eles, obtendo um diâmetro médio de 11,5  $\mu\text{m}$ . Nas imagens apresentadas com aumento de 5000X é possível notar que a fibra possui uma estrutura maciça e sem defeitos aparentes.

A Figura 7 apresenta os difratogramas sobrepostos das três amostras de PANI/CFF, é possível identificar uma estrutura, com três picos em 25°, 43° e 78°. Esses picos se referem a estrutura do carbono. Assim, após a deposição de PANI através da eletrossíntese e sua utilização em eletrodos, os picos característicos do carbono foram predominantes. Infelizmente, as camadas de PANI que permaneceram no processo são muito finas, e a DRX

não é suficiente para detectá-las e caracterizá-las. Seriam esperados picos definidos e estreitos no espectro da PANI/CFF – 2000°C. Relacionado à PANI, a Literatura [15,16] aponta picos localizados em 15°; 21°, 25° e 26,9°, quando a mesma apresenta uma estrutura ortorrômbica. É possível notar, entre 5 e 20°, que a PANI formada sobre os diversos apresentam estrutura amorfa, provavelmente devido ao ataque por potencial ou envelhecimento do material. Já nas outras duas amostras percebe-se um sutil halo de difração entre 10 e 15° que é característico da PANI no estado amorfo de acordo com literatura [17]. Esses dados indicam duas possibilidades extremamente problemáticas: A perda de polianilina no processo de utilização em célula eletroquímica; a pouquíssima polianilina restante perde cristalinidade característica da síntese eletroquímica.



Com a técnica de DRX foi possível analisar qualitativamente à cristalinidade dos materiais, através da análise dos perfis dos espectros, pode-se correlacionar as bandas características da CFF.

#### 4. Próximas Etapas

Concluída a primeira etapa deste trabalho, serão realizadas novas análises como: Espectroscopia Raman, testes de carga e descarga, a fim de analisar o desempenho de dispositivos de armazenamento de energia.

Serão feitas análises mais específicas a fim de obter melhores resultados.

## 5. Conclusões

O compósito binário PANI/CFF, cedido para o acontecimento desse trabalho foi caracterizado com sucesso. Pode-se concluir que a ausência de picos indica um comportamento resistivo para CFF. A amostra PANI/CFF – 1000°C apresentou tendência pseudocapacitiva. A CFF – 2000° apresentou maior resistência, provavelmente pela dificuldade em formar dupla camada eletroquímica. Conclui-se ainda que a amostra PANI/CFF – 1700°C foi a que permaneceu com maior quantidade de PANI após o processo de voltametria cíclica.

## Referências

- [1] ANAND, J; Palaniappan, S; Sathyaranayana, D.N. - Prog.Polym. Sci 23, 993 (1998).
- [2] FAEZ, R., Reis, C., Freitas, P., Kosima, O.,Ruggerl, G., Paoll, M., “Polímeros condutores” Química Nova, N° 11, 2000.
- [3] HORNG, Y. Y.; LU, Y. C.; HSU, Y. K.; CHEN, C. C.; CHEN, L. C.; CHEN, K. H. Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires/carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance, **Journal of Power Sources**, v.195, p. 4418–4422, 2010.
- [4] LOTA, K.; KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 295, 2004.
- [5] Béguin, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
- [6] Pandolfo, A. G., HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**. V. 157, p. 11-27, Jun. 2006.
- [7] INAGAKI, M.; KONNO, H.; TANAIKE, O. Carbon materials for electrochemical capacitors, **Journal of Power Sources**, v. 195, p.7880–7903, 2010.

- [8] WANG, Q.; LI, J.; GAO, F.; LI, W.; WU, K.; WANG, X. Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors, **New Carbon Materials**, v.23, n.3, p. 275–280, 2008.
- [9] PANDOLFO, A.G.; HOLLENKAMP, A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 11–27, 2006.
- nanotube ternary composite film, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 9224– 9232, 2011.
- [10] RANNOU, P.; Nechtschein, M. *Synth. Met.* 1997, 84, 755.
- [11] SEDENKOVATRCHOVA, I. M.; Stejskal, J. *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 2147.
- [12] LU, X.; Ng, H. Y.; Xu, J.; He, C. *Synth. Met.* 2002, 128, 167.
- [13] BHADRA, S.; Khastgir, D. *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 1094.
- [14] RODRIGUES, A. C. **Caracterização de Fibras de Carbono Ativado – Aplicação em Supercapacitores Utilizando Deposição de Prata e Ferro.** 2018. Tese (Mestrado em Ciências e tecnologias espaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São José dos Campos São Paulo 2018.
- [15] GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. Alteração na estrutura da polianilina dopada (PAni-HCl) devido ao processo de desdopagem. **Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu, Outubro 2009. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1180.pdf>>. Acesso em: 19 Junho 2018.
- [16] GONÇALVES, J. M. R. P. **Síntese de Polianilina em escala Piloto para o Processamento de Absorvedores de Micro-Ondas com Matriz de Silicone.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São José dos Campos, São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.bd.bibl.ita.br/tesesdigitais/61187.pdf>>. Acesso em: 19 Junho 2018.
- [17] 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.