

**ESTUDO DO CRESCIMENTO *IN SITU* DA POLIANILINA EM DIFERENTES
CONDIÇÕES E A RESPOSTA DE FOTOCORRENTE**A. A. Correa^{1,2,*}, M. A. de Araújo³, L. H. Mascaro³, L. H. C. Mattoso², J. M. Marconcini²¹ Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, km 235, CEP: 13565-905,² Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, CEP: 13560-970, São Carlos, São Paulo³ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, km 235, CEP: 13565-905, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: alealvescorrea@gmail.com

Resumo: Este trabalho apresenta o estudo da fotoeletroatividade da polianilina (PANI) preparada em síntese *in situ* modificando algumas condições de preparação do material. O substrato utilizado foi o óxido de estanho (IV) dopado com flúor sobre vidro (FTO). Foram estudados os filmes de polianilina e polianilina depositada sobre 10 uL de nanotubo de carbono (NTC). Para os filmes de PANI sobre NTC foi avaliado o efeito da temperatura de síntese. Foi realizado ainda um estudo da quantidade de NTC depositado antes do polímero. A presença de NTC e a diminuição da temperatura de síntese melhora a resposta de fotocorrente da polianilina.

Palavras-chave: polianilina, nanotubo de carbono, fotocorrente, temperatura.

STUDY OF IN SITU GROWTH OF POLYANILINE AT DIFFERENT CONDITIONS AND THE FOTOCURRENT RESPONSE

Abstract: This paper presents the photocurrent response of polyaniline (PANI) prepared in situ synthesis modifying some material preparation conditions. The substrate used was fluorine doped tin oxide (IV) on glass (FTO). Polyaniline films and polyaniline films deposited on 10 μ L of carbon nanotube (CNTs) were studied. For the PANI films on CNTs, the effect of synthesis temperature was evaluated. A study of the amount of NTC deposited before the polymer was also performed. The presence of CNTs and decreased synthesis temperature improves the polyaniline photocurrent response.

Keywords: polyaniline, carbon nanotube, photocurrent, temperature.

1. Introdução

Polímeros condutores e seus compósitos têm sido amplamente utilizados em vários campos incluindo eletrônicos, mecânicos, óticos e outros (SHIRAKAWA et al., 1977; SNOOK et al., 2010; WANG et al., 2018). Entre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) tem sido de grande interesse devido à sua facilidade de polimerização e relativamente alta condutividade elétrica (CIRIC-MARJANOVI, 2013). Com a grande gama de fatores vantajosos, a polianilina é utilizada como material ativo em sensores químicos, diodos emissores de luz, capacitores etc. (DUTTA et al., 2005; KANETO et al., 1995; KIM et al., 2007; LI et al., 2008).

As estruturas moleculares dos polímeros condutores apresentam uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Somente esta conjugação, entretanto, não é suficiente para gerar uma condutividade considerável, sendo necessária uma variação parcial de carga, ou seja, uma oxidação ou redução parcial do polímero para que valores consideráveis sejam alcançados (EPSTEIN; MACDIARMID, 1995; MACDIARMID; EPSTEIN, 1995; GENIES et al., 1990; STEJSKAL et al., 2002; SKOTHEIM et al., 1986; HEEGER et al., 1988).

Nos polímeros condutores, a diferença de energia entre as bandas de valência (BV) e de

condução (BC) é chamada de *band gap*, assim, com o processo de dopagem, são gerados estados de energia intermediários entre a BV e a BC, fazendo com que haja uma reação redox, com formação de cargas, que devem ser eletricamente contrabalançadas por íons do dopante (EPSTEIN; MACDIARMID, 1995; MACDIARMID; EPSTEIN, 1995).

Nanotubos de carbono (CNTs) são muito versáteis e podem ser aplicados em diferentes dispositivos eletroquímicos. Os nanotubos podem ser compostos por um único cilindro (nanotubos de parede única), como por vários cilindros concêntricos (nanotubos de paredes múltiplas). Essa diferente forma de organização, juntamente com outros fatores como o raio do tubo, dita grande parte das propriedades dessa classe de material. São materiais nanoestruturados, com propriedades únicas como alta resistência à tração, alta condutividade térmica e bons condutores (UMMETHALA et al., 2016).

Na literatura são reportados poucos estudos de fotoeletroatividade da polianilina (CHOI et al., 2018) e assim, é bastante interessante o estudo fotoeletroquímico dos filmes de PANI para aplicação em células fotoeletroquímicas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes

A anilina utilizada foi da marca Sigma-Aldrich e foi destilada previamente. O ácido clorídrico (HCl) utilizado foi da marca Synth e o persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, da marca Neon. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) (pureza de 95%, comprimento de 5–15 μm , diâmetro de 20–40 nm) foram adquiridos da Shenzhen Nanotech Port Co., Ltd – China (<http://www.nanotubes.com.cn/>). Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultra pura do sistema Millipore Milli-Q ($>18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

2.2. Equipamentos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT30 (Eco Chemie, Utrecht, Netherlands), controlado pelo software Nova 1.11.

Uma célula para três eletrodos com janela de quartzo foi utilizada para as medidas de fotocorrente. Como eletrodo de trabalho foi utilizado o óxido de estanho (IV) dopado com flúor sobre vidro (FTO) modificado com polímero. Como eletrodo auxiliar foi utilizado platina e como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl, saturado). A solução utilizada para as medidas de fotocorrente foi sulfato de sódio (Na_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 2,0.

Medidas de cronoamperometria foram usadas na caracterização do material, aplicando um potencial de 0,5 V por um tempo de 180 segundos, sendo que inicialmente o sistema foi mantido 60 segundos no escuro e depois foi intercalando 20 segundos no claro e 20 segundos no escuro até atingir 180 segundos. A fonte de luz foi uma lâmpada de UV com irradiância de 100 mW cm^{-2} e comprimento de onda de 365 nm (ThorsLabs).

A caracterização morfológica dos filmes foi feita usando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-SEM), (Zeiss modelo Supra 35).

2.3. Síntese do material

A polianilina foi sintetizada usando $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico (HCl), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina. A razão molar monômero/oxidante foi de 1:1. A polianilina foi polimerizada “*in situ*” sobre um substrato de vidro condutor (óxido de estanho IV dopado com flúor, FTO). O persulfato de amônio foi o oxidante da reação e este foi adicionado lentamente no meio reacional (gota a gota), sendo que a reação foi mantida sob agitação, em temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora. Ao término da reação o eletrodo foi lavado com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e depois com água.

Para a polianilina depositada sobre nanotubo de carbono, realizou-se o mesmo procedimento de síntese da polianilina, entretanto, no eletrodo de FTO foi depositado previamente o nanotubo de

carbono. A deposição de 10 μL da solução de nanotubo de carbono foi feita por “*casting*”, sendo que a solução foi preparada contendo 1,0 mg de nanotubo de carbono em 1,0 mL de dimetilformamida e foi agitada no ultrassom durante uma hora.

Após a preparação dos eletrodos de trabalho estes foram inseridos na célula eletroquímica e realizadas as medidas de cronoamperometria.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1a apresenta as medidas de densidade de fotocorrente para o filme de polianilina e para o filme de polianilina depositado sobre nanotubo de carbono. A Figura 1b apresenta as medidas de densidade de fotocorrente para o filme de polianilina depositado sobre nanotubo de carbono, sendo que a polianilina foi sintetizada em diferentes temperaturas.

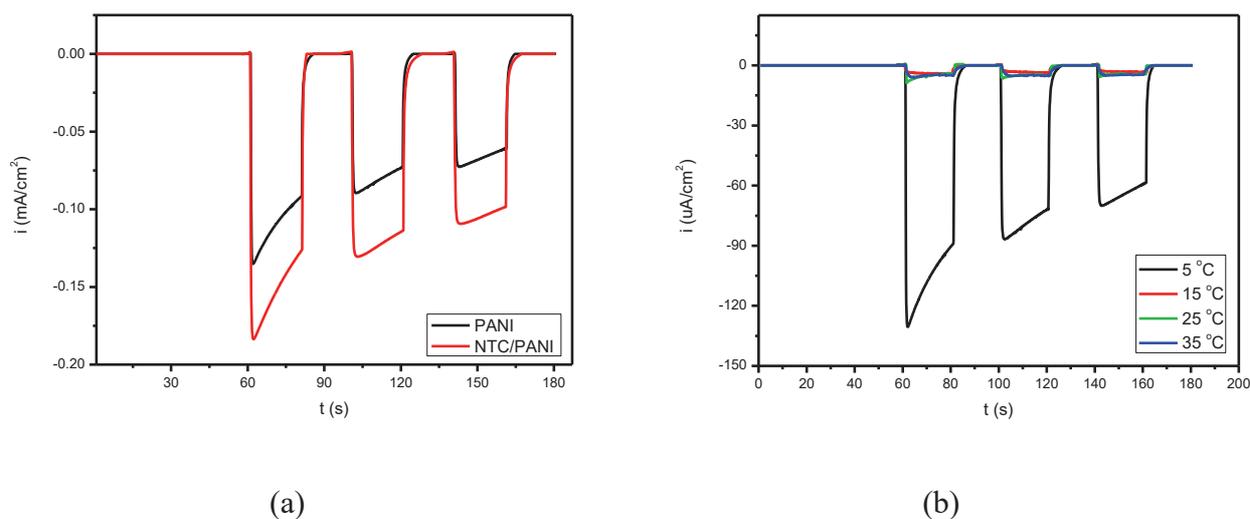


Figura 1. (a) Resposta de fotocorrente para o filme de polianilina e para o filme de polianilina depositado sobre nanotubo de carbono. Os filmes foram sintetizados na temperatura de 5 °C. (b) Resposta de fotocorrente para o filme de polianilina depositado sobre nanotubo de carbono, sendo a síntese da polianilina realizada em diferentes temperaturas.

O valor de densidade de fotocorrente obtido para o filme da polianilina foi de $-77 \mu\text{A cm}^{-2}$ e para o filme de polianilina depositado sobre nanotubo de carbono foi de $-90 \mu\text{A cm}^{-2}$. Desta forma, pode ser observado que a camada de nanotubo de carbono antes da deposição da polianilina apresenta melhora no valor da densidade de fotocorrente, pois a presença do nanotubo de carbono provavelmente melhora a condutividade do material.

Os valores de densidade de fotocorrente obtidos para o filme de polianilina depositado sobre nanotubo de carbono em diferentes temperaturas foi: $-90 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 5 °C, $-4,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 15 °C, $-4,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 25 °C e $-5,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ em 35 °C. A síntese da polianilina sobre nanotubo de carbono em temperatura de 5°C apresentou o melhor valor de densidade de fotocorrente. Na literatura já é bem conhecido que a síntese da PANI em baixas temperaturas provoca um aumento no peso molecular do polímero, aumento da cristalinidade e aumento da condutividade (YILMAZ; KÜÇÜKYAVUZ, 2009).

A Figura 2 apresenta a morfologia dos filmes de polianilina depositados sobre nanotubo de carbono, sendo que síntese do polímero foi realizada em diferentes temperaturas.

Através da Figura 2 pode ser observado que com o aumento da temperatura de síntese do polímero diminui a estrutura fibrilar do material e isto causa uma diminuição na resposta da densidade de fotocorrente. Com o aumento da temperatura deve ocorrer uma diminuição no peso molecular do polímero, já que fibras mais finas são formadas e, portanto, deve ocorrer uma diminuição da condutividade do material (YILMAZ; KÜÇÜKYAVUZ, 2009).

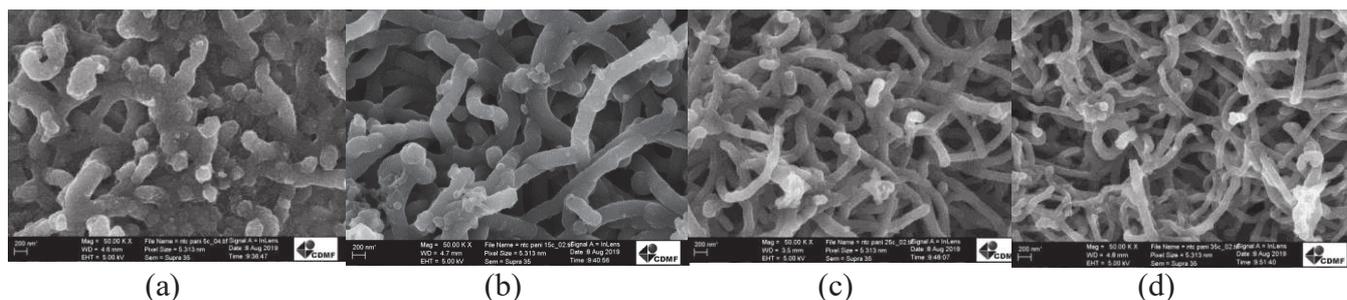


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de polianilina depositados sobre nano tubo de carbono. O polímero foi sintetizado em diferentes temperaturas. (a) 5 °C, (b) 15 °C, (c) 25 °C e (d) 35 °C.

Como observado nos resultados obtidos, a presença de nanotubo de carbono melhora o efeito da densidade de fotocorrente e então, decidiu-se testar variações nas quantidades de nanotubo de carbono depositados nos eletrodos e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidade de nanotubo de carbono depositado no eletrodo antes da síntese do polímero e a respectiva resposta da densidade de fotocorrente após a deposição do polímero.

Nanotubo de carbono (μL)	Valor da densidade de fotocorrente (mA cm^{-2})
10	-77
20	-81
30	-160
50	-40

Após os testes de deposição de diferentes quantidades de nanotubo de carbono antes da deposição da polianilina observou-se que com a adição de 30 μL de nanotubo de carbono obteve-se a melhor resposta de densidade de fotocorrente.

4. Conclusões

A presença do filme de nanotubo de carbono antes da síntese *in situ* da polianilina melhora a resposta de densidade de fotocorrente do material. A diminuição da temperatura de síntese provoca melhora na resposta de fotoeletroresposta do polímero. Nestas condições, provavelmente tem-se polímeros com condutividades elevadas e por isso a melhora na fotoeletroatividade para a reação de desprendimento de gás hidrogênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES-PNPD, Processo FAPESP nº 2016/12681-0, CNPq, Rede AgroNano/Embrapa e SISNANO/MCTI.

Referências

- CHOI, J.; JANG, S. K.; and KIM, F. S. Effects of Doping States of Polyaniline Thin Films on Their Photo-Responsive Properties under Visible and Near-Infrared Irradiation, *Physica Status Solidi A*, v. 215, p. 1701019-1701024, 25 mar. 2018.
- CIRIC-MARJANOVI, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, v. 177, p. 1-47, 10 jun. 2013.
- DUTTA, D.; SARMA, T. K.; CHOWDHURY, D.; CHATTOPADHYAY, A. J. A polyaniline-containing filter paper that acts as a sensor, acid, base, and endpoint indicator and also filters acids and bases. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 283, p. 153-159, 15 jan. 2005.
- EPSTEIN, A. J., MACDIARMID, A. G. Polyanilines: from solitons to polymer metal, from

- chemical curiosity to technology. *Synthetic Metals*, v. 69, p. 179-182, I march. 1995.
- GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline – a historical survey. *Synthetic Metals*, v. 36, p. 139-182, 22 jan. 1990.
- HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J. R.; SU, W. P. Solitons in conductive polymers. *Reviews of Modern Physics*, v. 60, p. 781-851, 1 jul. 1988.
- KANETO, K.; KANEKO, M.; MIN, Y.; MACDIARMID, A. G. “Artificial muscle”:
Electrochemical actuators using polyaniline film. *Synthetic Metals*, v. 71, p. 2211-2212, 1 abr. 1995.
- KIM, J.; YUN, S.-R.; DESHPANDE, S. D. Synthesis, characterization and actuation behavior of polyaniline-coated electroactive paper actuators. *Polymer International*, v. 56, p. 1530-1536, dez. 2007.
- LI, Q.; WU, J.; TANG, Q.; LAN, Z.; LI, P.; LIN, J.; FAN, L. Application of microporous polyaniline counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochemical Communication*, v. 10, p. 1299-1302, 27 jun. 2008.
- MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline, *Synthetic Metals*, v. 69, p. 85-92, 1 mar.1995.
- SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v 0, p. 578-580, 1 jan. 1977.
- SKOTHEIM, T. A.; EISENBAUMER, R. L., REUNOLDS, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc, N.York, p. 1-1059, 1986.
- SNOOK, G. A.; KAO, P., BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 1-12, 18 jun. 2010.
- STEJSKAL, J., GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conductive polymer (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, p. 857-867, 1 maio 2002.
- UMMETHALA, R.; WENGER, D. TEDDE, S. F.; Taschner, C.; Leonhardt, A.; Buchner, B.; Eckert, J. Effect of substrate material on the growth and field emission characteristics of large-area carbon nanotube forests. *Journal Applied Physics*, v 119, p. 443021-443028, 11 jan. 2016.
- YILMAZ, F; KÜÇÜKYAVUZ; Z. The influence of polymerization temperature on structure and properties of polyaniline. *e-Polymers*, v. 5, p. 1-10, 31 jan.2009.
- WANG, X. D.; LIU, X. H.; YUAN, H. Y.; LIU, H.; LIU, C. T.; LI, T.; YAN, C.; YAN, X.; SHEN, C; Guo, Z. Non-covalently functionalized graphene strengthened poly(vinyl alcohol). *Material & Design*, v. 139, p. 372-379, 5 fev. 2018.