

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Ana Paula Pereira Alves

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS E DE HÍBRIDOS DE
POLÍMEROS CONJUGADOS / NANOMATERIAIS DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Belo Horizonte

2017

UFMG/ICEx/DQ. 1195^a

T. 540^a

Ana Paula Pereira Alves

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS E DE HÍBRIDOS DE
POLÍMEROS CONJUGADOS / NANOMATERIAIS DE CARBONO PARA
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências-Química.

Belo Horizonte

2017

A472s
2017
T

Alves, Ana Paula Pereira

Síntese e caracterização de nanocompósitos e de híbridos de polímeros conjugados/nanomateriais de carbono para aplicação em supercapacitores [manuscrito] / Ana Paula Pereira Alves. 2017. xx, 116 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Coorientador: Hállen Daniel Rezende Calado.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Fisico-química - Teses 2. Capacitores - Teses 3. Oxamato - Teses 4. Nanotubos de carbono - Teses 5. Grafeno - Teses 6. Polímeros conjugados- Tese I. Silva, Glaura Goulart Orientadora II. Calado, Hállen Daniel Rezende Co-orientador III. Título.

CDU 043

**"Síntese e Caracterização de Nanocompósitos e de Híbridos de Polímeros
Conjugados / Nanomateriais de Carbono para Aplicação em Supercapacitores"**

Ana Paula Pereira Alves

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Glaura Goulart Silva

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG

Hállen Daniel Rezende Calado

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado - Coorientador
UFMG

Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

Prof. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira
UFRJ

Fritz Cavalcante Huguenin

Prof. Fritz Cavalcante Huguenin
USP

Tulio Matencio

Prof. Tulio Matencio
UFMG

Luciano Andrey Montoro

Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

“Be a scientist, save the world.”

Dr. Richard Errett Smalley (June 6, 1943 – October 28, 2005)

Dedico esta tese aos meus pais Ana Maria e Vicente,
minha irmã Anelise e ao Lucas, com todo amor.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer minha família que sempre me incentivou, apoiou e deu suporte aos meus sonhos. Em especial mãe, pai, irmã e Lucas, isso só foi possível por causa de vocês, amo muito vocês.

Meu noivo que esteve presente em cada segundo deste doutorado, essa conquista também é sua! Agradeço por toda cumplicidade, paciência e compreensão. E pelas discussões de química! Agradeço sua família que se tornou minha também.

Quero agradecer à Glaura por essa oportunidade de crescimento profissional e pessoal, pela convivência e por poder aprender com uma profissional tão dedicada e competente no que faz, te admiro profissionalmente e também como pessoa e a mulher forte que é.

Hállen, minha coorientadora, agradeço pela disposição em ajudar e contribuir com esse doutorado, por todo suporte. Agradeço também ao professor Rodrigo Lavall pela disposição em ajudar sempre, e por vocês terem me dado a oportunidade de trabalhar no lab 133.

Quero agradecer as agências de fomento: CAPES, Fapemig, Petrobrás, em especial ao CNPq pela bolsa de doutorado e doutorado sanduíche. Também ao INCT Nanocarbono.

Aos professores Tulio e Luciano por terem participado da banca da minha qualificação, do meu seminário departamental, pré-banca e banca de doutorado, por toda contribuição e ideias para melhorar o trabalho. À todos os membros da banca agradeço pela disposição, interesse no trabalho e discussões. À professora Maria Luiza Rocco que me ajuda desde o mestrado.

Gostaria de agradecer todos os colegas dos labs 133 e 217 pela convivência: Glenda, Mayara, Giulia, Neuma, Medeiros, Vinícius, Juliana, Felipe, Wellington, Hélio, Ingrid, Magno, Sandra, Marcus, Ana Luiza, Meire, Jean, Marcos Roberto. Ao Éder e ao Jesus. Aos eletroquímicos do grupo, pelas discussões de sempre (Paulo e João). Ao João Paulo agradeço pela amizade, pelas mil e uma ajudas, pela colaboração e por ter me ensinado grande parte dos supercapacitores que se tornou minha tese.

Aos amigos do DQ que tornaram toda essa jornada mais leve: Luiza, Lud e Eufrasia que sofreram juntas desde o início na Quântica avançada. Marina, Gabriel, Geise e Filipe que sempre estiveram próximos desde o início também.

Inúmeras pessoas que ajudaram ao longo desses quatro anos: Ao professor Donnici e suas alunas, professor Rochel, professora Ana Paula e Tati pelo uso do Raman. Professor Vinícius Caliman. Professor Luiz Fernando e Professor Antônio Carlos pelas medidas de

Raman na UFJF. Miquita e Luciana do Centro de Microscopia da UFMG. Professora Rose pela utilização do Microondas. Professor Ricardo do Departamento de Farmácia pelas medidas de FTIR. Ao Lucas pelos espectros de RMN. Além disso, várias outras pessoas do DQ e todos os funcionários da secretaria da Pós-Graduação. Aos professores Cury e André Ferlauto do DF por toda dedicação e ajuda. Ao professor Roberto Paniago pelas medidas de XPS.

Quero agradecer as pessoas lindas que a Rice University me deu, por toda amizade, ajuda, convivência e todo o suporte. Foram vocês quem tornaram esse doutorado sanduíche mais leve: Re, Nai, Gidi, Igã, Gui, João, Gabriel, Bárbara, Dani, Luiza, Rodrigo e Marcão. Agora a saudade que sinto é de vocês. Agradeço por toda ajuda desde o começo e amizade: Léo e Gustavo. Além disso, gostaria de agradecer muito ao professor Ajayan pela oportunidade e por todo o grupo que me recebeu muito bem e me ensinou muito, em especial ao Energy group e ao 3D group, dos quais fiz parte e também Kaushik, Fahreen e Chandu.

Quero ainda agradecer os amigos da vida: Shi, Luiza, Dhieniffer, Orlando, Sté, Camila O., Wilião, Guido, Salati, Gui, Amandita e as amigas do CTU. Amo muito vocês!!

À Escola de Eletroquímica da USP 2016 que me proporcionou um excelente aprendizado e aos colegas eletroquímicos muito legais que conheci lá.

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados híbridos de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)/ nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT) e nanocompósitos ternários de polipirrol (PPi)/ óxido de grafeno reduzido (rGO) e óxido de zircônio. Em ambos os casos, os materiais foram caracterizados para melhor compreensão da relação entre estrutura e propriedade e os materiais fabricados foram avaliados como materiais ativos em dispositivos supercapacitores. O principal objetivo é contribuir para a área de estocagem e conversão de energia associada a equipamentos eletrônicos e ao uso de energia renovável.

Primeiramente foram preparados dois tipos de híbridos de P3HT e MWCNT, sendo um deles com ligação covalente entre os materiais, que foi sintetizado por polimerização oxidativa *in situ* do 3-hexiltiofeno (3HT) na presença do MWCNT previamente funcionalizado com uma unidade monomérica de tiofeno. Além disso, também foi obtido um segundo híbrido pela polimerização de 3HT na presença de MWCNT funcionalizado com amina, formando um híbrido não covalente (P3HT/MWCNT). A proporção em massa dos híbridos foi de 1:1 (polímero:MWCNTs). O híbrido com ligação covalente em superfície (P3HTMWCNT) apresentou uma condutividade elétrica de $4,6 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, que foi cinco vezes maior que a do híbrido baseado em interação não covalente. A estrutura química, a morfologia e as propriedades eletroquímicas dos híbridos foram comparadas com as do P3HT puro e MWCNT puro. O híbrido covalente foi facilmente disperso em solventes orgânicos comuns e foi escolhido como material de eletrodo no estudo dos supercapacitores. Este material permitiu um alto desempenho do dispositivo com eletrólito aquoso, mostrando uma capacitância específica de 312 F g^{-1} em uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , que foi sete vezes maior do que o supercapacitor baseado em MWCNT.

Em uma segunda etapa do trabalho, foram sintetizados compósitos ternários de PPi/rGO/ZrO₂ usando um método de cronopotenciometria em etapa única, simples e facilmente escalável. Esse trabalho foi desenvolvido na Rice University (Houston, TX, EUA) em estágio sanduiche com a colaboração do grupo do Prof. P. Ajayan. A caracterização detalhada do nanocompósito revelou que a adição de rGO e ZrO₂ modificou a morfologia e a estrutura do material do eletrodo, quando comparado com o eletrodo do compósito binário PPi/rGO e do PPi puro. A capacitância específica da arquitetura 3D do sistema ternário utilizado com eletrólito aquoso permitiu que o supercapacitor alcançasse o valor de 341 F g^{-1} em 5 mV s^{-1} que foi 1,6 e 2 vezes maior que os dispositivos correspondentes usando sistemas

binário e unário. O composto ternário apresentou alta estabilidade eletroquímica, com um aumento de 5% em capacitância após mil ciclos em relação ao valor inicial.

Os dispositivos com diferentes composições de polímeros conjugados (PC) e nanomateriais de carbono desenvolvidos neste trabalho apresentaram bons resultados de propriedades eletroquímicas, além de longa estabilidade e podem ser candidatos para a preparação de dispositivos flexíveis com potencial tecnológico.

Palavras chaves: supercapacitores, híbridos de P3HT:MWCNT, compósitos ternários, PPI/rGO/ZrO₂, nanomateriais de carbono, polímeros conjugados.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of nanocomposites and hybrids based on conjugated polymers and carbon nanomaterials for application on supercapacitors

In this work, we synthesized hybrids based on poly(3-hexylthiophene) (P3HT)/ multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and ternary nanocomposite composed of polypyrrole (PPy), reduced graphene oxide (RGO) and zirconium oxide. In both cases, the materials were characterized to better understand the relation between structure and property, and the fabricated materials were evaluated as the active materials in supercapacitors devices. The main goal is to contribute to the storage and energy conversion area associated to electronic equipment and the use of renewable energy.

First, two types of P3HT and MWCNT hybrids there were prepared, one covalently linked between the components was synthesized by in-situ oxidative polymerization of 3-hexylthiophene (3HT) in the presence of MWCNT previously functionalized with a monomeric unit of thiophene. The second one was prepared by the polymerization of 3HT in the presence of MWCNT functionalized with amine groups, forming a non-covalent hybrid (P3HT/MWCNT). The hybrids were synthesized with a 1:1 (polymer:MWCNTs) mass ratio. The covalent hybrid (P3HTMWCNT) achieved an electrical conductivity of $4.6 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, which was 5 times higher than that of the other hybrid. The chemical structure, morphology and electrochemical properties of the hybrids were compared with those of neat P3HT and neat MWCNTs. Thus, the covalent hybrid which showed superior connection between the two components and it was easily dispersed in common organic solvents, was chosen for the study of supercapacitors. This material showed a high performance reaching a specific capacitance of 312 F g^{-1} at a scan rate of 10 mV s^{-1} , which was seven times higher than the supercapacitor based on MWCNT.

In the second part, we were synthesized ternary composites composed of PPy/RGO/ZrO₂, using a simple and easily scalable one-step chronopotentiometry method. This work was developed at Rice University (Houston, TX, USA) (visiting scholar program-CNPq) with the collaboration of the group of Prof. P. Ajayan. The detailed characterization revealed that the addition of rGO and ZrO₂ modified the morphology and the structure of the electrode material compared with those based on binary composite PPy/rGO and pure PPy. The 3D architecture reached a specific capacitance value of 341 F g^{-1} at 5 mV s^{-1} , which was

1.6 and 2 times higher than the unary and binary, respectively. The ternary composite featured high stability, with an increase of 5% in capacitance after a thousand cycles.

The devices based on different compositions of conjugated polymers (PC) and carbon nanomaterials developed in this work presented good results of electrochemical properties, and long-term stability and can be candidates for the preparation of flexible devices with technological potential.

Keywords: supercapacitors, hybrid P3HT:MWCNT, ternary composites, PPy/rGO/ZrO₂, carbon nanomaterials, conjugated polymers.

Lista de Figuras

- Figura 1.1-** Estruturas químicas de alguns PC: politiofeno, poliacetileno, polipirrol e polianilina. 7
- Figura 1.2-** Estruturas químicas de alguns 3-alkiltiofenos 3HT (3-hexiltiofeno), EDOT (3-4-etilenodioxítiofeno) e 3MT (3-metoxítiofeno), respectivamente. 8
- Figura 1.3-** Acoplamentos possíveis para o politiofeno substituído em posição 3. 9
- Figura 1.4-** Estruturas dos alótropos do carbono: grafite, diamante, fulereno C₆₀, nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) e de paredes múltiplas (MWCNT), grafeno, respectivamente. Figura adaptada de [57]. 10
- Figura 1.5-** Funcionalização de SWNT em três etapas: carboxilação com mistura ácida de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido nítrico (HNO₃) concentrados, acilação com cloreto de tionila (SOCl₂) e amidação, neste caso, com etilenodiamina (H₂N-CH₂-CH₂-NH₂), respectivamente. 12
- Figura 1.6-** Diagrama de Ragone. Figura adaptada de [63]. 16
- Figura 1.7-** Representação do funcionamento de um capacitor de dupla camada durante os processos de carga e descarga. 17
- Figura 1.8-** Esquema sintético resumido da funcionalização covalente e não covalente dos MWCNT com o P3HT. 21
- Figura 1.9-** Reação de oxidação dos nanotubos MWCNT. 22
- Figura 1.10-** Reação de amidação dos MWCNT-ox via micro-ondas. 22
- Figura 1.11-** Reação da síntese do CTE. 23
- Figura 1.12-** Reação de acoplamento do monômero tiofeno com o MWCNT amino-funcionalizado. 24
- Figura 1.13-** Reação de polimerização *in situ* do híbrido ligado P3HTMWCNT. 25
- Figura 1.14-** Reação de polimerização *in situ* do híbrido P3HT/MWCNT sem ligação covalente. 25

Figura 1.15- Configuração de dois eletrodos dos capacitores construídos	27
Figura 1.16- Esquema de preparação dos eletrodos P3HTMWCNT.	27
Figura 1.17- Espectros de FTIR-ATR do MWCNT-COamina, MWCNT-tio, P3HTMWCNT e P3HT.	31
Figura 1.18- Espectro de ^1H RMN do P3HT. Solvente CDCl_3 , δ (ppm) TMS.	33
Figura 1.19- Espectros de ^1H RMN dos híbridos a) P3HTMWCNT e b) P3HT/MWCNT Solvente CDCl_3 , δ (ppm) TMS.	34
Figura 1.20- Espectros Raman das amostras MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-COamina e MWCNT-tio ($\lambda_0= 633$ nm).	36
Figura 1.21- Espectros Raman das amostras MWCNT, P3HTMWCNT, P3HT/MWCNT ($\lambda_0= 532$ nm) e P3HT ($\lambda_0= 785$ nm).	37
Figura 1.22- Espectros de XPS estendidos para o MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-COamina, MWCNT-tio, P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.	39
Figura 1.23- Espectros na região do C 1s do a) MWCNT, b) MWCNT-ox, c) MWCNT-COamina, d) MWCNT-tio, e) P3HTMWCNT e f) P3HT/MWCNT.	42
Figura 1.24- Espectros na região do O 1s do a) MWCNT-ox, b) MWCNT-COamina, c) MWCNT-tio.	43
Figura 1.25- Espectros na região do N 1s do a) MWCNT-COamina e b) MWCNT-tio.	44
Figura 1.26- Espectros de XPS na região do S2p para o a) P3HTMWCNT e para o b) P3HT/MWCNT.	45
Figura 1.27- Curvas de a) TG normalizadas e b) DTG obtidas para as amostras em estudo.	46
Figura 1.28- a) Curvas de TG e de b) DTG do MWCNT e P3HT puros e dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.	47
Figura 1.29- Micrografias MET de a) MWCNT, b) MWCNT-ox, c) MWCNT-COamina e d) MWCNT-tio.	48

Figura 1.30- Micrografias MET dos híbridos a) P3HTMWCNT e em b) P3HT/MWCNT. 49

Figura 1.31- Teste de dispersão do (1) MWCNT-ox, (2) P3HTMWCNT, (3) P3HT puro e (4) P3HT/MWCNT, respectivamente, em a) clorofórmio, b) tolueno e c) 1,2-diclorobenzeno. Fotos após 10 dias de dispersão. 50

Figura 1.32- Diagramas de Nyquist a) dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT, com circuito equivalente inserido; b) do P3HT puro. 52

Figura 1.33- Voltamograma de varredura linear para o eletrólito 0,85 mol L⁻¹ LiTFSI/CP em densidade de corrente de -3 a 3 mA cm⁻² e velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. 56

Figura 1.34- Curvas voltamétricas obtidas para o capacitor P3HTMWCNT nas temperaturas de 25, 60 e 100 °C e para o capacitor MWCNT em 25 °C. Velocidades de varredura de 10, 30, 50 e 80 mV s⁻¹. Eletrólito 0,85 mol L⁻¹ LiTFSI/CP. 58

Figura 1.35- a) Voltamogramas obtidos para os capacitores baseados em MWCNT puro e em P3HTMWCNT na velocidade de 10 mV s⁻¹ e b) para o capacitor P3HTMWCNT nas temperaturas de 25, 60 e 100 °C na velocidade de 10 mV s⁻¹. 60

Figura 1.36- Diagramas de Nyquist para o capacitor P3HTMWCNT em LiTFSI/PC, obtidos a 25, 60 e 100°C nas regiões de a) baixa e b) alta frequência e c) do capacitor MWCNT em LiTFSI/PC a 25 °C. 61

Figura 1.37- Curva de carga e descarga do capacitor P3HTMWCNT a 25 °C, na densidade de corrente de 8 A g⁻¹. 63

Figura 1.38- Variação da capacitância específica em função do número de ciclos de carga e descarga para os capacitores P3HTMWCNT (6 A g⁻¹) e MWCNT (0,8 A g⁻¹). 64

Figura 1.39- Diagrama de Ragone para o capacitor P3HTMWCNT nas respectivas densidades de corrente: 2, 3, 6 e 8 A g⁻¹ e resultados obtidos pelas referências [85] e [86]. 67

Figura 1.40- Imagens de MEV dos eletrodos do capacitor a) e b) P3HTMWCNT em duas diferentes ampliações, em c) imagem de corte do P3HTMWCNT e d) capacitor 68

MWCNT.

Figura 2.1- Polimerização oxidativa do monômero de pirrol para a formação do polipirrol: inicialmente, forma-se um cátion-radical que pode reagir com um carbono C2 de uma molécula de pirrol não oxidada para produzir um cátion dimérico. Em sequência, o processo se repete formando longas cadeias. **71**

Figura 2.2- Esquema do procedimento de síntese dos compósitos e do filme de PPI puro sobre as fibras de carbono pelo método de co-eletr deposição e foto dos eletrodos produzidos. **79**

Figura 2.3- Reações de eletr deposição do ZrO_2 e redução eletroquímica do GO. **80**

Figura 2.4- Espectros Raman das amostras dos compósitos binário e ternário e do PPI depositados sobre a fibra de carbono, bem como da FC pura. **82**

Figura 2.5- Espectros de XPS estendidos das amostras dos compósitos binário e ternário e do PPI depositados sobre a fibra de carbono. **85**

Figura 2.6- Espectros de XPS de alta resolução da amostra ternária PPI/rGO/ ZrO_2 nas regiões do C1s, N1s, O1s, Zr3d e S2p. **86**

Figura 2.7- Espectros de XPS de alta resolução da amostra de PPI nas regiões do a) N1s, c) O1s e e) S2p e da amostra de PPI/rGO nas regiões do b) N1s, d) O1s e f) S2p. **87**

Figura 2.8- a) Curvas de VC das amostras de PPI e dos compósitos binário e ternário; b) valores de capacitância das amostras de PPI e dos compósitos binário e ternário e c) voltamogramas da amostra ternária nas velocidades de varredura de 5, 10, 30, 50 e 80 $mV s^{-1}$. **89**

Figura 2.9- a) Curvas galvanostáticas de CD e b) valores de capacitância das amostras de PPI e dos compósitos binário e ternário; c) curvas de CD da amostra ternária nas diferentes velocidades de varredura de 0,5, 0,75, 1 e 2 $A g^{-1}$. **91**

Figura 2.10- Espectros de EIE dos supercapacitores com eletrodos de PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ ZrO_2 obtidos na presença do eletrólito $1 mol L^{-1} KCl$. **92**

Figura 2.11- Ciclagem galvanostática de carga e descarga das amostras de PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ ZrO_2 em $1 A g^{-1}$. **93**

Figura 2.12- Imagens de MEV dos eletrodos fabricados em diferentes ampliações: a) PPI, b) PPI/rGO e c) PPI/rGO/ZrO₂. 95

Figura 2.13- Esquema ilustrativo de armazenamento de carga e interação dos íons próximos a superfície dos eletrodos de PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ZrO₂ (acima), baseado na morfologia associada às imagens de MEV da superfície dos eletrodos com os respectivos materiais sob substrato de fibra de carbono (abaixo). 96

Figura 2.14- Imagens de MEV dos eletrodos após os testes eletroquímicos e imagens do ângulo de contato (inseridas): a) PPI, b) PPI/rGO e c) PPI/rGO/ZrO₂. 97

Lista de Tabelas

Tabela 1.1- Relação de rendimento das amostras preparadas.	26
Tabela 1.2- Atribuição das bandas de FTIR-ATR do MWCNT-COamina, MWCNT-tio P3HTMWCNT e P3HT	32
Tabela 1.3- Atribuição das bandas Raman dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT, P3HT e MWCNT puros.	38
Tabela 1.4- Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de MWCNT-ox, MWCNT-COamina, MWCNT-tio, P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.	40
Tabela 1.5- Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do C 1s das amostras: MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-COamina, MWCNT-tio, P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.	41
Tabela 1.6- Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do O 1s das amostras: MWCNT-ox, MWCNT-COamina e MWCNT-tio.	43
Tabela 1.7- Valores de resistência obtidos dos ajustes dos semicírculos para as amostras dos híbridos com diferentes espessuras das pastilhas	51
Tabela 1.8- Condutividade elétrica dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT	52
Tabela 1.9- Valores de capacitância específica obtidas por voltametria cíclica em diferentes temperaturas e velocidades de varredura	59
Tabela 1.10- Valores de capacitância específica do capacitor P3HTMWCNT obtidos pelo método de carga e descarga.	64
Tabela 1.11- Dados de capacitância e de janela eletroquímica da literatura.	66
Tabela 2.1- Modos vibracionais Raman das amostras dos compósitos binário e ternário e do PPI depositados sobre a fibra de carbono (FC), bem como da FC pura e suas respectivas atribuições.	83
Tabela 2.2- Porcentagem atômica das amostras: PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ZrO ₂ .	88
Tabela 2.3- Dados de capacitância e de estabilidade de compósitos ternários publicados na literatura.	94

Abreviaturas

OD: zero dimensão

1D: unidimensional

2D: bidimensional

3D: tridimensional

^1H RMN: ressonância magnética nuclear de próton

3HT: 3-hexiltiofeno

3MT: 3-metoxitiofeno

δ : deformação

λ_0 : excitação do laser Raman

ν : estiramento

ACN: acetonitrila

Amina: 1,3-diaminopropano

ATA: ácido tiofenoacético

ATR: reflectância total atenuada

CCD: cromatografia de camada delgada

CE: carbonato de etileno

CNTs: Nanotubos de carbono

CP: carbonato de propileno

CTE: cloreto de 3-tieniletanoíla

CVD: *chemical vapor deposition* (deposição química em fase vapor)

DBSA: ácido dodecilbenzenosulfônico

DCB: 1,2-diclorobenzeno

DCM: diclorometano

DWCNT: *double walled carbon nanotube* (nanotubos de carbono de dupla camada)

EDLC: capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica

EDOT: 3-4-etilenodioxítiofeno

EIE: Espectroscopia de impedância eletroquímica

ESR: resistência em série equivalente

FC: fibra de carbono

FETs: transistores de efeito de campo

FTIR: espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier

FWHM: largura a meia altura

GM: monocamadas de grafeno

GO: óxido de grafeno

h-BN: hexagonal-nitreto de boro

HT-HT: acoplamento cabeça-cauda

HT-HH: acoplamento cabeça-cabeça

TT-HH e TT-HT: acoplamento cauda-cauda

LiTFSI: bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de lítio

LSV: voltametria de varredura linear

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MWCNT: multi-walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de múltiplas camadas)

MWCNT-ox: nanotubos de carbono de múltiplas camadas oxidados

MWCNT-COamina: nanotubos de carbono de múltiplas camadas funcionalizado com amina

MWCNT-tio: nanotubos de carbono de múltiplas camadas funcionalizado com tiofeno

NapTS: para-toluenosulfonato de sódio

OCP: potencial de circuito aberto

P3HT: poli(3-hexiltiofeno)

P3HTMWCNT: híbrido de P3HT e MWCNT com ligação covalente

P3HT/MWCNT: híbrido de P3HT e MWCNT sem ligação covalente

P3OT: poli(3-octiltiofeno)

PANI: polianilina

PC: Polímeros conjugados

PEDOT: poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

PEDOT:PSS: poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poliestirenosulfonato

PHET: poli[3-(2-hidroxietil)-2,5-tienileno]

PPi: polipirrol

PT: Politiofenos

PTFE: membrana de politetrafluoroetileno

PVDF: fluoreto de polivinilideno

rGO: óxido de grafeno reduzido

SWCNT: *single walled carbon nanotubes* (nanotubos de carbono camada única)

TG/DTG: termogravimetria/derivada da curva de termogravimetria

THF: tetrahidrofurano

VC: Voltametria cíclica

XPS: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

SUMÁRIO

Introdução.....	1
Objetivo.....	4
Capítulo 1.....	5
1.1 Revisão Bibliográfica.....	6
1.1.1 Polímeros conjugados e politiofenos (PT).....	6
1.1.2 Nanotubos de carbono funcionalizados.....	9
1.1.3 Nanocompósitos e híbridos baseados em MWCNT e P3HT.....	12
1.1.4 Capacitores eletroquímicos.....	15
1.2 Parte Experimental.....	20
Materiais.....	20
Métodos.....	20
1.2.1 Oxidação dos MWCNT.....	21
1.2.2 Amidação dos MWCNT-ox via micro-ondas.....	22
1.2.3 Síntese do CTE.....	23
1.2.4 Reação de acoplamento do monômero de tiofeno.....	23
1.2.5 Reação de polimerização in situ dos híbridos e P3HT puro.....	24
1.2.6 Dispositivos.....	26
Montagem dos capacitores eletroquímicos.....	26
Caracterizações.....	27
1.2.7 Caracterização físico-química.....	27
1.2.8 Análise termogravimétrica.....	28
1.2.9 Caracterização Morfológica.....	29
1.2.10 Caracterização eletroquímica e elétrica.....	29
1.3 Resultados e Discussões.....	31
Caracterização Físico-Química.....	31
1.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho.....	31
1.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H.....	33
1.3.3 Espectroscopia Raman.....	36
1.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X.....	39
Caracterização térmica.....	45
1.3.5 Análise termogravimétrica.....	45
Caracterização morfológica.....	48
1.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	48

1.3.7 Teste de dispersão.....	49
Caracterização eletroquímica e elétrica.....	51
1.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	51
1.3.9 Condutividade pelo método de quatro pontas.....	54
1.4 Estudo dos capacitores eletroquímicos.....	56
1.4.1 Caracterização do eletrólito LiTFSI/PC.....	56
1.4.2 Voltametria Cíclica (VC).....	57
1.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	61
1.4.4 Ciclagem galvanostática de carga e descarga.....	62
1.4.5 Densidade de potência e energia.....	66
1.4.6 Imagens de MEV dos eletrodos.....	68
1.5 Conclusões Parciais.....	69
CAPÍTULO 2.....	70
2.1 Revisão Bibliográfica.....	71
2.1.1 polipirrol e nanocompósitos de PPI.....	71
2.1.2 Compósitos ternários.....	74
2.2 Parte Experimental.....	78
2.2.1 Síntese do GO.....	78
2.2.2 Síntese dos eletrodos dos compósitos binário e ternário e do PPI puro.....	79
2.2.3 Caracterização dos materiais preparados e estudo dos supercapacitores.....	80
2.3 Resultados e Discussões.....	82
2.3.1 Estudo por espectroscopia Raman.....	82
2.3.2 Estudo por espectroscopia de fotoemissão de raios-X.....	84
2.3.3 Estudo eletroquímico dos supercapacitores.....	88
2.3.4 Estudo morfológico antes e após a caracterização eletroquímica.....	95
2.4 Conclusões parciais.....	98
Conclusões finais.....	99
Referências Bibliográficas.....	101

Introdução

A busca por fontes alternativas e sustentáveis de geração de energia vem sendo ampliada em escala mundial, impulsionada pelos efeitos da poluição ambiental [1]. Em paralelo, a necessidade de uma melhor gestão do uso da energia de fontes convencionais, para que a eficiência energética seja maximizada e as perdas minimizadas, é também uma preocupação da sociedade atual. E é neste contexto que os supercapacitores e as baterias se apresentam como dispositivos promissores em função de desempenharem um papel importante no futuro de sistemas de armazenamento e conversão de energia [2].

As baterias e os capacitores eletroquímicos orgânicos podem, entre outras contribuições, facilitar o caminho para a consolidação das fontes renováveis de energia. Isso porque as fontes de energia fotovoltaica e eólica, por exemplo, convertem energia quando há a incidência do sol e do vento, respectivamente, havendo a necessidade de uma forma de armazenar essa energia produzida para ser utilizada quando necessário [3].

A utilização dos nanomateriais de carbono como grafeno e nanotubos de carbono (CNT) nestes dispositivos, oferecem benefícios em termos de capacitância e de densidade de energia por consequência de sua grande área superficial, quando produzidos com as morfologias adequadas, e propriedades elétricas especiais. Além disso, capacitores baseados em nanomateriais de carbono podem exibir estabilidade térmica e maior janela eletroquímica em relação aos capacitores convencionais [4, 5].

Devido à alta razão de aspecto dos CNTs, uma forte atração de van der Waals entre os tubos resulta na formação de aglomerados e uma melhora nas propriedades pode ser alcançada se existir uma boa adesão com a matriz polimérica em compósitos, por exemplo [6]. O mesmo efeito é observado no grafeno, de maneira que existe uma tendência de que as nanofolhas permaneçam empilhadas e aglomeradas [7]. A incorporação de CNT e/ou grafeno em materiais poliméricos específicos mostra ser uma forma efetiva de melhorar propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Para que estas propriedades sejam de fato ampliadas, é necessário que haja uma boa dispersão entre o nanomaterial de carbono e o polímero [8]. A funcionalização dos CNTs vem despertando um considerável interesse da comunidade científica por ser uma opção viável para melhorar a dispersão em diferentes solventes orgânicos e o processamento destes materiais [9].

Os polímeros conjugados (PC) são materiais que apresentam propriedades elétricas, térmicas, eletroquímicas, ópticas e mecânicas fascinantes e desde a descoberta destas propriedades, eles são aplicados nos mais diversos dispositivos. Em especial, os dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos baseados em PC oferecem a vantagem de um custo mais baixo,

flexibilidade e fácil processamento empregando técnicas de impressão industrial [10, 11]. E a utilização destes polímeros como eletrodos ativos em supercapacitores podem melhorar a condutividade, a morfologia, a porosidade, o que lhes conferem alta capacidade de estocagem de energia teórica quando comparados com os materiais inorgânicos [3]. Além disso, os PC exibem propriedades mecânicas semelhantes às dos plásticos, de modo que podem ser inseridos em tecidos ou painéis, além de poderem ser associados com sistemas fotovoltaicos, diodos emissores de luz e baterias para comporem dispositivos completamente flexíveis e únicos [12].

Outra classe de materiais bastante explorada na área de supercapacitores são os óxidos metálicos com estruturas mesoporosas. Os altos valores de capacitância originam-se no rápido transporte de íons e elétrons entre material e o eletrólito e de uma morfologia adequada que ajuda no armazenamento de carga [13, 14]. Alguns dos óxidos investigados na literatura são o RuO_2 , MnO_2 , NiO , CoOx e cobaltita de níquel (NiCo_2O_4), Fe_2O_3 , etc. [15, 16].

Portanto, a elaboração de supercapacitores com melhores desempenhos vem da necessidade de satisfazer a demanda industrial, assim como a demanda de equipamentos eletrônicos e de meios de transporte. Quando comparados com os capacitores convencionais, os supercapacitores ganham em densidade de potência, ciclo de vida mais longo, alta capacitância específica, miniaturização e segurança operacional [2, 17]. Estes são aplicados em processos onde são exigidos pulsos elétricos rápidos e intensos, enquanto as baterias fornecem uma média de energia durante um tempo mais longo em sua aplicação específica, porém, são limitadas por um tempo maior de carga e descarga. Em associação, estes dois dispositivos compõem a maioria dos sistemas eletrônicos e atualmente tornaram comum a utilização de aparelhos eletrônicos portáteis e recarregáveis, como celulares, câmeras fotográficas e outros [12, 18].

A carga que pode ser armazenada por um supercapacitor é proporcional à área superficial dos eletrodos. Os mecanismos de estocagem de energia podem ser puramente eletrostáticos, devido à formação de uma dupla camada elétrica (EDLC) na interface eletrodo/eletrólito (proveniente de materiais de carbono porosos e de alta área superficial) ou devido à pseudocapitância com a contribuição de processos faradaicos por transferência de carga entre eletrodo e eletrólito, como é o caso dos PC e de alguns óxidos metálicos [19-21].

Já em um supercapacitor constituído por um compósito ou híbrido de nanomaterial de carbono/polímero conjugado e/ou óxido metálico, o armazenamento de cargas ocorre também por contribuição de processos faradaicos, nos quais, em um dos eletrodos ocorrem reações de redução durante o carregamento e no outro eletrodo ocorrem reações de oxidação. No

processo de descarga, as reações são invertidas. Os íons do eletrólito difundem e são atraídos por cargas opostas que são geradas na superfície dos eletrodos, quando estes são submetidos à uma diferença de potencial, formando uma dupla camada elétrica, neste caso, são provenientes de processos eletroquímicos e eletrostáticos [3, 12]. Geralmente, estes dispositivos apresentam maiores valores de capacitância e de densidade de energia, mas apresentam menor tempo de vida em comparação com os capacitores de dupla camada elétrica puros, em consequência das reações redox que degradam a estrutura molecular dos polímeros com os ciclos [2, 22].

Ambos dispositivos (pseudocapacitor e capacitor de dupla camada elétrica) são conhecidos como supercapacitores em função dos altos valores de capacitância (que alcançam capacitâncias na ordem de 1000 F g^{-1}), da alta densidade de energia (10 Wh kg^{-1}) e densidade de potência ($10\text{-}104 \text{ W kg}^{-1}$) em comparação com os capacitores convencionais (capacitância na ordem de 10^{-6} F g^{-1}). Porém, em relação às baterias e células a combustível, ainda fornecem valores de densidade de energia significativamente menores [2, 23, 24].

De maneira geral, existem alguns fatores que influenciam diretamente no desempenho eletroquímico do material ativo nestes dispositivos: (1) alta área superficial, (2) a condutividade eletrônica e iônica (reduz perdas). Uma maneira de aumentar a condutividade eletrônica é evitar a utilização de polímeros como o PVDF (fluoreto de polivinilideno), que conferem propriedades mecânicas ao material ativo, mas reduzem os caminhos de transporte de carga e aumentam a resistência na interface eletrodo/eletrólito. E por último, (3) as estabilidades química e mecânica do eletrodo, que geralmente estão relacionadas com mudanças de fase, dissolução e reações secundárias dos materiais ativos [15].

O futuro da indústria de capacitores caminha no sentido de desenvolvimento de nanomateriais que englobam todas as características necessárias e fornecem desempenhos promissores. Estes nanomateriais podem ser classificados em 0 (0D), 1 (1D), 2 (2D) e 3 (3D) dimensões. Geralmente, partículas com forma esférica, como é o caso dos fulerenos, *quantum dots* e alguns tipos de nanopartículas, etc. são considerados 0D. Estruturas do tipo 1D são os nanotubos, nanofibras, nanofitas, nanobastões, etc. Os materiais 2D são aqueles com espessuras de algumas camadas atômicas como é o caso do grafeno, do h-BN (hexagonal-nitreto de boro) e outros sólidos como MoS_2 . Já os materiais 3D são aqueles com três dimensões na escala nanométrica, como seria o caso de espumas de grafeno, carbono mesoporoso e esponjas [15]. Muitos trabalhos atuais mostram a fabricação de eletrodos baseados em nanocompósitos binários e ternários 3D para a aplicação em supercapacitores, alcançando resultados de alto desempenho, como por exemplo, os compósitos ternários

grafeno/polipirrol/CNT [25], MnFe_2O_4 /grafeno/polianilina [26] e grafeno/ Fe_2O_3 /polianilina [27] e compósitos binários nanopartícula de prata/nanocluster de polipirrol [28] e polipirrol/grafeno [7].

Na primeira etapa do trabalho, os esforços foram dedicados a estabelecer a rota de funcionalização dos CNT com polímero conjugado do tipo politiofeno através do acoplamento covalente e não covalente *in-situ*, obtendo-se híbridos do tipo MWCNT:P3HT (1:1). Os híbridos foram estudados por caracterizações físico-químicas, estruturais, elétricas, ópticas, eletroquímicas, morfológicas e térmicas. Estas caracterizações permitiram uma avaliação dos materiais e compreensão das estruturas e propriedades, de maneira que o híbrido covalente foi escolhido para aplicação e estudo do dispositivo. O supercapacitor híbrido construído foi avaliado eletroquimicamente, os valores de capacitância foram determinados por dois métodos (voltametria cíclica e por ciclagem de carga e descarga) e os resultados foram comparados com o capacitor de MWCNT puro. A estabilidade eletroquímica dos dispositivos foi avaliada através da ciclagem galvanostática de carga e descarga.

Na segunda etapa do trabalho, foram sintetizados nanocompósitos ternários 3D baseados em polipirrol (PPi), óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanopartículas de zircônia (ZrO_2) por via eletroquímica. Os eletrodos foram caracterizados e aplicados em capacitores na configuração de três eletrodos. O desempenho do eletrodo ternário foi comparado com o compósito binário de rGO e PPi e o eletrodo de PPi puro.

Objetivo

Os objetivos deste trabalho de doutorado são sintetizar híbridos e compósitos de polímeros conjugados e nanomateriais de carbono, realizar suas respectivas caracterizações estruturais, morfológicas e eletroquímicas, bem como, preparar os eletrodos e testar a sua aplicação em supercapacitores.

CAPÍTULO 1

*Síntese e caracterização de híbridos de P3HT e MWCNT
para aplicação em supercapacitores*

1.1 Revisão Bibliográfica

1.1.1 Polímeros conjugados e politiofenos (PT)

Os polímeros são materiais conhecidos há várias décadas, devido às suas propriedades mecânicas e térmicas. A incorporação de cargas condutoras em sua estrutura de maneira a associar suas já conhecidas propriedades mecânicas com as elétricas dos metais surgiu na década de 50, com os então chamados polímeros condutores extrínsecos [29]. No entanto, apenas na década de 70 foram descobertas as propriedades elétricas intrínsecas dos polímeros, que passaram a serem chamados de polímeros condutores, e hoje são mais bem denominados como polímeros conjugados (PC) [30].

Nos PC, as propriedades condutoras estão associadas à presença de ligações π -conjugadas em sua estrutura [29, 31]. Inicialmente, Letheby em 1862 reportou a oxidação da anilina em ácido sulfúrico diluído, produzindo um sólido preto sobre um eletrodo de platina. Em 1876, Goppelsroeder observou a formação de oligômeros a partir da oxidação da anilina. Natta *et al.* sintetizaram o poliacetileno em 1958 e Dall'olio *et al.* o polipirrol em 1967. Mas somente em 1977 os pesquisadores Shirakawa, MacDiarmid, Heeger e colaboradores verificaram um aumento de algumas ordens de grandeza na condutividade do poliacetileno após sua dopagem com iodo, alcançando valores de 10^3 S cm^{-1} [31, 32].

Devido às propriedades elétricas, ópticas e magnéticas comparadas aos dos materiais metálicos e semicondutores, aumentou-se amplamente a visibilidade desta classe de polímeros e em sequência, outros tipos de polímeros conjugados foram sintetizados. Desde suas descobertas, os PCs mais explorados na literatura são o polipirrol, a polianilina e os politiofenos [33, 34] (Figura 1.1).

Por apresentarem propriedades como eletrocromismo, termocromismo, eletroluminescência, transferência de carga, absorção de fótons, estabilidade química e eletroquímica, atualmente, os PCs são aplicados nos mais variados dispositivos eletrônicos, por exemplo, em janelas inteligentes, em OLEDs [35, 36], em baterias [12], capacitores [37-39], transistores [40], sensores [29], dispositivos de memória [41], geração de energia elétrica nas células fotovoltaicas [42, 43], entre outras aplicações [30].

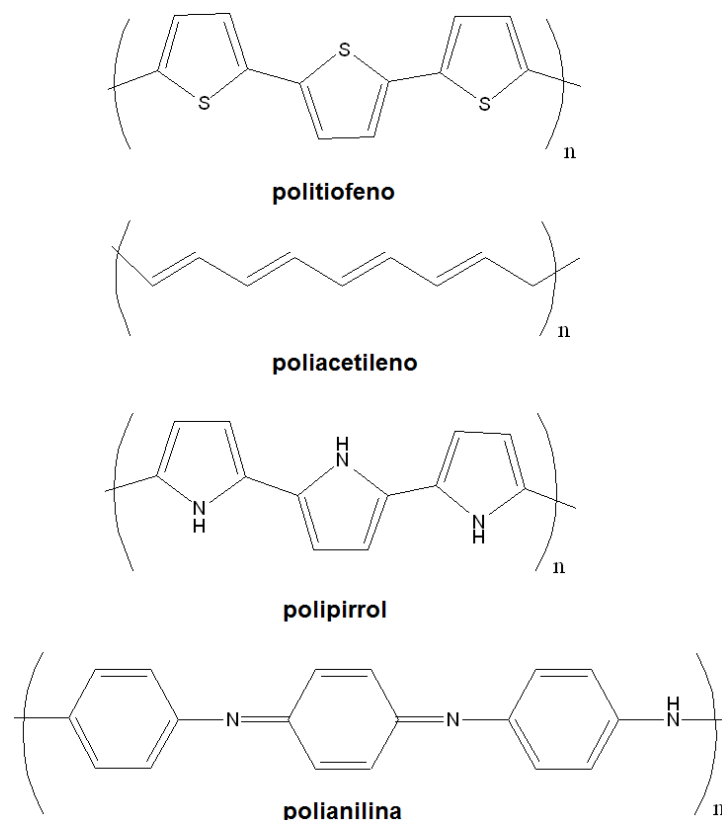


Figura 1. 1- Estruturas químicas de alguns PC: politiofeno, poliacetileno, polipirrol e polianilina.

As vantagens em se empregar materiais orgânicos poliméricos em dispositivos eletrônicos em relação aos materiais inorgânicos já eram anunciadas desde a década de 80 [44]. Os PCs se tornaram uma alternativa viável em várias aplicações, devido à química flexível, ao fácil processamento e ao baixo custo de produção [45]. Este aspecto, chamado de arquitetura ou engenharia molecular, pode simplificar muito os processos de construção dos dispositivos por reduzir o número de etapas na fabricação [11].

O Politiofeno (PT) é um heterociclo sulfurado, no qual a aromaticidade está relacionada também ao par de elétrons livres do átomo de enxofre. Este polímero vem sendo exaustivamente explorado na literatura nas mais vastas áreas de aplicação, desde a descoberta de suas propriedades. O poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) foi reportado inicialmente em 1980 por dois grupos de pesquisa [37, 46] e desde a primeira publicação deste polímero para aplicação em dispositivos semicondutores em 1996, ele tornou-se um dos PCs mais difundidos na literatura [47].

Os PTs são importantes entre os PCs devido a sua simplicidade sintética, estabilidade química e à possibilidade de dopagem reversível. Entretanto, a presença de alta conjugação eletrônica e as fortes interações entre as cadeias tornam essa classe de polímeros geralmente

insolúvel em solventes orgânicos comuns. Esta limitação pode ser contornada pela inserção de uma cadeia substituinte em posição lateral dos anéis aromáticos, o que os tornam processáveis na forma de filmes finos [46]. Sua cadeia aromática pode ser facilmente substituída na posição 3 (ou β), o que nos permite explorar as mais distintas modificações [29], Figura 1.2.

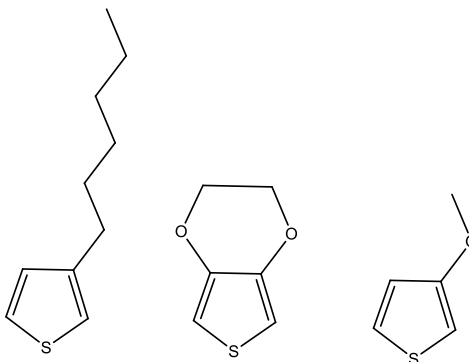


Figura 1. 2- Estruturas químicas de alguns 3-alkiltiofenos: 3-hexiltiofeno (3HT), 3-4-etilenodioxítiofeno (EDOT) e 3-metoxítiofeno (3MT), respectivamente.

Em especial, o P3HT é muito estudado em aplicações de optoeletrônica e é o polímero mais explorado na área de células fotovoltaicas orgânicas [48]. O sucesso das aplicações é muito dependente da microestrutura e da morfologia do material, e alguns parâmetros como temperatura de síntese e de processamento, o tipo de solvente utilizado, especialmente no caso de blendas e compósitos, além do tipo de deposição da dispersão para a formação de filmes influenciam diretamente na eficiência final [49-53].

O P3HT pode ser sintetizado por via eletroquímica de forma rápida e direta sobre um eletrodo de trabalho, ou por via química através de métodos de poliadicação radicalar, sendo mais comum e simples, a técnica de acoplamento oxidativo com excesso de haleto metálico, por exemplo, FeCl_3 [44, 54]. Ambos os métodos podem produzir P3HT regioregulares e com alta extensão de cadeias. Este polímero possui propriedades eletroquímicas interessantes, pois apresentam estabilidade e reversibilidade sob ciclagem eletroquímica [29].

A condutividade elétrica do P3HT é dependente da temperatura e da regioregularidade, entre outros fatores. Polítiofenos substituídos na posição 3 podem apresentar quatro diferentes regioregularidade. P3HT com ligações de acoplamento entre as cadeias de tiofenos do tipo cabeça-cauda (HT-HT) expressam maiores valores de condutividade elétrica, comparados com outras configurações como cabeça-cabeça (HT-HH) ou cauda-cauda (TT-HH e TT-HT) (consideradas cadeias aleatórias), Figura 1.3. Essa característica pode influenciar outras propriedades, como por exemplo, na capacitância em um dispositivo pseudocapacitor [8, 55].

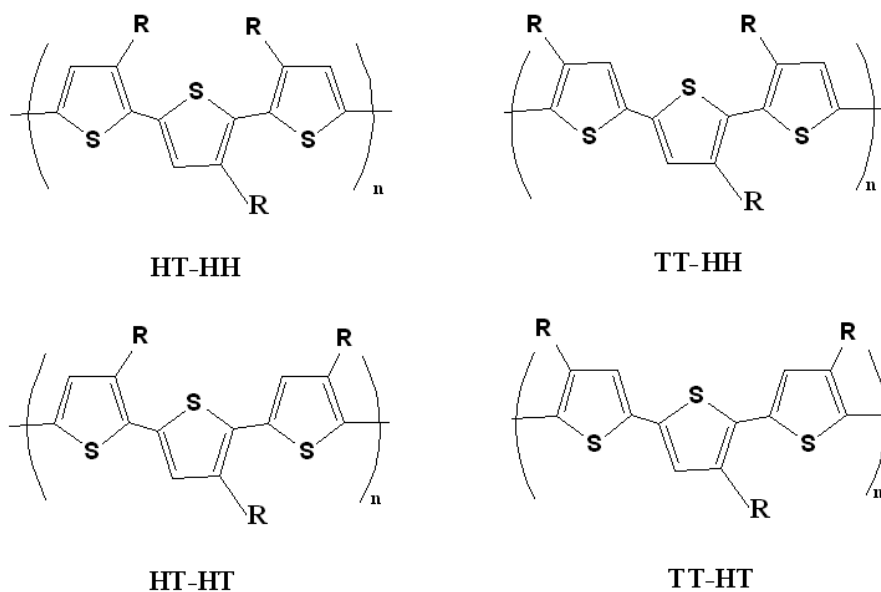


Figura 1. 3- Acoplamentos possíveis para o politiofeno substituído na posição 3.

1.1.2 Nanotubos de carbono funcionalizados

O carbono é conhecido em cinco formas alotrópicas distintas: grafite, grafeno, diamante, fulereno e nanotubos de carbono. Kroto e colaboradores apresentaram em 1985, a síntese do fulereno, com átomos de carbono de hibridização sp^2 , formando uma estrutura fechada com 60 átomos de carbono variando entre cadeias heptagonais e pentagonais [56, 57]. Apesar de existirem relatos anteriores [58], o reconhecimento dos CNTs na comunidade acadêmica como uma nova forma alotrópica do carbono se consolidou com a publicação de Iijima em 1991 [57, 59].

Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas (unidimensionais - 1D) constituídas somente por átomos de carbono com hibridização sp^2 ligados covalentemente, formando estruturas hexagonais. Idealmente, eles são imaginados como uma folha de grafeno enrolada em torno de um eixo, formando estruturas cilíndricas com o diâmetro da ordem de nanômetros e o comprimento geralmente na ordem de micrômetros, o que resulta em uma alta razão de aspecto e grande área superficial. Existem ainda nomenclaturas que distinguem os tipos de CNTs de acordo com o eixo em que a “folha de grafeno” é enrolada, distinções estas que influenciam diretamente nas suas propriedades, principalmente eletrônicas e elétricas [57]. Podem ser formados por uma única folha de grafeno enrolada na forma de tubo (SWCNT, do inglês, *single-walled carbon nanotube*) [60], por duas folhas enroladas

(DWCNT, do inglês, *double-walled carbon nanotube*) ou múltiplas folhas ou paredes concêntricas (MWCNT, do inglês, *multi-walled carbon nanotube*) [57], Figura 1.4.

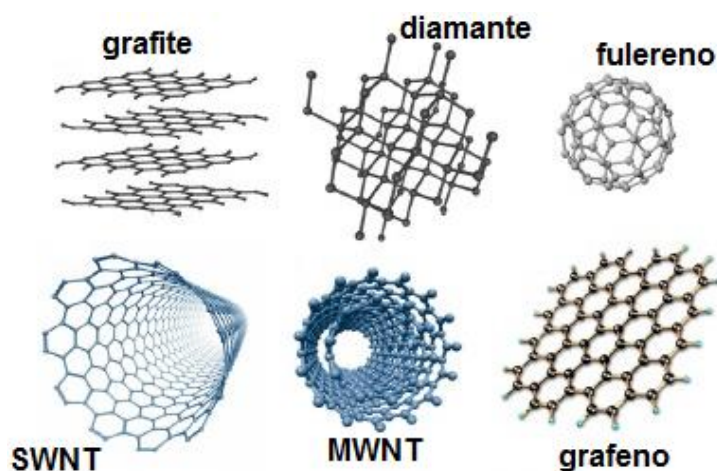


Figura 1. 4- Estruturas dos alótropos do carbono: grafite, diamante, fulereno C₆₀, SWCNT e MWCNT, grafeno, respectivamente. Figura adaptada de [57].

Suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas excepcionais os tornam materiais estratégicos de alto desempenho e com ampla possibilidade de aplicações nas mais diversas áreas [61]. Além de serem consideradas como as fibras mais fortes conhecidas até hoje, possuem altos valores de condutividade elétrica e térmica. Quando incorporados em compósitos com polímeros, geralmente melhoram as propriedades comparadas aos materiais individuais [9, 62, 63].

No entanto, sua baixa dispersão em diversos sistemas é comprometida por forças de van der Waals intrínsecas existentes entre os tubos que contribuem para a formação de aglomerados, seja em solventes orgânicos comuns, quanto em matrizes poliméricas, características estas que prejudicam o processamento dos CNTs, a transferência de cargas entre polímero/nanotubo e, portanto, suas aplicações [64].

Para contornar esta limitação, uma estratégia que vem sendo explorada e se mostra como um método eficiente para melhorar sua dispersão em diferentes sistemas [65] é a funcionalização dos tubos com diferentes grupos funcionais e/ou polímeros. Experimentos de funcionalização de CNT começaram com a fluoração de SWNT por Michelson e colaboradores em 1999 [66] e desde então, já foram reportados os mais diversos tipos de modificações [67]. A utilização deste artifício mostrou amenizar os efeitos de separação entre polímero/nanotubo, favorecendo as interações e a transferência de carga, além da dispersão, fator crucial para uma caracterização criteriosa.

Estas funcionalizações podem ser realizadas por processos covalentes, não covalentes ou por preenchimento endoédrico da cavidade interna. A funcionalização covalente ocorre pela ligação de grupos químicos aos carbonos da rede hexagonal e oferece a vantagem de ampliar a adesão e as propriedades químicas. No entanto, algumas das ligações π na superfície dos tubos são quebradas. Tais modificações químicas alteram também a estrutura eletrônica dos nanotubos fazendo com que estes se tornem semicondutores de *bandgap* quase nulo [67]. Na funcionalização não covalente, a modificação das propriedades dos tubos ocorre sem a quebra das ligações π , através de interações π - π ou CH- π entre o material e o CNT, rompendo-se a interface hidrofóbica e as interações intertubos que formam os aglomerados [6].

Os CNTs geralmente são muito pouco reativos e altamente estáveis, mas o efeito de curvatura existente nos tubos aumenta sua reatividade comparada ao grafeno (piramidalização das ligações sp^2 e desalinhamento dos orbitais π , que produzem tensões locais), sendo as extremidades dos tubos mais reativas que as paredes laterais [65].

As ligações covalentes entre os átomos de carbono são fortes, de modo que para se quebrar ligações nos CNTs, tornam-se necessárias condições drásticas de reação, como por exemplo, o uso de agentes oxidantes fortes. Entre as modificações mais comuns, destaca-se a oxidação dos CNTs, a qual insere grupos oxigenados e carboxílicos e a partir desta funcionalização inicial, os CNTs podem ter ligados às suas paredes uma infinidade de moléculas, o que permite explorar diferentes aplicações [68].

Um dos métodos mais empregados de modificações químicas das paredes dos CNTs é a funcionalização oxidativa, descrita por diversos grupos de pesquisa [66, 69]. A oxidação de nanotubos por carboxilação já foi realizada com mistura de ácidos concentrados e em diferentes proporções, porém, verificou-se que em alguns desses métodos havia a quebra de muitas das paredes dos tubos. Hoje, a técnica mais utilizada e eficiente emprega uma mistura de ácidos concentrados $H_2SO_4:HNO_3$ na proporção de 3:1 em banho de ultrassom [66-68] e em sequência, diversos trabalhos descreveram a reação com cloreto de tionila dos CNTs carboxilados. Esta reação é uma das etapas reacionais mais importantes para funcionalização dos nanotubos com outros grupos tais como aminas, álcoois e algumas cadeias poliméricas, pois estas funcionalizações tornam os CNTs passíveis de manipulação.

Chen e colaboradores relataram pela primeira vez o uso de grupos ácidos para conectar longas cadeias alquil em nanotubos de carbono por meio de ligações de amida [70]. A incorporação de aminas alifáticas e aromáticas nas paredes de nanomateriais de carbono se tornou um método de modificação comum, devido à facilidade destas em reagir com os mais

distintos grupos [64, 71]. Além disto, os CNT amino-funcionalizados apresentam estabilidade química e boa interação com polímeros como epóxi [72] e PCs [52], um exemplo deste tipo de reação é apresentado na Figura 1.5.

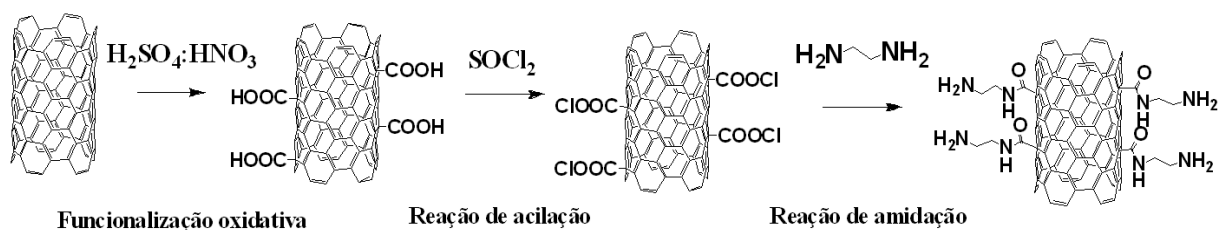


Figura 1. 5- Funcionalização de SWNT em três etapas: carboxilação com mistura ácida de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) concentrados, acilação com cloreto de tionila ($SOCl_2$) e amidação, neste caso, com etilenodiamina ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$), respectivamente.

A funcionalização com grupos amina mostrou introduzir um *bandgap* na estrutura eletrônica de monocamadas de grafenos (GM), que quando não modificado apresenta característica eletrônica de um semicondutor com *bandgap* nulo (as bandas de condução e de valência se interceptam em pontos de Dirac), comportamento esse diferente de um material semicondutor comum, que apresenta um *bandgap* intermediário [73]. Além disso, a percentagem de funcionalização provou influenciar na dimensão do *bandgap*. Com menores proporções de funcionalizações com os grupos amina o *bandgap* das GM aumentou e para os CNTs diminuiu, característica essa que permite manipular eletronicamente a estrutura conforme desejado [73]. Zhao e colaboradores mostraram através de cálculos teóricos que a mudança na propriedade eletrônica dos nanotubos com as funcionalizações é independente do tipo de grupo funcional inserido [67].

1.1.3 Nanocompósitos e híbridos baseados em MWCNT e P3HT

O preparo de nanocompósitos contendo P3HT e CNT surgiu como uma estratégia para contornar o problema da dispersão dos CNTs e desde o primeiro relato em 2002 da aplicação de compósitos de PC/SWCNT em células solares, o interesse neste tipo de material cresceu rapidamente [48]. O particular interesse na incorporação dos CNTs na matriz do P3HT mostrou resultados sinérgicos, unindo as propriedades térmicas, mecânicas, de fotoestabilidade e alta condutividade elétrica dos CNTs [61] com as propriedades optoeletrônicas deste polímero, melhorando assim as propriedades finais em relação aos componentes individuais, além de permitir uma boa dispersão do compósito em solventes

orgânicos comuns e ganhando em processamento [48]. Filmes compósitos de poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e MWCNT apresentaram valores de condutividade elétrica até cinco ordens de grandeza maior comparados ao polímero puro [74].

Basicamente, existem três tipos de preparo de compósitos: o método mais comum e simples é chamado de co-dissolução e consiste na mistura dos dois materiais dispersos em um solvente, em banho de ultrassom. Um segundo tipo é a polimerização *in situ* dos monômeros na presença dos CNTs previamente dispersos. Já o terceiro e mais complexo método é a polimerização *in situ* com ligação covalente entre o polímero e os CNTs através da modificação química das superfícies dos tubos. Em termos de funcionalização não covalente, a interação π - π ou CH- π entre o CNT e o P3HT é bastante explorada na literatura com as mais diversas variações nas proporções entre os materiais e nos métodos de mistura destes, verificando-se o efeito destes parâmetros na influência das propriedades dos compósitos [52, 53].

Nos compósitos formados por co-dissolução e por polimerização *in situ* não ocorre a quebra das conjugações na superfície dos nanotubos, enquanto naqueles com ligação covalente ocorre a quebra de algumas ligações duplas, destruindo parte da conjugação dos CNTs, neste caso, torna-se importante ter uma porcentagem adequada de funcionalização para que a perda das conjugações não prejudiquem, principalmente, as propriedades elétricas e eletrônicas dos CNTs [52, 53].

Musumeci e colaboradores [50] prepararam compósitos contendo P3HT e MWCNT por co-dissolução e obtiveram valores de condutividade máxima na ordem de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Já Liu e colaboradores, modificaram quimicamente a superfície de MWCNT, obtendo um monômero ligado diretamente ao tubo e posteriormente, polímeros derivados do tiofeno foram misturados fisicamente [75]. Neste trabalho, foi observado que a presença do monômero ligado ao MWCNT favoreceu a interação e os valores de condutividade aumentaram para $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, quando dopados com ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA). Ainda neste trabalho, foi verificado que a condutividade aumentava com maiores proporções em massa de CNTs no compósito.

Arranz-Andrés e Blau prepararam nanocompósitos utilizando SWCNT, DWCNT e MWCNT com diversos diâmetros, a fim de avaliar a influência do tipo de nanotubo nas propriedades do compósito, porém não identificaram diferenças importantes nas propriedades. No entanto, em termos de concentrações foi constatado que ao aumentar a proporção em massa de CNTs no compósito, ocorria um deslocamento da banda de absorção para a região do vermelho e um aumento da intensidade dos espectros de emissão dos compósitos. Neste

mesmo trabalho, foi comprovado que a inserção de CNTs na camada ativa de células fotovoltaicas orgânicas aumentou a eficiência da célula em três ordens de grandeza em relação ao polímero puro, o que indica uma eficiente dissociação dos éxcitons formados na interface polímero/CNT [76].

Kuila e colaboradores observaram que nanocompósitos contendo P3HT e MWCNT obtido via polimerização oxidativa *in situ* tornaram a interação π - π entre nanomaterial de carbono e polímero mais intensa. Isso melhorou os efeitos de transferência de carga, o que conseqüentemente, refletiu em um deslocamento para o vermelho nos espectros de absorção UV-Visível no compósito contendo 8% de CNT. Dessa forma, esse deslocamento indicou em uma redução no *bandgap* do compósito não dopado e em um aumento de duas ordens de grandeza da condutividade elétrica ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) quando comparado ao polímero puro, e uma ordem de grandeza (4 S cm^{-1}) comparado ao polímero dopado com iodo [52].

O poli [3-(2-hidroxietil)-2,5-tienileno] (PHET) produzido *in situ* com MWCNTs mostrou um aumento nos valores de condutividade em relação aos compósitos preparados por radiação ultrassônica de uma mistura destes materiais, devido ao revestimento das paredes de nanotubos com polímero [77]. Karim, M. R. também verificou modificações nas caracterizações do compósito *in situ* e observou uma condutividade elétrica da ordem de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ e melhora na dispersão e estabilidade em solventes orgânicos comuns [78].

Nanocompósitos contendo MWCNT com P3HT ligados covalentemente através de uma reação de esterificação mostraram aumento da solubilidade em solventes orgânicos, como clorobenzeno, tetrahidrofurano (THF), clorofórmio e tolueno. Os autores relataram que esta solubilidade só foi possível devido à ligação covalente entre o polímero e os CNTs, que melhorou a interação entre os materiais. O compósito ligado covalentemente apresentou um deslocamento para o azul (*blue shift*) nos espectros de absorção UV-Visível e uma supressão (*quenching*) nos espectros de fotoluminescência menor do que no compósito baseado em uma mistura física da nanocarga com o P3HT puro [52].

Quando aplicados em transistores de efeito de campo (FETs) compósitos de MWCNT e P3HT ligados covalentemente através de uma reação de esterificação apresentaram melhores resultados que os compósitos correspondentes obtidos por mistura física, devido à melhor compatibilidade entre os componentes, o que faz com que os CNTs hajam como uma ponte de condução se conectando ao P3HT e facilitando o transporte de cargas inter-cadeias [79].

Nos MWCNT ocorre um processo de transferência de carga entre as camadas concêntricas que lhes conferem um comportamento eletrônico de semicondutor e, portanto, a condutividade elétrica não é dependente da temperatura. Por sua vez, a condução nos

compósitos de P3HT-nanotubo pode ser explicada por tunelamento quântico considerando que existe uma fina camada de polímero isolante que atua como uma barreira de potencial, barreira essa que diminui com a temperatura. No entanto, à medida que a quantidade de CNT é aumentada no compósito a dependência da condutividade com a temperatura se torna cada vez menor [8].

Neste trabalho de doutorado, foram sintetizados materiais híbridos MWCNT:P3HT na proporção de 1:1 em razão mássica, assim nomeados devido à alta concentração dos MWCNT, uma vez que a nomenclatura “compósito” se refere à inserção de uma carga (geralmente em pequena quantidade quando comparada à matriz), o que não acontece neste caso. A maior proporção de MWCNT foi proposta no sentido de se obter um material mais condutor (uma vez que o polímero se encontra no estado neutro) e com morfologia e propriedades eletroquímicas adequadas para aplicação em supercapacitores.

1.1.4 Capacitores eletroquímicos

Um capacitor é um componente de um circuito elétrico que tem a característica de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo elétrico. Fisicamente, os capacitores eletrolíticos e os eletrostáticos convencionais são constituídos por dois eletrodos condutores e separados por um material dielétrico, enquanto nos capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica as cargas são separadas nas interfaces entre os eletrodos e o eletrólito [17, 21].

Atualmente, busca-se por capacitores que possam alcançar altas densidades de energia [17, 20]. O diagrama de Ragone, apresentado na Figura 1.6, mostra a relação entre as densidades de potência e energia para alguns dispositivos de estocagem de energia, no qual se pode verificar que as baterias possuem alta densidade de energia e os capacitores, alta densidade de potência.

O conceito de dupla camada elétrica foi reportado por Helmholtz em 1853, mas o primeiro dispositivo EDLC (capacitor de dupla camada elétrica) construído com eletrodos de material de carbono altamente poroso e de alta área superficial foi originado na patente de Becker em 1957 para General Electric. No entanto, esta primeira aplicação ainda não esclareceu bem as diferenças entre os conceitos de capacitores eletroquímicos e das baterias faradaicas, que foram melhor compreendidos com a patente de 1970 para a Standard Oil (D. L. Boos), na qual o dispositivo foi construído com uma pasta de carbono utilizando como eletrólito um sal solubilizado em um solvente orgânico aprótico [17]. A substituição do solvente aquoso por um solvente orgânico no eletrólito ampliou tanto a janela eletroquímica

utilizada no dispositivo, bem como a densidade de energia do mesmo (a densidade de energia é igual a $\frac{1}{2} CV^2$, onde C é a capacitância específica em uma tensão V) [17].

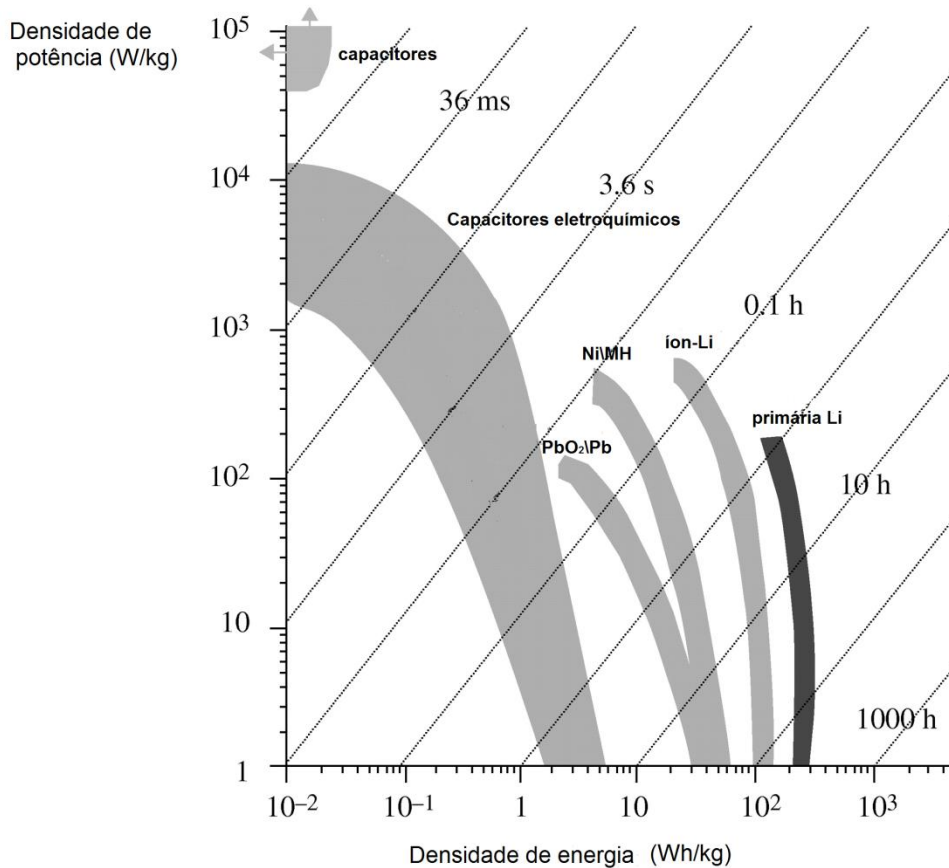


Figura 1. 6- Diagrama de Ragone. Figura adaptada de [63].

O eletrólito utilizado pode ser uma solução aquosa (por exemplo, hidróxido de potássio ou ácido sulfúrico, entre outros) ou um eletrólito orgânico, utilizando-se solventes como carbonato de propileno, dioxolano, acetonitrila ou até mesmo um líquido iônico. Ele é parte importante do dispositivo e influencia diretamente nos parâmetros do capacitor, de modo que é necessária a escolha de um eletrólito adequado para o sistema, considerando-se a sua janela eletroquímica, a temperatura de operação, a condutividade elétrica, a viscosidade e a interação com o material do eletrodo. Apesar de os eletrólitos líquidos oferecerem algumas limitações como risco de vazamento, inflamabilidade e toxicidade, ainda são os mais utilizados na literatura, devido aos altos valores de condutividade elétrica [80-83].

Em um capacitor eletroquímico de dupla camada, na configuração de dois eletrodos, existem dois eletrodos isolados por um material separador que permite a permeação dos íons do eletrólito sem que os eletrodos entrem em contato. Um destes eletrodos é positivo e

durante o processo de carregamento atrai ânions, enquanto o outro é negativo e atrai os cátions, formando uma dupla camada elétrica entre a superfície do eletrodo e os íons do eletrólito, representada na Figura 1.7 [17, 20, 21, 23].

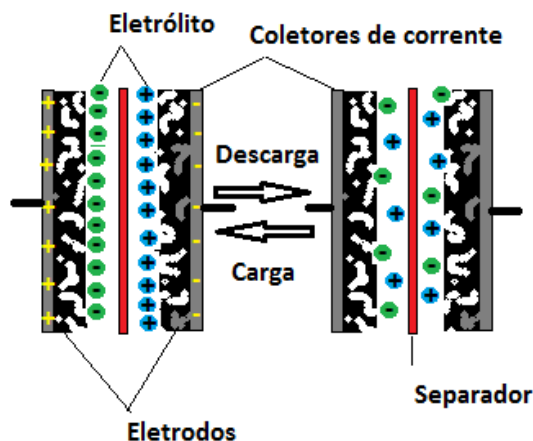


Figura 1. 7- Representação do funcionamento de um capacitor de dupla camada durante os processos de carga e descarga.

Os EDLC são baseados na dupla camada interfacial, enquanto os chamados pseudocapacitores são supercapacitores nos quais a estocagem de energia se dá através da eletrossorção ou pela contribuição de reações de redução/oxidação (redox) em eletrodos de alta área superficial de materiais como óxidos metálicos ou polímeros conjugados. Os óxidos metálicos apesar de apresentarem altas capacitâncias, são relativamente caros e não práticos. Uma alternativa conveniente a estes materiais são os polímeros conjugados, que fornecem grande janela eletroquímica [2].

Ao contrário de um EDLC, em um pseudocapacitor o armazenamento de cargas se dá em um dos eletrodos por reações de redução durante o processo de carregamento e no outro eletrodo por reações de oxidação. No processo de descarga, as reações são invertidas. Os íons do eletrólito migram para os eletrodos atraídos por cargas opostas, também formando uma dupla camada elétrica, mas aqui são provenientes de processos eletroquímicos que ocorrem na superfície dos eletrodos eletroativos. Geralmente, apresentam maiores valores de capacitância e de densidade de energia, mas apresentam pior tempo de vida útil em comparação com os EDLCs, em consequência das reações redox que degradam a estrutura molecular dos polímeros [2].

Nas baterias recarregáveis ocorrem processos faradaicos reversíveis quimicamente, geralmente acompanhados de mudança de fase e da formação de produtos de reação irreversíveis, que limitam o tempo de vida útil e produzem uma baixa densidade de potência

[2, 12]. Além disso, as reações são lentas, aumentando o tempo de carga e descarga deste tipo de dispositivo. Nos capacitores eletroquímicos as reações são rápidas, como consequência de processos reversíveis com transferência de cargas sem a mudança de fase e que não envolvem quebra ou formação de ligações químicas, fator esse que aumenta o tempo de vida e a densidade de potência, quando comparados com as baterias [2, 3].

Existem ainda os capacitores eletroquímicos híbridos que podem ser baseados em capacitores assimétricos ou em eletrodos simétricos formados por compósitos que armazenam cargas por processos eletrostáticos e eletroquímicos simultaneamente. No primeiro caso, o capacitor é constituído por dois eletrodos distintos, um contribuindo capacitivamente com a dupla camada elétrica e o outro com processos eletroquímicos que fornecem a pseudocapacitância. Um exemplo do segundo caso seria um capacitor constituído por um compósito formado por nanotubos de carbono ou grafeno e polímeros conjugados [63, 84-86].

Desde a descoberta dos CNTs, estes materiais vêm sendo aplicados nas mais diversas áreas, incluindo a de estocagem de energia nos eletrodos dos EDLCs. Neste contexto, os CNTs contribuem no ganho de capacitância, devido a sua estrutura com alta condutividade eletrônica, baixa densidade e alta área superficial, estabilidade química, são materiais leves, de baixo custo relativo (considerando a pequena massa utilizada nos dispositivos) e morfologia adequada [84, 87].

Dispositivos baseados em nanomateriais de carbono e PCs oferecem a possibilidade de serem construídos em substratos flexíveis e de reduzirem o tamanho final do componente eletrônico, uma vez que estes materiais por si só apresentam uma alta área superficial. Assim, esse tipo de capacitor eletroquímico híbrido mostrou melhorar a capacitância específica em relação aos EDLC em consequência dos efeitos de pseudocapacitância [17, 51, 86]. Bai e colaboradores mostraram que o compósito de PEDOT/MWCNT apresentou resultados de capacitância superiores comparado ao MWCNT e PEDOT puros [85].

Gupta e colaboradores construíram dois capacitores com eletrodos constituídos de compósito de grafeno reduzido e P3HT em eletrólito aquoso. Em um dos capacitores, o compósito foi produzido por uma mistura física dos componentes, no segundo, o compósito foi preparado através de uma polimerização *in situ* na presença do grafeno reduzido. Neste segundo caso, o valor de capacitância específica obtido foi de quase 100 F g^{-1} maior que no primeiro. A maior capacitância obtida no dispositivo com o compósito *in situ* foi explicada como associada à maior porosidade do compósito, fator que facilitou o acesso dos íons do eletrólito à superfície do carbono, comparado ao compósito preparado por mistura física, que apresentou a característica de re-empilhamento do grafeno e pelo fato de o P3HT ser

hidrofóbico, fatores esses que contribuíram para diminuir a capacidade de armazenamento de cargas e aumentar a resistência interna do dispositivo [51].

Portanto, neste trabalho de doutorado, híbridos de MWCNT e P3HT ligados covalentemente foram avaliados como materiais ativos em supercapacitores e comparados com resultados de compósitos publicados previamente na literatura.

Os objetivos específicos desta etapa do trabalho são:

- a. Funcionalização dos MWCNT com uma amina e posterior acoplamento de um monômero tiofênico.
- b. Preparação dos híbridos nanoestruturados de P3HT e MWCNT ligado e não ligado covalentemente por via química (acoplamento oxidativo com FeCl_3).
- c. Caracterização de todos os materiais preparados empregando técnicas espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas.
- d. Estudo das propriedades eletroquímicas dos híbridos preparados, e aplicação do material obtido como camada ativa em capacitores eletroquímicos.

1.2 Parte Experimental

Materiais

Foram utilizados MWCNT, adquiridos da Nanocyl™, NC 7000 com alta razão de aspecto (>150), produzido via processo de deposição de vapor químico (CVD). Os parâmetros disponibilizados pelo fabricante são: diâmetro médio de 9,5 nm, comprimento médio de 1,5 µm, área superficial de 250-300 m² g⁻¹.

Na etapa de oxidação, utilizou-se ácido nítrico e ácido sulfúrico obtidos comercialmente das empresas F. Maia e Vetec, respectivamente. As aminas 1,3-diaminopropano e trietilamina, utilizadas nas etapas de amidação, o ácido tiofenoacético (ATA) utilizado na etapa de acoplamento do monômero de tiofeno, o monômero 3-hexiltiofeno, os sais cloreto férrico (FeCl₃) e bis(trifluorometano-sulfonyl)imidato de lítio (LiTFSI), bem como, os solventes carbonato de propileno anidro (CP) e 1,2-diclorobenzeno anidro (DCB) foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich.

Os solventes utilizados: THF, benzeno, tolueno, acetonitrila (ACN), clorofórmio e diclorometano (DCM) foram todos adquiridos da marca Synth; o metanol da marca VETEC. Todos os solventes foram tratados conforme descrito na literatura [88].

Para a construção dos eletrodos, os materiais ativos foram depositados em folha de alumínio 0,025 mm de espessura (99,0 %; Good Fellow), recortadas na forma circular com área de 1,1 cm². A membrana separadora nos capacitores eletroquímicos possuía as seguintes características: fibra de vidro; MN GF-6; Macherey-Nagel.

Métodos

Inicialmente, foram realizadas algumas etapas sintéticas a fim da obtenção do acoplamento covalente entre os MWCNT e o monômero derivado do tiofeno para posterior formação *in situ* de híbridos com monômeros substituídos na posição 3. A Figura 1.8 resume o esquema geral destas funcionalizações com a 1,3-diaminopropano.

A primeira etapa de funcionalização seguiu a literatura e consistiu na oxidação dos nanotubos para a introdução de grupos carboxílicos em suas paredes externas [68]. Em seguida, a etapa de amidação foi realizada por um método “verde” assistido por micro-ondas, livre de solvente e de reagentes tóxicos, eliminando a etapa de formação do cloreto de ácido, método tradicional para realização deste tipo de reação [89]. Este método foi utilizado para se

obter funcionalização com uma amina, o 1,3-diaminopropano. Este tipo de funcionalização já foi previamente realizada pelo nosso grupo de pesquisa para outras aplicações [89].

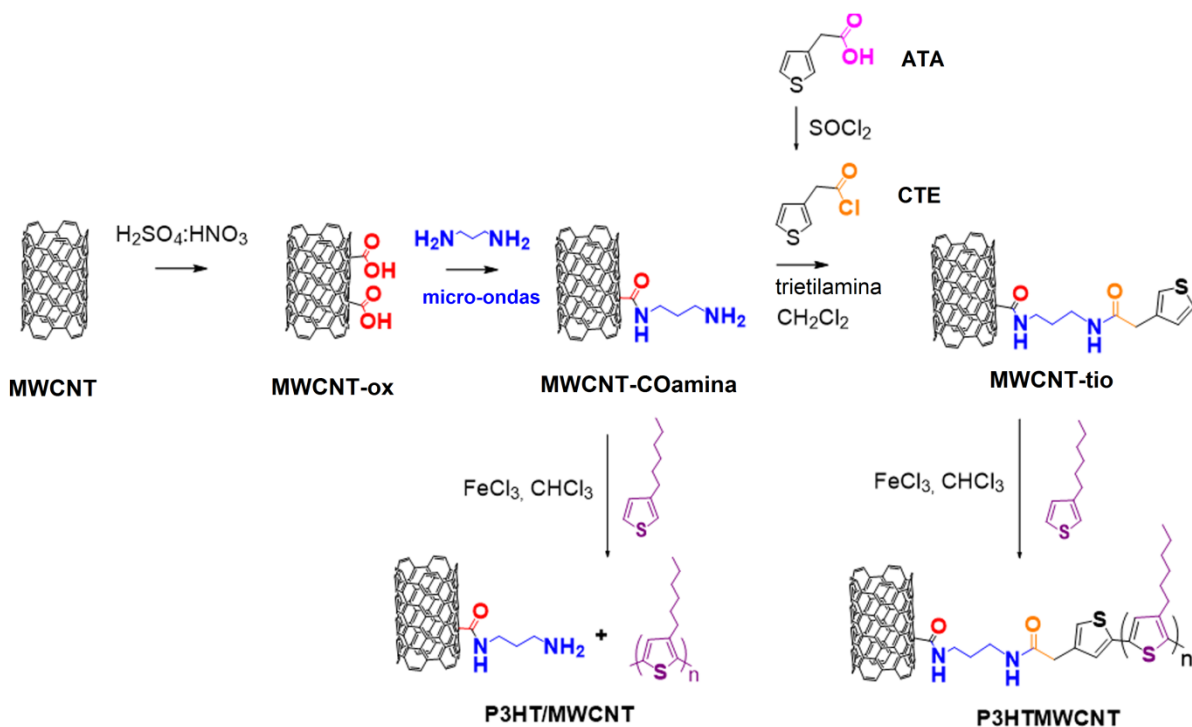


Figura 1. 1- Esquema sintético resumido da funcionalização covalente e não covalente dos MWCNT com o P3HT.

Em reação à parte, o ácido tiofenoacético foi convertido em cloreto de ácido, a fim de se obter uma espécie mais reativa. O cloreto de 3-tieniletanoíla (CTE) obtido foi adicionado ao sistema reacional contendo os nanotubos amino-funcionalizados para promover o acoplamento do monômero tiofeno aos MWCNTs. Assim, foi obtido o monômero MWCNT-tio.

Na etapa final, após purificação, promoveu-se a polimerização *in situ*, por via química, do MWCNT-tio com o 3HT. Para fins de comparação do efeito da ligação covalente nas propriedades deste material, foi realizada também, a polimerização do 3HT na presença dos MWCNT-COamina. Obtiveram-se assim dois diferentes materiais híbridos, como representados na Figura 1.8.

1.2.1 Oxidação dos MWCNT

Em um balão de duas vias de 250 mL, conectado a um condensador de refluxo adicionou-se 3 g de MWCNT, 132,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e 44,0 mL de ácido

nítrico concentrado (H_2SO_4 : HNO_3 , 3:1). O sistema reacional permaneceu por 3 horas sob agitação mecânica de ~430 rpm em banho de ultrassom e aquecimento de 50 °C [68], Figura 1.9. Os nanotubos oxidados foram filtrados em filtro de vidro sinterizado sob vácuo e lavados exaustivamente com água destilada até atingir o pH da água destilada. O produto MWCNT-ox foi seco a 100°C por 3 horas.

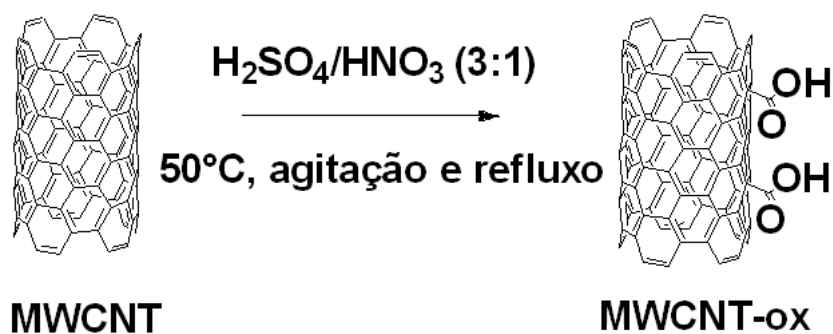


Figura 1. 9- Reação de oxidação dos nanotubos MWCNT.

1.2.2 Amidação dos MWCNT-ox via micro-ondas

Em um balão de fundo redondo de 125 mL, adicionou-se 1,5 g de MWCNT-ox e 100 mL da 1,3-diaminopropano. A mistura reacional foi submetida a banho de ultrassom por 30 minutos. Em seguida, o balão foi acoplado a um reator de micro-ondas e programado para temperatura de trabalho de 100 °C e potência de 140 Watts durante 30 minutos. A reação ocorreu sob atmosfera inerte (N_2) e agitação magnética [89]. O produto obtido foi denominado MWCNT-COamina, representado na Figura 1.10.

O produto foi filtrado em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) e lavado com etanol. Em seguida, foi disperso em 200 mL de etanol e mantido em banho de ultrassom por 2 horas, sendo novamente filtrado e seco a 100 °C por 3 horas.

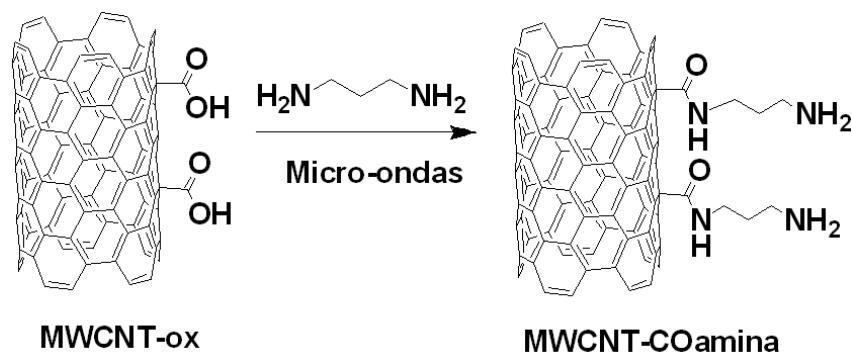


Figura 1. 10- Reação de amidação dos MWCNT-ox via micro-ondas.

1.2.3 Síntese do CTE

A síntese do cloreto de ácido foi realizada a partir do método clássico com cloreto de tionila e um ácido carboxílico [90]. A um balão de 25 mL, adicionou-se 3,018 g de ATA e 4,50 mL de cloreto de tionila destilado a parte. Conectou-se ao balão um condensador de refluxo de bola. O sistema reacional permaneceu sob refluxo por 3 horas. O sistema reacional foi aberto e adicionou-se 10 mL de benzeno anidro. O balão reacional foi conectado a um sistema de micro destilação à pressão reduzida para a remoção do excesso de cloreto de tionila e obtenção do produto final. Obteve-se assim um óleo de coloração amarela que foi denominado CTE, Figura 1. 11.

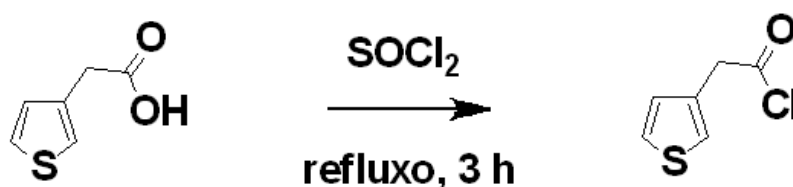


Figura 1. 11- Reação da síntese do CTE.

1.2.4 Reação de acoplamento do monômero de tiofeno

Esta reação foi realizada pelo método de Schotten-Baumann adaptado da literatura [91]. Em um balão de três vias de 50 mL contendo uma barra magnética e adaptado a um funil de adição adicionou-se 2 g de MWCNT-COamina e 70 mL de DCM anidro. A mistura reacional permaneceu em banho de ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, a temperatura foi reduzida a 0 °C e sob agitação magnética acrescentou-se 8 mL de trietilamina. Em seguida, uma solução contendo 0,6 g de CTE e 10 mL de diclorometano anidro foi adicionada ao sistema lentamente durante 30 minutos. O sistema reacional foi mantido à temperatura ambiente, sob agitação magnética até o consumo total do reagente inicial. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada (CCD). Obteve-se um sólido (MWCNT-tio) que foi filtrado em membrana de PTFE, lavado com DCM anidro e seco à 100 °C por 3 horas, Figura 1.12.

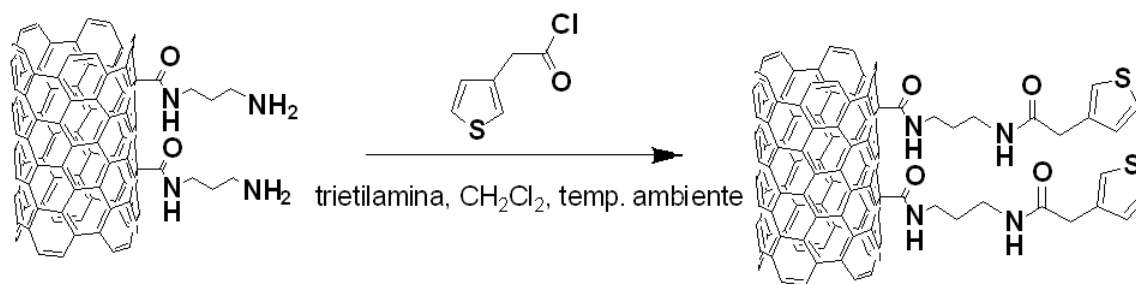


Figura 1. 12- Reação de acoplamento do monômero tiofeno ao MWCNT amino-funcionalizado.

1.2.5 Reação de polimerização *in situ* dos híbridos e P3HT puro

a) Polímero ligado covalentemente aos CNT

O método de polimerização *in situ* foi adaptado da literatura [29, 92]. Em um balão de 3 vias de 150 mL adaptado a um condensador de refluxo e a um funil de adição contendo uma barra magnética, foram adicionados 0,9512 g de MWCNT-tio, 60 mL de clorofórmio anidro. Esta mistura reacional foi disposta em banho de ultrassom por 30 minutos. Em seguida, sob agitação, atmosfera inerte e temperatura ambiente, adicionou-se 2,79 g de FeCl₃ anidro (razão molar 1:4). Ao sistema reacional, adicionou-se lentamente 20 mL de solução 0,331 mol L⁻¹ do monômero 3-hexiltiofeno em clorofórmio anidro. Inicialmente, foi acrescentada ~20% da solução do monômero imediatamente, para que a reação fosse iniciada. Em seguida, gotejou-se lentamente durante 30 minutos o restante da solução. Após a adição de todo o monômero, o sistema reacional permaneceu sob agitação magnética e atmosfera de N₂ durante 17 horas. Do ponto de vista mássico, a razão reacional foi de 1:1 MWCNT:3HT, Figura 1.13.

Ao fim da reação, todo o material do balão foi vertido em um béquer contendo 200 mL de metanol lá permanecendo por 2 horas. O produto P3HTMWCNT foi filtrado em filtro de vidro sinterizado e lavado exaustivamente com metanol (4 x 150 mL). O produto foi filtrado e transferido para um sistema de purificação Soxhlet utilizando THF por quatro dias e metanol por dois dias. Após a purificação, o polímero foi transferido para uma placa de petri e seco em dessecador a temperatura ambiente por dois dias.

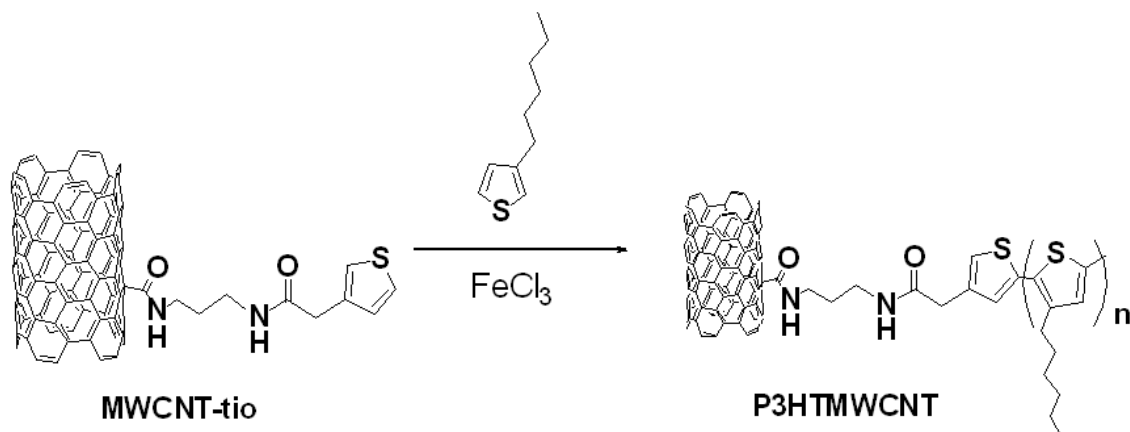


Figura 1. 13- Reação de polimerização *in situ* do híbrido ligado P3HTMWCNT.

b) Polímero não ligado aos MWCNT

Para fins comparativos, a mesma polimerização *in situ* foi realizada na presença do nanotubo amino-modificado, sem o acoplamento do monômero descrito na etapa 1.2.4. Em um balão de 3 vias de 150 mL adaptado a um condensador de refluxo, e a um funil de adição contendo uma barra magnética, adicionou-se 0,95 g de MWCNT-COamina e 60 mL de clorofórmio anidro. Em seguida, sob agitação em atmosfera inerte, à temperatura ambiente, adicionou-se 2,79 g de FeCl₃ anidro (razão molar 1:4) e lentamente gotejou-se ao sistema uma solução 0,331 mol L⁻¹ de 3HT em clorofórmio. Todos os detalhes de síntese e purificação foram os mesmos descritos anteriormente. O híbrido assim obtido foi denominado P3HT/MWCNT, Figura 1.14.

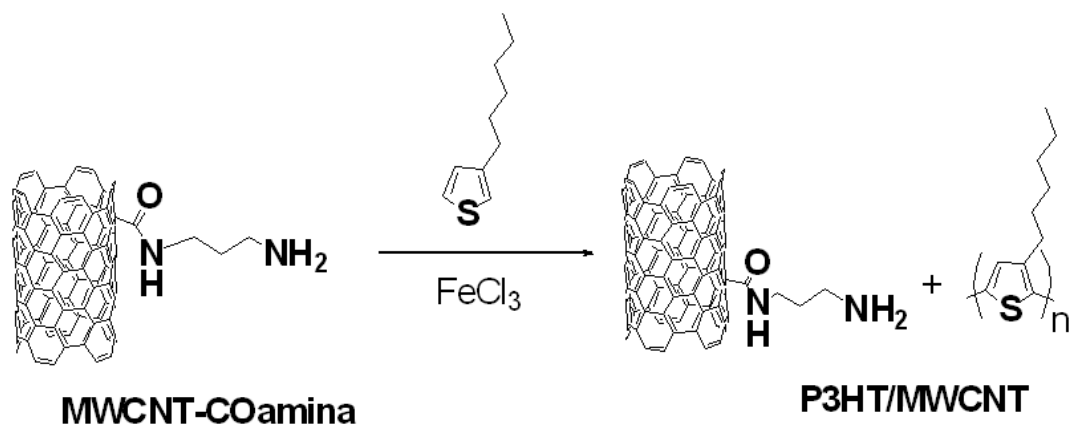


Figura 1. 14- Reação de polimerização *in situ* do híbrido P3HT/MWCNT sem ligação covalente.

c) P3HT puro

O polímero puro também foi sintetizado da mesma maneira, empregando as mesmas quantidades dos reagentes, sem a presença dos MWCNT, para fins de comparação.

A Tabela 1.1 apresenta um resumo das amostras preparadas e seus respectivos rendimentos. Este rendimento foi obtido a partir das massas iniciais dos materiais de partida: o monômero 3-HT e o MWCNT inicial em cada caso (exceto na síntese do P3HT puro) em relação à massa final obtida dos híbridos e do polímero puro após a reação, filtração, purificação e secagem.

Tabela 1. 1- Relação de rendimento das amostras preparadas.

Amostra	Monômero	MWCNT	Rendimento / %
P3HTMWCNT	3HT	MWCNT-tio	85
P3HT/MWCNT	3HT	MWCNT-COamina	84
P3HT	3HT	-	80

1.2.6 Dispositivos

Nesta primeira etapa de trabalho, o híbrido preparado P3HTMWCNT foi testado em dispositivo do tipo capacitor eletroquímico.

Montagem dos capacitores eletroquímicos

Foram construídos dois capacitores, ambos com a configuração *stacking* (2 eletrodos), na qual, dois eletrodos iguais e de mesma massa são isolados por um material separador embebido do líquido eletrólito. Em um dos capacitores, os eletrodos foram constituídos pelo híbrido P3HTMWCNT e no outro, pelo MWCNT puro. Ambos foram depositados sobre um substrato de alumínio, Figura 1.15.

Inicialmente, em uma *glove bag*, sob atmosfera inerte de N₂, preparou-se o eletrólito constituído de uma solução 0,85 mol L⁻¹ de bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de lítio (LiTFSI) em CP. Os eletrodos foram preparados pela dispersão de 30 mg de amostra em 100 mL de solvente. 1,2-diclorobenzeno anidro foi o solvente utilizado para a deposição do híbrido e THF para dispersar o MWCNT puro. As dispersões foram mantidas em banho de

ultrassom por 2 horas e em seguida, foram centrifugadas: o P3HTMWCNT por 6 minutos em 4000 rpm e o MWCNT puro por 10 minutos a 13000 rpm, Figura 1.16.

As dispersões foram gotejadas sobre as folhas de Al colocadas sobre uma chapa de aquecimento. A quantidade de material depositada foi controlada em função do volume de dispersão gotejado sobre o substrato e sua massa medida. Os capacitores foram preparados em atmosfera inerte de N₂, de maneira que um par de cada eletrodo foi disposto simetricamente um em relação ao outro entre contatos de aço inox e entre eles foi adicionada uma camada do líquido eletrólito suportado em um separador.



Figura 1. 15- Configuração de dois eletrodos dos capacitores construídos.

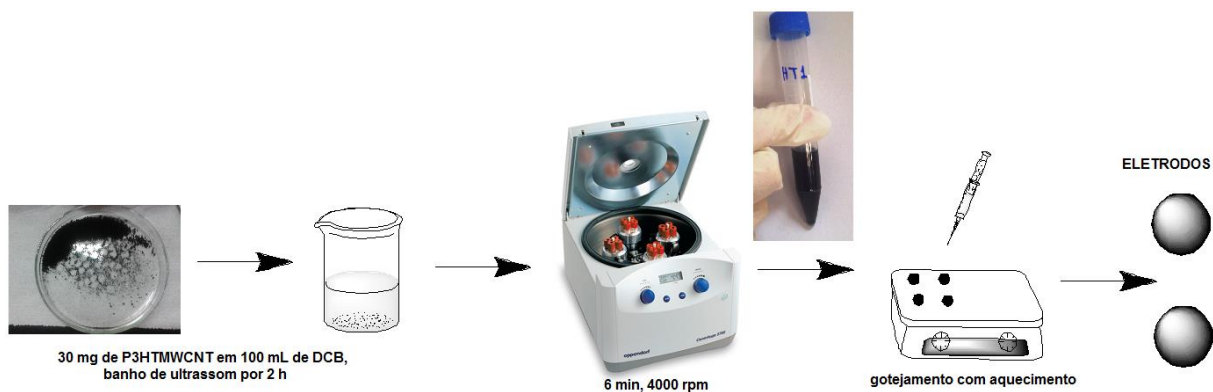


Figura 1. 16- Esquema de preparação dos eletrodos P3HTMWCNT.

Caracterizações

1.2.7 Caracterização físico-química

A fim de comprovar a estrutura dos materiais preparados, os mesmos foram submetidos a caracterizações físico-químicas empregando-se as técnicas de espectroscopia na região de infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), ressonância magnética nuclear de próton (¹H RMN) e Espectroscopia Raman.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras [93]. Espectros foram coletados em um equipamento

Spectrum-One Perkin Elmer com sistema ATR como amostragem do Laboratório de Química Farmacêutica da Faculdade de Farmácia da UFMG.

A espectroscopia Raman foi utilizada também para avaliar a estrutura química do polímero e dos MWCNT, como complemento ao FTIR [94]. Medidas de espalhamento Micro-Raman foram obtidas no equipamento *Raman Senterra Bruker* equipado com um resfriamento de nitrogênio líquido acoplado a um detector CCD, linha laser de 532 nm, ampliação de 50x, resolução de 3-5 cm^{-1} , 2 co-adições, tempo de integração de 200 s. Estas medidas foram realizadas na UFJF, em colaboração com o professor Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foi utilizada para verificar os elementos químicos e os tipos de ligações químicas presentes nas amostras [95]. Espectros de XPS foram adquiridos em temperatura ambiente em um sistema *VG Scientific Escalab 220-ixL*. A pressão base na câmara de vácuo foi de $2,0 \times 10^{-10}$ mbar e foi usado um anodo de Al gerando raios-X na linha K_{α} ($E = 1486,4$ eV). Foram obtidos espectros de XPS na região entre 0-1000 eV (espectros estendidos) com passo de 1 eV e espectros de alta resolução com passo de 0,1 eV na região dos picos de fotoemissão de C 1s, N 1s, O 1s e S 2p. O analisador de energia de elétrons operou no modo *large area*, com energia de passagem de 50 eV para espectros estendidos e 20 eV para análise das linhas individuais. Os espectros foram ajustados utilizando-se a versão 4.0 do programa *PEAKFIT* e uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas. Estas medidas foram realizadas em colaboração com o professor Dr. Roberto Paniago do Departamento de Física da UFMG.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear RMN ^1H foram realizadas a fim de auxiliar na caracterização das amostras e identificação das ligações químicas. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Bruker DPX 200 Advanced, do DQ/UFMG. As amostras foram dispersas em CDCl_3 em banho de ultrassom por 2 horas, centrifugadas por 10 minutos em 4000 rpm e posteriormente filtradas.

1.2.8 Análise termogravimétrica

As medidas de termogravimetria (TG/DTG) foram realizadas em um equipamento TGA modelo Q500 da TA Instruments. Cerca de 5 mg de cada amostra foi analisada com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 25 mL min^{-1} .

1.2.9 Caracterização morfológica

Para avaliar a morfologia das amostras elas foram dispersas em álcool isopropílico por 10 minutos em banho de ultrassom. As suspensões foram gotejadas em uma grade de carbono e cobre com orifícios de 200 *mesh* (*Holey Carbon Copper Grids*) para estudos de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV).

As micrografias obtidas por MET e MEV foram obtidas no microscópio FEI TECNAI G2 com canhão termiônico de 200 kV e no microscópio FEI QUANTA 200, respectivamente. Todas as análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

1.2.10 Caracterização eletroquímica e elétrica

As amostras em estudo foram submetidas à avaliação do seu perfil eletroquímico empregando a técnica de impedância elétrica e eletroquímica e a condutividade foi avaliada utilizando-se o método das 4 pontas. As medidas de carga e descarga por ciclagem galvanostática foram obtidas em um potenciostato Solartron.

As medidas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica foram obtidas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 Ecochemie. Todas as análises foram realizadas em equipamentos pertencentes ao nosso grupo de pesquisa.

A janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito foi avaliada por voltametria de varredura linear a 5 mV s^{-1} e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Para isto, o eletrólito foi disposto entre dois eletrodos de aço inox ($a = 0,27 \text{ cm}^2$), com o auxílio de um anel de teflon para controlar a quantidade de amostra e evitar vazamentos. Um fio de prata foi utilizado como pseudo-referência. Neste experimento, inicialmente, foi realizada uma varredura catódica (-5 a 0 V) e depois uma varredura anódica (de 0 a 5 V), em relação ao potencial de circuito aberto (OCP).

Os dados de capacitância específica de todos os capacitores foram obtidos por VC na faixa de potencial de -2V a 2V. Diferentes velocidades de varredura foram utilizadas: 10, 30, 50 e 80 mV s^{-1} por 10 ciclos, sendo apenas o último ciclo apresentado nos gráficos e considerado para os cálculos. Foram repetidos os mesmos procedimentos com aquecimento em 60 e $100 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma configuração de dois eletrodos. Os mesmos foram adaptados em uma célula da empresa Analógica que permite o controle da temperatura. Esta célula foi conectada ao Autolab, a célula foi estabilizada por 30 minutos em cada temperatura antes de cada medida e os dados coletados.

Para estudar a condutividade dos híbridos e do P3HT, pastilhas de 7 mm de diâmetro e com espessura média de ~0,6 mm foram preparadas e dispostas entre os eletrodos de aço inox. Estes eletrodos foram inseridos na célula de controle de temperatura e as medidas de EIE foram conduzidas nas temperaturas de 25, 35, 50, 75 e 90 °C, no sentido de resfriamento (para melhorar o contato entre o coletor de corrente e a amostra), na faixa de frequência de 1 MHz e 0,05 Hz, com amplitude de perturbação de 10 mV, a partir do OCP. Antes de cada medida a amostra foi estabilizada por 30 minutos na temperatura de medida. As medidas de impedância para os capacitores foram realizadas da mesma maneira, porém nas temperaturas de 25, 60 e 100 °C.

Para a caracterização dos capacitores e obtenção dos dados de capacitância por ciclagem galvanostática a janela de tensão foi de 0 a 2,5 V e as medidas foram realizadas usando diferentes valores de densidades de corrente de 1, 2, 3, 4, 6 e 8 A g⁻¹ para o capacitor com o material híbrido e de 0,45; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1 A g⁻¹ para o capacitor com MWCNT puro. Para todos os capacitores foram coletados 20 ciclos de carga e descarga a 25 °C e o último ciclo utilizado para o cálculo dos valores de capacitância. Posteriormente, a estabilidade dos capacitores foi avaliada por ciclagem galvanostática por 5000 ciclos.

Medidas de condutividade dos híbridos foram obtidas pela técnica de 4 pontas, empregando-se um equipamento Keithley 238 pertencente ao nosso grupo de pesquisa. Nestes estudos, foram utilizadas as mesmas pastilhas das medidas de impedância. Foram realizadas 15 medidas em três diferentes regiões de cada pastilha, variando-se a corrente aplicada. Os cálculos dos valores de condutividade foram obtidos utilizando-se o tratamento matemático descrito na literatura [96]. As espessuras médias das pastilhas foram medidas em cinco diferentes regiões.

1.3 Resultados e Discussão

Caracterização Físico-química

1.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho do MWCNT-COamina, MWCNT-tio, do híbrido P3HTMWCNT e do P3HT puro são apresentados na Figura 1.17 e as atribuições das bandas observadas, na Tabela 1.2.

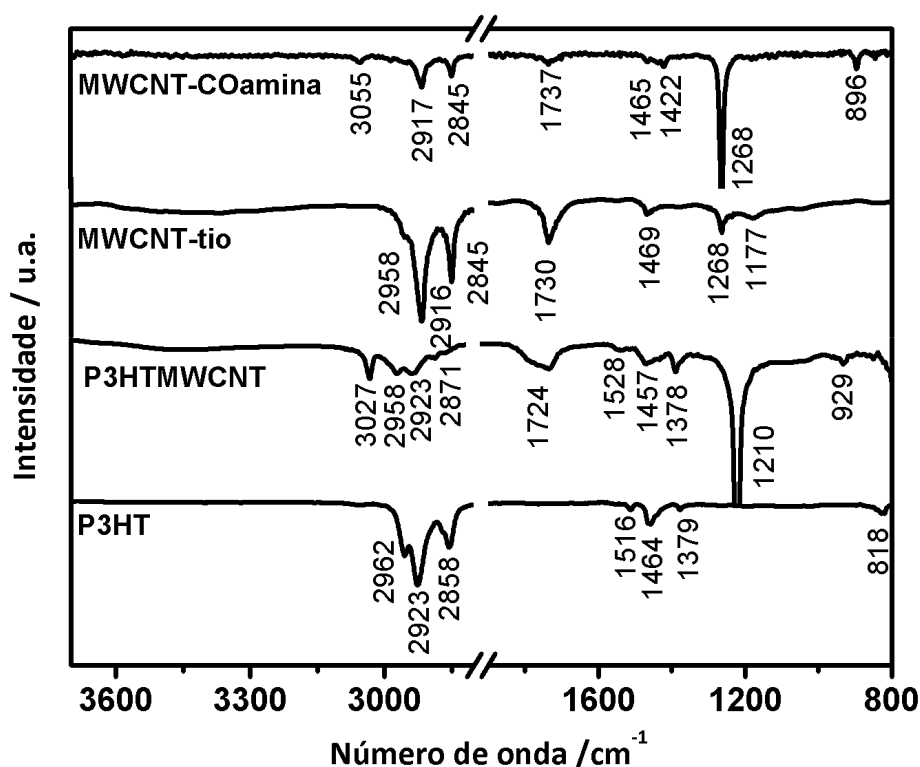


Figura 1. 17- Espectros de FTIR-ATR do MWCNT-COamina, MWCNT-tio, P3HTMWCNT e P3HT.

Após o acoplamento do monômero de tiofeno em MWCNT-COamina, observou-se no espectro de FTIR o aumento da intensidade e o deslocamento de 7 cm^{-1} para menor comprimento de onda da banda de estiramento axial C=O em 1737 cm^{-1} , o que pode estar associado com a presença de dois grupos N-C=O e uma provável sobreposição das duas bandas de estiramento C=O de amida em MWCNT-tio. A banda de estiramento axial C=O foi observada em maiores comprimentos de onda em relação ao esperado para amidas, mas esse efeito pode estar relacionado com a presença de sistemas altamente conjugados (MWCNT) na vizinhança, como mostrado por Damian *et al.* e Silverstein *et al.* [97, 98].

Tabela 1. 2- Atribuição das bandas de FTIR-ATR do MWCNT-COamina, MWCNT-tio P3HTMWCNT e P3HT.

P3HT	Número de onda / cm^{-1}			Atribuições [8, 50, 52, 97]
	P3HTMWCNT	MWCNT-tio	MWCNT-COamina	
-	3027	3070 (banda larga)	3055	$\nu(\text{N-H})$ amida e amina
2962, 2923, 2858	2958, 2923, 2871	2916, 2845	2917, 2845	$\nu(\text{C-H})$ alifático
-	1724	1730	1737	$\nu(\text{C=O})$
1516, 1464, 1379	1528, 1457, 1378	1469	1465, 1422	$\nu_{\text{assim}}(\text{C=C})$, $\nu_{\text{sim}}(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C-C})$ dentro do anel
-	1210	1268	1268	$\delta(\text{N-H}) / \nu(\text{C-N})$
-	1034, 1141	1047, 1177	1050, 1168	$\nu(\text{C-N})$
-	-	-	896	$\delta(\text{NH}_2)$ tesoura
818	929	839	-	$\delta(\text{C-H})$ aromático (fora do plano) / $\nu(\text{C-S})$
-	740, 662	733	727, 701	$\delta_{\text{sim}}(\text{N-H})$ fora do plano / $\delta_{\text{assim}}(\text{CH}_2)$

ν = estiramento, δ = deformação

No MWCNT-tio, outros modos vibracionais de estiramento axial C-N foram também observados em 1177 e 1047 cm^{-1} . No MWCNT-COamina, duas bandas foram observadas em 701 e 727 cm^{-1} , enquanto no MWCNT-tio apenas uma em 733 cm^{-1} . Esta região é característica de deformação angular simétrica de N-H (fora do plano) que pode estar relacionado com o NH_2 livre no MWCNT-COamina [98].

O espectro obtido para o P3HT apresentou as bandas características de sua estrutura [8, 50, 52, 99], já o espectro obtido para o P3HTMWCNT, além das bandas associadas ao P3HT, foram também observados outros modos vibracionais que também foram identificados no MWCNT-tio, por exemplo, o estiramento axial de N-H em 3027 cm^{-1} , a deformação angular de N-H e o estiramento axial de C-N em 1210 cm^{-1} , além da deformação simétrica N-H fora do plano em 740 e 662 cm^{-1} [98, 99].

Os sinais observados na espectroscopia na região do infravermelho irão se associar aos resultados obtidos na espectroscopia Raman, no RMN e no XPS, que serão apresentados a

seguir, indicando que existe a presença de ligação covalente entre o P3HT e os MWCNTs modificados, formando o P3HTMWCNT.

1.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

O espectro de ^1H RMN obtido para o P3HT é apresentado na Figura 1.18 e para o P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT são apresentados na Figura 1.19.

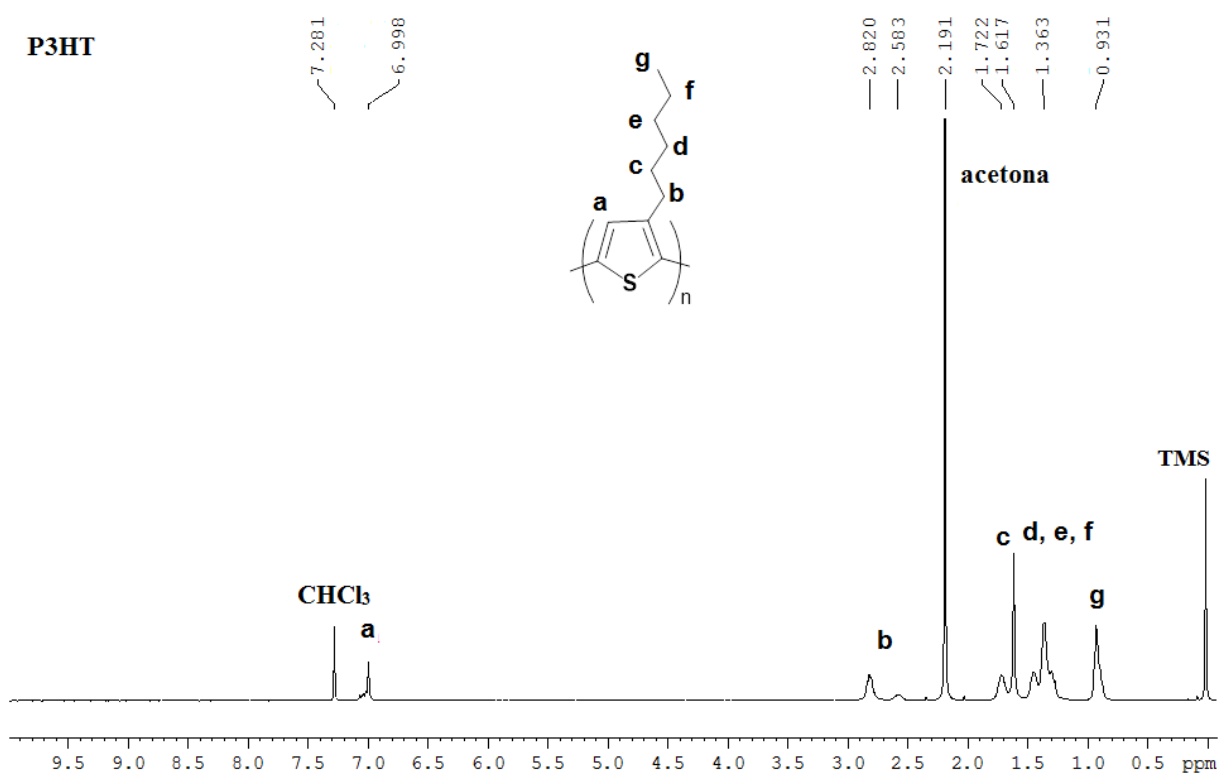


Figura 1. 18- Espectro de ^1H RMN do P3HT. Solvente CDCl_3 , δ (ppm) TMS.

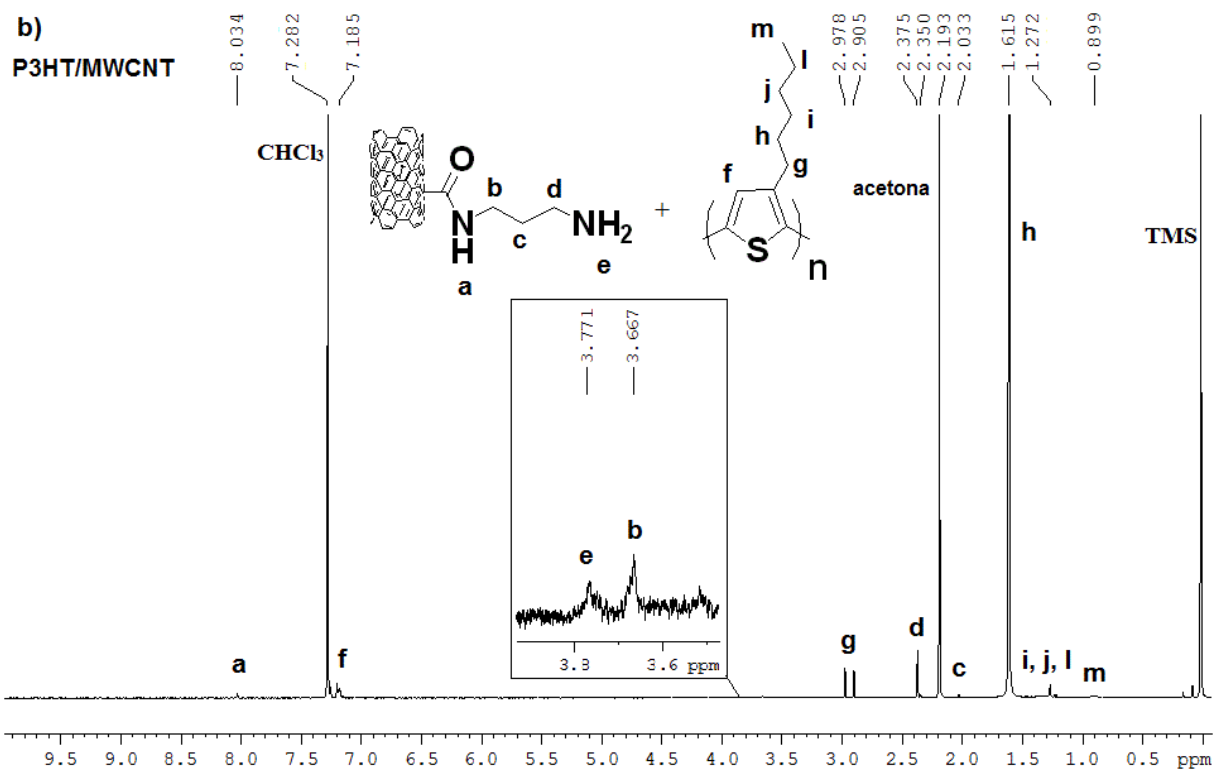
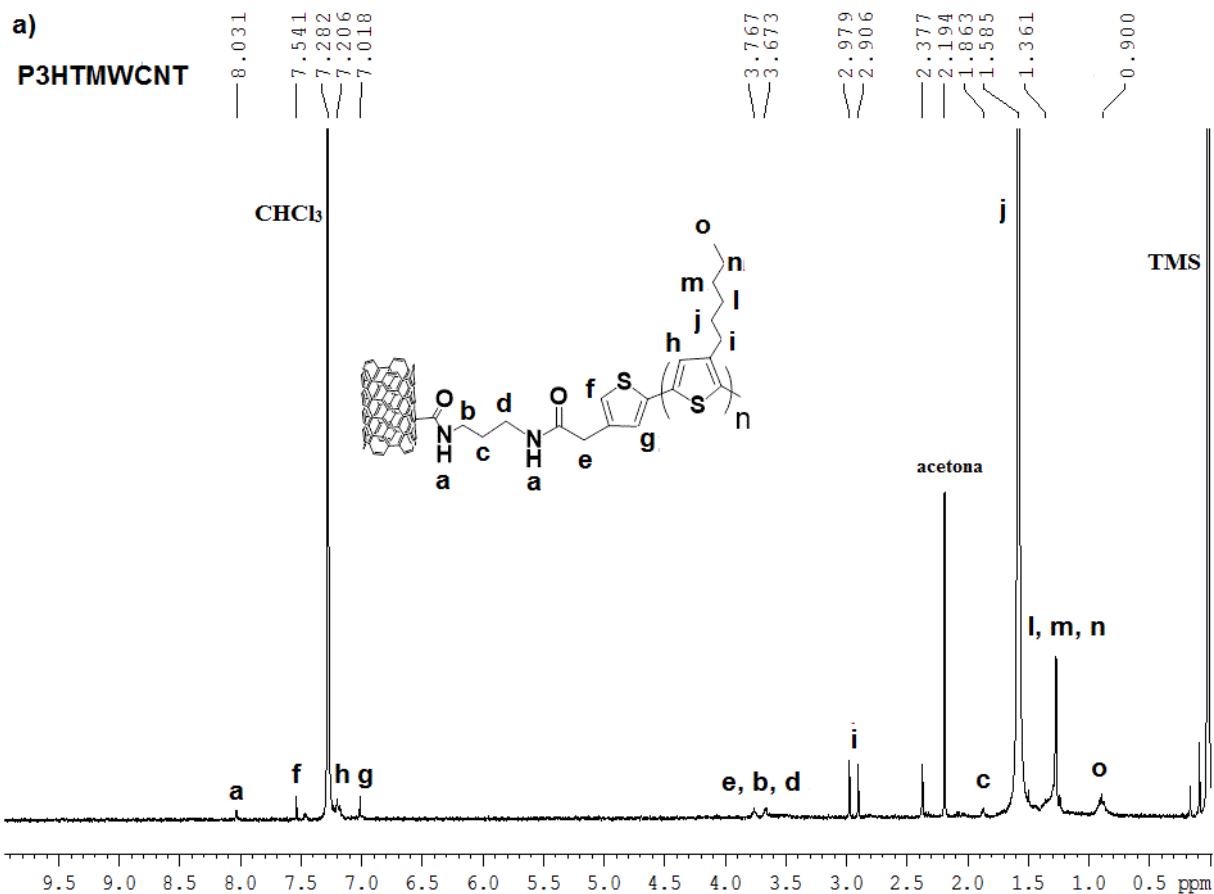


Figura 1. 19- Espectros de ¹H RMN dos híbridos a) P3HTMWCNT e b) P3HT/MWCNT Solvente CDCl₃, δ (ppm) TMS.

No espectro de ^1H RMN do P3HT foram observados os sinais típicos para o P3HT. Os sinais observados para o P3HT, P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT estão de acordo com os prótons esperados para suas estruturas e suas atribuições foram realizadas de acordo com a literatura [8, 52, 53].

De acordo com Chen e colaboradores, os deslocamentos químicos observados no ^1H RMN podem ser associados aos possíveis acoplamentos das cadeias tiofênicas: HT-HT (δ 6,98 ppm), TT-HT (δ 7,00 ppm), HT-HH (δ 7,02 ppm) e TT-HH (δ 7,05 ppm). Além disto, um singlete na região de aromático é um forte indicativo de predominância de estruturas do tipo HT-HT [100].

Para o P3HT foi observado um sinal em δ 6,99 ppm que pode ser atribuído aos hidrogênios aromáticos indicando que na estrutura há predominância de estruturas do tipo HT-HT (regioregulares). Para os híbridos, este sinal foi observado mais desblindado em δ 7,02 ppm; este efeito pode estar relacionado à interação da estrutura polimérica com os MWCNTs [8, 52, 53]. Para os híbridos, também foi observado um desdobramento do sinal em torno de δ 7,18 ppm, o que indica a presença de outros tipos de acoplamento das cadeias poliméricas e, portanto, uma menor régio-regularidade das mesmas.

Em ambos híbridos foi verificado um sinal mais desblindado em δ 8,03 ppm relativo ao hidrogênio de amida secundária. Para P3HTMWCNT outros sinais de hidrogênios aromáticos (em δ 7,54 e δ 7,20 ppm) foram observados e atribuídos conforme representados na estrutura; estes são esperados em função da existência de um monômero distinto.

Para o P3HT, os sinais atribuídos ao próton dos grupos metilenos da cadeia lateral do polímero foram observados em δ 2,82; 2,58; 1,72; 1,61 e 1,36 ppm, bem como o sinal de CH_3 em δ 0,93 ppm [8, 52]. Nos híbridos, P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT, os sinais do primeiro grupo metileno da cadeia lateral foram observados um pouco mais desblindados em δ 2,97 e 2,90 ppm, respectivamente, enquanto os demais sinais de metileno da cadeia lateral tornaram-se mais blindados. Além disso, o sinal de CH_3 nos híbridos tornaram-se mais largos, devido ao efeito de interação $\text{CH}-\pi$ com os MWCNTs [8, 52].

Os grupos metilenos vizinhos aos grupos amida foram observados no P3HTMWCNT em δ 3,76 ppm (**e**) e em δ 3,67 ppm (**b, d**) e em P3HT/MWCNT em δ 3,66 ppm (**b**), já o sinal relacionado ao hidrogênio da amina foi observado em δ 3,77 ppm.

1.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, relativamente simples, rápida e muito difundida na área de nanotubos de carbono em função de ser sensível à estrutura eletrônica e vibracional dos CNTs, fornecendo informações estruturais interessantes [101]. Os espectros Raman dos MWCNTs funcionalizados em cada etapa de reação são apresentados na Figura 1.20.

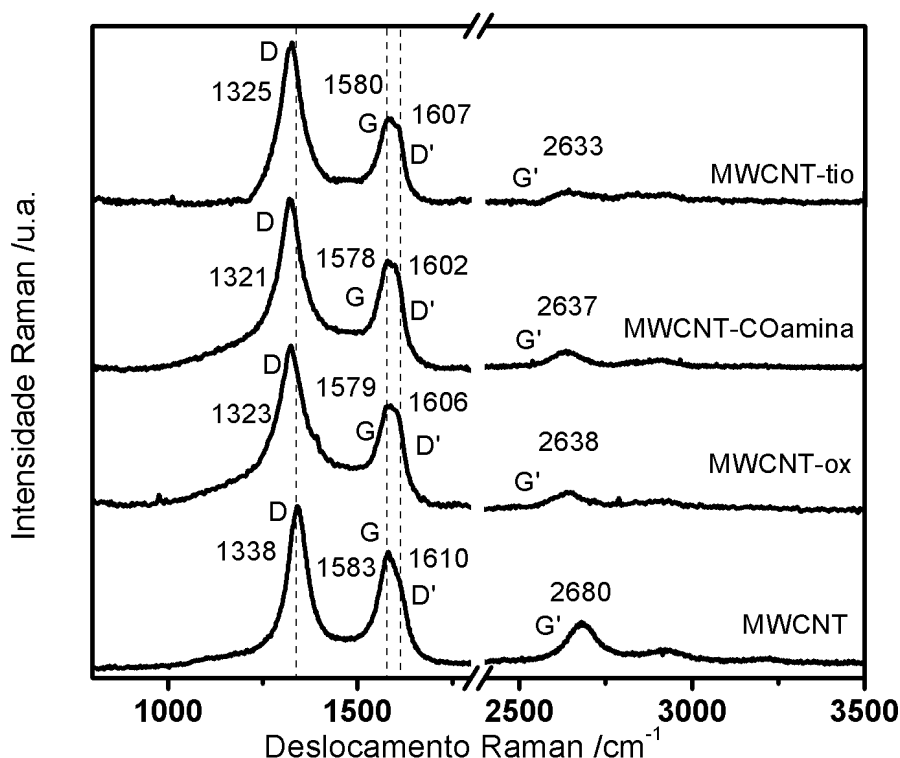


Figura 1. 20- Espectros Raman das amostras MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-COamina e MWCNT-tio ($\lambda_0= 633$ nm).

Tipicamente, nos espectros Raman de materiais de carbono grafíticos são observadas as bandas D, D', G e G' [50, 101, 102]. A banda G está associada com os modos tangenciais de vibração das ligações grafíticas do tipo sp^2 e pode ser observada na região entre 1500 a 1600 cm^{-1} . As bandas D e D' estão relacionadas com as ligações simples C-C, o que indica um grau de desordem ou de defeitos nas paredes dos tubos, geralmente são observadas nas regiões de 1350 cm^{-1} e de 1600 cm^{-1} , respectivamente. Enquanto a banda G' representa a segunda ordem da banda D e está relacionada com o grau de cristalinidade dos MWCNTs [101, 103].

A intensidade, posição e área das bandas foram obtidas após a desconvolução dos espectros. É bem conhecido que deslocamentos nos valores de máximo destas bandas, bem como nas intensidades e na relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) indicam o

efeito de modificação na estrutura dos MWCNTs [75]. O pequeno aumento na intensidade da banda D nos MWCNT funcionalizados corrobora com o efeito esperado pela incorporação de grupos funcionais nas paredes dos MWCNTs que acrescenta “defeitos” nos tubos. A banda D é muito intensa em amostras de MWCNT e os defeitos criados no processo de oxidação e funcionalização não são suficientes para modificar significativamente a relação I_D/I_G ou mesmo a relação largura a meia altura (FWHM) [68].

Os espectros Raman dos híbridos preparados estão apresentados na Figura 1.21. Geralmente, os espectros Raman de PCs são obtidos em condição não ressonante, ou seja, as moléculas são excitadas por uma energia incidente menor que sua banda proibida ou *bandgap* óptico, que produzem espectros com bandas de intensidades mais fracas, de modo a evitar efeitos de fluorescência nos espectros. No entanto, em condições de ressonância (isto é, quando a energia de excitação é próxima ao máximo de absorção das moléculas), são obtidos espectros com maior intensidade das bandas, o que é desejado no caso do híbrido com grande quantidade de MWCNTs, uma vez que as bandas dos MWCNT geralmente apresentam grande intensidade nos espectros Raman [104].

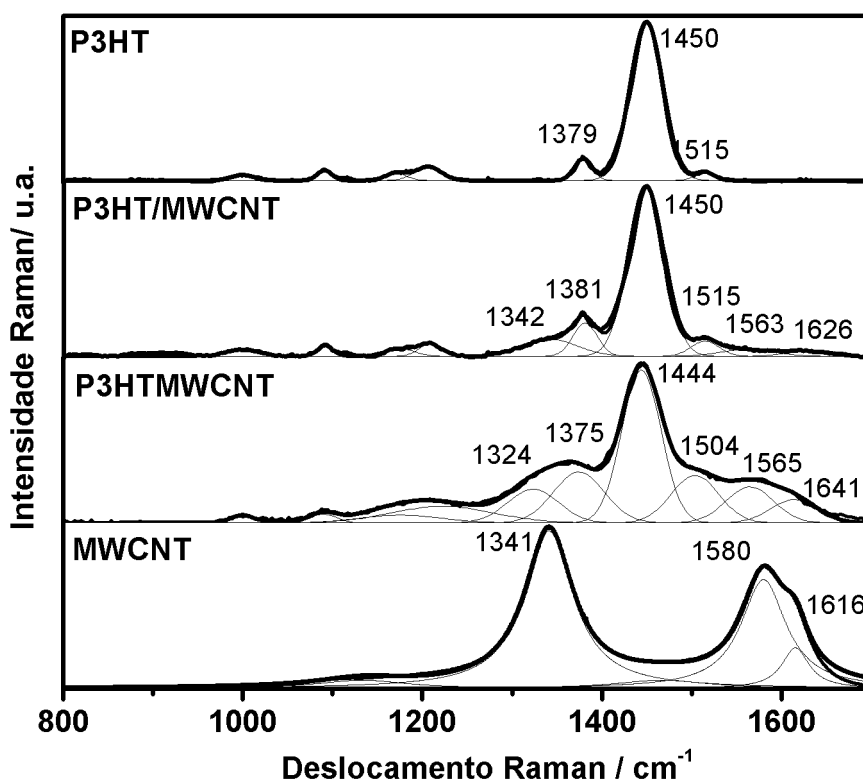


Figura 1. 21- Espectros Raman das amostras MWCNT, P3HTMWCNT, P3HT/MWCNT ($\lambda_0= 532$ nm) e P3HT ($\lambda_0= 785$ nm).

A Figura 1.21 mostrou bandas típicas do P3HT no intervalo de 600 a 1700 cm^{-1} [8, 50, 104] tanto nos espectros dos híbridos, quanto no P3HT puro. Além disso, existem também contribuições das bandas D, G e D', referentes aos MWCNT em ambos os híbridos e a atribuição de todas as bandas estão apresentadas na Tabela 1.3. As bandas do anel tiofênico foram identificadas em $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento simétrico C=C) e em $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-C do anel), e são sensíveis à deslocalização π -eletrônica (extensão de conjugação) e ao ordenamento das moléculas de P3HT [104].

Tabela 1. 3- Atribuição das bandas Raman dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT, P3HT e MWCNT puros.

Frequência (cm^{-1})				Atribuição [103-105]
P3HTMWCNT	P3HT/MWCNT	P3HT	MWCNT	
1604	1619	-	1616	Banda D'
1568	1563	-	1580	Banda G
1447, 1516	1450, 1520	1515, 1450	-	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromático
1366	1378	1379	-	$\nu(\text{C}-\text{C})$ dentro do anel
1329	1311	-	1341	Banda D
1194	1205	1206, 1179	-	$\nu(\text{C}-\text{C})$ fora do anel + torção (C-H)
1088	1090	1089	-	torção (C-H)/ $\delta_{\text{assim}}(\text{CH}_2)$
997	1001	998	-	$\nu(\text{C}-\text{S})$
711	725, 678	726	-	$\delta(\text{C}-\text{S}-\text{C})$

ν = estiramento, δ = deformação

Além disso, a largura à meia altura da banda de estiramento C=C simétrico no P3HTMWCNT é menor (57 cm^{-1}) do que no P3HT/MWCNT (69 cm^{-1}) e está deslocada para menor comprimento de onda (1447 e 1450 cm^{-1} , respectivamente), indicando também um maior grau de ordem molecular no P3HTMWCNT [104]. Levando em consideração que estes espectros são a representação da média da medida de mais de um ponto do material, podemos inferir que no híbrido P3HTMWCNT a influência dos MWCNT no espectro é muito superior àquela observada no P3HT/MWCNT.

1.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

Espectros de XPS foram obtidos nas regiões dos principais elementos de interesse (C 1s, O 1s, N 1s e S 2p). Os espectros de fotoemissão de raios-X estendidos para os MWCNT puro, quimicamente modificados e para ambos os híbridos, são apresentados na Figura 1.22.

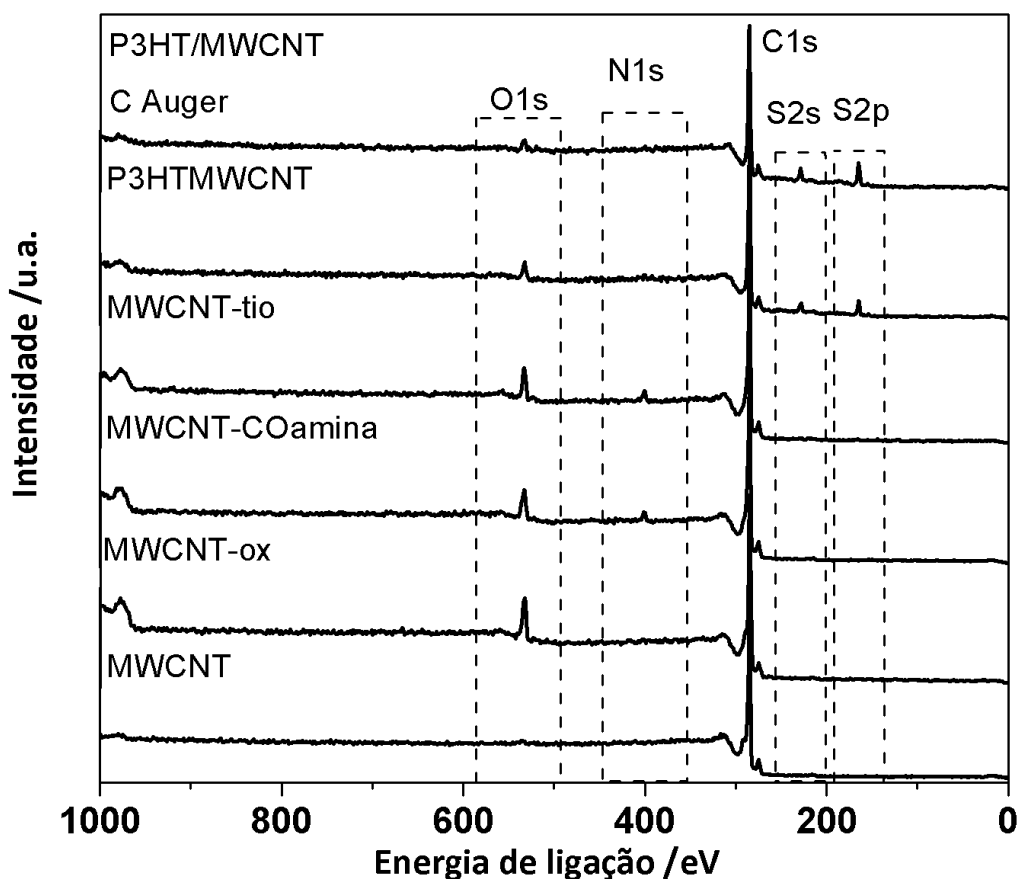


Figura 1. 22- Espectros de XPS estendidos para o MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-COamina, MWCNT-tio, P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.

O espectro de XPS estendido do MWCNT puro apresentou apenas o pico de fotoemissão referente ao C 1s em ~285 eV, enquanto no espectro do MWCNT-ox, observou-se também um pico correspondente ao O 1s em ~532 eV. Nas amostras MWCNT-COamina e MWCNT-tio, além dos sinais citados, observou-se também o pico do N 1s em ~400 eV [68, 97]. Como em MWCNT-tio existe apenas uma unidade monomérica do tiofeno acoplada aos nanotubos, os picos de fotoemissão do S 2s e S 2p não foram observados, mas as ligações amídicas foram verificadas pela desconvolução dos espectros de XPS na região do C 1s e do N 1s (Figura 1.23 e 1.24) [71, 97]. Nos nanohíbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT, no entanto, os picos de fotoemissão do S 2s em ~228 eV e S 2p em ~164 eV foram claramente

observados [106, 107], enquanto os picos referentes ao N 1s e O 1s tiveram sua intensidade reduzida consideravelmente o que possivelmente é devido ao recobrimento dos MWCNT pelo polímero de maneira homogênea e em grandes quantidades, o que afeta o acesso às espécies amídicas ligadas a superfície. A Tabela 1.4 mostra a porcentagem atômica dos elementos em cada uma das amostras, obtidos a partir dos espectros de XPS estendidos.

Tabela 1.4- Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de MWCNT-ox, MWCNT-COamina, MWCNT-tio, P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.

% atômica	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p	S 2s
Amostra					
MWCNT-ox	74,5	25,5	-	-	-
MWCNT-COamina	56,4	20,2	23,4	-	-
MWCNT-tio	55,6	20,1	24,3	-	-
P3HTMWCNT	66,1	21,6	-	6,7	5,6
P3HT/MWCNT	64,4	17,2	-	10,2	8,2

A posição do pico do C 1s do átomo de carbono em todas os materiais estão centrados em ~284 eV (Figura 1.23), exceto para o híbrido P3HT/MWCNT que foi deslocado para maior energia de ligação em 0,5 eV, característicos de sistemas π -conjugados [97, 108]. Os picos de C 1s associados com N e O estão em maiores energias de ligação do que os picos de C-C, C-S e C=C, que são próximos, devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos [99].

Nos espectros de XPS do C1s para o MWCNT puro foram observados picos relacionados com as ligações C-C sp^2 das ligações conjugadas em 284,6 eV e C-C sp^3 e defeitos da superfície gráfica em 285,6 eV [68, 97], Figura 1.23a. Além disso, ligações com oxigênio foram observadas em 286,3 eV (C-O-R) e 287,9 eV (C=O e C-O) [68, 99], indicando a presença de alguns defeitos na estrutura dos nanotubos, resultado esse de acordo com o observado na espectroscopia Raman (banda D). Os espectros de XPS estendidos indicam que a quantidade de oxigênio nesta amostra é muito pequena, o que está de acordo com os resultados observados na caracterização térmica da amostra.

Após o tratamento ácido, verificou-se também um pico característico de ácidos carboxílicos em 288,8 eV [68, 97]. Em 290,6 eV um pico satélite foi observado, e este pode

ser associado com as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ [97]. Na Figura 1.23c e 1.23d, verificou-se também um pico em 287,6 e 287,0 eV, respectivamente, de amida N-C=O [71].

Nos espectros de XPS de C 1s dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT, observou-se que o pico de fotoemissão principal é mais largo que nas outras amostras e a desconvolução mostrou um máximo em 284,6 eV e 285,1 eV (C=C sp^2), respectivamente. Além disso, o outro pico de fotoemissão em 285,5 eV (híbrido ligado) / 285,6 eV (híbrido não ligado), que pode estar associado também à contribuição das ligações C-S, na mesma região das ligações C-C sp^3 [99], por isso, este pico se tornou mais intenso e mais largo.

A Tabela 1.5 sumariza as atribuições dos espectros de XPS na região do C 1s para cada uma das amostras.

Tabela 1.5- Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do C 1s das amostras: MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-COamina, MWCNT-tio, P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.

P3HT/ MWCNT	P3HTMWCNT	Energia de ligação / eV				Atribuições
		MWCNT -tio	MWCNT -COamina	MWCNT -ox	MWCNT	
285,1	284,6	284,7	284,6	284,6	284,6	C=C sp^2
285,6	285,5	285,8	285,6	285,5	285,6	C-C sp^3 e/ou C-S
-	-	-	-	286,3	286,3	C-O-R
286,9	286,3	-	-	287,3	287,9	C=O/ C-N + C-O
288,2	288,2	287,0	287,6	-	-	N-C=O
-	-	288,7	289,2	288,8	-	O-C=O
-	-	290,5	-	290,6	290,9	$\pi-\pi^*$

Os ajustes dos picos de XPS na região do O 1s são apresentados na Figura 1.24. Na Figura 1.24a dois picos em 534,3 e 536,4 eV podem ser associados à ligação O-H atribuídos à presença de grupos oxigenados adsorvidos na superfície dos tubos ou provenientes de resíduos ácidos da oxidação. Outros dois picos referentes à ligação C-O foram observados, um em 532,2 eV, que pode ser atribuído tanto a espécies carbonílicas e outro referente à ligação -C=O em 533,5 eV, que refere a grupos carbonílicos de ésteres, amidas e anidridos [97, 109].

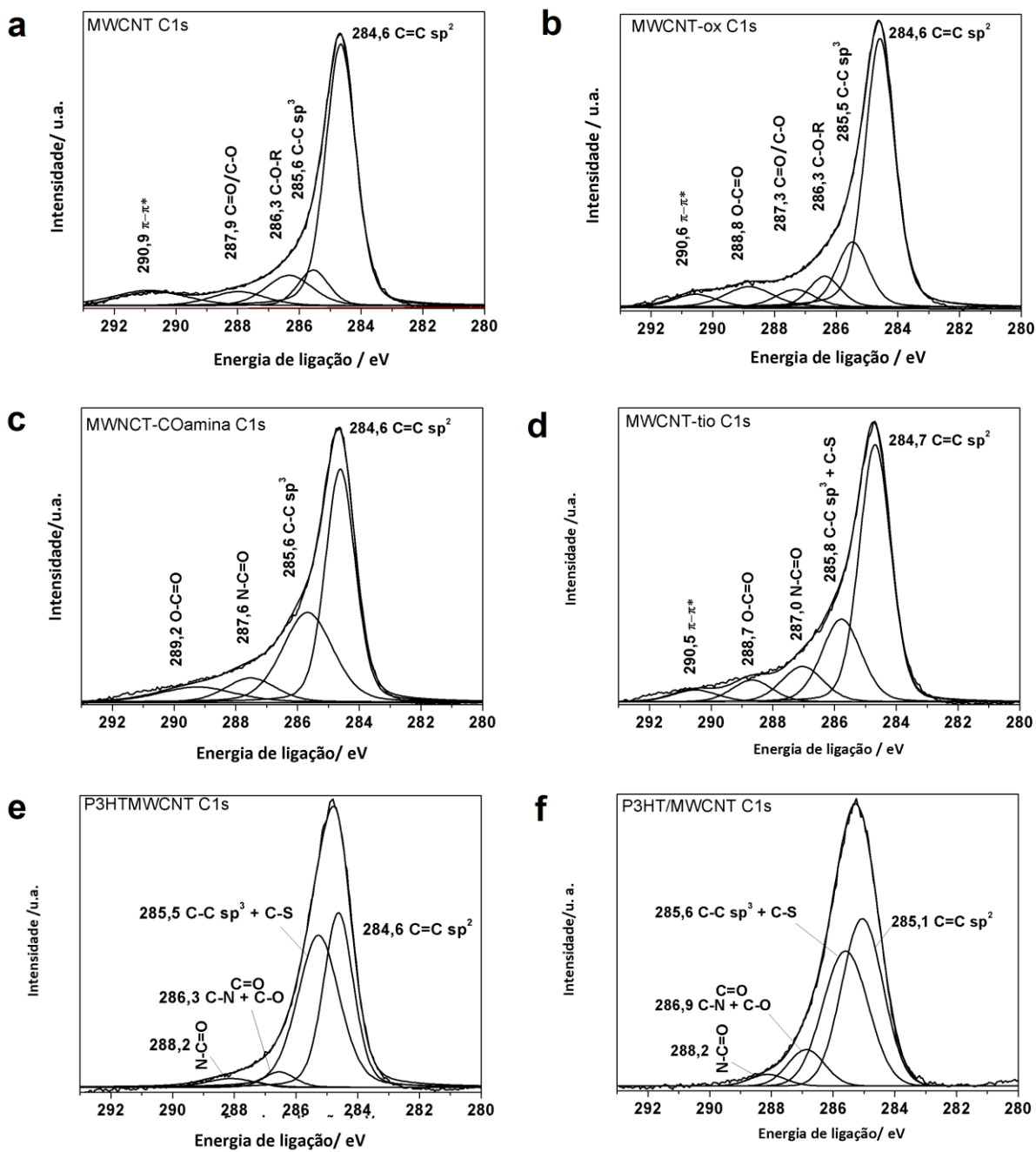


Figura 1. 23- Espectros na região do C 1s do a) MWCNT, b) MWCNT-ox, c) MWCNT-COamina, d) MWCNT-tio, e) P3HTMWCNT e f) P3HT/MWCNT.

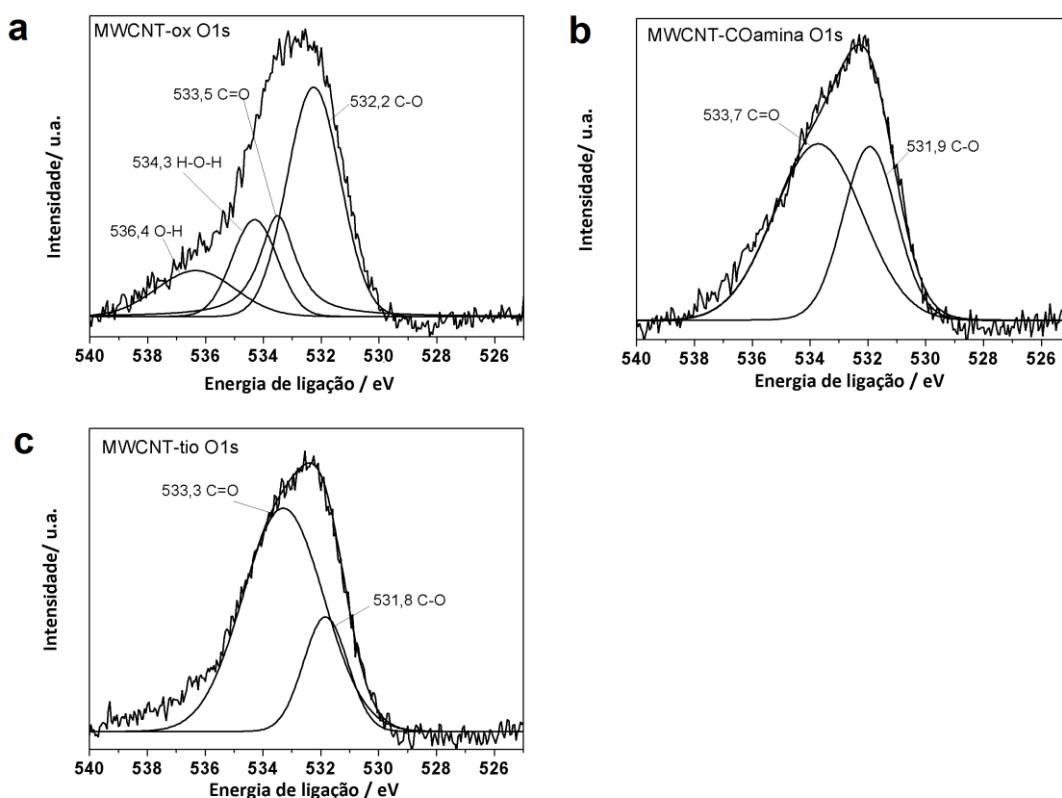


Figura 1. 24- Espectros na região do O 1s do a) MWCNT-ox, b) MWCNT-COamina, c) MWCNT-tio.

A Tabela 1.6 apresenta a atribuição dos picos de fotoemissão na região do O 1s.

Tabela 1.6- Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do O 1s das amostras: MWCNT-ox, MWCNT-COamina e MWCNT-tio.

Energia de ligação / eV			Atribuições
MWCNT-tio	MWCNT-COamina	MWCNT-ox	
531,8	531,9	532,2	C-O
533,3	533,7	533,5	C=O
-	-	534,3	H-O-H
-	-	536,4	H-O

O pico de fotoemissão na região do N1s em ~400,0 eV foi observado nos MWCNT-amino-modificados e no MWCNT com acoplamento do monômero tiofeno, conforme esperado (Figura 1.25). Nas amostras dos híbridos, porém, devido ao recobrimento dos nanotubos pelo polímero, a quantidade de nitrogênio observada nos espectros foi

relativamente pequena. A presença do pico em 400,5 e 399,9 eV de grupo amida foi identificado nos dois espectros de XPS N 1s, confirmando a ligação covalente entre a amina e os grupos carboxílicos em ambas as amostras. Após o ajuste dos picos de fotoemissão, duas contribuições foram observadas entre 398,0 e 404,0 eV, uma de amina e outra de amida [52]. No MWCNT-COamina, as áreas dos picos de amina e de amida possuem valores próximos, enquanto no MWCNT-tio a área do pico correspondente à amida é maior que a da amina. A existência de picos relacionados com grupos amins indica que parte dos monômeros não foram ligados covalentemente aos MWCNT.

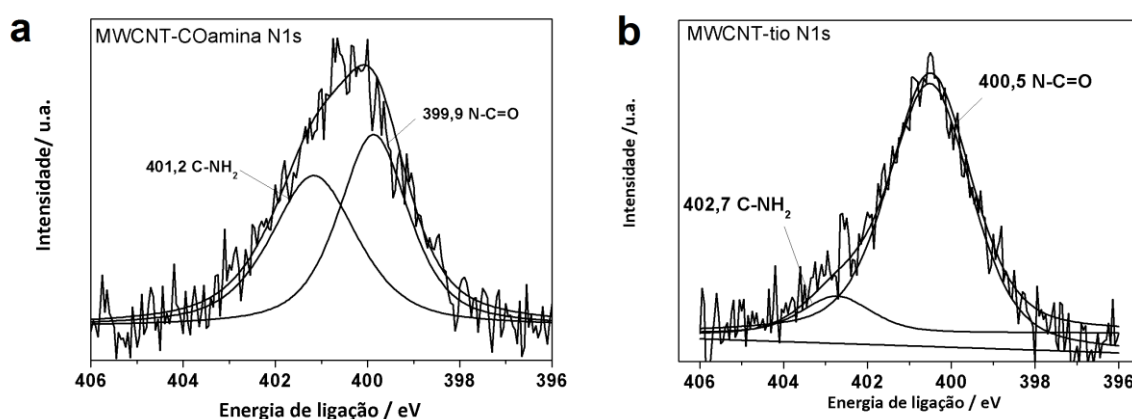


Figura 1. 25- Espectros na região do N 1s do a) MWCNT-COamina e b) MWCNT-tio.

Na região entre 162,0 e 168,0 eV, foi observado um pico correspondente a fotoemissão do S 2p para os híbridos, Figura 1.26. As energias de ligação em ~164,0 e ~165,1 eV estão correlacionadas, respectivamente, com S 2p_{3/2} e S 2p_{1/2}, conforme citado na literatura para o acoplamento spin-órbita do politiofeno [106, 107]. No espectro do P3HT/MWCNT, houve um deslocamento de 0,3 eV para maior energia de ligação nos dois picos de S 2p_{3/2} e S 2p_{1/2}, o que pode indicar menor interação com o MWCNT.

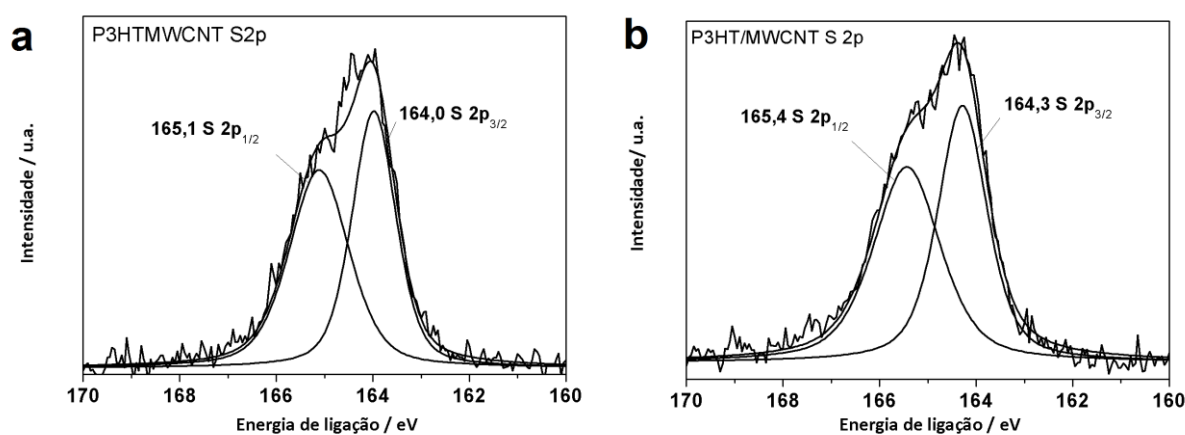


Figura 1. 26- Espectros de XPS na região do S 2p para o a) P3HTMWCNT e para o b) P3HT/MWCNT.

Caracterização térmica

1.3.5 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos nanomateriais de carbono pode ser determinada através da termogravimetria. A Figura 1.27 apresenta as curvas TG e DTG para os nanotubos de carbono de paredes múltiplas utilizados neste trabalho, sem nenhum tratamento e para os MWCNTs após cada etapa de funcionalização.

O MWNTC puro apresentou uma única perda de massa entre 450 e 650 °C na curva de TG, com máximo em 594 °C e 10 % de resíduo, comportamento esse característico de nanotubos de carbono e compatível com as informações disponibilizadas pelo fabricante, onde provavelmente os resíduos são espécies metálicas oxidadas provenientes do catalisador utilizado no processo de síntese.

É conhecido da literatura que grupos funcionais introduzidos nos tubos por processos de oxidação e de amino-funcionalização são decompostos abaixo de 450 °C [64, 110, 111]. O perfil do termograma de amostras de nanotubos oxidados geralmente apresenta uma perda de massa devido às funcionalizações dos tubos e a degradação em temperaturas mais elevadas. As curvas de TG e DTG dos MWCNT-ox mostraram uma perda de massa entre 120 e 450 °C que representa 14,9 % de funcionalização. Nesse intervalo de temperatura, a perda de massa pode ser atribuída aos grupos laterais incorporados nos MWCNTs, pois a presença de umidade ou solvente na amostra já não altera o termograma e a degradação dos tubos se inicia em 450 °C.

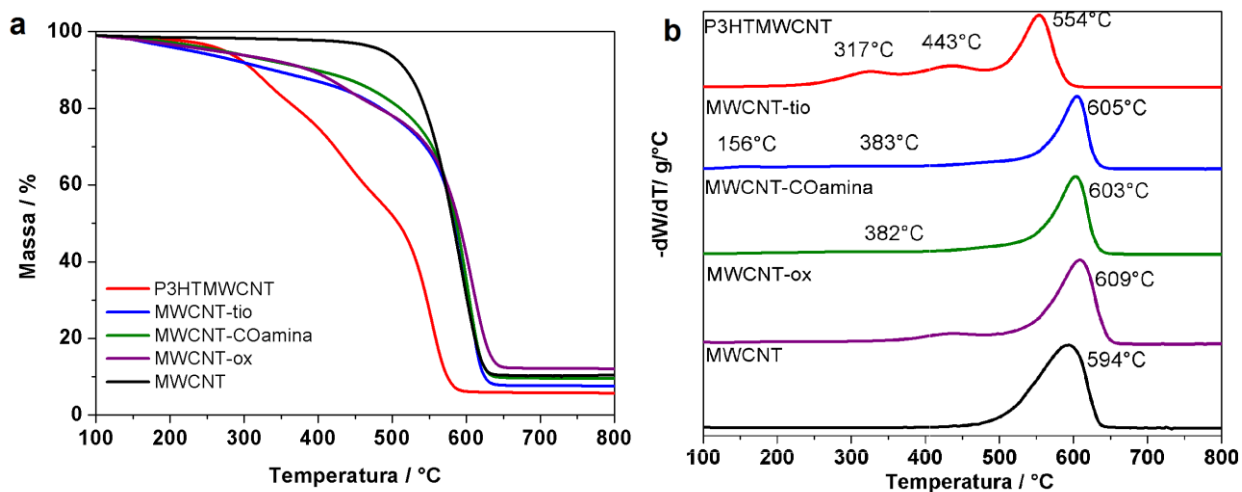


Figura 1. 27- Curvas de a) TG normalizadas e b) DTG obtidas para as amostras em estudo.

O MWCNT-COamina apresentou uma perda de massa entre 120 e 450 °C correspondente a 11,8 % de funcionalização. Após o acoplamento do monômero tiofeno (MWCNT-tio), a perda de massa correspondente à mesma faixa de temperatura foi de 15,1 %, além disso, foi observada na curva DTG uma pequena perda de massa em ~156 °C, relacionada ao monômero inserido.

Após a polimerização *in situ* do MWCNT-tio, a curva TG mostrou duas perdas de massa significativas em 317 °C (18,2 %) e 443 °C (24,6 %), correspondendo a cadeias lateral e principal, respectivamente. A degradação principal dos MWCNT ocorreu em 554 °C, mas nessa faixa de temperatura também existe decomposição do polímero, como observado na curva de TG do P3HT puro (Figura 1.28). Este resultado sugere que há uma forte interação entre os MWCNT e cadeia polimérica, provavelmente associada à ligação covalente.

A Figura 1.28 apresenta as curvas TG e DTG do P3HT puro e dos dois híbridos, para fins comparativos.

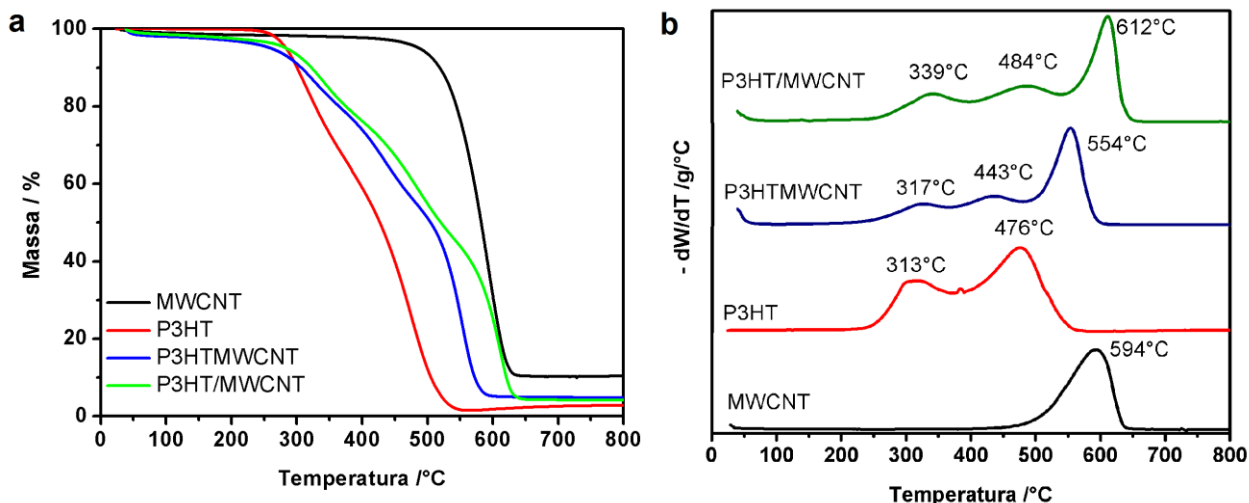


Figura 1. 28- a) Curvas de TG e de b) DTG do MWCNT e P3HT puros e dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.

Os resultados mostraram que o polímero puro P3HT foi degradado entre ~ 250 e 550 °C, apresentando dois eventos de perda de massa, com máximos em 313 e 476 °C, correspondentes a perda de massa das cadeias alquil e principal, respectivamente [8]. Assim como foi observado para o P3HT, os híbridos apresentaram dois eventos de perda de massa relacionados à perda das cadeias alquil e principal.

Para o P3HT/MWCNT, estas perdas foram identificadas em 339 e 484 °C, que em conjunto corresponderam a 52 % e para o P3HTMWCNT em 317 e 443 °C, que corresponderam a 43 % de perda de massa. Em seguida, observou-se a perda associada ao MWCNT, que correspondeu a 42 e 50 % para os híbridos P3HT/MWCNT e P3HTMWCNT, respectivamente. Portanto, a TG indica que a proporção de síntese proposta para híbridos com 50 % em massa de nanotubos foi alcançada, uma vez que acima de 450 °C começa a ocorrer a decomposição dos MWCNT e esta região está sobreposta com a decomposição do polímero em ambos os híbridos, o que causa uma ligeira variação nos valores de $1:1$ (P3HT:MWCNT).

O início da degradação térmica para os dois híbridos ocorre em ~ 250 °C, assim, a estabilidade térmica de ambos é bastante similar.

Caracterização morfológica

1.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para investigar a morfologia das amostras preparadas, as mesmas foram estudadas por MET. Na Figura 1.29 as micrografias MET são apresentadas para o MWCNT puro e os MWCNT-funcionalizados. Na Figura 1.29a, observou-se que nos MWCNT puros formaram-se aglomerados, e em maior resolução pode-se observar que os MWCNT apresentam em torno de 10 ± 2 paredes concêntricas. A média de diâmetro dos tubos foi de $9,0 \pm 1,0$ nm e não foi observada nenhuma variação do diâmetro com as funcionalizações por MET.

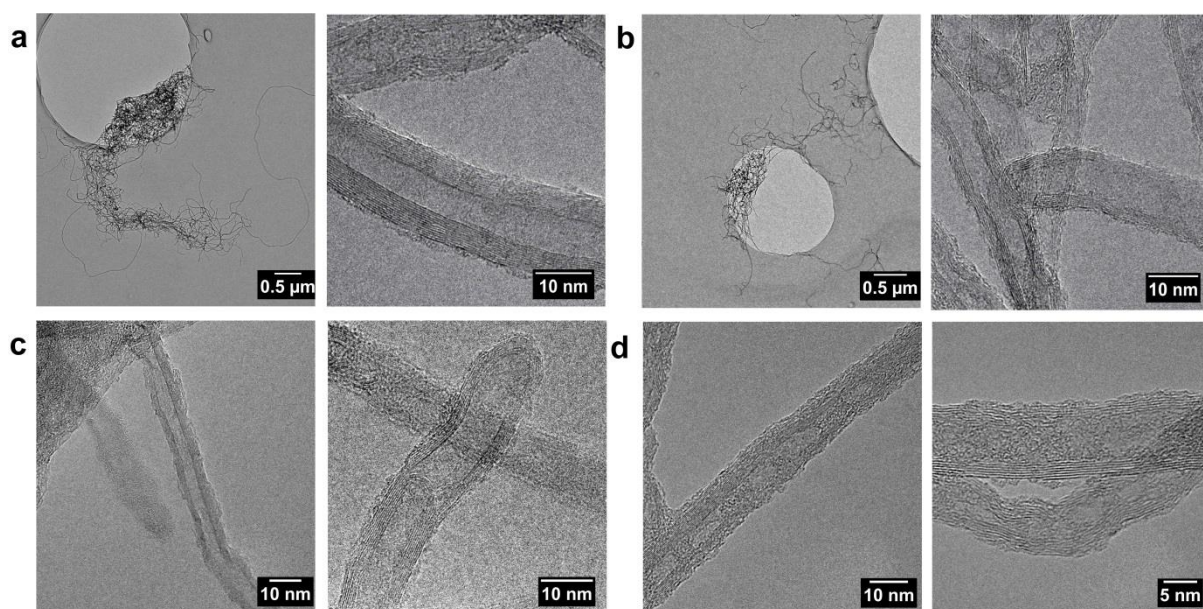


Figura 1. 29- Micrografias MET em diferentes ampliações das amostras de a) MWCNT, b) MWCNT-ox, c) MWCNT-COamina e d) MWCNT-tio.

No entanto, verificou-se na Figura 1.29b que os MWCNT oxidados formaram aglomerados menores, indicando uma melhor dispersão dos mesmos e foram observados alguns pontos de defeitos formados nas superfícies pelo tratamento ácido. Na Figura 1.29c e na Figura 1.29d pode-se visualizar a formação de uma fina camada na superfície do tubo que pode ser atribuída à aaminação dos tubos. A inserção do monômero não mostrou diferenças relevantes em relação ao MWCNT-amino modificado. Após as modificações químicas não foi possível observar mudanças significativas no comprimento dos MWCNT, de maneira que a média estabelecida para o MWCNT como recebido e sem tratamento se manteve também para MWCNT-funcionalizados.

Na Figura 1.30a, constatou-se um recobrimento dos MWCNT pelo polímero de maneira bastante homogênea por toda extensão. Esta avaliação foi realizada em vinte imagens de MET. Na Figura 1.30b, no híbrido P3HT/MWCNT não foi observado um recobrimento tão homogêneo quanto para o híbrido P3HTMWCNT. Além disso, as imagens indicam que neste híbrido nem todo polímero interagiu com os MWCNTs, uma vez que as imagens mostram regiões poliméricas sem acesso aos MWCNTs. As imagens de MEV do híbrido, depositado nos eletrodos para o capacitor serão apresentadas na seção de supercapacitores.

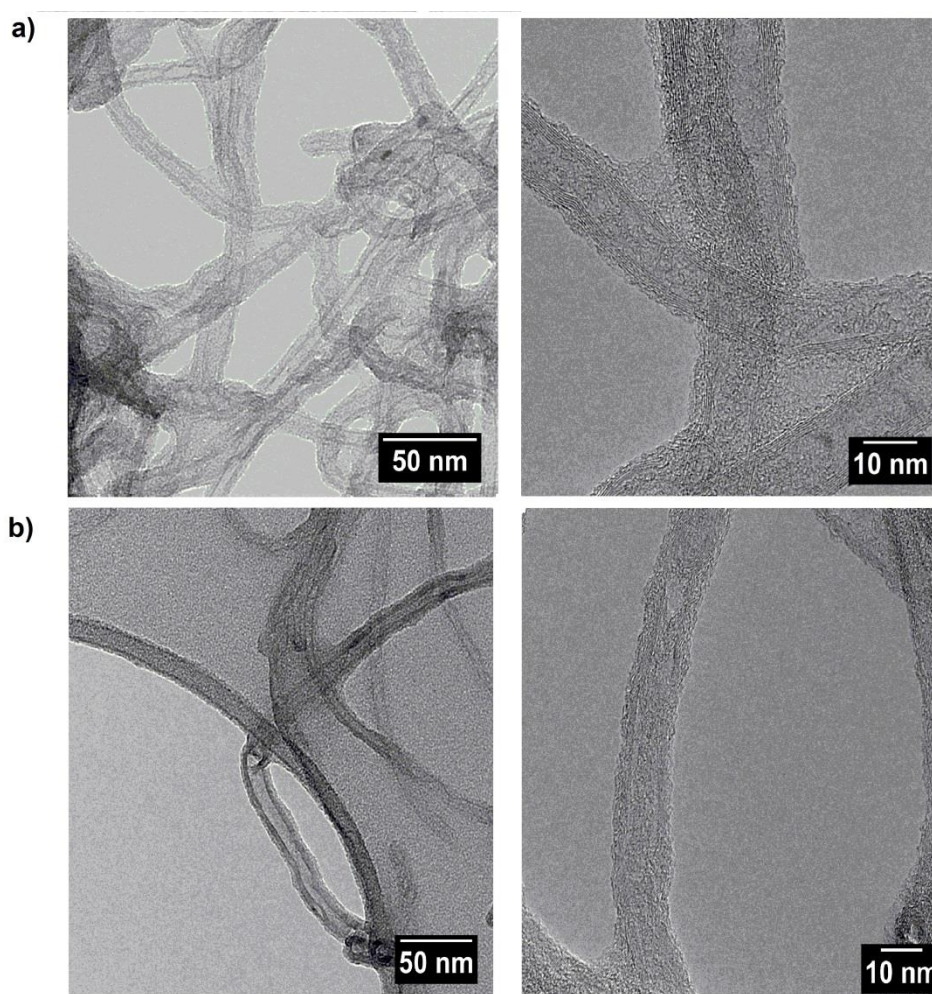


Figura 1. 30- Micrografias MET dos híbridos a) P3HTMWCNT e em b) P3HT/MWCNT.

1.3.7 Teste de dispersão

A dispersão dos nanotubos oxidados (MWCNT-ox), do polímero P3HT puro, e dos dois híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT foi avaliada em três diferentes solventes:

clorofórmio, tolueno e 1,2-diclorobenzeno (DCB), na proporção de 1mg mL^{-1} e o resultado está apresentado na Figura 1.31.

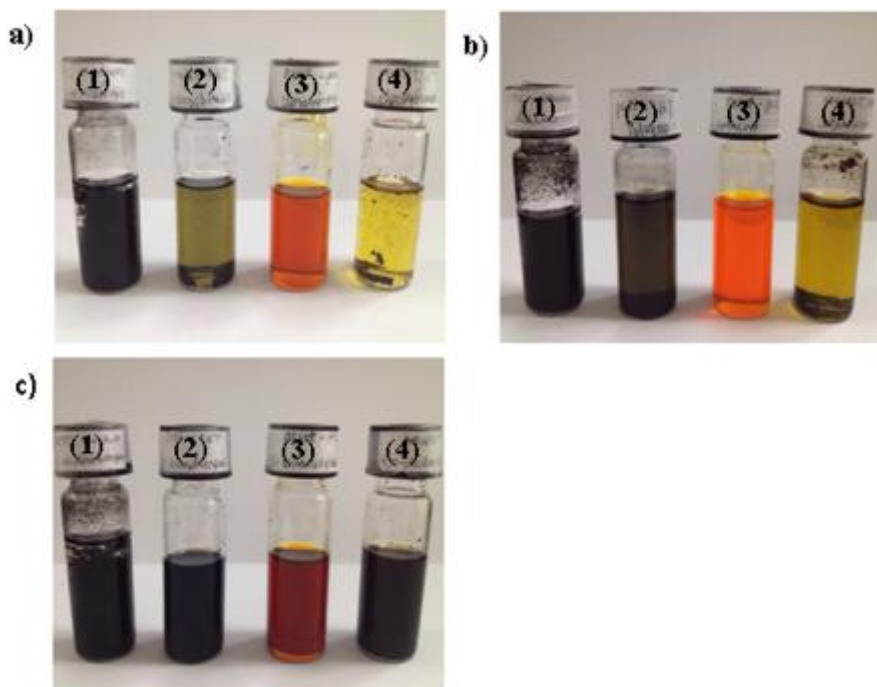


Figura 1. 31- Teste de dispersão do (1) MWCNT-ox, (2) P3HTMWCNT, (3) P3HT puro e (4) P3HT/MWCNT, respectivamente, em a) clorofórmio, b) tolueno e c) 1,2-diclorobenzeno (DCB). Fotos após 10 dias de dispersão.

Pode-se verificar que somente o P3HT puro é completamente solúvel e os MWCNT-ox foram muito pouco dispersos. Em clorofórmio, os híbridos foram parcialmente dispersos e em tolueno a dispersão dos híbridos melhorou, principalmente para o P3HTMWCNT. Pela coloração da dispersão dos híbridos em clorofórmio e em tolueno, observou-se que o P3HTMWCNT (mais escuro) foi melhor disperso quando comparado ao P3HT/MWCNT, o que é esperado, uma vez que a melhor interação entre polímero/MWCNT presente no polímero ligado covalentemente à superfície dos tubos favorece a dispersão em solventes orgânicos comuns, conforme descrito na literatura [75, 78, 79, 112, 113].

Entre os solventes testados, o DCB foi o que apresentou melhor resultado para os dois híbridos, pois foram obtidas melhores e mais estáveis dispersões durante meses e por isso foi o solvente escolhido para o preparo dos filmes para aplicação destes materiais em supercapacitores. Neste solvente, a solução de P3HT tornou-se marrom-avermelhada e as dos híbridos tornaram-se escuras, devido à grande quantidade de MWCNT. Ainda assim, nos híbridos não ocorreu a formação de aglomerados, mesmo após alguns dias.

Caracterização eletroquímica e elétrica

1.3.8 Espectroscopia de impedância elétrica (EIE)

O comportamento eletroquímico de muitos materiais é frequentemente dependente de diversos processos, que podem estar associados, por exemplo, com interfaces sólido/líquido e sólido/sólido, que os tornam sistemas complexos. Por isso, uma das ferramentas mais eficientes para a identificação de processos eletroquímicos no domínio de frequências é a técnica de espectroscopia de impedância elétrica (EIE). A EIE envolve a aplicação de uma pequena amplitude que perturba o sinal de tensão senoidal (a uma determinada frequência ω) na célula eletroquímica, sendo medida a resposta do sistema a esta perturbação. Uma representação dos resultados de EIE pode ser feita pelo diagrama de Nyquist, que corresponde à dependência do número imaginário em relação ao número real e contém muitas informações sobre a interface dos eletrodos e de reações de transferência de elétrons [114].

Diagramas de Nyquist de materiais semicondutores entre eletrodos metálicos geralmente incluem uma região semicircular em frequências altas e intermediárias, seguido por uma região linear em baixas frequências. Os processos observados em altas frequências são os mais rápidos e, dependendo da faixa de frequências, podem ser relacionados com transporte mais eficiente de elétrons. Já aqueles observados em baixas frequências são os processos mais lentos que, dependendo da faixa de frequências, são associados com o transporte de cargas elétricas limitado por diferentes fases ou defeitos dentro do material semicondutor, que leva à existência de polarização e, portanto, com fenômeno capacitivo em paralelo. No caso da transferência de elétrons muito rápida, o espectro de impedância inclui apenas a parte linear, enquanto os processos de transferência de elétrons mais lentos, geralmente exibem um semicírculo. O diâmetro do semicírculo é igual à resistência à transferência dos elétrons [114, 115].

O estudo de impedância de compósitos é importante para melhor compreensão do comportamento eletroquímico das amostras. A condutividade de materiais semicondutores estudados neste trabalho pode ser obtida utilizando-se a equação 1.

$$\sigma = \frac{L}{A} \frac{1}{R} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde L é a espessura média da pastilha, A é a área da pastilha ($A = \pi r^2$) e R a resistência, obtida no diagrama de Nyquist.

Os diagramas de Nyquist obtidos para ambos os híbridos e para o polímero P3HT são apresentados na Figura 1.32. Estes experimentos foram conduzidos com as amostras na forma de pastilha dispostas sobre eletrodos de aço inoxidável sem a presença de eletrólito.

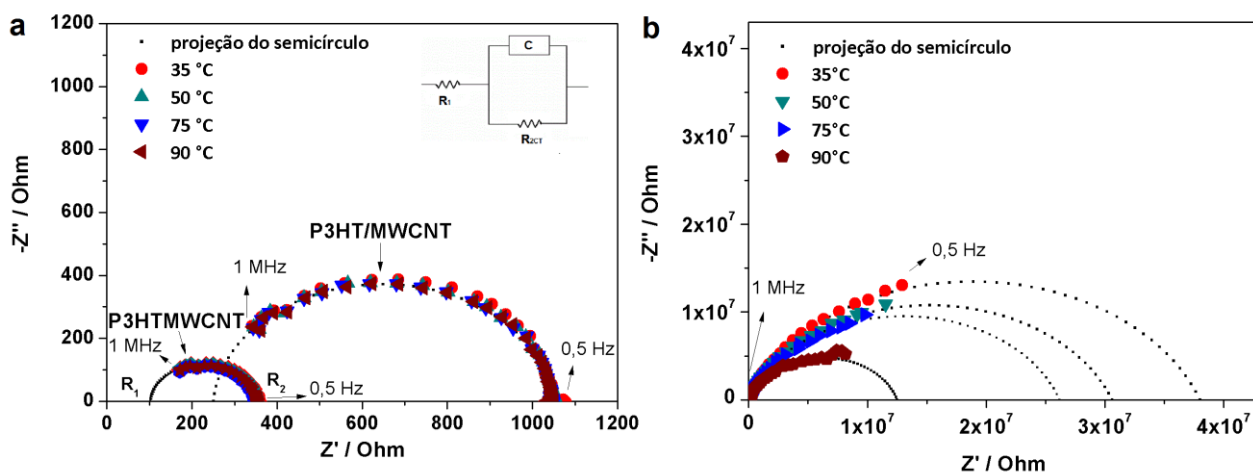


Figura 1. 32- Diagramas de Nyquist a) dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT, com circuito equivalente inserido; b) do P3HT puro.

Nos espectros de impedância dos híbridos, observou-se a formação de apenas um semicírculo, deslocado no eixo x em relação ao zero. Na Figura 1.32b, observamos o espectro de impedância do polímero puro e não dopado P3HT, no qual, ocorreu a formação de parte de um semicírculo (extrapolado por pontos pretos) e uma dependência da impedância com a temperatura de medida, variando a condutividade entre 3.4×10^{-9} (35 °C) e $1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ (90 °C). Este resultado sugeriu um comportamento semicondutor para a amostra do polímero. Além da dopagem, fatores como regioregularidade afetam diretamente os resultados de condutividade deste tipo de polímero conjugado.

As interseções dos semicírculos no eixo real x sobre toda a faixa de frequência dos espectros dos híbridos fornecem os valores de resistência apresentados na Tabela 1.4, R_1 em altas frequências e R_2 em baixas.

Conforme observado na Tabela 1.7, os valores de resistência dos híbridos foram modificados com as espessuras das amostras. Em R_1 ocorreu um aumento de 2,8 vezes ao duplicar a espessura e R_2 aumentou 40 vezes no híbrido P3HTMWCNT e 57 vezes no caso do híbrido P3HT/MWCNT. Os valores de R_1 e R_2 são dependentes da espessura das amostras. Portanto, o mecanismo de condução pode ser associado à existência de dois diferentes processos principais para a condução eletrônica dos híbridos. R_1 é menos dependente da espessura e pode ser atribuído a uma facilidade de transferência de elétrons entre o nanotubo

de carbono e o polímero através dos híbridos. R_1 é menor para o híbrido com ligação covalente, o que indica um transporte eletrônico mais eficiente entre os dois componentes, neste material.

Tabela 1. 7- Valores de resistência obtidos dos ajustes dos semicírculos para as amostras dos híbridos com diferentes espessuras das pastilhas.

Espessura da amostra / mm	P3HTMWCNT			Espessura da amostra / mm	P3HT/MWCNT		
	R_1/Ω	R_2/Ω	R_{2CT}/Ω (R_2-R_1)		R_1/Ω	R_2/Ω	R_{2CT}/Ω (R_2-R_1)
0,599	103	355	252	0,503	252	1049	797
1,203	290	14000	13710	1,112	700	60000	59300

A diferença $R_2 - R_1$ fornece o valor de resistência de transferência de carga (R_{2CT}), Tabela 1.4. O R_{2CT} está associado a uma capacitância em paralelo que forma o semicírculo no gráfico de Nyquist, conforme apresentado no circuito (inserido na Figura 1.32a). A capacitância (valores de $3,3 \cdot 10^{-8}$ F cm^{-2} para o P3HTMWCNT e $6,2 \cdot 10^{-10}$ F cm^{-2} para P3HT/MWCNT, em acordo com valores da literatura) é atribuída a um fenômeno de polarização que pode ocorrer na interface entre as diferentes regiões dos híbridos. Portanto, interpretamos o R_{2CT} (na região de baixa frequência) como a resistência à transferência de carga nas interfaces dos híbridos [116].

Além disso, a condutividade elétrica dos híbridos não depende das mudanças de temperatura (Figura 1.32a). Um comportamento similar foi observado por Saini *et al.* quando a quantidade de CNT na amostra era grande [8]. Consequentemente, pode se concluir que o comportamento eletroquímico dos híbridos é completamente dependente das fases do material (polímero-nanotubo). Como o teor de MWCNT em ambos os híbridos é próximo de 50 % em massa, o mecanismo de condutividade eletrônica envolvendo os dois componentes é predominantemente associado aos MWCNT e, por isso, não ocorrem variações com a temperatura. Dessa forma, as condutividades elétricas obtidas para os híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT (pastilhas com a menor espessura), baseados nos valores de R_1 foram de $1,6 \times 10^{-3}$ S cm^{-1} e $5,3 \times 10^{-4}$ S cm^{-1} , respectivamente, comportamento esse característico de um material semiconductor.

Outros autores mostraram que, embora a percolação elétrica ocorra geralmente abaixo de 1% em massa de CNTs, em amostras com maiores quantidades de nanotubos (aproximadamente 10 % em peso), a condutividade elétrica foi aumentada, devido à melhor transferência de carga associada à conexão entre os tubos [48, 50, 52, 75]. Neste estudo, a razão MWCNT:polímero é muito próxima de 1: 1 em ambos os híbridos, no entanto, a condutividade do P3HTMWCNT foi superior à do P3HT/MWCNT, indicando que a qualidade de conexão entre os materiais afeta diretamente a transferência de carga [52]. No híbrido não ligado, o polímero neutro gera como uma barreira de potencial entre os nanotubos, e a transferência de carga é explicada por um modelo de tunelamento quântico. Neste modelo, à medida que o conteúdo de MWCNT aumenta, a barreira torna-se menor e independente da temperatura [8].

1.3.9 Condutividade pelo método das quatro pontas

Um dos parâmetros físicos importante na caracterização elétrica de materiais é a resistividade elétrica dc (ρ) [96]. Os cálculos das condutividades podem ser realizados com o auxílio das equações 2, 3 e 4, considerando-se amostras circulares de dimensões laterais finitas ($d < 40s$) e depositadas sobre substratos não condutores, nesse caso, sobre vidro. Onde, s é a distância entre as pontas ($s = 0,1$ cm) e d , o diâmetro, assim, $d = 40s = 40 \cdot 0,1 = 4$ cm, o diâmetro da pastilha foi de 0,6 cm, portanto, $d < 40s$ [96].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\text{mas, } \rho = \frac{V}{i} w F_2 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde σ é a condutividade e ρ a resistividade elétrica. Aqui, V é a tensão, i a corrente, w espessura e F_2 é uma constante calculada pela fórmula a seguir. Nesse caso, $w < 4/10s = 4$ cm, $w < s$.

$$F_2 = \frac{\pi}{[\ln 2 + \ln \{[(d/s)^2 + 3]/[(d/s)^2 - 3]\}] } \quad (\text{Equação 4})$$

A condutividade pelo método de quatro pontas foi determinada para as mesmas pastilhas utilizadas nos experimentos de impedância eletroquímica (menor espessura). Vale ressaltar que as condutividades foram medidas em três pastilhas e em três diferentes regiões

de cada pastilha e no final, uma média do coeficiente angular das curvas foi obtida, correspondente à resistência da pastilha.

Após os cálculos das médias para as três diferentes regiões das pastilhas, obteve-se um valor de condutividade para cada uma e em seguida, uma média da condutividade das três pastilhas foi realizada e os valores foram apresentados na Tabela 1.8.

Tabela 1. 8- Condutividade elétrica dos híbridos P3HTMWCNT e P3HT/MWCNT.

Amostra	Condutividade elétrica / $S\ cm^{-1}$
P3HTMWCNT	$4,6 \times 10^{-1}$
P3HT/MWCNT	$9,6 \times 10^{-2}$

Verificou-se que pelo método das quatro pontas os valores determinados para a condutividade elétrica foram maiores do que aqueles observados pela técnica de impedância eletroquímica. Esta observação pode estar relacionada com o fato de que a condutividade por quatro pontas mede a condutividade elétrica superficial do material, enquanto na medida de impedância obtemos um resultado relacionado à condutividade do *bulk* do material. A condutividade elétrica associada à superfície e ao bulk de materiais híbridos ou compósitos, como o caso apresentado aqui, geralmente são diferentes. Uma hipótese seria uma maior concentração de MWCNT na superfície do material ou mesmo a maior orientação das cadeias poliméricas na superfície. Além disso, a diferença em duas ordens de grandeza nos resultados obtidos pode também ser referente ao tipo de medida associado às técnicas e à sensibilidade das mesmas, pois uma é realizada em corrente contínua (4 pontas) e a outra em corrente alternada (EIE).

No entanto, a condutividade elétrica do híbrido P3HTMWCNT é 5 vezes maior que a do P3HT/MWCNT, o que corrobora o resultado de EIE. Este resultado indica que o híbrido com ligação covalente é um material superior e com maior interação entre polímero/MWCNT, por isso, foi escolhido para o estudo como eletrodo em supercapacitores que serão apresentados aqui.

1.4 Estudo dos capacitores eletroquímicos

1.4.1 Caracterização do eletrólito LiTFSI/PC

O estado da arte de eletrólitos para baterias de íons-Li e capacitores aponta que os sistemas com um melhor conjunto de propriedades são baseados em sais de lítio dissolvidos em alquilcarbonatos cíclicos como o carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP) ou ésteres lineares, como dimetil carbonato [117]. Este tipo de eletrólito já foi exaustivamente descrito na literatura, sendo considerado como um eletrólito orgânico padrão [83, 118-122] e por isso foi escolhido para este trabalho.

As propriedades eletroquímicas e físicas do CP o tornam um solvente atrativo para se trabalhar em altos potenciais e temperaturas. Combinado com um sal eletrólito de alta condutividade elétrica, como o bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de lítio (LiTFSI), bons resultados podem ser obtidos na área de armazenamento de energia [123]. Resultados de condutividade elétrica do LiTFSI/CP mostraram maior valor na concentração de $0,85 \text{ mol L}^{-1}$ [124], pois em maiores concentrações a agregação dos íons começa a prejudicar a condução. A Figura 1.33 mostra o voltamograma do eletrólito de LiTFSI em PC.

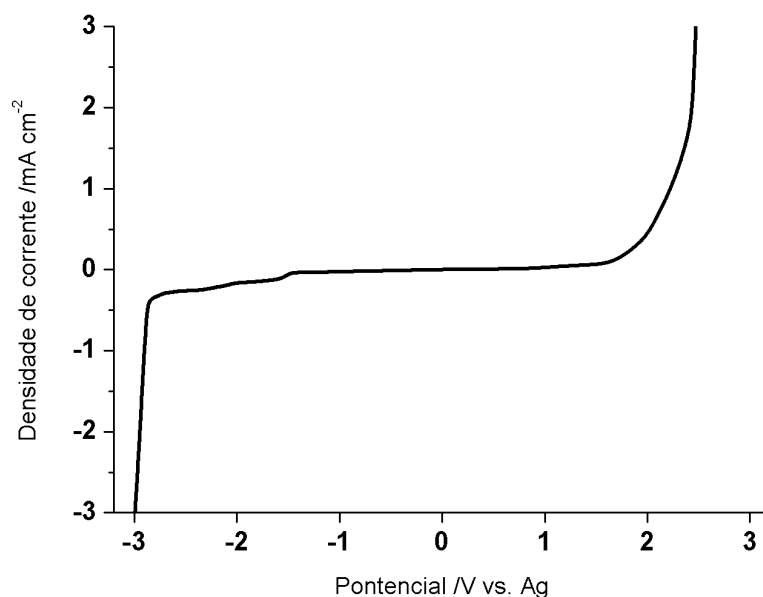


Figura 1. 33- Voltamograma de varredura linear para o eletrólito $0,85 \text{ mol L}^{-1}$ LiTFSI/CP em densidade de corrente de -3 a 3 mA cm^{-2} e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Esta técnica permite uma avaliação da janela eletroquímica na qual o eletrólito permanece estável, ou seja, uma janela de potencial na qual o material não seja danificado.

Como previamente mencionado, o LiTFSI/CP apresenta ampla faixa eletroquímica se comparado a outros sistemas utilizados como eletrólito e a presença de umidade pode alterar sua eficiência, reduzindo a sua estabilidade. O valor de janela eletroquímica pode ser estabelecido através de determinada densidade de corrente de corte. Existem diferentes valores de densidade de corrente de corte sugeridos na literatura, variando-se entre 0,1 e 1 mA cm⁻² [125-127]. Utilizando-se uma densidade de corrente de 0,1 mA cm⁻² a janela eletroquímica é de 3,2 V ($E_{\text{CATÓDICO}} = -1,6$ V e $E_{\text{ANÓDICO}} = 1,6$ V), enquanto em uma densidade de corrente de 0,45 mA cm⁻², esse valor aumenta para 4,9 V ($E_{\text{CATÓDICO}} = -2,9$ V e $E_{\text{ANÓDICO}} = 2,0$ V). Neste trabalho, optou-se por trabalhar com uma janela eletroquímica de 4 V (-2V a 2V) nos capacitores eletroquímicos de dois eletrodos por ser a região eletroquimicamente ativa do material híbrido.

1.4.2 Voltametria cíclica (VC)

A VC é a técnica mais utilizada para a obtenção de informações qualitativas de processos eletroquímicos, fornecendo valores de potenciais redox das espécies eletroativas e uma análise da influência do meio nos quais estes processos estão inseridos. Este método consiste na medida de uma corrente em um eletrodo de trabalho, como função do potencial linear aplicado. A curva medida é denominada de voltamograma cíclico, resultado complexo dependente de diversos parâmetros físico-químicos [115].

A VC é uma técnica de grande confiabilidade e utilizada na área de capacitores eletroquímicos tanto para se verificar o perfil das curvas redox, que indica os tipos de processos eletroquímicos que ocorrem nos dispositivos, como para o cálculo da capacitância específica, considerando-se a velocidade de varredura aplicada. A equação 5 [20, 128] mostra como este parâmetro pode ser calculado:

$$C_{\text{esp}} = 2 \cdot \frac{I}{m \cdot \frac{dV}{dt}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde I é a corrente média, m é a massa do material ativo de um eletrodo e dV/dt é a velocidade de varredura, pelo método de voltametria cíclica. O fator 2 é correspondente ao fato de o dispositivo ser composto por dois eletrodos simétricos e de mesma massa.

O voltamograma de um capacitor de dupla camada elétrica ideal exibe uma forma retangular [17, 20], porém, nos capacitores reais ou em pseudocapacitores acontecem desvios do comportamento ideal, devido a uma série de fatores, entre eles, reações redox.

Estudos preliminares de VC na velocidade de 50 mV s^{-1} em diferentes janelas de potenciais foram realizados para avaliar o intervalo de potencial no qual o efeito de pseudocapacitância proveniente do polímero conjugado seria evidenciado e, portanto, a janela eletroquímica de -2 a 2V foi escolhida. Após otimização das condições de trabalho, uma nova série de medidas foi realizada e os resultados estão apresentados na Figura 1.34 em temperatura ambiente, 60 e 100 °C para o P3HTMWCNT e em 25 °C para o capacitor MWCNT.

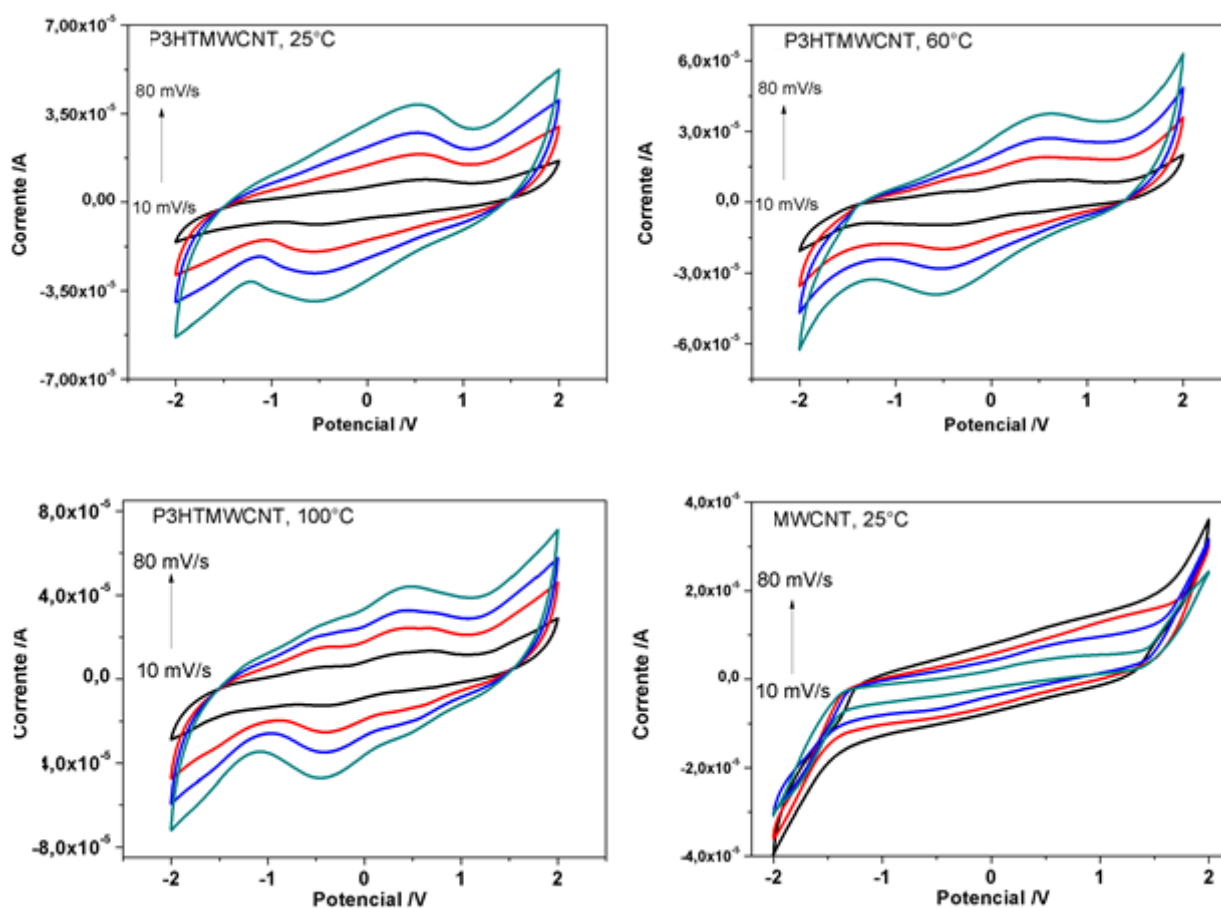


Figura 1. 34- Curvas voltamétricas obtidas para o capacitor P3HTMWCNT nas temperaturas de 25, 60 e 100 °C e para o capacitor MWCNT em 25°C. Velocidades de varredura de 10, 30, 50 e 80 mV s^{-1} . Eletrólito: $0,85 \text{ mol L}^{-1}$ LiTFSI/CP.

Verificou-se nos voltamogramas do capacitor baseado no híbrido P3HTMWCNT que além da contribuição de dupla camada elétrica proveniente dos MWCNTs, existe uma contribuição faradaica do polímero, que amplia os valores de capacitância específica.

Enquanto no capacitor baseado em MWCNT puro, observou-se um comportamento típico de supercapacitores com a formação de uma área semelhante a um retângulo na região entre -1,5 a 1,5 V (em inglês, chamado de *box-like*), e não há presença de picos pronunciados de oxidação e redução.

Assim, foram comparados os dois dispositivos construídos de maneira semelhante e com valores de massa dos materiais ativos muito próximos. Os valores de capacitância específica foram calculados a partir da equação 5 e são apresentados na Tabela 1.9.

Tabela 1. 9- Valores de capacitância específica obtidas por voltametria cíclica em diferentes temperaturas e velocidades de varredura.

Amostra	Velocidade de varredura/ mV s^{-1}	Capacitância específica / F g^{-1}		
		25 °C	60 °C	100 °C
P3HTMWCNT	10	311,8	342,4	498,3
	30	213,7	226,1	300,5
	50	183,1	186,7	239,4
	80	157,3	156,3	191,8
MWCNT	10	40,7	-	-
	30	17,7	-	-
	50	12,2	-	-
	80	9,2	-	-

Os valores de capacitância específica obtidos para o híbrido P3HTMWCNT são muito superiores aos do capacitor construído com MWCNTs puro. Diversos artigos reportados na literatura mostraram capacitores baseados em compósitos de polímeros conjugados/MWCNT ou grafeno, nos quais, os picos redox somente se tornaram visíveis em um capacitor de três eletrodos e nesta configuração os valores de capacitância são superiores aqueles com dois eletrodos [19, 51, 129-131]. Por exemplo, uma média de capacitância específica de compósitos de polianilina/CNT é 650 F g^{-1} no sistema de três eletrodos, enquanto naqueles de dois eletrodos caem para 360 F g^{-1} ou menores, considerando testes de VC na velocidade de 2 mV s^{-1} ou em densidade de corrente de 2 mA g^{-1} em teste de carga e descarga [131], o que confirma os bons resultados obtidos neste trabalho. A explicação para os maiores valores de capacitância na configuração de três eletrodos está relacionada ao fato de que a diferença de

potencial aplicada no eletrodo de trabalho é em relação ao eletrodo de referência, já na configuração de dois eletrodos simétricos a diferença de potencial aplicada em cada eletrodo é igual em cada um dos eletrodos e é metade dos valores mostrados no eixo x do gráfico de voltametria cíclica [20].

Vale ressaltar que o capacitor MWCNT foi construído e estudado apenas com a finalidade de comparação do efeito do material ativo no desempenho do dispositivo. A comparação dos resultados do P3HTMWCNT em função da temperatura e em relação ao capacitor de dupla camada elétrica de MWCNT puro pode ser melhor visualizada na velocidade de 10 mV s^{-1} na Figura 1.35a.

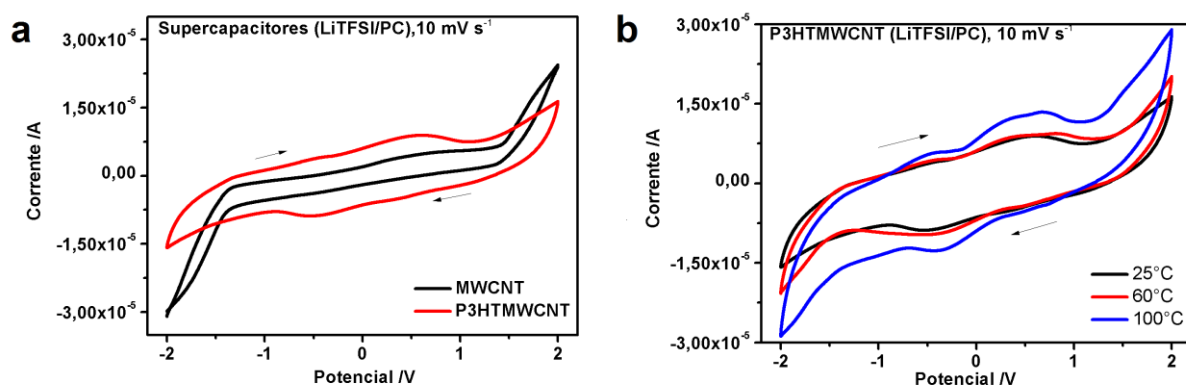


Figura 1. 35- a) Voltamogramas obtidos para os capacitores baseados em MWCNT puro e em P3HTMWCNT na velocidade de 10 mV s^{-1} em $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e b) para o capacitor P3HTMWCNT nas temperaturas de $25, 60$ e $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na velocidade de 10 mV s^{-1} .

Além disso, é importante realizar-se um estudo do desempenho do dispositivo em função da temperatura, uma vez que em sistemas reais é comum ocorrer o aquecimento de componentes eletrônicos. Aqui, constatamos que o aumento da temperatura contribuiu com o aumento da capacitância e a melhor visualização dos picos redox. Pode ser notado que em $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ alguns dos picos tornaram-se mais bem definidos, devido à maior temperatura. Esse comportamento pode ser explicado porque em maiores temperaturas, os íons têm maior energia cinética e a viscosidade do eletrólito é menor, consequentemente ocorre o aumento da mobilidade iônica, melhorando o acesso do eletrólito a camadas mais profundas do eletrodo, assim como aumenta a molhabilidade na interface eletrólito/eletrodo [132]. Além disso, reações redox dos grupos funcionais da superfície dos MWCNT funcionalizados e também as relacionadas ao polímero podem contribuir com a pseudocapacitância [23, 133].

1.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist do capacitor P3HTMWCNT nas temperaturas de 25, 60 e 100°C e do capacitor MWNTC em 25°C são apresentados na Figura 1. 36.

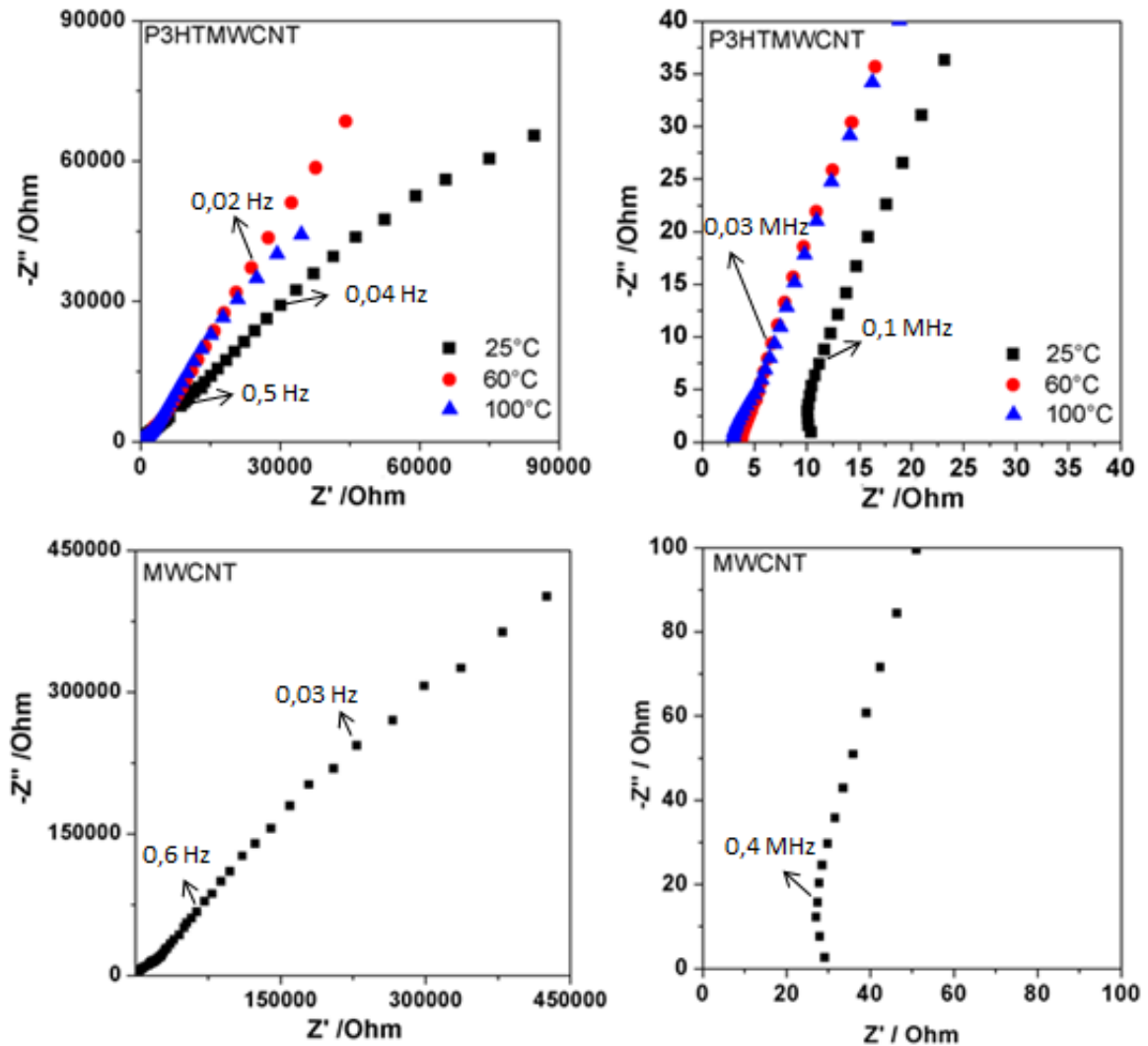


Figura 1. 36- Diagramas de Nyquist para o capacitor P3HTMWCNT em LiTFSI/PC, obtidos a 25, 60 e 100°C nas regiões de a) baixa e b) alta frequência e c) do capacitor MWNTC em LiTFSI/PC a 25 °C.

Nos diagramas de Nyquist observamos na região de alta frequência o início da formação de um pequeno semicírculo em ambos os capacitores, seguido de uma região linear em média e baixa frequência. O valor da resistência em série equivalente (ESR) para os dispositivos construídos é obtido do diagrama, onde a curva intercepta o eixo x e pode ser relacionado com a associação de três componentes de resistência: a resistência iônica do eletrólito, a resistência

intrínseca dos materiais ativos do eletrodo e a resistência de interface eletrodo/coletor de corrente [82, 134].

Os valores da ESR diminuíram com o aumento da temperatura no capacitor baseado em P3HTMWCNT: 10,5 Ω em 25 °C; 3,77 Ω em 60 °C e 2,85 Ω em 100 °C, respectivamente, enquanto a ESR do capacitor MWCNT foi determinada como 29,5 Ω em 25 °C. A inserção do polímero conjugado diminuiu consideravelmente a resistência do dispositivo capacitor, consolidando os resultados obtidos por VC.

A região linear do diagrama de impedância fornece informação sobre o comportamento capacitivo do dispositivo e quanto mais próximo de 90° for o ângulo da reta nas regiões de baixa frequência, mais próximo estará do comportamento de um capacitor de dupla camada ideal [137]. Em frequências intermediárias, a resistência é controlada por processos de difusão e a resistência e capacitância intrínsecas são características de reações redox [135, 136]. Além disso, é comum observar-se uma região linear com ângulo de 45°, comportamento esse característico da difusão (Warburg) [82, 138]. Os diagramas de impedância dos capacitores P3HTMWCNT e MWCNT mostraram em baixas frequências uma região linear com ângulo próximo de 45°, tornando-se um pouco mais próximo de 90° com o aumento da temperatura. Este resultado pode ser associado a um aumento da condutividade elétrica do eletrólito, levando a uma maior contribuição da capacitância de dupla camada elétrica. Cabe ressaltar que as medidas de impedância foram realizadas após vários ciclos de VC e o coeficiente angular da reta em torno de 45° pode ser atribuído às reações redox que degradam sistematicamente o polímero com o número de ciclos e à existência de camadas passivantes sobre a superfície dos eletrodos, explicando os processos de difusão observados nas regiões de baixa frequência [138].

1.4.4 Ciclagem galvanostática de carga e descarga

A ciclagem de carga e descarga é uma técnica padrão utilizada para testar o desempenho e o ciclo de vida de EDLCs e de baterias. Os processos de carga e de descarga são realizados em uma corrente constante até atingir uma tensão nominal e são representados graficamente como uma função do número de ciclo ou do tempo. A carga de cada ciclo é medida e a capacitância C é obtida em Farad (F) e calculada pela equação 5, mesma fórmula utilizada para a VC, mas I agora representa a corrente aplicada e dV/dt é a inclinação da curva de descarga calculada na metade superior da curva após a queda ôhmica, de modo que $dV/dt =$

$(V_{max} - 1/2 V_{max}) \div (t_2 - t_1)$, onde V_{max} representa a tensão final, t_2 o tempo final e t_1 o tempo inicial, respectivamente [20, 86]. Em geral, os capacitores comerciais podem ser submetidos a centenas de milhares de ciclos.

Um ciclo galvanostático ideal sem a presença de reações secundárias ou faradaicas mostra uma relação linear entre o potencial no tempo, se aproximando de uma forma triangular. Na Figura 1.37, são apresentados os dois primeiros ciclos de carga e descarga do capacitor P3HTMWCNT.

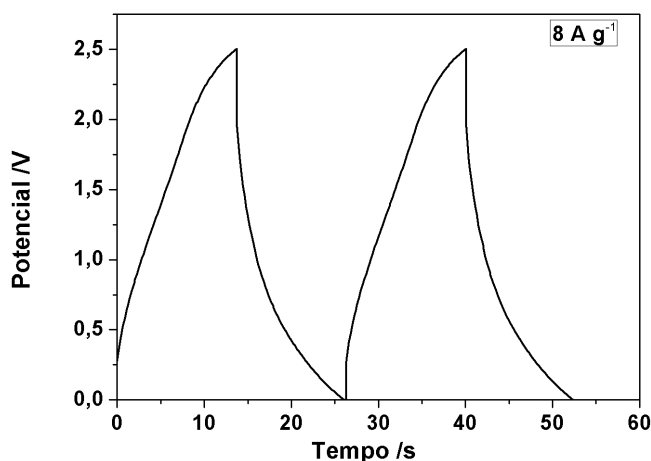


Figura 1. 37- Curva de carga e descarga do capacitor P3HTMWCNT a 25 °C, na densidade de corrente de 8 A g⁻¹.

Analisando a curva galvanostática de carga e descarga, podemos visualizar um desvio da forma triangular. Isso está relacionado com as reações redox associadas ao híbrido P3HTMWCNT e também às reações faradaicas dos grupos funcionais dos MWCNT. Apesar deste dispositivo demonstrar um bom comportamento capacitivo, o rendimento coulômbico não é de 100 %, como consequência do desvio na linearidade da curva (reações faradaicas). A queda abrupta de potencial no início da curva de descarga é a queda ôhmica, e geralmente está associada com a ESR do capacitor.

Os valores de capacitância específica foram calculados para o capacitor P3HTMWCNT utilizando a equação 5 e são apresentados na Tabela 1.10. Os valores de capacitância do capacitor MWCNT puro variaram entre 3,11 F g⁻¹ em 0,45 A g⁻¹ e 1,27 F g⁻¹ em 1 A g⁻¹.

Tabela 1. 10- Valores de capacitância específica do capacitor P3HTMWCNT obtidos pelo método de carga e descarga.

Densidade de corrente / $A g^{-1}$	Capacitância / $F g^{-1}$
2	364,2
3	212,5
4	205,7
6	143,2
8	100,3

Os valores de capacitância específica do capacitor P3HTMWCNT se mostraram muito próximos aos obtidos pela técnica de VC, corroborando os bons resultados do dispositivo proposto. Em contrapartida, os valores reduzidos de capacitância do capacitor MWCNT se relacionam com o fato de o capacitor não ter suportado altos potenciais sem ser danificado. No entanto, manteve-se a janela eletroquímica (0 a 2,5 V) para fins comparativos.

A estabilidade eletroquímica dos capacitores foi estudada pela ciclagem dos dispositivos quando estes foram expostos a 5000 ciclos como mostrado na Figura 1.38.

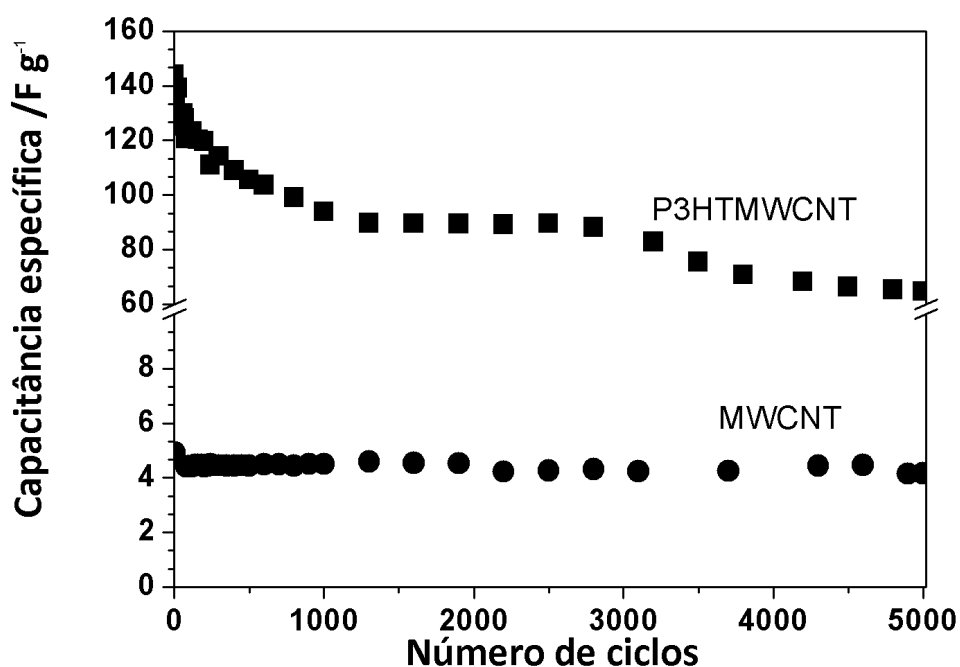


Figura 1. 38- Variação da capacitância específica em função do número de ciclos de carga e descarga para os capacitores P3HTMWCNT ($6 A g^{-1}$) e MWCNT ($0,8 A g^{-1}$).

O capacitor P3HTMWCNT mostrou uma queda no desempenho capacitivo de 39% após 3000 ciclos e de 55% após 5000 ciclos, enquanto o capacitor MWCNT mostrou uma melhor estabilidade eletroquímica, reduzindo sua capacitância em 24% após 5000 ciclos. Este comportamento é comum em ambos os tipos de capacitores, e esse decaimento de estabilidade ocorre nos dispositivos baseados em polímeros conjugados, devido à degradação eletroquímica das espécies eletroativas com o número de ciclos [85, 138]. É frequente na literatura a apresentação destes resultados de ciclagem galvanostática até, no máximo, 1000 ciclos para um capacitor com este tipo de material ativo. Por exemplo, Bai e colaboradores [85] mostraram que o dispositivo reduziu 75% de seu desempenho após 1000 ciclos na densidade de corrente de 1 A g^{-1} . Portanto, os resultados obtidos podem ser considerados promissores, levando-se em conta que após 5000 ciclos o dispositivo reduziu pouco menos da metade de seu elevado potencial capacitivo.

Os supercapacitores baseados em nanocompósitos de polímeros conjugados/CNTs são muito explorados na literatura utilizando a polianilina (PANI), o polipirrol (PPi) e o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), mas os compósitos com P3HT, até o momento, foram relativamente pouco investigados [39, 139-141], isso porque a capacitância teórica dos politiofenos (485 F g^{-1}) é menor que a da PANI (620 F g^{-1}) e do PPi (750 F g^{-1}) [39, 141] e eles são mais explorados como aplicação em células solares. A Tabela 1.11 apresenta alguns valores de capacitância específica obtidos para supercapacitores com eletrodos baseados em compósitos de politiofenos/CNTs ou grafeno, extraídos da literatura.

Ao compararmos os resultados obtidos neste trabalho com aqueles da literatura, podemos observar que na maioria dos capacitores construídos em sistemas similares, os eletrólitos utilizados são aquosos (fator esse que aumenta a mobilidade do eletrólito e o acesso aos poros do eletrodo, pode afetar a molhabilidade entre eletrólito/eletrodo, mas diminui a janela eletroquímica e a ciclabilidade) e os valores de capacitância específica (C_{esp}) foram obtidos em densidade de corrente ou velocidades de varredura reduzidas. Portanto, excelentes resultados foram obtidos para os dispositivos construídos neste trabalho de doutorado utilizando híbridos de P3HT e MWCNT ligados covalentemente, considerando os valores consistentes de capacitância obtidos por dois métodos diferentes, a grande janela eletroquímica trabalhada, utilizando-se um eletrólito orgânico e com boa estabilidade do dispositivo.

Tabela 1. 11- Dados de capacitância e de janela eletroquímica da literatura.

Sistema	Eletrólito	C /F g ⁻¹	Janela Eletroq. /V	Veloc. de varred./ dens. de corrente	Ref.
P3HT/grafeno	1M NaCl	323	1	0,2 A g ⁻¹	[51]
PTh/MWCNT	1M Na ₂ SO ₄	216	1,6	1 A g ⁻¹	[129]
PTh/MWCNT	0,5M H ₂ SO ₄	110	1,4	1 A g ⁻¹	[142]
PEDOT/CNT	1M H ₂ SO ₄	120	0,8	2 mV s ⁻¹	[130]
	6M KOH	80			
	1M TEABF ₄ /ACN	60			
PEDOT/CNT	1M TEABF ₄ /ACN	< 100	2	10 mV s ⁻¹	[131]
PEDOT/MWCNT	1M LiClO ₄	81	1	0,5 A g ⁻¹	[85]
PEDOT/MWCNT/rGO	5M KOH	225	1	0,1 A g ⁻¹	[128]
PEDOT-PSS/SWCNT	1M NaNO ₃	133	1	5 mV s ⁻¹ e 0,67 A g ⁻¹	[86]
PEDOT-PSS/GO/CNT	6M NaO ₃	365	2	10 mV s ⁻¹	[134]
P3HTMWCNT	0,85 mol L ⁻¹ LiTFSI/PC	364,2	4	2 A g ⁻¹	Este trabalho

1.4.5 Densidade de potência e de energia do capacitor eletroquímico

As densidades de energia e de potência são parâmetros importantes para os supercapacitores e podem ser calculadas a partir das medidas de ciclagem de carga e descarga, utilizando as fórmulas apresentadas a seguir:

$$E = \frac{1}{2} C_{\text{esp}} V^2 \quad (\text{Equação 6})$$

$$P = \frac{V^2}{4.m.R} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde C_{esp} é a capacitância específica, V é o potencial após a queda ôhmica, m é a massa de dois eletrodos e R a resistência igual a $\Delta V/i$, sendo ΔV a diferença de potencial da queda

ôhmica e i , a corrente aplicada [17, 20]. O diagrama de Ragone para o capacitor P3HTMWCNT é apresentado na Figura 1.39.

Este capacitor mostrou valores de densidade de energia superiores àqueles citados na literatura [85, 86, 134], sendo o maior valor de $267,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ na densidade de corrente de 2 A g^{-1} . Os mesmos diminuíram com o aumento da densidade de corrente, enquanto os valores de densidade de potência se mantiveram muito próximos, em torno de $6,7 \text{ kW kg}^{-1}$. O dispositivo suporta altas densidades de corrente mantendo bom desempenho com altos valores de densidade de corrente e de energia.

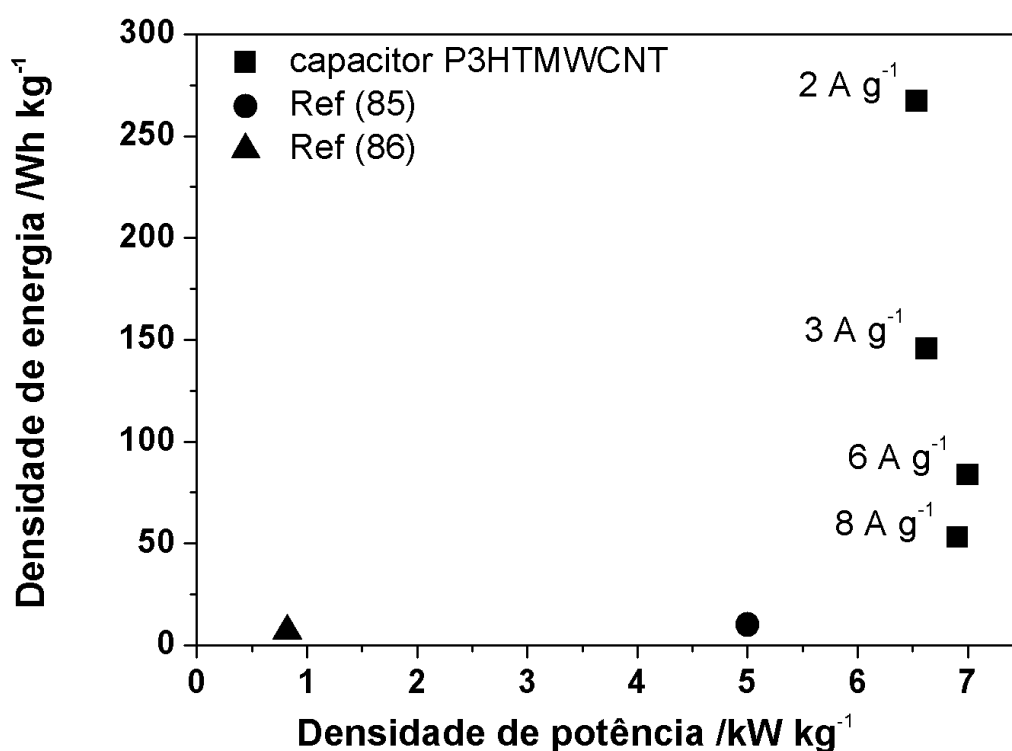


Figura 1. 39- Diagrama de Ragone para o capacitor P3HTMWCNT nas respectivas densidades de corrente: 2, 3, 6 e 8 A g^{-1} e resultados obtidos pelas referências [85] e [86].

1.4.6 Imagens de MEV dos eletrodos dos supercapacitores

A Figura 1.40 apresenta as imagens de MEV dos eletrodos utilizados para a construção dos capacitores P3HTMWCNT e MWCNT.

Das imagens de MEV dos eletrodos, bem como as do híbrido (apresentadas nos resultados de caracterização do híbrido, Figura 1.30, da página 47), podemos inferir que no

capacitor P3HTMWCNT os nanotubos de carbono estão bem recobertos pelo polímero mostrando grande área superficial e alta porosidade, facilitando o acesso das espécies iônicas do eletrólito ao eletrodo, o que pode explicar os bons resultados de capacitância obtidos para este material. Em contrapartida, no capacitor MWCNT observou-se uma rede homogênea de CNT fortemente interconectados, esse fator pode alterar a porosidade e a molhabilidade pode ser reduzida, se comparado ao primeiro.

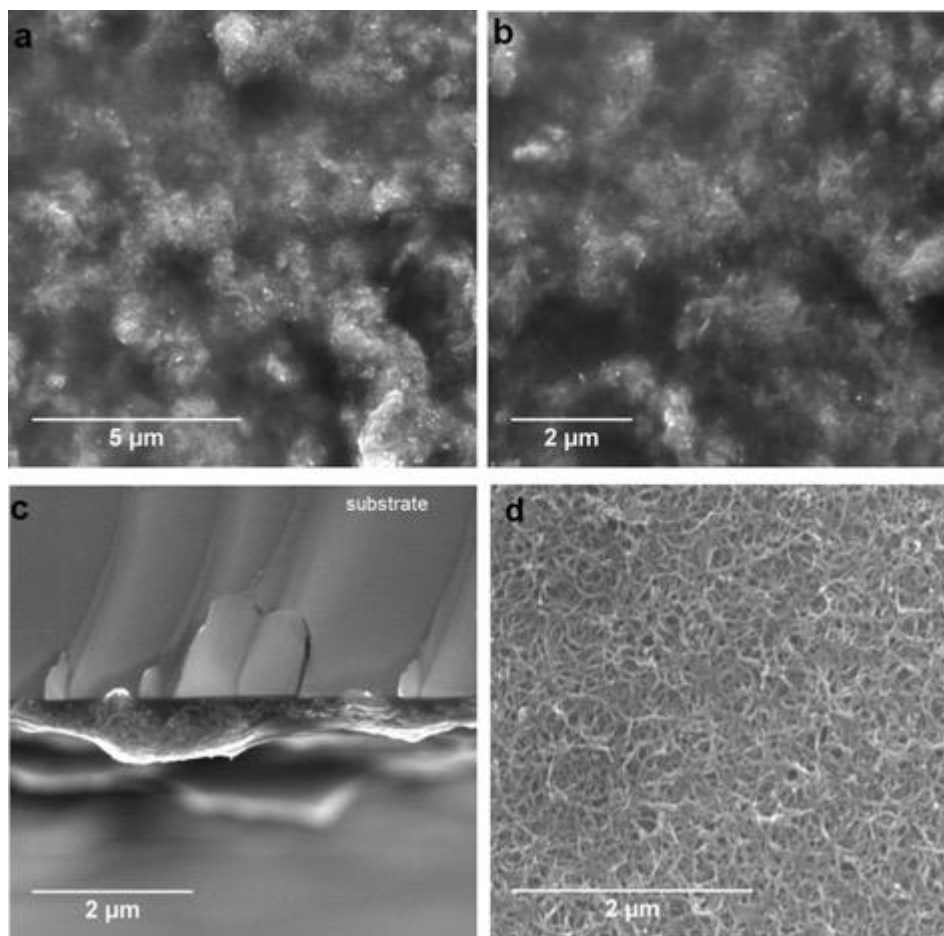


Figura 1. 40- Imagens de MEV dos eletrodos do capacitor a) e b) P3HTMWCNT em duas diferentes ampliações, em c) imagem de corte do P3HTMWCNT e d) capacitor MWCNT.

1.5 Conclusões parciais

Nesta etapa da tese de doutorado, um material híbrido com ligação covalente e seu correspondente, formado apenas por interação π - π e CH- π entre MWCNT e polímero, foram sintetizados e caracterizados. O híbrido P3HTMWCNT foi escolhido para a continuidade do estudo até a etapa de elaboração do dispositivo supercapacitor. A ligação covalente entre o P3HT e o MWCNT através de grupos amídicos foi evidenciada pelas técnicas de FTIR, ^1H RMN, Raman e XPS.

Os termogramas confirmaram a proposta de produção de um sistema 1:1 (polímero:MWCNT) em razão mássica. Os estudos de Raman, FTIR e de ^1H RMN revelaram uma forte interação π - π e CH- π entre o polímero e os MWCNTs em ambos os compósitos, além de um maior acoplamento do tipo HT-HT entre as cadeias poliméricas.

As imagens de MET mostraram um recobrimento homogêneo dos MWCNTs pelo polímero no P3HTMWCNT, sugerindo que a forte interação no híbrido auxiliou no melhor recobrimento e também na boa dispersão do compósito em solventes orgânicos.

O diagrama de Nyquist obtido a partir de medidas de impedância eletroquímica evidenciou que não existe uma dependência da condutividade elétrica do *bulk* dos híbridos com a temperatura e essa propriedade apresentou valores superiores no híbrido com ligação covalente, indicando que a forma de interação entre os materiais interfere na transferência de carga e no mecanismo de condução eletrônica do material. Medidas de condutividade por quatro pontas mostraram uma condutividade de $4,6 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ para o P3HTMWCNT.

Finalmente, o compósito P3HTMWCNT foi avaliado como camada ativa de supercapacitores híbridos e foi constatado um aumento significativo na capacitância específica em relação aquele preparado com MWCNT puro. Valores de capacitância de $311,8 \text{ F g}^{-1}$ em 10 mV s^{-1} por voltametria cíclica e de $364,2 \text{ F g}^{-1}$ em 2 A g^{-1} por ciclagem de carga e descarga foram obtidos no caso do capacitor P3HTMWCNT. Além disso, este dispositivo mostrou altos valores de densidade de energia e de potência ($267,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ e $6,7 \text{ kW kg}^{-1}$, respectivamente, em 2 A g^{-1}). Deve-se ressaltar que estes resultados são superiores aos apresentados na literatura para este tipo de material. Este dispositivo mostrou uma retenção da capacitância de 61% no seu desempenho após 1000 ciclos, que se manteve constante até 3000 ciclos e uma retenção de 45% após 5000 ciclos, indicando uma relativa estabilidade considerando as características intrínsecas dos componentes utilizados.

CAPÍTULO 2

*Preparação de eletrodo ternário baseado em PPI, rGO e ZrO₂
para aplicação em supercapacitores*

2.1 Revisão Bibliográfica

2.1.1 Polipirrol e nanocompósitos de PPI

Em 1963 Weiss *et al.* reportaram a primeira síntese química oxidativa de um PPI sólido dopado com iodo. O polipirrol pode ser sintetizado quimicamente ou eletroquimicamente através da polimerização oxidativa do monômero de pirrol. A Figura 2.1 mostra a proposta de mecanismo para a polimerização oxidativa do PPI, bastante descrita na literatura. Os filmes preparados podem ser reversivelmente oxidados e reduzidos na ausência de ar [143].

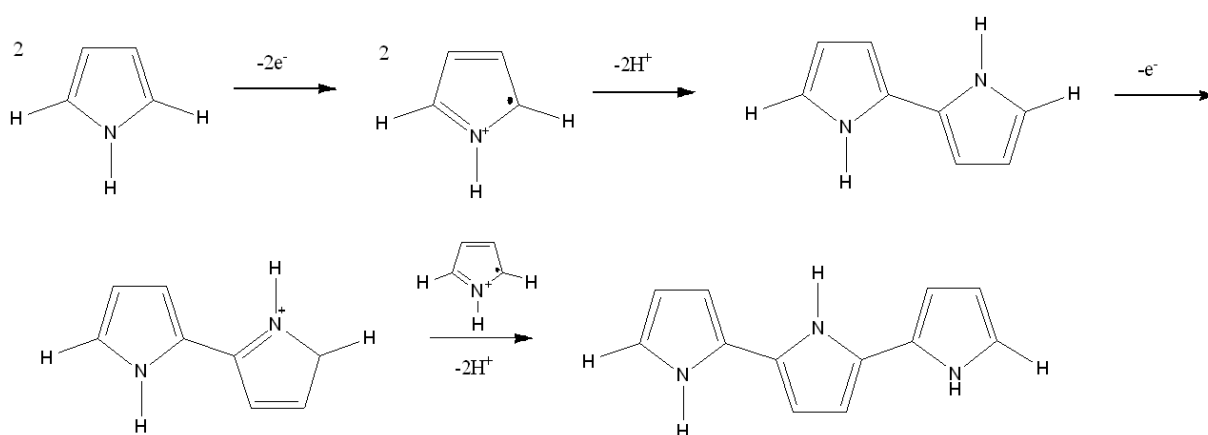


Figura 2. 1- Polimerização oxidativa do monômero de pirrol para a formação do polipirrol: inicialmente, forma-se um cátion- radical que pode reagir com um carbono C2 de uma molécula de pirrol não oxidada para produzir um cátion dimérico. Em sequência, o processo se repete formando longas cadeias.

O estado neutro do PPI estruturalmente apresenta-se na forma aromática ou quinóide, não condutor de elétrons, geralmente formando filmes de coloração verde. O PPI torna-se condutor na sua forma oxidada/dopada e possui a coloração preta. A carga associada com o estado oxidado é geralmente deslocalizada ao longo de várias unidades do polímero, podendo formar regiões com um cátion radical (polaron) ou um dicátion (bipolaron) [144]. Os filmes de PPI dopados ou não dopados são insolúveis em quase todos os solventes e também o PPI forma um polímero amorfo, com fraco sinal de difração.

Os mecanismos de polimerização oxidativa por via química e por via eletroquímica são similares e as condutividades dos polímeros produzidos por estas rotas são comparáveis. Por via química, utiliza-se um agente oxidante, como o FeCl_3 [145]. A qualidade do filme produzido pela eletropolimerização depende de vários fatores, como: o tempo de deposição e

o substrato [146]; o eletrólito suporte afeta a cinética de deposição [147]. Durante a polimerização, ocorre a formação de íons de hidrogênio, portanto, solventes que são bons receptores de próton, como água, piridina e bases melhoram o desempenho da eletrodeposição; além disso, o solvente altera o pH da solução e a espécie contra-íon [148].

As técnicas eletroquímicas utilizadas na eletropolimerização do PPI são a potenciostática (potencial constante), ciclagem potencial pulsada e galvanostática (corrente constante). Os métodos potenciostáticos produzem filmes de melhor qualidade (mais homogêneos), enquanto o método galvanostático produz filmes de pior qualidade, mas possibilita um maior controle da espessura do filme [144].

Assim como os outros polímeros conjugados, o PPI é muito explorado na área de dispositivos eletrônicos e sensores químicos. É um dos polímeros mais estudados como camada ativa em supercapacitores devido ao alto valor teórico de capacitância, alta condutividade elétrica, facilidade de preparação, e estabilidade em ar e água. No entanto, a principal limitação do uso dos PC, que vale também para o PPI, como material ativo em eletrodos de supercapacitores é a baixa estabilidade eletroquímica ao longo do tempo. Durante o processo de intercalação/extração dos íons no eletrodo durante carga/descarga de dispositivos geralmente esses polímeros passam por processos de distensão/expansão e encolhimento das cadeias poliméricas, assim podem ocorrer fissuras ou rupturas localizadas em partes da estrutura, reduzindo as propriedades elétricas e eletroquímicas [28].

Para contornar essa limitação, a fabricação de compósitos de PPI e materiais de carbono é uma alternativa viável para melhorar as propriedades finais dos dispositivos. Estes compósitos são geralmente fabricados com CNT, grafeno, óxido de grafeno, carvão ativado, etc., em consequência da alta resistência mecânica, excelente mobilidade dos transportadores de carga, estabilidade química e propriedades eletroquímicas, que podem contribuir com alta capacitância específica e estabilidade, melhorando as propriedades eletroquímicas em relação aos componentes individuais.

O grafeno e os CNT, em particular, têm uma grande tendência em formar aglomerados causados por forças de van der Waals e isso afeta diretamente as propriedades eletroquímicas destes materiais, pois impedem o acesso dos íons do eletrólito à superfície do material do eletrodo [149]. Uma maneira interessante de contornar esta limitação é através da formação de compósitos com PC. No caso específico do PPI, a baixa solubilidade nos mais diversos solventes torna a síntese eletroquímica muito mais viável e prática em termos de processamento, uma vez que o produto final do compósito é produzido diretamente sobre um substrato de interesse. Além da praticidade, a eletropolimerização, quando utilizada para

depositar diretamente um eletrodo, possui a vantagem de ser um processo livre de agente oxidante e de um “agente ligante”, normalmente utilizado na composição dos eletrodos para garantir consistência mecânica [150]. Além disso, esses materiais utilizados como agentes ligantes são materiais isolantes e hidrofóbicos, por isso, mesmo em pequenas quantidades (geralmente entre 5 e 10% da massa do material ativo), comprometem a condutividade e, portanto, o desempenho do dispositivo [150].

Diversos autores apresentaram diferentes características eletroquímicas dos compósitos PC/carbonos nanoestruturados fabricados por diferentes vias de síntese e do tipo de material de carbono utilizado. Lee e colaboradores produziram um compósito baseado em PPI/CNT sobre uma estrutura cerâmica; a capacitância específica deste composto alcançou o valor de 282 F g^{-1} em 1 mA cm^{-1} usando 1 mol L^{-1} KCl em carbonato de propileno como eletrólito. Obtiveram boa estabilidade após 5000 ciclos [151].

Lota *et al.* sintetizaram compósitos de PPI e CNT com diferentes diâmetros e também com carbono amorfo. Os compósitos foram preparados pela imersão do material de carbono na solução do monômero e adição do agente oxidante sobre vigorosa agitação magnética. A capacitância específica dos materiais variou no intervalo $90\text{--}135 \text{ F g}^{-1}$ e obtiveram retenção da capacitância por 5000 ciclos, usando como eletrólito uma solução aquosa 1 mol L^{-1} H_2SO_4 . Estes resultados confirmaram a alta estabilidade eletroquímica do polipirrol suportado em materiais de carbono em densidade de corrente de até 50 A g^{-1} [152].

Outros exemplos foram os compósitos ternários de CNTs/nanofibras de PPI decoradas com nanopartículas de dióxido de titânio produzidos por de Oliveira e colaboradores [153]. Neste trabalho foram obtidos valores de capacitância de 282 F g^{-1} em 1 mol L^{-1} de KCl como eletrólito. Esse material mostrou uma retenção de 64% da capacitância após 1000 ciclos de carga e descarga em uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$.

Além disso, compósitos de PPI e grafeno também exibiram boa estabilidade térmica, alto nível de protonação (37,4%), alta condutividade elétrica ($625,3 \text{ S m}^{-1}$) e rápido tempo de relaxação (0,22 s) [7]. Essas características levaram a uma alta capacitância de $255,7 \text{ F g}^{-1}$ em densidade de corrente de $0,2 \text{ A g}^{-1}$, retendo uma capacitância de $199,6 \text{ F g}^{-1}$ em alta densidade de corrente de $25,6 \text{ A g}^{-1}$. Após 1000 ciclos de carga e descarga, o capacitor manteve 93% da capacitância inicial em diferentes densidades de corrente. O excelente desempenho eletroquímico destes compósitos foi atribuído às estruturas de nanofolhas adequadas que promoveram uma alta condutividade eletrônica, facilitando a rápida difusão e troca de íons e elétrons [7].

Os exemplos citados aqui e outros publicados na literatura mostram que os compósitos de PPI e nanomateriais de carbono são candidatos em potencial para uma aplicação real em supercapacitores orgânicos.

2.1.2 Compósitos ternários

A pesquisa em compósitos ternários vem crescendo nos últimos anos na tentativa de produzir materiais que unem as propriedades individuais de cada componente, produzindo efeitos sinérgicos que ultrapassem os resultados observados nos compósitos binários. Por exemplo, alguns compósitos ternários mostraram um aumento da capacitância específica em relação aos binários, mas também foi observada uma melhoria da estabilidade dos dispositivos [25, 150, 154]. O grafeno quando incorporado em compósitos ternários pode contribuir como um material suporte, devido à grande área superficial que amplia as regiões ativas durante as reações eletroquímicas [150, 155, 156]. Além disso, no trabalho de Ding e colaboradores [150], uma rede de CNT foi utilizada no compósito ternário de rGO (óxido de grafeno reduzido) /CNT/PPI para contribuir com as propriedades eletroquímicas, mas também no sentido de aumentar o espaço basal entre as nanofolhas de grafeno.

Apesar de melhorar as propriedades dos dispositivos, a dificuldade em se obter compósitos ternários que sejam homogêneos e com a matriz polimérica bem integrada aos demais materiais ainda persiste. Neste contexto, Ding *et al.* prepararam o compósito de rGO funcionalizado com grupos benzenosulfônicos/CNT/PPI por deposição eletroquímica em etapa única, método esse que se mostrou bastante promissor para obter arquiteturas porosas adequadas, além das vantagens de simplicidade e confiabilidade [150].

Outros autores fabricaram um compósito ternário de rGO, PPI e óxido de ferro, o qual foi sintetizado por eletrodeposição [157]. Esse eletrodo exibiu bom desempenho eletroquímico, devido aos efeitos sinérgicos dos três componentes: o grafeno bem disperso forneceu uma estrutura que sustenta os materiais pseudocapacitivos e o filme polimérico assegurou a não aglomeração do óxido metálico durante o processo de carga e descarga.

Uma estrutura do tipo $\text{MnO}_2/\text{rGO}/\text{PPI}$ foi produzida por *layer-by-layer* e alcançou uma capacitância específica de 404 F g^{-1} em uma densidade de corrente de $0,25 \text{ A g}^{-1}$, com retenção da capacitância inicial de 91% até 5000 ciclos. O sistema ternário mostrou um método de melhorar a eficiência de supercapacitores em relação àqueles binários na forma de produção em camadas [158].

O compósito ternário de PPI/rGO/MoS₂ alcançou o valor de capacitância de 387 F g⁻¹ na densidade de corrente de 1 A g⁻¹ e uma retenção de 88% da capacitância após 1000 ciclos de carga e descarga galvanostática [159].

Além disso, diferentes composições ternárias foram obtidas com outros tipos de PC, como a polianilina e PEDOT:PSS (poliestirenosulfonato). Como exemplo, Hou *et al.* [160] sintetizou um compósito ternário MnO₂/CNT/PEDOT:PSS, de maneira que os CNT forneceram alta área superficial para deposição do MnO₂ poroso, o que melhorou a condutividade elétrica e resistência mecânica do compósito, por outro lado o polímero agiu como um efetivo dispersante para as estruturas de MnO₂/CNT e também como um agente ligante, melhorando a adesão ao substrato. Ao unir os três componentes, eles formaram uma estrutura de rede mesoporosa, interpenetrante com ótima performance eletroquímica.

Em outro trabalho, uma nova estrutura ternária baseada em grafeno-SnO₂-polianilina foi facilmente sintetizada em uma etapa. Os resultados mostraram alta capacitância específica de 913,4 F g⁻¹ em 5 mV s⁻¹ e retenção de 90,8 % da capacitância em 1000 ciclos [161].

De maneira geral, as nanoarquiteturas 3D apresentam maior estabilidade e melhor capacitância específica [26, 161]. Diversos grupos têm preparado e estudado compósitos ternários para aplicação em supercapacitores, além dos trabalhos citados, outros exemplos podem ser mencionados, como MnFe₂O₄/grafeno/polianilina [26], nanobastões de MnO₂/óxido de grafeno/polianilina [162], grafeno/SnO₂/PPi [163], grafeno/PPi/CNT [25, 164], PPI/rGO/nanopartículas de Au [165]. No entanto, o óxido de zircônio foi muito pouco explorado em eletrodos para supercapacitores [166, 167].

Um compósito ternário contendo ZrO₂ foi produzido por Giri *et al.* [166]. Inicialmente, foram produzidos compósitos de grafeno e ZrO₂ pelo método hidrotérmico, a partir dos precursores de GO e ZrO(NO₃)₂. Neste trabalho, foi desenvolvida uma técnica para a produção de polianilina verticalmente alinhada sobre o nanocompósito de grafeno/ZrO₂ com alta área superficial e condutividade elétrica. Os resultados de capacitância mostraram um valor excelente de 1360 F g⁻¹ em 1 mV s⁻¹ com uma retenção de 93% até 1000 ciclos, utilizando 0,1 mg de massa de material ativo. Além disso, outros autores [167] produziram compósitos binários de ZrO₂ e GO, nos quais a capacitância específica obtida para o ZrO₂ puro foi de 17 F g⁻¹ na velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹, já no compósito, esse valor aumentou para 299 F g⁻¹, com boa estabilidade.

Neste trabalho de doutorado, preparou-se nanocompósitos ternários de rGO/PPi/ZrO₂, estrutura nunca investigada anteriormente. Conforme mencionado previamente, o rGO e o PPI são materiais muito explorados na área de supercapacitores, pois unem as propriedades

faradaicas do polímero de alta capacitância teórica, com os efeitos de dupla camada elétrica e alta área superficial do rGO.

O ZrO_2 é um óxido metálico muito pouco explorado na área de supercapacitores, mas vem sendo muito estudado em outras diversas aplicações, como sensor de oxigênio, eletrólitos de estado sólido para células a combustível e baterias e lentes de gradiente de índice de refração, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas [166, 168, 169]. Sendo um material semicondutor de *bandgap* na ordem de 5 eV, estudos prévios sobre deposição de ZrO_2 em CNT e grafeno para células a combustível, transistores e supercapacitor demonstraram que se trata de um candidato promissor como material em dispositivos de armazenamento de energia [167].

A eletrodeposição de rGO e de ZrO_2 a partir do GO e do $ZrOCl_2$, respectivamente, já foi reportada previamente por outros pesquisadores [170-174]. Também já foi relatado na literatura a co-eletrodeposição de partículas de óxidos metálicos concomitantemente com o crescimento do PPI [175]. Basicamente, PC e óxidos metálicos podem ser eletrodepositados por três diferentes métodos: (1) eletrodeposição do polímero utilizando uma solução contendo o monômero e os íons metálicos (co-eletrodeposição ou aprisionamento de complexos metálicos que produzem partículas durante a etapa de redução), (2) a eletrodeposição do polímero seguida da galvanoplastia do metal e (3) a incorporação das nanopartículas sintetizadas independentemente, durante a eletrodeposição. Tipicamente, a eletrodeposição de polímeros é conduzida em condições anódicas e a deposição de metais em condições catódicas, no entanto, a eletrodeposição de óxidos metálicos pode ocorrer em ambas as condições [175].

Durante o crescimento do compósito eletroativo, desenvolve-se um componente pseudocapacitivo, que pode ser correlacionado à variação do nível de oxidação dos materiais metálicos oxidados e poliméricos. Este fator pode gerar uma competição entre a polimerização e a redução do metal e, portanto, é importante a obtenção de um controle elétrico durante o processo. Neste ponto, foi discutido no trabalho de Bozzini e colaboradores [175] que as experiências potenciostáticas (sob a hipótese de uma área eletroativa constante) funcionam em sobretensão constante, facilitando assim, a nucleação secundária, o que resulta em partículas metálicas bem dispersas e de morfologia única. Ao contrário, a técnica galvanostática gera uma sobretensão local variável, o que produz partículas de diferentes tamanhos e formas.

Nesta segunda etapa do trabalho, utilizou-se o método da cronopotenciometria para realizar uma co-deposição eletroquímica a partir da redução eletroquímica do óxido de

grafeno, polimerização do PPI e a redução do $ZrOCl_2$ e posterior formação do ZrO_2 , o que proporcionou uma estrutura 3D altamente porosa, de grande área superficial e condutividade elétrica. Esta arquitetura ternária, desenvolvida em papel de fibra de carbono, sem a inclusão de agentes ligantes e oxidantes e sem a adição de aditivos condutores, foi utilizada como eletrodo em supercapacitores obtendo-se alta capacitância específica e estabilidade até 1000 ciclos. Foram investigadas variadas combinações e proporções de componentes individuais, e caracterizou-se a estrutura por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e Raman e a morfologia por microscopia eletrônica de varredura.

Os objetivos específicos desta etapa do trabalho foram:

- a. Obtenção dos eletrodos eletrodepositados de compósitos ternário de PPI, rGO e ZrO_2 , binário de PPI e rGO e de PPI puro;
- b. Caracterização dos materiais preparados por técnicas espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas.
- c. Aplicação dos eletrodos ternários, binários e unários preparados como camada ativa em capacitores eletroquímicos com eletrólito líquido de KCl
- d. Estudo do desempenho dos supercapacitores.

2.2 Parte Experimental

Materiais e métodos

Os materiais utilizados nas etapas de eletropolimerização e de construção dos capacitores eletroquímicos, bem como os equipamentos utilizados para a caracterização dos materiais e capacitores nesta etapa do trabalho estão descritos a seguir.

Materiais

O grafeno oxidado (GO) foi obtido a partir da esfoliação química do grafite de dimensão 45 μm e pureza 99.99%, SP-1 Bay Carbon Inc.

O ácido sulfúrico, permanganato de potássio e todos os outros materiais (pirrol 98%), para-tolueno sulfonato de sódio (NapTS), cloreto de zirconil octahidratado e o sal cloreto de potássio foram todos obtidos comercialmente da empresa Sigma Aldrich. O pirrol foi previamente purificado por destilação.

Para a construção dos eletrodos, os materiais ativos foram eletrodepositados sobre um coletor de corrente de fibra de carbono (Spectracarb 2050A-1050, Engineered Fibers Technology/ Fuel Cell Store) com resistividade elétrica (“through plane”) de 18 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e (“in plane”) de 5,4 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. O eletrodo de referência (Ag/AgCl para solução aquosa) e o contra eletrodo (fio de platina) foram adquiridos da empresa CH Instruments Inc.

Métodos

2.2.1 Síntese do GO

Inicialmente, o GO foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, como descrito na literatura [176]: 3 g de grafite em pó, 18 g de permanganato de potássio, 40 mL de ácido fosfórico e 360 mL de ácido sulfúrico foram misturados lentamente e agitados em 50-60 °C durante 12 horas. Posteriormente, a solução foi colocada em banho de gelo e adicionou-se lentamente 14 mL de peróxido de hidrogênio. Então, a solução permaneceu em agitação por mais algumas horas e foi filtrada a vácuo. A amostra filtrada foi exaustivamente lavada com água deionizada, ácido clorídrico (30 %) e etanol, respectivamente. Após a síntese e filtração, a amostra de GO ainda úmida foi seca em forno a 80 °C.

2.2.2 Síntese dos eletrodos dos compostos binário e ternário e do PPI puro

O composto ternário 3D PPI/rGO/ZrO₂ foi sintetizado por eletrodeposição através da aplicação de um potencial constante, consistindo na eletropolimerização do PPI, redução eletroquímica do GO e síntese eletroquímica das nanopartículas de ZrO₂. A solução preparada continha 1 mg mL⁻¹ de GO, 0,1 mol L⁻¹ de pirrol, 0,1 mol L⁻¹ de NapTS e 7 mmol L⁻¹ do sal de zircônio em 50 mL de água deionizada. A escolha inicial destas concentrações foi baseada em outro trabalho do grupo do professor P. M. Ajayan [159], além disso, outras otimizações foram realizadas. A solução permaneceu em banho de ultrassom por duas horas em temperatura ambiente. As eletrodeposições foram realizadas no sistema de três eletrodos, utilizando a fibra de carbono como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e um fio de Pt como contra eletrodo, respectivamente. A tensão aplicada foi de +0,8 V vs Ag/AgCl durante 30 minutos e posteriormente, -1,1 V durante 60 segundos (para deposição do ZrO₂). A escolha destes potenciais e tempos foi baseada em trabalhos prévios [157, 159, 170, 171]. Para fins comparativos, o eletrodo baseado em composto binário PPI/rGO foi também fabricado sem a presença do sal de zircônio, bem como o eletrodo de PPI sem a adição do sal de zircônio e do GO. Ambos foram produzidos pela aplicação de uma tensão de +0,8 V vs Ag/AgCl. As amostras tinham aproximadamente 3 mg de massa ativa e 30 µm de espessura, as variações das massas em cada amostra foram levadas em consideração nos cálculos. Após as eletrodeposições, as amostras foram lavadas vigorosamente com água e secas em forno a vácuo em 60 °C. O esquema do procedimento de síntese e a foto dos eletrodos podem ser visualizados na Figura 2.2.

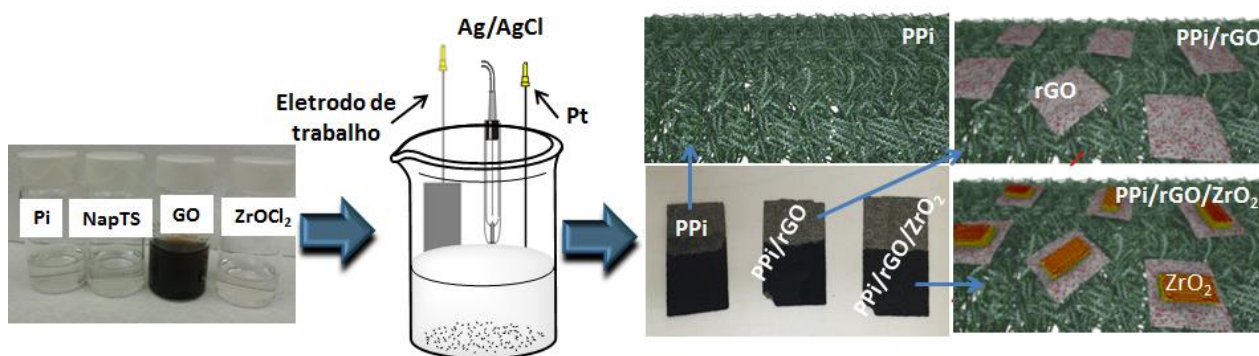
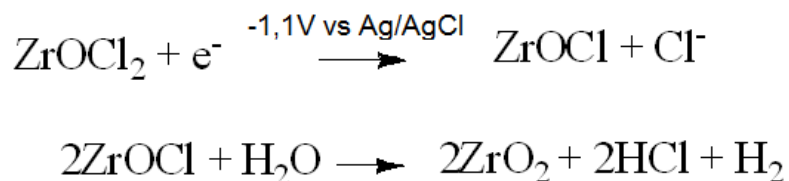


Figura 2. 2- Esquema do procedimento de síntese dos compostos e do filme de PPI puro sobre as fibras de carbono pelo método de co-eletrodeposição e foto dos eletrodos produzidos.

O mecanismo de eletropolimerização do PPI foi proposto na Figura 2.1, além disso, as reações propostas para a eletrodeposição do ZrO_2 [162] e a eletro-redução do GO são as apresentadas na Figura 2.3.

Eletrodeposição do ZrO_2



Redução eletroquímica do GO

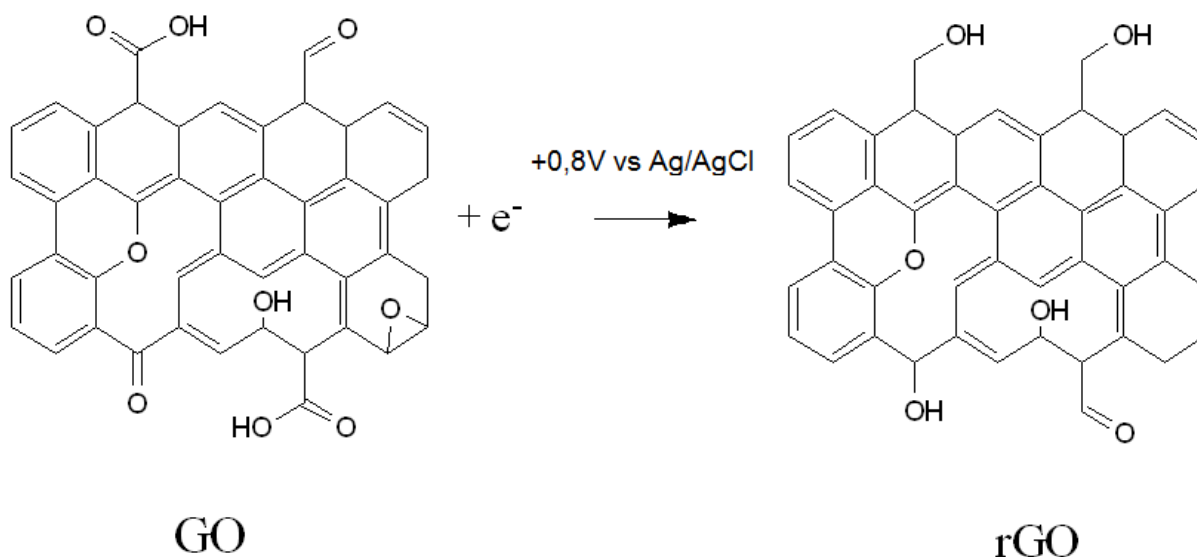


Figura 2. 3- Reações de eletrodeposição do ZrO_2 e redução eletroquímica do GO.

2.2.3 Caracterização dos materiais preparados e estudo dos supercapacitores

Os eletrodos fabricados foram investigados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) em um equipamento PHI-5000C ESCA com anodo de Al como fonte de excitação gerando raios-X K_{α} . Foram obtidos espectros de XPS na região entre 0-1000 eV (espectros expandidos) com passo de 1 eV e espectros de alta resolução com passo de 0,1 eV na região dos picos de fotoemissão de C1s, N1s, O1s, S2p e Zr3d. Os espectros foram ajustados utilizando-se a versão 4.0 do programa *PEAKFIT* e uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas.

A morfologia das amostras depositadas sobre fibra de carbono foi observada por MEV utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 sob alto vácuo em 10 kV.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Micro-Raman Renishaw com excitação do laser de 633 nm e ampliação de 20 x.

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em uma célula típica de três eletrodos em um potenciostato Autolab Potentiostat Galvanostat (Autolab PGSTAT 302N) utilizando uma solução de KCl 1 mol L⁻¹ como eletrólito. O eletrodo de trabalho foi a amostra em estudo depositada sobre fibra de carbono, o eletrodo de referência e o contra eletrodo foram novamente Ag/AgCl e fio de Pt, respectivamente. As medidas de carga e descarga galvanostáticas foram realizadas nas densidades de corrente de 0,5, 0,75, 1 e 2 A g⁻¹ na janela de tensão de -0,5 a 0,5 V. Os testes de voltametria cíclica foram obtidos nas seguintes velocidades de varredura: 80, 50, 30, 10 e 5 mV s⁻¹. A décima curva de VC e de carga/descarga foram utilizadas para os cálculos dos valores de capacitância. Os espectros de impedância foram obtidos também no sistema de três eletrodos, aplicando um sinal de 5 mV de amplitude no intervalo de frequências de 1 MHz a 0,01 Hz vs OCP.

A estabilidade dos supercapacitores foi avaliada por 1000 ciclos e densidade de corrente de 1 A g⁻¹ em um sistema de dois eletrodos, onde os dois eletrodos simétricos e de massas equivalentes foram isolados por um material separador (Whatman QM-A Quartz Microfiber Filters 300-350 μm), embebido com o mesmo eletrólito.

2.3 Resultados e Discussão

Inicialmente, as caracterizações dos materiais PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ZrO₂ por espectroscopias Raman e XPS serão discutidas. Em seguida, serão apresentados os resultados eletroquímicos do uso desses materiais como eletrodos em supercapacitores e, finalmente, serão discutidas imagens de microscopia eletrônica que revelam a morfologia antes e após o estudo eletroquímico dos eletrodos.

2.3.1 Estudo por espectroscopia Raman

A Figura 2.4 mostra os espectros Raman das amostras dos compostos binário e ternário e do PPI depositados sobre a fibra de carbono (FC), bem como da FC pura.

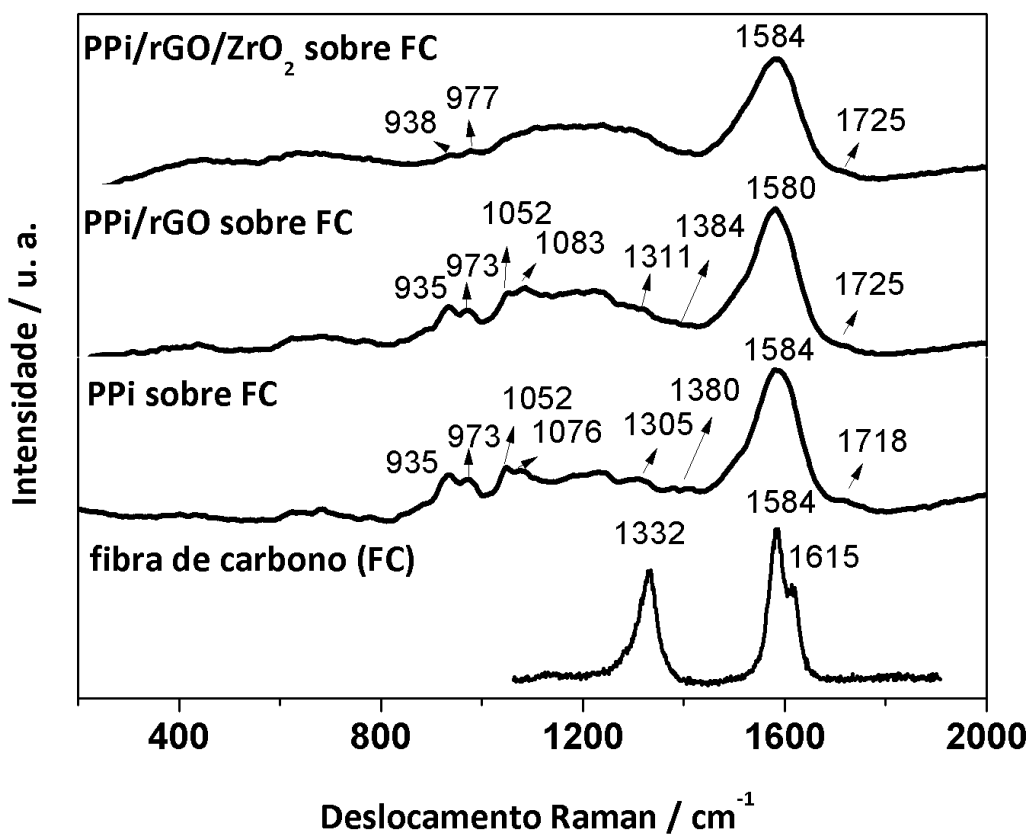


Figura 2.4- Espectros Raman das amostras dos compostos binário e ternário e do PPI depositados sobre a fibra de carbono, bem como da FC pura.

A Tabela 2.1 apresenta a posição dos modos vibracionais observados nos espectros obtidos, bem como a atribuição das bandas.

Tabela 2. 1- Modos vibracionais Raman das amostras dos compósitos binário e ternário e do PPI depositados sobre a fibra de carbono (FC), bem como da FC pura e suas respectivas atribuições.

Fibra de carbono	Número de onda / cm^{-1}			Atribuição
	PPI	PPI/rGO	PPI/rGO/ZrO ₂	
-	1718 (ombro)	1725 (ombro)	1725 (ombro)	vC=O espécies oxidadas Banda D'
1615	-	1584	1584	vC=C simétrico e C-C do anel pirrólico/ Banda G
1584	1408	-	1411	vC-N
-	1380	1384	Banda larga (1000-1391 cm^{-1})	vC-C
1332	-	-	-	anel (respiração) Banda D
-	1305	1311	-	vC-C
-	1232	1225	-	anel (respiração) $\delta\text{N-H}$, δH e δanel
-	1184	1183	-	
-	1076	1083	-	$\delta\text{C-H}$ no plano
-	1052	1052	-	
-	973	973	977	δanel polaron
-	935	935	938	δanel bipolaron

v=estiramento / δ = deformação

O espectro Raman da fibra de carbono mostrou a existência dos modos vibracionais D, G e D' relacionados às linhas espectrais características de materiais gráfiticos [177]. Estas regiões foram sobrepostas por bandas referentes ao polímero e também ao rGO em ambos os compósitos, tornando inadequada a desconvolução dos espectros, uma vez que não seria possível distinguir a devida contribuição do polímero, do rGO e da fibra de carbono.

Os modos vibracionais referentes ao polímero PPI na sua forma oxidada e condutora foram observados em todos os materiais depositados sobre a fibra de carbono [143, 178], as principais bandas são: $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=C do anel pirrólico), 1380 cm^{-1} (estiramento C-N, deformação N-H no plano de espécies dopadas e estiramento C-C de

respiração do anel), 1076 e 1052 cm^{-1} (deformação C-H no plano) e as bandas 975 e 933 cm^{-1} relacionadas à flexão do anel associado às formas polarônica e bipolarônica, respectivamente [179, 180]. O ombro observado em $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído ao estiramento de C=O de regiões oxidadas do polímero. De acordo com Chen e colaboradores [178], a presença das bandas em ~ 1083 e em $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ podem ser associadas à forma condutora do PPI. Aqui, estas bandas foram observadas nos espectros do PPI e do PPI/rGO. No composto ternário, observou-se uma banda larga na região entre 1000 e 1391 cm^{-1} , o que torna impossível a definição das bandas nesta região. No entanto, Olk e colaboradores [143] mostraram que as bandas em ~ 933 e $\sim 975 \text{ cm}^{-1}$ também podem ser correlacionadas à forma condutora do PPI, uma vez que em sua forma reduzida, as mesmas aparecem deslocadas para ~ 920 e $\sim 985 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Com a inserção do rGO e do rGO/ZrO₂ nos compostos binário e ternário, respectivamente, não foi possível observar claramente a presença das bandas D, G e D' características dos materiais grafíticos, nem as bandas relacionadas ao óxido metálico em baixo número de onda. Isso acontece porque, além da sobreposição dos modos vibracionais com aqueles observados no polímero, a proporção destes materiais nos compostos é muito menor que a do polímero.

2.3.2 Estudo por espectroscopia de fotoemissão de raios-X

Os espectros de XPS dos materiais sintetizados são apresentados na Figura 2.5.

Todas as amostras mostraram os picos de fotoemissão na região do C 1s, O 1s e N 1s em 284,4 eV, 532,1 eV e 398,8 eV, respectivamente. O pico de fotoemissão do S 2p (167,5 eV) também foi observado em todas as amostras e pode ser associado a espécies iônicas do eletrólito suporte NapTS utilizado na síntese eletroquímica do polímero e que se apresenta como a espécie dopante. Da mesma maneira, o pico de fotoemissão do Na 2s em 496,2 eV também foi observado nos espectros dos compostos, que está associado ao contra-íon. Os picos de fotoemissão do Zr 3d foram observados em 182,3 eV (3d_{5/2}) e 184,7 eV (3d_{3/2}), o que está em acordo com o esperado para as nanopartículas de ZrO₂, como descrito na literatura [181]. Além disso, outros picos de Zr também foram observados em 333,0 eV (3p_{1/2} e 3p_{3/2}), 433,5 eV (3s), e 29,43 eV (4p). No espectro de XPS do PPI puro foram também observados os picos de fotoemissão do Si 2s (152,8 eV) e 2p (101,5 eV), fato esse que pode ser relacionado com alguma impureza do substrato.

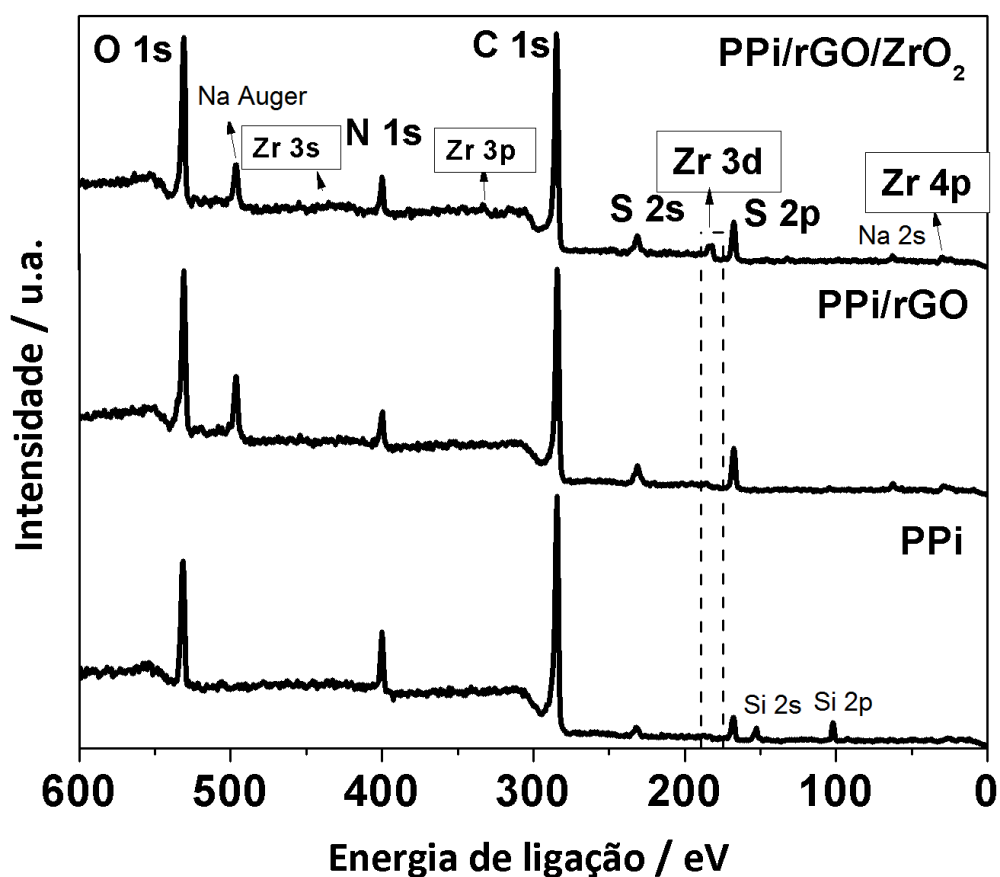


Figura 2.5- Espectros de XPS estendidos das amostras dos compósitos binário e ternário e do PPI depositados sobre a fibra de carbono.

Os espectros de alta resolução nas regiões do C1s, N1s, O1s e Zr3d de todas as amostras foram obtidos e desconvoluídos em Gaussianas e Lorentzianas, com exceção do espectro na região do S2p (Figuras 2.6 e 2.7).

Os espectros da amostra do compósito ternário estão apresentados na Figura 2.6. As bandas na região do C 1s (Figura 2.6a) podem ser atribuídas às ligações C-C em 284,4 eV, C-O (relativos às espécies não reduzidas do rGO ou frações oxidadas do polímero) e C-N (dos anéis pirrólicos do PPI) em 285,6 eV, C=N e espécies polarônicas =C-NH⁺ (PPI), defeitos hidroxilados C-OH no rGO e C-S (ânion dopante) em 286,6 eV e espécies bipolarônicas C=N⁺ (PPI) e defeitos carboxílicos do rGO em 288,3 eV [163, 182]. O pico de N 1s mostrou três linhas para as três amostras: em 399,8 eV (N-H neutro nos anéis pirrólicos de PPI), 400,5 eV (espécies positivamente carregadas ou polarônicas) e em 401,7 eV (espécies bipolarônicas) [27, 182, 183].

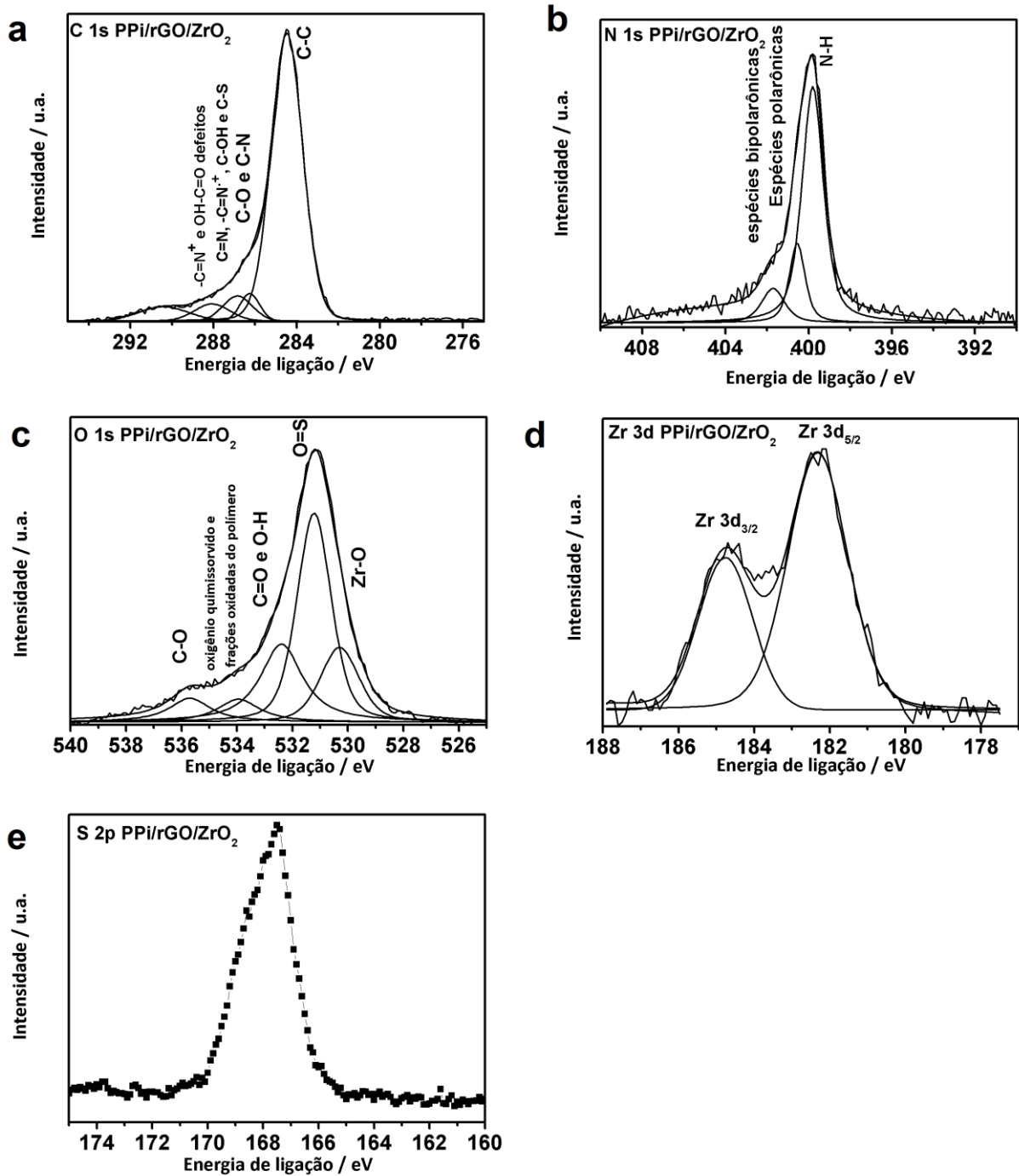


Figura 2.6- Espectros de XPS de alta resolução da amostra ternária PPI/rGO/ZrO₂ nas regiões do a) C1s, b) N1s, c) O1s, d) Zr3d e e) S2p.

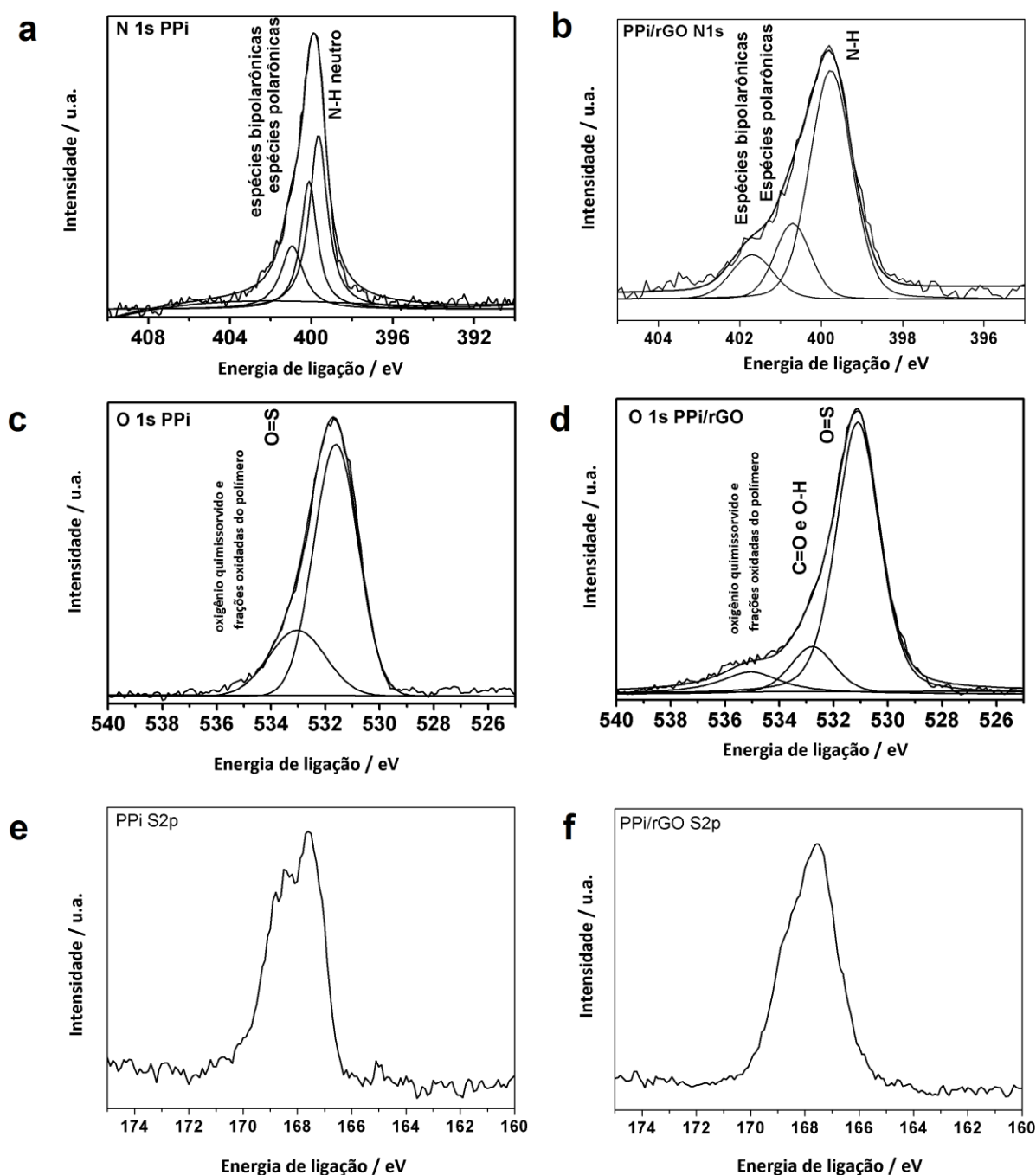


Figura 2.7- Espectros de XPS de alta resolução da amostra de PPI nas regiões do a) N1s, c) O1s e e) S2p e da amostra de PPI/rGO nas regiões do b) N1s d) O1s e f) S2p.

O pico de XPS na região do O 1s mostrou duas contribuições na amostra do PPI puro em 531,6 e em 533,0 eV. O primeiro pode ser atribuído aos grupos O=S provenientes do ânion dopante e o segundo aos oxigênios quimissorvidos e frações oxidadas do polímero [182, 184]. Esses picos também foram observados no compósito binário em 531,1 e 535,1 eV, e no compósito ternário em 531,2 e 535,7 eV. Um pico de fotoelétron foi observado em

ambos os compósitos em 532,4 eV e pode ser atribuído às ligações C=O e O-H relacionadas a segmentos não reduzidos do rGO e também espécies oxidadas no polímero [182, 184]. Além disso, outras duas contribuições foram verificadas na desconvolução do sinal de O1s no espectro da amostra de PPI/rGO/ZrO₂: em 530,3 eV correspondente à ligação Zr-O e em 536,0 eV correspondente às ligações C-O [185].

As relações de proporção dos elementos presentes nas amostras foram determinadas pelos espectros de XPS estendidos e estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2- Porcentagem atômica das amostras: PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ZrO₂.

% atômica	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p	Zr 3d	C/N	S/N
Amostra							
PPI	70,4	15,6	12,1	1,9	-	5,8	0,16
PPI/rGO	66,3	21,6	7,2	4,9	-	9,2	0,68
PPI/rGO/ZrO₂	67,6	20,2	7,0	4,5	0,7	9,7	0,64

Da Tabela 2.2, podemos observar que a proporção de átomos de carbono aumentou em relação à de nitrogênio nos casos dos sistemas binário e ternário em comparação com o unário, o que está de acordo com o esperado pela inserção do rGO. Além disso, é conhecido da literatura que a proporção S/N está diretamente relacionada com o nível de dopagem do polipirrol [7, 186, 187]. Dessa maneira, observamos que a proporção S/N aumentou em ambos compósitos quando comparado ao PPI puro, com isso, podemos concluir que o nível de dopagem aumentou nos compósitos, o que melhora a condutividade elétrica do material. A porcentagem atômica de Zr no compósito ternário mostrou ser muito pequena, apenas 0,7%. As condições experimentais utilizadas na eletrodeposição dos três compostos permitiram a deposição de apenas esta quantidade. Outros autores obtiveram maiores quantidades de óxido metálico, no entanto, neste trabalho, foi desejada a pequena quantidade do óxido metálico, baseado em trabalhos prévios do grupo do professor Ajayan.

2.3.3 Estudo eletroquímico dos supercapacitores

Os eletrodos sintetizados foram utilizados como camada ativa de supercapacitores no sistema de três eletrodos com eletrólito aquoso de KCl (1 mol L⁻¹) e os resultados foram comparados. Os perfis das curvas de voltametria cíclica auxiliam na compreensão dos processos eletroquímicos e indicam o tipo de mecanismo envolvido no armazenamento de

energia do capacitor. A Figura 2.8a mostra as curvas de VC dos três materiais, obtidas com velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} .

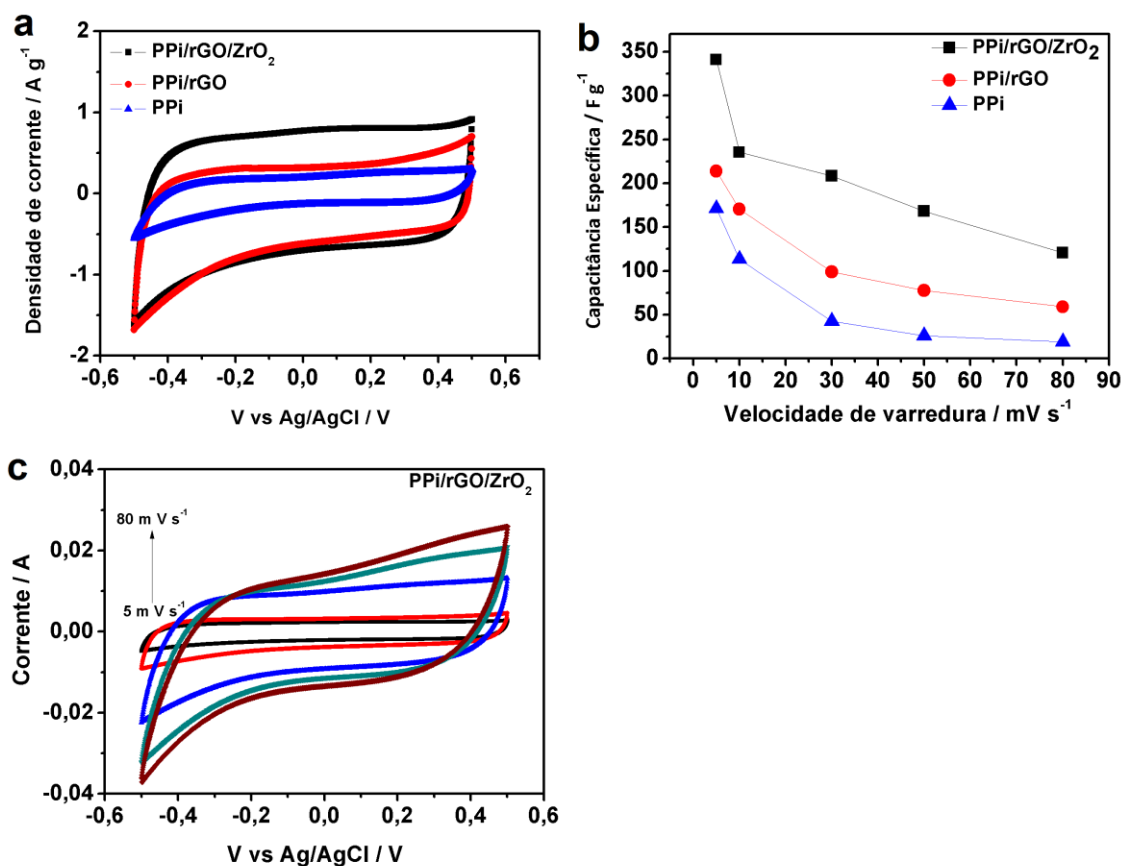


Figura 2. 8- a) Curvas de VC das amostras de PPI e dos compostos binário e ternário em célula eletroquímica com 3 eletrodos; b) valores de capacitância das células com amostras de PPI e dos compostos binário e ternário e c) voltamogramas da célula com amostra ternária no eletrodo de trabalho obtidos nas velocidades de varredura de 5, 10, 30, 50 e 80 mV s^{-1} .

A área da curva de VC da célula eletroquímica baseada no composto ternário mostrou ser 1,6 e 2 vezes maior que as respectivas áreas das curvas voltamétricas obtidas para os sistemas do composto binário e do PPI puro. A curva de VC obtida para o supercapacitor baseado em PPI mostrou um desvio da forma retangular, o que indica, portanto, um comportamento pseudocapacitivo esperado para os polímeros conjugados, apesar de não exibir picos redox bem definidos [157]. Com a inserção do rGO, o aumento na área do voltamograma pode ser relacionado à contribuição da dupla camada elétrica do rGO. Para a célula com eletrodo de composto ternário, a área da curva tornou-se ainda maior. Os valores de capacitância máxima obtidos com a velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} foram de 213,7

Fg^{-1} para o PPI/rGO e $171,1 \text{ F g}^{-1}$ para o PPI. Com a incorporação das nanopartículas de ZrO_2 no sistema, a área da curva alcançou um valor de $341,0 \text{ F g}^{-1}$. O gráfico da Figura 2.8b apresenta os valores de capacitância obtidos em diferentes velocidades de varredura para as células com as três amostras.

O mecanismo proposto para o armazenamento de carga no eletrodo de material ternário pode ser relacionado à contribuição faradaica do PPI e de dupla camada elétrica do rGO. A contribuição das nanopartículas de ZrO_2 para o aumento da capacitância pode ser associado ao fato de que elas, apesar de estarem presentes em baixa concentração, dificultaram a aglomeração das nanofolhas de grafeno, contribuindo para o aumento da área do eletrodo acessível aos íons do eletrólito [166, 167]. A análise morfológica dos eletrodos antes e após medidas eletroquímicas será apresentada na próxima seção.

Giri *et al.* e Mudila *et al.* reportaram o comportamento redox das nanopartículas de ZrO_2 [166, 167]. No trabalho de Giri *et al.* foi investigado um compósito constituído de PANI verticalmente alinhada /rGO/ ZrO_2 com maiores concentrações de óxido metálico e de rGO. A explicação para o mecanismo de armazenamento de energia do compósito ternário foi baseada na inserção e extração de cátions H^+ (provenientes do eletrólito $1\text{M H}_2\text{SO}_4$) na matriz polimérica e também na rede do óxido de zircônio, que leva a uma transferência de carga no óxido metálico na forma de íons hidroxônio, H_3O^+ . A discussão neste trabalho foi baseada na formação de nanocanais e, além disso, o grande volume dos poros estimularia processos cinéticos pela redução do livre caminho médio, o que facilitaria a reversibilidade da inserção/extração iônica [166].

No trabalho de Mudila *et al.* [167] foram desenvolvidos compósitos de ZrO_2 e GO e os melhores resultados foram obtidos em concentração de 1:2 (ZrO_2 :rGO). O mecanismo proposto para a melhoria das propriedades eletroquímicas em relação aos componentes puros foi que a boa dispersão das partículas de ZrO_2 em nanoescala não só contribuiu para a não aglomeração das nanofolhas de GO, mas também aumentou a superfície de áreas eletroquímicas ativas, o aumento na capacitância foi proposto como sendo o efeito combinado de pseudocapacitância do GO e do ZrO_2 . Como mencionado, em ambos os trabalhos acima discutidos, a quantidade em massa de ZrO_2 era muito grande. No nosso trabalho, a porcentagem atômica das nanopartículas foi muito pequena (0,7%, observado nos resultados de XPS). Dessa forma, acreditamos que o efeito principal de aumento da capacitância no nosso caso não seja devido aos processos de pseudocapacitância, mas relacionado com as mudanças morfológicas e de porosidade, conforme será abordado na seção seguinte.

Observou-se que com o aumento da velocidade de varredura, os valores de capacitância diminuíram, o que é um comportamento usual, uma vez que em velocidades mais altas, nem todo o volume de material ativo pode interagir com os íons do eletrólito [165], devido a limitações no tempo de formação da dupla camada elétrica. As curvas de VC da amostra ternária em diferentes velocidades de varredura foram apresentadas na Figura 2.8c.

As curvas galvanostáticas de carga e descarga estão apresentadas na Figura 2.9a para células de três eletrodos com as amostras de PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ZrO₂ e o eletrólito 1 mol L⁻¹ KCl, na densidade de corrente de 1 A g⁻¹.

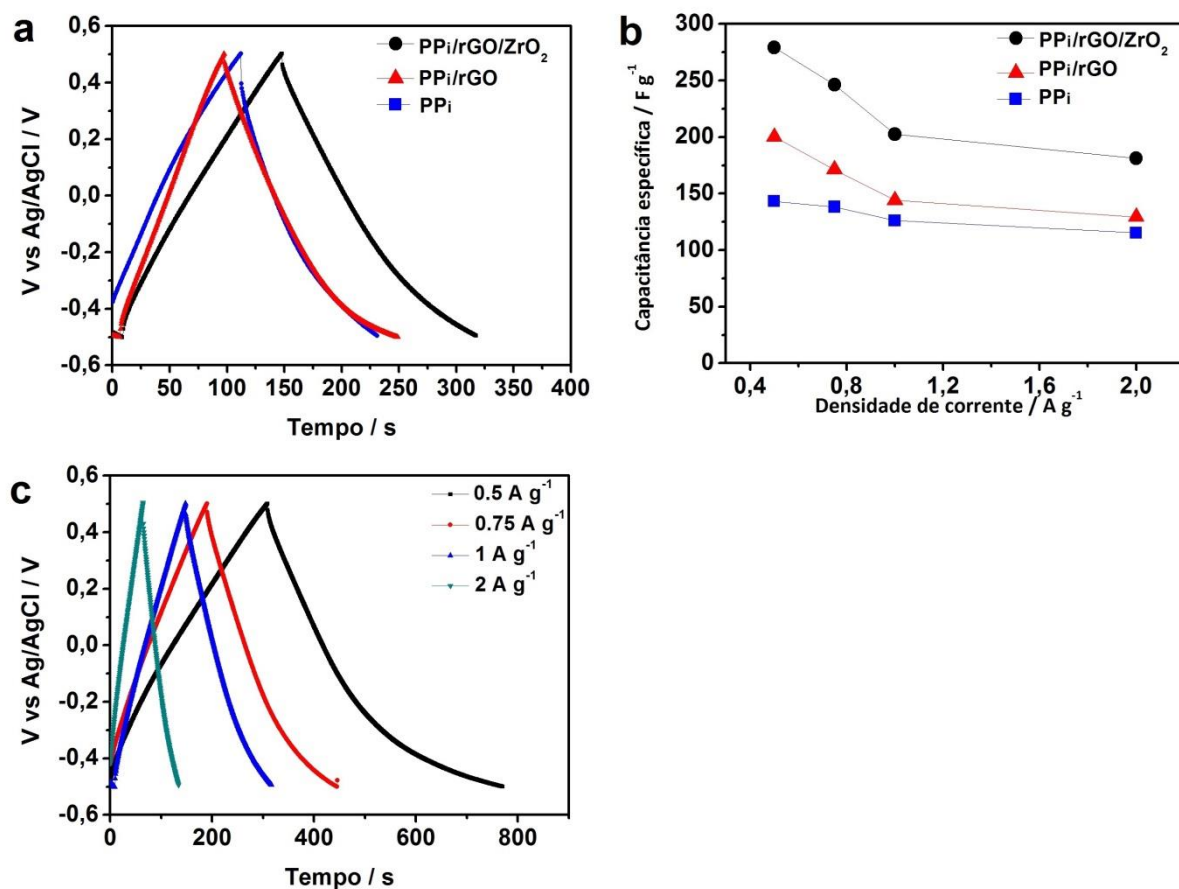


Figura 2.9- a) Curvas galvanostáticas de CD de supercapacitores com três eletrodos e b) valores de capacitância das amostras de PPI e dos compostos binário e ternário; c) curvas de CD da amostra ternária nas diferentes densidades de corrente de 0,5, 0,75, 1 e 2 A g⁻¹.

Os perfis das curvas mostraram uma forma bastante próxima da triangular, o que é um indicativo de um bom comportamento capacitivo e boa eficiência coulômbica. Podemos observar que a queda ôhmica é menor na curva de CD do composto ternário [165], o que corrobora com os resultados obtidos por voltametria cíclica e por espectroscopia de impedância. Os valores de capacitância específica das três amostras em diferentes densidades de corrente foram calculados pela equação:

$$C_{esp} = \frac{I}{m \frac{dV}{dt}}, \text{ (Equação 8)}$$

Essa equação foi a mesma utilizada no capítulo 1 (Equação 5) para o cálculo das capacitâncias (no entanto, no sistema de três eletrodos não temos o valor multiplicado por 2), onde I é a corrente aplicada, m a massa de material ativo e $\frac{dV}{dt} = (V_{max} - 1/2 V_{max}) \div (t_2 - t_1)$. Esses valores podem ser observados na Figura 2.9b em função da densidade de corrente.

Os valores de capacitância específica aumentaram de $143,1 \text{ F g}^{-1}$ para o supercapacitor de PPI puro, para $200,1 \text{ F g}^{-1}$ (no sistema PPI/rGO), e então para $279,2 \text{ F g}^{-1}$ para o supercapacitor constituído do material ternário PPI/rGO/ZrO₂. Estes resultados apresentados na Figura 2.9b são consistentes com aqueles obtidos pelo método de voltametria cíclica. Tais aumentos na capacitância podem ser atribuídos à estrutura altamente porosa e tridimensional formada no caso do composto ternário, como será melhor discutido quando apresentarmos na próxima seção a análise da morfologia dos eletrodos.

O diagrama de Nyquist está apresentado na Figura 2.10.

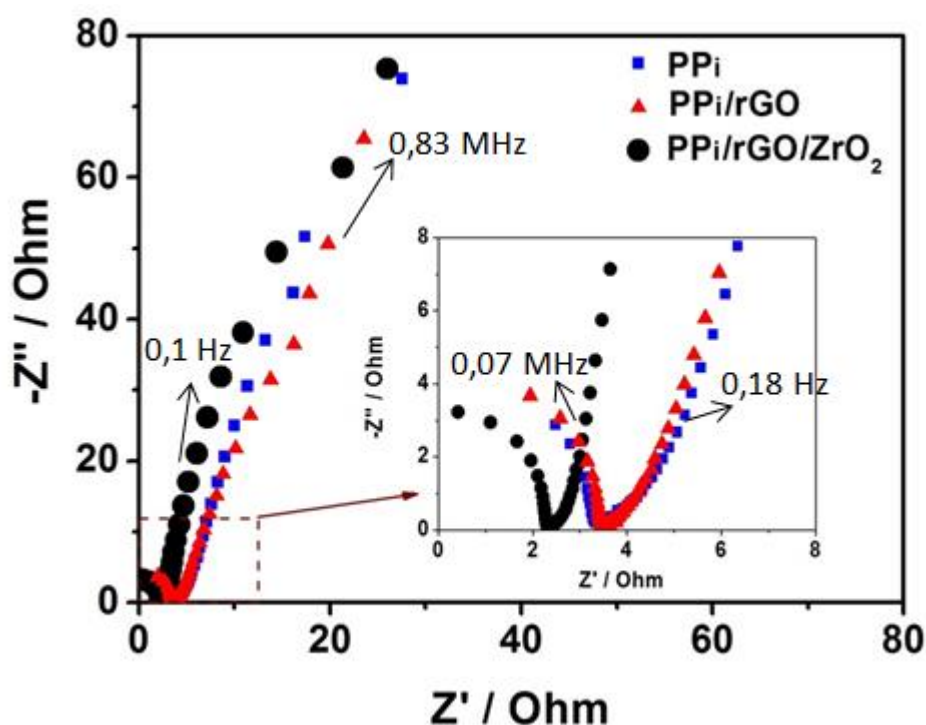


Figura 2.10- Espectros de EIE dos supercapacitores com eletrodos de PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ZrO₂ obtidos na presença do eletrólito $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$.

O perfil da curva no diagrama de Nyquist da Figura 2.10 mostrou um semicírculo parcial com baixo valor de resistência, obtido como a interseção com o eixo Z' , para todos os dispositivos, seguido por uma região linear em baixas frequências com ângulo de inclinação próximo a 90° , comportamento característico de supercapacitores [20]. Na região de frequências intermediárias podemos observar uma inclinação da curva de aproximadamente 45° , que é correlacionada aos processos de difusão que ocorrem em estruturas porosas, como é o caso destes sistemas. O ponto em frequência intermediária, onde o semicírculo intercepta o eixo x, pode ser usado para determinar a RCT, que representa a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Os valores observados aqui são muito pequenos para todos os sistemas: $\sim 3,7 \Omega$ para ambos PPI e PPI/rGO e $2,2 \Omega$ para o sistema ternário. Desse resultado, podemos concluir que a incorporação das nanopartículas de ZrO_2 permitiu que uma menor resistência de transferência de carga caracterizasse o sistema ternário. Não foi possível observar o ponto onde o semicírculo intercepta o eixo x em altas frequências que fornece a resistência do eletrólito. Os dados em alta frequência foram provavelmente perturbados por artefatos instrumentais, como efeitos de capacitância e indutância parasítica ou até mesmo por limitações do eletrodo de referência [188].

Para verificar a estabilidade dos materiais ativos ao longo do tempo, os supercapacitores foram submetidos a vários ciclos de carga e descarga na densidade de corrente de 1 A g^{-1} , utilizando a configuração de dois eletrodos (Figura 2.11).

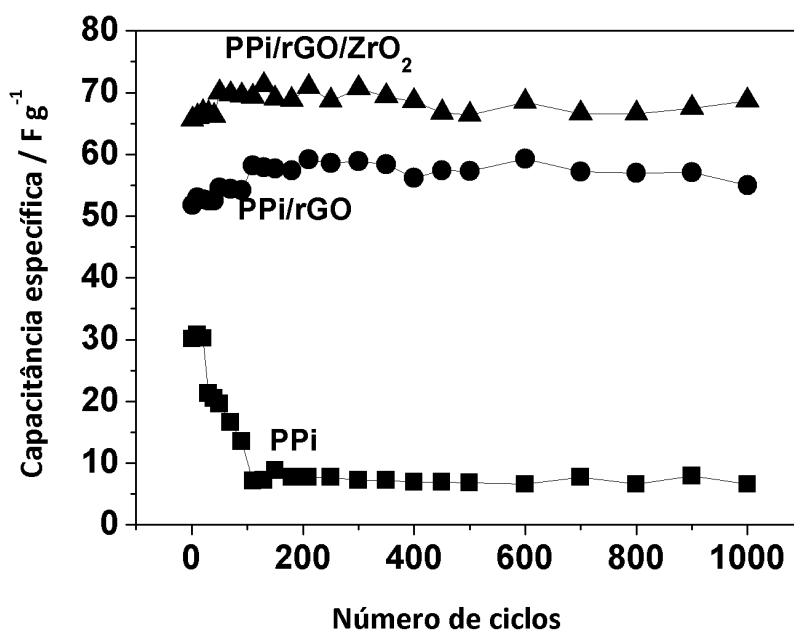


Figura 2.11- Ciclagem galvanostática de carga e descarga das amostras de PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ZrO₂ em 1 A g^{-1} .

Aproximadamente nos 100 primeiros ciclos, ambos os supercapacitores constituídos dos compósitos binário e ternário mostraram um aumento na capacitância específica de 5% em relação aos valores iniciais. O aumento na capacitância pode ser relacionado ao processo gradual de acesso dos íons do eletrólito às camadas mais profundas do eletrodo por difusão. Esse fator pode diminuir a resistência, aumentar a proporção da dupla camada elétrica e, como consequência, aumentar a capacitância [189].

O compósito ternário apresentou um valor de densidade de energia máxima de 64 Wh kg⁻¹ em uma densidade de potência de 2689 W kg⁻¹.

Outros autores prepararam compósitos ternários de PPI, conforme apresentado na Tabela 2.3. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho se mostraram superiores ou semelhantes com aqueles citados na literatura, levando em consideração as condições dos experimentos e a estabilidade dos materiais.

Tabela 2. 3- Dados de capacitância e de estabilidade de compósitos ternários publicados na literatura.

Sistema	Eletrólito	C /F g ⁻¹	Estabilidade/ retenção	Veloc. de varred. /dens. de corr.	Ref.
PPi/grafeno/CNT	1M KCl	300	98% 1000 ciclos	1 A g ⁻¹	[150]
PPi/rGO/Fe ₂ O ₃	1M KCl	126	~81% 200 ciclos	0,5 A g ⁻¹	[157]
PPi/rGO/MnO ₂	1M Na ₂ SO ₄	404	91% 5000 ciclos	0,25 A g ⁻¹	[158]
PPi/grafeno/CNT	1M KCl	361	96% 2000 ciclos	0,2 A g ⁻¹	[25]
GN-PPi/CNT	1M KCl	211	95% 5000 ciclos	0,2 A g ⁻¹	[164]
PPi/CNT/MnO ₂	1M Na ₂ SO ₄	281	88% 10000 ciclos	20 mV s ⁻¹	[154]
PPi/grafeno/MnO _x	1M Na ₂ SO ₄	320	93% 1000 ciclos	1 mV s ⁻¹	[190]
PPi/rGO/Au nanopartículas	0,1M H ₂ SO ₄	290	~92% 35000 s	2 mV s ⁻¹	[165]
CNT/ PPI nano-fibras/ TiO ₂	1M KCl	282	64% 1000 ciclos	-	[153]
PPi/rGO/ZrO ₂	1M KCl	341	105% 1000 ciclos	5 mV s ⁻¹	Este trabalho

2.3.4 Estudo morfológico antes e após a caracterização eletroquímica

As imagens de MEV dos eletrodos fabricados estão apresentadas na Figura 2.12. Observou-se que no eletrodo de PPI ocorreu o recobrimento das fibras de carbono por uma camada de polímero com aspecto homogêneo e amorfo, no entanto, no eletrodo composto pelo composto binário observamos a formação de uma estrutura granular PPI/rGO. Esta estrutura granular pode fornecer mais sítios ativos acessíveis na superfície do material, o que melhora a incorporação de espécies iônicas com efeito de aumento na capacitância e também na estabilidade, uma vez que as camadas mais internas são alcançadas pelo eletrólito ao longo dos ciclos. No eletrodo baseado em composto ternário, a estrutura morfológica foi alterada novamente, formando-se estruturas foliadas, diferentes daquela observada no binário. Nesta estrutura, existem ainda mais sítios ativos, uma vez que as nanopartículas de ZrO_2 inibem a aglomeração das folhas de grafeno e reduzem o caminho dos íons/transporte de carga, melhorando ainda mais o desempenho capacitivo e estabilidade.

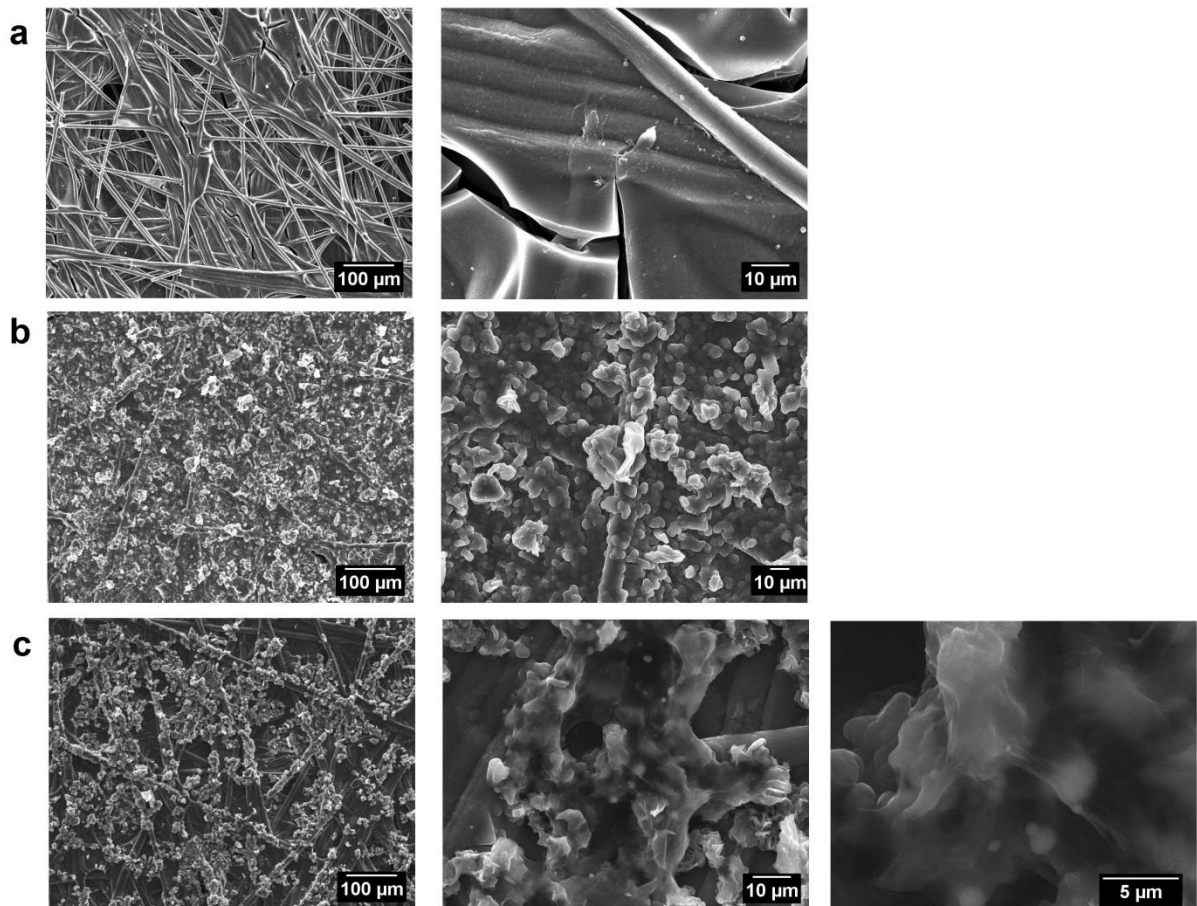


Figura 2.12- Imagens de MEV dos eletrodos fabricados em diferentes ampliações: a) PPI, b) PPI/rGO e c) PPI/rGO/ZrO₂.

Um esquema ilustrativo está apresentado na Figura 2.13 e mostra o perfil de morfologia dos eletrodos e a sua relação com a adsorção dos íons do eletrólito e troca de cargas na formação da dupla camada elétrica, durante os processos de carga e descarga do supercapacitor. Este esquema pode auxiliar na compreensão dos resultados eletroquímicos, uma vez que, a estrutura foliada do eletrodo do composto ternário aumentou a molhabilidade entre o eletrólito/eletrodo e permitiu um melhor acesso dos íons do eletrólito nas camadas inferiores, pois as nanopartículas de ZrO_2 auxiliam na não aglomeração das nanofolhas de grafeno, o que modificou a estrutura morfológica quando comparado ao eletrodo do composto binário. Em relação ao eletrodo de PPI puro, o composto binário forneceu maior área superficial de acesso ao eletrólitos, além da contribuição de dupla camada elétrica do rGO.

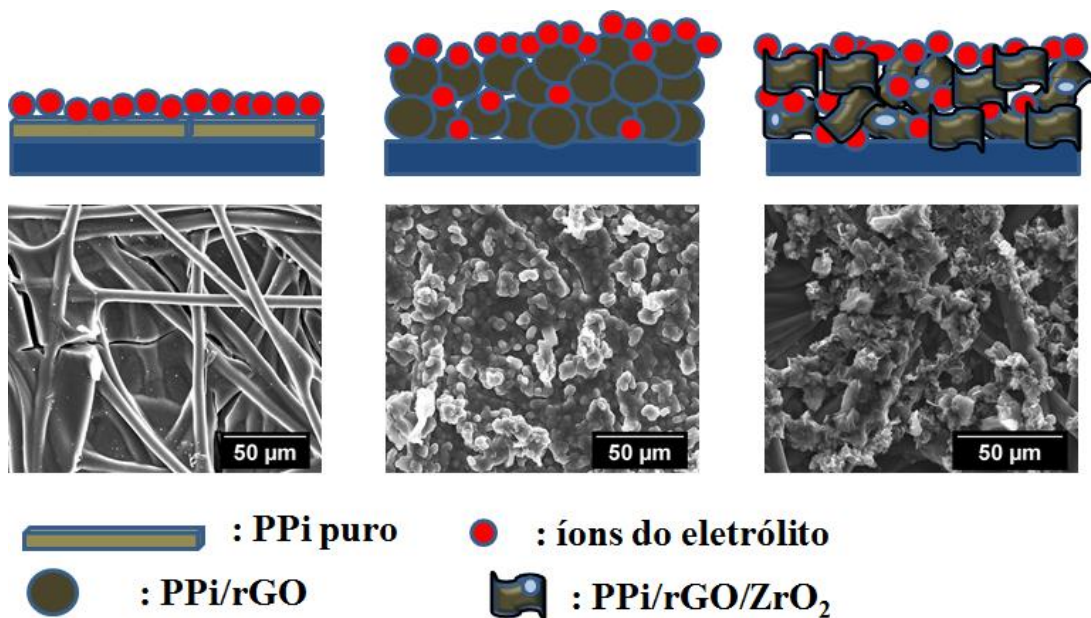


Figura 2. 13- Esquema ilustrativo de armazenamento de carga e interação dos íons próximos à superfície dos eletrodos de PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ ZrO_2 (acima), baseado na morfologia associada às imagens de MEV da superfície dos eletrodos com os respectivos materiais sob substrato de fibra de carbono (abaixo).

No sentido de avaliar o efeito da ciclagem na estrutura dos eletrodos, foram também obtidas as imagens de MEV dos eletrodos após os testes eletroquímicos e de ciclagem e imagens do ângulo de contato entre os eletrodos e o eletrólito. Estas imagens estão apresentadas na Figura 2.14.

A Figura 2.14a mostra que em determinadas regiões do eletrodo constituído somente pelo polímero PPI houve uma degradação ou remoção completa do PPI do substrato de fibra

de carbono. No entanto, as imagens do eletrodo binário (Figura 2.14b) mostraram que a estrutura permaneceu praticamente intacta após os testes eletroquímicos. No caso do eletrodo ternário (Figuras 2.14c), as imagens evidenciaram uma grande absorção do eletrólito nos eletrodos.

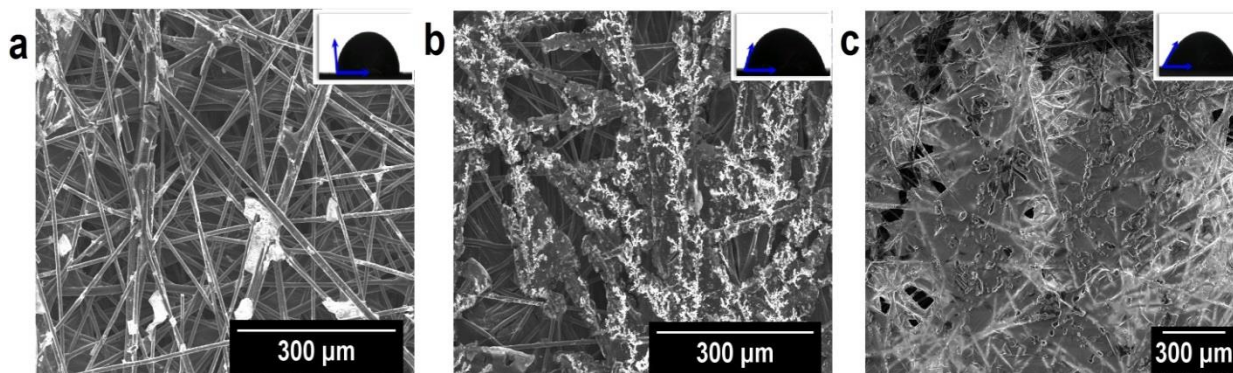


Figura 2. 14- Imagens de MEV dos eletrodos após os testes eletroquímicos e imagens do ângulo de contato (inseridas): a) PPI, b) PPI/rGO e c) PPI/rGO/ZrO₂.

Para melhor compreensão desse resultado, as medidas de ângulo de contato (medida quantitativa do processo de molhabilidade entre eletrólito/eletrodo) foram inseridas no canto superior direito das imagens de MEV obtidas após a ciclagem (Figura 2.14). O contato entre um líquido e uma superfície sólida fornece a molhabilidade, que é um efeito resultante de interações intermoleculares (equilíbrio de forças de aderência e coesivas) entre os dois sistemas [191]. Quanto menor o ângulo de contato, maior o grau de molhabilidade entre o sistema. Para os sistemas PPI, PPI/rGO e PPI/rGO/ZrO₂ foram observados os valores de ângulos de contato de 95°, 70°, e 57°, respectivamente. Isso comprova que o eletrólito tem melhor molhabilidade nos sistemas compósitos quando comparados ao PPI puro e isso pode ser correlacionado também com o melhor desempenho eletroquímico nos compósitos, uma vez que a molhabilidade inferior pode diminuir a área superficial disponível para a interação entre eletrodo/eletrólito [192].

Estes resultados corroboraram aqueles obtidos por VC e CD. A arquitetura 3D tem uma morfologia adequada, com maior rugosidade aparente, quando comparada ao compósito binário, como observado nas imagens de MEV. A alta condutividade eletrônica e a porosidade facilitam o acesso do eletrólito à superfície do eletrodo, melhorando as propriedades eletroquímicas em geral.

2.4 Conclusões parciais

Este trabalho relatou um procedimento sintético simples e facilmente escalável para a obtenção de um composto 3D-ternário, consistindo de PPI polimerizado *in situ*, GO eletroquimicamente reduzido e nanopartículas de ZrO_2 . A incorporação das nanopartículas e do rGO na matriz do polipirrol alterou drasticamente a estrutura morfológica e melhorou a porosidade do material ativo e a condutividade elétrica. Estas propriedades proporcionaram um aumento dos valores de capacitância específica em 1,6 e 2 vezes comparado ao eletrodo de PPI puro e do compósito binário de PPI/rGO, respectivamente. O dispositivo supercapacitor baseado no compósito ternário exibiu uma capacitância de 341 F g^{-1} a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e 280 F g^{-1} em uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$. Além disso, foi verificada uma excelente estabilidade ao longo do ciclo de vida: a 1000 ciclos de carga e descarga, a capacitância aumentou 5%. As densidades de potência e energia colocam este material entre aqueles de melhor desempenho quando comparado a outros sistemas ternários.

Este estudo pode ser estendido para projetar futuros materiais de armazenamento de energia usando diferentes combinações e proporções de materiais orgânicos e inorgânicos e também diferentes configurações de supercapacitores.

Conclusões finais

Na primeira etapa desta tese, o foco do estudo foi o de comparar o efeito da ligação covalente entre um polímero conjugado do tipo politiofeno e nanotubos de carbono de múltiplas paredes com um híbrido não covalente em diferentes propriedades dos materiais. Este trabalho apresentou um estudo completo do material híbrido: morfológico (MEV e MET), estrutural (FTIR, Raman, XPS, RMN), térmico (TGA), elétrico (EIE e quatro pontas) e um estudo eletroquímico para aplicação em supercapacitores que mostrou bom desempenho para este tipo de material, considerando o tipo de material e o uso de um eletrólito orgânico com grande janela eletroquímica, em um sistema de dois eletrodos. A espectroscopia de impedância mostrou uma diferença significativa nas propriedades elétricas e eletroquímicas destes materiais, de maneira que aquele obtido por ligação covalente mostrou características superiores e por isso foi avaliado como camada ativa em dispositivos supercapacitores. Este trabalho foi o primeiro que mostrou um estudo na área de supercapacitores abordando materiais híbridos com grande concentração de MWCNT e polímero conjugado não dopado. Outros híbridos foram preparados para aplicação apenas em células solares.

Já na segunda etapa do trabalho, o foco do estudo foi na preparação de compósitos ternários por um método relativamente simples e facilmente escalável, previamente utilizado pelo grupo do professor Ajayan, no sentido de obter materiais com propriedades superiores e maior estabilidade eletroquímica. Apesar do PPI e o rGO serem bastante explorados na área de aplicação eletroquímica em geral, o ZrO_2 é um material pouco estudado para aplicação em supercapacitores, dessa forma, neste estudo nós apresentamos uma melhoria no desempenho eletroquímico pela inserção do material na composição final do compósito.

A comparação dos resultados entre os dois diferentes trabalhos não seria adequada, uma vez que apresentam conjuntos bastante distintos, apesar de envolverem o estudo de supercapacitores baseados em nanomateriais de carbono e polímeros conjugados. No entanto, os trabalhos apresentaram resultados interessantes quando comparados com sistemas similares e por isso podem contribuir para a área de supercapacitores envolvendo este tipo de materiais.

A preparação de compósitos e de híbridos de polímeros conjugados e nanomateriais de carbono foram relevantes para o desenvolvimento de novos materiais com a utilização de materiais de partida de relativamente de baixo custo, com propriedades especiais para buscar a solução de problemas da área.

A compreensão da estrutura das diferentes composições auxiliou no entendimento dos processos desenvolvidos nos dispositivos finais, de maneira que, a partir dos trabalhos aqui

realizados, outros sistemas híbridos e compósitos podem ser propostos (diferentes materiais e proporções) com a funcionalização em etapas mais rápidas. Além disso, o estudo de supercapacitores em outras configurações, como microcapacitores interdigitados e supercapaterias.

Referências Bibliográficas

- [1] I.E. Agency, World Energy Outlook 2016 Special Report Energy and Air Pollution - Executive Summary - English version, International Energy Agency, <http://www.iea.org/>, 2016.
- [2] H.D. Abruña, Kiya, Y. and Henderson, J. C., Batteries and electrochemical capacitors, **Physics Today**, 61 (2008).
- [3] H.E. Katz, P.C. Searson, T.O. Poehler, Batteries and charge storage devices based on electronically conducting polymers, **Journal of Materials Research**, 25 (2010) 1561-1574.
- [4] W.K. Chee, H.N. Lim, Z. Zainal, N.M. Huang, I. Harrison, Y. Andou, Flexible graphene-based supercapacitors: A Review, **The Journal of Physical Chemistry C**, 120 (2016) 4153-4172.
- [5] X.C. Jian Li, Alexey Shashurin, Michael Keidar, Review of electrochemical capacitors based on carbon nanotubes and graphene, **Graphene**, 1 (2012) 1-13.
- [6] C.M. Damian, S.A. Garea, E. Vasile, H. Iovu, Covalent and non-covalent functionalized MWCNTs for improved thermo-mechanical properties of epoxy composites, **Composites Part B: Engineering**, 43 (2012) 3507-3515.
- [7] J. Zhu, Y. Xu, J. Wang, J. Wang, Y. Bai, X. Du, Morphology controllable nano-sheet polypyrrole-graphene composites for high-rate supercapacitor, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17 (2015) 19885-19894.
- [8] V. Saini, Z. Li, S. Bourdo, E. Dervishi, Y. Xu, X. Ma, V.P. Kunets, G.J. Salamo, T. Viswanathan, A.R. Biris, D. Saini, A.S. Biris, Electrical, optical, and morphological properties of P3HT-MWNT nanocomposites prepared by in situ polymerization, **The Journal of Physical Chemistry C**, 113 (2009) 8023-8029.
- [9] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, C.R. Park, Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers, **Carbon**, 50 (2012) 3-33.
- [10] K.M. Coakley, M.D. McGehee, Conjugated polymer photovoltaic cells, **Chemistry of Materials**, 16 (2004) 4533-4542.
- [11] P.P. Khlyabich, B. Burkhart, A.E. Rudenko, B.C. Thompson, Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design, **Polymer**, 54 (2013) 5267-5298.
- [12] J.F. Mike, J.L. Lutkenhaus, Recent advances in conjugated polymer energy storage, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 51 (2013) 468-480.

- [13] Z. Wu, Y. Zhu, X. Ji, C.E. Banks, Transition metal oxides as supercapacitor materials, in: K.I. Ozoemena, S. Chen (Eds.) *Nanomaterials in advanced batteries and supercapacitors*, **Springer International Publishing**, Cham, 2016, pp. 317-344.
- [14] Y. Wang, J. Guo, T. Wang, J. Shao, D. Wang, Y.-W. Yang, Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors, **Nanomaterials**, 5 (2015).
- [15] Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, J. Thomas, Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions, **Energy & Environmental Science**, 8 (2015) 702-730.
- [16] L. Yu, M. Gan, L. Ma, H. Huang, H. Hu, Y. Li, Y. Tu, C. Ge, F. Yang, J. Yan, Facile synthesis of MnO₂/polyaniline nanorod arrays based on graphene and its electrochemical performance, **Synthetic Metals**, 198 (2014) 167-174.
- [17] B.E. Conway, W.G. Pell, Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 7 (2003) 637-644.
- [18] R.B. Rakhi, W. Chen, D. Cha, H.N. Alshareef, Nanostructured Ternary Electrodes for Energy-Storage Applications, **Advanced Energy Materials**, 2 (2012) 381-389.
- [19] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations, **Electrochimica Acta**, 50 (2005) 2499-2506.
- [20] M.D. Stoller, R.S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, **Energy & Environmental Science**, 3 (2010) 1294-1301.
- [21] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors, **Nano Letters**, 8 (2008) 3498-3502.
- [22] G.Z. Chen, Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation, **Progress in Natural Science: Materials International**, 23 (2013) 245-255.
- [23] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, New York, 1999.
- [24] A. Vlad, N. Singh, J. Rolland, S. Melinte, P.M. Ajayan, J.F. Gohy, Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage, **Scientific Reports**, 4 (2014) 4315.
- [25] X. Lu, F. Zhang, H. Dou, C. Yuan, S. Yang, L. Hao, L. Shen, L. Zhang, X. Zhang, Preparation and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polypyrrole/carbon nanotube ternary composites, **Electrochimica Acta**, 69 (2012) 160-166.

- [26] K.V. Sankar, R.K. Selvan, The ternary MnFe₂O₄/graphene/polyaniline hybrid composite as negative electrode for supercapacitors, **Journal of Power Sources**, 275 (2015) 399-407.
- [27] X. Xia, Q. Hao, W. Lei, W. Wang, H. Wang, X. Wang, Reduced-graphene oxide/molybdenum oxide/polyaniline ternary composite for high energy density supercapacitors: Synthesis and properties, **Journal of Materials Chemistry**, 22 (2012) 8314-8320.
- [28] J.K. Gan, Y.S. Lim, N.M. Huang, H.N. Lim, Hybrid silver nanoparticle/nanocluster-decorated polypyrrole for high-performance supercapacitors, **RSC Advances**, 5 (2015) 75442-75450.
- [29] H.D.R. Calado, Poli(tiofenos) substituídos: Estudo das propriedades eletroquímicas, ópticas e investigação da aplicação para sensores de metais, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
- [30] R.e.a. Faez, Polímeros condutores, **Química Nova na Escola**, 11 (2000) 13-18.
- [31] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH), **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, (1977) 578-580.
- [32] D.D. Ateh, H.A. Navsaria, P. Vadgama, Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues, **Journal of the Royal Society Interface**, 3 (2006) 741-752.
- [33] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I.A. Hussein, Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 57 (2016) 550-561.
- [34] T.K. Das, S. Prusty, Review on conducting polymers and their applications, **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51 (2012) 1487-1500.
- [35] G. Bernardo, A. Charas, L. Alcácer, J. Morgado, Improving polymer light-emitting diodes efficiency using interlayers based on cross-linkable polymers, **Applied Physics Letters**, 91 (2007) 063509.
- [36] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, **Applied Physics Letters**, 51 (1987) 913-915.
- [37] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.-F. Fauvarque, Polythiophene-based supercapacitors, **Journal of Power Sources**, 80 (1999) 142-148.
- [38] V. Khomenko, E. Frackowiak, V. Barsukov, F. Béguin, Development of supercapacitors based on conducting polymers, in: I.V. Barsukov, C.S. Johnson, J.E. Doninger, V.Z. Barsukov (Eds.) **New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage**

Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006, pp. 41-50.

[39] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, **Journal of Power Sources**, 196 (2011) 1-12.

[40] H. Yoon, Current trends in sensors based on conducting polymer nanomaterials, **Nanomaterials**, 3 (2013).

[41] B. Zhang, Y. Chen, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, CHAPTER 1: Organic Electronic Memory Devices, **Electrical Memory Materials and Devices**, The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 1-53.

[42] J. Nelson, Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells, **Materials Today**, 14 (2011) 462-470.

[43] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, **Progress in Polymer Science**, 38 (2013) 1929-1940.

[44] R.J. Waltman, J. Bargon, Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology, **Canadian Journal of Chemistry**, 64 (1986) 76-95.

[45] K.J. Wynne, G.B. Street, Conducting polymers. A short review, **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, 21 (1982) 23-28.

[46] M.T. Lopenon, T. Taka, J. Laakso, K. Väkiparta, K. Suuronen, P. Valkeinen, J.E. Österholm, Doping and dedoping processes in poly(3-alkylthiophenes), **Synthetic Metals**, 41 (1991) 479-484.

[47] R.D. McCullough, The chemistry of conducting polythiophenes, **Advanced Materials**, 10 (1998) 93-116.

[48] E. Kymakis, I. Alexandou, G.A.J. Amaratunga, Single-walled carbon nanotube–polymer composites: electrical, optical and structural investigation, **Synthetic Metals**, 127 (2002) 59-62.

[49] Y. Deng, Y. Chen, J. Liu, L. Liu, H. Tian, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, Low-bandgap conjugated polymers of dithieno[2,3-b:7,6-b]carbazole and diketopyrrolopyrrole: effect of the alkyl side chain on photovoltaic properties, **ACS Applied Materials & Interfaces**, 5 (2013) 5741-5747.

[50] A.W. Musumeci, G.G. Silva, J.-W. Liu, W.N. Martens, E.R. Waclawik, Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films, **Polymer**, 48 (2007) 1667-1678.

- [51] A. Gupta, A.J. Akhtar, S.K. Saha, In-situ growth of P3HT/graphene composites for supercapacitor application, **Materials Chemistry and Physics**, 140 (2013) 616-621.
- [52] B.K. Kuila, K. Park, L. Dai, Soluble P3HT-grafted carbon nanotubes: synthesis and photovoltaic application, **Macromolecules**, 43 (2010) 6699-6705.
- [53] B.K. Kuila, S. Malik, S.K. Batabyal, A.K. Nandi, In-situ synthesis of soluble poly(3-hexylthiophene)/multiwalled carbon nanotube composite: morphology, structure, and conductivity, **Macromolecules**, 40 (2007) 278-287.
- [54] H.D.R. Calado, T. Matencio, C.L. Donnici, L.A. Cury, J. Rieumont, J.-M. Pernaut, Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly(3-octadecylthiophene), **Synthetic Metals**, 158 (2008) 1037-1042.
- [55] P. Sivaraman, S.P. Mishra, A.R. Bhattacharya, A. Thakur, K. Shashidhara, A.B. Samui, Effect of regioregularity on specific capacitance of poly(3-hexylthiophene), **Electrochimica Acta**, 69 (2012) 134-138.
- [56] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide, **Langmuir**, 25 (2009) 5957-5968.
- [57] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, 36 (2013) 1533-1539.
- [58] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, **Journal of Crystal Growth**, 32 (1976) 335-349.
- [59] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, 354 (1991) 56-58.
- [60] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes, **Imperial College Press**, 1998.
- [61] P.R. Bandaru, Electrical properties and applications of carbon nanotube structures, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 7 (2007) 1-29.
- [62] N. Roy, R. Sengupta, A.K. Bhowmick, Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites, **Progress in Polymer Science**, 37 (2012) 781-819.
- [63] P. Simon, Y. Gogotsi, Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors, **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 368 (2010) 3457.
- [64] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes, **Materials Science and Engineering: A**, 464 (2007) 151-156.
- [65] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong, Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, **Advanced Materials**, 17 (2005) 17-29.

- [66] Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications, **Accounts of Chemical Research**, 35 (2002) 1096-1104.
- [67] J. Zhao, H. Park, J. Han, J.P. Lu, Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization, **The Journal of Physical Chemistry B**, 108 (2004) 4227-4230.
- [68] W.M. Silva, H. Ribeiro, L.M. Seara, H.D.R. Calado, A.S. Ferlauto, R.M. Paniago, C.F. Leite, G.G. Silva, Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23 (2012) 1078-1086.
- [69] C.-E. Hong, J.-H. Lee, P. Kalappa, S.G. Advani, Effects of oxidative conditions on properties of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites, **Composites Science and Technology**, 67 (2007) 1027-1034.
- [70] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, **Science**, 282 (1998) 95.
- [71] T. Ramanathan, F.T. Fisher, R.S. Ruoff, L.C. Brinson, Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems, **Chemistry of Materials**, 17 (2005) 1290-1295.
- [72] H. Ribeiro, W. Silva, M.-T. Rodrigues, J. Neves, R. Paniago, C. Fantini, H.R. Calado, L. Seara, G. Silva, Glass transition improvement in epoxy/graphene composites, **J Mater Sci**, 48 (2013) 7883-7892.
- [73] K. Milowska, M. Birowska, J.A. Majewski, Mechanical and electrical properties of carbon nanotubes and graphene layers functionalized with amines, **Diamond and Related Materials**, 23 (2012) 167-171.
- [74] I. Musa, M. Baxendale, G.A.J. Amaratunga, W. Eccleston, Properties of regioregular poly(3-octylthiophene)/multi-wall carbon nanotube composites, **Synthetic Metals**, 102 (1999) 1250.
- [75] C.-D. Liu, D.-Y. Shu, C.-T. Tsao, J.-L. Han, F.-Y. Tsai, F.-C. Chen, W.-C. Chen, K.-H. Hsieh, Synthesis and characterization of well-dispersed multi-walled carbon nanotube/low-bandgap poly(3,4-alkoxythiophene) nanocomposites, **Composites Science and Technology**, 70 (2010) 1242-1248.
- [76] J. Arranz-Andrés, W.J. Blau, Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices, **Carbon**, 46 (2008) 2067-2075.
- [77] S. Bhattacharyya, E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga, Photovoltaic properties of dye functionalized single-wall carbon nanotube/conjugated polymer devices, **Chemistry of Materials**, 16 (2004) 4819-4823.

- [78] M.R. Karim, Synthesis and characterizations of poly(3-hexylthiophene) and modified carbon nanotube composites, **Journal of Nanomaterials**, 2012 (2012) 8.
- [79] Y.J. Song, J.U. Lee, W.H. Jo, Multi-walled carbon nanotubes covalently attached with poly(3-hexylthiophene) for enhancement of field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene)/multi-walled carbon nanotube composites, **Carbon**, 48 (2010) 389-395.
- [80] J. Chatterjee, T. Liu, B. Wang, J.P. Zheng, Highly conductive PVA organogel electrolytes for applications of lithium batteries and electrochemical capacitors, **Solid State Ionics**, 181 (2010) 531-535.
- [81] H. Zhang, G. Cao, Y. Yang, Electrochemical properties of ultra-long, aligned, carbon nanotube array electrode in organic electrolyte, **Journal of Power Sources**, 172 (2007) 476-480.
- [82] J.C. Trigueiro, R. Borges, R. Lavall, H.R. Calado, G. Silva, Polymeric nanomaterials as electrolyte and electrodes in supercapacitors, **Nano Research**, 2 (2009) 733-739.
- [83] J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, G.G. Silva, Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly(ionic liquid), **Journal of Power Sources**, 256 (2014) 264-273.
- [84] M. Ghaffari, S. Kosolwattana, Y. Zhou, N. Lachman, M. Lin, D. Bhattacharya, K.K. Gleason, B.L. Wardle, Q.M. Zhang, Hybrid supercapacitor materials from poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conformally coated aligned carbon nanotubes, **Electrochimica Acta**, 112 (2013) 522-528.
- [85] X. Bai, X. Hu, S. Zhou, J. Yan, C. Sun, P. Chen, L. Li, In situ polymerization and characterization of grafted poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes composite with high electrochemical performances, **Electrochimica Acta**, 87 (2013) 394-400.
- [86] D. Antiohos, G. Folkes, P. Sherrell, S. Ashraf, G.G. Wallace, P. Aitchison, A.T. Harris, J. Chen, A.I. Minett, Compositional effects of PEDOT-PSS/single walled carbon nanotube films on supercapacitor device performance, **Journal of Materials Chemistry**, 21 (2011) 15987-15994.
- [87] R.L. Lavall, R.S. Borges, H.D.R. Calado, C. Welter, J.P.C. Trigueiro, J. Rieumont, B.R.A. Neves, G.G. Silva, Solid state double layer capacitor based on a polyether polymer electrolyte blend and nanostructured carbon black electrode composites, **Journal of Power Sources**, 177 (2008) 652-659.
- [88] D.B.G. Williams, M. Lawton, Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants, **The Journal of Organic Chemistry**, 75 (2010) 8351-8354.

- [89] H.D.R.C. Glaura Goulart Silva, Vinicius Gomide de Castro, Hélio Ribeiro, Wellington Marcos da Silva, Juliana Cardoso Neves, Processo de preparação de nanofolhas de óxido de grafite funcionalizadas, Produtos e usos, Brazil, 2012.
- [90] W. Gerrard, A.M. Thrush, 433. Reactions in carboxylic acid-thionyl chloride systems, **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, (1953) 2117-2120.
- [91] Z. Wang, Schotten-Baumann Reaction, Comprehensive organic name reactions and reagents, **John Wiley & Sons**, Inc.2010.
- [92] Y. Katsumi, H. Shigenori, S. Ryu-ichi, Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method, **Japanese Journal of Applied Physics**, 23 (1984) L899.
- [93] B. Stuart, Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ : J. Wiley, [2004] ©2004.
- [94] B. Dietzek, D. Cialla, M. Schmitt, J. Popp, Introduction to the fundamentals of raman spectroscopy, in: T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski (Eds.) Confocal Raman Microscopy, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 21-42.
- [95] A. Knop-Gericke, X-ray photoelectron spectroscopy. **An Introduction to Principles and Practices**. Von Paul van der Heide, Angewandte Chemie, 124 (2012) 9352-9352.
- [96] E.M. Giroto, I.A. Santos, Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuálas corretamente, **Química Nova**, 25 (2002) 639-647.
- [97] C.M. Damian, C.C. Ciobotaru, S.A. Gârea, H. Iovu, Effect of POSS-NH₂ functionalization of MWNTs on reinforcing properties in epoxy nanocomposites, **High Performance Polymers**, 25 (2013) 566-575.
- [98] R.M. Silverstein, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, LTC, 2006.
- [99] M.S. Silverstein, I. Visoly-Fisher, Plasma polymerized thiophene: molecular structure and electrical properties, **Polymer**, 43 (2002) 11-20.
- [100] T.-A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc: their characterization and solid-state properties, **Journal of the American Chemical Society**, 117 (1995) 233-244.
- [101] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, **Physics Reports**, 409 (2005) 47-99.
- [102] U.J. Kim, C.A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P.C. Eklund, Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes, **Journal of the American Chemical Society**, 127 (2005) 15437-15445.

- [103] M.-Y. Chang, Y.-H. Huang, Y.-K. Han, Aggregation, crystallization, and resistance properties of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) solid films gel-cast from CHCl₃/p-xylene mixed solvents, **Organic Electronics**, 15 (2014) 251-259.
- [104] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S. Kim, P.G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, The nature of in-plane skeleton Raman modes of P3HT and their correlation to the degree of molecular order in P3HT:PCBM blend thin films, **Journal of the American Chemical Society**, 133 (2011) 9834-9843.
- [105] M. Baibarac, M. Lapkowski, A. Pron, S. Lefrant, I. Baltog, SERS spectra of poly(3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states, **Journal of Raman Spectroscopy**, 29 (1998) 825-832.
- [106] M.-D. Lu, S.-M. Yang, Syntheses of polythiophene and titania nanotube composites, **Synthetic Metals**, 154 (2005) 73-76.
- [107] S. Natarajan, S.H. Kim, Synthesis-in-place of highly-conjugated oligothiophene micropatterns via photo-activated Ullmann coupling on copper surface, **Chemical Communications**, (2006) 729-731.
- [108] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs, **Carbon**, 43 (2005) 153-161.
- [109] K. Yang, M. Gu, Y. Guo, X. Pan, G. Mu, Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites, **Carbon**, 47 (2009) 1723-1737.
- [110] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, **Carbon**, 46 (2008) 833-840.
- [111] G. Vuković, A. Marinković, M. Obradović, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, P.S. Uskoković, Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes, **Applied Surface Science**, 255 (2009) 8067-8075.
- [112] Y. Harel, S. Azoubel, S. Magdassi, J.-P. Lellouche, A dispersability study on poly(thiophen-3-yl-acetic acid) and PEDOT multi-walled carbon nanotube composites using an analytical centrifuge, **Journal of Colloid and Interface Science**, 390 (2013) 62-69.
- [113] Z. Gao, F. Wang, J. Chang, D. Wu, X. Wang, X. Wang, F. Xu, S. Gao, K. Jiang, Chemically grafted graphene-polyaniline composite for application in supercapacitor, **Electrochimica Acta**, 133 (2014) 325-334.

- [114] E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *Eletroquímica: Princípios e Aplicações* Vol. 17, EDUSP, 1998.
- [115] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Third ed., John Wiley and Sons, Inc.2006.
- [116] E.M. Giroto, M.-A. De Paoli, Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos, **Química Nova**, 22 (1999) 358-368.
- [117] M. Dahbi, D. Violleau, F. Ghamouss, J. Jacquemin, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, Interfacial properties of LiTFSI and LiPF₆-based electrolytes in binary and ternary mixtures of alkylcarbonates on graphite electrodes and Celgard separator, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 51 (2012) 5240-5245.
- [118] Y. Lu, Z. Tu, L.A. Archer, Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes, **Nature Materials**, 13 (2014) 961-969.
- [119] H.J. Alcock, O.C. White, G. Jegelevicius, M.R. Roberts, J.R. Owen, New high-throughput methods of investigating polymer electrolytes, **Journal of Power Sources**, 196 (2011) 3355-3359.
- [120] A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino, The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors, **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, 82 (2006) 627-632.
- [121] A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, **Journal of Power Sources**, 165 (2007) 922-927.
- [122] D. Ensling, M. Stjerndahl, A. Nyten, T. Gustafsson, J.O. Thomas, A comparative XPS surface study of Li₂FeSiO₄/C cycled with LiTFSI- and LiPF₆-based electrolytes, **Journal of Materials Chemistry**, 19 (2009) 82-88.
- [123] Z. Wang, W. Gao, X. Huang, Y. Mo, L. Chen, Spectroscopic studies on interactions and microstructures in propylene carbonate—LiTFSI electrolytes, **Journal of Raman Spectroscopy**, 32 (2001) 900-905.
- [124] T. Nishida, K. Nishikawa, Y. Fukunaka, Diffusivity measurement of LiPF₆, LiTFSI, LiBF₄ in PC, **ECS Transactions**, 6 (2008) 1-14.
- [125] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey 2011.
- [126] A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, Cycling stability of a hybrid activated carbon/poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte, **Electrochimica Acta**, 50 (2005) 2233-2237.

- [127] A.M. O'Mahony, D.S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton, Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 53 (2008) 2884-2891.
- [128] J. Chen, C. Jia, Z. Wan, Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor, **Synthetic Metals**, 189 (2014) 69-76.
- [129] H. Zhang, Z. Hu, M. Li, L. Hu, S. Jiao, A high-performance supercapacitor based on a polythiophene/multiwalled carbon nanotube composite by electropolymerization in an ionic liquid microemulsion, **Journal of Materials Chemistry A**, 2 (2014) 17024-17030.
- [130] K. Lota, V. Khomenko, E. Frackowiak, Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 65 (2004) 295-301.
- [131] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, **Journal of Power Sources**, 153 (2006) 413-418.
- [132] G. Xiong, A. Kundu, T.S. Fisher, Thermal effects in supercapacitors, in: Springer (Ed.) **Thermal Effects in Supercapacitors**, Springer International Publishing, 2015, pp. VIII, 147.
- [133] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, **Carbon**, 39 (2001) 937-950.
- [134] Y.-T. Weng, N.-L. Wu, High-performance poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate conducting-polymer supercapacitor containing hetero-dimensional carbon additives, **Journal of Power Sources**, 238 (2013) 69-73.
- [135] P.A. Basnayaka, M.K. Ram, L. Stefanakos, A. Kumar, Graphene/polypyrrole nanocomposite as electrochemical supercapacitor electrode: electrochemical impedance studies, **Graphene**, 2 (2013) 7.
- [136] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Hydrrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors, **Scientific Reports**, 4 (2014) 4452.
- [137] J. Chen, C. Jia, Z. Wan, The preparation and electrochemical properties of MnO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes hybrid nanocomposite and its application in a novel flexible micro-supercapacitor, **Electrochimica Acta**, 121 (2014) 49-56.

- [138] Q. Yang, S.-K. Pang, K.-C. Yung, Study of PEDOT–PSS in carbon nanotube/conducting polymer composites as supercapacitor electrodes in aqueous solution, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 728 (2014) 140-147.
- [139] I. Shown, A. Ganguly, L.-C. Chen, K.-H. Chen, Conducting polymer-based flexible supercapacitor, **Energy Science & Engineering**, 3 (2015) 2-26.
- [140] R.R. Shen-Ming Chen, Veerappan Mani, Ramiah Saraswathi, Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors: A Review, **International Journal of Electrochemical Science**, 9 (2014) 4072-4085.
- [141] R. Holze, Y.P. Wu, Intrinsically conducting polymers in electrochemical energy technology: Trends and progress, **Electrochimica Acta**, 122 (2014) 93-107.
- [142] C. Fu, H. Zhou, R. Liu, Z. Huang, J. Chen, Y. Kuang, Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites, **Materials Chemistry and Physics**, 132 (2012) 596-600.
- [143] C.H. Olk, C.P. Beetz, J. Heremans, Raman spectra during the electropolymerization of polypyrrole, **Journal of Materials Research**, 3 (1988) 984-988.
- [144] P. Saville, Polypyrrole: Formation and use, Defence Research and Development Canada, Atlantic, Dartmouth NS (CAN), 2005, pp. 50.
- [145] G.S. H. Chitte, N. Bhat and V. Walunj, Synthesis of polypyrrole using ferric chloride (FeCl₃) as oxidant together with some dopants for use in gas sensors, **Journal of Sensor Technology**, 1 (2011) 47-56.
- [146] M.J. Miles, W.T. Smith, J.S. Shapiro, Morphological investigation by atomic force microscopy and light microscopy of electropolymerised polypyrrole films, **Polymer**, 41 (2000) 3349-3356.
- [147] M.F. Suárez, R.G. Compton, In situ atomic force microscopy study of polypyrrole synthesis and the volume changes induced by oxidation and reduction of the polymer, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 462 (1999) 211-221.
- [148] Y. Li, R. Qian, Effect of anion and solution pH on the electrochemical behavior of polypyrrole in aqueous solution, **Synthetic Metals**, 28 (1989) 127-132.
- [149] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin, Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 13 (2011) 17615-17624.
- [150] B. Ding, X. Lu, C. Yuan, S. Yang, Y. Han, X. Zhang, Q. Che, One-step electrochemical composite polymerization of polypyrrole integrated with functionalized graphene/carbon

nanotubes nanostructured composite film for electrochemical capacitors, **Electrochimica Acta**, 62 (2012) 132-139.

[151] H. Lee, H. Kim, M.S. Cho, J. Choi, Y. Lee, Fabrication of polypyrrole (PPy)/carbon nanotube (CNT) composite electrode on ceramic fabric for supercapacitor applications, **Electrochimica Acta**, 56 (2011) 7460-7466.

[152] K. Lota, G. Lota, A. Sierczynska, I. Acznik, Carbon/polypyrrole composites for electrochemical capacitors, **Synthetic Metals**, 203 (2015) 44-48.

[153] A.H.P. de Oliveira, H.P. de Oliveira, Carbon nanotube/ polypyrrole nanofibers core-shell composites decorated with titanium dioxide nanoparticles for supercapacitor electrodes, **Journal of Power Sources**, 268 (2014) 45-49.

[154] S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, D.Y. Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace, Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO₂ composite electrodes for electrochemical capacitors, **Electrochimica Acta**, 52 (2007) 7377-7385.

[155] J. Yan, T. Wei, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, X. Shen, F. Wei, Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors, **Journal of Power Sources**, 195 (2010) 3041-3045.

[156] S.-Y. Yang, K.-H. Chang, H.-W. Tien, Y.-F. Lee, S.-M. Li, Y.-S. Wang, J.-Y. Wang, C.-C.M. Ma, C.-C. Hu, Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors, **Journal of Materials Chemistry**, 21 (2011) 2374-2380.

[157] Y.C. Eeu, H.N. Lim, Y.S. Lim, S.A. Zakarya, N.M. Huang, Electrodeposition of polypyrrole/reduced graphene oxide/iron oxide nanocomposite as supercapacitor electrode material, **Journal of Nanomaterials**, 2013 (2013) 6.

[158] G. Han, Y. Liu, E. Kan, J. Tang, L. Zhang, H. Wang, W. Tang, Sandwich-structured MnO₂/polypyrrole/reduced graphene oxide hybrid composites for high-performance supercapacitors, **RSC Advances**, 4 (2014) 9898-9904.

[159] S.P. Jose, C.S. Tiwary, S. Kosolwattana, P. Raghavan, L.D. Machado, C. Gautam, T. Prasankumar, J. Joyner, S. Ozden, D.S. Galvao, P.M. Ajayan, Enhanced supercapacitor performance of a 3D architecture tailored using atomically thin rGO-MoS₂ 2D sheets, **RSC Advances**, 6 (2016) 93384-93393.

[160] Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson, J. Liu, Design and Synthesis of Hierarchical MnO₂ Nanospheres/Carbon Nanotubes/Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrodes, **Nano Letters**, 10 (2010) 2727-2733.

- [161] Y. Jin, M. Jia, Design and synthesis of nanostructured graphene-SnO₂-polyaniline ternary composite and their excellent supercapacitor performance, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 464 (2015) 17-25.
- [162] G. Han, Y. Liu, L. Zhang, E. Kan, S. Zhang, J. Tang, W. Tang, MnO₂ nanorods intercalating graphene oxide/polyaniline ternary composites for robust high-performance supercapacitors, **Scientific Reports**, 4 (2014) 4824.
- [163] W. Wang, Q. Hao, W. Lei, X. Xia, X. Wang, Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials, **RSC Advances**, 2 (2012) 10268-10274.
- [164] X. Lu, H. Dou, C. Yuan, S. Yang, L. Hao, F. Zhang, L. Shen, L. Zhang, X. Zhang, Polypyrrole/carbon nanotube nanocomposite enhanced the electrochemical capacitance of flexible graphene film for supercapacitors, **Journal of Power Sources**, 197 (2012) 319-324.
- [165] N. Salehifar, J.S. Shayeh, S.O. Ranaei Siadat, K. Niknam, A. Ehsani, S. Kazemi Movahhed, Electrochemical study of supercapacitor performance of polypyrrole ternary nanocomposite electrode by fast Fourier transform continuous cyclic voltammetry, **RSC Advances**, 5 (2015) 96130-96137.
- [166] S. Giri, D. Ghosh, C.K. Das, Growth of vertically aligned tunable polyaniline on graphene/ZrO₂ nanocomposites for supercapacitor energy-storage application, **Advanced Functional Materials**, 24 (2014) 1312-1324.
- [167] H. Mudila, S. Rana, M.G.H. Zaidi, Electrochemical performance of zirconia/graphene oxide nanocomposites cathode designed for high power density supercapacitor, **Journal of Analytical Science and Technology**, 7 (2016) 3.
- [168] H.R.P.a.M. Hosseini, Bleaching kinetic and mechanism study of Congo red catalyzed by ZrO₂ nanoparticles prepared by using a simple precipitation method, **Acta Chim. Slov.**, 57 (2010) 415-423.
- [169] J. Lu, J.B. Zang, S.X. Shan, H. Huang, Y.H. Wang, Synthesis and characterization of core-shell structural MWNT-zirconia nanocomposites, **Nano Letters**, 8 (2008) 4070-4074.
- [170] A.T. Ezhil Vilian, M. Rajkumar, S.-M. Chen, In situ electrochemical synthesis of highly loaded zirconium nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the selective determination of dopamine and paracetamol in presence of ascorbic acid, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 115 (2014) 295-301.
- [171] H.-Z. Yu, A.W. Rowe, D.M. Waugh, Templated electrochemical deposition of zirconia thin films on "recordable CDs", **Analytical Chemistry**, 74 (2002) 5742-5747.

- [172] H.N. Lim, N.M. Huang, C.H. Chia, I. Harrison, Inorganic nanostructures decorated graphene, **Advanced Topics on Crystal Growth, InTech**, Rijeka, 2013, pp. Ch. 0.
- [173] J. Yang, S. Gunasekaran, Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors, **Carbon**, 51 (2013) 36-44.
- [174] H.-H. Chang, C.-K. Chang, Y.-C. Tsai, C.-S. Liao, Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor, **Carbon**, 50 (2012) 2331-2336.
- [175] P.B. Benedetto Bozzini, Alessandra Gianoncelli, Coelectrodeposition of ternary Mn-oxide/polypyrrole composites for ORR electrocatalysts: A study based on micro-X-ray absorption spectroscopy and X-ray fluorescence mapping, **Energies**, 8 (2015) 8145-8164.
- [176] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, **ACS Nano**, 4 (2010) 4806-4814.
- [177] G. Washer, F. Blum, Raman spectroscopy for the nondestructive testing of carbon fiber, **Research Letters in Materials Science**, 2008 (2008).
- [178] F.e. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu, X. Hong, Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film, **Synthetic Metals**, 132 (2003) 125-132.
- [179] G. Han, J. Yuan, G. Shi, F. Wei, Electrodeposition of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite films, **Thin Solid Films**, 474 (2005) 64-69.
- [180] S.P. Lim, A. Pandikumar, Y.S. Lim, N.M. Huang, H.N. Lim, In-situ electrochemically deposited polypyrrole nanoparticles incorporated reduced graphene oxide as an efficient counter electrode for platinum-free dye-sensitized solar cells, **Scientific Reports**, 4 (2014) 5305.
- [181] S. Qu, S.-P. Pei, S.-L. Zhou, Y.-Y. Gu, One-step electrodeposited carbon nanotube/zirconia/myoglobin film for direct electron transfer and electrocatalysis, **Journal of the Chinese Chemical Society**, 56 (2009) 822-827.
- [182] H.B.L. N. Su, S. J. Yuan, S. P. Yi, E. Q. Yin, Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes, **Express Polymer Letters**, 6 (2012) 697-705.
- [183] K. Idla, A. Talo, H.E.M. Niemi, O. Forsén, S. Yläsaari, An XPS and AFM study of polypyrrole coating on mild steel, **Surface and Interface Analysis**, 25 (1997) 837-854.

- [184] Y.J. Oh, J.J. Yoo, Y.I. Kim, J.K. Yoon, H.N. Yoon, J.-H. Kim, S.B. Park, Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor, **Electrochimica Acta**, 116 (2014) 118-128.
- [185] J. Liu, M. Liao, M. Imura, A. Tanaka, H. Iwai, Y. Koide, Low on-resistance diamond field effect transistor with high-k ZrO₂ as dielectric, **Scientific Reports**, 4 (2014) 6395.
- [186] K. Cheah, M. Forsyth, V.T. Truong, C. Olsson-Jacques, Mechanisms governing the enhanced thermal stability of acid and base treated polypyrrole, **Synthetic Metals**, 84 (1997) 829-830.
- [187] K.G. Neoh, T.T. Young, E.T. Kang, K.L. Tan, Structural and mechanical degradation of polypyrrole films due to aqueous media and heat treatment and the subsequent redoping characteristics, **Journal of Applied Polymer Science**, 64 (1997) 519-526.
- [188] F. Mansfeld, S. Lin, Y.C. Chen, H. Shih, Minimization of high-frequency phase shifts in impedance measurements, **Journal of The Electrochemical Society**, 135 (1988) 906-907.
- [189] Z.A.-Z. Jiang, A; Kawasaki, S, Unusual increase in the electric double-layer capacitance with charge-discharge cycles of nitrogen doped single-walled carbon nanotubes, **Materials Express**, 4 (2014).
- [190] Y.S. Lim, Y.P. Tan, H.N. Lim, N.M. Huang, W.T. Tan, M.A. Yarmo, C.-Y. Yin, Potentiostatically deposited polypyrrole/graphene decorated nano-manganese oxide ternary film for supercapacitors, **Ceramics International**, 40 (2014) 3855-3864.
- [191] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact angle and wetting properties, in: G. Bracco, B. Holst (Eds.) *Surface Science Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 3-34.
- [192] I. Stepniak, A. Ciszewski, Grafting effect on the wetting and electrochemical performance of carbon cloth electrode and polypropylene separator in electric double layer capacitor, **Journal of Power Sources**, 195 (2010) 5130-5137.