

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE FILMES FINOS DE HÍBRIDOS DE POLÍMEROS
CONJUGADOS E NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEx/DQ. 1401^a

T. 637^a

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE FILMES FINOS DE HÍBRIDOS DE POLÍMEROS
CONJUGADOS E NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

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

Orientador: Prof^a Dra. Hállen Daniel Rezende Calado

Coorientador: Prof^o Dr. Tulio Matencio

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

L131
2020
T

Lacerda, Glenda Ribeiro de Barros Silveira
Estudo eletroquímico de filmes finos de híbridos de polímeros conjugados e nanotubos de carbono para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia [manuscrito] / Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda. 2020.
153 f. : il.

Orientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.
Coorientador: Tulio Matencio.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Filmes Finos - Propriedades elétricas - Teses. 3. Nanotubos de carbono - Teses. 4. Eletroquímica - Teses. 5. Polímeros conjugados - Teses. 6. Energia - Armazenamento - Teses. 7. Filtros elétricos de resistência-capacitância - Teses. I. Calado, Hállen Daniel Rezende, Orientadora. II. Matencio, Tulio, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Estudo Eletroquímico de Filmes Finos de Híbridos de Polímeros Conjugados e Nanotubos de Carbono para Aplicação em Dispositivos de Armazenamento de Energia"

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado - Orientadora

UFMG

Prof. Tulio Matencio - Coorientador

UFMG

Prof. Sérgio Humberto Domingues
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. João Paulo de Mesquita

UFVJM

Profa. Vanessa de Freitas Cunha Lins

UFMG

Prof. Marcelo Machado Viana

UFMG

Belo Horizonte, 19 de junho de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 22/06/2020, às 13:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Humberto Domingues, Usuário Externo**, em 22/06/2020, às 15:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 22/06/2020, às 16:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 22/06/2020, às 18:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Assessor(a)**, em 23/06/2020, às 14:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Joao Paulo de Mesquita, Usuário Externo**, em 23/06/2020, às 20:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0151358** e o código CRC **1A922D1D**.

À Deus pela vida e por iluminar e proteger meu caminho.

Aos meus pais e irmãos pelo amor, exemplo, apoio e incentivo.

Ao Eduardo por encher meu coração de amor e alegria.

Ao Talles pelo amor, compreensão, apoio e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida, pelas bênçãos, proteção e pelas pessoas que Ele colocou em meu caminho e me ajudaram a chegar nesta conquista.

Aos meus pais, o meu amor e gratidão, por sempre acreditar e me apoiar em tudo na minha vida.

Aos meus irmãos, Huascar e Taciano, pela amizade, incentivo e carinho.

Ao Talles, meu companheiro de vida, pelo apoio e amor a mim dedicados.

Ao Eduardo, meu afilhado e sobrinho, por encher meu coração de alegria, amor e esperança.

À minha família, cunhadas, madrinhas, padrinho, Dona Miriam, Sr. João e amigos de Capitólio pelo carinho e torcida.

Às minhas amigas irmãs: Fê, Fernandinha, Gabi, Kaw, Lud, Marina e Tha, me sinto privilegiada por ter pessoas tão especiais em minha vida.

Às amigas do CEFET-MG, Isabela, Amanda, Rosana, Grazi, Cris e Desi, pela boa convivência e por torcerem por mim.

À professora Hállen por contribuir para meu amadurecimento pessoal e científico. Agradeço pela acolhida, confiança e aprendizado.

Ao professor Tulio Matencio pelos ensinamentos, disponibilidade e por toda contribuição durante o trabalho.

Ao professor Rodrigo Lassarote Lavall pela colaboração, dedicação e prestatividade.

À professora Glaura Goulart pela boa convivência e pela acolhida ao grupo de materiais poliméricos multicomponentes.

Aos colegas do 133 e 217, Giulia, Pedro, Alan, Marcus, Victor, Débora, Grasielli, Tcharles, Caleu, Matheus, Paulo, João, Medeiros, Vinícius, Neuma e Ana Luiza, meu agradecimento pela amizade, pelos momentos de alegria e por serem tão solícitos mostrando o verdadeiro sentido de um grupo.

Aos amigos que fiz na UFMG e levarei para a vida inteira, Garbas, Luiza e Mayara, gratidão eterna por dividirem tantos momentos comigo, por tornarem meus dias mais alegres e serem verdadeiros companheiros.

À todos do DQ/UFMG.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de híbridos de nanotubos de carbono (NTC) ligados covalentemente a copolímeros conjugados formados por 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) e derivados de pirrol (pirrol - Py, metilpirrol - MPy e 3-(pirrol-1-metil)piridina - PyMP). Os NTCs foram funcionalizados em três etapas, que consistiu na oxidação inicial com ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrado (3:1 v/v), seguido por um processo de amidação (1,3-diaminopropano - DAP ou tetraetilenopentamina - TEPA) e adição da unidade monomérica via ácido tiofeno carboxílico (ATC). Posteriormente, a copolimerização foi usada para a formação de seis novos híbridos: NTC-TEPA-ATC-P(EDOT-co-Py) (H1), NTC-TEPA-ATC-P(EDOT-co-MPy) (H2), NTC-TEPA-ATC-P(EDOT-co-PyMP) (H3), NTC-DAP-ATC-P(EDOT-co-Py)(H4), NTC-DAP-ATC-P(EDOT-co -MPy) (H5) e NTC-DAP-ATC-P (EDOT-co-PyMP) (H6). Todos os híbridos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (Infravermelho - IV, Raman e Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X - XPS), térmicas (Termogravimetria - TG) e morfológicas (Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET). As técnicas utilizadas confirmaram a cobertura do material polimérico ao longo da NTC e sua composição polimérica de aproximadamente 45% em massa no híbrido, correspondendo à formação molar de 1:1 NTC:copolímeros conjugados. Os estudos de comportamento eletroquímico e elétrico de todos os híbridos foram realizados, indicando sua potencial aplicação como material de eletrodo em supercapacitores (SCs), com seus resultados de condutividade elétrica até sessenta vezes maiores que o copolímero correspondente. A confecção dos dispositivos (SCs) completos permitiu analisar a versatilidade dos materiais em diferentes meios eletrolíticos (acetonitrila e água), a partir de um estudo com o híbrido H3. As capacitâncias das células simétricas obtidas para os SCs baseados em H3 foram 56% e 115% superior ao das células preparadas com o NTC não modificado em meio orgânico e aquoso, respectivamente. As células completas também exibiram excelente ciclabilidade com 81,3% (aquoso) e 77,5% (orgânico) de retenção de capacitância após 5000 ciclos. Outro estudo realizado partiu da comparação dos híbridos (H5 e H6) com seus materiais precursores utilizando solução aquosa de LiClO_4 como eletrólito. Os híbridos H5 ($109,4 \text{ F g}^{-1}$) e H6 ($139,6 \text{ F g}^{-1}$) sintetizados apresentaram uma melhora nos valores de capacitância em comparação com o sistema de NTC puro ($60,9 \text{ F g}^{-1}$) e com os copolímeros de origem ($69,2 \text{ F g}^{-1}$ para P(EDOT-co-MPy) e $64,9 \text{ F g}^{-1}$ para o P(EDOT-co-PyMP)). A boa retenção de capacitância em função da corrente aplicada nas células também

foi melhorada como resultado de um aprimoramento na transferência de carga nos híbridos. Os dispositivos apresentaram alto desempenho com excelente estabilidade de ciclagem, em comparação com a baixa ciclabilidade dos copolímeros conjugados, mesmo após 20000 ciclos. As propriedades dos dispositivos indicam a viabilidade da abordagem sintética usada, mostrando que os híbridos preparados são materiais promissores para uso em supercapacitores altamente cicláveis.

Palavras-chave: híbridos, eletroquímica, polímeros conjugados, supercapacitor, pseudocapacitância.

Title: Electrochemical Study of Hybrids Thin Films of Conjugated Polymers and Carbon Nanotubes for Application in Energy Storage Devices

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of carbon nanotube (CNT) hybrids covalently bounded to conjugated copolymers formed by 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and pyrrole derivatives (pyrrole - Py, methylpyrrole - MPy and 3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridine - PyMP). The CNTs were functionalized in three stages, which consisted of their initial oxidation with sulfuric acid and concentrated nitric acid (3:1 v/v), followed by an amidation process (1,3-diaminopropane - DAP or tetraethylenepentamine - TEPA) and addition of the monomeric unit via thiophene carboxylic acid (TCA). Subsequently, copolymerization was used to form six new hybrids: CNT-TEPA-TCA-P(EDOT-co-Py) (H1), CNT-TEPA-TCA-P(EDOT-co-MPy) (H2), CNT-TEPA-TCA-P(EDOT-co-PyMP) (H3), CNT-DAP-TCA-P(EDOT-co-Py) (H4), CNT-DAP-TCA-P(EDOT-co-MPy) (H5) and CNT-DAP-TCA-P(EDOT-co-PyMP) (H6). All hybrids were characterized by spectroscopic techniques (Infrared - IR, Raman, and X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS), thermal (Thermogravimetry - TG) and morphological (Transmission Electron Microscopy - MET). The techniques used confirmed the coverage of the polymeric material throughout the CNT and their polymeric composition of approximately 45% by mass in the hybrid, corresponding to the molar formation of 1:1 CNT:conjugated copolymers. The studies of the electrochemical and electrical behavior of all hybrids were carried out, indicating their potential application as electrode material in supercapacitors (SCs), with their electrical conductivity results up to sixty times greater than the corresponding copolymer. The assemble of the complete devices (SCs) allowed us to analyze the versatility of the materials in different electrolytic media (acetonitrile and water), from a study with the H3 hybrid. The capacitances of the symmetrical cells obtained for SCs based on H3 were 56% and 115% higher than that of cells prepared with the unmodified NTC in organic and aqueous media, respectively. Complete cells also exhibited excellent cyclability with 81.3% (aqueous) and 77.5% (organic) capacitance retention after 5000 cycles. Another study carried out started with the comparison of hybrids (H5 and H6) with their precursor materials using aqueous LiClO₄ solution as the electrolyte. The hybrids H5 (109.4 F g⁻¹) and H6 (139.6 F g⁻¹) synthesized showed an improvement in capacitance values compared to the pure CNT system (60.9 F g⁻¹) and with

the parent copolymers (69.2 F g^{-1} for P(EDOT-co-MPy) and 64.9 F g^{-1} for P(EDOT-co-PyMP)). The good retention of capacitance as a function of the current applied to the cells was also improved as a result of an improvement in charge transfer in the hybrids. The devices showed high performance with excellent cycling stability, compared to the low cycling of conjugated copolymers, even after 20000 cycles. The properties of the complete devices indicate the feasibility of the synthetic approach used, showing that the prepared hybrids are promising materials for use in highly cyclable supercapacitors.

Keywords: hybrids, electrochemistry, conjugated polymers, supercapacitor, pseudocapacitance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Ragone de densidade de energia versus densidade de potência para vários dispositivos de armazenamento de energia. Adaptado: Aslani (2012) [4].	24
Figura 2: Representação dos níveis de energia em material semiconductor (E_g é a energia do <i>gap</i>).	28
Figura 3: Representação dos níveis de energia em materiais; (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes (E_g é a energia do <i>gap</i> e E_F é a energia de Fermi que corresponde a uma média das energias dos níveis quânticos com probabilidade de ocupação devido à agitação térmica).	29
Figura 4: Estruturas de polímeros conjugados (polipirrol - PPy, politiofeno - PT e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) - PEDOT) e copolímeros conjugados formados por 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) e derivados de pirrol (pirrol - Py, metilpirrol - MPy e 3-(pirrol-1-metil)piridina - PyMP).	30
Figura 5: Grafeno, unidade básica para materiais de carbono: (a) fulereno, (b) nanotubos de carbono e (c) grafite. Adaptado: Geim e Novoselov (2007) [58].	32
Figura 6: Figura esquemática do (a) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT) e (b) nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT). Adaptado: Zarbin (2007) [60].	32
Figura 7: Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno (a) armchair, (b) zig-zag e (c) quiral. Adaptado: Martínez <i>et al.</i> (2013) [53].	33
Figura 8: Métodos de funcionalização dos nanotubos de carbono. Adaptado: Martínez <i>et al.</i> (2013) [53].	35
Figura 9: Princípio de funcionamento de um (a) Capacitor de dupla camada elétrica e (b) Pseudocapacitor. Adaptado: Moussa <i>et al.</i> (2016) [118].	40
Figura 10: Reação da síntese do cloreto de 3-tiofeno carbonila (CTC).	47
Figura 11: Reação de acoplamento do monômero tiofeno ao NTC amino-funcionalizado.	47
Figura 12: (a) Esquema da montagem dos SCs simétricos e (b) imagem da célula Swagelok “tipo T”.	55
Figura 13: Espectros de IV obtidos para o NTC-ox, NTC-DAP e NTC-DAP- ATC.	57
Figura 14: Espectros IV obtidos para o NTC-ox, NTC-TEPA e NTC-TEPA- ATC.	59
Figura 15: Espectros IV obtidos para o P(EDOT-co-Py), H1 e H4.	60
Figura 16: Espectros IV obtidos para o P(EDOT-co-MPy), H2 e H5.	61
Figura 17: Espectros IV obtidos para o P(EDOT-co-PyMP), H3 e H6.	63

Figura 18: Espectros de XPS estendidos para o (a) NTC, NTC-ox, NTC-TEPA, NTC-TEPA-ATC, P(EDOT-co-Py), P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H1, H2 e H3 e (b) NTC, NTC-ox, NTC-DAP, NTC-DAP-ATC, P(EDOT-co-Py), P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H4, H5 e H6.	65
Figura 19: Espectros Raman das amostras (a) NTC, NTC-ox, NTC-DAP e NTC-DAP-ATC ($\lambda_0= 633$ nm) e (b) NTC, NTC-ox, NTC-TEPA e NTC-TEPA-ATC ($\lambda_0= 633$ nm).	69
Figura 20: Espectros Raman das amostras do NTC, do P(EDOT-co-Py) e dos H1 e H4 ($\lambda_0 = 532$ nm).....	71
Figura 21: Espectros Raman das amostras do NTC, do P(EDOT-co-MPy) e dos H2 e H5 ($\lambda_0 = 532$ nm).....	72
Figura 22: Espectros Raman das amostras do NTC, do P(EDOT-co-PyMP) e dos H3 e H6 ($\lambda_0 = 532$ nm).	74
Figura 23: Curvas de TG dos NTCs funcionalizados com DAP: NTC, NTC-ox, NTC-DAP, NTC-DAP-ATC.	76
Figura 24: Curvas de TG dos NTCs funcionalizados com TEPA: NTC, NTC-ox, NTC-TEPA, NTC-TEPA-ATC.	76
Figura 25: Curvas de TG do NTC, P(EDOT-co-Py), H1 funcionalizado com TEPA e H4 funcionalizado com DAP.....	78
Figura 26: Curvas de TG do NTC, P(EDOT-co-MPy), H2 funcionalizado com TEPA e H5 funcionalizado com DAP.....	79
Figura 27: Curvas de TG do NTC, P(EDOT-co-PyMP), H3 funcionalizado com TEPA e H6 funcionalizado com DAP.....	80
Figura 28: Micrografias MET para as amostras de (a) NTC puro e (b) NTC-ox.....	82
Figura 29: Micrografias MET dos híbridos (a) H1, (b) H2 e (c) H3.	83
Figura 30: Micrografias MET dos híbridos (d) H4, (e) H5 e (f) H6.	84
Figura 31: Voltamogramas cíclicos do (a) CP1, (b) CP2 e (c) CP3. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN. Temperatura ambiente.	85
Figura 32: Voltamogramas cíclicos do (a) H1, (b) H2, (c) H3, (d) H4, (e) H5 e (f) H6. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN. Temperatura ambiente.....	86
Figura 33: Evolução da carga em função do número de ciclos para (a) H1, (b) H2, (c) H3, (d) H4, (e) H5 e (f) H6. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag ⁺ . Eletrólito: LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ / ACN.	89
Figura 34: Voltamogramas cíclicos de NTC e H3 em (a) meio aquoso e (b) orgânico (ACN) em uma taxa de varredura de 20 mV s ⁻¹	92

Figura 35: Curvas galvanostáticas de carga/descarga (três eletrodos) a uma densidade de corrente constante de $0,25 \text{ A g}^{-1}$ para NTC e H3 em (a) meio aquoso e (b) orgânico (ACN).	94
Figura 36: Perfil CV em diferentes potenciais células em montagens de células simétricas contendo (a) NTC e (b) H3 em meio aquoso e (c) NTC e (d) H3 em meio orgânico (ACN). Perfil de CD em diferentes potenciais de células em montagens de células simétricas contendo eletrodos de H3 em (e) meio aquoso e (f) meio orgânico (ACN).	95
Figura 37: Curvas VC a 20 mV s^{-1} para os SCs baseados em NTC e H3 em (a) solução aquosa e (b) orgânica (ACN). Curvas galvanostáticas de CD para ambas as células em eletrólito (c) aquoso e (d) orgânica (ACN). Curvas galvanostáticas de CD para células simétricas com registro simultâneo do potencial de célula e os potenciais de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtidos em $0,25 \text{ A g}^{-1}$ para: (e) NTC em meio aquoso, (f) H3 em meio aquoso, (g) NTC em meio orgânico (ACN) e (h) H3 em ACN. Nas curvas o potencial de célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para eletrodos positivo e negativo (eixo Y direito).	98
Figura 38: Curvas de CV para os eletrodos positivos e negativos registrados separadamente para o NTC em (a) água e (b) meio orgânico e, para os SCs baseados em H3 em meio (c) aquoso e (d) orgânico (ACN).	100
Figura 39: Curvas de galvanostáticas CD com densidade de corrente diferente para os SCs com base em (a) NTC (aquoso), (b) H3 (aquoso), (c) NTC (orgânico), (d) H3 (orgânico), (e) taxa de capacidade e (f) diagrama de Ragone para todas as células completas montadas.	101
Figura 40: Gráficos de Nyquist para os SCs simétricos montados contendo eletrodos da NTC e H3 em meio (a) aquoso e (b) orgânico.	103
Figura 41: Retenção de capacitância ao longo de 5000 ciclos para SCs com base em eletrodos de NTC e H3 usando eletrólito em meio aquoso e orgânico (ACN).	105
Figura 42: VC a uma taxa de varredura de 20 mV s^{-1} de (a) NTC e P(EDOT-coMPy), (b) NTC e P(EDOT-coPyMP), (c) H5, (d) H6, (e) curvas galvanostáticas de todas as amostras e (f) capacitância específica vs. densidade de corrente calculada para todas as amostras a 2 A g^{-1} .	106
Figura 43: (a) Curvas de galvanostáticas CD (célula completa) dos SCs simétricos preparados com NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-MPMP), H5 e H6 a $0,25 \text{ A g}^{-1}$. Perfis galvanizados de CD para das células simétricas com registro simultâneo do potencial célula e potencial (versus Ag/Ag^+) de cada eletrodo obtido em $0,25 \text{ A g}^{-1}$ para: (b) NTC, (c) P(EDOT-co-MPy), (d) P(EDOT-co-PyMP), (e) H5 e (f) H6. Potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivo e negativo (eixo Y direito).	110

Figura 44: Capacitância célula e eficiência coulômbica para as células simétricas NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6.....	111
Figura 45: Curvas de VC para (a) as células e para os eletrodos positivo e negativo registrados separadamente: (b) NTC, (c) P(EDOT-co-MPy), (d) P(EDOT-co-PyMP), (e) H5 e (f) H6..	113
Figura 46: (a) Espectros de impedância eletroquímica (gráfico de Nyquist) de NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 e circuito equivalente usado para ajustar os dados, (b) espectros EIE de alta e média frequência para todos os materiais.	114
Figura 47: Estabilidade da ciclagem das células simétricas por 20000 ciclos a 2,0 A g ⁻¹ de NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-MPMP), H5 e H6.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos híbridos sintetizados, composição e estrutura.	49
Tabela 2: Principais atribuições dos espectros de IV para os NTC-ox, NTC-DAP e NTC-DAP-ATC.	58
Tabela 3: Principais atribuições dos espectros de IV para os NTC-ox, NTC-TEPA e NTC-TEPA-ATC.	59
Tabela 4: Principais atribuições dos espectros de IV para os P(EDOT-co-Py), H1 e H4.	61
Tabela 5: Principais atribuições dos espectros de IV para os P(EDOT-co-MPy), H2 e H5. ...	62
Tabela 6: Principais atribuições dos espectros de IV para os P(EDOT-co-PyMP), H3 e H6. .	64
Tabela 7: Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de NTC-ox, NTC-TEPA, NTC-DAP, NTC-TEPA-ATC, NTC-DAP-ATC, P(EDOT-co-Py), P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H1, H2, H3, H4, H5 e H6.	66
Tabela 8: Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da deconvolução dos espectros de XPS na região do C1s das amostras NTC-TEPA-ATC, H1, H2 e H3 e NTC-DAP-ATC, H4, H5 e H6.	67
Tabela 9: Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da deconvolução dos espectros de XPS na região do O1s das amostras NTC-TEPA-ATC, H1, H2 e H3 e NTC-DAP-ATC, H4, H5 e H6.	68
Tabela 10: Dados obtidos dos espectros Raman para funcionalizações utilizando DAP e TEPA.	69
Tabela 11: Atribuições das bandas de Raman para os híbridos H1 e H4 derivados do P(EDOT-co-Py).	72
Tabela 12: Atribuições das bandas de Raman para os híbridos H2 e H5 derivados do P(EDOT-co-MPy).	73
Tabela 13: Atribuições das bandas de Raman para os híbridos H3 e H6 derivados do P(EDOT-co-PyMP).	74
Tabela 14: Porcentagem do grau de funcionalização dos NTC com DAP, TEPA e com adição ATC.	77
Tabela 15: Resumo dos dados voltamétricos dos híbridos e copolímeros obtidos a 50 mV s ⁻¹	88
Tabela 16: Valores de carga anódica (Q _a), carga catódica (Q _c) e rendimento coulômbico (η _c) para os híbridos a 50 mV s ⁻¹	88

Tabela 17: Resistência, resistividade e condutividade dos híbridos e copolímeros pelo método de quatro pontas.....	91
Tabela 18: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para os SCs simétricos, com base em eletrodos de H3, a $0,25 \text{ A g}^{-1}$ em diferentes janelas de potencial. ...	96
Tabela 19: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para os SC simétricos em três densidades de corrente diferentes.....	102
Tabela 20: Comparações de desempenho de híbridos sintetizados na literatura usando materiais de compósitos poliméricos conjugados.	108
Tabela 21: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para as células simétricas NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6.....	111

ABREVIACOES

ACN	acetonitrila
ATC	cido tiofenocarboxlico
BC	banda de condução
BV	banda de valência
C_{cel}	capacitância da célula
C_+	capacitância do eletrodo positivo
C_-	capacitância do eletrodo negativo
CB	carbon black
CIGS	disseleneto de cobre-ndio-gálio
CdTe	telureto de cádmio
$CHCl_3$	clorofórmio
CTC	cloreto de 3-tiofeno carbonila
CVD	deposição química em fase vapor
DAP	1,3-diaminopropano
DCB	1,2-diclorobenzeno
DMSO	dimetilsulfóxido
DSSC	células solares sensibilizadas por corantes
DWCNT	double-walled carbon nanotubes
E^0	potencial padrão
E_c	contra eletrodo
E_g	energia do <i>gap</i>
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial de pico catódico
Et	eletrodo de trabalho
Er	eletrodo de referência
EDLC	electric double-layer capacitors
EDOT	3,4-etilenodxitiofeno
EE	eficncia energética
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
ESR	equivalent serie resistance
$FeCl_3$	cloreto férrico

HOMO	highest occupied molecular orbital
I	corrente
I_{pa}	corrente de pico anódico
I_{pc}	corrente de pico catódico
IV	espectroscopia na região do infravermelho
$LiClO_4$	perclorato de lítio
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m_+	massa ativa do material no eletrodo positivo
m_-	massa ativa do material no eletrodo negativo
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MePh	tolueno
MPy	n-metilpirrol
MWCNTs	multi-walled carbon nanotubes
NMP	n-metilpirrolidona
NTC	nanotubos de carbono
NTC-ox	nanotubo de carbono oxidado
OPV	células fotovoltaicas orgânicas
Q_a	carga anódica
Q_c	carga catódica
PANI	polianilina
PC	polímeros conjugados
PCE _x	polímeros condutores extrínsecos
PCIn	polímeros condutores intrínsecos
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxítiofeno)
P(EDOT-co-Py) ou CP1	poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-pirrol)
P(EDOT-co-MPy) ou CP2	poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-metilpirrol)
P(EDOT-co-PyMP) ou CP3	poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-(pirrol-1-metil)piridina)
PNMPy	polimetilpirrol
PPy	polipirrol
PPF	poli(para-fenileno)
PT	politiofenos
Pt	platina
Py	pirrol

PTFE	politetrafluoretileno
PVDF	polifluoreto de vinilideno ou poli(1,1-difluoreteno)
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
R_b	resistência iônica do eletrólito
S	distância entre as pontas no equipamento 4 pontas
SCs	supercapacitores
SWCNTs	single-wall carbon nanotubes
T	tempo
TEPA	tetraetilenopentamina
TG	termogravimetria
THF	tetraidrofurano
V	potencial da célula
V_{carga}	potencial máximo da célula durante o carregamento
$V_{descarga}$	potencial máximo da célula evitando a queda ôhmica
V_{oc}	tensão de circuito aberto
VC	voltametria cíclica
$\Delta E_{p/2}$	largura a meia altura de pico
Δt	tempo de descarga
E	eficiência coulômbica
σ	condutividades
ω	espessura
3PyMP	3-(pirrol-1-metil)piridina

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	23
OBJETIVOS.....	25
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
1.1. Polímeros conjugados.....	27
1.2. Nanotubos de Carbono	31
1.3. Híbridos de nanotubos de carbono e polímeros	36
1.4. Capacitores eletroquímicos.....	38
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	45
2.1. Equipamentos	45
2.2. Preparação dos híbridos.....	45
2.2.1. Modificação química da superfície dos NTC por tratamentos ácido	45
2.2.2. Amidação dos NTC-ox.....	46
2.2.3. Acoplamento do monômero	46
2.2.4. Síntese dos híbridos NTC@copolímeros	48
2.3. Caracterização físico-química dos materiais	51
2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	51
2.3.2. Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS).....	51
2.3.3. Espectroscopia Raman.....	51
2.3.4. Análise termogravimétrica	52
2.3.5. Caracterização morfológica.....	52
2.4. Caracterização eletroquímica	52
2.5. Caracterização elétrica.....	53
2.6. Estudo em supercapacitores (SCs)	53
2.6.1. Preparo do eletrodo.....	53
2.6.2. Caracterização eletroquímica para SCs	54

2.6.3. Montagem do SC e caracterização eletroquímica	54
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1. Caracterizações Físico Químicas.....	57
3.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	57
3.1.2. Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS).....	64
3.1.3. Espectroscopia Raman.....	68
3.1.4. Análise termogravimétrica.....	75
3.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	81
3.2. Caracterizações eletroquímicas	84
3.3. Caracterização elétrica.....	90
3.4. Estudo em supercapacitores (SCs)	92
3.4.1. Aplicação do H3 em SCs	92
3.4.1.1. Caracterização eletroquímica do híbrido (H3).....	92
3.4.1.2. Caracterização dos SCs	94
3.4.2. Aplicação do H5 e H6 em SCs	105
3.4.2.1. Caracterização eletroquímica dos eletrodos (H5 e H6).....	105
3.4.2.2. Caracterização eletroquímica do SCs.....	109
4. CONCLUSÕES.....	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÊNDICE 1: Tabelas com % atômica das ligações com carbono e oxigênio em cada amostra	136
APÊNDICE 2: Espectros de XPS na região do C1s, O1s, N1s e S2p.....	138
APÊNDICE 3: Voltametria cíclica a baixa velocidade de NTC	142
APÊNDICE 4: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para a NTC NTC e H3 H3	143
APÊNDICE 5: Curvas galvanostáticas de CD para as células simétricas com eletrodos de NTC e H3	145
APÊNDICE 6: Curvas galvanostáticas de CD para medições de três eletrodos.....	147

APÊNDICE 7: Curvas galvanostáticas de CD para as células simétricas com eletrodos de NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6.....	148
APÊNDICE 8: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para todos os materiais em células simétricas.....	151
APÊNDICE 9: Curvas de CD para NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 durante a ciclagem.....	153

INTRODUÇÃO

A demanda mundial de energia tem aumentado a cada ano devido principalmente ao crescimento econômico de países em desenvolvimento, pelo aumento populacional e pela facilidade de acesso a equipamentos elétricos e eletrônicos.

No século passado, as principais tecnologias para geração de energia elétrica no mundo eram exclusivamente à base de carvão, gás e óleo. Estas fontes são grandes poluidoras e causam danos ambientais pela emissão de dióxido de carbono (CO₂), sendo consideradas de origem não renováveis. Nesse contexto, encontra-se a necessidade de buscar alternativas das fontes energéticas atuais por fontes de energia renováveis, como energia solar (células solares), eólica, hidráulica, biocombustível, entre outras. No entanto, por mais importante que seja a produção de energia a forma de armazenamento, sua eficiência e minimização de impacto ambiental são preocupações e desafios para a pesquisa em novos materiais [1]. Assim, descobrir novas formas de melhorar o armazenamento de energia, de forma que o excedente, se houver, possa ser usado posteriormente quando ocorrer desequilíbrios entre a oferta e a demanda de eletricidade torna-se tão importante. Por conta disso, o armazenamento de energia passa a ser crucial para a segurança energética do sistema, além da própria expansão das fontes renováveis.

O armazenamento da energia elétrica pode ser feito em capacitores, baterias, em campos magnéticos, entre outras. A escolha do dispositivo e método de armazenamento de energia ocorre pela aplicação final a que se destina [2]. Em sistemas isolados, a associação de geração solar ou eólica a tecnologias de armazenamento de energia pode reduzir consideravelmente os altos custos dos geradores a diesel, além de reduzir os impactos ambientais. Assim, os investimentos em pesquisa e desenvolvimento de fontes de armazenamento de energia, bem como testes de aplicação em diversos arranjos técnicos e econômicos, ganham grande incentivo no Brasil e no mundo [3].

As de converter e armazenar energia. Cada sistema se diferencia um do outro pelo tipo de material e pelo mecanismo de armazenamento de energia (densidade de energia e densidade de potência), baterias, células a combustível e os supercapacitores (SCs) são sistemas eletroquímicos capazes Figura 1.

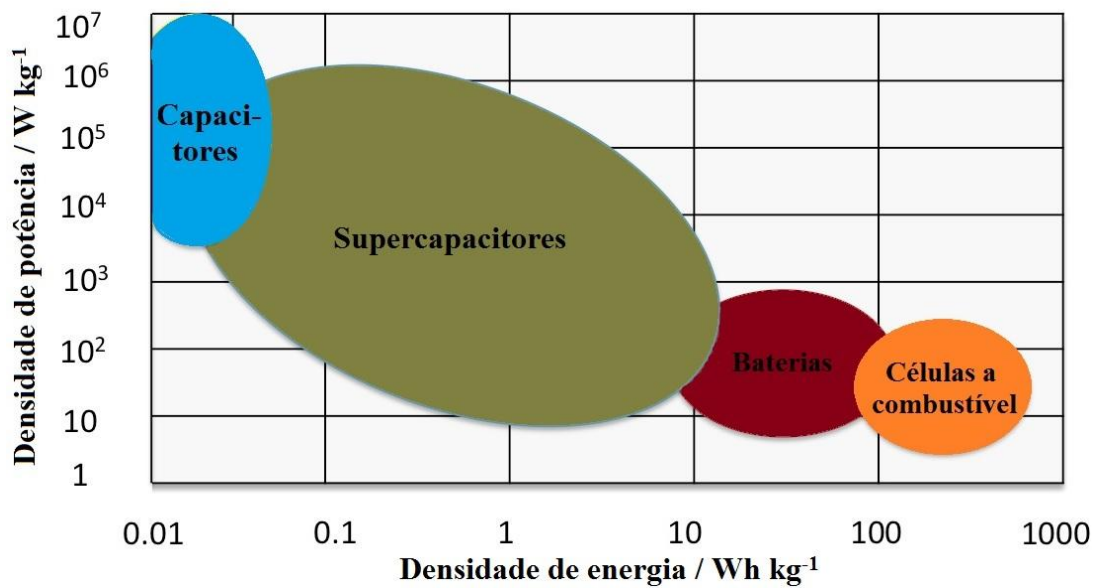


Figura 1: Diagrama de Ragone de densidade de energia versus densidade de potência para vários dispositivos de armazenamento de energia. Adaptado: Aslani (2012) [4].

Devido as pesquisa e ao grande desenvolvimento em tecnologia de SCs, como aprimoramento dos valores de densidade de energia, esses acabaram estando mais perto como alternativa para armazenamento energético que as baterias convencionais [1].

Inovações científicas e avanços tecnológicos requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas em materiais convencionais. Materiais híbridos geralmente são formados pela combinação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Esses materiais são de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas. Exemplos de híbrido são materiais de nanotubos de carbono (NTC) com polímeros conjugados (PC), muito estudados por melhorar suas propriedades quando comparados aos materiais individuais.

Para um material ser utilizado como eletrodo em um dispositivo SC ele deve possuir estabilidade, ciclabilidade e alta capacidade de armazenamento de energia.

Os SCs podem ser formados por componentes como PC, altamente condutores e flexíveis, conectados a materiais de carbono (como NTC e grafenos) usado como eletrodos e por coletores de corrente. Os eletrodos positivos e negativos ficam imersos em eletrólitos e separados por camada transportadora de íons. Esses SCs que usam materiais híbridos armazenam energia usando processos eletrostáticos não-faradaico (capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica - EDLCs) e faradaico (reações químicas redox). Os EDLCs funcionam com base nas cargas acumuladas na interface entre o eletrólito e o eletrodo, devido à contribuição principalmente de materiais à base de carbono e com alta área específica. Já no

mecanismo faradaico, o armazenamento de cargas ocorre devido a reações redox reversíveis e intercalação próximo a superfície do material ativo do eletrodo, sendo o eletrodo formado a partir de PC ou óxidos metálicos [5].

Os NTC possuem alta razão de aspecto o que origina inúmeros pontos de interação de Van der Waals fazendo com que eles se aglomerem, prejudicando suas aplicações. Para facilitar e uniformizar a dispersão dos NTC, a funcionalização é vista como uma maneira de incorporar grupos funcionais ou moléculas nas paredes dos NTC, possibilitando assim explorar ainda mais o seu potencial nanotecnológico. A funcionalização pode ser não covalente (funcionalização física) ou covalente (funcionalização química). A modificação das paredes dos NTC altera suas propriedades superficiais. A inserção de uma matriz polimérica nos NTC proporciona a formação de nanoredes interconectadas, resultando em redução da resistência na transferência de carga, maior transporte de elétrons e menor recombinação por meio da interação com os PCs [6]. A diversidade das aplicações dos NTC, assim como a necessidade de controlar as morfologias apropriadas para sua utilização, faz da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho tão multidisciplinar.

Este trabalho consistiu na síntese, caracterização físico-química, eletroquímica e elétrica de novos materiais híbridos de NTC com PC e suas aplicações em dispositivos de armazenamento de energia (SCs). A intenção do uso de NTC e PC foi somar as propriedades elétricas, eletrônicas, térmicas, química e mecânica desses materiais, com o aumento da área superficial e a capacitância de dupla camada elétrica do NTC a capacitância de reações redox reversíveis e intercalação de superfície dos PC.

OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho são a preparação e o estudo eletroquímico e físico-químico de filmes finos de híbridos inéditos contendo polímeros conjugados (PC) e nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), com potencial de aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Os objetivos específicos são:

- Funcionalização dos MWCNT com derivados do tiofeno e do pirrol;

- Preparação por via química de híbridos PC@MWCNT funcionalizados na forma de filmes finos;
- Caracterização dos híbridos utilizando técnicas espectroscópicas, morfológicas, eletroquímicas e elétricas;
- Avaliação da possibilidade de aplicação dos materiais obtidos em dispositivos de armazenamento de energia;
- Construção de dispositivos supercapacitores (SCs).

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Polímeros conjugados

Durante muitos anos o termo polímeros era sinônimo de materiais isolantes e foram nos anos 70, que surgiram os primeiros trabalhos investigando polímeros que conciliasse com suas características mecânicas as características elétricas e ópticas, surgindo uma nova classe denominada de polímeros conjugados (PC).

O precursor dessa nova classe foi o poliacetileno $(C_2H_2)_n$ obtido em 1958 por pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Tóquio. Porém, as propriedades elétricas só foram exploradas em 1977, com a colaboração entre Instituto de Tecnologia de Tóquio e um grupo de pesquisadores da Universidade da Pensilvânia [7,8]. Os pesquisadores Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger, responsáveis pela descoberta do primeiro polímero conjugado intrinsecamente semicondutor, receberam o Prêmio Nobel de Química no ano 2000.

Os PC, também conhecidos como polímeros condutores intrínsecos (PCIn), apresentam em sua cadeia ligações duplas conjugadas alternadas, conduzindo eletricidade sem a adição de cargas condutoras [9,10]. No entanto, para tornar o material polimérico realmente condutor elétrico é preciso que sua estrutura seja perturbada removendo elétrons (oxidação) ou inserindo-os na estrutura (redução). Os processos são denominados dopagem do tipo-p e dopagem do tipo-n, respectivamente. Eles podem afetar a superfície e as propriedades estruturais (cor, porosidade, volume) [11]. A extensão do sistema conjugado π é muito importante para se determinar a condução do polímero, pois, quanto mais estendida à conjugação, maior será a sua condutividade.

Os polímeros condutores extrínsecos (PCEx) são compósitos em que cargas condutoras são adicionadas, surgindo então os defeitos carregados e localizados que aumentam a condutividade do polímero. As cargas condutoras são dispersas de maneira que uma ou mais redes condutoras contínuas são formadas em toda a matriz polimérica [12].

Os PC possuem além dos orbitais σ (ligante) e σ^* (antiligante), os orbitais π (ligante) e π^* (antiligante). Os orbitais π (ligante) são análogos a banda de valência (BV) encontrada nos semicondutores inorgânicos e os π^* (antiligante) são análogos a banda de condução (BC). O limite destas bandas é chamado HOMO (highest occupied molecular orbital - orbital

molecular de mais alta energia ocupado), para BV, e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital - orbital molecular de mais baixa energia não ocupado), para BC (Figura 2).

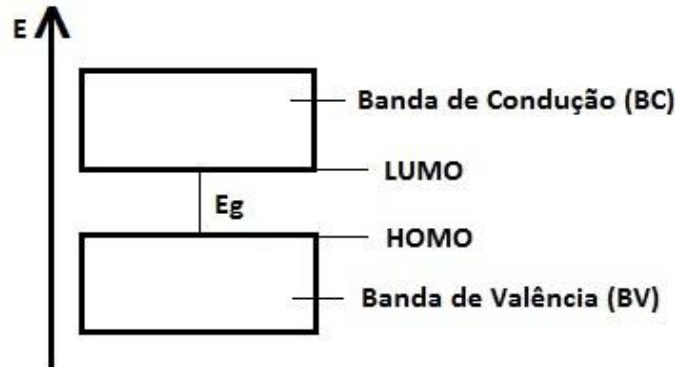


Figura 2: Representação dos níveis de energia em material semiconductor (E_g é a energia do *gap*).

Para que o elétron seja promovido do HOMO para o LUMO é necessária uma energia igual ou maior do que a energia do *gap* (E_g). Geralmente, quando o elétron retorna do LUMO para o HOMO nos PC ocorre a emissão de fótons de energia com comprimento de onda da luz visível, sendo esse fenômeno de grande interesse para aplicações em dispositivos optoeletrônicos [13]

O comportamento eletrônico dos materiais está esquematizado na Figura 3, sendo classificado em [14]:

(a) Condutor: quando ocorre uma sobreposição das BV com a BC, possibilitando a movimentação dos elétrons, livremente, entre os estados energéticos dentro da banda com potenciais elétricos muito baixos.

(b) Semicondutores: quando a separação permite que os elétrons sejam excitados da BV para a BC.

(c) Isolantes: quando a separação (E_g) entre as bandas é muito grande fazendo com que os elétrons fiquem confinados na BV.

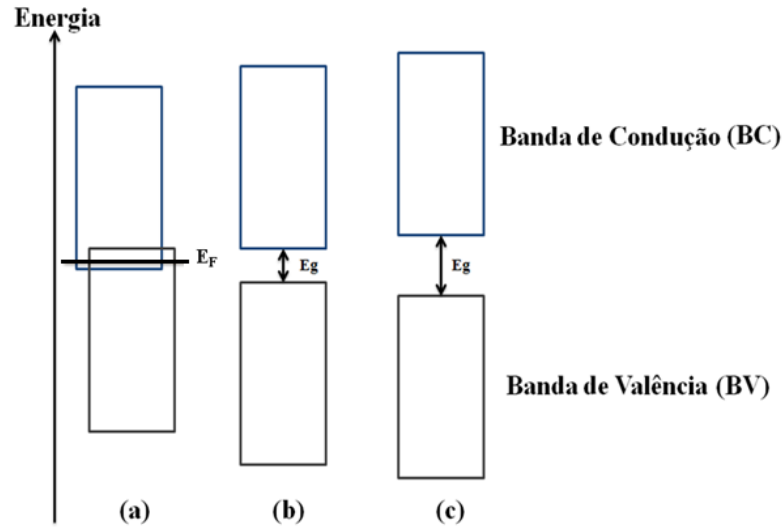


Figura 3: Representação dos níveis de energia em materiais; (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes (E_g é a energia do gap e E_F é a energia de Fermi que corresponde a uma média das energias dos níveis quânticos com probabilidade de ocupação devido à agitação térmica).

Dentre os PC destacam-se o politiofeno, o polipirrol e a polianilina. Esses materiais possuem estabilidade química e eletroquímica, formam filmes finos de grande área, são capazes de armazenar carga em todo o seu volume, possuem uma ampla janela de potencial e alta condutividade [15–17].

Os politiofenos (PT) se destacam devido à alta condutividade elétrica no estado neutro ou dopado, facilidade de síntese, estabilidade ambiental, fácil processabilidade, versatilidade estrutural e boa mobilidade de cargas. A possibilidade de oxidar reversivelmente o PT faz com que estes materiais tenham alta eletroatividade [15,18]. No entanto, o monômero é insolúvel em meio totalmente aquoso, o que dificulta sua eletropolimerização em tal meio.

Os polipirróis (PPy) também se destacam por causa do monômero apresentar baixo potencial de oxidação (0,8V), solubilidade em água e baixo custo. Os derivados do polipirrol, em geral, possuem estabilidade química e ambiental, alta condutividade elétrica e maior compatibilidade com sistemas aquosos, o que abre caminho para inúmeras utilizações [16,19]. O PPy apresenta-se neutro no estado reduzido e carregado positivamente no estado oxidado. Assim sendo, para manter a eletroneutralidade, alguns contra-íons entram ou saem do polímero durante o processo eletroquímico, o que leva a mudanças significativas em volume do polímero. Com isso a morfologia do filme polimérico depende da natureza do eletrólito de suporte [20–22].

O PT $(C_4H_2S)_n$ e o PPy $(C_4H_2N)_n$ são polímeros insolúveis e infusíveis devido as fortes interações inter e intramolecular, o que tornam sua processabilidade baixa e limitam suas aplicações [19,23]. No entanto, essa limitação pode ser contornada com a introdução de

cadeias que ocorrem preferencialmente nas posições 3 e 4 (ou β e β'), do anel aromático. O objetivo dessa substituição é ter maior controle das propriedades eletrônicas, eletroquímicas, melhor solubilidade e maior processabilidade dos filmes poliméricos.

As sínteses dos PC podem ocorrer via eletroquímica ou química. A síntese química é utilizada quando são necessárias grandes quantidades do material. Nessa etapa, a escolha do solvente é limitada por ser necessária a compatibilidade com o monômero e o agente oxidante. A polimerização química é vantajosa para processamentos em grande escala e para recobrimento de materiais não condutores [24–26].

A síntese eletroquímica apresenta vantagens devido à simplicidade da polimerização, maior velocidade de síntese, controle sobre a espessura do material, a não necessidade de purificação do polímero obtido e a geração de filmes de qualidade [20,27]. A desvantagem está na menor quantidade de material produzido.

A copolimerização de dois monômeros diferentes também pode ser uma alternativa para obtenção de materiais com propriedades aprimoradas, como propriedades física, elétrica e eletroquímica [28,29]. Um material promissor é um copolímero constituído por EDOT e monômeros de pirrol [30], que pode melhorar o sistema de armazenamento eletroquímico e a condutividade elétrica [31,32]. A Figura 4 ilustra algumas estruturas químicas de polímeros conjugados e copolímeros conjugados utilizados neste trabalho.

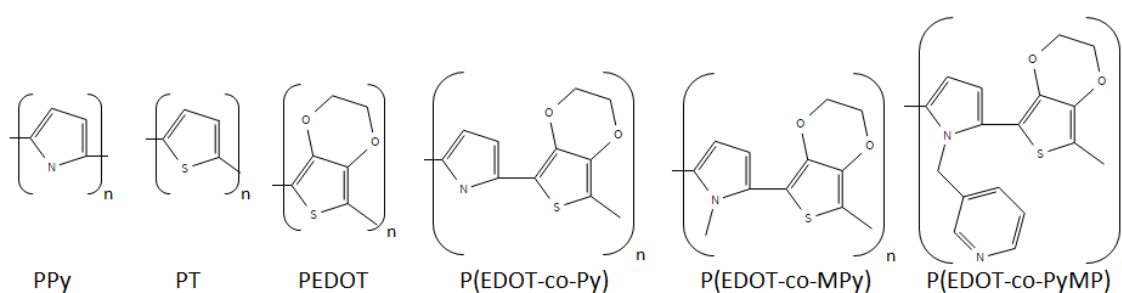


Figura 4: Estruturas de polímeros conjugados (polipirrol - PPy, politiofeno - PT e poli(3,4-etilenodioxítiofeno) - PEDOT) e copolímeros conjugados formados por 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT) e derivados de pirrol (pirrol - Py, metilpirrol - MPy e 3-(pirrol-1-metil)piridina - PyMP).

Os PC têm destaque para o desenvolvimento de uma série de dispositivos eletrônicos baseados na eletrônica orgânica, tais como displays [33,34], supercapacitores (SCs) [15,35–38], dispositivos eletrocromáticos [39,40], células fotovoltaicas [41–43], sensores [44,45] e biossensores [46–48], entre outros.

1.2. Nanotubos de Carbono

Os nanomateriais têm despertado muito interesse dos pesquisadores nas últimas décadas devido ao seu potencial em diversos aspectos científicos. A nanociência e a nanotecnologia se referem ao estudo e desenvolvimento de processos e produtos em escala nanométrica (10^{-9} m). O desejo de se alcançar o controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais alavancou essa área do conhecimento tão multidisciplinar. A possibilidade de aplicações permeia áreas como energia, meio ambiente, transporte, eletrônica, tecnologia da informação, cosméticos, saúde e medicina, entre outros.

Dentre os nanomateriais mais conhecidos e estudados estão os nanomateriais de carbono, como os fulerenos descobertos em 1985 [49], os nanotubos de carbono (NTC) em 1991 [50] e o grafeno isolado em 2004 [51].

O carbono que é um dos elementos químicos mais importantes e abundantes na natureza, de fundamental importância para a manutenção da vida, também é constituinte único desses nanomateriais. Quando os átomos de carbono ligam-se entre si originam compostos com distintas estruturas e propriedades devido à diferença da natureza da ligação e ao modo com que os átomos estão ligados. As ligações covalentes podem variar de acordo com os orbitais atômicos do carbono, formando assim as diferentes hibridizações que esse elemento possui com configurações sp , sp^2 e sp^3 . Até 1920, na natureza, encontravam-se duas formas alotrópicas de carbono puro: o diamante, com hibridização sp^3 e o grafite, com hibridização sp^2 [52–54].

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono (NTCs) em 1991, estudos desse material têm sido realizados intensamente devido a suas propriedades ópticas, elétricas, térmicas, químicas e mecânicas [55,56]. Os NTCs podem ser descritos como folhas de grafeno enroladas em uma dada direção formando cilindros (concêntricos) com um diâmetro nanométrico. O grafeno é formado apenas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados de forma hexagonal, sendo considerado a unidade básica estrutural para diferentes alotropos do carbono, como o grafite, os nanotubos de carbono e os fulerenos [57], Figura 5.

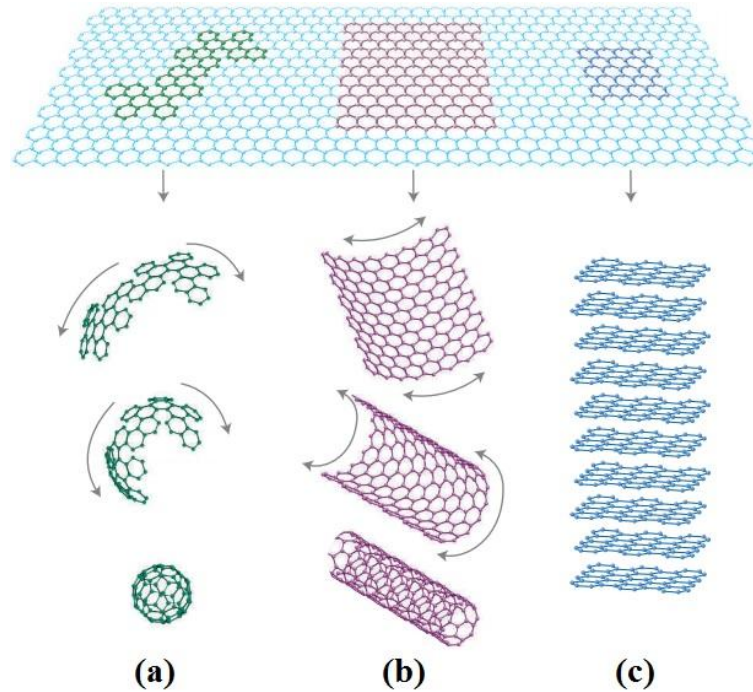


Figura 5: Grafeno, unidade básica para materiais de carbono: (a) fullereno, (b) nanotubos de carbono e (c) grafite. Adaptado: Geim e Novoselov (2007) [58].

Os NTC podem ser divididos de acordo com o número de camadas que possuem: parede simples (SWCNTs, do inglês *single-walled carbon nanotubes*), parede dupla (DWCNTs, do inglês *double-walled carbon nanotubes*) ou paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*) com mais do que dois tubos concêntricos mantidos por forças de Van der Waals, com espaçamento entre os tubos de aproximadamente 0,34 nm [50,53]. O diâmetro dos NTCs varia de alguns nanômetros no SWCNTs até várias dezenas de nanômetros nos MWCNTs e o seu comprimento pode chegar a micrômetros, o que leva a grandes razões comprimento/diâmetro (razão de aspecto) [59–61]. Um ou outro tipo de NTC será mais apropriado dependendo da aplicação (Figura 6).

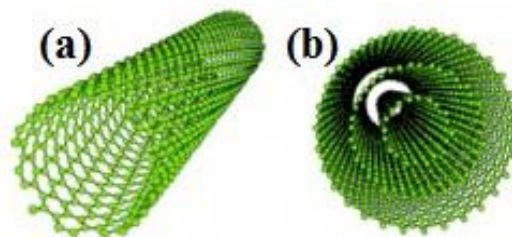


Figura 6: Figura esquemática do (a) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT) e (b) nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT). Adaptado: Zarkin (2007) [60].

A maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada na rede hexagonal determina a estrutura dos NTC e suas propriedades físicas. O parâmetro estrutural relevante é um vetor e um ângulo de helicidade (ou ângulo de quiralidade). A Figura 7 ilustra a estrutura de uma rede hexagonal bidimensional dos NTC com as diferentes quiralidades: armchair, zig-zag e quiral. A quiralidade influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução desses materiais, fazendo com que os NTCs apresentem comportamento condutor ou semicondutor. Geralmente os NTC com configuração armchair são condutores, enquanto que os do tipo zig-zag e quiral podem ser condutores ou semicondutores [53,62,63]. Para os MWCNT cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta (armchair, zig-zag ou quiral), ou seja, ele apresenta características entre condutor e semicondutor, tendendo a ser condutor. Devido as fracas interações existentes entre os NTC, a camada mais externa é a responsável pelo transporte elétrico, o que faz com que as propriedades eletrônicas dos MWCNT perfeitos se assemelham às propriedades dos SWCNT. Além disso, por se tratarem de estruturas quase unidimensionais, o transporte eletrônico nos NTC ocorre de forma balística, ou seja, sem espalhamento, possibilitando a condução eletrônica ao longo do NTC sem aquecimento [54,64]. A densidade de corrente dos NTC é cerca de 1000 vezes maior que de metais como prata e cobre [65,66].

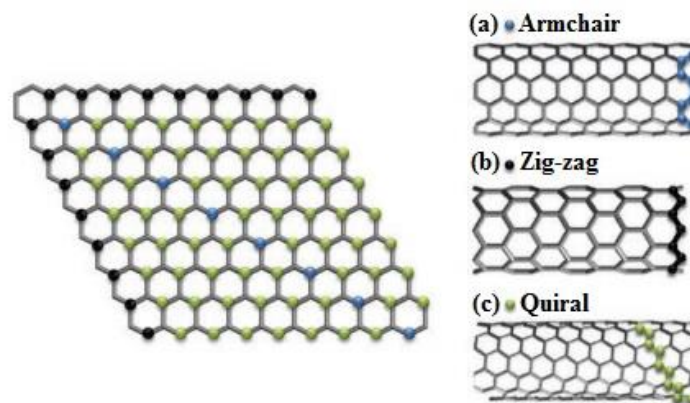


Figura 7: Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno (a) armchair, (b) zig-zag e (c) quiral. Adaptado: Martínez *et al.* (2013) [53].

Desde a descoberta dos NTC os métodos de síntese têm sido estudados e otimizados para se obter NTC mais puros e em grandes quantidades. As principais técnicas de síntese podem ser divididas basicamente em: (i) descarga por arco elétrico (como Iijima produziu os primeiros MWCNT) [50,67] e (ii) ablação por laser [68,69], métodos a altas temperaturas, e (iii) deposição química em fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapour deposition*), que

ocorre a temperaturas moderadas sendo realizado com auxílio de um catalisador metálico ou uma mistura de metais ou metalocenos [70].

O método CVD apresenta menor custo quando comparado aos demais. Nele ocorre um maior controle das variáveis de síntese, podendo-se assim otimizar as condições para se obter maiores quantidades de NTCs, com melhor qualidade e com baixo teor de impurezas [64,71]. O processo de formação de NTC ocorre devido a uma reação de decomposição de um vapor ou gás contendo átomos de carbono, na presença de nanopartículas de um catalisador metálico (como Fe, Ni e Co) ou nanopartículas de uma mistura de metais ou até mesmo metalocenos (que além de catalisador também são usados como precursores de carbono), em atmosfera inerte e com temperaturas moderadas entre 550 - 1200 °C [70,71]. Tal método possibilita a produção em grande escala, desde que a fonte de carbono em fase gasosa seja contínua. Do ponto de vista de síntese, os MWCNT são sintetizados com maior facilidade e com menor custo do que os de SWCNT [64].

As dificuldades de síntese ainda se encontram na purificação, qualidade estrutural, além da separação por tamanho, diâmetro e simetria. Nesse contexto, progressos consideráveis têm sido reportados desde oxidação química [72,73] e separação física [74] até combinações de produtos químicos e técnicas físicas desenvolvidos para a obtenção de NTC com a pureza desejada [75].

Os NTC possuem alta razão de aspecto o que origina inúmeros pontos de interação de Van der Waals fazendo com que eles se aglomerem, prejudicando suas aplicações [76,77]. Eles também possuem como características alta flexibilidade, baixa densidade de massa, módulos e forças de tração extremamente elevadas e boas propriedades elétricas e térmicas. Essas combinações de propriedades mecânicas e elétricas tornam os NTC agentes de reforço ideais em uma série de aplicações [78–80].

Para facilitar e uniformizar a dispersão dos NTC, a funcionalização é vista como uma maneira de incorporar grupos funcionais ou moléculas nas paredes dos NTC, possibilitando assim explorar ainda mais o seu potencial nanotecnológico. Os NTC funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são bem diferentes dos NTC não funcionalizados. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos NTC com outras moléculas ou com outros grupos químicos. A funcionalização pode ser não covalente (funcionalização física) ou covalente (funcionalização química), Figura 8. O grande desafio para a pesquisa tem sido alcançar um grau de dispersão

e interação aditivo-matriz adequados, para que as propriedades do produto final sejam melhoradas [77,81].

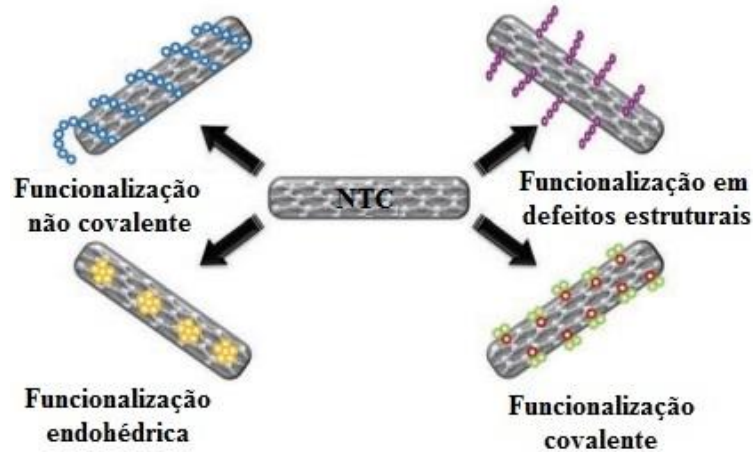


Figura 8: Métodos de funcionalização dos nanotubos de carbono. Adaptado: Martínez et al. (2013) [53].

Na funcionalização não covalente, moléculas anfifílicas, como os surfactantes, são inseridas (adsorvidas) na superfície dos NTC, fazendo assim um revestimento nos NTC. Esse processo resulta de interações fracas do tipo Van der Waals, portanto a estrutura do NTC é preservada. Com isso surgem as repulsões eletrostáticas e os efeitos de impedimentos estéricos, fazendo com que os NTC não se agrupem novamente, conferindo assim uma maior compatibilidade desses materiais com certas matrizes e solventes [82]. Outro caso especial de funcionalização não covalente é a funcionalização endohédrica, ou seja, uma funcionalização que ocorre com o preenchimento interno dos NTC com átomos ou moléculas de pequenas dimensões [83].

Por outro lado, a funcionalização covalente baseia-se no estabelecimento de ligações covalentes entre grupos funcionais ou moléculas específicas na superfície dos NTC, provocando assim a modificação química dessas estruturas. A intenção é permitir que essas moléculas se comportem como um agente para outras ligações, além de aumentar a estabilidade das suspensões e impossibilitar a reagregação dos NTC. Apesar dessa funcionalização provocar defeitos na superfície dos NTC [63], elas podem melhorar as propriedades mecânicas e térmicas por meio dos grupos covalentes adicionados à superfície externa dos mesmos [82,84]. Já a funcionalização em defeitos estruturais ocorre por meio de transformações químicas nos defeitos existentes nos nanotubos [85].

Existem funcionalizações covalentes que ocorrem diretamente na superfície dos NTC sendo chamadas de funcionalizações de primeira geração, e as que ocorrem a partir dos grupos funcionais já ligados à superfície sendo consideradas funcionalizações de segunda geração [77,86].

Grande parte das funcionalizações de primeira geração ocorre via oxidação da superfície dos NTCs. Esse processo se dá por meio da utilização de ozônio, tratamentos com plasma, bem como por meio de ácidos fortes ou misturas em refluxo ou ultrassom, sendo o ultrassom o mais eficiente [87–89]. A oxidação por meio de tratamento ácido é a mais empregada, e geralmente envolve a utilização de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) ou uma mistura de ácidos (HNO_3/H_2SO_4) ou ácidos com agentes oxidantes (H_2SO_4/H_2O_2 , $H_2SO_4/KMnO_4$) [73,84,90]. Esse tipo de oxidação permite que na superfície dos NTC sejam inseridos principalmente grupamentos oxigenados como carboxilas (-COOH), carbonilas (-CO) e hidroxilas (-OH). Essa funcionalização possibilita que outras funcionalizações sejam realizadas por meio de inserção subsequente nos grupos -COOH inseridos na superfície dos NTCs [84].

Já as funcionalizações de segunda geração possibilitam uma infinidade de ligações de moléculas aos NTCs, o que permite grande exploração. As possibilidades de nanoestruturados são infinitas, podendo possuir arquiteturas complexas e funções altamente especializadas [81,91].

A modificação das paredes dos NTC, seja ela por funcionalização covalente ou não-covalente, altera as propriedades superficiais, influenciando diretamente na sua capacidade de adsorção. A diversidade das aplicações dos NTC, assim como a necessidade de controlar as morfologias apropriadas para sua utilização, faz da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho multidisciplinar, pois envolve rota de síntese, processamento e tipo de NTC.

1.3. Híbridos de nanotubos de carbono e polímeros

Inovações científicas e avanços tecnológicos requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas em materiais convencionais. Para suprir essa necessidade têm-se os compósitos que são uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias juntas passam a exibir propriedades únicas, que não são observadas em seus componentes individuais. Quando pelo menos um dos componentes constituintes de um compósito possui uma de suas dimensões em escala nanométrica, denomina-se

nanocompósito. Os primeiros nanocompósitos de polímero usando NTCs foram descritos em 1994 por Ajayan e colaboradores [92].

Os compósitos e híbridos diferem em dimensões e na dispersão de seus componentes [93,94].

Materiais híbridos geralmente são formados pela combinação de substâncias orgânicas e inorgânicas, por exemplo, materiais naturais como os ossos são feitos pela combinação de um componente orgânico, colágeno, e um componente inorgânico, fosfato. No entanto, nos últimos tempos, combinações de diferentes tipos de polímeros, nanomateriais e alótropos de carbono, como NTCs e grafeno, também foram incluídos na ampla área composta de materiais híbridos [95,96]. Os híbridos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas. Assim, os híbridos de NTC com polímeros geralmente melhoram suas propriedades quando comparados aos materiais individuais [77,91].

Na área de energia, uma enorme quantidade de trabalhos vem sendo desenvolvida. Aïssa e colaboradores (2019) [97] desenvolveram um SWCNTs integrados com poli(3-hexiltiofeno) e um derivado do fulereno, C61 (PCBM), como uma camada fotoativa híbrida para energia solar de heterojunção em dispositivos celulares. Os resultados mostraram uma eficiência de conversão de energia de 3,54%, além de uma melhora na eficiência de dissociação de éxcitons devido a sua estrutura. Vedhanarayanan e colaboradores (2019) [98] sintetizaram um composto de material de polianilina (PANI), óxido de grafeno (GO) e NTCs em chapas de aço inoxidável (rGO@PANI/CNT-SS) e investigaram o desempenho eletroquímico como um eletrodo em SCs. O composto do eletrodo apresentou capacitância específica de 199,9 mF cm⁻² a uma densidade de corrente de 8 mA cm⁻², além de uma capacidade de retenção de carga de 43% quando a densidade da corrente é alterada de 1 mA cm⁻² para 8 mA cm⁻². Já Kazazi (2019) [99] sintetizou um composto de eletrodo para SCs de PPy/MWCNT. O composto exibiu uma alta capacitância específica de 233 F g⁻¹ a 5,0 A g⁻¹, uma capacidade de retenção de carga de 79,8% (de 0,2 A g⁻¹ a 5,0 A g⁻¹), além de uma boa retenção de capacitância (89,1% após 1000 ciclos na densidade de corrente de 1 A g⁻¹). No DQ/UFGM, Alves e colaboradores (2016) [100] prepararam SCs, com eletrodos formados por um híbrido NTC ligado covalentemente ao poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), que levou a aumentos na capacitância específica com valores de 239 F g⁻¹ a uma densidade de corrente de 3,0 A g⁻¹ e uma capacidade de retenção de carga de aproximadamente 50,0% de 3,0 A g⁻¹ a 8,0 A g⁻¹.

Para o uso em compósitos estruturais, também encontram-se trabalhos que utilizam os NTCs como aditivos em matrizes poliméricas devido aos aumentos significativos na condutividade elétrica, no módulo elástico e nas propriedades mecânicas de vários polímeros após a mistura de pequenas quantidades de NTCs [78]. Avilés e colaboradores (2018) [101] fizeram um estudo comparativo sobre a mecânica, elétrica e piezoresistividade de diferentes compósitos de polímeros usando diferentes nanoestruturas de carbono, além de híbridos de combinações dessas estruturas. As melhores propriedades mecânicas foram encontradas para compósitos contendo NTC e híbridos NTC com óxidos de grafeno em folha e para condutividade elétrica as estruturas de NTC e híbrido de NTC e com óxidos de grafeno em cubos foram favorecidas. O uso desses materiais, NTC ou híbridos de NTC e óxidos de grafeno (bidimensional ou tridimensional), também produziram a maior sensibilidade piezoresistiva, o que demonstra grande importância desses materiais já que essas características podem ser empregadas para o monitoramento da saúde [102–104]. Já Mittal e colaboradores (2015) [105] apresentaram uma revisão sobre NTC e grafeno como nanocompósitos de enchimentos de reforço em polímeros e as mudanças nas propriedades mecânicas e elétricas da matriz que esses aditivos podem causar.

1.4. Capacitores eletroquímicos

A necessidade de troca das fontes energéticas atuais por fontes de energia renováveis, como energia solar (células solares), eólica, hidráulica, biocombustível, entre outras, torna-se cada vez mais necessária. No entanto, o armazenamento dessa energia se torna fundamental tanto do ponto de vista econômico, com a possibilidade de armazenar energia produzida em um momento de preços mais baixos para utilizar quando as tarifas de energia estiverem mais altas, quanto do ponto de vista de confiança, dado que a energia será entregue sem falhas ou interrupções.

O armazenamento da energia elétrica pode ser feito em campos elétricos (capacitores), por meio das reações químicas (baterias), em campos magnéticos (SMAE, supercondutores magnéticos de armazenagem de energia), a partir da transformação da energia mecânica (usinas elétricas), entre outras. A escolha do dispositivo e método de armazenamento de energia ocorre pela aplicação final a que se destina [2].

As baterias, células a combustível e os supercapacitores (SCs) são sistemas eletroquímicos capazes de armazenar e converter energia. Cada sistema se diferencia um do

outro pelo tipo de material e pelo mecanismo de armazenamento de energia (densidade de energia e densidade de potência). A densidade de energia é a quantidade de energia que pode ser armazenada por massa ou volume de material ativo no dispositivo. Já a densidade de potência relaciona-se a rapidez que a energia está disponível em certo intervalo de tempo [106]. O diagrama de Ragone (Figura 1) mostra as diferentes relações entre densidade de energia e potência para os diferentes sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia.

As baterias e células a combustível são dispositivos capazes de armazenar maior quantidade de energia sendo adequados para sistemas onde necessita-se de uma maior autonomia. Por outro lado os SC apresentam menor densidade de energia e alta densidade de potência [106,107].

Os SCs também são chamados de ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos. Desde a sua descoberta eles têm despertado grande interesse dos pesquisadores devido à crescente demanda de novos sistemas de armazenamento de energia [2]. A primeira patente de capacitor eletroquímico foi reportada por Becker (1957) [108] utilizando eletrodos de carbono poroso em um eletrólito aquoso [109]. A busca por um sistema eletroquímico capaz de atender simultaneamente as demandas de energia e potência tem sido o alvo de pesquisadores.

Os capacitores convencionais são construídos por dois condutores metálicos separados entre si por um material dielétrico ou isolante. O armazenamento de energia por capacitores convencionais ocorre por excesso e deficiência de elétrons [110,111].

Os SCs podem ser classificados em capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC) e pseudocapacitores dependendo do mecanismo de armazenamento de energia. Os EDLC são capacitores dielétricos que armazenam energia diretamente como cargas formando uma dupla camada elétrica na interface entre eletrodos e eletrólito [107]. Já os pseudocapacitores armazenam energia elétrica por reações redox reversíveis e intercalação próximo a superfície do material ativo do eletrodo [112]. Em um processo típico de carga/descarga os elétrons são movidos da superfície do material do eletrodo para os coletores de corrente causando as reações redox nos materiais.

Os SCs contêm um eletrodo positivo e outro negativo, ambos em contato com um eletrólito. Entre os eletrodos há um separador permeável a íons e quando ocorre o carregamento, o eletrodo negativo atrai cátions, enquanto o eletrodo carregado positivamente atrai os ânions. Ou seja, a separação de cargas ocorre na interface entre eletrodo e eletrólito

[107,109]. A espessura da dupla-camada elétrica formada é da ordem de 3 a 10 Å e depende da concentração e do tamanho dos íons do eletrólito [113,114].

O conceito de dupla camada elétrica foi descrita pela primeira vez pelo modelo de Helmholtz em 1853, onde ele observou que a carga elétrica era separada, ao se aplicar um potencial elétrico, não só na superfície dos eletrodos como também na interface, formando um plano separado por uma distância correspondente ao raio dos íons e de uma única camada de solvatação [2,115].

O modelo proposto por Gouy-Chapman, conhecido como camada difusa, insere o fato de que os íons não se encontram a uma distância fixa do eletrodo devido ao movimento térmico das espécies iônicas, formando assim uma camada volumétrica difusa. Posteriormente outras descrições mais completas seguiram a da camada difusa, como o modelo descrito por Stern, Grahame e Bockris onde a solvatação dos íons foi considerada. A solvatação iônica inseriu o conceito da distância dos íons em relação à superfície do eletrodo. Para casos dos íons não-solvatados a distância é conhecida como plano interno de Helmholtz (PIH), já no caso dos íons solvatados esta aproximação ficou conhecida como o plano externo de Helmholtz (PEH) [116,117].

A Figura 9 ilustra o princípio de funcionamento de um SC, dependendo do mecanismo de armazenamento.

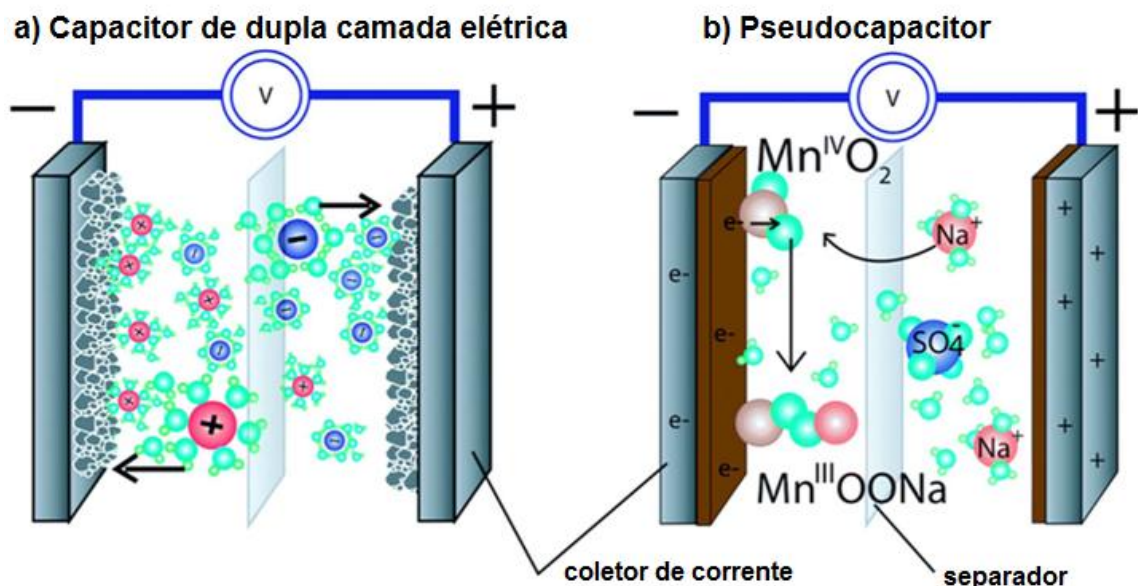


Figura 9: Princípio de funcionamento de um (a) Capacitor de dupla camada elétrica e (b) Pseudocapacitor. Adaptado: Moussa et al. (2016) [118].

A quantidade de carga q armazenada em cada um dos eletrodos é diretamente proporcional a voltagem V aplicada, sendo a constante de proporcionalidade denominada capacitância (C).

$$C = \frac{q}{V} \quad (1)$$

A capacitância varia com a área da superfície de seus eletrodos. Assim, C real de um capacitor é dependente da área dos eletrodos (A) porque afeta o acúmulo de carga, da distância entre as placas (d) e da permissividade absoluta local que depende do material dielétrico (ϵ) [107,119].

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2)$$

Com o intuito de desenvolver SCs com alta densidade energética é necessário aumentar a capacitância (C) e/ou a tensão ao quadrado (V^2), já que a densidade de energia (E) é proporcional $E = \frac{1}{2} CV^2$. Isso pode ser conseguido através do desenvolvimento de materiais de eletrodos com alta capacitância e área superficial, eletrólitos com amplas janelas de potencial e com a integração e otimização desses sistemas para um novo dispositivo [120].

Os SCs podem ser formados por diferentes materiais, como materiais de carbono desenvolvidos de uma nova estrutura com área superficial maior e alta densidade de empacotamento, por materiais pseudocapacitivos (como alguns óxidos de metais de transição eletroativos e PC) com alta capacitância específica ou por materiais híbridos [112,120].

Os materiais de carbono são mais utilizados como eletrodo em SCs devido à sua abundância, fácil processamento, alta área superficial, alta estabilidade química e grande estabilidade térmica. Como observado na Equação 2, o valor de capacitância é influenciado pela área superficial do material, entretanto também depende do tamanho dos poros. Isso ocorre devido à necessidade de compatibilidade do tamanho dos poros e do tamanho dos íons do eletrólito para assim se ter realmente um ganho de área ativa do material e, conseqüentemente, de capacitância. De acordo com a IUPAC, os materiais são caracterizados de acordo com o tamanho de poro: macroporoso (> 50 nm), mesoporoso (2-50 nm) e microporoso (< 2 nm) [121,122].

Dentre os possíveis materiais pseudocapacitivos, os óxidos de metais de transição apresentam alta capacitância, mas tem um custo mais alto em comparação com os PCs. Por outro lado, os PCs podem fornecer uma janela eletroquímica completa devido aos diferentes materiais poliméricos que podem ser utilizados, mostrando altos valores de capacitância e densidade de energia. O principal problema com esses materiais é a baixa ciclabilidade devido à degradação da estrutura molecular do PC [120]. Nesses tipos de materiais o armazenamento ocorre via processo faradaico. Assim, materiais pseudocapacitivos apresentam uma mudança contínua e altamente reversível no estado de oxidação durante o processo de carga/descarga e seus voltamogramas podem apresentar características redox de superfície com pequenas separações na posição do pico ou quase perfeitamente retangulares e características de intercalação com picos significativamente largos [123].

Os SCs podem fornecer maiores densidades de potência do que as baterias, porque o armazenamento de carga é baseado nas reações de superfície dos materiais do eletrodo, sem difusão dentro do volume de materiais [121]. A demanda por SCs aumentou nos últimos anos devido a sua alta capacidade de potência, alta eficiência e aos elevados ciclos de carga e descarga, com possibilidades de aplicações em cartões de memória, telefones celulares, dispositivos biomédicos, câmeras digitais e veículos elétricos e híbridos. Para isso, o estudo da melhoria de densidade energética em novos SCs se torna uma questão de grande interesse científico [107,119,124].

As baterias armazenam energia utilizando processos de oxirredução puramente faradaicos. Estas reações provocam transformações nos eletrodos e são responsáveis pelos altos valores de densidade de energia a custo de limitações no ciclo de vida e na velocidade com que estas reações se desenvolvem. Ou seja, as reações são lentas aumentando o tempo de carga e descarga deste tipo de dispositivo, o que significa baixa densidade de potência. Existem duas classificações para as baterias: as baterias primárias que não podem ser recarregadas e pelo menos um de seus componentes ativos é completamente consumido ao final da descarga e as baterias secundárias cujas reações químicas são reversíveis e, portanto, a bateria pode ser recarregada [106,107]. O carregamento das baterias geralmente é acompanhado por uma transformação de fase do material. Esse processo é caracterizado pela presença de um pico no voltamograma e um platô no perfil de carga e descarga [123].

Uma classe de dispositivo de armazenamento de energia que tem ganhado destaque na literatura são os chamados dispositivos híbridos, em que os materiais que compõem cada eletrodo apresentam diferentes mecanismos de armazenamento de cargas. Esses dispositivos

são classificados como um tipo de SC assimétrico. Os SCs assimétricos são constituídos por dois eletrodos de materiais distintos ou massas diferentes de um mesmo material contribuindo capacitivamente com mecanismos iguais (SCs sem comportamento híbrido) ou com mecanismos distintos (SCs com comportamento híbrido). Já os SCs simétricos são formados por compósitos de mesmo material e massa [124,125].

Desde a descoberta dos NTCs, esses materiais têm despertado o interesse de pesquisadores também para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Devido à alta condutividade elétrica e estabilidade química, os NTCs foram considerados como eletrodos promissores para SCs. Para maximizar a capacidade de armazenamento de carga, os materiais do eletrodo de dispositivos do tipo EDLCs geralmente são feitos de materiais de carbono altamente porosos, para se ter um ganho em capacitância e área superficial. Esses materiais ainda garantem alta estabilidade nos ciclos de vida do eletrodo [2,120,121].

Dispositivos baseados em nanomateriais de carbono e PCs oferecem a possibilidade de ser construído em substratos flexíveis, além de poder ter seu tamanho final reduzido, uma vez que estes materiais por si só apresentam uma alta área superficial.

Vários estudos têm sido desenvolvidos nessa área. He e colaboradores (2020) [126] prepararam um composto de $\text{Mo}_2\text{N}@\text{PANI}$. Esse novo material foi testado como eletrodo para SC obtendo $74,2 \text{ F g}^{-1}$ de capacitância a $5,0 \text{ A g}^{-1}$ e capacidade de retenção de carga de 66,4% quando a densidade da corrente é alterada de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para $5,0 \text{ A g}^{-1}$. Li e colaboradores (2019) [127] montaram um composto flexível combinando PEDOT:PSS/ MnO_2 e esse apresentou desempenho eletroquímico aprimorado e capacitância específica três vezes maior que os filmes PEDOT:PSS. O valor de capacitância desse novo composto foi de $65,0 \text{ F g}^{-1}$ na densidade de corrente de $2,0 \text{ A g}^{-1}$, com capacidade de retenção de aproximadamente 70,0% com corrente alterada de $0,1$ a $2,0 \text{ A g}^{-1}$. Ahmed e Rafat (2018) [128] prepararam compósitos de PEDOT/rGO e mostraram o potencial do mesmo para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. O valor da capacitância obtido foi de $81,2 \text{ F g}^{-1}$ a $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e 75,0% de capacidade de retenção de $1,0 \text{ A g}^{-1}$ para $5,0 \text{ A g}^{-1}$. Dawouda e colaboradores (2017) [17] fizeram uma revisão sobre a fabricação de SCs combinando a PANI com o eletrodo de NTC para maximizar a eficiência da capacitância, bem como melhorar a estabilidade da PANI. Alves e colaboradores (2017) [129] sintetizaram um composto ternário para aplicação em eletrodos de SCs consistindo de polímeros conjugados (PC), óxidos de metal e nanopartículas de grafeno (PPy/rGO/ ZrO_2). O valor de capacitância obtido para o composto foi de $180,0 \text{ F g}^{-1}$ a 2 A g^{-1} e capacidade de retenção de carga de

64,5% quando a densidade da corrente é alterada de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para $2,0 \text{ A g}^{-1}$. Já Zhou e Zhi (2017) [130] sintetizaram dois compostos ternários, um deles de PEDOT/NTC/GO e o outro PEDOT/NTC/GC. Os estudos dos compostos para aplicação em SCs obtiveram capacitância aproximadamente de $80,0 \text{ mF cm}^{-2}$ PEDOT/NTC/GO e $110,0 \text{ mF cm}^{-2}$ PEDOT/NTC/GC a $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Tais materiais apresentaram capacidade de retenção de carga quando a corrente é alterada de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$ de aproximadamente 63,0% para o PEDOT/NTC/GO e de 73,0% para o PEDOT/NTC/GC, mostrando assim um bom desempenho capacitivo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Esta parte do trabalho abordará os equipamentos utilizados para obtenção dos materiais bem como materiais e métodos utilizados nas etapas de funcionalização dos MWCNT e caracterização dos materiais. O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios 117, 133 e 217 do DQ/UFGM.

2.1. Equipamentos

- Agitador mecânico IKA modelo RW20, Digital (430 rpm);
- Ultrassom de banho da marca UNIQUE modelo USC – 1880A;
- Microondas CEM Matthews, NC, modelo Discover System 908005 acoplado a um Compressor Schulz CSL 10BR, 2 cilindros, 100 litros, 140 lbf pol-2; responsável pelo controle da temperatura, do DQ/UFGM;
- BioLogic Potenciostato VMP3 (EUA);

2.2. Preparação dos híbridos

2.2.1. Modificação química da superfície dos NTC por tratamentos ácido

Reagentes: Foram utilizados MWCNT de fabricação nacional, fornecidos pelo CTNANO (Centro de Tecnologia em Nanomateriais). Estes NTC foram produzidos via processo de deposição química em fase vapor (CVD), possuem pureza > 95% em massa com ~ 1% de carbonos amorfos e 4% de pó de catalisadores metálicos (Al_2O_3 -Co-Fe). Diâmetro médio ~ 19 nm e comprimento ~ 6,4 μ m. Os ácidos nítrico e sulfúrico foram adquiridos das empresas Vetec e CRQ, respectivamente.

Os NTC foram submetidos a tratamento ácido utilizando uma metodologia desenvolvida pelo Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes visando o aumento de escala do processo [131].

Em um balão de duas vias de 250 mL, conectado a um condensador de refluxo, adicionou-se 12 g de MWCNT, 132,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e 44,0 mL de ácido nítrico concentrado (H_2SO_4/HNO_3 na proporção de 3:1 v/v). O balão contendo NTC em meio

ácido foi levado à ultrassom de banho a 70 °C e sob agitação mecânica constante de aproximadamente 430 rpm por 20 minutos.

Após esse processo, a mistura foi diluída com água destilada em banho de gelo. Em seguida, a solução foi filtrada sob vácuo utilizando funil de vidro sinterizado e lavada com água destilada até que o pH da solução atingisse o pH da água. Os NTC oxidados (NTC-ox) foram secos em estufa à 100 °C por 3 h [131,132].

2.2.2. Amidação dos NTC-ox

Reagentes: Utilizou-se as aminas 1,3-diaminopropano (DAP) e tetraetilenopentamina (TEPA) (Sigma Aldrich), etanol (Vetec) e membranas de politetrafluoretileno (PTFE) 3,0 µm (Millipore).

Em um balão de fundo redondo de 125 mL contendo uma barra magnética, adicionou-se 1,5 g de NTC-ox e 100 mL da amina (DAP ou TEPA). A mistura reacional foi submetida a um banho de ultrassom por 10 minutos para promover uma dispersão do NTC-ox na amina de interesse. Em seguida, o balão foi acoplado a um reator de microondas e um condensador de refluxo foi adaptado ao sistema.

As condições de reação foram programadas para temperatura de trabalho de 100 °C e potência de 100 Watts durante 30 minutos para amina DAP e 40 minutos para amina TEPA. O procedimento foi adaptado de uma patente desenvolvida pelo Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes [133].

O produto foi filtrado em membrana de PTFE e lavado exaustivamente com etanol. O sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C por 3 horas, macerado e denominado NTC-DAP e NTC-TEPA.

2.2.3. Acoplamento do monômero

Reagentes: Utilizou-se ácido tiofenocarboxílico (ATC), cloreto de tionila e trietilamina (Sigma Aldrich), diclorometano e benzeno (Sinth) previamente tratado e seco [134] e membranas de politetrafluoretileno (PTFE) 3,0 µm (Millipore).

A síntese de acoplamento do monômero foi seguindo um método clássico via cloreto de tionila e um ácido carboxílico [135]. Em um balão de 25 mL, adicionou-se 0,75 g de ATC e 1,20 mL de cloreto de tionila previamente destilado. Conectou-se ao balão um condensador de refluxo. O sistema reacional permaneceu sob agitação constante e refluxo por 3 horas.

Após esse tempo, o sistema foi aberto e adicionou-se 5 mL de benzeno anidro (tratado e destilado). Em seguida, conectou-se o balão reacional a um sistema de microdestilação para remoção do excesso de cloreto de tionila e obtenção do produto. Obteve-se assim um óleo de coloração amarela que foi denominado CTC, Figura 10.

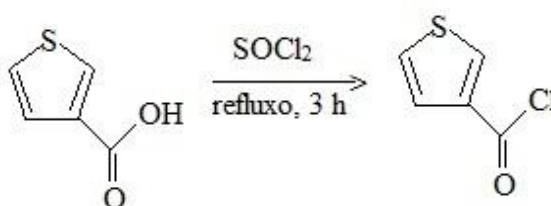


Figura 10: Reação da síntese do cloreto de 3-tiofeno carbonila (CTC).

A metodologia aplicada nessa etapa foi adaptada de Wang (2010) [136]. Adicionou-se 0,50 g de NTC-DAP (ou NTC-TEPA) e 18 mL de diclorometano anidro (tratado e destilado) em um balão de três vias de 50 mL. A mistura reacional permaneceu em banho de ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, a temperatura foi reduzida a aproximadamente 0 °C e sob agitação magnética acrescentou-se 2 mL de trietilamina. Em seguida, preparou-se uma solução contendo o CTC obtido anteriormente e 4 mL de diclorometano anidro. A solução foi colocada em um funil de adição e acoplada ao balão, sendo adicionada lentamente (aproximadamente 30 minutos) ao sistema reacional. O sistema foi mantido à temperatura ambiente, sob agitação magnética, por aproximadamente 3h. Obteve-se um sólido chamado de NTC-DAP-ATC (ou NTC-TEPA-ATC) que foi filtrado em membrana de PTFE, lavado com diclorometano anidro e seco à 100 °C por 3 horas, Figura 11.

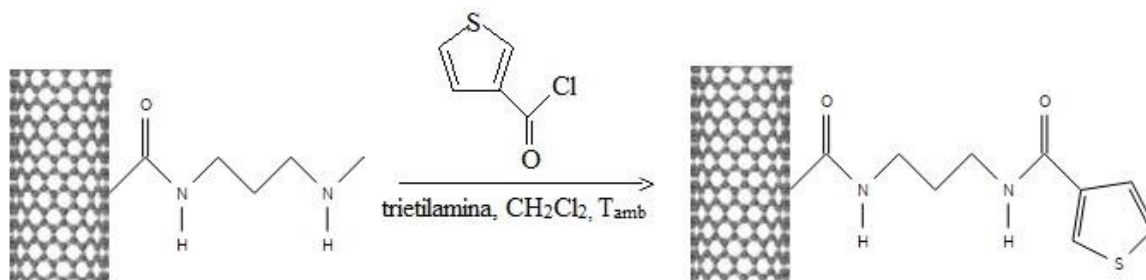


Figura 11: Reação de acoplamento do monômero tiofeno ao NTC amino-funcionalizado.

2.2.4. Síntese dos híbridos NTC@copolímeros

Reagentes: 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT), pirrol (Py), n-metilpirrol (MPy) e 3-(pirrol-1-metil)piridina (3PyMP) e cloreto férrico (FeCl_3) foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich. O metanol (VETEC) e o clorofórmio (Synth) foram usados, sendo o clorofórmio tratado por destilação simples e posteriormente armazenado em peneira molecular (3 Å) [137].

O método de polimerização *in situ* foi adaptado da literatura [24,138]. Em um balão de 3 vias de 125 mL foram adicionados $0,015 \text{ g mL}^{-1}$ de NTC-DAP-ATC (ou NTC-TEPA-ATC) em clorofórmio anidro. Esta mistura reacional foi disposta em banho de ultrassom por 30 minutos. Posteriormente o balão foi adaptado com um condensador de refluxo e um funil de adição com equalizador. Ao balão reacional adicionou-se $0,038 \text{ g mL}^{-1}$ do FeCl_3 em clorofórmio. Ao funil equalizador, adicionou-se uma solução $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ dos monômeros (EDOT e derivado de pirrol, 1:1), que foi lentamente gotejada ao balão reacional. A reação de polimerização foi conduzida por 24 h, temperatura ambiente, sob atmosfera inerte e agitação magnética constante.

Após a reação ter-se completado, todo o material do balão foi vertido em um béquer contendo 200 mL de metanol, permanecendo por 2 horas. O híbrido foi filtrado em filtro de vidro sinterizado utilizando membrana PTFE e lavado com metanol (4 x 50 mL). Em seguida, o mesmo foi purificado em um extrator soxhlet com refluxo de metanol por 48 h.

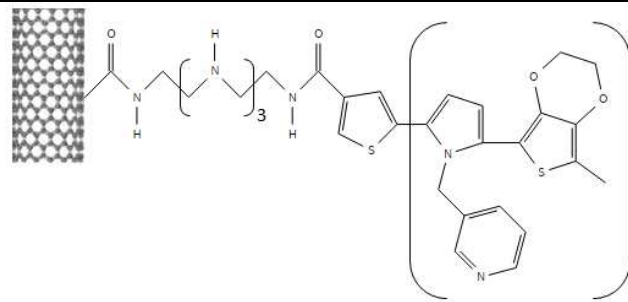
Após a purificação, o híbrido foi seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e armazenado ao abrigo da luz, para evitar memória ótica nas amostras. Os rendimentos obtidos nesta etapa de reação para todos os híbridos foram superiores à 100%, devido ao aumento da massa pela inserção das cadeias poliméricas na estrutura dos NTC-DAP-ATC (ou NTC-TEPA-ATC).

Todos os seis (6) híbridos sintetizados neste trabalho foram obtidos seguindo esta rota sintética e estão organizados e nomeados na Tabela 1.

Tabela 1: Relação dos híbridos sintetizados, composição e estrutura.

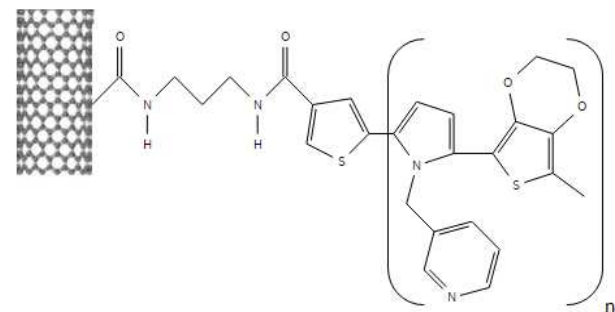
Copolímero	Híbrido	Composição	Estrutura
P(EDOT-co-Py) - CP1	H1	NTC-TEPA-ATC-P(EDOT-co-Py)	
	H4	NTC-DAP-ATC-P(EDOT-co-Py)	
P(EDOT-co-MPy) - CP2	H2	NTC-TEPA-ATC-P(EDOT-co-MPy)	
	H5	NTC-DAP-ATC-P(EDOT-co-MPy)	

H3 NTC-TEPA-ATC-P(EDOT-co-PyMP)



P(EDOT-co-PyMP) - CP3

H6 NTC-DAP-ATC-P(EDOT-co-PyMP)



2.3. Caracterização físico-química dos materiais

Após cada etapa de funcionalização dos NTCs e com a obtenção dos híbridos, os mesmos foram submetidos às caracterizações descritas a seguir.

2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram adquiridos em um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet 380, pertencente ao Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados (NIEAMBAV) - DQ/UFMG. As amostras foram analisadas em pastilha de brometo de potássio (KBr) e os espectros coletados no modo de transmissão com aquisição de 128 varreduras. Esta técnica foi utilizada na identificação de bandas características dos produtos obtidos.

2.3.2. Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS)

Os espectros XPS foram obtidos à temperatura ambiente em um sistema VG Scientific Escalab 220-ixL. A pressão básica na câmara de vácuo 2×10^{-9} mbar e um ânodo Al monocromado foi usado para gerar raios-X a 1486,6 eV (linha $K\alpha$). Os espectros XPS foram obtidos entre 0 e 1000 eV (espectro estendido) 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 e S2p. O analisador eletrônico de energia foi operado no modo *largearea*, com uma energia de passagem de 50 eV para os espectros estendidos e 20 eV para espectros individuais de alta resolução. Cada espectro foi ajustado usando uma combinação de funções gaussianas e lorentzianas. Estas análises foram realizadas em colaboração com a prof. Maria Luiza Rocco, IQ/UFRJ.

2.3.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos usando-se o Microscópio Raman Confocal Alpha 300 R, da Witec, pertencente ao CTNANO. Utilizou-se um laser de 633 nm, com potência de

~ 2,3 mW para os NTCs funcionalizados e para os híbridos e copolímeros utilizou-se um laser de 532 nm, com potência ~ 2 mW.

2.3.4. Análise termogravimétrica

O comportamento térmico dos NTCs funcionalizados, híbridos e copolímeros de origem foram avaliados empregando-se as técnicas de termogravimetria (TG), estes resultados foram obtidos em um equipamento TGA Q5000 da marca TA Instruments do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes do DQ/UFG. Para isso, cerca de 7 mg de cada uma das amostras foram aquecidos da temperatura ambiente até 800 °C, sob uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético com fluxo de 25 mL min⁻¹.

2.3.5. Caracterização morfológica

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas utilizando um equipamento Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV, no Centro de Microscopia da UFG. Cada uma das amostras foi dispersa em 15 mL de álcool isopropílico, com auxílio de um ultrassom de banho por 5 minutos. Em seguida, uma gota da dispersão foi depositada em uma grade de cobre/carbono do tipo Lacey, de poros de 400 mesh.

2.4. Caracterização eletroquímica

Todas as análises foram realizadas em potenciostato Biologic. Os estudos foram realizados em uma célula de 1 compartimento com 3 eletrodos: um eletrodo de platina (a = ~0,86 cm²) foi empregado como suporte do material analisado no eletrodo de trabalho (Et), uma placa de platina (a = 5,25 cm²) como contra eletrodo (Ec) e um eletrodo de Ag/Ag⁺ como pseudo eletrodo de referência (Er). Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ~ 25 °C, sob atmosfera de N₂. Antes dos estudos foi realizada uma leitura do branco (solução eletrolítica/eletrodos). A solução eletrolítica utilizada foi 0,1 mol L⁻¹ perclorato de lítio (LiClO₄) (Sigma Aldrich, ≥ 95%) em acetonitrila (ACN) anidra [137,139].

Como os híbridos não apresentaram boa solubilidade, utilizou-se metodologia adaptada de Liu et al. (2013) [140] e Wang e Xia (2005) [141] para o estudo. O eletrodo de

trabalho foi preparado misturando o material ativo (híbrido) com 10% em peso de carbon black (CB) e 5% em peso de fluoreto de polivinilideno ou poli(1,1-difluoreto) (PVDF), com base na massa total. Esses materiais foram dispersos em ciclopentanona (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) por 24 h em agitação mecânica. Posteriormente, o material foi gotejado sob o eletrodo e seco a temperatura ambiente. Fez-se o controle da massa em cada estudo realizado.

As voltametrias cíclicas (VC) foram realizadas na faixa de tensão de - 0,2 ~ 1,2 V em diferentes taxas de varredura entre 5 e 100 mV s⁻¹. Para medida da perda de carga durante a ciclagem os filmes foram ciclados 100 vezes a 50 mV s⁻¹. A carga (Q) de cada ciclo foi calculada segundo a equação $Q = (\int I \times V) / v$, sendo I a corrente, V o potencial, v a velocidade de varredura. Considerando $\int I \times V$ é a área sob a curva do voltamograma, tem-se que a carga pode ser definida como $Q = \text{área} / v$.

2.5. Caracterização elétrica

Para se conhecer as propriedades elétricas dos híbridos sintetizados, foram realizadas medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas no equipamento Universal Probe Jandel (Engineering Ltd. Leighton Buzzard) acoplado ao Keithley 238.

Para determinar os valores da resistência elétrica foram preparadas, por prensagem, 3 pastilhas de cada híbrido. Foram coletados dados em 3 diferentes pontos de cada pastilha.

Os cálculos dos valores de condutividade elétrica foram obtidos utilizando-se o tratamento matemático descrito na literatura [142].

A espessura de cada pastilha foi medida no equipamento Mitutoyo Absolute, em 5 diferentes regiões. Os valores de espessura utilizados nos cálculos para determinação da condutividade foi o valor médio obtido.

2.6. Estudo em supercapacitores (SCs)

2.6.1. Preparo do eletrodo

Para preparar os eletrodos, as amostras seguiram a mesma proporção anteriormente citada, com material de interesse (material ativo), CB e PVDF em uma proporção de peso 85:10:5 em ciclopentanona. A quantidade de material ativo colocada no eletrodo circular de

ouro ($1,13 \text{ cm}^2$) variou entre 3,0 e 4,0 mg. A pasta resultante foi lançada sobre o eletrodo de ouro usando o método de gotejado do material sobre o eletrodo e seco a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

2.6.2. Caracterização eletroquímica para SCs

- **Utilizando como material ativo H3**

Para as medições de três eletrodos, um disco de ouro e uma fibra de vidro (Whatman) foram utilizados como contra eletrodo e separador, respectivamente, com LiClO_4 de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, usando solução aquosa e orgânica (ACN). Um fio de prata foi usado como pseudo-referência (Ag/Ag^+). As células foram montadas em células Swagelok "tipo T". Todas as medições eletroquímicas foram realizadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O comportamento eletroquímico das amostras foi avaliado por VC e ciclos galvanostáticos. Os ensaios galvanostáticos foram realizados na faixa de tensão de $0,9 \text{ V}$ (aquosa) e $1,7 \text{ V}$ (ACN) e em diferentes densidades de corrente ($0,25$ a $10,0 \text{ A g}^{-1}$) quanto à massa ativa do eletrodo. Testes de VC foram realizados na taxa de varredura de 20 mV s^{-1} na faixa de tensão de $0,9 \text{ V}$ (aquosa) e $1,7 \text{ V}$ (ACN).

- **Utilizando como material ativo H5 e H6**

Para as medições de três eletrodos as mesmas condições citadas anteriormente foram mantidas em solução aquosa (LiClO_4 de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Os testes galvanostáticos foram realizados em uma faixa de potencial de $1,0 \text{ V}$ ($-0,5$ a $0,5 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$) e em diferentes densidades de corrente ($0,5$ a $20,0 \text{ A g}^{-1}$) sobre a massa ativa do eletrodo. Os testes VC foram conduzidos na taxa de varredura de 20 mV s^{-1} na faixa de potencial de $1,0 \text{ V}$ ($-0,5$ a $0,5 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$).

2.6.3. Montagem do SC e caracterização eletroquímica

As células completas dos SCs foram realizadas em células Swagelok "tipo T" (Figura 12) usando uma configuração simétrica, fibra de vidro como separador, LiClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi usado como eletrólito e uma pseudo-referência de Ag/Ag^+ . Os SCs foram caracterizados por VC, EIE e testes galvanostático de carga/descarga. As medidas de EIE foram realizadas em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz no OCP empregaram uma perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$. As medições galvanostáticas de carga/descarga foram realizadas em configuração de dois e três eletrodos simultaneamente em diferentes densidades de corrente ($0,25$ a $10,0 \text{ A g}^{-1}$)

considerando a massa total de ambos os eletrodos sobre um potencial da célula de 1,0 V (para os SCs de H5 e H6) e 0,9 V (aquoso) e 1,7 V (ACN), para os SCs de H3. A estabilidade do capacitor foi avaliada em mais de 20000 ciclos com uma densidade de corrente constante de 2,0 A g⁻¹ em um potencial de célula de 1,0 V para os SCs H5 e H6. Para o SC de H3 foi avaliada mais de 5000 ciclos com uma densidade de corrente constante de 2,0 A g⁻¹ em um potencial de célula de 0,9 e 1,7 V em meio aquoso e orgânico, respectivamente.

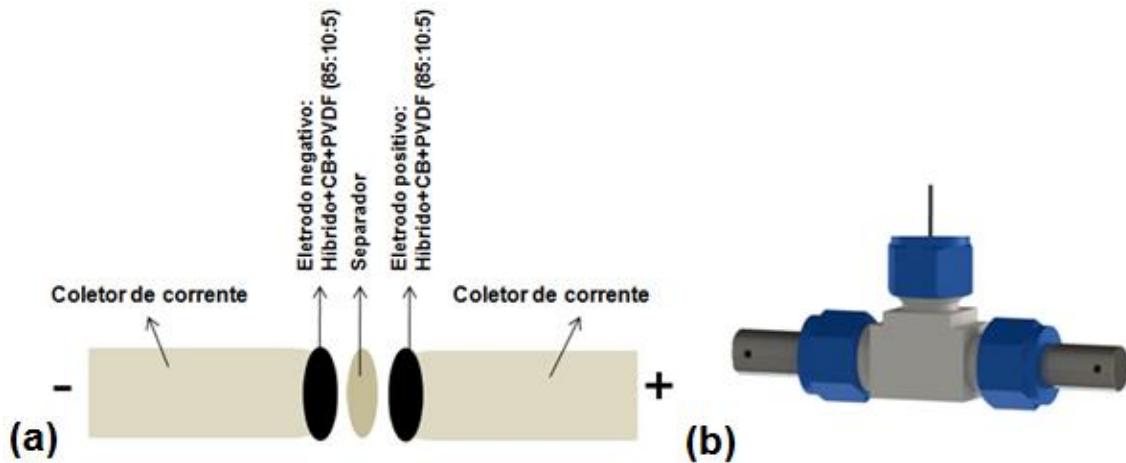


Figura 12: (a) Esquema da montagem dos SCs simétricos e (b) imagem da célula Swagelok “tipo T”.

Os testes de VC foram realizados em uma configuração de dois e três eletrodos (em cada eletrodo separadamente) com taxa de varredura de 20 mV s⁻¹.

Todos os parâmetros eletroquímicos do SC simétrico foram calculados a partir de experimentos galvanostáticos. A partir dessas experiências, a capacitância específica de célula (C_{cel}), a capacitância específica de cada eletrodo (C_+ ou C_-), resistência em série equivalente (ESR), eficiência coulômbica (ϵ) e eficiência energética (EE) foram calculadas a partir das Equações 3–8 [143].

$$C_{cel} = \frac{2I (\int V dt)}{(m_+ + m_-) V_{descarga}^2} \quad (3)$$

$$C_+ = \frac{2I (\int U_+ dt)_{descarga}}{(m_+) U_{+descarga}^2} \quad (4)$$

$$C_- = \frac{2I (\int U_- dt)_{descarga}}{(m_-) U_{-descarga}^2} \quad (5)$$

$$ESR = \frac{V_{\max, carga} - V_{descarga}}{I} \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{descarga}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad (7)$$

$$EE = \frac{(\int V dt)_{descarga}}{(\int V dt)_{carga}} \times 100 \quad (8)$$

onde I é a corrente aplicada, t é o tempo, V é o potencial da célula, m_+ e m_- são as massas do material ativo dos eletrodos positivo e negativo, respectivamente, Δt é o tempo de descarga, $V_{\max, carga}$ o potencial máximo da célula atingido pelo SC durante o carregamento e a $V_{descarga}$ é o potencial máximo da célula evitando a queda ôhmica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo dedicou-se a caracterização físico-química, morfológica, eletroquímica e elétrica dos nanotubos puros (NTC), oxidados (NTC-ox), amino funcionalizados (NTC-DAP e NTC-TEPA) e dos seis híbridos sintetizados. O estudo em supercapacitores foi realizado para os híbridos H3, H5 e H6.

3.1. Caracterizações Físico Químicas

3.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros obtidos para as amostras nas diferentes etapas de funcionalização dos NTC com a 1,3-diaminopropano (DAP) estão apresentados na Figura 13. As bandas em destaque mostram a diferenciação obtida em cada etapa das sínteses.

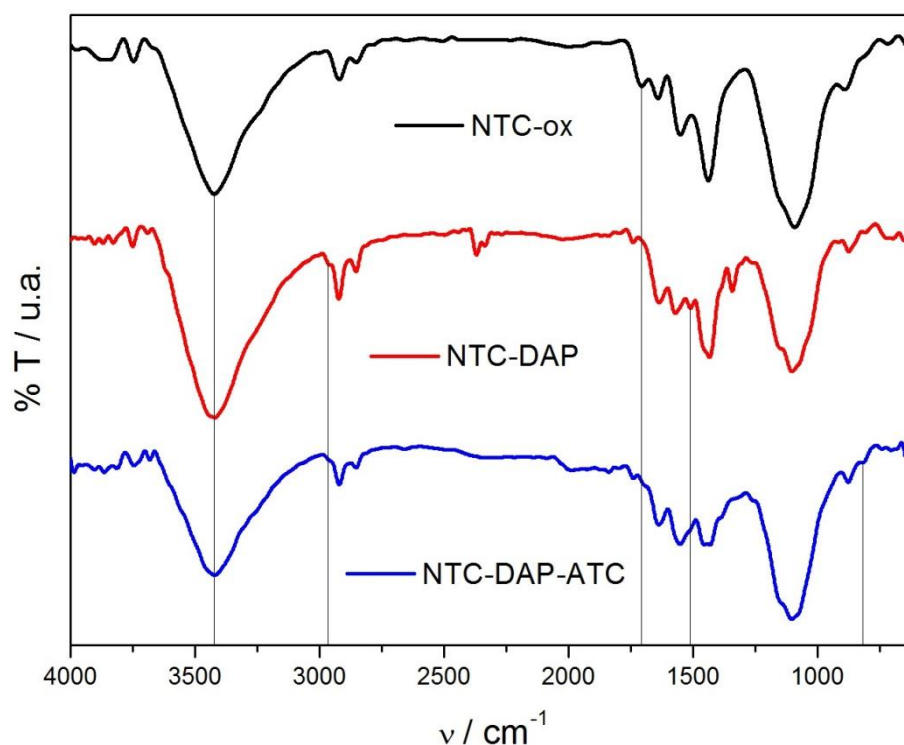


Figura 13: Espectros de IV obtidos para o NTC-ox, NTC-DAP e NTC-DAP-ATC.

O espectro que se refere à etapa de oxidação (NTC-ox) mostrou uma banda em 3422 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H, uma banda 1707 cm^{-1} associada ao

estiramento C=O e 1092 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O [88,144]. Com o acoplamento da amina 1,3-diaminopropano (NTC-DAP), observou-se uma banda em 2966 cm^{-1} associada ao estiramento C-H de alifáticos presentes na estrutura da amina. As bandas em 2924 e 2847 cm^{-1} são associadas ao estiramento C-H de alifáticos presentes na estrutura do NTC. A banda 1513 cm^{-1} está associada a ligações N-H de aminas e amidas secundárias [145]. Observou-se um estiramento de C-N de aminas com picos em 1344 e 1154 cm^{-1} [146–148]. Já as amostras funcionalizadas com o ATC (NTC-DAP-ATC) apresentaram bandas similares ao material de partida, NTC-DAP. A banda de pequena intensidade em 815 cm^{-1} foi identificada para vibração da ligação C-S no monômero adicionado [149–151]. As atribuições referentes às bandas observadas estão relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2: Principais atribuições dos espectros de IV para os NTC-ox, NTC-DAP e NTC-DAP-ATC.

Número de onda / cm^{-1}			Atribuições
NTC-ox	NTC-DAP	NTC-DAP-ATC	
3422	3430	3422	ν (C-O)
-	2966	2964	ν (C-H) alifático da amina
2925, 2849	2924, 2847	2919, 2855	ν (C-H) alifático
1707	1744	1744	ν (C=O)
1554	1572	1554	δ (N-H)
-	1513	-	N-H de aminas e amidas secundárias
	1344, 1154	1375, 1151	ν (C-N) de aminas
1092	1103	1101	ν (C-O)
-	-	815	ν (C-S)

ν = estiramento, δ = deformação angular

A Figura 14 apresenta os espectros obtidos para as amostras nas diferentes etapas de funcionalização dos NTC com a tetraetilenopentamina (TEPA).

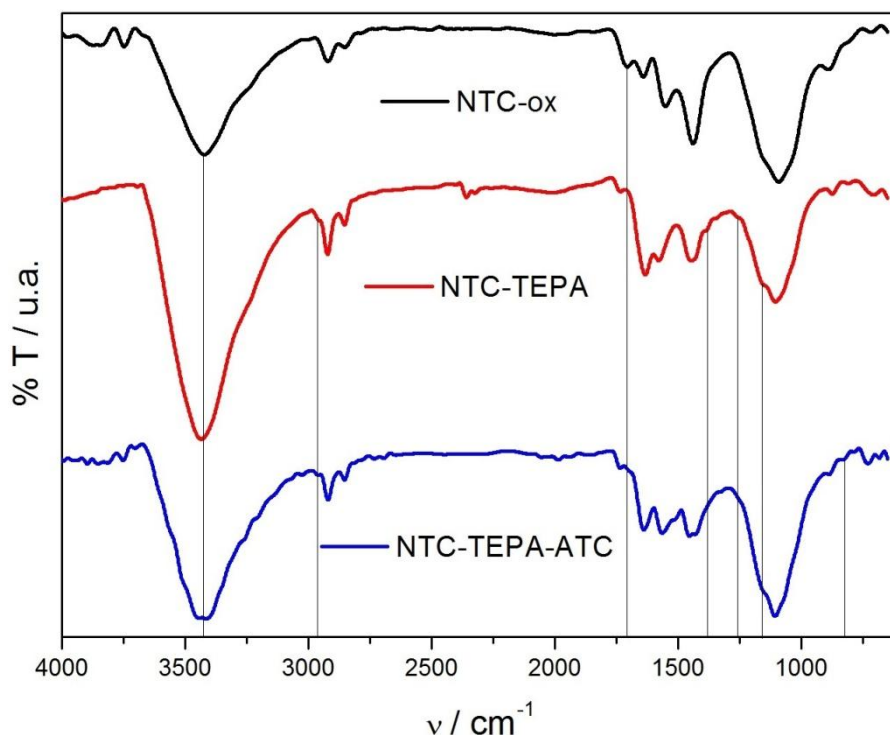


Figura 14: Espectros IV obtidos para o NTC-ox, NTC-TEPA e NTC-TEPA-ATC.

As estruturas das aminas DAP e TEPA possuem grupos funcionais similares que resultam em bandas próximas na análise por IV. A série de bandas presentes entre 1100-1590 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-N e deformações N-H de aminas e amidas. A banda em 1378 cm^{-1} está associada à deformação angular de C-H referente a ligação -N-CH₂- presente no TEPA [152,153]. As atribuições referentes às bandas observadas estão relacionadas na Tabela 3.

Tabela 3: Principais atribuições dos espectros de IV para os NTC-ox, NTC-TEPA e NTC-TEPA-ATC.

Número de onda / cm^{-1}			Atribuições
NTC-ox	NTC-TEPA	NTC-TEPA-ATC	
3422	3430	3414	ν (C-O)
-	2962	2961	ν (C-H) alifático da amina
2925, 2849	2923, 2851	2923, 2853	ν (C-H) alifático
1707	1733	1734	ν (C=O)
1554	1573	1564	δ (N-H)
-	-	1508	N-H de aminas e amidas
-	1378, 1267, 1160	1152	ν (C-N) de aminas
1092	1106	1112	ν (C-O)
-	-	830	ν (C-S)

ν = estiramento, δ = deformação angular

A Figura 15 apresenta o espectro obtido para o poli(3,4-etilenodioxitiofeno-co-pirrol) (P(EDOT-co-Py)) e os espectros referentes aos híbridos obtidos pelo crescimento do P(EDOT-co-Py) diretamente ligados aos NTC funcionalizados com as aminas TEPA, formando o H1, e com a DAP, formando H4.

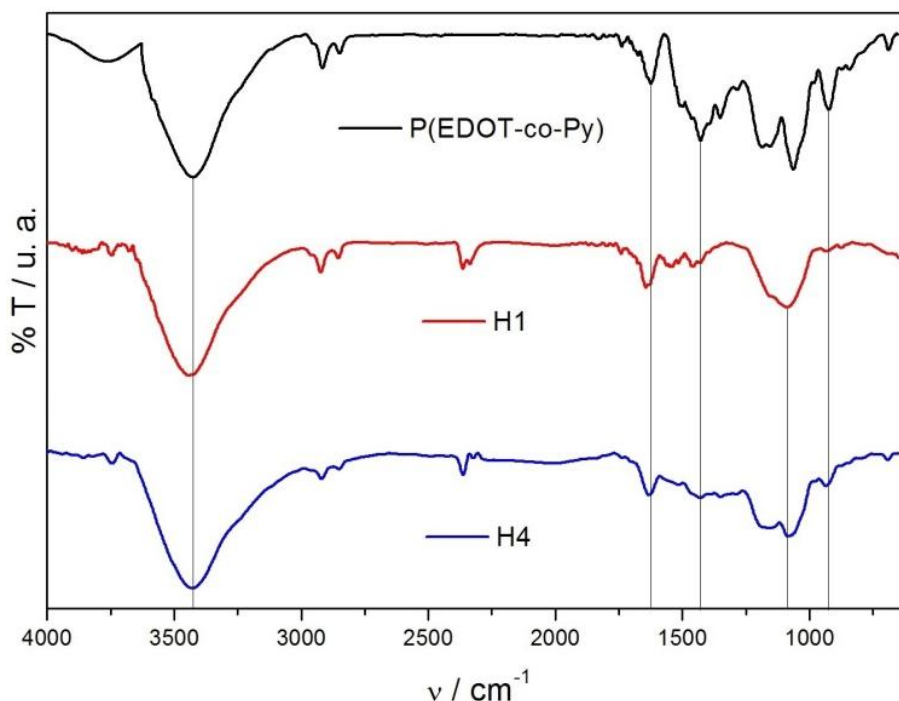


Figura 15: Espectros IV obtidos para o P(EDOT-co-Py), H1 e H4.

O espectro que se refere ao copolímero P(EDOT-co-Py) mostrou bandas em 3421 e 2960 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação N-H do anel de pirrol. As bandas 2919 e 2847 cm^{-1} estão associadas ao estiramento C-H dos anéis aromáticos presentes no P(EDOT-co-Py) [154]. As bandas 1504, 1467, 1425, 1396, 1062 e 928 cm^{-1} correspondem estiramentos N-H, C-N e C-C em aromáticos, mostrando a presença de PPy no copolímero [155]. As bandas de pequena intensidade em 840, 788 e 688 cm^{-1} foram identificadas com estiramento da ligação C-S presente no EDOT [149–152].

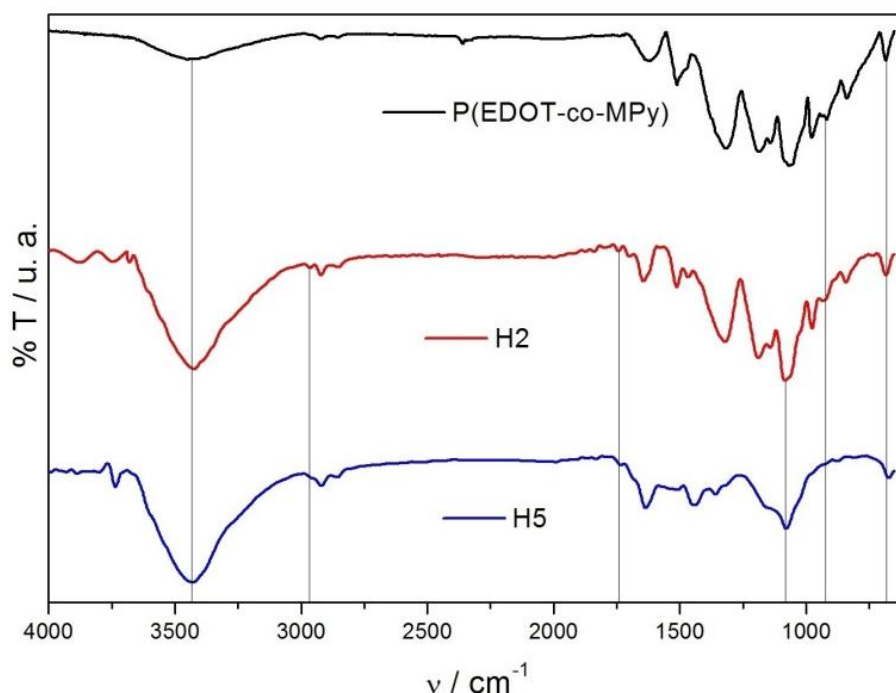
Já as amostras dos híbridos obtidos pelo crescimento do P(EDOT-co-Py) diretamente ligados aos NTC funcionalizados apresentaram bandas similares ao material do copolímero com a presença de uma banda em 1088 cm^{-1} para o H1 e 1081 cm^{-1} para o H4 identificadas com o estiramento C-O em alcoóis devido a oxidação dos NTC em etapas anteriores [73,88,144,156]. As atribuições referentes às bandas observadas estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 4: Principais atribuições dos espectros de IV para os P(EDOT-co-Py), H1 e H4.

Número de onda / cm^{-1}			Atribuições
P(EDOT-co-Py)	H1	H4	
3421, 2960	3434, 2962	3430, 2957	ν (N-H)
2919, 2847	2922, 2851	2919, 2856	ν (C-H)
1738	1741	1736	ν (C=O)
1676, 1630	1633	1633	ν (N-H)
1504,1467,1425, 1396	1562, 1540, 1515, 1500, 1461, 1427	1512, 1430, 1391	ν (C=C), ν (C-C) e ν (C-N)
1352, 1283, 1167	1153	1350, 1287, 1166	ν (C=C)
-	1088	1081	ν (C-O) de álcoois
1062, 928	933	934	ν (C-N) e ν (C-O-C)
840, 788, 688	872, 783, 689	876, 795, 690	ν (C-S)

ν = estiramento

A Figura 16 mostra os espectros do poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-metilpirrol) (P(EDOT-co-MPy)) e dos dois híbridos derivados deste copolímero com as aminas TEPA (formando o H2) e DAP (formando o H5). No espectro do P(EDOT-co-MPy) observou-se bandas em 1318 cm^{-1} atribuídas a deformação de $-\text{CH}_3$ e 1062 cm^{-1} associada ao estiramento do grupo N-C presentes no MPy [152,157]. Observou-se também as bandas em 833 e 679 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C-S presente no EDOT [149–152].

**Figura 16:** Espectros IV obtidos para o P(EDOT-co-MPy), H2 e H5.

Os híbridos H2 e H5, derivados do P(EDOT-co-MPy), apresentam bandas referentes a este copolímero, além das bandas associadas aos modos vibracionais do NTC-TEPA e NTC-DAP, respectivamente, conforme já apresentado anteriormente. A Tabela 5 apresenta as principais atribuições referentes às bandas observadas e suas atribuições.

Tabela 5: Principais atribuições dos espectros de IV para os P(EDOT-co-MPy), H2 e H5.

Número de onda / cm^{-1}			Atribuições
P(EDOT-co-MPy)	H2	H5	
3414, 2927	3421, 2963	3430, 2960	ν (N-H)
2847	2920, 2844	2919, 2853	ν (C-H)
-	1838, 1741	1732	ν (C=O)
1619	1698, 1644	1685, 1635	ν (N-H)
1512, 1474	1513, 1466	1508, 1442	ν (C=C), ν (C-C) e ν (C-N)
1318	1319	1357, 1321	δ (CH_3) metilpirrol
1187, 1140	1187, 1141	1153	ν (C=C)
-	1084	1080	ν (C-O) de álcoois
1062	-	-	ν (N-C) e ν (O-C-O)
977	977	979	ν (C-S)
917	933	932	ν (O-C-O)
833, 679	843, 684	875, 812, 673	ν (C-S)

ν = estiramento, δ = deformação angular

A Figura 17 mostra os espectros do poli(3,4-etilenodioxítiofeno-co-3-(pirrol-1-metil)piridina) (P(EDOT-co-PyMP)) e dos híbridos derivados deste copolímero com as aminas TEPA (formando o H3) e DAP (formando H6).

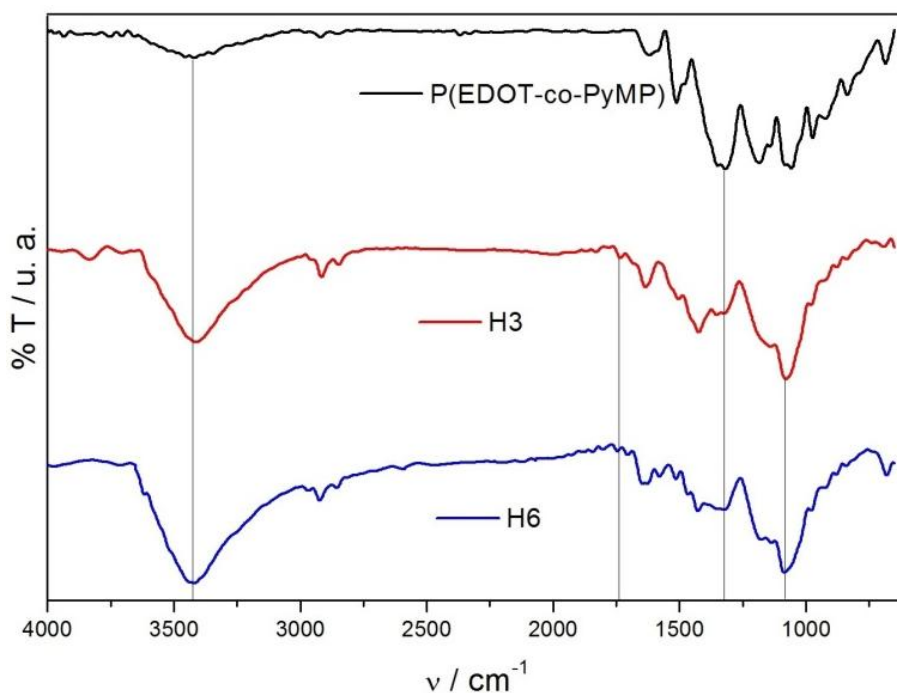


Figura 17: Espectros IV obtidos para o P(EDOT-co-PyMP), H3 e H6.

No espectro do P(EDOT-co-PyMP) observou-se bandas em 1590, 1512 e 1482 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações C=C e C=N presentes na unidade monomérica 3-PyMP. A banda em 975 cm^{-1} associa-se ao estiramento C=N em piridina e ao estiramento da ligação C-S presente no EDOT. Observou-se também as bandas em 836 e 685 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C-S e deformação da ligação C-H presentes nos anéis aromáticos [149–152]. Os híbridos H3 e H6 tiveram bandas semelhantes aos seus materiais de origem como já descrito anteriormente. As principais atribuições estão organizadas na Tabela 6.

Tabela 6: Principais atribuições dos espectros de IV para os P(EDOT-co-PyMP), H3 e H6.

P(EDOT-co-PyMP)	Número de onda / cm ⁻¹		Atribuições
	H3	H6	
3424, 2924	3415, 2954	3424, 2968	ν (N-H)
2847	2912, 2849	2927, 2853	ν (C-H)
-	1823, 1734	1800, 1746, 1704	ν (C=O)
1620	1680, 1633	1639	ν (N-H)
1590, 1512, 1482	1503, 1424	1581, 1513, 1467, 1428	ν (C=C) e ν (C=N)
1330	1336	1386, 1342	δ (CH ₃) do metil
1183, 1143	1140	1177, 1137	ν (C=C)
-	1080	1086	ν (C-O) de álcoois
1068	-	-	ν (N-C) e ν (O-C-O)
975	980	979	ν (C-S) e ν (C=N) em piridina
921	928	928	ν (O-C-O)
836, 685	877, 837, 692	880, 839, 680	ν (C-S) e δ (C-H) fora do plano em anel

ν = estiramento, δ = deformação angular

3.1.2. Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS)

Para avaliar melhor a estrutura dos híbridos sintetizados, as medidas de XPS foram realizadas para os principais elementos de interesse, C1s, O1s, N1s, S2s e S2p e os espectros XPS são mostrados na Figura 18.

A fotoemissão de C1s atinge um pico em torno de 285 eV, presente em todas as amostras, estão associados à ligação C-C. Os picos de O1s apareceram em 532 eV e são devidos à etapa de oxidação do NTC e para os copolímeros devido a ligação C-O-C presente no EDOT. Já N1s possui um pico em aproximadamente 398 eV e foi observado nas amostras NTC-TEPA, NTC-DAP, NTC-TEPA-ATC, NTC-DAP-ATC, em copolímeros e híbridos, conforme o esperado devido ao processo de inserção da amina no caso dos NTC funcionalizados, a presença de pirrol no caso dos copolímeros e de ambos os motivos para o caso dos híbridos. Os picos S2s (228 eV) e S2p (164 eV) foram observados nas amostras de copolímeros e híbridos devido a presença do EDOT e, em menor grau na amostra NTC-TEPA-ATC e NTC-DAP-ATC devido à adição do tiofeno da unidade de monômero. A porcentagem atômica dos elementos presentes em cada amostra, obtidos a partir dos espectros de XPS estendidos, pode ser observada na Tabela 7. Pode-se confirmar através dos espectros de XPS o sucesso de funcionalização em cada etapa com a obtenção dos materiais

intermediários (NTC-ox, NTC-TEPA, NTC-DAP, NTC-TEPA-ATC e NTC-DAP-ATC) e dos materiais de interesse, os híbridos inéditos (H1, H2, H3, H4, H5 e H6). Esses resultados corroboram com as informações obtidas em IV, Raman, TG e MET, mostrando a presença das ligações e dos átomos inseridos durante todo o processo de síntese.

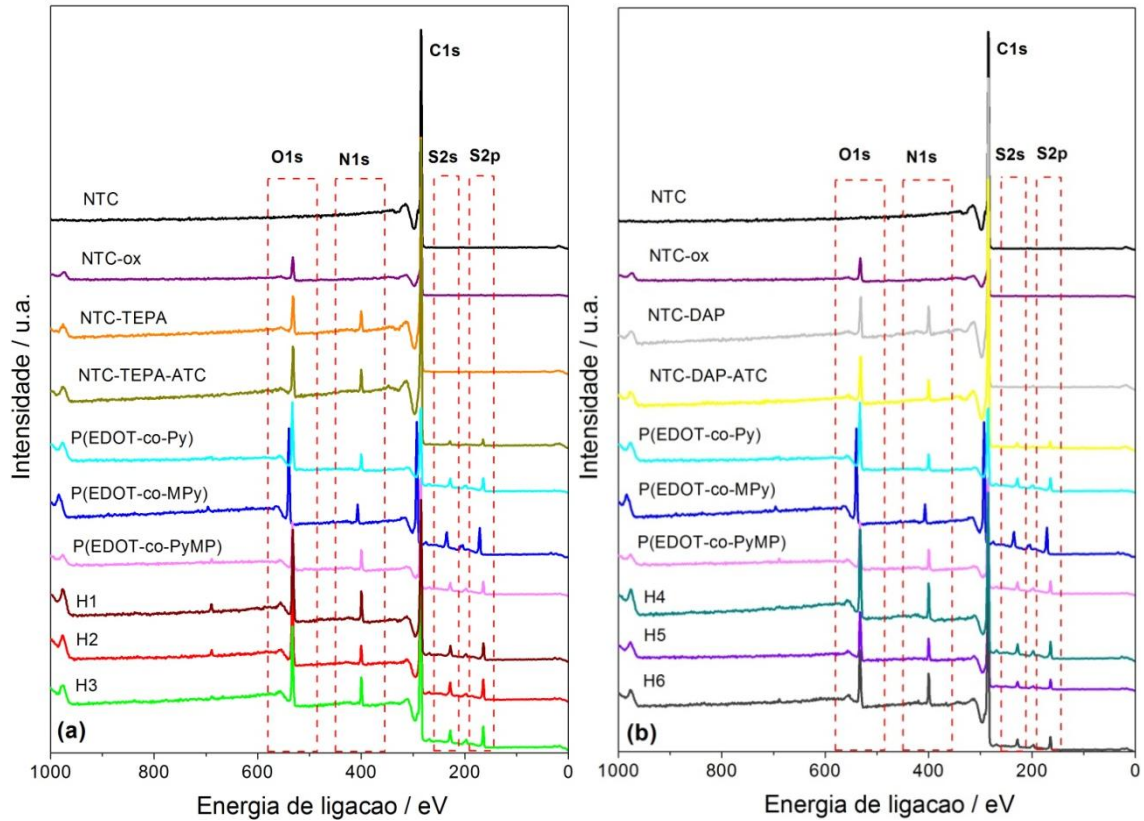


Figura 18: Espectros de XPS estendidos para o (a) NTC, NTC-ox, NTC-TEPA, NTC-TEPA-ATC, P(EDOT-co-Py), P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H1, H2 e H3 e (b) NTC, NTC-ox, NTC-DAP, NTC-DAP-ATC, P(EDOT-co-Py), P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H4, H5 e H6.

Tabela 7: Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de NTC-ox, NTC-TEPA, NTC-DAP, NTC-TEPA-ATC, NTC-DAP-ATC, P(EDOT-co-Py), P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H1, H2, H3, H4, H5 e H6.

Amostra	% atômica			
	C1s	O1s	N1s	S2p
NTC-ox	89,78	10,22	-	-
NTC-TEPA	88,61	6,54	4,85	-
NTC-DAP	89,66	5,05	5,29	-
NTC-TEPA-ATC	88,14	6,66	4,05	1,15
NTC-DAP-ATC	87,03	7,24	4,58	1,15
P(EDOT-co-Py)	65,09	19,72	6,35	8,83
P(EDOT-co-MPy)	61,78	22,50	5,41	10,32
P(EDOT-co-PyMP)	67,51	16,41	8,55	7,51
H1	67,14	20,70	6,66	5,50
H2	69,17	19,06	4,91	6,86
H3	78,66	10,78	5,89	4,67
H4	69,13	15,54	8,73	6,60
H5	76,86	11,58	7,02	4,54
H6	80,38	8,99	6,29	4,34

As atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir da deconvolução dos espectros de XPS na região do C1s para o NTC-TEPA-ATC e os híbridos associados a essa funcionalização de amina (H1, H2 e H3) e ao NTC-DAP-ATC e os híbridos a ele associados (H4, H5 e H6) estão apresentados na Tabela 8. A posição do pico do C1s do átomo de carbono em todas os materiais está centrado em aproximadamente 285 eV. Os picos de C1s associados às ligações C=C, C-C e C-S possuem menor energia de ligação do que os picos de C-N e C-O devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos. Os resultados indicam uma ligação covalente entre os copolímeros e NTC funcionalizado, pois um pico de fotoemissão primário em 285,5 eV (associado as contribuição das ligações C-S), mais largo e intenso para os híbridos, foi obtido no espectro de fotoemissão C1s dos híbridos quando comparado ao NTC-TEPA-ATC e NTC-DAP-ATC [100]. Observou-se também um pico satélite em aproximadamente 290,9 eV para todas as amostras que pode ser associado às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ [158]. A porcentagem atômica das ligações de carbono presente em cada amostra pode ser observada no Apêndice 1 (Tabela A1.1).

Tabela 8: Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da deconvolução dos espectros de XPS na região do C1s das amostras NTC-TEPA-ATC, H1, H2 e H3 e NTC-DAP-ATC, H4, H5 e H6.

Atribuições	Energia de ligação / eV			
	NTC-TEPA-ATC	H1	H2	H3
C=C	284,48	284,50	284,51	284,50
C-C	285,01	285,07	285,05	285,05
C-S	285,52	285,55	285,60	285,55
C-N	286,11	286,11	286,15	286,12
C-O	286,71	286,85	286,71	286,78
N-C=O	287,75	287,76	287,39	287,61
C=O	288,69	288,66	288,46	288,49
COOH	289,80	289,51	289,49	289,52
Satélite	290,81	290,85	290,71	291,03
	NTC-DAP-ATC	H4	H5	H6
C=C	284,50	284,25	284,25	284,50
C-C	285,05	284,98	284,87	285,06
C-S	285,47	285,51	285,50	285,55
C-N	286,06	286,12	286,10	286,10
C-O	286,77	286,85	286,75	286,75
N-C=O	287,78	287,7	287,58	287,60
C=O	288,75	288,57	288,63	288,48
COOH	289,84	289,47	289,70	289,53
Satélite	290,98	290,57	290,94	291,14

Os ajustes dos picos de XPS na região do O1s são apresentados na Tabela 9 e o pico em aproximadamente 534 eV pode ser associado à ligação O-H atribuídos à presença de grupos oxigenados adsorvidos na superfície dos tubos ou provenientes de resíduos ácidos da oxidação. Outros picos foram observados, como um relacionado à ligação C=O em ~530 eV associado a grupos carbonila, a ligação C-O-C em ~532 eV associada a éteres e a ligação C=O em ~533 eV que refere a grupos carbonílicos de ésteres, amidas e anidridos [159]. A porcentagem atômica das ligações com oxigênio presente em cada amostra pode ser observada no Apêndice 1 (Tabela A1.2).

Tabela 9: Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da deconvolução dos espectros de XPS na região do O1s das amostras NTC-TEPA-ATC, H1, H2 e H3 e NTC-DAP-ATC, H4, H5 e H6.

Atribuições	Energia de ligação / eV			
	NTC-TEPA-ATC	H1	H2	H3
C=O	530,54	530,53	530,60	530,26
C-OH / N-C=O	531,42	531,35	531,42	531,18
C-O-C	532,34	532,24	532,22	532,02
O*-(C=O)-C	533,43	533,10	533,18	533,20
H ₂ O adsorvida	534,67	533,80	533,89	534,00
	NTC-DAP-ATC	H4	H5	H6
C=O	530,36	530,41	530,13	530,18
C-OH / N-C=O	531,27	531,35	531,07	531,14
C-O-C	532,20	532,44	532,08	532,04
O*-(C=O)-C	533,36	533,25	533,00	533,21
H ₂ O adsorvida	534,48	534,40	533,83	534,00

Além disso, os espectros também mostram os picos de fotoemissão na região do N1s, com picos em torno de 398 eV relacionados a amins e em aproximadamente 400 eV relacionados a amidas, confirmando a ligação covalente entre a amina e os grupos carboxílicos da unidade monomérica de tiofeno (ATC) [159,160]. No NTC-TEPA e NTC-DAP, as áreas dos picos de amina e de amida possuem valores próximos, enquanto no NTC-TEPA-ATC e NTC-DAP-ATC a área do pico correspondente à amida é maior que a da amina, mostrando sucesso nessa etapa de síntese.

Notou-se também a ligação covalente entre os copolímeros e o NTC obtidos através dos picos de fotoemissão na região do S2s (~228 eV) e S2p (~164 eV) confirmando a presença do tiofeno nas amostras dos híbridos [100,161].

As figuras dos espectros de XPS na região do C1s, O1s, N1s e S2p para os NTC-TEPA-ATC, NTC-DAP-ATC, P(EDOT-co-Py), P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H1, H2, H3, H4, H5 e H6 estão no Apêndice 2 deste material.

3.1.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma importante ferramenta para o estudo de estruturas de NTC. Um espectro de NTC possui algumas características principais como um pico intenso em torno de 1300-1400 cm⁻¹, a chamada banda D, atribuída à presença de defeitos ou desordem nos NTC e picos em torno de 1500-1600 cm⁻¹, chamada banda G, originados de modos vibracionais tangenciais das ligações nos átomos de carbono do tipo sp² [162,163]. A

banda D' surge com um pico próximo a banda G, sendo também atribuída a presença de defeitos estruturais e desordem nos NTC. Já a banda G' localiza-se no intervalo de 2400-2800 cm^{-1} e relaciona-se com a cristalinidade dos NTC [164–166]. Ao determinar a relação entre $I_{D'}/I_G$ obtém-se uma medida quantitativa da densidade de defeito na parede lateral do NTC e, conseqüentemente, informações sobre mudanças na estrutura que ocorrem como resultado de estratégias de funcionalização, como ligações de compostos orgânicos [167].

Os espectros Raman dos NTCs funcionalizados em cada etapa de reação são apresentados na Figura 19.

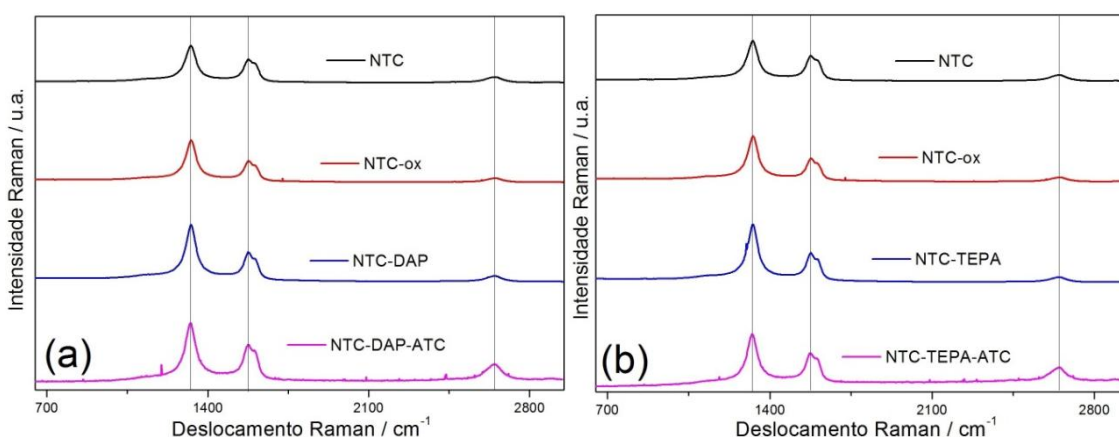


Figura 19: Espectros Raman das amostras (a) NTC, NTC-ox, NTC-DAP e NTC-DAP-ATC ($\lambda_0= 633$ nm) e (b) NTC, NTC-ox, NTC-TEPA e NTC-TEPA-ATC ($\lambda_0= 633$ nm).

Observou-se a presença das quatro bandas características para NTC, as bandas D, G, D' e G' apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Dados obtidos dos espectros Raman para funcionalizações utilizando DAP e TEPA.

	Bandas / cm^{-1}			
	D	G	D'	G'
NTC	1326	1577	1601	2648
NTC-ox	1327	1578	1603	2651
NTC-DAP	1327	1576	1603	2647
NTC-DAP-ATC	1325	1577	1602	2646
NTC-TEPA	1327	1577	1603	2647
NTC-TEPA-ATC	1324	1576	1602	2647

O tratamento ácido altera a superfície do NTC possibilitando sua interação por meio da sua oxidação, já que esta gera a formação de grupos funcionais superficiais, principalmente carboxílicos e hidroxílicos, dependendo das condições de reação e reagentes. Essas alterações

são ‘defeitos’ na camada externa, a qual pode interagir diretamente com outros compostos químicos, pré polímeros e polímeros [168,169].

O aumento na intensidade da banda D corrobora com o efeito esperado pela incorporação de grupos funcionais nas paredes, ou seja, os resultados indicam que os NTC preparados aumentaram a desordem [162].

Os espectros Raman para os híbridos derivados dos copolímeros P(EDOT-co-Py), P(EDOT-co-MPy) e P(EDOT-co-PyMP) estão apresentados nas Figura 20, Figura 21 e Figura 22, respectivamente. Estes espectros foram obtidos em condição ressonante, ou seja, com a energia da luz incidente/excitante próxima com a energia de transição eletrônica das moléculas, próxima ao máximo de absorção das moléculas. Tal condição proporciona uma visão mais profunda da estrutura da molécula obtendo-se espectros com maior intensidade das bandas, o que é desejado no caso de híbridos com grande quantidade de NTCs já que as bandas dos NTCs em espectros de Raman apresentam grande intensidade [170,171].

Os espectros Raman dos híbridos derivados do P(EDOT-co-Py) estão mostrados na Figura 20 e as atribuições das bandas na Tabela 11. As bandas características dos NTCs foram identificadas nos espectros dos híbridos H1 e H4, conforme esperado. As bandas do P(EDOT-co-Py) também foram identificadas e caracterizadas conforme descrito na literatura, como um intermediário dos seus monômeros de origem [163,172–174].

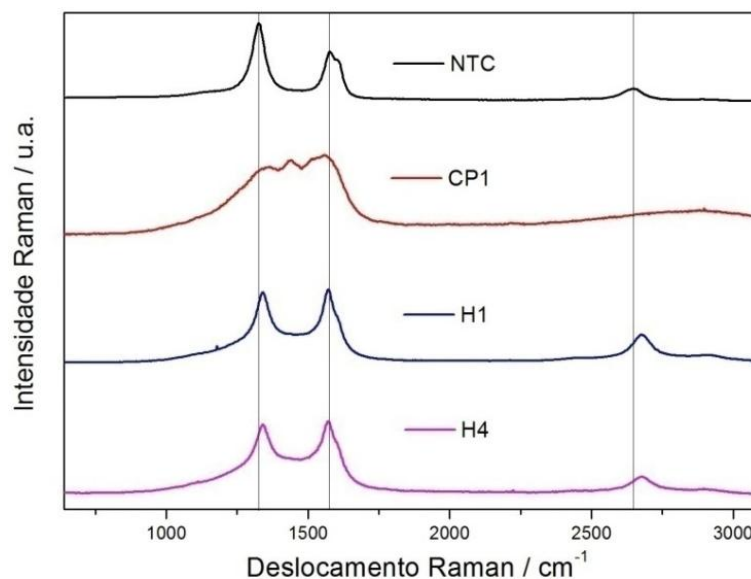


Figura 20: Espectros Raman das amostras do NTC, do P(EDOT-co-Py) e dos H1 e H4 ($\lambda_0 = 532$ nm).

A banda D foi observada em 1338 (H1) e 1332 cm^{-1} (H4), a banda G em 1570 (H1) e 1572 cm^{-1} (H4), banda D' em 1601 (H1) e 1598 cm^{-1} (H4) e a banda G' em 2676 cm^{-1} tanto para H1 quanto para H4.

O espectro que se refere ao copolímero P(EDOT-co-Py) mostrou uma banda em 2865 cm^{-1} que associa-se ao estiramento C-H dos anéis de pirrol e tiofenos [152]. Os picos em 1434, 1555 e 1583 cm^{-1} representam os modos de estiramento da ligação C=C presente nas unidades monoméricas EDOT e Py [163,172]. As bandas 1385, 1400 e 1434 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-N e as 1354 e 1366 referentes ao estiramento da ligação C-C do anel [173]. Já as bandas 746 e 1060 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações C-S-C e C-O-C, respectivamente [175].

Tabela 11: Atribuições das bandas de Raman para os híbridos H1 e H4 derivados do P(EDOT-co-Py).

Bandas / cm^{-1}				Atribuições
NTC	P(EDOT-co-Py)	H1	H4	
-	746	765	750	δ (C-S)
-	1060	1102	-	δ (C-O-C)
1326	-	1338	1332	Banda D
-	1354, 1366, 1385	-	-	ν (C-C), ν (C-N)
-	1400	-	-	ν (C=C), ν (C-N)
-	1434	-	-	ν (C-N), ν (C-H), ν (C=C)
-	1555	-	-	ν (C=C)
1577	-	1570	1572	Banda G
-	1583	-	-	ν (C=C)
1601	-	1601	1598	Banda D'
2648	-	2676	2676	Banda G'
-	2865	2902	2906	ν (C-H)

ν = estiramento, δ = deformação

A Figura 21 apresenta os espectros obtidos para os híbridos H2 e H5 derivados do P(EDOT-co-MPy) e as atribuições das bandas estão relacionadas na Tabela 12. Os híbridos H2 (TEPA) e H5 (DAP) apresentaram as bandas características tanto do NTC quanto do copolímero de origem.

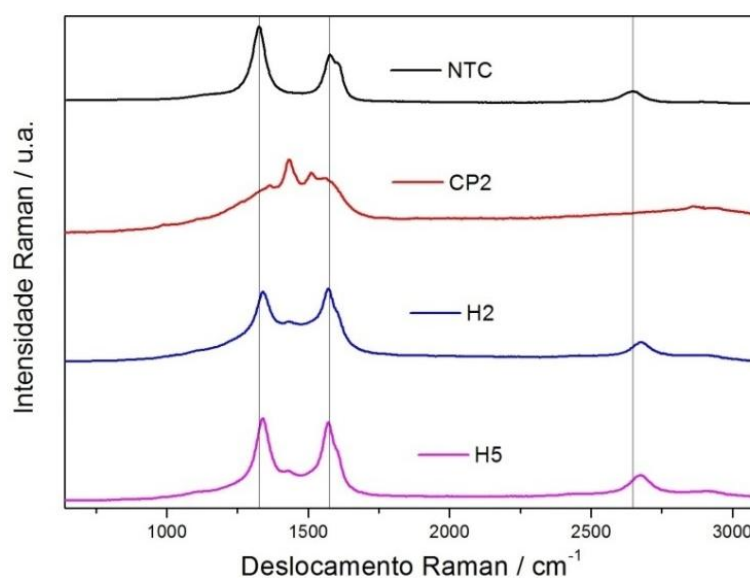


Figura 21: Espectros Raman das amostras do NTC, do P(EDOT-co-MPy) e dos H2 e H5 ($\lambda_0 = 532$ nm).

No espectro do P(EDOT-co-MPy), observou-se bandas 1269 cm^{-1} associadas a deformação da ligação N-H e C-H presente no MPy [173]. Observou-se também as bandas em 686 e 762 cm^{-1} referentes a deformação da ligação C-S e em 989 e 1109 cm^{-1} referentes a deformação da ligação C-O-C [175]. As demais bandas foram descritas anteriormente.

Tabela 12: Atribuições das bandas de Raman para os híbridos H2 e H5 derivados do P(EDOT-co-MPy).

NTC	Bandas / cm^{-1}			Atribuições
	P(EDOT-co-MPy)	H2	H5	
-	686	680	668	δ (C-S)
-	762	758	-	δ (C-S)
-	989	996	-	δ (C-O-C)
-	1109	1106	1110	δ (C-O-C)
-	1269	-	-	δ (N-H), δ (C-H)
1326	-	1337	1338	Banda D
-	1363	-	-	ν (C=C)
-	1430	1431	1427	ν (C-N), ν (C-H), ν (C=C)
-	1508	-	-	ν (C=C)
-	1555	-	-	ν (C=C)
1577	-	1570	1571	Banda G
1601	-	1601	1600	Banda D'
2648	-	2676	2675	Banda G'
-	2865, 2938	2908	2912	ν (C-H)

ν = estiramento, δ = deformação

A Figura 22 mostra os espectros do P(EDOT-co-PyMP) e dos híbridos derivados deste copolímero com as aminas TEPA (formando o H3) e DAP (formando H6).

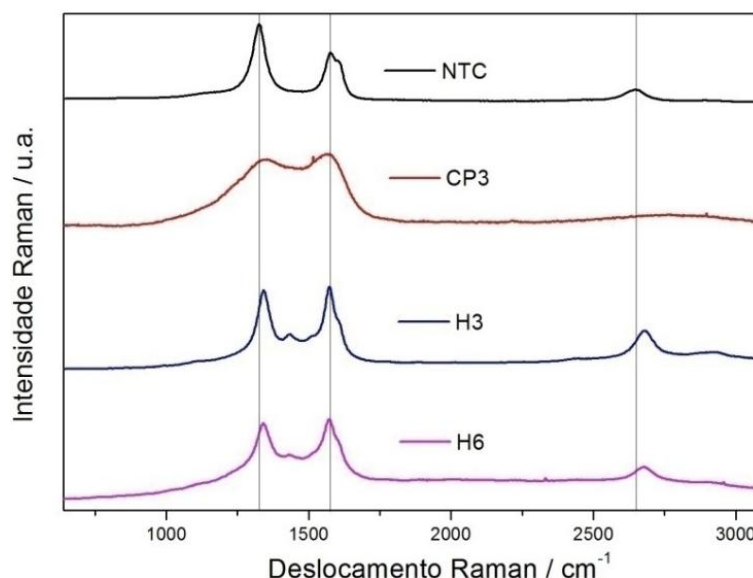


Figura 22: Espectros Raman das amostras do NTC, do P(EDOT-co-PyMP) e dos H3 e H6 ($\lambda_0 = 532$ nm).

No espectro do P(EDOT-co-PyMP) observou-se bandas em 1260 cm^{-1} referentes à deformação das ligações N-H e C-H presentes nas unidades monoméricas 3PyMP e EDOT que o constitui [173]. A banda em 989 (H3) e 1040 (H6) cm^{-1} associa-se ao estiramento C=N em piridina [152]. As demais bandas do P(EDOT-co-PyMP) e dos híbridos H3 e H6 foram semelhantes aos seus materiais de origem como já descrito anteriormente. As principais atribuições estão organizadas na Tabela 13.

Tabela 13: Atribuições das bandas de Raman para os híbridos H3 e H6 derivados do P(EDOT-co-PyMP).

Bandas / cm^{-1}				Atribuições
NTC	P(EDOT-co-PyMP)	H3	H6	
-	675, 759	668	667	δ (C-S)
-	-	989	1040	ν (C=N) em piridina
-	-	1105	1110	δ (C-O-C)
-	1260	-	-	δ (N-H), δ (C-H)
1326	-	1341	1339	Banda D
-	1352	-	-	ν (C=C)
-	-	1432	1431	ν (C-N), ν (C-H), ν (C=C)
-	1560	1512	-	ν (C=C)
1577	-	1571	1570	Banda G
1601	-	1603	1600	Banda D'
2648	-	2676	2676	Banda G'
-	2823	2914	2899	ν (C-H)

ν = estiramento, δ = deformação

3.1.4. Análise termogravimétrica

A caracterização térmica dos NTCs antes e depois de suas modificações foram realizadas utilizando a análise termogravimétrica (TG), que é uma técnica na qual a massa da amostra é medida como uma função da temperatura. No caso, a amostra foi aquecida em um ambiente com ar sintético com uma razão de aquecimento constante, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A TG permite estimar o grau de pureza, o grau de oxidação e a presença de moléculas ligadas nas paredes dos NTC, avaliando, assim, a eficiência das modificações químicas [144,160]. As curvas TG para as amostras NTC, NTC-ox, NTC-DAP e NTC-DAP-ATC estão apresentadas na Figura 23 e para as amostras NTC, NTC-ox, NTC-TEPA e NTC-TEPA-ATC na Figura 24.

Os resultados obtidos pela TG em atmosfera de ar normalmente apresentam decomposição em três etapas. O primeiro estágio, com temperatura entre 100 e $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ está relacionado com a presença de água adsorvida. O segundo é atribuído à decomposição de grupos funcionais gerados nos tratamentos/funcionalizações dos NTCs, sendo 120 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ o intervalo utilizado para análise do grau de funcionalização. Mesmo esse segundo evento sendo comumente utilizado para o cálculo do grau de funcionalização covalente, sua interpretação é mais complexa uma vez que está relacionada com a degradação de grupos funcionais covalentes tanto dos NTCs quanto dos fragmentos oxigenados de carbono (FOCs). Além disso, estudos com dessorção a temperaturas programadas (TPD) mostram eliminação de CO_2 a partir de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (com maioria entre 300 - $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) e uma eliminação de CO acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [176,177]. O último estágio corresponde à decomposição dos NTCs e ocorre em temperaturas mais elevadas [132,144,160,178]. Vale ressaltar que os FOCs são produtos da funcionalização em fragmentos de NTC constituídos por estruturas policíclicas aromáticas com funções oxigenadas e que permanecem adsorvidas aos NTC-ox [179–181].

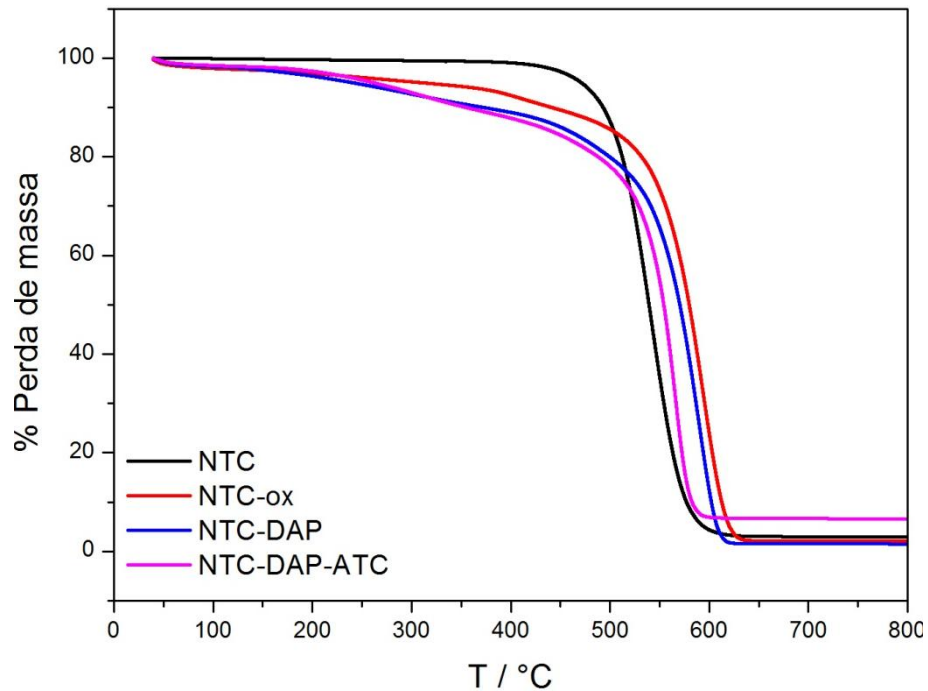


Figura 23: Curvas de TG dos NTCs funcionalizados com DAP: NTC, NTC-ox, NTC-DAP, NTC-DAP-ATC.

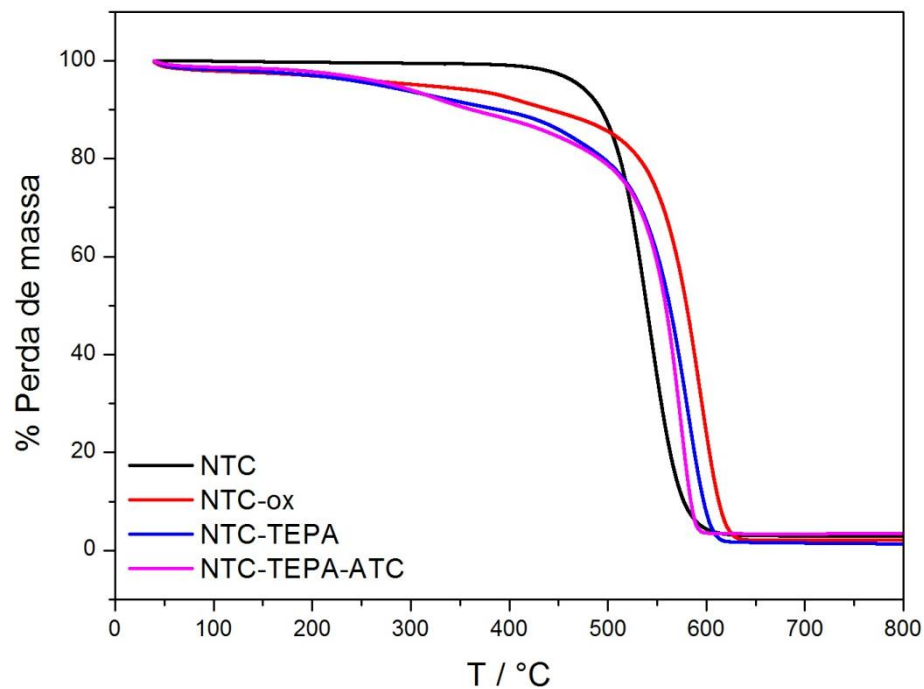


Figura 24: Curvas de TG dos NTCs funcionalizados com TEPA: NTC, NTC-ox, NTC-TEPA, NTC-TEPA-ATC.

Observa-se que o NTC puro apresenta apenas um evento de degradação térmica, com taxa máxima de decomposição em 542 °C, que pode ser associado à queima dos NTC. O resíduo final equivale a 4,0% da massa, que corresponde ao fornecido pelo CTNANO. Já o NTC-ox apresenta três eventos principais ao longo da curva TG: o primeiro, até 120 °C com a

perda de água adsorvida fisicamente foram observadas em todas as análises com perda de massa inferior a 2% em cada estudo, ou seja, as porcentagens apresentadas a seguir são com base seca [132,144,178]; no segundo, entre 120-400 °C, identificou-se uma perda de massa de 5,3% referente a queima característica de grupos funcionais oxigenados ligados covalentemente ao NTC [132,160,178]; em 594 °C há uma perda de massa atribuída à degradação de NTC [182]. Observou-se uma pequena degradação dos FOCs em 411 °C [182]. O efeito observado se deve a remoção de outras formas de carbono termicamente mais instáveis pelo tratamento químico [183,184].

Para a amostra de NTC-DAP, três eventos de degradação térmica foram observados. O evento inicial já foi descrito e o segundo evento, entre 120-400 °C corresponde a uma perda de massa de 9,0% com taxa máxima de decomposição em 302 °C e está relacionado com a queima de grupos funcionais nitrogenados e oxigenado remanescente [160,185]. A queima de NTC ocorreu em 588 °C, com uma pequena degradação de FOCs em 427 °C [182].

Para a amostra de NTC-TEPA, a mesma tendência foi observada, tendo uma perda de massa entre 120-400 °C de 8,5%, com máxima taxa de decomposição em 322 °C, atribuída à queima dos grupos nitrogenados e oxigenados presentes na amostra [160,185] e outra em 581 °C, referente à degradação de NTC. Observou-se uma pequena degradação em 429 °C, relacionada aos FOCs [182].

Para os NTC-DAP-ATC e NTC-TEPA-ATC, observou-se a mesma tendência com perda de massa entre 120-400 °C de 10,7% e 10,9% e taxa máxima de decomposição em 297 e 321 °C, respectivamente. As demais degradações já foram discutidas anteriormente. A Tabela 14 apresenta os graus de funcionalização total de cada nanomaterial em cada etapa da funcionalização.

Tabela 14: Porcentagem do grau de funcionalização dos NTC com DAP, TEPA e com adição ATC.

Amostra	Grau de funcionalização total / % m m⁻¹
NTC-ox	5,3
NTC-DAP	9,0
NTC-TEPA	8,5
NTC-DAP-ATC	10,7
NTC-TEPA-ATC	10,9

A Figura 25 ilustra as curvas de TG do P(EDOT-co-Py) e dos híbridos dele derivados com TEPA (H1) e DAP (H4).

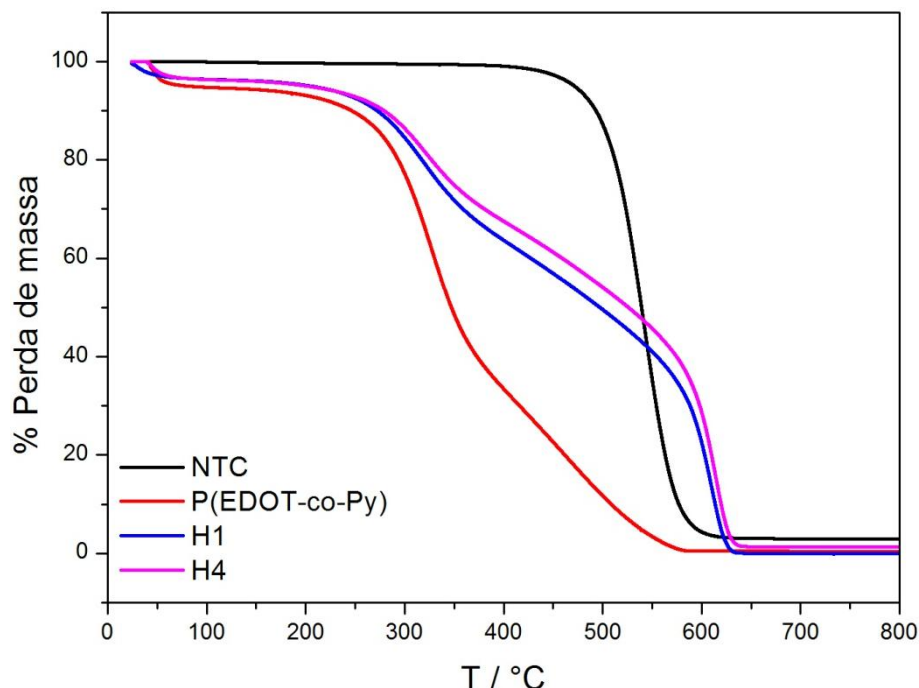


Figura 25: Curvas de TG do NTC, P(EDOT-co-Py), H1 funcionalizado com TEPA e H4 funcionalizado com DAP.

Para o P(EDOT-co-Py) observou-se dois eventos principais de degradação térmica, uma em 324 °C e outra em 457 °C, com perda de massa de 63% e 32%, respectivamente. Essas perdas são atribuídas à degradação termooxidativa da cadeia principal do copolímero. Observa-se que o comportamento de P(EDOT-co-Py) é intermediário aos dos homopolímeros que o originaram conforme descrito na literatura [186,187]. Estes picos também foram observados no H1, em 317 e 460 °C, e no H4, em 321 e 430 °C. A perda de massa nos híbridos H1 e H4 referentes a degradação térmica do P(EDOT-co-Py) foi de 49,2% e 43,5%, respectivamente. Em temperatura mais elevada ocorreu a perda dos NTCs presentes nos híbridos. Essa perda correspondeu a 45,8% para o H1 e 49,4% para o H4, o que faz com que a relação copolímero e NTC nos híbridos seja próxima de 1:1. Os híbridos apresentaram estabilidade térmica próximas, com uma maior estabilidade do H4 que possui DAP na sua estrutura.

As curvas de TG do P(EDOT-co-MPy) e dos híbridos dele derivado com TEPA (H2) e DAP (H5) são apresentadas na Figura 26.

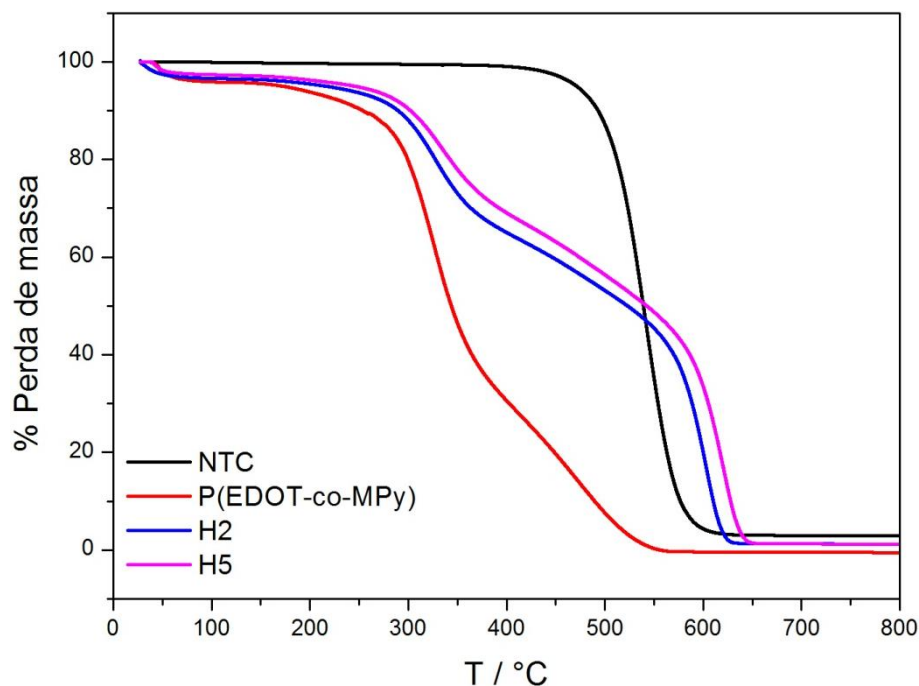


Figura 26: Curvas de TG do NTC, P(EDOT-co-MPy), H2 funcionalizado com TEPA e H5 funcionalizado com DAP.

Para o P(EDOT-co-MPy) observou-se dois eventos principais de degradação térmica, um em 325 °C e outro em 472 °C, com perda de massa de 66,3% e 28,3%, respectivamente. Essas degradações são causadas principalmente pela degradação oxidativa da cadeia do copolímero. O comportamento térmico de P(EDOT-co-MPy) foi intermediário aos dos homopolímeros que o originaram conforme descrito na literatura [157,186]. Estes picos também foram observados no H2, em 328 e 511 °C, e no H5, em 333 e 522 °C. A perda de massa nos híbridos H2 e H5 referentes a degradação térmica do P(EDOT-co-MPy) foi de 44,7% e 44,1%, respectivamente. Em temperatura mais elevada ocorreu a perda dos NTCs presentes nos híbridos. Essa perda correspondeu a 49,5% para o H2 e 49,9% para o H5, o que faz com que a relação copolímero e NTC nos híbridos seja próxima de 1:1. A mesma tendência a estabilidade térmica também foi observada nestes híbridos, sendo o mais estável o H5 que possui DAP na sua estrutura.

As curvas de TG do P(EDOT-co-PyMP) e dos híbridos dele derivados com TEPA (H3) e DAP (H6) são apresentados na Figura 27. Observaram-se três eventos principais de degradação térmica para o P(EDOT-co-PyMP), em 309, 474 e 544 °C, com perda de massa de 51,4%, 35,8% e 5,0%, respectivamente. Essas degradações são causadas devido a degradação oxidativa da cadeia lateral e principal do copolímero. Estes picos também foram observados no H3, em 305 e 410 °C, e no H6, em 304 e 420°C. A perda de massa nos híbridos H3 e H6 referentes a degradação térmica do copolímero foi de 44,5% e 39,1%, respectivamente. Em

temperatura mais elevada ocorreu a perda dos NTCs presentes nos híbridos. Essa perda correspondeu a 48,3% para o H3 e 51,9% para o H6, o que faz com que a relação copolímero e NTC nos híbridos seja próxima de 1:1. Os híbridos apresentaram estabilidade térmica próximas entre si, com maior estabilidade do H6.

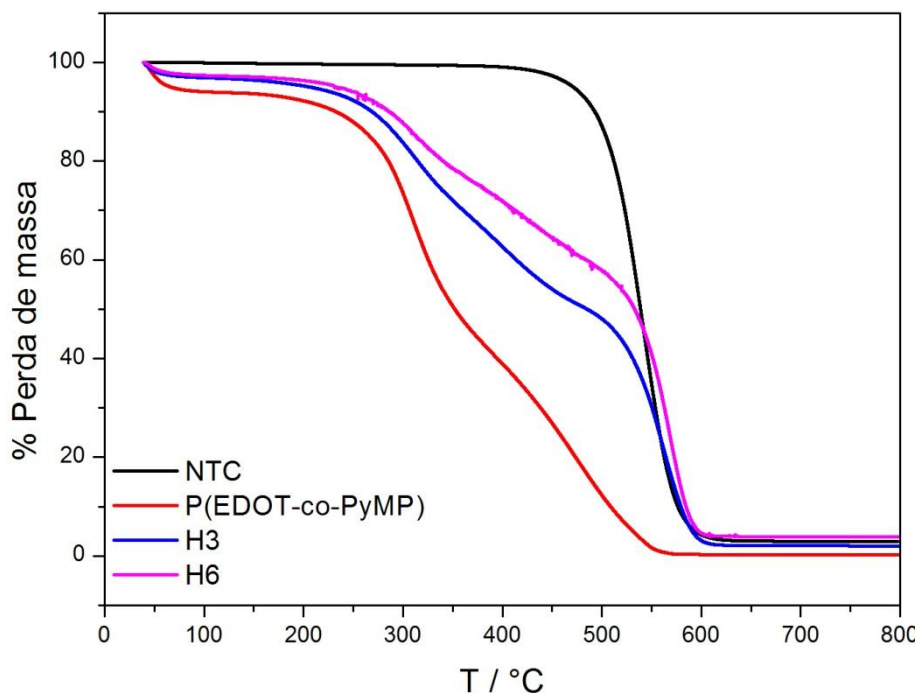


Figura 27: Curvas de TG do NTC, P(EDOT-co-PyMP), H3 funcionalizado com TEPA e H6 funcionalizado com DAP.

A estabilidade térmica do polímero está principalmente associada à massa molecular, a cristalinidade, a estrutura do monômero, a interação entre cadeias de polímero, entre outros. A menor estabilidade desses híbridos, H3 e H6, pode ser atribuída ao impedimento estérico do substituinte no monômero 3-PyMP, que pode resultar em cadeias torcidas, comprometendo também o comprimento das mesmas. Isso faz com que a estabilidade térmica desses materiais seja comprometida em relação aos demais [157].

De maneira geral, os híbridos apresentaram estabilidades térmicas próximas entre si e maior em relação aos materiais de origem, com exceção do H3 e H6 por possuírem uma unidade monomérica (3-PyMP) com maior impedimento estérico se comparada ao Py (H1 e H4) e MPy (H2 e H5). Entre os híbridos com o mesmo copolímero observou-se que os que tinham a amina DAP em sua formação possuíam um pequeno ganho de estabilização se comparados aos que tinham a amina TEPA.

3.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A caracterização morfológica foi realizada antes e depois das modificações nos NTC obtendo-se imagens de MET. O objetivo foi avaliar as condições estruturais das paredes desses NTC sob o efeito dos tratamentos químicos realizados [167,188].

A Figura 28 apresenta imagens obtidas para as amostras NTC puro e o NTC-ox. Verificou-se que os NTC-ox formaram aglomerados menores, indicando uma melhor dispersão.

O tratamento ácido da superfície de NTC é um processo que pode levar a danificação, como abertura ou destruição, das paredes mais externas dos NTCs [63,144,178,189]. A metodologia aplicada neste trabalho foi desenvolvida pelo grupo de Materiais Poliméricos e Multicomponentes [131], sendo eficaz nas modificações com inserção dos grupos funcionais e sem causar danos significativos, o que pode ser observado pelas imagens de MET na Figura 28. Tal metodologia tem sido aperfeiçoada podendo ser usada em grande escala [190].

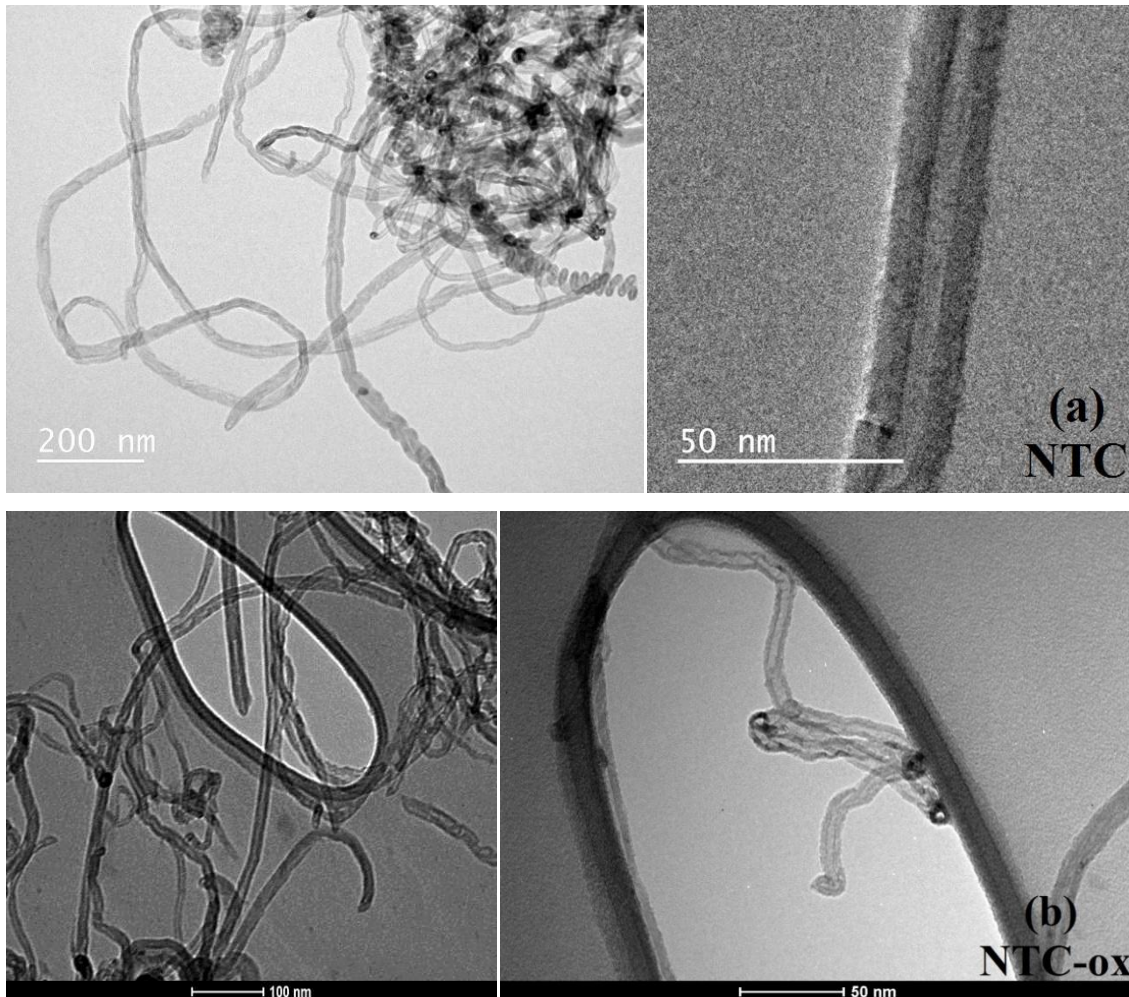


Figura 28: Micrografias MET para as amostras de (a) NTC puro e (b) NTC-ox.

Na Figura 29 e Figura 30 estão apresentadas as imagens obtidas por MET para os híbridos em duas diferentes ampliações. Observou-se que todos os híbridos apresentaram um recobrimento dos NTC pelo copolímero de maneira uniforme por toda a extensão do tubo, conforme esperado [100,191]. Esse comportamento foi observado para todas as imagens obtidas para os diferentes híbridos formando um total de aproximadamente cinquenta imagens.

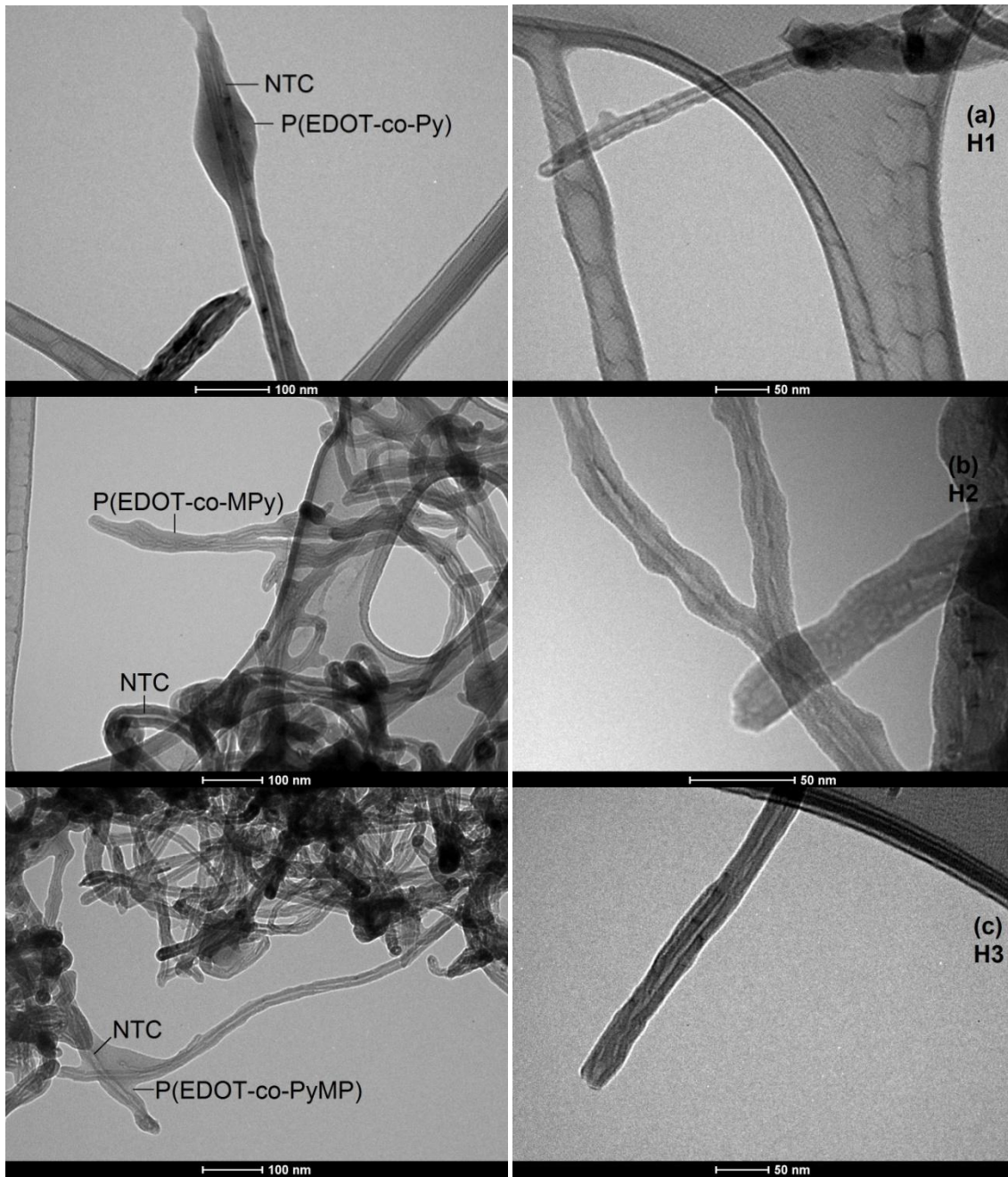


Figura 29: Micrografias MET dos híbridos (a) H1, (b) H2 e (c) H3.

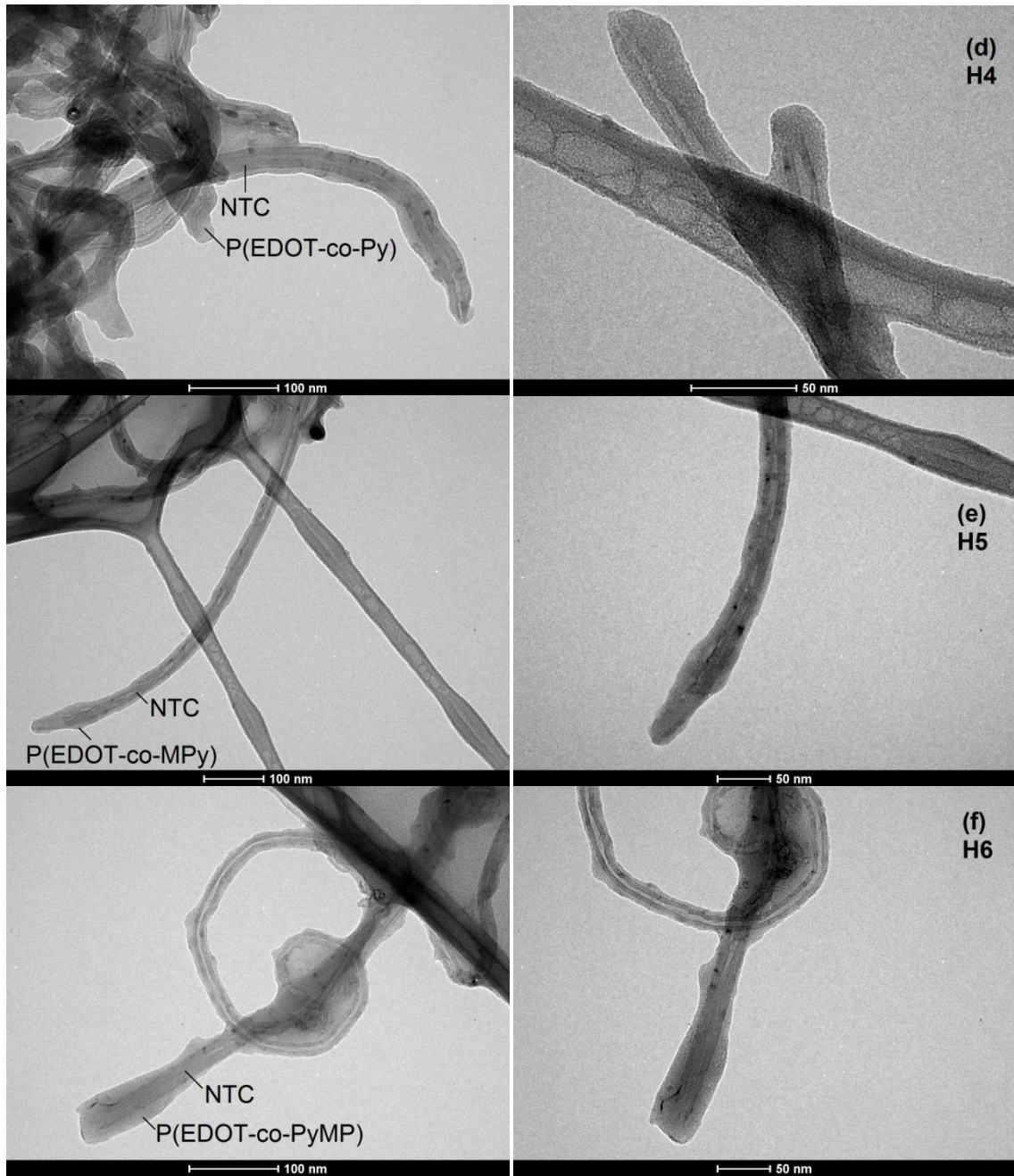


Figura 30: Micrografias MET dos híbridos (d) H4, (e) H5 e (f) H6.

3.2. Caracterizações eletroquímicas

Nesta parte do trabalho buscou-se estudar as características redox dos híbridos sintetizados. A técnica utilizada para os estudos eletroquímicos e para informações qualitativas sobre reações eletroquímicas foi a voltametria cíclica (VC). A VC possibilita a elucidação dos mecanismos redox através do perfil voltamétrico, sendo possível avaliar o

número de etapas envolvidas e a reversibilidade do processo, além de ser uma técnica de baixo custo, sensível e precisa [192].

O preparo do material a ser analisado, assim como a montagem do sistema foi realizado conforme descrito na parte experimental deste trabalho (item 2.4, parte experimental).

A escolha do eletrólito foi realizada de forma que o mesmo não fosse eletroativo na faixa de trabalho analisada. A solução eletrolítica utilizada nesta etapa foi $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ anidra. Essa escolha se orientou pela literatura por consistir em um meio que atenderia tanto tiofenos quanto pirróis, unidades formadoras dos copolímeros presentes nos híbridos sintetizados [31,193,194].

A voltametria cíclica foi realizada na faixa de tensão de $-0,2$ a $1,2 \text{ V}$ em taxas de varredura de $5, 10, 20, 50, 75$ e 100 mV s^{-1} .

Os estudos de velocidade dos copolímeros também foram realizados para fins de comparação e estão apresentados na Figura 31.

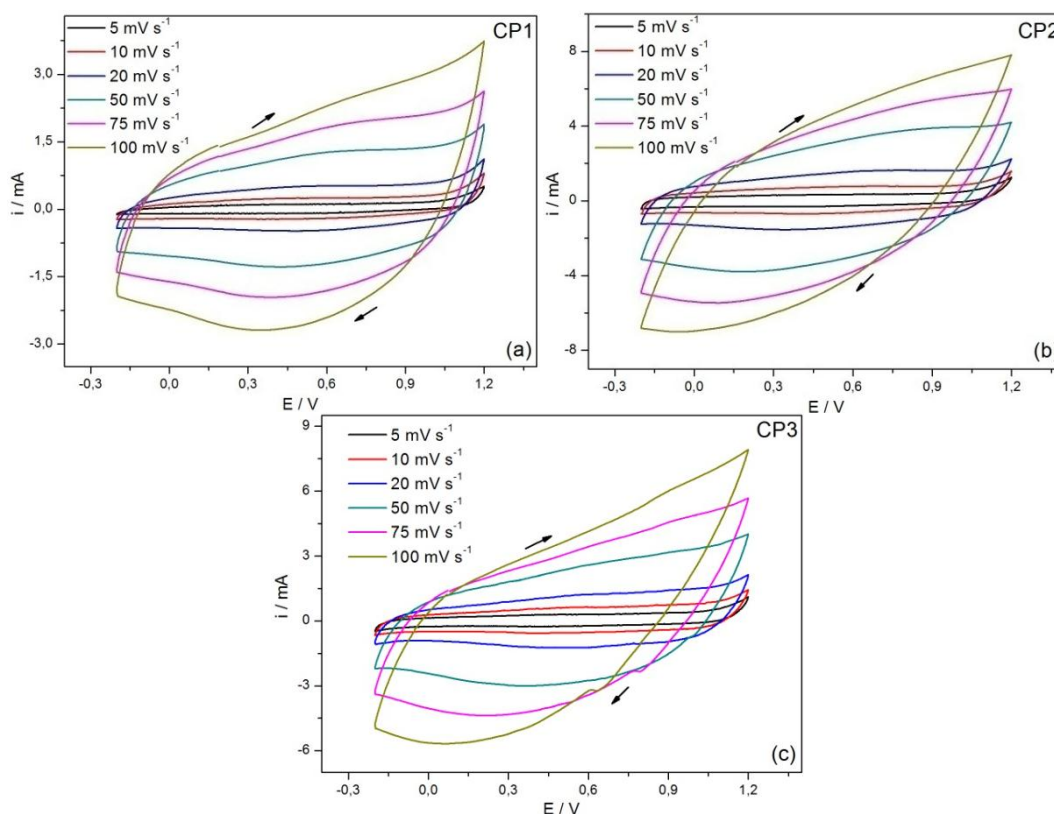


Figura 31: Voltamogramas cíclicos do (a) CP1, (b) CP2 e (c) CP3. $E_t = E_c = \text{Pt}$, $E_r = \text{Ag}/\text{Ag}^+$. Eletrólito: LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{ACN}$. Temperatura ambiente.

As variáveis de interesse (E_{pa} , E_{pc} , $E^{0'}$, $\Delta E_{p/2}$) foram determinadas a partir das curvas voltamétricas com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e analisando estas curvas foram determinados: potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial padrão $E^{0'}$ que é obtido por $\frac{1}{2} (E_{pa} + E_{pc})$, largura a meia altura de pico $\Delta E_{p/2}$ que é determinado pela relação $|E_{pa} - E_{pc}|$. Os voltamogramas obtidos para os híbridos são apresentados na Figura 32 e os dados obtidos das curvas voltamétricas estão relacionados na Tabela 15.

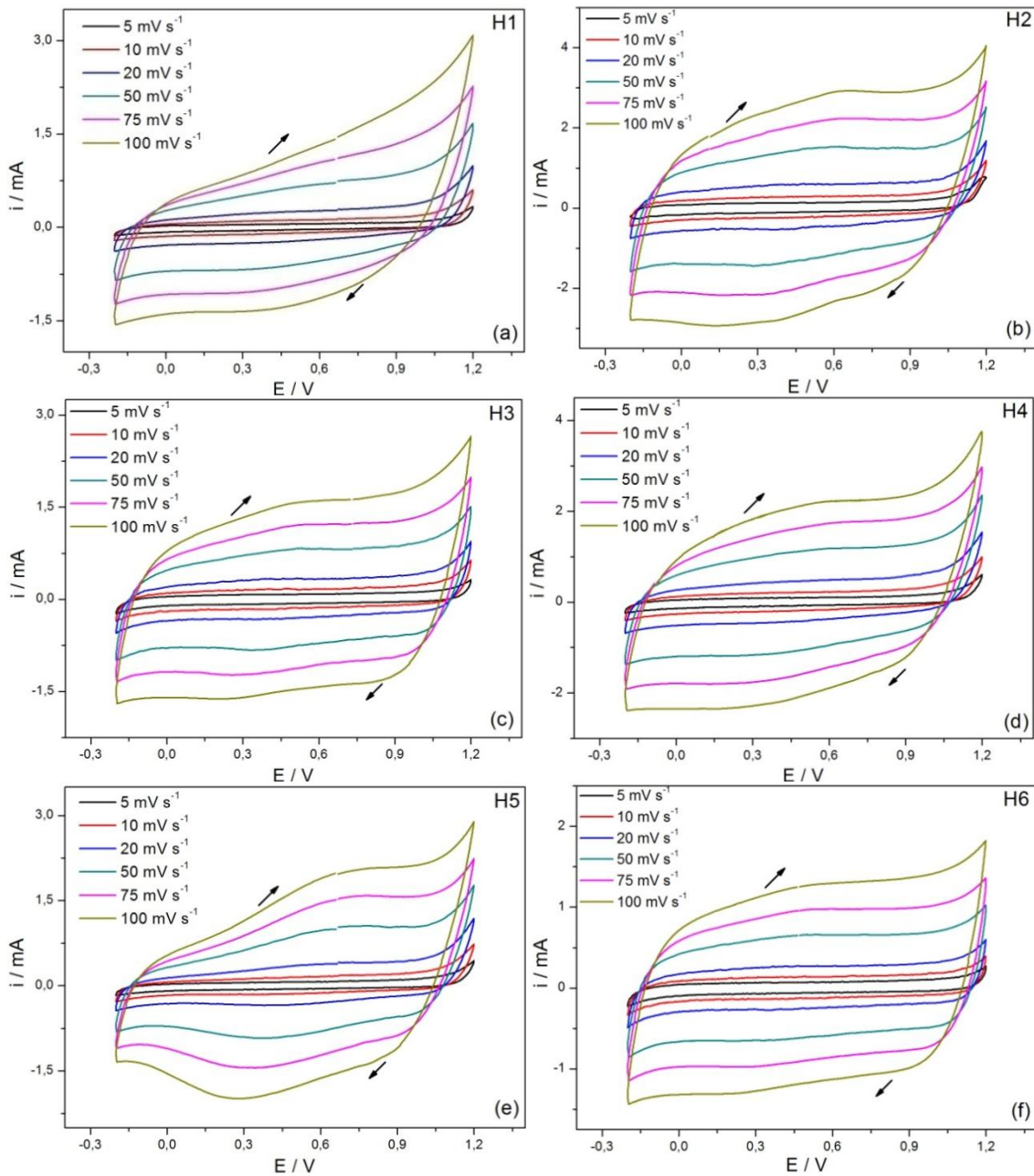


Figura 32: Voltamogramas cíclicos do (a) H1, (b) H2, (c) H3, (d) H4, (e) H5 e (f) H6. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹/ ACN. Temperatura ambiente.

Observou-se um perfil característico, pseudocapacitivo, para todos os híbridos sintetizados.

O perfil do CP1 (Figura 31a) encontrado foi semelhante ao descrito na literatura, com picos de oxidação e redução pouco definidos [31,195]. O comportamento redox da mistura dos dois monômeros se mostrou bastante diferente do comportamento redox observado para o PPy e PEDOT, o que se torna uma indicação da formação do copolímero entre o Py e EDOT [196]. Os híbridos H1 (TEPA) e H4 (DAP) contendo esse copolímero apresentaram picos de oxidação e redução pouco definidos, sendo os valores encontrados menores que os do copolímero que os originaram. Tal perfil pode ser devido à interação com o NTC presente nesses híbridos que influencia nas propriedades eletrônicas, auxiliando no transporte de elétrons devido ao seu baixo nível de percolação (alta razão de aspecto).

O CP2 (Figura 31b) possui um perfil semelhante ao descrito na literatura, com pico de redução muito pouco definido e pico de oxidação indefinido. O comportamento redox do copolímero é diferente dos homopolímeros que o originaram (PNMPy e PEDOT), o que torna uma indicação da sua formação [193,197]. Os híbridos H2 (TEPA) e H5 (DAP) contendo esse copolímero apresentaram picos de oxidação e redução melhor definidos, sendo o pico de redução com valores um pouco maiores que o do copolímero de origem.

O CP3 (Figura 31c) apresenta pico de redução muito pouco definido e pico de oxidação indefinido. Os híbridos H3 (TEPA) e H6 (DAP) contendo esse copolímero apresentaram picos de oxidação e redução pouco definidos, sendo os valores encontrados menores que os do copolímero que os originaram. Tal perfil pode ser devido à interação com o NTC funcionalizado presente nesses híbridos. Observou-se que os perfis das curvas desses híbridos assemelham-se mais a um perfil capacitivo. Este comportamento pode ser devido ao copolímero formado possuir uma maior quantidade de unidade monomérica EDOT se comparada com 3-PyMP, possivelmente pelo impedimento estérico desta última citada. Além disso, o fato dos átomos de oxigênio estarem ligados diretamente ao anel, por efeito mesomérico ocorre a doação de densidade eletrônica ao tiofeno, possibilitando um perfil mais capacitivo [198].

Outra observação feita para os híbridos foi um menor potencial para os que possuíam a amina TEPA (H1 e H3) em comparação aos que as possuíam a amina DAP (H4 e H6), Tabela 15. A amina TEPA possui três átomos de nitrogênio a mais que a amina DAP, assim a interação do nitrogênio com a cadeia polimérica e a sua contribuição por efeito indutivo

ajudaram na transferência de carga contribuindo possivelmente para diminuição dos potenciais (E_{pa} e E_{pc}).

Tabela 15: Resumo dos dados voltamétricos dos híbridos e copolímeros obtidos a 50 mV s^{-1} .

Amostra	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$E^{0'} / \text{V}$	$E_{p/2} / \text{V}$
CP1	0,64	0,46	0,55	0,18
H1	0,47	0,33	0,40	0,14
H4	0,59	0,42	0,51	0,17
CP2	-	0,32	-	-
H2	0,52	0,36	0,44	0,16
H5	0,66	0,43	0,55	0,23
CP3	-	0,44	-	-
H3	0,51	0,37	0,44	0,14
H6	0,47	0,34	0,41	0,13

$E_{ref}: \text{Ag}/\text{Ag}^+$

Outro dado importante para o estudo eletroquímico é o rendimento coulômbico (η_c) que é dado pela razão da carga anódica pela carga catódica (Q_a/Q_c). O valor das cargas é obtido pela integração da curva das partes correspondentes anódicas e catódicas. O cálculo foi feito para velocidade de 50 mV s^{-1} e apresentado na Tabela 16.

Tabela 16: Valores de carga anódica (Q_a), carga catódica (Q_c) e rendimento coulômbico (η_c) para os híbridos a 50 mV s^{-1} .

Híbridos	$Q_a / \text{C g}^{-1}$	$Q_c / \text{C g}^{-1}$	$\eta_c / \text{u.a}$
H1	24,88	15,18	1,64
H2	114,81	89,86	1,28
H3	66,67	59,40	1,12
H4	69,20	54,80	1,26
H5	37,21	29,29	1,27
H6	63,41	61,02	1,04

$E_{ref}: \text{Ag}/\text{Ag}^+$

Os valores encontrados sugerem uma boa reversibilidade redox dos híbridos sintetizados quimicamente, já que os valores estão próximos a 1 (com exceção do H1). Isso significa que a carga envolvida no processo de oxidação é quase equivalente à carga envolvida na redução, indicando boa eficiência coulômbica (ϵ) devido à reversibilidade do processo, o que pode ser comprovado nas aplicações em SCs feitas nesse trabalho.

Os híbridos sintetizados também foram analisados para verificar a estabilidade dentro da faixa de eletroatividade após ciclagens a velocidade constante (50 mV s^{-1}).

Observou-se que a perda de carga concentra-se nos 100 primeiros ciclos. A Figura 33 ilustra o perfil de retenção de carga dos híbridos sintetizados.

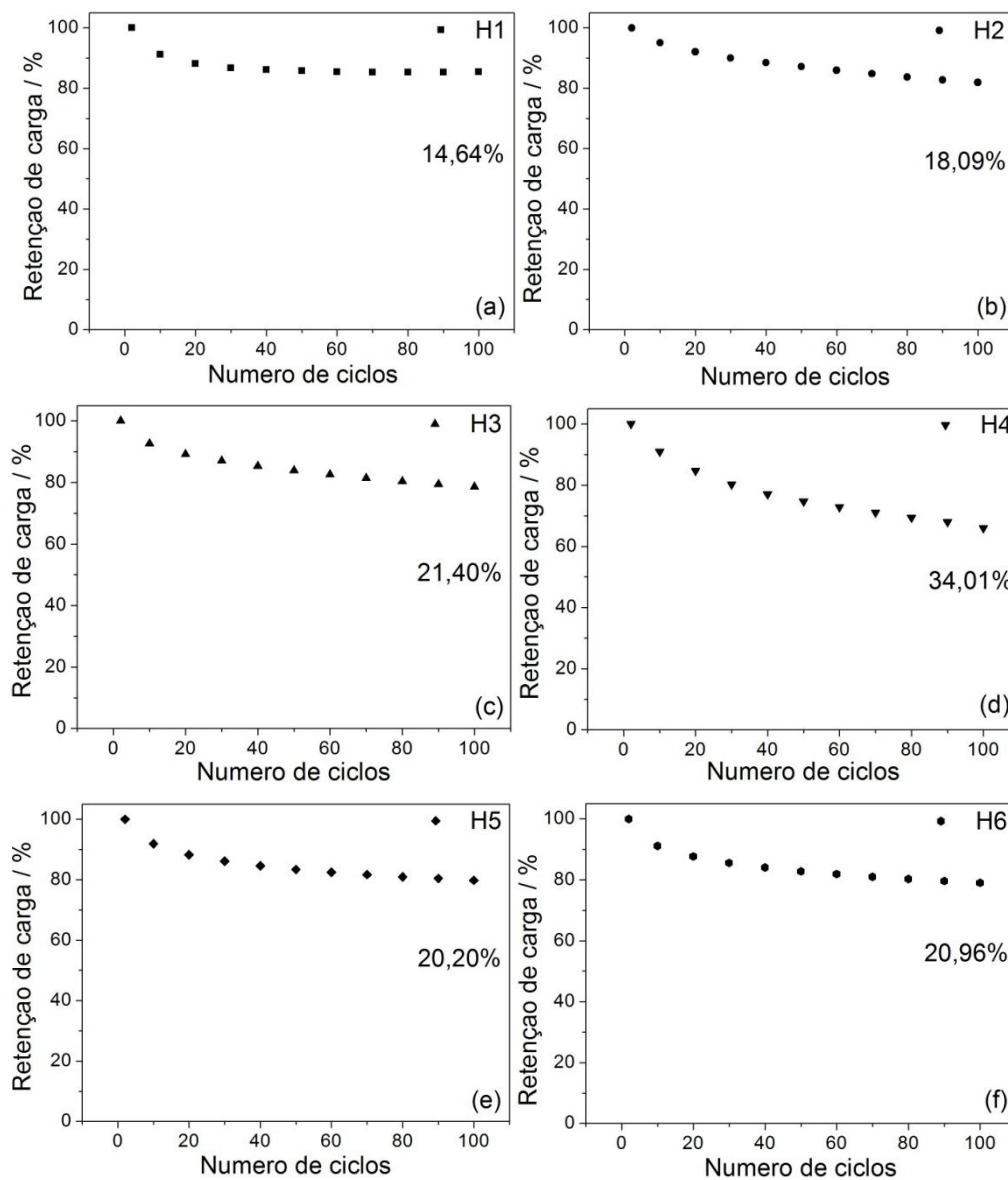


Figura 33: Evolução da carga em função do número de ciclos para (a) H1, (b) H2, (c) H3, (d) H4, (e) H5 e (f) H6. Et = Ec = Pt, Er = Ag/Ag⁺. Eletrólito: LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹/ ACN.

Os híbridos derivados do P(EDOT-co-Py) foram os que apresentaram maior diferença com perda de carga de 14,64% para o H1 e 34,01% para o H4, sendo que a estabilização ocorreu para H1 no 40º ciclo e para H4 no 80º ciclo.

Para os híbridos derivados do P(EDOT-co-MPy) a estabilização eletroquímica ocorreu a partir do 60º ciclo, com perda de carga de 18,09% para o H2 e 20,20% para o H5.

Já os híbridos derivados do P(EDOT-co-PyMP) apresentaram perda de carga muito semelhante, sendo de 21,40% para H3 e 20,96% para H6. A estabilização eletroquímica ocorreu no 60º ciclo.

Os resultados obtidos indicam que a inserção da amina TEPA na estrutura dos híbridos, nessas condições de estudo, melhoraram a estabilização das cargas. O H1 foi o material com menor perda de carga em relação aos outros híbridos sintetizados neste trabalho.

3.3. Caracterização elétrica

- **Condutividade pelo método de quatro pontas**

Outra caracterização realizada foi a caracterização elétrica das amostras para investigação do potencial de aplicação em dispositivos armazenadores de energia.

As medidas de resistividade (ρ) foram obtidas através do método de quatro pontas. A partir destes valores, foi possível determinar as condutividades (σ) dos híbridos através das equações 9, 10 e 11, onde V é a tensão, i a corrente, ω a espessura, F_2 uma constante de correção aplicada às medidas de condutividade e F_4 é uma correção relacionada com a espessura das pastilhas, que para as aplicadas nesse trabalho equivale a 1, pois possuíam espessura menores que 0,4 mm.

$$\sigma = 1/\rho \quad (9)$$

$$\rho = (V/i) \omega F_2 F_4 \quad (10)$$

onde

$$F_2 = \pi / [\ln 2 + \ln \{ [(d/s)^2 + 3] / [(d/s)^2 - 3] \}] \quad (11),$$

Sendo d o diâmetro e s representa a distância entre as pontas (já conhecida), ambos da pastilha do híbrido [142].

Os valores obtidos para condutividade dos híbridos e copolímeros foram determinadas em 3 pastilhas de cada material, coletando dados em 3 diferentes pontos de cada pastilha. Em seguida, uma média do coeficiente angular das curvas foi obtida, com seu desvio padrão, correspondente à resistência da pastilha. Os valores encontrados para cada híbrido sintetizado e seus copolímeros de origem estão relacionados na Tabela 17.

Tabela 17: Resistência, resistividade e condutividade dos híbridos e copolímeros pelo método de quatro pontas.

Amostra	Resistência / $\Omega \pm$ desvio padrão	Espessura / cm \pm desvio padrão	Resistividade / Ω cm \pm desvio padrão	Condutividade/ $\text{mS cm}^{-1} \pm$ desvio padrão
CP1	24410,00 \pm 3676,96	0,013 \pm 0,001	1420,60 \pm 213,99	0,71 \pm 0,11
H1	798,00 \pm 102,94	0,016 \pm 0,001	56,86 \pm 7,33	17,79 \pm 2,36
H4	1683,47 \pm 132,29	0,014 \pm 0,001	105,91 \pm 8,32	9,48 \pm 0,74
CP2	16455,67 \pm 3991,16	0,013 \pm 0,001	968,12 \pm 234,81	1,07 \pm 0,24
H2	360,06 \pm 22,41	0,016 \pm 0,002	26,24 \pm 1,63	38,21 \pm 2,46
H5	355,00 \pm 5,21	0,016 \pm 0,002	25,80 \pm 0,50	38,90 \pm 0,57
CP3	24930,00 \pm 4876,03	0,012 \pm 0,002	1405,66 \pm 274,93	0,73 \pm 0,13
H3	330,50 \pm 50,37	0,016 \pm 0,002	23,40 \pm 3,57	43,40 \pm 6,55
H6	193,33 \pm 4,77	0,025 \pm 0,003	22,22 \pm 0,55	45,02 \pm 1,10

A condutividade dos polímeros conjugados está relacionada com a regioregularidade das cadeias, ou seja, com extensão do sistema conjugado π , e com o processo de dopagem [199].

Para o copolímero CP1 a condutividade encontrada foi de 0,71 mS cm^{-1} , valor menor que o encontrado na literatura, aproximadamente 6,5 mS cm^{-1} [32], possivelmente devido ao tipo de polimerização e a menor conjugação do copolímero sintetizado neste trabalho.

Já para o CP2 a condutividade encontrada foi de 1,07 mS cm^{-1} , valor menor ao que a literatura descreve 6,9 mS cm^{-1} [197,200], indicando uma possível diferença de conjugação entre o material quimicamente polimerizado neste trabalho e os copolímeros eletroquimicamente polimerizados já descritos na literatura.

O CP3 apresentou condutividade de 0,73 mS cm^{-1} , valor também próximo aos valores de condutividade dos copolímeros encontrados na literatura citados anteriormente.

A presença dos NTC em híbridos, como os sintetizados, melhora as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados (PC) devido a formação de redes interconectadas entre o NTC e o PC [6,201]. Tal fato foi observado para todos os híbridos sintetizados neste trabalho, observando uma grande melhora na condutividade dos novos materiais com a inserção dos NTC (Tabela 17). Esses valores corroboram com outras técnicas de caracterização, como IV, Raman, XPS, TG, e MET, as quais indicaram a presença de ligação entre NTC e PC, mostrando que a inserção dos NTC melhora a condutividade dos novos híbridos, como indica a literatura.

3.4. Estudo em supercapacitores (SCs)

Para aplicação em SCs estudos preliminares das condições de montagem das células e meio eletrolítico foram realizados. As escolhas pelos híbridos aplicados foram determinadas devido às caracterizações físico químicas, eletroquímicas e elétricas feitas anteriormente. Optou-se, a princípio pelo H3 em diferentes solventes e, posteriormente, por H5 e H6, no mesmo meio eletrolítico comparando-os com seus materiais de origem.

3.4.1. Aplicação do H3 em SCs

Esta etapa do trabalho foi submetida na revista *Polymer: Development of a new hybrid CNT-TEPA@poly(3,4-ethylenedioxythiophene-co-3-(pyrrol-1-methyl)pyridine)* for application as electrode active material in supercapacitors [202].

3.4.1.1. Caracterização eletroquímica do híbrido (H3)

Inicialmente foi feito um estudo do H3 e do NTC puro em uma célula de três eletrodos por técnica de VC (Figura 34) usando LiClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em soluções aquosas e orgânicas (ACN).

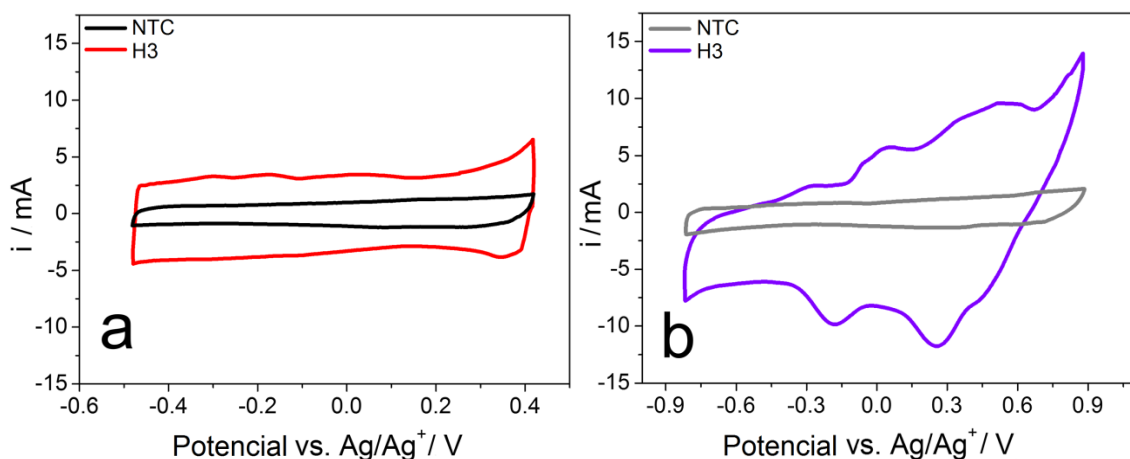


Figura 34: Voltamogramas cíclicos de NTC e H3 em (a) meio aquoso e (b) orgânico (ACN) em uma taxa de varredura de 20 mV s^{-1} .

Observou-se que o eletrodo NTC apresentava um perfil tipo caixa característico de materiais de carbono [191]. Os picos nos voltamogramas de NTC em ambos os meios estão

relacionados aos processos redox que são mais pronunciados em baixa varredura (Figura A3, Apêndice 3). Os NTCs utilizados neste trabalho foram fabricados pelo crescimento de CVD e esse processo geralmente utiliza nanopartículas de um catalisador metálico. No caso do NTC usado neste trabalho, existe um resíduo de 4% de catalisador ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co-Fe}$), conforme indicado pelo fornecedor. Mesmo após o crescimento do NTC, nanopartículas residuais de catalisadores metálicos ainda estão presentes no material final ou mesmo encapsulados dentro dos NTC. Os picos observados nos voltamogramas podem ser devidos a reações relacionadas a esses metais residuais [203].

As curvas VC do H3 apresentaram picos redox característicos de contribuições pseudocapacitivas em ambos os meios, embora em meio aquoso o mecanismo de dupla camada elétrica seja predominante (evidenciada pelo perfil retangular da curva). O perfil esperado para o H3 seria com contribuições capacitivas do NTC e com contribuições faradaicas devido à resposta do copolímero, demonstrando assim a contribuição de ambos os materiais na estrutura do híbrido. Isso também pode ser observado devido ao aumento da área sob as curvas da Figura 34 para o eletrodo híbrido nos dois meios.

A comparação dos perfis voltamétricos para o híbrido nos diferentes meios indica que, embora o comportamento pseudocapacitivo do copolímero possa ser observado em ambas as soluções, os picos são mais pronunciados no meio orgânico (ACN). Essa diferença pode estar relacionada ao processo de dopagem/desdopagem, um fenômeno complexo e governado por muitos fatores [204]. Um fato importante a ser mencionado é que a expansão e contração dos filmes durante a dopagem e a desdopagem, respectivamente, estão intrinsecamente relacionados à natureza do solvente. Solventes com números pequenos de doadores e aceptores podem facilitar a expansão do filme e facilitar a interação entre íons dopantes e a cadeia polimérica, permitindo uma troca iônica mais efetiva durante o processo redox no polímero. Outro fator que interfere na mobilidade dos íons é a interação íon-solvente, levando a um efeito de solvatação do íon em ACN (permissividade relativa (ϵ_R) = 35,9) menor que em meio aquoso (ϵ_R = 78,4) [205]. Devido a solvatação ser mais forte nos íons do sistema aquoso foi possível observar reações mais superficiais definidas por picos menos pronunciados nos voltamogramas (Figura 34a).

Para investigar melhor as propriedades eletroquímicas dos materiais nos diferentes meios, foram realizadas medições galvanostáticas de carga/descarga (CD), com configuração de três eletrodos, na densidade de corrente constante de $0,25 \text{ A g}^{-1}$ para NTC e H3 (Figura 35).

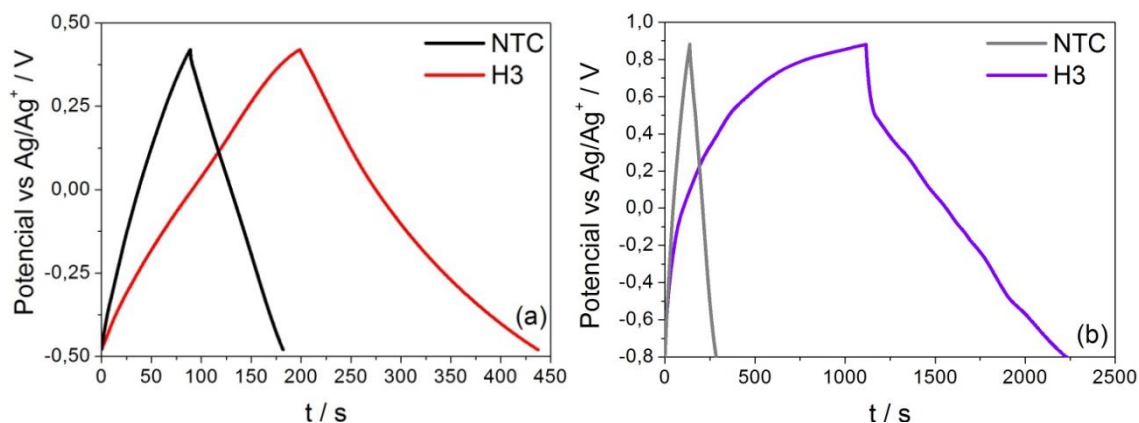


Figura 35: Curvas galvanostáticas de carga/descarga (três eletrodos) a uma densidade de corrente constante de $0,25 \text{ A g}^{-1}$ para NTC e H3 em (a) meio aquoso e (b) orgânico (ACN).

A curva de CD galvanostática para o NTC mostrou um pequeno desvio de dependência linear do potencial e do tempo nos dois meios. Este fato está relacionado à presença de processos faradaicos já observados nas curvas de VC. Observaram-se para as curvas de H3 perfis diferentes em meio aquoso e orgânico, conforme também esperado como visto em VC.

Os perfis de CD do H3 mostraram que o tempo de descarga dele é maior que o do NTC em ambos os meios. O maior valor da capacitância foi obtido para o eletrodo H3 em meio orgânico ($130,7 \text{ F g}^{-1}$ a $0,25 \text{ A g}^{-1}$). Esse valor é consideravelmente maior que o do NTC em água ($24,4 \text{ F g}^{-1}$ a $0,25 \text{ A g}^{-1}$) e em meio orgânico (ACN) ($20,0 \text{ F g}^{-1}$ a $0,25 \text{ A g}^{-1}$). Para o H3 em meio aquoso o valor obtido foi de $52,9 \text{ F g}^{-1}$ a $0,25 \text{ A g}^{-1}$. De fato, isso corrobora com o que foi discutido anteriormente a respeito do mecanismo de CD do híbrido nos diferentes meios. Vale ressaltar que a contribuição pseudocapacitiva do copolímero no híbrido leva a uma maior capacitância por massa total dos materiais ativos no eletrodo, especialmente no meio orgânico.

3.4.1.2. Caracterização dos SCs

Para avaliar a janela de potencial operacional (potencial da célula) para os SCs com base no H3, os SC simétricos foram montados no mesmo meio em que os materiais foram estudados anteriormente, LiClO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em solventes aquoso e orgânico (ACN). O VC e as curvas galvanostáticas de CD foram coletados em diferentes potenciais de célula: de $0,8 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$ para o sistema aquoso e de $1,5 \text{ V}$ a $1,9 \text{ V}$ para o orgânico. Todas as medições foram

realizadas com um intervalo de potencial de 0,1 V para cada leitura de medida a uma taxa de varredura de 20 mV s^{-1} para VC e $0,25 \text{ A g}^{-1}$ de densidade de corrente para os ensaios galvanostáticos de CD. As curvas resultantes podem ser vistas na Figura 36 (a-f).

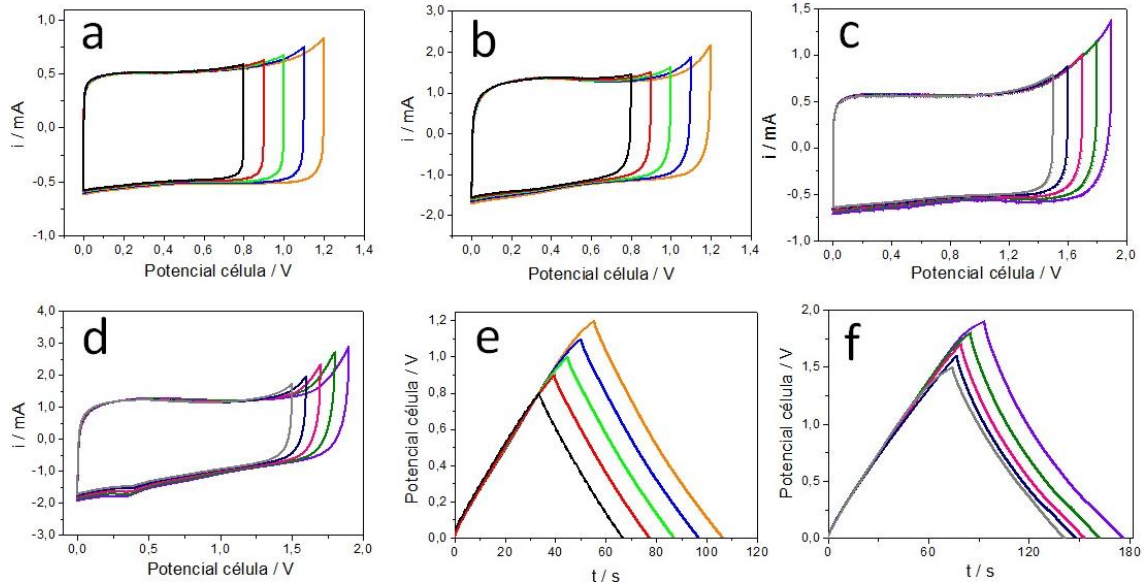


Figura 36: Perfil CV em diferentes potenciais células em montagens de células simétricas contendo (a) NTC e (b) H3 em meio aquoso e (c) NTC e (d) H3 em meio orgânico (ACN). Perfil de CD em diferentes potenciais de células em montagens de células simétricas contendo eletrodos de H3 em (e) meio aquoso e (f) meio orgânico (ACN).

Os voltamogramas das células em meio aquoso contendo eletrodos de NTC e H3 são apresentados em Figura 36a e Figura 36b, respectivamente. Nesses SCs, os NTCs mostram um formato retangular nas curvas de VC [191], característica de um comportamento predominante capacitivo, enquanto o H3 sintetizado apresentou desvio deste perfil, indicando contribuições pseudocapacitivas [206]. A janela de potencial operacional em meio aquoso é limitada pela estabilidade do potencial termodinâmico da água, dependendo principalmente do pH da solução. É sabido que a estabilidade desta janela é próxima de 1,0 V (exceto quando são utilizados aditivos) e que acima desse potencial, há a evolução de hidrogênio e oxigênio nos eletrodos [120]. Esses efeitos podem ser observados nos VCs tanto para NTC quanto para o H3, uma vez que apresentaram picos irreversíveis em potencial mais alto que podem estar relacionados a processos de degradação faradaica (reações irreversíveis). Por outro lado, em meio de ACN, o processo de degradação faradaica é mais evidente (comparado ao sistema aquoso). A estabilidade dos eletrólitos orgânicos depende muito da sua pureza e das condições de montagem das células [120].

Para identificar a melhor janela de potencial operacional dos SCs montados que contêm como eletrodos o H3 sintetizado, foram realizados testes galvanostáticos de CD com células simétricas e as curvas são apresentadas na Figura 36e-f. O ensaio galvanostático a uma densidade de corrente de $0,25 \text{ A g}^{-1}$ usando eletrólito em meio aquoso (Figura 36e) mostrou um pequeno desvio da forma triangular, indicando uma contribuição pseudocapacitiva, que corrobora com as medições de VC. Em meio orgânico (ACN) (Figura 36f), o H3 também apresentou um pequeno desvio da forma triangular. Para determinar a melhor janela de operação do SCs, as eficiências coulômbica (ϵ) e energética (EE) foram utilizados como parâmetros. Esses parâmetros e outros dados calculados a partir das curvas são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para os SCs simétricos, com base em eletrodos de H3, a $0,25 \text{ A g}^{-1}$ em diferentes janelas de potencial.

Eletrólito	Potencial célula / V	$C_{\text{cel}} / \text{F g}^{-1}$	$E / \text{W h kg}^{-1}$	$P / \text{W kg}^{-1}$	ESR / Ω	$\epsilon / \%$	EE / %
Aquoso	0,8	9,7	0,8	91,8	4,2	98,9	82,0
	0,9	9,7	1,1	102,7	4,9	95,2	80,1
	1,0	9,7	1,3	112,9	3,9	94,2	78,0
	1,1	9,6	1,6	122,6	4,0	93,1	76,0
	1,2	9,4	1,9	131,6	4,9	92,0	73,6
Orgânico (ACN)	1,5	9,5	2,9	158,6	4,9	90,0	66,2
	1,6	8,9	3,1	158,6	4,8	92,6	67,6
	1,7	8,6	3,4	167,2	4,8	92,9	67,6
	1,8	8,5	3,8	175,3	4,7	91,1	64,6
	1,9	8,5	4,2	184,5	4,8	88,8	61,0

O maior potencial de operação em uma célula garante altos valores de energia e densidade de potência. No entanto, trabalhar com potenciais superiores ao "ideal" para um determinado sistema pode levar à degradação e comprometimento da ciclabilidade. Ao aumentar o potencial da célula do SC em meio aquoso ($\sim 1 \text{ V}$), as densidades de energia e potência atingiram valores mais altos como esperado, enquanto os valores da capacitância da célula completa são mantidos. No entanto, ao trabalhar com valores de potenciais mais altos, ambas as eficiências coulômbicas (ϵ) e energéticas (EE) diminuem. De fato, a ϵ e EE são capazes de dar informações sobre o desempenho das células completas [207]. Os valores mais baixos de ϵ indicam que, como a janela de potencial aumenta processos faradaicos irreversíveis relacionados à degradação eletrolítica se tornam mais evidente [207]. Considerando esses parâmetros, o SC aquoso pode funcionar com uma janela de potencial

operacional de 0,9V, proporcionando uma ϵ de 95,2%, valor descrito como aceitável na literatura para este parâmetro [208]. Por outro lado, os valores de EE expressam os gastos de energia que não sejam de processos irreversíveis, uma vez que considera a área sob a curva galvanostática [207,208]. Assim, o valor de 80,1% para EE da célula a 0,9 V pode ser considerado alto para células baseadas em materiais redox e não é tão menor que o obtido para a célula simétrica preparada com NTC puro (EE igual a 86,7%).

O SC orgânico mostrou o mesmo comportamento, mas com menor quantidade de ϵ e EE. Isso indica que na densidade de corrente de 0,25 A g⁻¹ reações laterais indesejáveis ocorrem mais intensamente em ACN do que no sistema aquoso, uma vez que a célula não atinge 95% de ϵ . Considerando o desempenho nesse meio, a janela de potencial operacional foi selecionada escolhendo o valor mais alto de ϵ , 92,8% a 1,7 V. Nesse potencial de célula, a EE também apresentou seu valor mais alto, 67,6%, comparável ao obtido para a célula construída com o NTC não modificado nas mesmas condições (EE igual a 68,5%).

Após definir as janelas de potenciais, para meio aquoso (0,9 V) e orgânico (1,7 V), células simétricas foram preparadas com o H3 e o NTC puro para comparação dos sistemas. Medidas galvanostáticas de CD foram realizadas, sendo apresentadas na Figura 37.

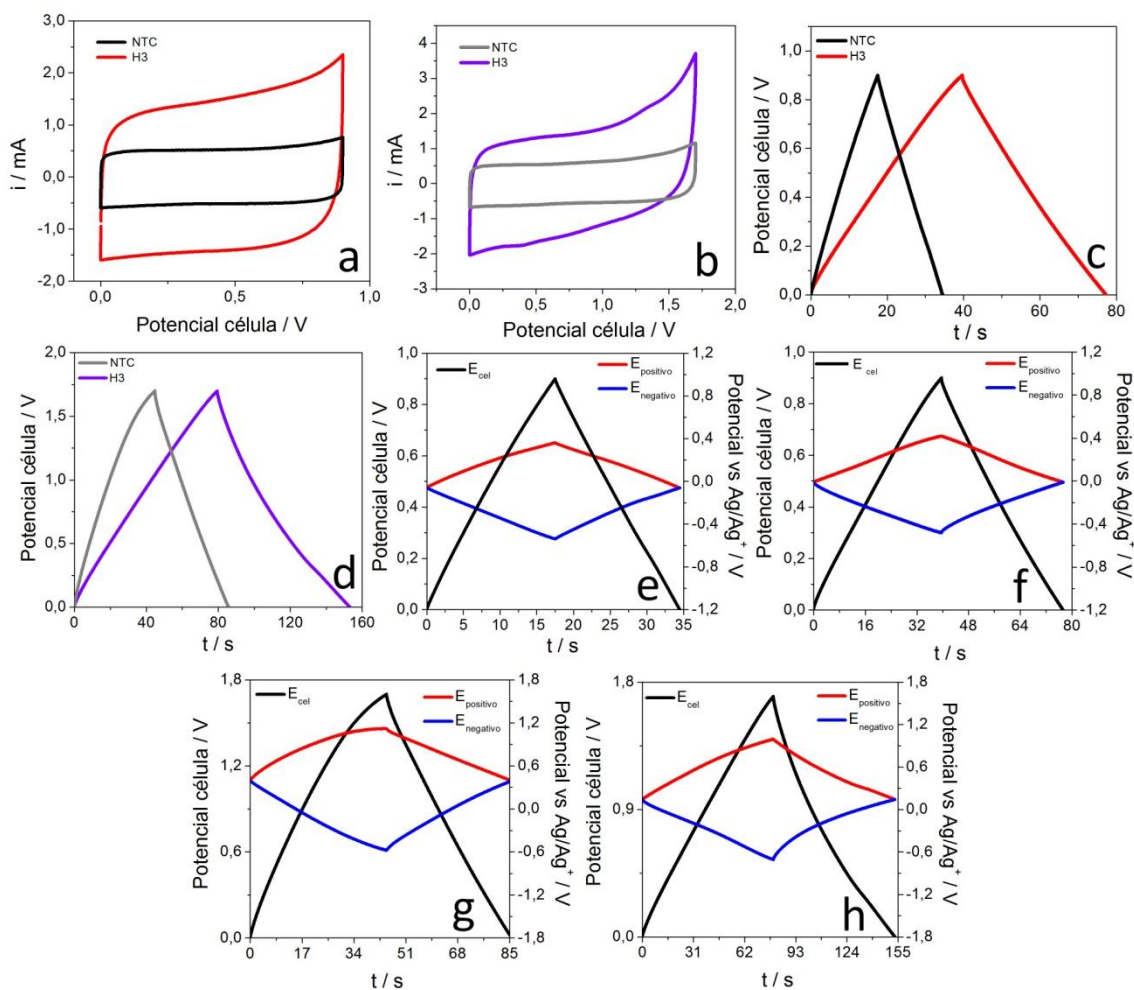


Figura 37: Curvas VC a 20 mV s^{-1} para os SCs baseados em NTC e H3 em (a) solução aquosa e (b) orgânica (ACN). Curvas galvanostáticas de CD para ambas as células em eletrólito (c) aquoso e (d) orgânica (ACN). Curvas galvanostáticas de CD para células simétricas com registro simultâneo do potencial de célula e os potenciais de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtidos em $0,25 \text{ A g}^{-1}$ para: (e) NTC em meio aquoso, (f) H3 em meio aquoso, (g) NTC em meio orgânico (ACN) e (h) H3 em ACN. Nas curvas o potencial de célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para eletrodos positivo e negativo (eixo Y direito).

As Figura 37a-b mostram o aumento da área das curvas VC para os SC com H3 em ambos os eletrólitos, quando se compara com as células construídas com NTC não modificado, devido ao aumento da capacitância. Esse recurso também pode ser observado nas curvas galvanostáticas pelo aumento no tempo da descarga (Figura 37c-d).

O desvio do perfil triangular para a célula baseada em NTC foi melhor observado no eletrólito orgânico, provavelmente devido à presença de resíduo de catalisador, como já discutido anteriormente. Outra explicação pode ser relacionada à irreversibilidade de reações ocorrendo nos eletrodos (pico irreversível na VC da Figura 36 e pequeno ϵ observado na Tabela A4.3 do Apêndice 4). Por outro lado, as curvas para as células com base em H3 exibiram desvios do perfil triangular devido às contribuições do efeito pseudocapacitivo,

como discutido anteriormente. A maior capacitância da célula para o SC com H3 deve-se a capacitância aprimorada em ambos meios. Em meio aquoso a célula baseada no material híbrido forneceu uma capacitância de $9,7 \text{ F g}^{-1}$ (115% maior que a célula NTC, $4,5 \text{ F g}^{-1}$) e $8,6 \text{ F g}^{-1}$ (56,5% superior ao da célula contendo o NTC puro, $5,5 \text{ F g}^{-1}$) para o meio orgânico. Os dados calculados das curvas galvanostáticas são apresentadas no Apêndice 4 (Tabela A4.1-A4.4).

Para entender melhor a contribuição de cada eletrodo para o comportamento da célula, a caracterização de CD com registro simultâneo do potencial de célula e potencial de cada eletrodo (usando um fio de prata como pseudo-referência) foi aplicado, e as curvas para os SCs em $0,25 \text{ A g}^{-1}$ são mostradas na Figura 37e-h. As curvas em todas as densidades de corrente testadas podem ser vistas no Apêndice 5 deste material (Figura A5.1-A5.4). As curvas para as células completas são apresentadas como linhas pretas, as linhas vermelhas e azuis mostram a variação dos valores de potencial dos eletrodos positivo e negativo, respectivamente.

Os dados revelam uma assimetria em relação aos valores de capacitância para todas as células: a capacitância do eletrodo positivo é superior ao do negativo. Esse recurso é mais pronunciado no meio orgânico. Para a célula montada com os NTCs, a diferença é maior em baixas densidades de corrente ($0,25$ e $0,50 \text{ A g}^{-1}$ e pode estar relacionado às reações irreversíveis devido ao alto valor de $V_{\text{max,+}}$, em torno de $1,2 \text{ V}$). Considerando as células preparadas com o material híbrido, as assimetrias nas capacitâncias são relacionadas aos diferentes processos presentes nos eletrodos positivos e negativos.

Para entender melhor esses processos nas células completas, os eletrodos positivos e negativos foram estudados por voltametria cíclica, uma vez que as medições de VC são mais sensíveis aos processos redox do que as medições galvanostáticas [207]. A Figura 38a-d mostram as curvas VC a 20 mV s^{-1} em uma configuração de 3 eletrodos para células completas em diferentes janelas eletroquímicas em referência ao positivo e negativo (previamente determinadas por medições galvanostática em 2 A g^{-1}).

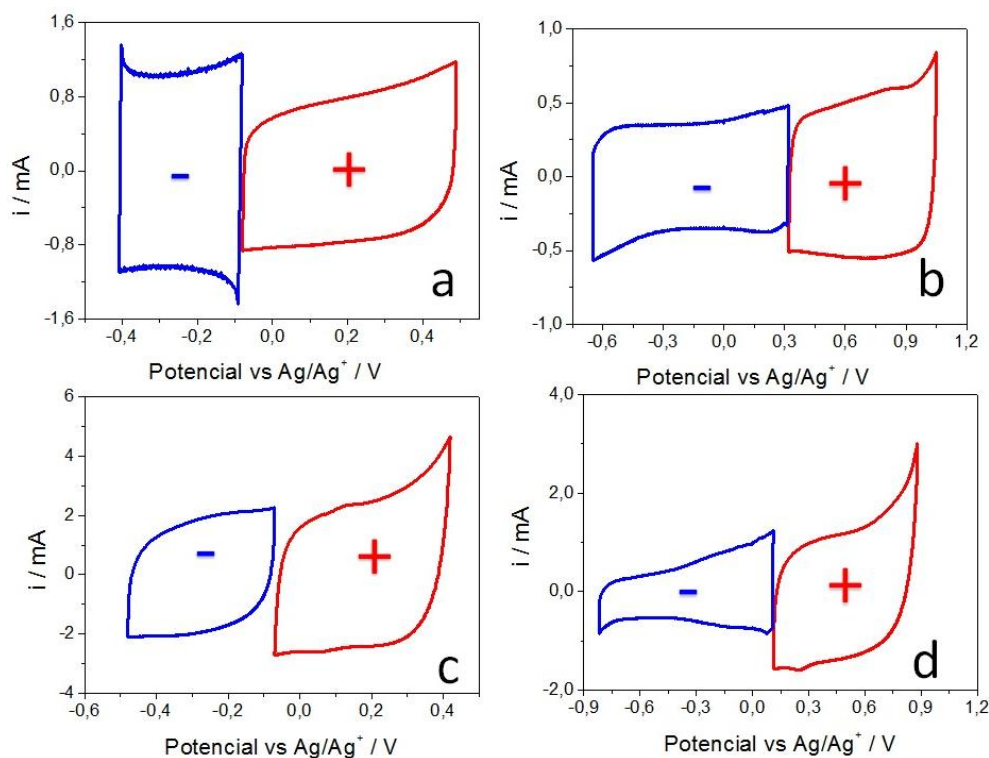


Figura 38: Curvas de CV para os eletrodos positivos e negativos registrados separadamente para o NTC em (a) água e (b) meio orgânico e, para os SCs baseados em H3 em meio (c) aquoso e (d) orgânico (ACN).

Para as células que contêm os NTCs é possível notar que o eletrodo negativo tem uma forma de caixa devido à formação da dupla camada elétrica. Por outro lado, o eletrodo positivo tem um desvio da forma de caixa, indicando contribuições pseudocapacitivas de partículas metálicas residuais e de degradação do eletrodo.

Os SCs baseados em eletrodos que usam H3 como material ativo apresentou em ambos os eletrodos, desvio considerável do comportamento capacitivo puro em relação as contribuições pseudocapacitivas. No eletrodo positivo, é possível ver alguns picos que corroboram com os VCs obtidos para a caracterização do material. O H3 tem comportamento diferente nos eletrodos positivo e negativo devido à contribuição das unidades de EDOT e Py da cadeia polimérica. A unidade EDOT pode operar como um PC com dopagem p/n, permitindo sua aplicação como material ativo no eletrodo positivo e negativo, pela contribuição pseudocapacitiva com a redução da cadeia polimérica e a dopagem com os íons Li^+ ou a oxidação da cadeia e dopagem ClO_4^- , respectivamente [208]. Por outro lado, além da contribuição do PEDOT na capacitância no eletrodo positivo, o PPy (um tipo de PC com dopagem p) é oxidado com dopagem ClO_4^- e seu comportamento pseudocapacitivo somente é possível no eletrodo positivo, contribuindo para a maior capacitância do eletrodo positivo visto em ambos os meios [209].

A taxa de capacidade é um parâmetro importante para avaliar o desempenho de um SC e essa foi estudada por CD em diferentes densidades correntes, como apresentado na Figura 39a-d. Os dados obtidos dessas curvas em todas as densidades de corrente foram calculados e são reportados na Tabela 19 e no Apêndice 4 (Tabela A4.1-A4.4). As taxas de capacidade, para todos os SCs montados, podem ser observadas na Figura 39e.

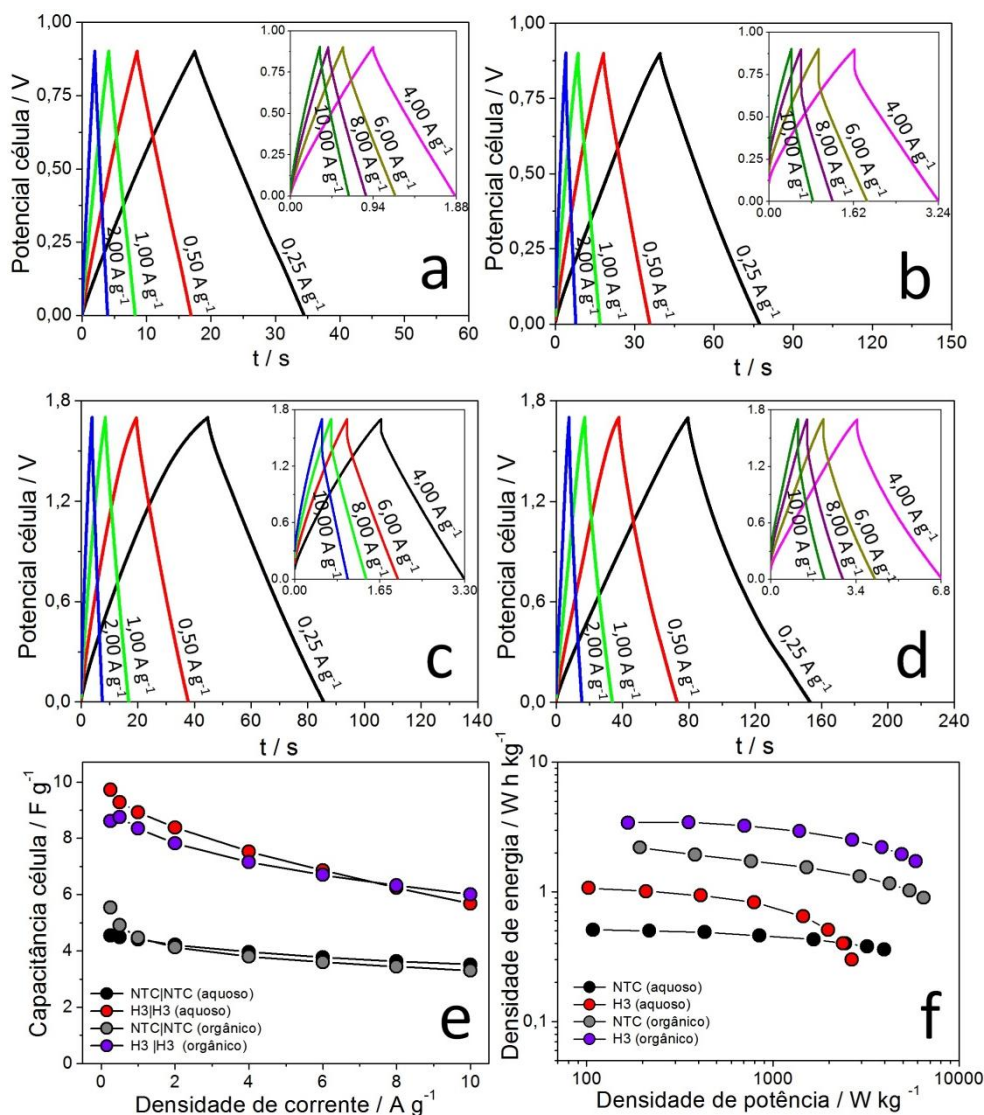


Figura 39: Curvas de galvanostáticas CD com densidade de corrente diferente para os SCs com base em (a) NTC (aquoso), (b) H3 (aquoso), (c) NTC (orgânico), (d) H3 (orgânico), (e) taxa de capacidade e (f) diagrama de Ragone para todas as células completas montadas.

A Figura 39a-b mostram as curvas galvanostáticas dos SCs em meio aquoso baseados em NTC e H3, respectivamente. No sistema que contém os eletrodos do H3, a célula mantém 58,0% da capacitância considerando a densidade de corrente 0,25 A g⁻¹. Esse comportamento está relacionado à contribuição pseudocapacitiva do copolímero. Já a taxa de capacidade para

a célula de NTC é de 73,0%. Por outro lado, usando um eletrólito no meio orgânico (Figura 39c-d), a célula híbrida apresentou a melhor taxa de capacidade, mantendo 70,0% de seu valor ($6,0 \text{ F g}^{-1}$ a 10 A g^{-1}) em comparação com o valor de $8,6 \text{ F g}^{-1}$ a $0,25 \text{ A g}^{-1}$. Essa taxa de capacidade é superior à observada para o NTC (60,0%) no mesmo meio orgânico e para o híbrido no meio aquoso. A possível explicação foi discutida anteriormente e está relacionada à diferença de mobilidade dos íons e a troca iônica durante o processo redox nos diferentes meios. Todas essas características provaram que as células híbridas estão totalmente operacionais em meios aquosos e orgânicos, a densidades de correntes baixas e altas ($0,25$ a $10,0 \text{ A g}^{-1}$), comportamento esse semelhante ao relatado na literatura sobre células baseadas em NTC/PC [210].

Tabela 19: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para os SC simétricos em três densidades de corrente diferentes.

Meio	Material	j (A g^{-1})	C_{cel} (F g^{-1})	C_+ (F g^{-1})	C_- (F g^{-1})	E (W h kg^{-1})	P (W kg^{-1})	ESR (Ω)	ϵ (%)	EE (%)
Aquoso	NTC	0,25	4,5	20,8	16,0	0,5	108,3	0,5	97,0	86,7
		4,0	4,0	16,8	15,0	0,4	1661,2	0,6	99,9	83,3
		10,0	3,5	14,1	14,0	0,4	3965,5	0,6	99,9	76,4
Aquoso	H3	0,25	9,7	43,1	35,2	1,1	102,7	4,9	95,2	80,1
		4,0	7,5	34,5	26,4	0,7	1458,4	4,5	98,7	63,8
		10,0	5,7	28,5	18,5	0,3	2659,1	4,5	97,7	40,0
Orgânico	NTC	0,25	5,5	27,0	18,8	2,2	193,7	4,7	91,7	68,5
		4,0	3,8	14,4	16,1	1,3	2939,0	4,7	97,1	69,9
		10,0	3,3	12,1	14,6	0,9	6460,6	4,9	95,7	55,5
Orgânico	H3	0,25	8,6	37,3	31,5	3,4	167,2	4,8	92,9	67,6
		4,0	7,2	37,3	22,6	2,5	2677,2	4,3	98,5	67,5
		10,0	6,0	32,3	18,6	1,7	5858,7	4,3	98,4	54,3

O desempenho do SC também foi avaliado em termos de densidade de energia e densidade de potência. O gráfico de Ragone dos SCs foi apresentado na Figura 39f e os dados em função da densidade de corrente podem ser observados na Tabela 19. Os resultados para as células de H3 em meio orgânico também indica melhor desempenho. Neste meio, o SC híbrido exibiu a maior densidade de energia de $3,4 \text{ W h kg}^{-1}$ e 167 W kg^{-1} de densidade de

potência. Em uma alta densidade de corrente (10 A g^{-1}), a célula forneceu uma densidade de energia de $1,72 \text{ W h kg}^{-1}$ com uma densidade de potência de 5858 W kg^{-1} . Esses valores são comparáveis aos relatados na literatura para um SC [37,211].

Os eventos de resistência e difusão das células montadas também foram estudados por EIE. A Figura 40 mostra o gráfico de Nyquist para a célula completa (medida na configuração de dois eletrodos).

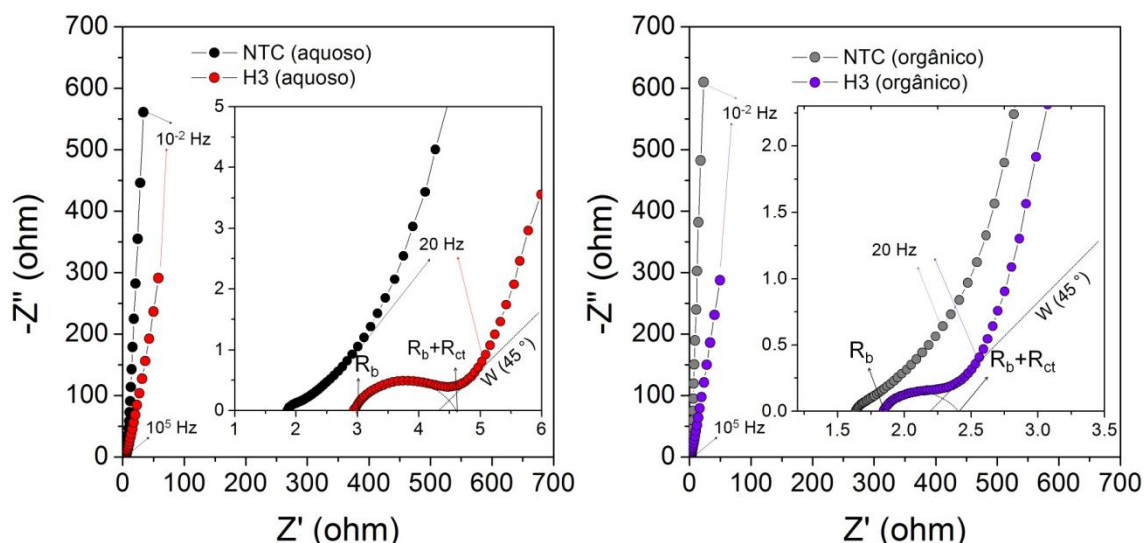


Figura 40: Gráficos de Nyquist para os SCs simétricos montados contendo eletrodos da NTC e H3 em meio (a) aquoso e (b) orgânico.

A área de alta frequência do gráfico de Nyquist apresentou um semicírculo para todos os SCs montados. O primeiro ponto de interceptação com o eixo Z' neste diagrama na frequência mais alta (R_b) está relacionado à resistência iônica do eletrólito. As células completas montadas em eletrólito aquoso apresentaram R_b de $1,8 \Omega$ (NTC) e $2,9 \Omega$ (H3). Por outro lado, menores valores de R_b foram obtidos para as células usando meio orgânico (ACN): $1,6 \Omega$ (NTC) e $1,8 \Omega$ (H3). Esses valores estão relacionados a maior condutividade iônica do meio orgânico ($10,5 \text{ mS cm}^{-1}$) comparado ao meio aquoso ($10,0 \text{ mS cm}^{-1}$).

O diâmetro do semicírculo é frequentemente associado à resistência de transferência de carga (R_{ct}) da amostra [212,213]. Os valores obtidos foram consideravelmente baixos [100,212], sendo $0,2 \Omega$ (NTC) e $1,7 \Omega$ (H3) para meio aquoso e $0,2 \Omega$ (NTC) e $0,53 \Omega$ (H3) para os meios com ACN. Embora o valor R_{ct} mostrar-se o mesmo para o SC baseado em NTC nos dois sistemas, o processo de resistência a transferência de carga é quase três vezes maior para o SC híbrido usando meio aquoso comparado com o orgânico. Esses resultados indicam que o processo redox é mais fácil em meios orgânicos, comparado ao aquoso, já que a difusão

de íons é facilitada pelos íons menos solvatados no sistema [205]. O R_{ct} mais baixo do SC usando eletrólito orgânico pode estar relacionado à menor resistência entre os íons e o copolímero em comparação com maior resistência em meios aquosos [214].

Todos os gráficos de Nyquist apresentaram uma linha quase vertical na região de baixa frequência, nos dois meios, indicando comportamento capacitivo desses sistemas e rápida difusão de íons no híbrido sintetizado, bem como para os eletrodos de NTC [215]. Esta linha é precedida por um comportamento de Warburg (W), na região de média frequência, apresentando uma linha característica com ângulo de 45° , devido à limitação por difusão ou transporte de íons no eletrólito [216].

A avaliação da ciclabilidade é de grande importância para SCs baseados em PC devido a grande variação de volume causada pela inserção/remoção de íons durante os processos de CD, o que leva a degradação das células, diminuindo sua vida útil. Os desempenhos das células simétricas preparadas com NTC e H3, em soluções aquosas e orgânicas, diante a ciclagem a uma densidade de corrente de 2 A g^{-1} por 5000 ciclos estão ilustrados na Figura 41.

As células completas com H3 em meios aquosos e orgânicos exibiram retenção de capacitância de 81,3% e 77,5%, respectivamente, após 5000 ciclos. Por outro lado, os SCs baseados em NTC puro apresentaram quase a mesma retenção de capacitância em ambos os eletrólitos, 90,4% e 91,0% em meio aquoso e orgânico, respectivamente. Como já foi dito, a menor ciclabilidade do material híbrido se deve ao PC, uma vez que estes sistemas sofrem com a mudança de volume na maior parte da cadeia polimérica, causando degradação mecânica e eletroquímica, além do aprisionamento de carga na maior parte do copolímero [212,217,218]. Apesar da menor retenção de capacitância do H3 em ambos os meios se comparado ao NTC, o híbrido sintetizado manteve um valor de capacitância maior que o NTC mesmo após 5000 ciclos: a capacitância ($6,8 \text{ F g}^{-1}$) do H3 é 56% maior do que a célula à base de NTC ($3,8 \text{ F g}^{-1}$) em eletrólito aquoso após 5000 ciclos. Por outro lado, depois de 5000 ciclos, a capacitância ($5,7 \text{ F g}^{-1}$) da célula preparada com o H3 em ACN é 66,1% superior ao valor da capacitância da célula com NTC ($3,75 \text{ F g}^{-1}$). A retenção de capacitância (ciclabilidade) da célula híbrida apresenta maior estabilidade em relação aos eletrodos baseados em PEDOT/GO (79% após 1000 ciclos) [219], PEDOT/rGO (50% após 5000) [128] e grafite/PEDOT /MnO₂ (81,1% após 2000 ciclos) [210].

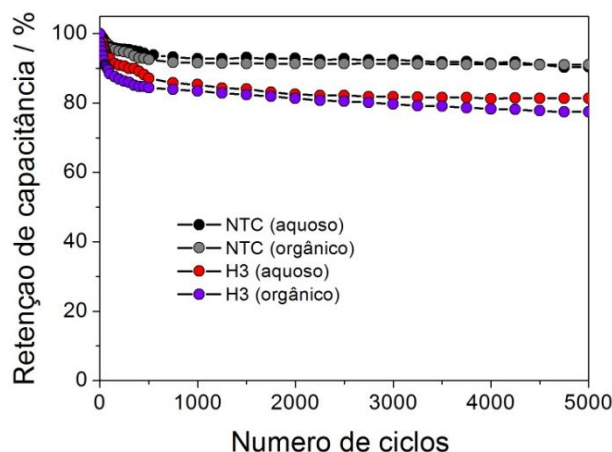


Figura 41: Retenção de capacitância ao longo de 5000 ciclos para SCs com base em eletrodos de NTC e H3 usando eletrólito em meio aquoso e orgânico (ACN).

3.4.2. Aplicação do H5 e H6 em SCs

Esta etapa do trabalho foi publicada na revista *Electrochimica Acta: Development of nanohybrids based on carbon nanotubes/P(EDOT-co-MPy) and P(EDOT-co-PyMP) copolymers as electrode materials for aqueous supercapacitors* [220].

3.4.2.1. Caracterização eletroquímica dos eletrodos (H5 e H6)

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos com os híbridos e seus precursores foram avaliadas na configuração de três eletrodos à temperatura ambiente.

A Figura 42 a-d mostra as curvas VC em 20 mV s^{-1} para os eletrodos feitos com o NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 dentro de uma janela potencial de -0,5 a 0,5 V em LiClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ solução aquosa. Observou-se que as curvas VC para H5 e H6 apresentaram um aumento gradual na área com a formação dos híbridos devido ao aumento da capacitância específica dos materiais do eletrodo sintetizado.

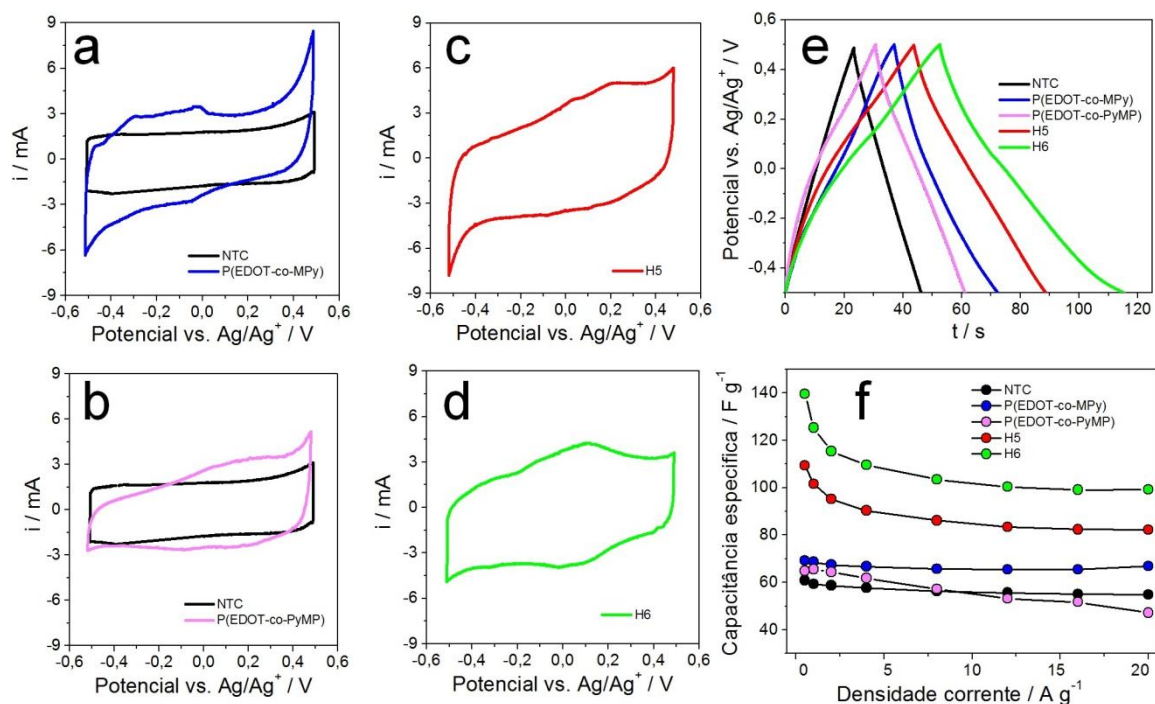


Figura 42: VC a uma taxa de varredura de 20 mV s^{-1} de (a) NTC e P(EDOT-coMPy), (b) NTC e P(EDOT-coPyMP), (c) H5, (d) H6, (e) curvas galvanostáticas de todas as amostras e (f) capacitância específica vs. densidade de corrente calculada para todas as amostras a $2,0 \text{ A g}^{-1}$.

Os híbridos, o NTC, assim como os copolímeros puros possuem diferentes mecanismos de armazenamento de carga nos eletrodos. A VC do NTC mostrou uma forma retangular, um perfil característico para eletrodo de carbono visto que o armazenamento de energia é baseado na formação de uma dupla camada elétrica [221,222]. Considerando as curvas de VC para os eletrodos P(EDOT-co-MPy) (Figura 42a) e P(EDOT-co-PyMP) (Figura 42b) é possível observar picos redox, que indica que a capacitância tem a contribuição de reações redox reversíveis (pseudocapacitância) [223,224].

Para os híbridos, H5 (Figura 42c) e H6 (Figura 42d), notou-se avanços na capacitância dos eletrodos pela junção de copolímeros pseudocapacitivos e NTC com mecanismo de armazenamento de dupla camada elétrica. Os perfis das curvas desses híbridos se assemelham mais a um comportamento capacitivo, devido à contribuição do NTC.

Os eletrodos dos materiais sintetizados também foram avaliados por ciclos galvanostáticos de CD. A Figura 42e mostra as curvas de CD de NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 na densidade de corrente de $2,0 \text{ A g}^{-1}$.

A curva de CD para o NTC mostra uma dependência linear do potencial e tempo relacionado ao mecanismo de armazenamento de dupla camada elétrica, conforme observado nas curvas de VC [221,225]. Sob as mesmas condições, as curvas dos copolímeros e dos híbridos exibiram um desvio da forma triangular simétrica, apresentando leves platôs devido

aos processos redox relativos à contribuição pseudocapacitiva [217,224]. Os perfis de CD do H5 e H6 (Figura 42e) mostram que o tempo de descarga dos híbridos é maior que dos materiais não modificados, no qual implica que o H6 tem maior capacitância específica, como também se observou na VC. As demais curvas galvanostáticas de CD em diferentes densidades de correntes (de 0,5 a 20,0 A g⁻¹) para todas as amostras estão no Apêndice 6 deste material.

Uma capacitância específica máxima de 139,6 F g⁻¹ a 0,5 A g⁻¹ pode ser obtido para a amostra de H6, consideravelmente maior que a do H5 (109,4 F g⁻¹), P(EDOT-co-MPy) (69,2 F g⁻¹), P(EDOT-co-PyMP) (64,9 F g⁻¹) e NTC puro (60,9 F g⁻¹). Os valores de capacitância são coerentes com a estratégia sintética: o efeito sinérgico entre NTC e copolímeros na estrutura covalente do híbrido preparado combinando a boa condução eletrônica do material de dupla camada elétrica (NTC) com a contribuição pseudocapacitiva do copolímero, atingindo alto valor de capacitância por massa total dos materiais ativos no eletrodo [221,224,226].

Os resultados obtidos para o presente trabalho foram comparados com os relatados anteriormente na literatura e estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Comparações de desempenho de híbridos sintetizados na literatura usando materiais de compósitos poliméricos conjugados.

Material do eletrodo	Eletrólito	Janela de potencial operacional / V	Capacitância	Densidade corrente / taxa de varredura	Retenção de capacitância / taxa de capacidade / %	Referência
rGO@PANI/CNT-SS	KOH (3 M)	-1,0 to 0 V (vs. Ag/AgCl)	465 mF cm ⁻² 199,95 mF cm ⁻²	1 mAcm ⁻² 8 mAcm ⁻²	43,0	[98]
Mo ₂ N@PANI	H ₂ SO ₄ (1 M)	-0,45 to +0,45 V (vs. SCE)	118,8 F g ⁻¹ 74,2 F g ⁻¹	0,5 A g ⁻¹ 5 A g ⁻¹	62,5	[126]
MWCNT/PPy	Na ₂ SO ₄ (0,5 M)	-0,5 to +0,4 V (vs. SCE)	128,18 Fg ⁻¹ 85,05 Fg ⁻¹	2 mV s ⁻¹ 100 mV s ⁻¹	66,3	[227]
PPy/Fe ₂ O ₃ /r-GO	Na ₂ SO ₄ (1 M)	-1,0 to 0 V (vs. Hg/Hg ₂ SO ₄)	140 F g ⁻¹ 103 F g ⁻¹	0,20 A g ⁻¹ 20 A g ⁻¹	73,6	[228]
PPy/RGO/CNT/CB*	NaNO ₃ (1 M)	-0,3 to +0,5 V (vs. SCE)	715 mF cm ⁻² 472,5 mF cm ⁻²	1 mA cm ⁻² 30 mA cm ⁻²	66,1	[229]
PPy/CNT	H ₂ SO ₄ (0,5 M)	0 to +0,8 V (vs. Ag/AgCl)	292 F g ⁻¹ 233,02 F g ⁻¹	0,2 A g ⁻¹ 5 A g ⁻¹	79,8	[99]
ZrO ₂ /rGo/PPy	KCl (1 M)	-0,5 a +0,5 V (vs. Ag/AgCl)	275 F g ⁻¹ 180 F g ⁻¹	0,5 A g ⁻¹ 2 A g ⁻¹	65,5	[129]
PVA**/PEDOT nanofiber	KCl (1 M)	-0,2 to +0,6 V (vs. Ag/AgCl)	331,49 F g ⁻¹ 218,78 F g ⁻¹	5 mV s ⁻¹ 100 mV s ⁻¹	66,0	[38]
H5	LiClO ₄ (0,5 M)	-0,5 to +0,5 V (vs. Ag/Ag ⁺)	139,6 F g ⁻¹ 99,18 F g ⁻¹	0,5 A g ⁻¹ 20 A g ⁻¹	71,1	Este trabalho
H6	LiClO ₄ (0,5 M)	-0,5 to +0,5V (vs. Ag/Ag ⁺)	109,4 F g ⁻¹ 82,21 F g ⁻¹	0,5 A g ⁻¹ 20 A g ⁻¹	75,2	Este trabalho

* grafeno/nanotubo de carbono/celulose bacteriana

** Álcool polivinílico

Na Tabela 20, percebe-se que os valores de capacitância dos materiais híbridos sintetizados nesse trabalho são da ordem de alguns dos materiais à base de PC relatados na literatura. O H5 apresentou capacitância maior que os compósitos baseados em Mo₂N@PANI [126] e MWCNT/PPy [227], que atingiu 118 F g⁻¹ e 128 F g⁻¹ (respectivamente) a uma densidade de corrente/taxa de varredura comparável. A principal vantagem dos híbridos sintetizados está relacionada à sua taxa de capacidade. O H5 foi capaz de fornecer 82,21 F g⁻¹ a 20 A g⁻¹. Este valor corresponde a 75,2% do seu valor de capacitância em 0,5 A g⁻¹. Enquanto isso, o H6 manteve 71,1% do seu valor de capacitância em alta densidade de corrente (99,2 F g⁻¹ a 20 A g⁻¹) quando comparado a baixa densidade de corrente (109,4 F g⁻¹ a 0,5 A g⁻¹). Essas retenções de capacitância (taxa de capacidade) são maiores do que as apresentadas para um série de compósitos preparados com PC, como rGO@PANI/CNT-SS (43%) [98], Mo₂N@PANI (62,5%) [126], MWCNT/PPy (66,3%) [227], PPy/RGO/CNT/BC (66,1%) [229], ZrO₂/rGo/PPy (65,5%) [129] e nanofibras PVA/PEDOT (66%) [38].

É importante mencionar que a eficiência coulômbica dos híbridos sintetizados atingiu 100% em todas as densidades de corrente avaliadas (0,5 a 20,0 A g⁻¹). Além da eficiência coulômbica, os eletrodos H5 e H6 também apresentaram eficiência energética superior quando comparados aos valores obtidos para os copolímeros dos quais foram preparados, principalmente na menor densidade de corrente avaliada (0,5 A g⁻¹): 68,7% para H5, 82,5% para H6, 48,7% para P(EDOT-co-MPy) e 64,0% para P(EDOT-co-PyMP).

3.4.2.2. Caracterização eletroquímica do SCs

Os híbridos preparados foram avaliados em células simétricas completas. As curvas galvanostáticas dos SCs montados com H5 e H6 são apresentadas na Figura 43a, assim como NTC, P(EDOT-co-MPy) e P(EDOT-co-PyMP), para comparação.

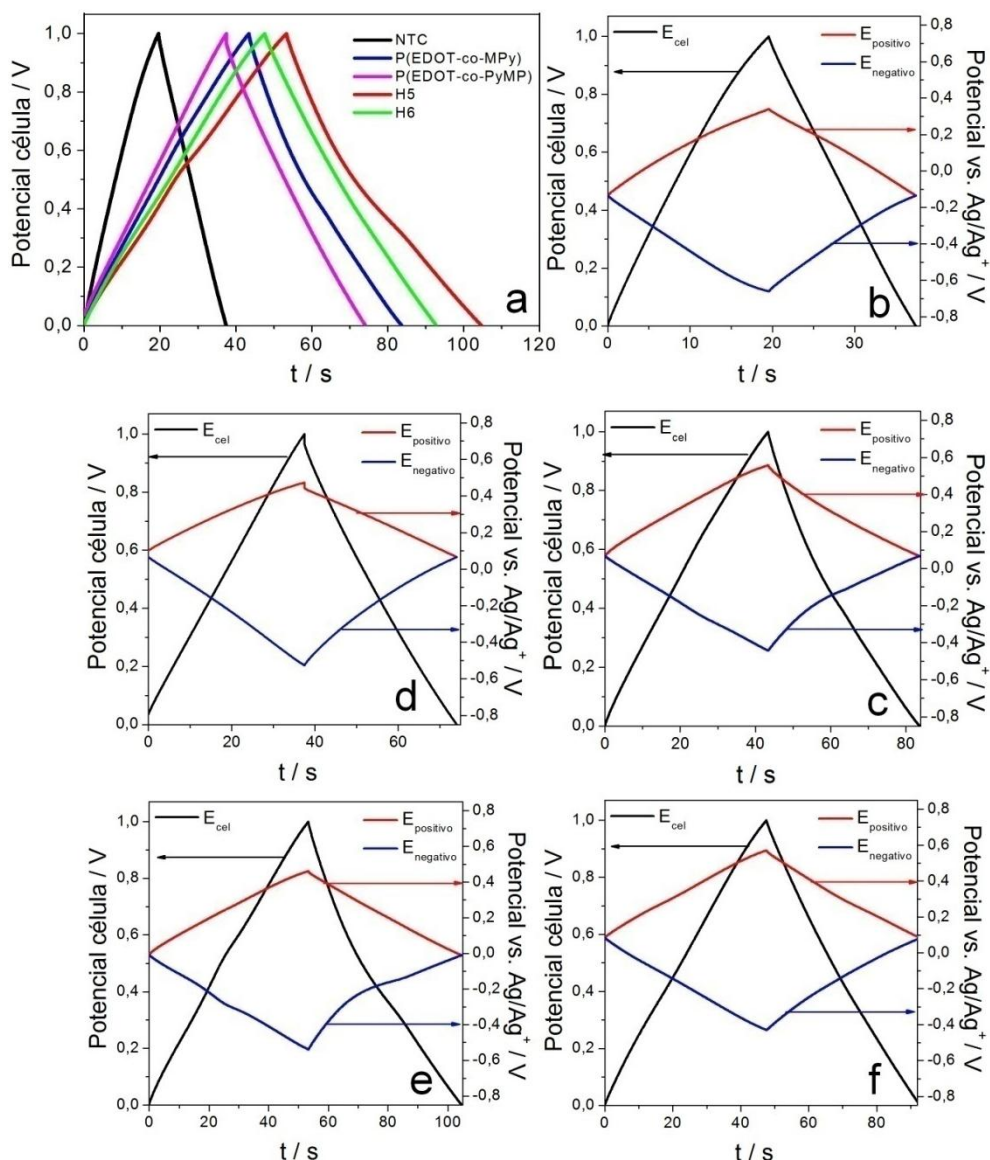


Figura 43: (a) Curvas de galvanostáticas CD (célula completa) dos SCs simétricos preparados com NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 a $0,25 \text{ A g}^{-1}$. Perfis galvanizados de CD para das células simétricas com registro simultâneo do potencial célula e potencial (versus Ag/Ag^+) de cada eletrodo obtido em $0,25 \text{ A g}^{-1}$ para: (b) NTC, (c) P(EDOT-co-MPy), (d) P(EDOT-co-PyMP), (e) H5 e (f) H6. Potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivo e negativo (eixo Y direito).

Todas as células apresentaram uma alta simetria no perfil de CD, indicativo da alta eficiência coulômbica. A célula NTC apresentou perfil triangular característico da dupla camada elétrica, enquanto o perfil de CD para as células de P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 indicaram uma contribuição pseudocapacitiva conforme observado nas medições da caracterização dos eletrodos. O maior tempo de descarga das células com os eletrodos híbridos é indicativo de maior capacitância específica, $10,3 \text{ F g}^{-1}$ para H5 e $10,2 \text{ F g}^{-1}$ para H6, em comparação com as capacitâncias para células de $4,3 \text{ F g}^{-1}$ (NTC), $8,3 \text{ F g}^{-1}$ (P(EDOT-co-MPy)) e $8,5 \text{ F g}^{-1}$ (P(EDOT-co-PyMP)) (Tabela 21). Para todos os casos, um

potencial desprezível cai no início das curvas de descarga confirmando a baixa ESR dos SCs. A taxa de capacidade dos dispositivos também foram avaliadas. Os valores de capacitância (célula) e eficiências coulômbica (ϵ) em diferentes densidades de corrente (forma 0,25 A g⁻¹ a 10,00 A g⁻¹) são apresentadas na Figura 44.

Tabela 21: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para as células simétricas NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6.

Material	Densidade corrente / A g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{cel} / F g ⁻¹	EE / %	ϵ / %
NTC	0,25	19,4	15,3	4,3	78,2	91,1
	10,0	14,5	13,8	3,5	77,1	99,9
P(EDOT-co-Py)	0,25	35,8	31,1	8,3	71,3	92,7
	10,0	21,2	28,7	6,1	75,6	99,8
P(EDOT-co-PyMP)	0,25	42,0	26,1	8,5	81,1	97,6
	10,0	15,9	19,9	4,5	58,7	100,0
H5	0,25	51,4	34,5	10,3	74,4	96,3
	10,0	28,6	33,5	7,7	69,1	99,9
H6	0,25	43,0	38,9	10,2	81,2	95,1
	10,0	30,2	46,9	9,2	80,8	99,9

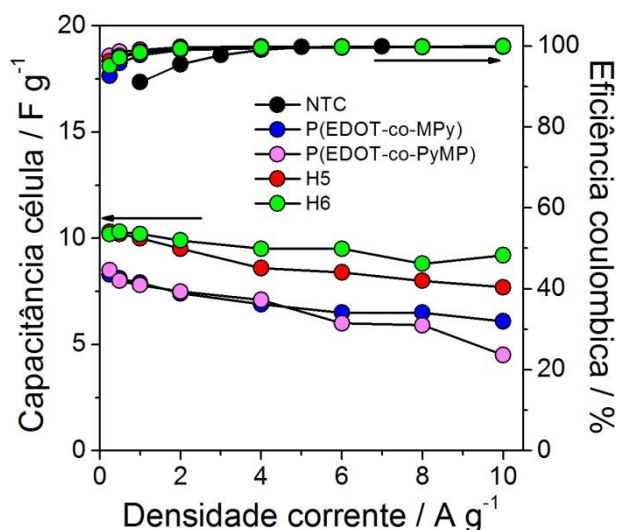


Figura 44: Capacitância célula e eficiência coulômbica para as células simétricas NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6.

Na densidade de corrente mais alta (10,0 A g⁻¹), a capacitância da célula de H5 (7,7 F g⁻¹) é 120% maior que a o CNT (3,5 F g⁻¹) e 26% superior ao P(EDOT-co-MPy) (6,1 F g⁻¹). A célula de H5 mantém 74,7% da capacitância considerando seu valor correspondente em 0,25 A g⁻¹, ou seja, a taxa de capacidade ainda está perto de 73,5% da célula P(EDOT-co-MPy) e inferior ao valor de 81,4% da célula NTC. A célula de H6 apresentou a melhor taxa de

capacidade dentre todas as estudadas, mantendo 90,2% de seu valor ($9,2 \text{ F g}^{-1}$ a 10 A g^{-1}) em comparação com a de $0,25 \text{ A g}^{-1}$ ($10,2 \text{ F g}^{-1}$). Essa taxa de capacidade é superior à observada para o NTC e para o P(EDOT-co-PyMP) (52,9%). Além disso, a capacitância da célula do dispositivo H6 é 162,9% maior que da célula NTC e 104,4% maior que P(EDOT-co-PyMP) ($4,5 \text{ F g}^{-1}$ a $10,0 \text{ A g}^{-1}$). Esta é uma excelente característica da célula de H6, uma vez que é totalmente operacional (mantendo altas eficiências coulômbicas e energética) a baixas e altas densidades de corrente ($0,25$ a $10,0 \text{ A g}^{-1}$), e com comportamento semelhante aos relatados na literatura sobre células baseadas em NTC/PC [100,230].

Empregou-se a caracterização galvanostática CD com registro simultâneo do potencial célula e potencial (usando um fio de prata como pseudo-referência) de cada eletrodo para obter mais informações sobre o comportamento de ambos os eletrodos quando as células circulam entre 0,0 e 1,0 V em várias densidades de corrente (Figura 43b-f e Apêndice 7). As linhas pretas exibem o perfil durante a CD da célula entre 0,0 e 1,0 V, enquanto as linhas vermelha e azul mostram a variação potencial dos eletrodos positivo e negativo, respectivamente. A Tabela 21 resume os parâmetros eletroquímicos calculados para as medidas galvanostáticas das células em $0,25 \text{ A g}^{-1}$ e 10 A g^{-1} ($0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0$ e $8,0 \text{ A g}^{-1}$ podem ser vistas no Apêndice 8).

Como visto anteriormente, as células baseadas em NTC apresentaram curvas lineares para eletrodos positivos e negativos (perfil triangular) com a capacitância do eletrodo positivo ligeiramente superior à do negativo (Tabela 21). As curvas para as células baseadas nas células P(EDOT-co-MPy), H5, P(EDOT-co-PyMP) e H6 exibiram desvios do perfil triangular devido às contribuições pseudocapacitivas. Também foi possível verificar algumas assimetrias em relação às capacitâncias dos eletrodos positivo e negativo (Tabela 21). Os dados mostram claramente que, em baixas densidades de corrente, a capacitância do eletrodo positivo é maior que a do negativo. Esse comportamento é invertido em altas densidades de corrente (a partir de um valor específico para cada célula).

As assimetrias entre os eletrodos positivo e negativo também foram confirmadas por VC. A Figura 45a mostra as curvas de VC das células e os voltamogramas na configuração de 3 eletrodos para as células em diferentes janelas eletroquímicas, em referência ao positivo e negativo, previamente determinadas pelas medições galvanostáticas (Figura 45b-f).

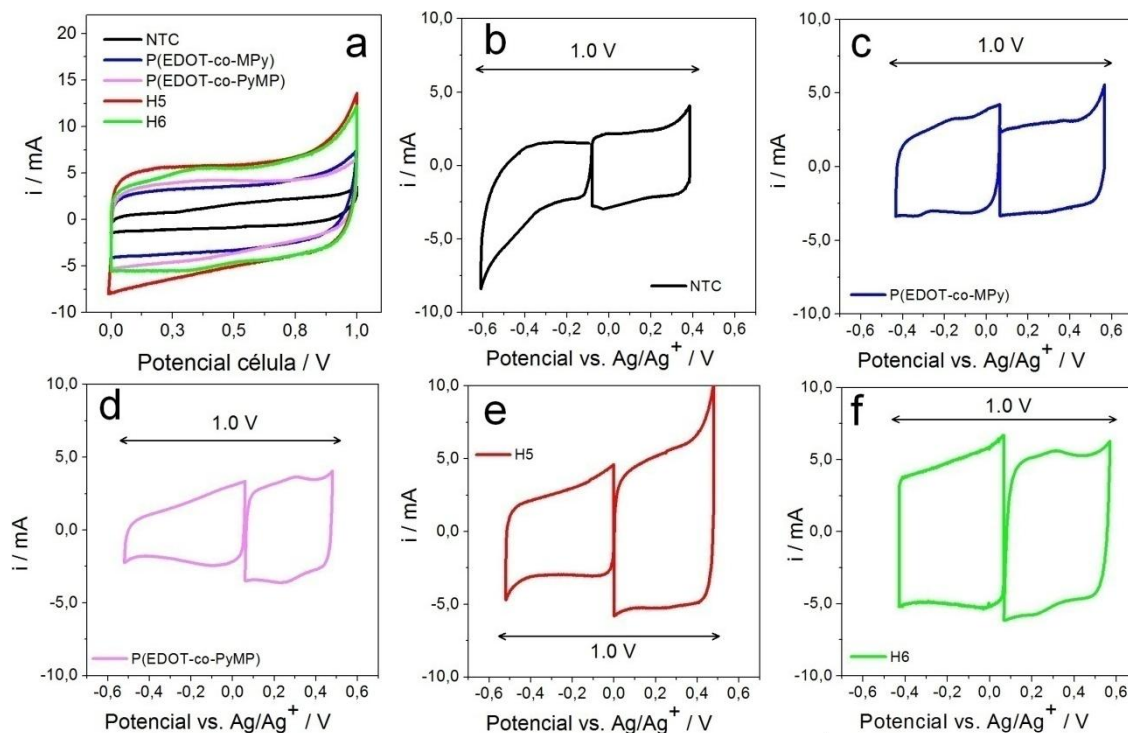


Figura 45: Curvas de VC para (a) as células e para os eletrodos positivo e negativo registrados separadamente: (b) NTC, (c) P(EDOT-co-MPy), (d) P(EDOT-co-PyMP), (e) H5 e (f) H6.

As medições de VC são mais sensíveis aos processos redox do que as medições galvanostáticas [207]. Observa-se que nos processos de CD, mesmo quando não tão evidente, ocorre contribuições redox para ambos os eletrodos no caso dos materiais pseudocapacitivos.

Uma possível explicação para o comportamento observado para as células pseudocapacitivas é baseada na resposta de cada subunidade dos materiais em cada eletrodo durante a carga e descarga das células em diferentes densidades de corrente. Em baixas densidades de corrente, ocorrem contribuições redox devido à oxidação das unidades EDOT e Py com a geração de cargas positivas na estrutura do polímero junto com a contribuição capacitiva da dopagem do ânion no eletrodo positivo [231]. Para os híbridos há também um aumento capacitivo devido à presença dos NTC. No caso do eletrodo negativo com híbridos, existe uma capacitância devido aos NTC. No entanto, apenas o EDOT é eletroquimicamente ativo, trazendo contribuições pseudocapacitivas devido à redução do polímero e dopagem de cátions [231,232]. Nesse sentido, a capacitância do eletrodo positivo é maior que a do negativo. A inversão observada em altas densidades de corrente, capacitância dos eletrodos negativos maiores que a dos positivos, acredita-se estar relacionada às limitações de difusão de íons maiores que o perclorato (ClO_4^-).

Os eventos de resistência, difusão e capacitância da célula montada também foram estudados pelo EIE. A Figura 46a-b mostra o gráfico de Nyquist para a célula completa (medida na configuração de dois eletrodos).

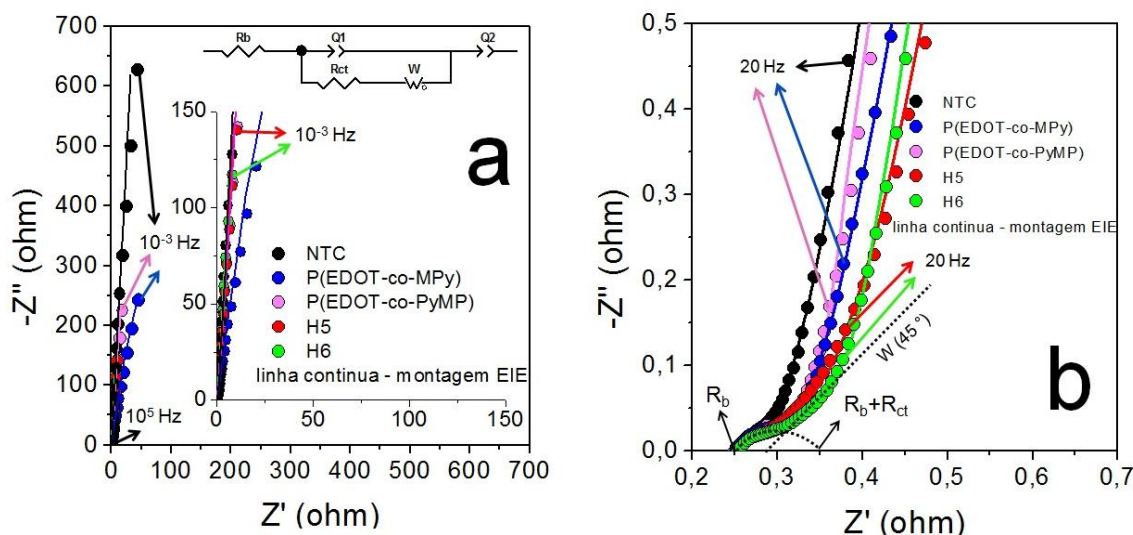


Figura 46: (a) Espectros de impedância eletroquímica (gráfico de Nyquist) de NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 e circuito equivalente usado para ajustar os dados, (b) espectros EIE de alta e média frequência para todos os materiais.

Para descrever melhor o comportamento dos SCs montados, os gráficos de Nyquist foram fitados no circuito equivalente mostrado na Figura 46a. Este circuito é composto por elementos de resistência (R_b e R_{ct}), elemento de difusão de Warburg (W) e elementos de fase constante ($Q1$ e $Q2$).

Para todos os materiais estudados foi possível notar um semicírculo na faixa de alta frequência (Figura 46b). O primeiro ponto de interceptação com o eixo Z' no diagrama na mais alta frequência (R_b) foi relacionado à resistência iônica do eletrólito e encontra-se na faixa de 0,25-0,26 Ω para todas as células. A interceptação com o eixo real no fim do semicírculo fornece a magnitude da ESR [100,224]. Os valores foram da ordem de 0,35 Ω . A baixa resistência foi confirmada pela pequena queda de potencial no início das curvas de CD nos testes galvanostáticos.

O diâmetro do semicírculo é frequentemente associado à resistência de transferência de carga (R_{ct}), Figura 46b [212,213] das amostras. Os valores obtidos foram consideravelmente baixos [100,212,224], próximo de 0,10 Ω para os híbridos e 0,15 Ω para os copolímeros puros. Esse resultado é indicativo de uma boa transferência de carga na interface eletrólito-eletrólito. O menor valor de R_{ct} para os híbridos pode estar relacionado a uma melhor transferência de carga dentro da matriz do copolímero com a adição do NTC.

Os semicírculos são seguidos por uma linha, na faixa de médias frequências, com um ângulo de 45°, representada pela resistência de Warburg (Figura 46b) devido à resistividade na difusão dos íons [233]. Além disso, há uma linha reta em alta frequência, que é ligeiramente desviada de 90° (capacitor ideal) para todos os SCs. Este elemento foi fitado usando um elemento de fase constante (Q) em vez de um capacitor ideal. O elemento Q pode ser indicativo de uma rugosidade na superfície do eletrodo, revestimento de diferentes espessuras dos filmes, diferentes distribuições dos sítios redox, etc [234].

O elemento de fase constante segue a equação $(Z - 1)/(j \times \omega \times C)^n$, onde j é $(-1)^{1/2}$, ω é a frequência angular, C é a capacitância ideal e n é uma constante empírica ($0 \leq n \leq 1$) [235]. Para os SCs montados, os valores de n foram 0,97 (NTC), 0,92 (P(EDOT-co-MPy)), 0,96 (P(EDOT-co-PyMP)), 0,97 (H5) e 0,97 (H6). Como o valor Q pode ser aproximado de um capacitor ideal quando $1 > n > 0,9$ [236], os valores de capacitância obtidos para os SCs pelas medidas de EIE seguiram a ordem de aumento de NTC ($4,07 \text{ F g}^{-1}$) < P(EDOT-co-MPy) ($7,35 \text{ F g}^{-1}$) < P(EDOT-co-PyMP) ($9,47 \text{ F g}^{-1}$) < H5 ($16,83 \text{ F g}^{-1}$) < H6 ($19,12 \text{ F g}^{-1}$). Esses valores de capacitância mostram que os híbridos sintetizados apresentaram desempenho consideravelmente superior aos seus materiais precursores.

A avaliação da ciclabilidade é importante nos SCs baseados em PC devido à variação de volume causada pela inserção/remoção de íons durante os processos de CD, o que leva a degradação das células, diminuindo sua vida útil. O desempenho das células simétricas preparadas com NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 na ciclagem a uma densidade de corrente de 2 A g^{-1} para 20000 ciclos encontra-se na Figura 47 e as curvas de CD para todos os materiais durante os ciclos são mostradas no Apêndice 9.

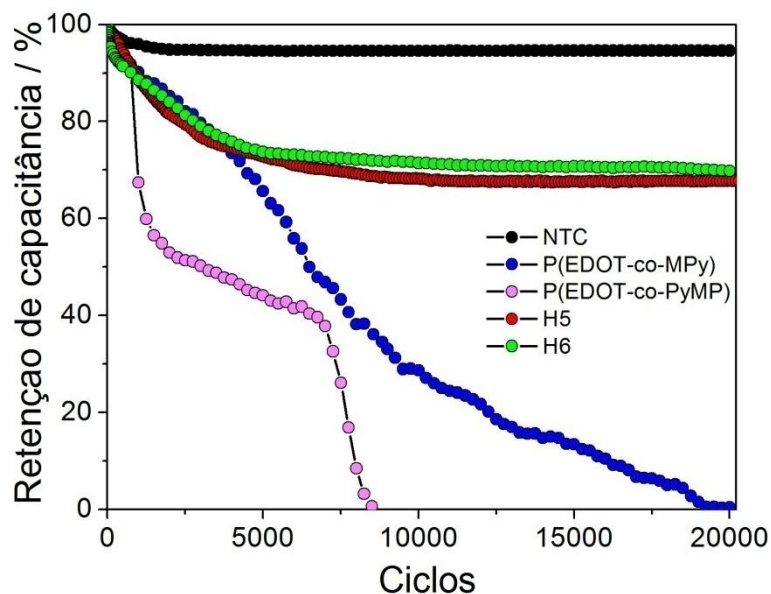


Figura 47: Estabilidade da ciclagem das células simétricas por 20000 ciclos a $2,0 \text{ A g}^{-1}$ de NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6.

Para as células H5 e H6, cerca de 73,0% e 72,7%, respectivamente, de suas capacitâncias são mantidas após 5000 ciclos. Esses valores foram melhores do que os observados para os SCs com base nos copolímeros puros com os mesmos números de ciclo: P(EDOT-co-MPy) com 65,4% e P(EDOT-co-PyMP) com 44,1%. A estabilidade para os híbridos é ainda mais significativa após 20000 ciclos. Nesses o H5 e H6 apresentaram retenção de capacitância de 70% e 67,8% (respectivamente) em comparação com uma deterioração completa da célula dos copolímeros antes de 10000. Essa baixa ciclabilidade do PC é esperada devido à mudança significativa de volume na maior parte da cadeia polimérica, o que causa degradação mecânica e eletroquímica. Essa degradação também pode ser causada pelo aprisionamento de carga na estrutura dos copolímeros [212,217,218].

Após a perda inicial de capacitância (abaixo de 5000 ciclos), o SC de NTC mostrou perda de capacitância específica quase constante ao longo dos últimos 15000 ciclos, com retenção de capacitância de 94,4% após 20.000 ciclos. Isso indica que os híbridos preparados com NTC são altamente estáveis durante ciclos repetidos de CD, semelhantes aos NTC, mantendo uma eficiência coulômbica 100% (Apêndice 9) A melhor ciclabilidade dos híbridos se deve à presença de NTC que atenuam efetivamente a mudanças de volume do material durante a CD das células [100,212,217,224].

4. CONCLUSÕES

A primeira parte do trabalho, com a funcionalização ácida de NTC, via rota ultrassom, e posterior amidação, via microondas, foi realizada com sucesso. Esta alternativa de síntese eliminou o uso de cloreto de tionila em uma das etapas, reduzindo o tempo de síntese e a quantidade de solvente empregado na purificação.

Em etapa seguinte, utilizando cloreto de tionila para adicionar a unidade monomérica, foram obtidas as amostras NTC-DAP-ATC e NTC-TEPA-ATC, de tiofeno (ATC).

Os NTC funcionalizados com o ATC foram copolimerizados com o PEDOT e PPy (híbridos: H1 e H4), PEDOT e PMPy (híbridos: H2 e H5) e com PEDOT e PPyMP (híbridos: H3 e H6), totalizando 6 amostras. Os copolímeros puros, sem NTC, também foram obtidos utilizando o mesmo método de síntese para comparação. Eles foram nomeados de P(EDOT-co-Py) (CP1), P(EDOT-co-MPy) (CP2) e P(EDOT-co-PyMP) (CP3).

Todas as amostras foram caracterizadas com sucesso utilizando técnicas espectroscópicas (IV, Raman, XPS), térmica (TG) e morfológica (MET). Os resultados obtidos corroboraram para a comprovação das estruturas pretendidas com a formação das ligações covalentes em cada etapa de funcionalização e nos híbridos sintetizados.

As análises de termogravimetria para os híbridos mostraram uma média de 45% de funcionalização polimérica nos híbridos NTC@PC, próximo à proporção 1:1 em razão mássica.

As imagens obtidas por MET mostraram recobrimento homogêneo dos NTC pelos copolímeros, ao longo de sua extensão. Pôde-se observar também que o processo de funcionalização não alterou as dimensões iniciais do NTC, como comprimento e diâmetro.

A caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC) permitiu extrair os parâmetros eletroquímicos de interesse. Os híbridos apresentaram potenciais menores que os copolímeros de origem mostrando que a interação com o NTC presente nesses híbridos influencia nas propriedades eletrônicas, diminuindo a energia necessária para extração dos elétrons

A condutividade dos híbridos foi superior no mínimo 13 vezes a do copolímero de origem, chegando a 60 vezes maior a condutividade para os híbridos H3 e H6 se comparado ao P(EDOT-co-PyMP) (CP3). Este aumento pode ser atribuído a maior mobilidade devido a

formação de redes interconectadas entre o NTC e o PC. Este resultado indica que o híbrido é um material com potencial a ser aplicado como eletrodo em supercapacitores.

Alguns dos híbridos sintetizados foram aplicados como materiais ativos dos eletrodos em supercapacitores (SC) simétricos. O H3 foi avaliado em diferentes meios eletrolíticos aquosos e orgânicos (acetonitrila) para estudar sua versatilidade. As capacitâncias das células obtidas para os SCs baseados em H3 são 56% e 115% superior ao das células preparadas com o NTC não modificado em meios orgânicos e aquosos, respectivamente. As células completas de H3 exibiram excelente ciclabilidade com retenção de capacitância de 81,3% (aquoso) e 77,5% (orgânico) após 5000 ciclos. Em uma outra proposta um estudo foi realizado comparando os híbridos H5 e H6 com seus materiais precursores no mesmo meio eletrolítico. Os híbridos H5 ($109,4 \text{ F g}^{-1}$) e H6 ($139,6 \text{ F g}^{-1}$) sintetizados apresentaram melhores valores de capacitância em comparação com o sistema de NTC puro ($60,9 \text{ F g}^{-1}$) e com os copolímeros de origem ($69,2 \text{ F g}^{-1}$ para P(EDOT-co- MPy) e $64,9 \text{ F g}^{-1}$ para o P(EDOT-co-PyMP)). A boa retenção de capacitância em função da corrente aplicada nas células também foi melhorada como resultado de um aprimoramento na transferência de carga nos híbridos. Os dispositivos apresentaram alto desempenho com excelente estabilidade de ciclagem, em comparação com a baixa ciclabilidade dos polímeros conjugados, mesmo após 20000 ciclos.

As propriedades dos dispositivos indicam a viabilidade da abordagem sintética usada, mostrando que os híbridos preparados são materiais promissores para uso em SCs altamente cicláveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Najib, E. Erdem, Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: Mini review, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 2817–2827. doi:10.1039/c9na00345b.
- [2] M. Conte, Supercapacitors Technical Requirements for New Applications, *Fuel Cells*. 10 (2010) 806–818. doi:10.1002/fuce.201000087.
- [3] L.M. Turchi, J.M. de Moraes, Políticas de apoio à inovação tecnológica no Brasil: avanços recentes, limitações e propostas de ações, Ipea, Brasília, 2017. http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/editais_geracao/documentos/EPE-DEE-PT-027-2014-r0.pdf.
- [4] M. Aslani, Electrochemical Double Layer Capacitors (Supercapacitors), in: *Introd. to Phys. Energy*, 2012.
- [5] S. Palchoudhury, K. Ramasamy, R.K. Gupta, A. Gupta, Flexible supercapacitors: A materials perspective, *Front. Mater.* 5 (2019) 1–9. doi:10.3389/fmats.2018.00083.
- [6] 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 (Guildf)*. 48 (2007) 1667–1678. doi:10.1016/j.polymer.2007.01.027.
- [7] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park Jr., A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. Macdiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098–1101.
- [8] R. Faez, C. Reis, P.S. De Freitas, O.K. Kosima, G. Ruggeri, M. De Paoli, *Polímeros Condutores*, *Química Nov. Na Esc.* 11 (2000) 13–18.
- [9] S. Iqbal, S. Ahmad, Recent development in hybrid conducting polymers: Synthesis, applications and future prospects, *J. Ind. Eng. Chem.* 60 (2018) 53–84. doi:10.1016/j.jiec.2017.09.038.
- [10] H. Khatoun, S. Ahmad, A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites, *J. Ind. Eng. Chem.* 53 (2017) 1–22. doi:10.1016/j.jiec.2017.03.036.
- [11] A.M. Grancarić, I. Jerković, V. Koncar, C. Cochrane, F.M. Kelly, D. Soulat, X. Legrand, Conductive polymers for smart textile applications, 2018. doi:10.1177/1528083717699368.
- [12] M. Rahaman, A. Aldalbahi, P. Govindasami, N.P. Khanam, S. Bhandari, P. Feng, T. Altalhi, A new insight in determining the percolation threshold of electrical conductivity for extrinsically conducting polymer composites through different sigmoidal models, *Polymers (Basel)*. 9 (2017) 1–17. doi:10.3390/polym9100527.
- [13] F.C. Franco, A. Abraham, B. Padama, DFT and TD-DFT study on the structural and optoelectronic characteristics of chemically modified donor-acceptor conjugated oligomers for organic polymer solar cells, *Polymer (Guildf)*. 97 (2016) 55–62.
- [14] E.P.A. Fuzari, Estudo de mecanismos de transporte em nanofios de óxido de índio dopado com estanho, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), 2014.
- [15] M. Rajesh, C.J. Raj, R. Manikandan, B. Chul, S. Yeup, K. Hyun, A high performance PEDOT/ PEDOT symmetric supercapacitor by facile in-situ hydrothermal polymerization of PEDOT nanostructures on flexible carbon fibre cloth electrodes, *Mater. Today Energy*. 6 (2017) 96–104.
- [16] Y. Liu, X. Qi, L. Li, S. Zhang, T. Bi, MOF-derived PPy / carbon-coated copper sulfide ceramic nanocomposite as high-performance electrode for supercapacitor, *Ceram. Int.* (2019).
- [17] H.D. Dawouda, T.M. Altahtamounia, M.M. Zaghoa, N. Bensalahb, A brief overview of

- flexible CNT/PANI super capacitors, *J. Mater. Sci. Nanotechnol.* 1 (2017) 23–36.
- [18] D.S. Corrêa, Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e microfabricação, Univ. São Paulo. (2009).
- [19] P. Camurlu, Polypyrrole derivatives for electrochromic applications, *RSC Adv.* 4 (2014) 55832–55845. doi:10.1039/C4RA11827H.
- [20] D.. Ateh, H. Navsaria, P. Vadgama, Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues, *J. R. Soc. Interface.* 3 (2006) 741–752. doi:10.1098/rsif.2006.0141.
- [21] C. Arantes, M.L.M. Rocco, A.G.B. da Cruz, A.M. Rocco, Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia, *Quim. Nova.* 31 (2008) 61–65.
- [22] A.C.L. Mendes, E.H. Bindewald, M.A.P. Papi, L.H. Marcolino-Jr, M.F. Bergamini, Filmes de Polipirrol Aplicados no Desenvolvimento de Eletrodos Descartáveis Seletivos a Íons Fluoreto Polypyrrole Films Applied to Development of Disposable Ion-selective Electrode for, *Polímeros.* 24 (2014) 508–513.
- [23] X.G. Li, L.X. Wang, Y. Jin, Z.L. Zhu, Y.L. Yang, Preparation and identification of a soluble copolymer from pyrrole and o-toluidine, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 510–518. doi:10.1002/app.1877.
- [24] E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, N. Consolin Filho, L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Intradução aos Polímeros Condutores, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 2 (2012) 62–77.
- [25] S.P. Armes, Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (III) chloride in aqueous solution, *Synth. Met.* 20 (1987) 365–371.
- [26] J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, Chemical synthesis of polypyrrole : structure – properties relationship, *Synth. Met.* 98 (1998) 113–122. doi:10.1016/S0379-6779(98)00180-5.
- [27] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.L. Brédas, Charge transport in organic semiconductors, *Chem. Rev.* 107 (2007) 926–952. doi:10.1007/128.
- [28] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, C. Alemán, Electroactivity, electrochemical stability and electrical conductivity of multilayered films containing poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(N-methylpyrrole), *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 1876–1882. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.01.033.
- [29] G.R. de B.S. Lacerda, C.R. Calado, H.D.R. Calado, Electrochromic and electrochemical properties of copolymer films based on EDOT and phenylthiophene derivatives, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 823–835.
- [30] X. Ma, X. Ni, Copolymerization of EDOT with Pyrrole on TiO₂ Semiconductor Films by One-Step Reaction , Structure-Dependent Electronic Properties , and Charge Conduction Models of the Composite Films, *Langmuir.* 30 (2014) 2241–2248.
- [31] Y.J. Tao, H.F. Cheng, W.W. Zheng, Z.Y. Zhang, Electrosynthesis and characterizations of a multielectrochromic copolymer based on pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 636–642. doi:10.1002/app.37842.
- [32] E.J. Jo, U. Male, D.S. Huh, Preparation of Gelatin-assisted Polypyrrole-Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Composites, *Bull. Korean Chem. Soc.* 37 (2016) 1789–1796. doi:10.1002/bkcs.10977.
- [33] I.C. Seung, B.L. Sang, Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: Synthesis, mechanism, and application, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 699–707. doi:10.1021/ar7002094.
- [34] J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, Q. Pei, Elastomeric polymer light-emitting devices and

- displays, *Nat. Photonics*. 7 (2013) 817–824. doi:10.1038/nphoton.2013.242.
- [35] X. Li, C. Sun, Z. Cai, F. Ge, High-performance all-solid-state supercapacitor derived from PPy coated carbonized silk fabric, *Appl. Surf. Sci.* 473 (2019) 967–975.
- [36] Y. Tian, C. Yang, X. Song, J. Liu, L. Zhao, P. Zhang, L. Gao, Engineering the volumetric effect of Polypyrrole for auto-deformable supercapacitor, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 59–67.
- [37] G. Ye, J. Xu, X. Ma, Q. Zhou, D. Li, Y. Zuo, L. Lv, W. Zhou, X. Duan, One-step electrodeposition of free-standing flexible conducting PEDOT derivative film and its electrochemical capacitive and thermoelectric performance, *Electrochim. Acta.* 224 (2017) 125–132. doi:10.1016/j.electacta.2016.12.042.
- [38] N. Dasdevan, M. Amirul, A. Mohd, Y. Sulaiman, Facile Electrodeposition of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on Poly(vinyl alcohol) Nanofibers as the Positive Electrode for High-Performance Asymmetric Supercapacitor, *Energies*. 12 (2019) 1–13.
- [39] C. Xu, J. Zhao, J. Yu, C. Cui, Ethylenedioxythiophene derivatized polynaphthalenes as active materials for electrochromic devices, *Electrochim. Acta.* 96 (2013) 82–89.
- [40] J. Long, Q. Tang, Z. Lv, C. Zhu, X. Fu, C. Gong, Synthesis and characterization of dual-colored electrochromic derivatives, *Electrochim. Acta.* 248 (2017) 1–10.
- [41] L. Tan, Y. Shi, Y. Chen, Assembly of quantum dots in polymer solar cells driven by orientational switching of mesogens under electric field, *Sol. Energy*. 129 (2016) 184–191.
- [42] C. Kapnopoulos, E.D. Mekeridis, L. Tzounis, C. Polyzoidis, A. Zachariadis, C. Gravalidis, A. Laskarakis, N. Vouroutzis, S. Logothetidis, Fully gravure printed organic photovoltaic modules: A straightforward process with a high potential for large scale production, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 144 (2016) 724–731.
- [43] J. Niklas, K.L. Mardis, B.P. Banks, G.M. Grooms, A. Sperlich, V. Dyakonov, S. Beaupré, M. Leclerc, T. Xu, L. Yu, O.G. Poluektov, Highly-efficient charge separation and polaron delocalization in polymer-fullerene bulk-heterojunctions: a comparative multi-frequency EPR and DFT study., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9562–9574. doi:10.1039/c3cp51477c.
- [44] S. Carrara, S. Ghoreishizadeh, J. Olivo, I. Taurino, C. Baj-Rossi, A. Cavallini, M.O. de Beeck, C. Dehollain, W. Burlison, F.G. Moussy, A. Guiseppi-Elie, G. De Micheli, Fully integrated biochip platforms for advanced healthcare, *Sensors*. 12 (2012) 11013–11060. doi:10.3390/s120811013.
- [45] B. Wang, P. Sonar, S. Manzhos, H. Haick, Diketopyrrolopyrrole copolymers based chemical sensors for the detection and discrimination of volatile organic compounds, *Sensors Actuators B Chem.* 251 (2017) 49–56.
- [46] M. Rizwan, R. Yahya, A. Hassan, M. Yar, A.D. Azzahari, V. Selvanathan, F. Sonsudin, C.N. Abouloula, pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications, *Polymers (Basel)*. 9 (2017) 1–37. doi:10.3390/polym9040137.
- [47] T. Ahuja, I.A. Mir, D. Kumar, Rajesh, Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications, *Biomaterials*. 28 (2007) 791–805. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.09.046.
- [48] J.-M. Moon, N. Thapliyal, K.K. Hussain, R.N. Goyal, Y.-B. Shim, Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review, *Biosens. Bioelectron.* 102 (2018) 540–552. doi:10.1016/j.bios.2017.11.069.
- [49] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O. Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature*. 318 (1985) 162–163.
- [50] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58.
- [51] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V.

- Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [52] H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications, Albuquerque, New Mexico np, 1993. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-8155-1339-1.50008-6.
- [53] L.M.P. Martínez, S.M. Torres, T. Gomes, Helder, A.M.T. Silva, Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!, *Química*. 128 (2013) 21–27.
- [54] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?, *Quim. Nova*. 36 (2013) 1533–1539. doi:http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160041.
- [55] M. Terrones, Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications, *Int. Mater. Rev.* 49 (2004) 325–377. doi:10.1179/174328004X5655.
- [56] C. Liné, C. Larue, E. Flahaut, Carbon nanotubes: Impacts and behaviour in the terrestrial ecosystem - A review, *Carbon N. Y.* 123 (2017) 767–785. doi:10.1016/j.carbon.2017.07.089.
- [57] T. Kuilla, S. Bose, A. Kumar, P. Khanra, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1061–1105. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.03.002.
- [58] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The Rise of Graphene, *Nature*. 6 (2007) 183–191.
- [59] B.K. Kaushik, M.K. Majumder, Carbon Nanotube: Properties and Applications, in: *Carbon Nanotub. Based VLSI Interconnects*, 2015: pp. 17–37. doi:10.1007/978-81-322-2047-3.
- [60] A.J.G. Zarbin, *Química de (nano)materiais*, *Quim. Nova*. 30 (2007) 1469–1479.
- [61] R.L. Lavall, J.A. de Sales, R.S. Borges, H.D.R. Calado, J.C. Machado, D. Windmüller, G.G. Silva, R.G. Lacerda, L.O. Ladeira, Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática, *Quim. Nova*. 33 (2010) 133–140.
- [62] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Nanotechnology in Carbon Materials*, *Acta Metall.* 9 (1997) 33–42.
- [63] A.G. de Souza Filho, S.B. Fagan, Funcionalização de Nanotubos de Carbono, *Quim. Nova*. 30 (2007) 1695–1703.
- [64] M.H. Herbst, M.I.F. Macêdo, A.M. Rocco, Maria Iaponeide Fernandes Macêdo e Ana Maria Rocco, *Quim. Nova*. 27 (2004) 986–992.
- [65] B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1172–1174. doi:10.1063/1.1396632.
- [66] T. Dürkop, B.M. Kim, M.S. Fuhrer, Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes, *J. Phys. Condens. Matter*. 16 (2004). doi:10.1088/0953-8984/16/18/R01.
- [67] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*. 363 (1993) 605–607. doi:10.1038/363605a0.
- [68] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 49–54. doi:10.1016/0009-2614(95)00825-O.
- [69] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science* (80-.). 273 (1996) 483–487. doi:10.1126/science.273.5274.483.
- [70] W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang,

- Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes, *Science* (80-.). 274 (1996) 1701–1703. doi:10.1126/science.274.5293.1701.
- [71] M. Kumar, Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 3739–3758. doi:10.1166/jnn.2010.2939.
- [72] Z. Spitalsky, C. Aggelopoulos, G. Tsoukleri, C. Tsakiroglou, J. Parthenios, S. Georga, C. Krontiras, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, The effect of oxidation treatment on the properties of multi-walled carbon nanotube thin films, *Mater. Sci. Eng. B.* 165 (2009) 135–138. doi:10.1016/j.mseb.2009.09.019.
- [73] C.C. Ciobotaru, C.M. Damian, H. Iovu, Single-wall carbon nanotubes purification and oxidation, *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* 75 (2013) 55–66.
- [74] K. Anazawa, K. Shimotani, C. Manabe, H. Watanabe, M. Shimizu, High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 739–741. doi:10.1063/1.1491302.
- [75] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 2003–2025. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.009.
- [76] N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.H. Chan, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 837–867. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002.
- [77] 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 N. Y.* 50 (2012) 3–33. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.011.
- [78] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 357–401. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
- [79] A. Bouhamed, A. Al-hamry, C. Müller, S. Choura, Assessing the electrical behaviour of MWCNTs/epoxy nanocomposite for strain sensing, *Compos. Part B.* 128 (2017) 91–99. doi:10.1016/j.compositesb.2017.07.005.
- [80] M. Rahmat, P. Hubert, Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2011) 72–84. doi:10.1016/j.compscitech.2011.10.002.
- [81] V.D. Punetha, S. Rana, H.J. Yoo, A. Chaurasia, J.T. McLeskey, M.S. Ramasamy, N.G. Sahoo, J.W. Cho, Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene, *Prog. Polym. Sci.* 67 (2017) 1–47. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.010.
- [82] S. Bose, R.A. Khare, P. Moldenaers, Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review, *Polymer (Guildf).* 51 (2010) 975–993. doi:10.1016/j.polymer.2010.01.044.
- [83] L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, S. Iijima, Metallic wires of lanthanum atoms inside carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2162–2163. doi:10.1021/ja7103069.
- [84] J. Chen, Q. Chen, Q. Ma, Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.* 370 (2012) 32–38. doi:10.1016/j.jcis.2011.12.073.
- [85] S.B. Fagan, L.B. Da Silva, R. Mota, Ab initio study of radial deformation plus vacancy on carbon nanotubes: Energetics and electronic properties, *Nano Lett.* 3 (2003) 289–291. doi:10.1021/nl0340374.
- [86] K. Balasubramanian, M. Burghard, Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small.* 1 (2005) 180–192. doi:10.1002/sml.200400118.

- [87] C.M. Ng, S. Manickam, Improved functionalization and recovery of carboxylated carbon nanotubes using the acoustic cavitation approach, *Chem. Phys. Lett.* 557 (2013) 97–101. doi:10.1016/j.cplett.2012.11.095.
- [88] B.M. Maciejewska, M. Jasiurkowska-Delaporte, A.I. Vasilenko, K.K. Koziol, S. Jurga, Experimental and theoretical studies on the mechanism for chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *RSC Adv.* 4 (2014) 28826–28831. doi:10.1039/C4RA03881A.
- [89] S. Liang, G. Li, R. Tian, Multi-walled carbon nanotubes functionalized with a ultrahigh fraction of carboxyl and hydroxyl groups by ultrasound-assisted oxidation, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 3513–3524. doi:10.1007/s10853-015-9671-z.
- [90] J. Mittal, N. Kushwaha, Over-oxidation of multi-walled carbon nanotubes and formation of fluorescent carbon nanoparticles, *Mater. Lett.* 145 (2015) 37–40. doi:10.1016/j.matlet.2015.01.059.
- [91] N. Roy, R. Sengupta, A.K. Bhowmick, Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 781–819. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.02.002.
- [92] P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin--Nanotube Composite, *Science* (80-.). 265 (1994) 1212–1214. doi:10.1126/science.265.5176.1212.
- [93] T. Saegusa, Organic-inorganic polymers hybrids, *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 1965–1970. doi:10.1351/pac199567121965.
- [94] N.M. José, L.A.S. de A. Prado, Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, *Quim. Nova.* 28 (2005) 281–288.
- [95] B. Vedhanarayanan, V.K. Praveen, G. Das, A. Ajayaghosh, Hybrid materials of 1D and 2D carbon allotropes and synthetic π -systems, *NPG Asia Mater.* 10 (2018) 107–126. doi:10.1038/s41427-018-0017-6.
- [96] V.P. Ananikov, Organic – Inorganic Hybrid Nanomaterials, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1–6.
- [97] B. Aïssa, A. Ali, A. Bentouaf, W. Khan, Y. Zakaria, K.A. Mahmoud, K. Ali, N. Malik Muhammad, S.A. Mansour, Influence of single-walled carbon nanotubes induced exciton dissociation improvement on hybrid organic photovoltaic devices, *J. Appl. Phys.* 126 (2019). doi:10.1063/1.5105388.
- [98] B. Vedhanarayanan, T.H. Huang, T.W. Lin, Fabrication of 3D hierarchically structured carbon electrode for supercapacitors by carbonization of polyaniline/carbon nanotube/graphene composites, *Inorganica Chim. Acta.* 489 (2019) 217–223. doi:10.1016/j.ica.2019.02.034.
- [99] M. Kazazi, High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors, *Solid State Ionics.* 336 (2019) 80–86. doi:10.1016/j.ssi.2019.03.021.
- [100] A.P.P. Alves, J.P.C. Trigueiro, H.D.R. Calado, G.G. Silva, Poly(3-hexylthiophene)-multi-walled carbon nanotube (1:1) hybrids: Structure and electrochemical properties, *Electrochim. Acta.* 209 (2016) 111–120.
- [101] F. Avilés, A. May-Pat, M.A. López-Manchado, R. Verdejo, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, A comparative study on the mechanical, electrical and piezoresistive properties of polymer composites using carbon nanostructures of different topology, *Eur. Polym. J.* 99 (2018) 394–402. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.12.038.
- [102] J.L. Le, H. Du, S.D. Pang, Use of 2-D Graphene Nanoplatelets (GNP) in cement composites for structural health evaluation, *Compos. Part B.* 67 (2014) 555–563. doi:10.1016/j.compositesb.2014.08.005.
- [103] J.J. Ku-Herrera, O.F. Pacheco-Salazar, C.R. Ríos-Soberanis, G. Domínguez-Rodríguez,

- F. Avilés, Self-sensing of damage progression in unidirectional multiscale hierarchical composites subjected to cyclic tensile loading, *Sensors*. 16 (2016). doi:10.3390/s16030400.
- [104] T.T. Tung, C. Robert, M. Castro, J.F. Feller, T.Y. Kim, K.S. Suh, Enhancing the sensitivity of graphene / polyurethane nanocomposite flexible piezo-resistive pressure sensors with magnetite nano-spacers, *Carbon N. Y.* 108 (2016) 450–460. doi:10.1016/j.carbon.2016.07.018.
- [105] G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.-J. Park, W.R. Lee, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 11–25. doi:10.1016/j.jiec.2014.03.022.
- [106] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270. doi:10.1021/cr020730k.
- [107] P.J. Hall, M. Mirzaeian, S.I. Fletcher, F.B. Sillars, A.J.R. Rennie, G.O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden, R. Carter, Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1238. doi:10.1039/c0ee00004c.
- [108] H.I. Becker, Low voltage electrolytic capacitor, 2.800.616, 1957.
- [109] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*. 157 (2006) 11–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [110] P. Sharma, T.S. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 2901–2912. doi:10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- [111] J.P.C. Trigueiro, Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2014.
- [112] L. Wei, H.E. Karahan, S. Zhai, Y. Yuan, Q. Qian, K. Goh, A.K. Ng, Y. Chen, Microbe-derived carbon materials for electrical energy storage and conversion, *J. Energy Chem.* 11 (2016) 1–8. doi:10.1016/j.jmst.2016.07.007.
- [113] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2483–2498. doi:DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- [114] B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *J. Power Sources*. 66 (1997) 1–14. doi:10.1016/S0378-7753(96)02474-3.
- [115] E. Frackowiak, F. Beguin, Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950.
- [116] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Fundamentals and Fundamentals and Applications*, 2 ed, INC, 2000. doi:10.1016/B978-0-08-098353-0.00003-8.
- [117] J.O. Bockris, M.A. V. Devanathan, K. Muller, On the Structure of Charged Interfaces, *Proc. R. Soc. A.* 274 (1963) 55–79. doi:10.1098/rspa.1963.0114.
- [118] M. Moussa, M.F. El-kady, Z. Zhao, Recent progress and performance evaluation for polyaniline / graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes, *Nanotechnology*. 27 (2016) 42001–42021. doi:10.1088/0957-4484/27/44/442001.
- [119] S. Fletcher, V.J. Black, I. Kirkpatrick, A universal equivalent circuit for carbon-based supercapacitors, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1377–1387. doi:10.1007/s10008-013-2328-4.
- [120] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539. doi:10.1039/C5CS00303B.
- [121] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5925–5950. doi:10.1039/C5CS00580A.

- [122] H. Funabashi, S. Takeuchi, S. Tsujimura, Hierarchical meso/macro-porous carbon fabricated from dual MgO templates for direct electron transfer enzymatic electrodes, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–9. doi:10.1038/srep45147.
- [123] M.R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12647. doi:10.1038/ncomms12647.
- [124] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084–1092. doi:10.1039/C4CP05124F.
- [125] P. Simon, Y. Gogotsi, Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 3457–3467. doi:10.1098/rsta.2010.0109.
- [126] T. He, W. Zhang, P. Manasa, F. Ran, Quantum dots of molybdenum nitride embedded in continuously distributed polyaniline as novel electrode material for supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 812 (2020) 152138. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152138.
- [127] X. Li, C. Zhou, L. Shen, W. Zhou, J. Xu, C. Luo, J. Hou, R. Tan, F. Jiang, Flexible free-standing PEDOT:PSS/MnO₂ films as electrode material for supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 4632–4642. doi:10.20964/2019.05.12.
- [128] S. Ahmed, M. Rafat, Hydrothermal synthesis of PEDOT/rGO composite for supercapacitor applications, *Mater. Res. Express.* 5 (2018). doi:10.1088/2053-1591/aaa232.
- [129] A.P.P. Alves, R. Koizumi, A. Samanta, L.D. Machado, A.K. Singh, D.S. Galvao, G.G. Silva, C.S. Tiwary, P.M. Ajayan, One-step electrodeposited 3D-ternary composite of zirconia nanoparticles, rGO and polypyrrole with enhanced supercapacitor performance, *Nano Energy.* 31 (2017) 225–232.
- [130] H. Zhou, X. Zhi, Ternary composite electrodes based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes–carboxyl graphene for improved electrochemical capacitive performances, *Synth. Met.* 234 (2017) 139–144. doi:10.1016/j.synthmet.2017.10.011.
- [131] V.G. Castro, I.B. Costa, F.S. Medeiros, M.C. Lopes, F.L.Q. Ferreira, V.P.A. Diniz, K.C.S. Figueiredo, R.L. Lavall, G.G. Silva, Processo de obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados, produtos e uso, BR1020140259660, 2014.
- [132] V.G. Castro, I.B. Costa, M.C. Lopes, R.L. Lavall, K.C.S. Figueiredo, G.G. Silva, Tailored degree of functionalization and length preservation of multiwalled carbon nanotubes by an Optimized Acid Treatment Process, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017) 1158–1166. doi:10.21577/0103-5053.20160274.
- [133] G.G. Silva, H.D.R. Calado, H. Ribeiro, J.C. Neves, V.G. de Castro, W.M. da Silva, Processo de preparação de nanofolhas de óxido de grafite funcionalizadas, produtos e usos, BR 10 2012 033593-0 A2, 2012.
- [134] T. Morita, R.M.V. Assumpção, Manual de Soluções, Reagentes e Solventes Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, 2 edição, Editora Blucher, São Paulo, 2007.
- [135] B.W. Gerrard, A.M. Thrush, Reactions in Carboxylic Acid-Thionyl Chloride Systems, *J. Chem. Soc.* (1953) 2117–2120.
- [136] Z. Wang, Schotten-Baumann Acylation, in: *Schotten-Baumann React. Compr. Org. Name React. Reagents*, 2010: pp. 2536–2539. doi:10.1002/9780470638859.conrr573.
- [137] D.B.G. Williams, M. Lawton, Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 8351–8354.
- [138] 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), *Synth. Met.* 158 (2008) 1037–1042. doi:10.1016/j.synthmet.2008.07.003.
- [139] V.F. Ferreira, Alguns aspectos sobre a secagem dos principais solventes orgânicos, *Quim. Nova.* 15 (1992) 348–350.
- [140] Y. Liu, H. Wang, J. Zhou, L. Bian, E. Zhu, J. Hai, J. Tang, W. Tang, Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode, *Electrochim. Acta.* 112 (2013) 44–52. doi:10.1016/j.electacta.2013.08.149.
- [141] Y.G. Wang, Y.Y. Xia, A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄aqueous system, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1138–1142. doi:10.1016/j.elecom.2005.08.017.
- [142] E.M. Giroto, I.A. Santos, Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente, *Quim. Nova.* 25 (2002) 639–647.
- [143] P.S.C. De Oliveira, S.A. Alexandre, G.G. Silva, J. Paulo, C. Trigueiro, R.L. Lavall, PIL/IL gel polymer electrolytes: The influence of the IL ions on the properties of solid-state supercapacitors, *Eur. Polym. J.* 108 (2018) 452–460.
- [144] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2970–2975. doi:10.1016/j.carbon.2009.06.044.
- [145] F. Khodadadei, H. Ghourchian, M. Soltanieh, M. Hosseinalipour, Y. Mortazavi, Rapid and clean amine functionalization of carbon nanotubes in a dielectric barrier discharge reactor for biosensor development, *Electrochim. Acta.* 115 (2014) 378–385. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.039.
- [146] E. Moaseri, S. Hasanabadi, M. Maghrebi, M. Baniadam, Improvements in fatigue life of amine-functionalized multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy composites: Effect of functionalization degree and microwave-assisted curing, *J. Compos. Mater.* 49 (2015) 1961–1969. doi:10.1177/0021998314541306.
- [147] M. Mokhtarifar, H. Arab, M. Maghrebi, M. Baniadam, Amine-functionalization of carbon nanotubes assisted by electrochemical generation of chlorine, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 124 (2018) 1–9. doi:10.1007/s00339-017-1438-8.
- [148] M.M. Gui, Y.X. Yap, S.P. Chai, A.R. Mohamed, Amine-functionalization of multi-walled carbon nanotubes for adsorption of carbon dioxide, *Asia Pacific J. Chem. Eng.* 8 (2013) 262–270. doi:10.1002/apj.
- [149] Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang, M. Wang, T. Abdiryim, The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–9.
- [150] D. Hewidy, A. Gadallah, G.A. Fattah, Electroluminescence enhancement of glass / ITO / PEDOT : PSS / MEH-PPV / PEDOT : PSS / Al OLED by thermal annealing, *J. Mol. Struct.* 1130 (2017) 327–332. doi:10.1016/j.molstruc.2016.10.040.
- [151] H. Liu, W. Zhou, X. Ma, S. Chen, S. Ming, K. Lin, B. Lu, J. Xu, Capacitive performance of electrodeposited PEDOS and a comparative study with PEDOT, *Electrochim. Acta.* 220 (2016) 340–346. doi:10.1016/j.electacta.2016.10.113.
- [152] G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies, 2004. doi:10.1002/jrs.1238.
- [153] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7th ed., LTC, 2006.
- [154] P. Saville, Polypyrrole - Formation and Use, DRDC Atlantic, 2005.
- [155] A.R. Sadrolhosseini, S. Abdul Rashid, A.S.M. Noor, A. Kharazmi, H.N. Lim, M.A. Mahdi, Optical Band Gap and Thermal Diffusivity of Polypyrrole-Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Layer, *J. Nanomater.* 2016 (2016) 1–8. doi:10.1155/2016/1949042.

- [156] B. Scheibe, E. Borowiak-Palen, R.J. Kalenczuk, Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes - preparation and characterization, *Mater. Charact.* 61 (2010) 185–191. doi:10.1016/j.matchar.2009.11.008.
- [157] J. Shen, J. Feng, L. Li, G. Tong, Y. He, Synthesis and excellent electromagnetic absorbing properties of copolymer (N-methylpyrrole-co-pyrrole) and Ba-Nd-Cr ferrite, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 490–499. doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.202.
- [158] L.D.L. Ferreira, *Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos para aplicação em camada ativa de dispositivos optoeletrônicos*, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2019.
- [159] 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 N. Y.* 47 (2009) 1723–1737. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.029.
- [160] W.M. da 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, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 1078–1086. doi:10.1590/S0103-50532012000600012.
- [161] L.D.L. Ferreira, F.S. Medeiros, B.C.R. Araujo, M.S. Gomes, M.L.M. Rocco, R.C.O. Sebastião, H.D.R. Calado, Kinetic study of MWCNT and MWCNT@P3HT hybrid thermal decomposition under isothermal and non-isothermal conditions using the artificial neural network and isoconversional methods, *Thermochim. Acta.* 676 (2019) 145–154. doi:10.1016/j.tca.2019.03.040.
- [162] R. Keshtmand, M.R. Khanlary, Z. Keshtmand, Radiation damage to multi-walled carbon nanotubes and their Raman vibrational modes, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 1771–1775. doi:10.1016/j.carbon.2006.04.010.
- [163] M.A.A. Mohd Abdah, N.A. Zubair, N.H.N. Azman, Y. Sulaiman, Fabrication of PEDOT coated PVA-GO nanofiber for supercapacitor, *Mater. Chem. Phys.* 192 (2017) 161–169. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.01.058.
- [164] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquecoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 3005–3013. doi:10.1016/j.carbon.2006.05.021.
- [165] I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chen, Raman spectroscopy of graphene and related materials, in: *New Dev. Phot. Mater. Res.*, 2013: p. 20. doi:10.1016/B978-0-444-53175-9.00016-7.
- [166] M. Couzi, J.L. Bruneel, D. Talaga, L. Bokobza, A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited, *Carbon N. Y.* 107 (2016) 388–394. doi:10.1016/j.carbon.2016.06.017.
- [167] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, J.L. Bitter, D. Howard Fairbrother, Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1003–1014. doi:10.1007/s00216-009-3332-5.
- [168] J. Kathi, K.Y. Rhee, J.H. Lee, Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 800–809. doi:10.1016/j.compositesa.2009.04.001.
- [169] M. Elkashef, K. Wang, M.N. Abou-Zeid, Acid-treated carbon nanotubes and their effects on mortar strength, *Front. Struct. Civ. Eng.* 10 (2016) 180–188. doi:10.1007/s11709-015-0325-7.
- [170] 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, *J. Am.*

- Chem. Soc. 133 (2011) 9834–9843. doi:10.1021/ja2013104.
- [171] N. Martín Sabanés, L.M.A. Driessen, K.F. Domke, Versatile Side-Illumination Geometry for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy at Solid/Liquid Interfaces, *Anal. Chem.* 88 (2016) 7108–7114. doi:10.1021/acs.analchem.6b01080.
- [172] Y. Ali, V. Kumar, R.G. Sonkawade, A.S. Dhaliwal, H.C. Swart, Gamma radiation induced modifications in Au-polypyrrole nanocomposites: Detailed Raman and X-ray studies, *Vacuum*. 99 (2014) 265–271. doi:10.1016/j.vacuum.2013.06.016.
- [173] J. Arjomandi, A.U.H.A. Shah, S. Bilal, H. Van Hoang, R. Holze, In situ Raman and UV-vis spectroscopic studies of polypyrrole and poly(pyrrole-2,6-dimethyl- β -cyclodextrin), *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2011) 1–6. doi:10.1016/j.saa.2009.12.026.
- [174] Z. Stempien, E. Rybicki, T. Rybicki, M. Kozanecki, Reactive inkjet printing of PEDOT electroconductive layers on textile surfaces, *Synth. Met.* 217 (2016) 276–287. doi:10.1016/j.synthmet.2016.04.014.
- [175] N.K. Sidhu, A.C. Rastogi, Bifacial carbon nanofoam- fibrous PEDOT composite supercapacitor in the 3-electrode configuration for electrical energy storage, *Synth. Met.* 219 (2016) 1–10. doi:10.1016/j.synthmet.2016.04.012.
- [176] J.P. da S. Sousa, *Preparação e Modificação de Materiais de Carbono para o Controlo das Emissões de NOx*, Universidade do Porto, 2012.
- [177] A.G.M. e Britto, *Influência da Dispersão de Nanopartículas de Paládio na Atividade de Catalisadores Suportados em Carvão Ativo para Síntese de Aminas*, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2009.
- [178] J. Cho, A.R. Boccaccini, M.S.P. Shaffer, The influence of reagent stoichiometry on the yield and aspect ratio of acid-oxidised injection CVD-grown multi-walled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3967–3976. doi:10.1016/j.carbon.2012.03.049.
- [179] X. Ma, L. Jia, L. Zhang, L. Zhu, The significant role of carboxylated carbonaceous fragments in the electrochemistry of carbon nanotubes, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 4072–4076. doi:10.1002/chem.201304311.
- [180] S. Hanelt, G. Orts-Gil, J.F. Friedrich, A. Meyer-Plath, Differentiation and quantification of surface acidities on MWCNTs by indirect potentiometric titration, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 2978–2988. doi:10.1016/j.carbon.2011.03.016.
- [181] Z. Wu, S. Mitra, Microwave induced reactive base wash for the removal of oxidation debris from carboxylated carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 88 (2015) 233–238. doi:10.1016/j.carbon.2015.03.005.
- [182] J.P.C. Trigueiro, G.G. Silva, R.L. Lavall, C.A. Furtado, S. Oliveira, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, L.O. Ladeira, J.-W. Liu, R.L. Frost, G.A. George, Purity Evaluation of Carbon Nanotube Materials by Thermogravimetric, TEM, and SEM Methods, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 3477–3486. doi:10.1166/jnn.2007.831.
- [183] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 833–840. doi:10.1016/j.carbon.2008.02.012.
- [184] C.F. de Matos, *Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látices poliméricos*, Universidade Federal do Paraná, 2011.
- [185] W.M. da Silva, H. Ribeiro, J.C. Neves, H.D.R. Calado, F.G. Garcia, G.G. Silva, Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 1021–1027. doi:10.1007/s10973-013-3519-z.
- [186] Y. Jin, Q. Chen, P. Lessner, Thermal Stability Investigation of PEDOT Films from Chemical Oxidation and Prepolymerized Dispersion, *Electrochemistry*. 81 (2013) 801–803.

- [187] R.A.M. Campos, R. Faez, M.C. Rezende, Síntese do Polipirrol com Surfactantes Aniônicos Visando Aplicações como Absorvedores de Micro-Ondas Synthesis of Polypyrrole with Anionic Surfactants Targeting Applications such as, *Polímeros*. 24 (2014) 351–359.
- [188] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother, Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 24–36. doi:10.1016/j.carbon.2010.08.034.
- [189] D.C. Vennerberg, R.L. Quirino, Y. Jang, M.R. Kessler, Oxidation behavior of multiwalled carbon nanotubes fluidized with ozone, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 1835–1842. doi:10.1021/am4048305.
- [190] V.G. de Castro, Estudo de parâmetros de dispersão versus preservação estrutural de nanotubos de carbono funcionalizados e sua influência em compósitos de epóxi, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2017.
- [191] H. Lin, L. Li, J. Ren, Z. Cai, L. Qiu, Z. Yang, H. Peng, Conducting polymer composite film incorporated with aligned carbon nanotubes for transparent, flexible and efficient supercapacitor, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–6. doi:10.1038/srep01353.
- [192] E.D.S. Gil, F. Miguel, D.A. Lino, Avaliação eletroanalítica da metildopa em eletrodo de carbono vítreo, *Vita Sanitas*. 5 (2011) 2–12.
- [193] N. Borrás, F. Estrany, C. Alemán, Nanophase-segregation in the dielectric layer enhances the charge storage capacity of polymeric electrochemical supercapacitors, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 51 (2017) 322–331. doi:10.1016/j.orgel.2017.09.034.
- [194] J. Arjomandi, R. Holze, A spectroelectrochemical study of conducting pyrrole-N-methylpyrrole copolymers in nonaqueous solution, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 1881–1889. doi:10.1007/s10008-013-2114-3.
- [195] Y.J. Tao, H.F. Cheng, W.W. Zheng, Z.Y. Zhang, D.Q. Liu, Electrosyntheses and characterizations of copolymers based on pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous micellar solution, *Synth. Met.* 162 (2012) 728–734. doi:10.1016/j.synthmet.2012.02.003.
- [196] M. Ates, I. Ekmen, Capacitance behaviors of EDOT and pyrrole copolymer, and equivalent circuit model, *Mater. Res. Innov.* 22 (2016) 22–36. doi:10.1080/14328917.2016.1265258.
- [197] D. Aradilla, F. Estrany, E. Armelin, C. Alemán, Morphology and growing of nanometric multilayered films formed by alternated layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(N-methylpyrrole), *Thin Solid Films*. 518 (2010) 4203–4210. doi:10.1016/j.tsf.2009.12.079.
- [198] G.R. de B.S. Lacerda, Desenvolvimento de filmes finos poliméricos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2015.
- [199] H.D.R. Calado, Poli(tiofenos) substituídos: estudo das propriedades eletroquímicas, ópticas e investigação da aplicação para sensores de metais, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
- [200] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán, Properties of nanometric and submicrometric multilayered films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(N-methylpyrrole), *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 1323–1330. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.01.046.
- [201] T. Souier, M. Stefancich, M. Chiesa, Characterization of multi-walled carbon nanotube-polymer nanocomposites by scanning spreading resistance microscopy, *Nanotechnology*. 23 (2012). doi:10.1088/0957-4484/23/40/405704.

- [202] G.R. de B.S. Lacerda, G.A. dos Santos Junior, M.L.M. Rocco, R.L. Lavall, T. Matencio, H.D.R. Calado, Development of a new hybrid CNT-TEPA@poly(3,4-ethylenedioxythiophene-co-3-(pyrrol-1-methyl)pyridine) for application as electrode active material in supercapacitors, *Polymer (Guildf)*. 194 (2020) 122368. doi:10.1016/j.polymer.2020.122368.
- [203] K.M. Samant, V.S. Joshi, K.R. Patil, S.K. Haram, Role of iron oxide impurities in electrocatalysis by multiwall carbon nanotubes: An investigation using a novel magnetically modified ITO electrodes, *Bull. Mater. Sci.* 37 (2014) 221–226. doi:10.1007/s12034-014-0658-1.
- [204] D.C. Trivedi, Influence of counter ion on polyaniline and polypyrrole, *Bull. Mater. Sci.* 22 (1999) 447–455. doi:10.1007/BF02749955.
- [205] W. Takashima, H. Hashimoto, K. Tominaga, A. Tanaka, S.S. Pandey, K. Kaneto, Solvation effect on the ion exchange in polypyrrole film doped with sulfonated polyaniline, *Thin Solid Films*. 519 (2010) 1093–1099. doi:10.1016/j.tsf.2010.08.050.
- [206] X. Wang, C. Yang, J. Jin, X. Li, Q. Cheng, G. Wang, High-performance stretchable supercapacitors based on intrinsically stretchable acrylate rubber/MWCNTs@conductive polymer composite electrodes, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 4432–4442. doi:10.1039/c7ta11173h.
- [207] M.C.G. Santos, G.G. Silva, R. Santamaría, P.F.R. Ortega, R.L. Lavall, Discussion on Operational Voltage and Efficiencies of Ionic-Liquid- Based Electrochemical Capacitors, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 8541–8549. doi:10.1021/acs.jpcc.8b11607.
- [208] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin, Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 21–25. doi:10.1016/j.elecom.2015.07.022.
- [209] T. Gu, B. Wei, High-performance all-solid-state asymmetric stretchable supercapacitors based on wrinkled MnO₂/CNT and Fe₂O₃/CNT macrofilms, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 12289–12295. doi:10.1039/c6ta04712b.
- [210] P. Tang, L. Han, L. Zhang, Facile synthesis of graphite/PEDOT/MnO₂ composites on commercial supercapacitor separator membranes as flexible and high-performance supercapacitor electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 10506–10515. doi:10.1021/am5021028.
- [211] S. Palsaniya, H.B. Nemade, A.K. Dasmahapatra, Synthesis of polyaniline/graphene/MoS₂ nanocomposite for high performance supercapacitor electrode, *Polymer (Guildf)*. 150 (2018) 150–158. doi:10.1016/j.polymer.2018.07.018.
- [212] U. Male, B.K. Shin, D.S. Huh, Synthesis and Characterization of Polyaniline-Grafted CNT as Electrode Materials for Supercapacitors, *Macromol. Res.* 25 (2017) 1121–1128. doi:10.1007/s13233-017-5163-0.
- [213] M. Kim, P. Puthiaraj, Y. Qian, Y. Kim, S. Jang, S. Hwang, E. Na, W. Ahn, S.E. Shim, High performance carbon supercapacitor electrodes derived from a triazine-based covalent organic polymer with regular porosity, *Electrochim. Acta*. 284 (2018) 98–107.
- [214] Z. Xiao, W. Chen, K. Liu, P. Cui, D. Zhan, Porous biomass carbon derived from peanut shells as electrode materials with enhanced electrochemical performance for supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 5370–5381. doi:10.20964/2018.06.54.
- [215] S. Kulandaivalu, N. Suhaimi, Y. Sulaiman, Unveiling high specific energy supercapacitor from layer-by-layer assembled polypyrrole/graphene oxide|polypyrrole/manganese oxide electrode material, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–10. doi:10.1038/s41598-019-41203-3.
- [216] S. Nagamuthu, K.S. Ryu, Synthesis of Ag/NiO Honeycomb Structured Nanoarrays as the Electrode Material for High Performance Asymmetric Supercapacitor Devices, *Sci.*

- Rep. 9 (2019) 1–11. doi:10.1038/s41598-019-41446-0.
- [217] H. Zhang, Z. Hu, M. Li, S. Jiao, A high-performance supercapacitor based on a polythiophene/multiwalled carbon nanotube composite by electropolymerization in an ionic liquid microemulsion, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 17024–17030. doi:10.1039/c4ta03369h.
- [218] K. Lota, V. Khomenko, E. Frackowiak, Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, *J. Phys. Chem. Solids*. 65 (2004) 295–301. doi:10.1016/j.jpcs.2003.10.051.
- [219] N.H.N. Azman, H.N. Lim, M.S. Mamat, Y. Sulaiman, Synergistic enhancement of ternary poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide/manganese oxide composite as a symmetrical electrode for supercapacitors, *Energies*. 11 (2018). doi:10.3390/en11061510.
- [220] G.R. de B.S. Lacerda, G.A. dos Santos Junior, M.L.M. Rocco, R.L. Lavall, T. Matencio, H.D.R. Calado, Development of nanohybrids based on carbon nanotubes/P(EDOT-co-MPy) and P(EDOT-co-PyMP) copolymers as electrode materials for aqueous supercapacitors, *Electrochim. Acta*. 335 (2020). doi:10.1016/j.electacta.2020.135637.
- [221] G. Wu, P. Tan, D. Wang, Z. Li, L. Peng, Y. Hu, C. Wang, W. Zhu, S. Chen, W. Chen, High-performance Supercapacitors Based on Electrochemical-induced Vertical-aligned Carbon Nanotubes and Polyaniline Nanocomposite Electrodes, *Sci. Rep.* 7 (2017) 43676–43684. doi:10.1038/srep43676.
- [222] W. Singsang, M. Panapoy, B. Ksapabutr, Facile one-pot synthesis of freestanding carbon nanotubes on cellulose-derived carbon films for supercapacitor applications: effect of the synthesis temperature, *Energy Procedia*. 56 (2014) 439–447. doi:10.1016/j.egypro.2014.07.177.
- [223] C. Costentin, J.-M. Savéant, Energy storage: pseudocapacitance in prospect, *Chem. Sci.* 10 (2019) 5656–5666. doi:10.1039/c9sc01662g.
- [224] P. Wang, T. Wang, W. Lin, H. Lin, M. Lee, C.-H. Yang, Enhanced Supercapacitor Performance Using Electropolymerization of Self-Doped Polyaniline on Carbon Film, *Nanomaterials*. 8 (2018) 1–12. doi:10.3390/nano8040214.
- [225] L.F. Aval, M. Ghoranneviss, G.B. Pour, High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes, *Heliyon*. 4 (2018) 1–17. doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00862.
- [226] A.W. Lang, J.F. Ponder Jr, A.M. Osterholm, N.J. Kennard, R.H. Bulloch, J.R. Reynolds, Flexible, aqueous-electrolyte supercapacitors based on water-processable dioxythiophene polymer/carbon nanotube textile electrodes, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 23887–23897. doi:10.1039/c7ta07932j.
- [227] S. Chen, I. Zhitomirsky, Polypyrrole coated carbon nanotubes for supercapacitors, prepared using indigo carmine as a dispersant and dopant, *Mater. Lett.* 135 (2014) 47–50. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.113.
- [228] A. Moysowicz, A. Śliwak, E. Miniach, G. Gryglewicz, Polypyrrole/iron oxide/reduced graphene oxide ternary composite as a binderless electrode material with high cyclic stability for supercapacitors, *Compos. Part B Eng.* 109 (2017) 23–29. doi:10.1016/j.compositesb.2016.10.036.
- [229] Y. Bai, R. Liu, E. Li, X. Li, Y. Liu, G. Yuan, Graphene/Carbon Nanotube/Bacterial Cellulose assisted supporting for polypyrrole towards flexible supercapacitor applications, *J. Alloys Compd.* 777 (2019) 524–530. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.376.
- [230] M. Ghaffari, S. Kosolwattana, Y. Zhou, N. Lachman, M. Lin, Hybrid supercapacitor materials from poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conformally coated aligned carbon

- nanotubes, *Electrochim. Acta.* 112 (2013) 522–528. doi:10.1016/j.electacta.2013.08.191.
- [231] Z. Feng, D. Mo, W. Zhou, Q. Zhou, J. Xu, B. Lu, Electrosynthesis and electrochemical capacitive behavior of a new nitrogen PEDOT analogue- based polymer electrode, *New J. Chem.* 40 (2016) 2304–2314. doi:10.1039/c5nj02054a.
- [232] T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon, Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers, *Polymers (Basel)*. 9 (2017) 1–32. doi:10.3390/polym9040150.
- [233] Y. Song, T. Liu, M. Li, B. Yao, T. Kou, D. Feng, F. Wang, Y. Tong, X.X. Liu, Y. Li, Engineering of Mesoscale Pores in Balancing Mass Loading and Rate Capability of Hematite Films for Electrochemical Capacitors, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–7. doi:10.1002/aenm.201801784.
- [234] L. Tang, Z. Yang, F. Duan, M. Chen, Fabrication of graphene sheets/polyaniline nanofibers composite for enhanced supercapacitor properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 520 (2017) 184–192. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.01.083.
- [235] D. Ghosh, S. Giri, A. Mandal, C.K. Das, H⁺, Fe³⁺ codoped polyaniline/MWCNTs nanocomposite: Superior electrode material for supercapacitor application, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 120–128.
- [236] M.E. Orazem, I. Frateur, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pebere, A.L. Bunge, E.A. White, D.P. Riemer, M. Musiani, Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013). doi:10.1149/2.033306jes.

Participação em eventos e apresentação de trabalho

Caracterização físico-química, eletroquímica e espectroeletroquímica do copolímero 3,4-etilenodioxitiofeno-co-3-feniltiofeno – SBQ (2016)

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda (PG), Claudinei Rezende Calado (PQ), Hállen D. R. Calado (PQ)

ChemTalks - Pós-Graduação: uma porta no CEFET para o mundo (2016)

V Jornada de Inverno de Química da UFMG (V JOINQUI) - 2016

I Seminário Interdisciplinar: Didática e Formação para o Trabalho (2016)

1º Workshop Mineiro de Polímeros (2016)

Physical-Chemical, Electrochemical and Spectroelectrochemical Study of Polymers and Thiophene- β -Substituted Copolymer – IUPAC (2017)

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda (PG), Claudinei Rezende Calado (PQ), Hállen D. R. Calado (PQ)

Synthesis and characterization of hybrid carbon nanotube/conducting polymer for use in the active layer of organic solar cells - 18th International conference on science and application of nanotubes and low-dimensional materials (NT17) - 2017

Luiza De L. Ferreira (PG), Glenda R. B. S. Lacerda (PG), Marcus H. de Araújo (PG), Hállen D. R. Calado (PQ)

XXXI ERSBQ MG – Sessão Coordenada e Pôster (2017)

Giulia L. R. Souza (IC), Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda (PG), Hállen D. R. Calado (PQ)

Funcionalização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas para aplicação em camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV)

Semana do Conhecimento – UFMG (2017)

Giulia L. R. Souza (IC), Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda (PG), Hállen D. R. Calado (PQ)

Funcionalização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas para aplicação em camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV)

BOOST Workshop II: Captação de Recursos e Escrita Científica (2017)**XXXII ERSBQ MG (2018)**

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda (PG), Tulio Matencio (PQ), Hállen D. R. Calado (PQ)

Síntese e caracterização de híbrido de nanotubo de carbono e copolímero condutor

13th PTA School of Electrochemistry and 3rd Workshop: Electrochemistry, from Sensing to Energy Conversion and Storage – USP (2018)**INCT (2019)**

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda (PG), Tulio Matencio (PQ), Hállen D. R. Calado (PQ)

Híbridos de poli(3,4-etilenodioxitiofeno-co-metilpirrol)-nanotubos de carbono para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia

SIBEE (2019)

Glenda Ribeiro de Barros Silveira Lacerda (PG), Garbas Anacleto dos Santos Junior (PG), Rodrigo Lassarote Lavall (PQ), Tulio Matencio (PQ), Hállen D. R. Calado (PQ)

Desenvolvimento de um novo híbrido MWCNT@poli (3,4-etilenodioxitiofeno-co-3-(pirrol-1-metil)piridina) para aplicação em supercapacitores

APÊNDICE 1: Tabelas com % atômica das ligações com carbono e oxigênio em cada amostra

Tabela A1.1: Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da deconvolução dos espectros de XPS na região do C1s das amostras NTC-TEPA-ATC, H1, H2 e H3 e NTC-DAP-ATC, H4, H5 e H6.

Atribuições	% atômica			
	NTC-TEPA-ATC	H1	H2	H3
C=C	49,22	27,65	26,6	25,9
C-C	11,09	15,43	14,94	17,99
C-S	8,60	11,16	12,39	13,72
C-N	5,95	15,19	14,66	16,71
C-O	5,44	13,83	11,37	12,88
N-C=O	4,60	5,83	8,97	4,4
C=O	3,14	3,34	4,09	2,6
COOH	2,30	1,94	1,51	1,02
Satélite	1,83	2,22	1,93	1,67
	NTC-DAP-ATC	H4	H5	H6
C=C	51,21	27,84	33,34	33,36
C-C	10,51	25,04	18,25	18,68
C-S	8,63	9,58	14,33	12,15
C-N	7,25	14,79	11,59	12,06
C-O	4,75	9,4	7,54	9,78
N-C=O	4,48	4,78	4,8	3,47
C=O	3,22	3,11	2,15	2,54
COOH	1,81	1,46	1,42	1,38
Satélite	2,96	1,43	1,97	2,52

Tabela A1.2: Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da deconvolução dos espectros de XPS na região do O1s das amostras NTC-TEPA-ATC, H1, H2 e H3 e NTC-DAP-ATC, H4, H5 e H6.

Atribuições	% atômica			
	NTC-TEPA-ATC	H1	H2	H3
C=O	13,26	4,54	3,46	2,4
C-OH / N-C=O	46,04	15,35	7,3	8,87
C-O-C	18,13	17,44	6,76	7,87
O*-(C=O)-C	15,96	46,86	31,18	41,4
H ₂ O adsorvida	4,81	11,89	38,17	30,3
	NTC-DAP-ATC	H4	H5	H6
C=O	12,35	9,41	4,76	3,25
C-OH / N-C=O	43,51	20,12	17,75	16,32
C-O-C	25,94	32,05	20,62	26,51
O*-(C=O)-C	14,41	28,76	40,04	43,02
H ₂ O adsorvida	3,78	5,04	16,82	8,15

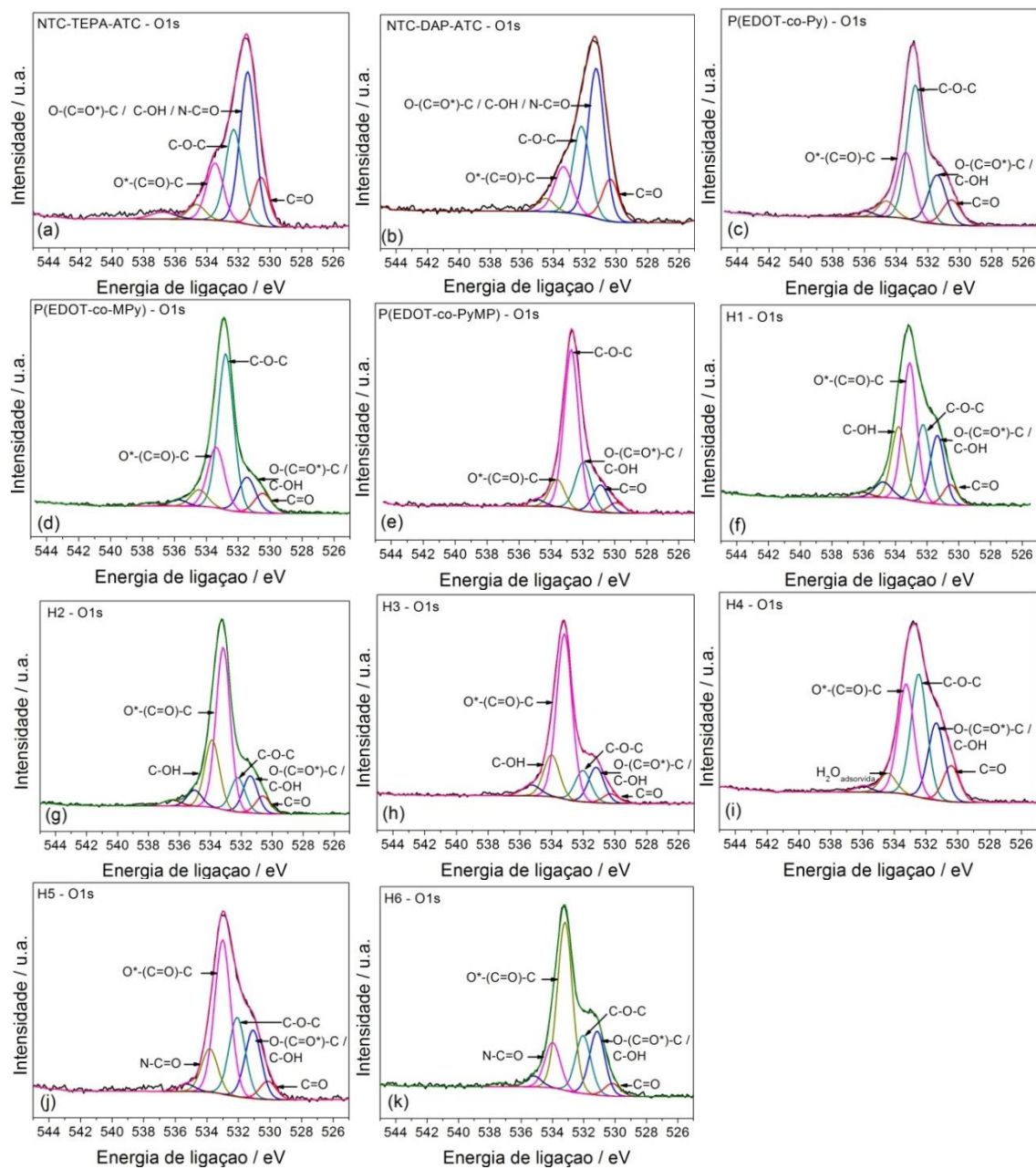


Figura A2.2: Espectros na região do O1s do (a) NTC-TEPA-ATC, (b) NTC-DAP-ATC, (c) P(EDOT-co-Py), (d) P(EDOT-co-MPy), (e) P(EDOT-co-PyMP), (f) H1, (g) H2, (h) H3, (i) H4, (j) H5 e (k) H6.

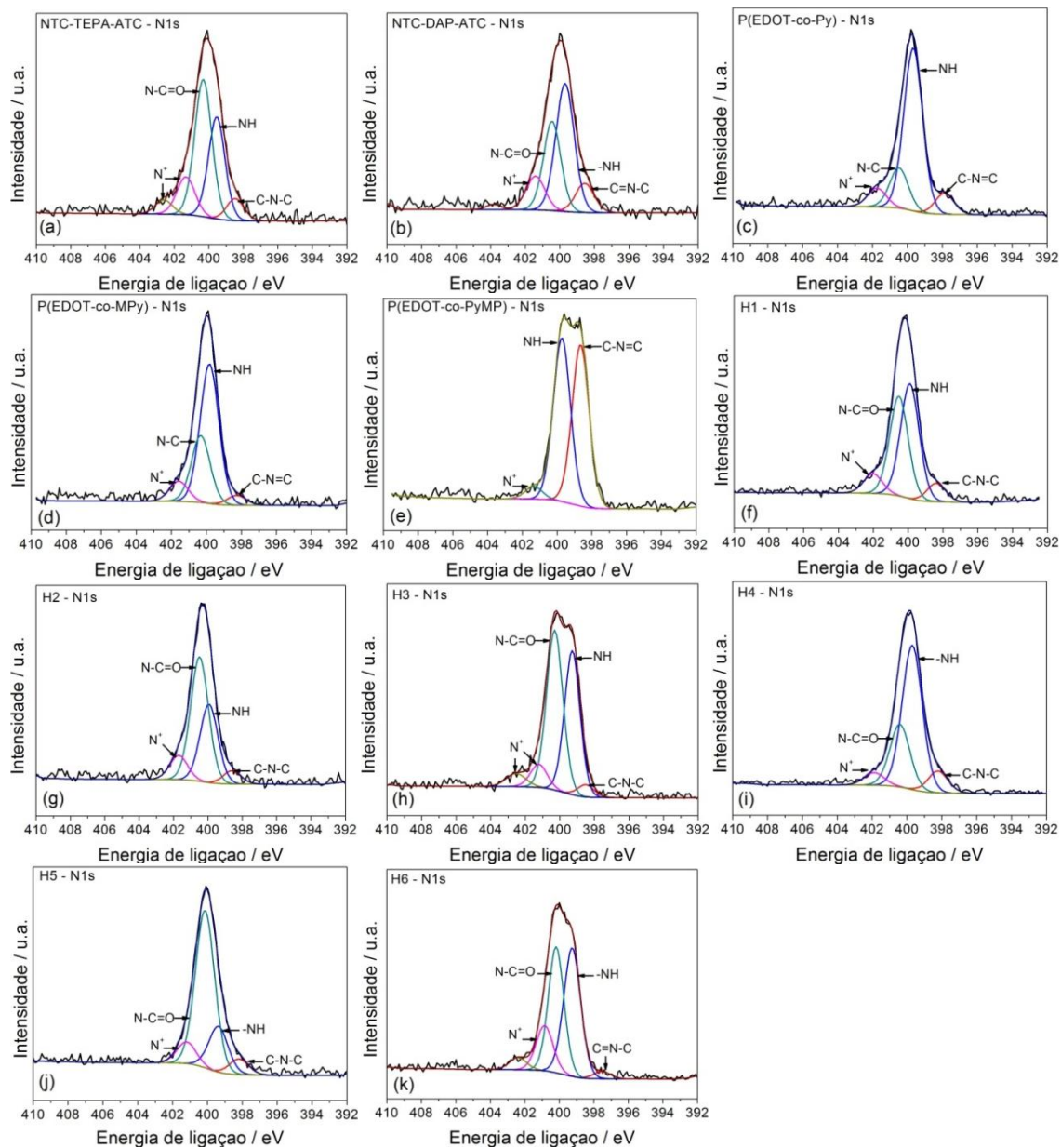


Figura A2.3: Espectros na região do N1s do (a) NTC-TEPA-ATC, (b) NTC-DAP-ATC, (c) P(EDOT-co-Py), (d) P(EDOT-co-MPy), (e) P(EDOT-co-PyMP), (f) H1, (g) H2, (h) H3, (i) H4, (j) H5 e (k) H6.

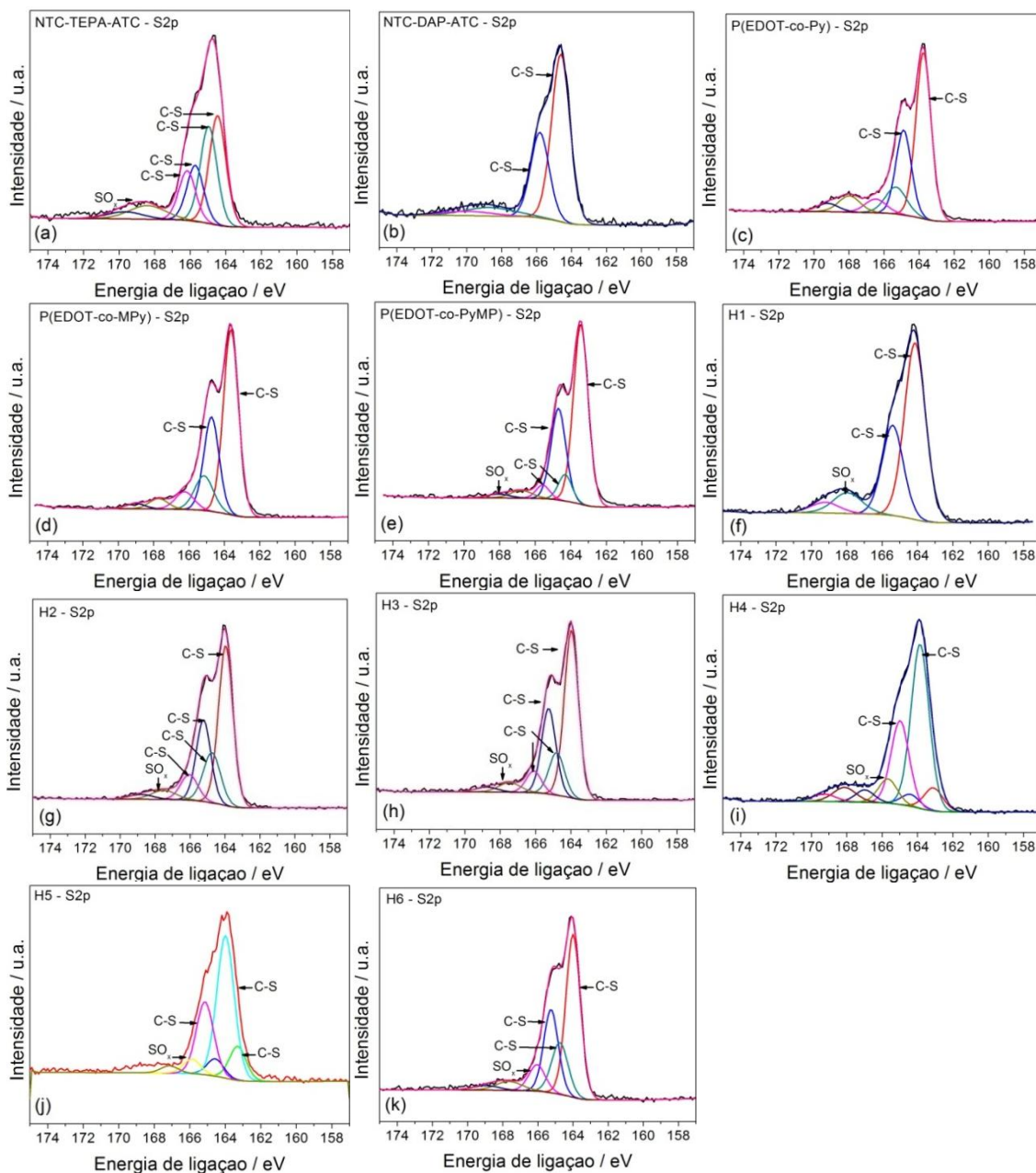


Figura A2.4: Espectros na região do S2p do (a) NTC-TEPA-ATC, (b) NTC-DAP-ATC, (c) P(EDOT-co-Py), (d) P(EDOT-co-MPy), (e) P(EDOT-co-PyMP), (f) H1, (g) H2, (h) H3, (i) H4, (j) H5 e (k) H6.

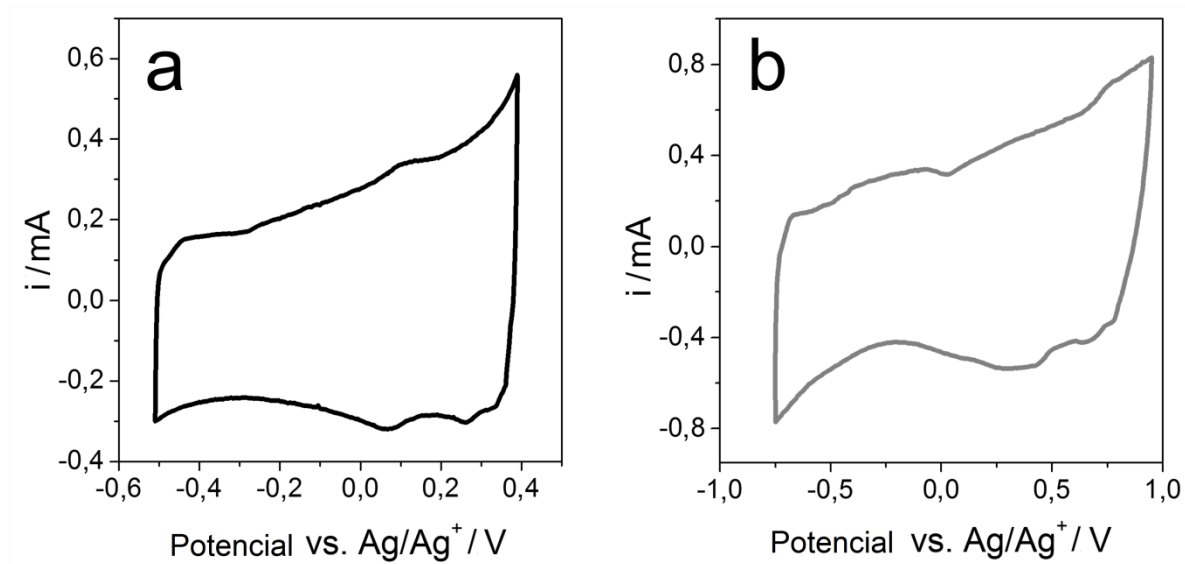
APÊNDICE 3: Voltametria cíclica a baixa velocidade de NTC

Figura A3: Voltametria cíclica do NTC puro em um sistema de três eletrodos a 5 mV s^{-1} (a) eletrólito aquoso e (b) eletrólito orgânico.

APÊNDICE 4: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para a NTC|NTC e H3|H3

Tabela A4.1: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para o NTC|NTC usando uma solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ LiClO₄.

Densidade corrente / A g⁻¹	C_{cel} / F g⁻¹	C₊ / F g⁻¹	C₋ / F g⁻¹	E / W h kg⁻¹	P / W kg⁻¹	ESR / Ω	ε / %	EE / %
0,25	4,5	20,8	16,0	0,5	108,3	0,5	97,0	86,7
0,50	4,5	20,5	16,0	0,5	217,0	0,5	98,4	88,3
1,00	4,4	19,9	15,8	0,5	431,3	0,5	99,3	88,2
2,00	4,2	18,5	15,5	0,5	850,0	0,5	99,8	86,8
4,00	4,0	16,8	15,0	0,4	1661,2	0,6	99,9	83,3
6,00	3,8	15,7	14,5	0,4	2446,3	0,6	99,9	80,5
8,00	3,6	14,8	14,2	0,4	3211,0	0,6	99,9	78,3
10,00	3,5	14,1	14,0	0,4	3965,5	0,6	99,9	76,4

Tabela A4.2: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para o H3|H3 usando uma solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ LiClO₄.

Densidade corrente / A g⁻¹	C_{cel} / F g⁻¹	C₊ / F g⁻¹	C₋ / F g⁻¹	E / W h kg⁻¹	P / W kg⁻¹	ESR / Ω	ε / %	EE / %
0,25	9,7	43,1	35,2	1,1	102,7	4,9	95,2	80,1
0,50	9,3	37,8	36,1	1,0	208,6	4,4	95,9	78,6
1,00	8,9	37,6	33,7	0,9	411,2	4,5	97,0	76,8
2,00	8,4	36,6	30,5	0,8	792,8	4,5	98,1	72,6
4,00	7,5	34,5	26,4	0,7	1458,4	4,5	98,7	63,8
6,00	6,9	32,5	23,4	0,5	1989,7	4,5	98,8	55,3
8,00	6,2	30,5	20,7	0,4	2388,0	4,5	98,7	47,4
10,00	5,7	28,5	18,5	0,3	2659,1	4,5	97,7	40,0

Tabela A4.3: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para a NTC|NTC usando uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila.

Densidade corrente / A g^{-1}	$C_{\text{cel}} /$ F g^{-1}	$C_+ /$ F g^{-1}	$C_- /$ F g^{-1}	$E /$ W h kg^{-1}	$P /$ W kg^{-1}	$\text{ESR} /$ Ω	$\varepsilon / \%$	$\text{EE} /$ $\%$
0,25	5,5	27,0	18,8	2,2	193,7	4,7	91,7	68,5
0,50	4,9	22,5	17,4	1,9	382,6	4,7	93,2	69,7
1,00	4,5	19,3	16,7	1,7	765,0	4,6	94,7	72,1
2,00	4,1	16,7	16,4	1,6	1518,0	4,6	96,4	73,0
4,00	3,8	14,4	16,1	1,3	2939,0	4,7	97,1	69,9
6,00	3,6	13,1	15,9	1,2	4244,4	4,7	97,2	65,7
8,00	3,4	12,4	15,4	1,0	5429,0	4,7	97,1	61,2
10,00	3,3	12,1	14,6	0,9	6460,6	4,9	95,7	55,5

Tabela A4.4: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para o H3|H3 usando uma solução LiClO_4 de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

Densidade corrente / A g^{-1}	$C_{\text{cel}} /$ F g^{-1}	$C_+ /$ F g^{-1}	$C_- /$ F g^{-1}	$E /$ W h kg^{-1}	$P /$ W kg^{-1}	$\text{ESR} /$ Ω	$\varepsilon / \%$	$\text{EE} /$ $\%$
0,25	8,6	37,3	31,5	3,4	167,2	4,8	92,9	67,6
0,50	8,8	43,7	28,3	3,5	353,3	4,4	93,2	68,6
1,00	8,4	42,1	26,8	3,2	706,1	4,4	95,6	70,9
2,00	7,8	40,1	24,9	2,9	1391,1	4,3	97,6	71,0
4,00	7,2	37,3	22,6	2,5	2677,2	4,3	98,5	67,5
6,00	6,7	35,3	21,0	2,2	3853,7	4,3	98,8	63,2
8,00	6,3	33,7	19,7	2,0	4917,3	4,3	98,8	58,9
10,00	6,0	32,3	18,6	1,7	5858,7	4,3	98,4	54,3

APÊNDICE 5: Curvas galvanostáticas de CD para as células simétricas com eletrodos de NTC e H3

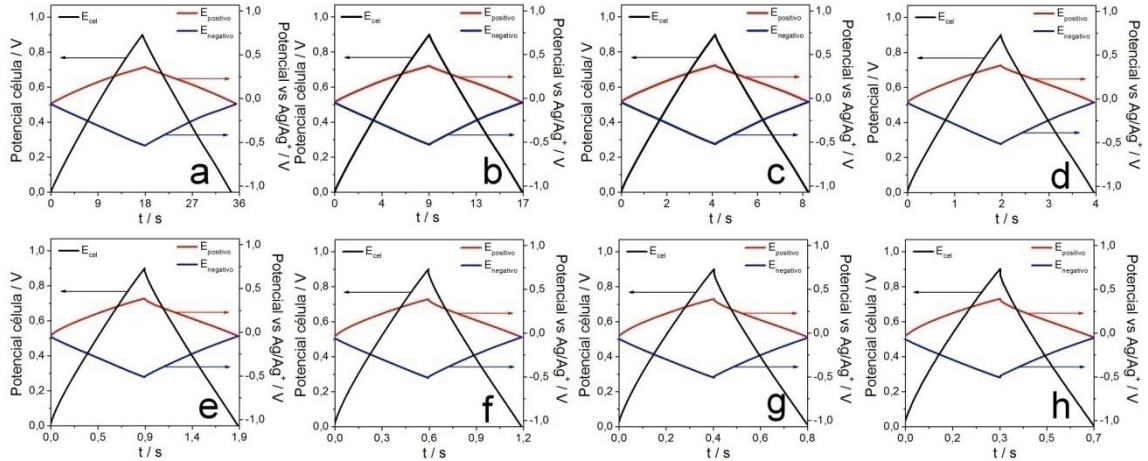


Figura A5.1: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de NTC usando uma solução aquosa de LiClO₄ de 0,5 mol L⁻¹ com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag⁺) obtido em diferentes densidades de corrente (a) 0,25 A g⁻¹, (b) 0,50 A g⁻¹, (c) 1,00 A g⁻¹, (d) 2,00 A g⁻¹, (e) 4,00 A g⁻¹, (f) 6,00 A g⁻¹, (g) 8,00 A g⁻¹ e (h) 10,00 A g⁻¹. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag⁺) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

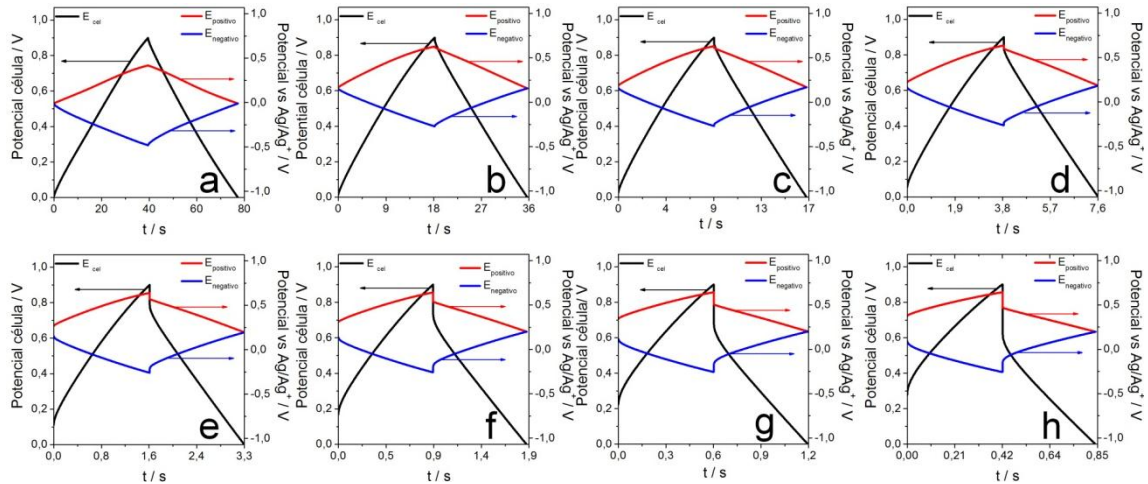


Figura A5.2: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de H3 usando uma solução aquosa de LiClO₄ de 0,5 mol L⁻¹ com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag⁺) obtido em diferentes densidades de corrente (a) 0,25 A g⁻¹, (b) 0,50 A g⁻¹, (c) 1,00 A g⁻¹, (d) 2,00 A g⁻¹, (e) 4,00 A g⁻¹, (f) 6,00 A g⁻¹, (g) 8,00 A g⁻¹ e (h) 10,00 A g⁻¹. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag⁺) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

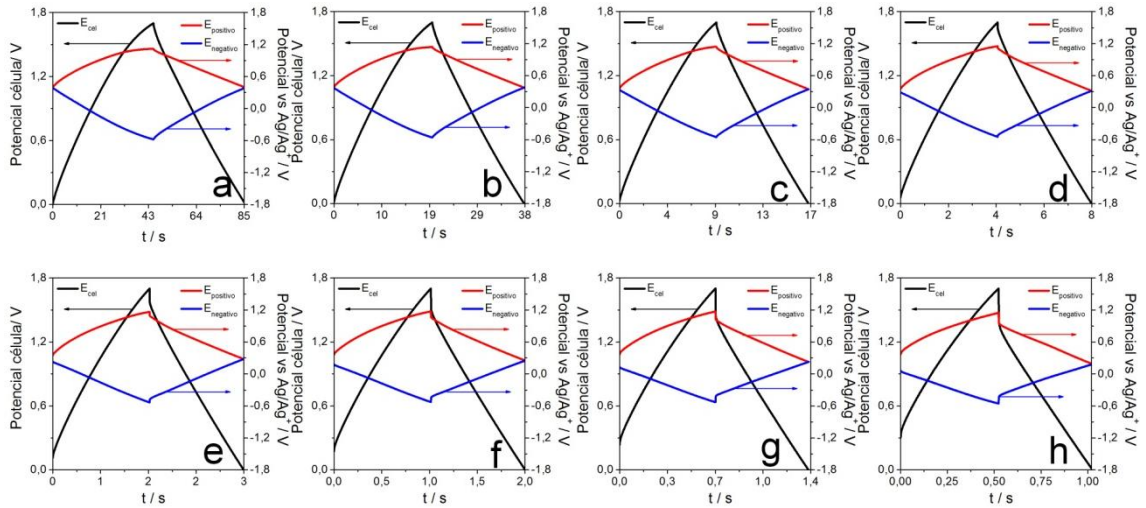


Figura A5.3: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de NTC usando uma solução em ACN de LiClO_4 de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtido em diferentes densidades de corrente (a) $0,25 \text{ A g}^{-1}$, (b) $0,50 \text{ A g}^{-1}$, (c) $1,00 \text{ A g}^{-1}$, (d) $2,00 \text{ A g}^{-1}$, (e) $4,00 \text{ A g}^{-1}$, (f) $6,00 \text{ A g}^{-1}$, (g) $8,00 \text{ A g}^{-1}$ e (h) $10,00 \text{ A g}^{-1}$. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

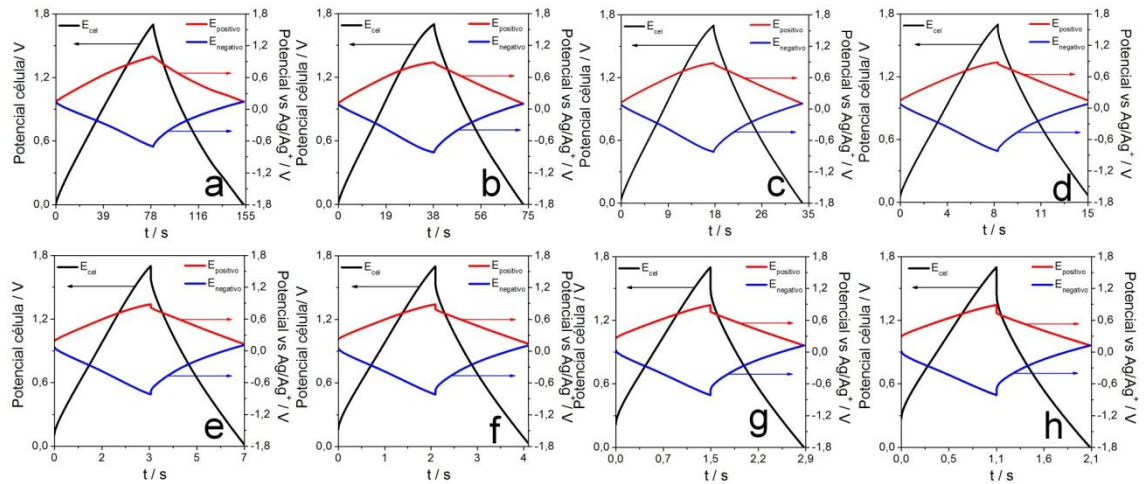


Figura A5.4: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de H3 usando uma solução em ACN de LiClO_4 de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtido em diferentes densidades de corrente (a) $0,25 \text{ A g}^{-1}$, (b) $0,50 \text{ A g}^{-1}$, (c) $1,00 \text{ A g}^{-1}$, (d) $2,00 \text{ A g}^{-1}$, (e) $4,00 \text{ A g}^{-1}$, (f) $6,00 \text{ A g}^{-1}$, (g) $8,00 \text{ A g}^{-1}$ e (h) $10,00 \text{ A g}^{-1}$. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

APÊNDICE 6: Curvas galvanostáticas de CD para medições de três eletrodos

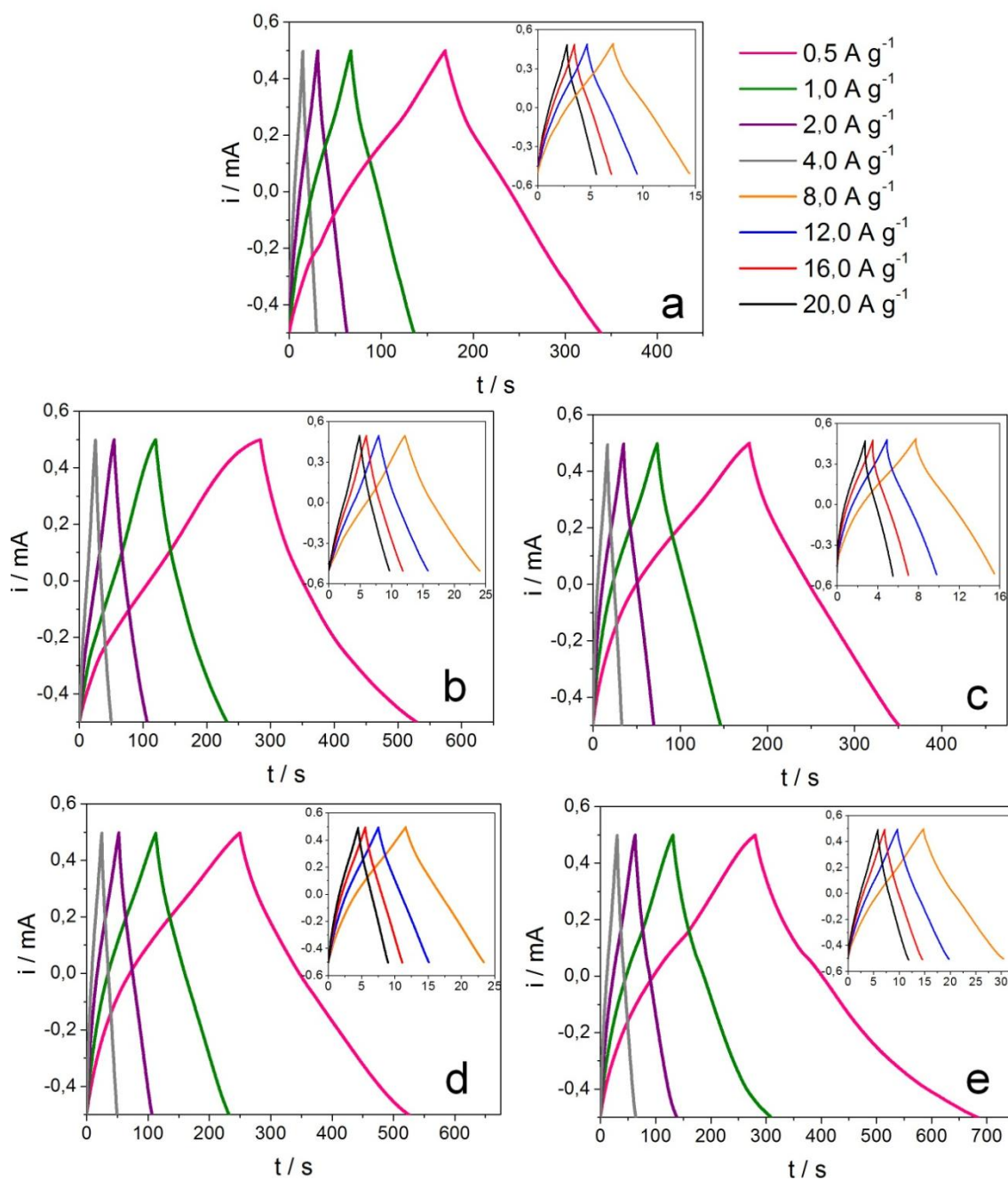


Figura A6: Curvas galvanostáticas de CD para medições de três eletrodos de (a) NTC, (b) P(EDOT-co-MPy), (c) P(EDOT-co-PyMP), (d) H5 e (e) H6.

APÊNDICE 7: Curvas galvanostáticas de CD para as células simétricas com eletrodos de NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6

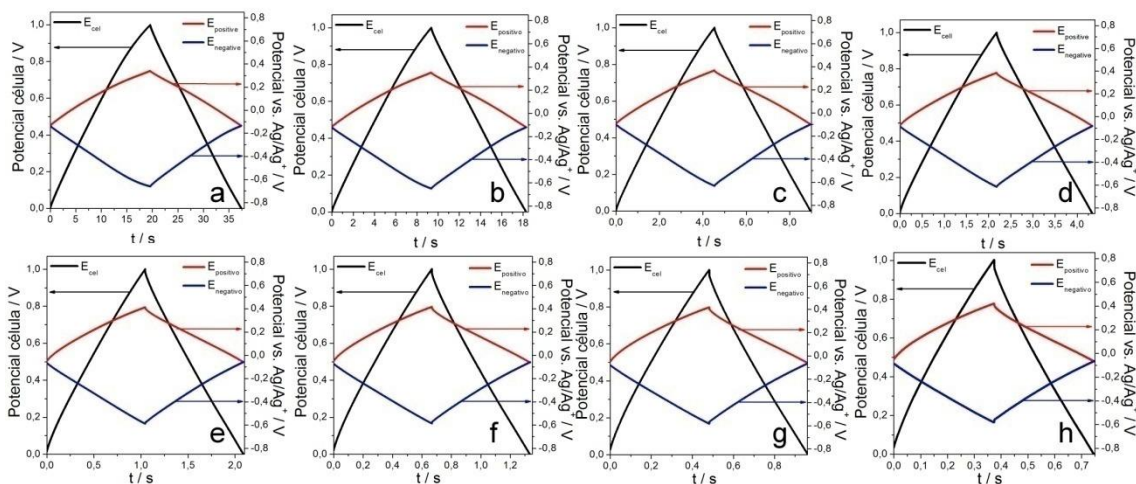


Figura A7.1: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de NTC com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtido em diferentes densidades de corrente (a) $0,25 \text{ A g}^{-1}$, (b) $0,50 \text{ A g}^{-1}$, (c) $1,00 \text{ A g}^{-1}$, (d) $2,00 \text{ A g}^{-1}$, (e) $4,00 \text{ A g}^{-1}$, (f) $6,00 \text{ A g}^{-1}$, (g) $8,00 \text{ A g}^{-1}$ e (h) $10,00 \text{ A g}^{-1}$. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

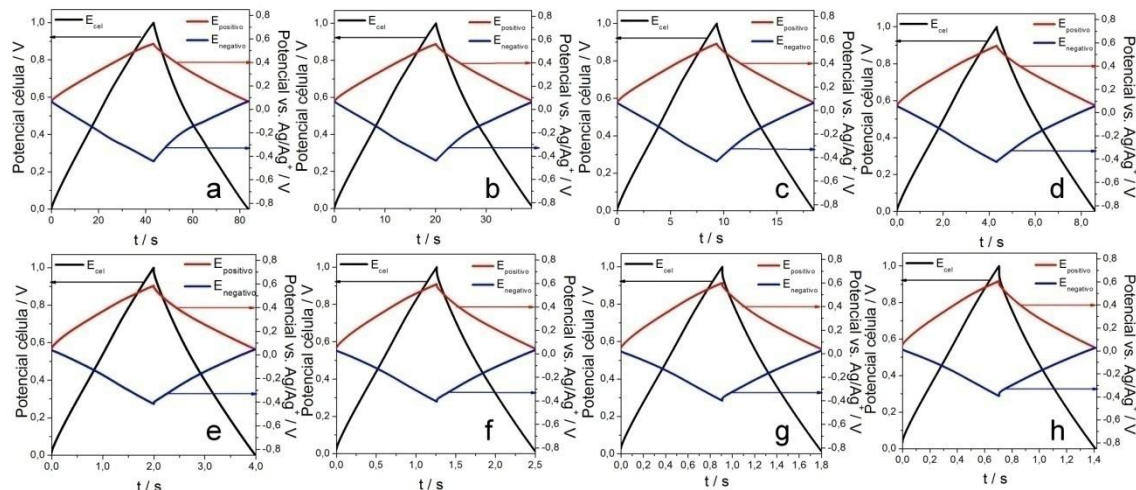


Figura A7.2: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de P(EDOT-co-MPy) com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtido em diferentes densidades de corrente (a) $0,25 \text{ A g}^{-1}$, (b) $0,50 \text{ A g}^{-1}$, (c) $1,00 \text{ A g}^{-1}$, (d) $2,00 \text{ A g}^{-1}$, (e) $4,00 \text{ A g}^{-1}$, (f) $6,00 \text{ A g}^{-1}$, (g) $8,00 \text{ A g}^{-1}$ e (h) $10,00 \text{ A g}^{-1}$. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

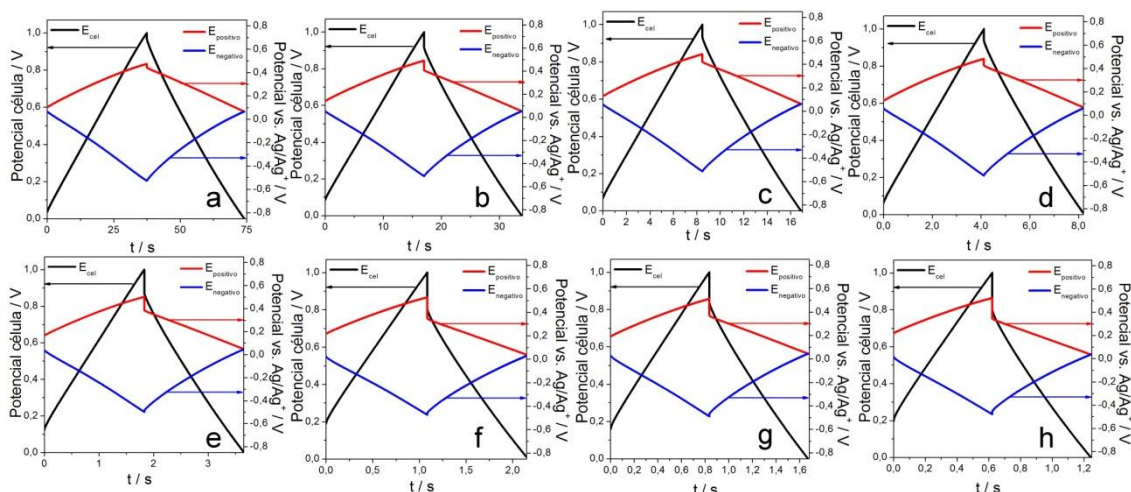


Figura A7.3: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de P(EDOT-co-PyMP) com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtido em diferentes densidades de corrente (a) $0,25 \text{ A g}^{-1}$, (b) $0,50 \text{ A g}^{-1}$, (c) $1,00 \text{ A g}^{-1}$, (d) $2,00 \text{ A g}^{-1}$, (e) $4,00 \text{ A g}^{-1}$, (f) $6,00 \text{ A g}^{-1}$, (g) $8,00 \text{ A g}^{-1}$ e (h) $10,00 \text{ A g}^{-1}$. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

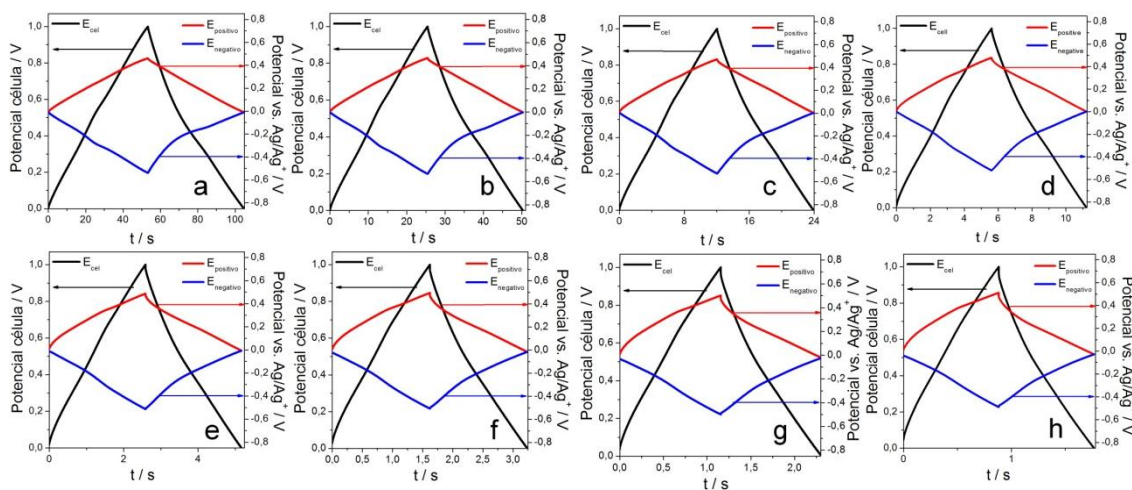


Figura A7.4: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de H5 com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtido em diferentes densidades de corrente (a) $0,25 \text{ A g}^{-1}$, (b) $0,50 \text{ A g}^{-1}$, (c) $1,00 \text{ A g}^{-1}$, (d) $2,00 \text{ A g}^{-1}$, (e) $4,00 \text{ A g}^{-1}$, (f) $6,00 \text{ A g}^{-1}$, (g) $8,00 \text{ A g}^{-1}$ e (h) $10,00 \text{ A g}^{-1}$. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

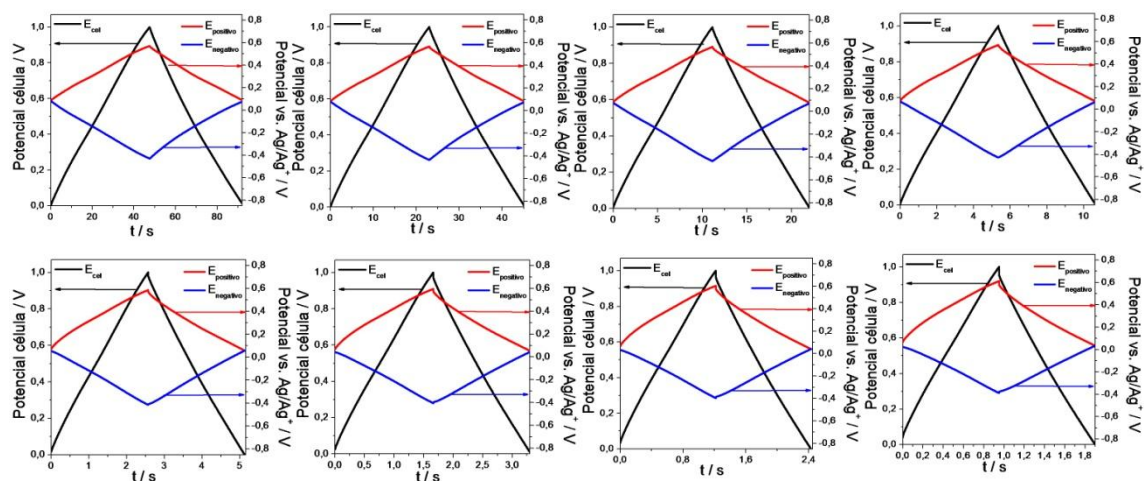


Figura A7.5: Perfis galvanostáticos de CD para as células simétricas com eletrodos de H6 com registro simultâneo de potencial da célula e potencial de cada eletrodo (versus Ag/Ag^+) obtido em diferentes densidades de corrente (a) $0,25 \text{ A g}^{-1}$, (b) $0,50 \text{ A g}^{-1}$, (c) $1,00 \text{ A g}^{-1}$, (d) $2,00 \text{ A g}^{-1}$, (e) $4,00 \text{ A g}^{-1}$, (f) $6,00 \text{ A g}^{-1}$, (g) $8,00 \text{ A g}^{-1}$ e (h) $10,00 \text{ A g}^{-1}$. Curvas de potencial célula (eixo Y esquerdo) e potencial (versus Ag/Ag^+) para os eletrodos positivos e negativos (eixo Y direito).

APÊNDICE 8: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para todos os materiais em células simétricas

Tabela A8.1: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para o NTC|NTC.

Densidade corrente / A g ⁻¹)	C _{cel} / F g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	E / W h kg ⁻¹	P / W kg ⁻¹	ESR / Ω	ε / %
0,25	19,4	15,3	4,3	0,6	120,1	0,50	91,1
0,50	19,5	15,5	4,3	0,6	241,6	0,53	95,5
1,00	19,2	15,4	4,3	0,6	481,5	0,52	97,8
2,00	18,2	14,9	4,1	0,6	951,7	0,54	99,1
4,00	17,3	14,7	3,9	0,5	1849,6	0,55	99,8
6,00	16,1	14,3	3,8	0,5	2726,1	0,55	99,9
8,00	15,2	14,0	3,6	0,5	3581,6	0,57	99,9
10,00	14,5	13,8	3,5	0,4	4422,9	0,56	99,9

Tabela A8.2: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para o P(EDOT-co-MPy)|P(EDOT-co-MPy).

Densidade corrente / A g ⁻¹	C _{cel} / F g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	E / W h kg ⁻¹	P / W kg ⁻¹	ESR / Ω	ε / %
0,25	35,8	31,1	8,3	1,1	103,5	0,54	92,7
0,50	34,4	30,9	8,1	1,1	211,7	0,55	95,8
1,00	32,3	30,9	7,9	1,1	429,3	0,58	97,8
2,00	28,6	31,1	7,4	1,0	860,7	0,59	99,0
4,00	25,5	30,1	6,9	0,9	1704,0	0,63	99,5
6,00	22,2	31,1	6,5	0,9	2527,4	0,64	99,6
8,00	22,1	31,2	6,5	0,8	3335,3	0,66	99,7
10,00	21,2	28,7	6,1	0,8	4124,6	0,66	99,8

Tabela A8.3: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para o P(EDOT-co-PyMP)|P(EDOT-co-PyMP)

Densidade corrente / A g ⁻¹	C _{cel} / F g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	E / W h kg ⁻¹	P / W kg ⁻¹	ESR / Ω	ε / %
0,25	42,0	26,1	8,5	1,1	110,1	0,59	97,6
0,50	41,4	25,7	8,0	1,1	210,6	0,59	98,6
1,00	37,4	25,1	7,8	1,0	429,4	0,62	99,1
2,00	35,9	24,7	7,5	0,9	862,9	0,61	99,7
4,00	33,8	22,9	7,1	0,8	1603,8	0,64	99,9
6,00	26,4	21,6	6,0	0,7	2206,5	0,68	99,7
8,00	20,2	22,0	5,9	0,7	3055,3	0,70	99,9
10,00	15,9	19,9	4,5	0,6	3629,9	0,71	100,0

Tabela A8.4: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para o H5|H5.

Densidade corrente / A g ⁻¹	C _{cel} / F g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	E / W h kg ⁻¹	P / W kg ⁻¹	ESR / Ω	ε / %
0,25	51,4	34,5	10,3	1,5	102,5	0,58	96,3
0,50	50,6	34,2	10,2	1,4	209,	0,57	97,6
1,00	48,6	33,9	10,0	1,4	422,9	0,60	98,6
2,00	44,2	33,5	9,5	1,3	846,5	0,62	99,5
4,00	36,1	32,8	8,6	1,2	1669,5	0,64	99,7
6,00	34,0	33,3	8,4	1,1	2464,5	0,67	99,7
8,00	30,9	33,4	8,0	1,0	3236,6	0,68	99,8
10,00	28,6	33,5	7,7	0,9	3992,6	0,69	99,9

Tabela A8.5: Dados eletroquímicos calculados a partir dos perfis galvanostáticos para o H6|H6.

Densidade corrente / A g ⁻¹	C _{cel} / F g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	E / W h kg ⁻¹	P / W kg ⁻¹	ESR / Ω	ε / %
0,25	43,0	38,9	10,2	1,4	112,9	0,61	95,1
0,50	42,8	39,5	10,3	1,4	229,7	0,63	97,1
1,00	41,8	40,1	10,2	1,4	463,9	0,65	98,4
2,00	38,2	40,8	9,9	1,4	929,6	0,66	99,3
4,00	33,8	43,7	9,5	1,3	1841,9	0,69	99,6
6,00	33,1	44,5	9,5	1,2	2734,8	0,70	99,7
8,00	28,7	45,8	8,8	1,2	3608,0	0,70	99,8
10,00	30,2	46,9	9,2	1,2	4460,9	0,73	99,9

APÊNDICE 9: Curvas de CD para NTC, P(EDOT-co-MPy), P(EDOT-co-PyMP), H5 e H6 durante a ciclagem

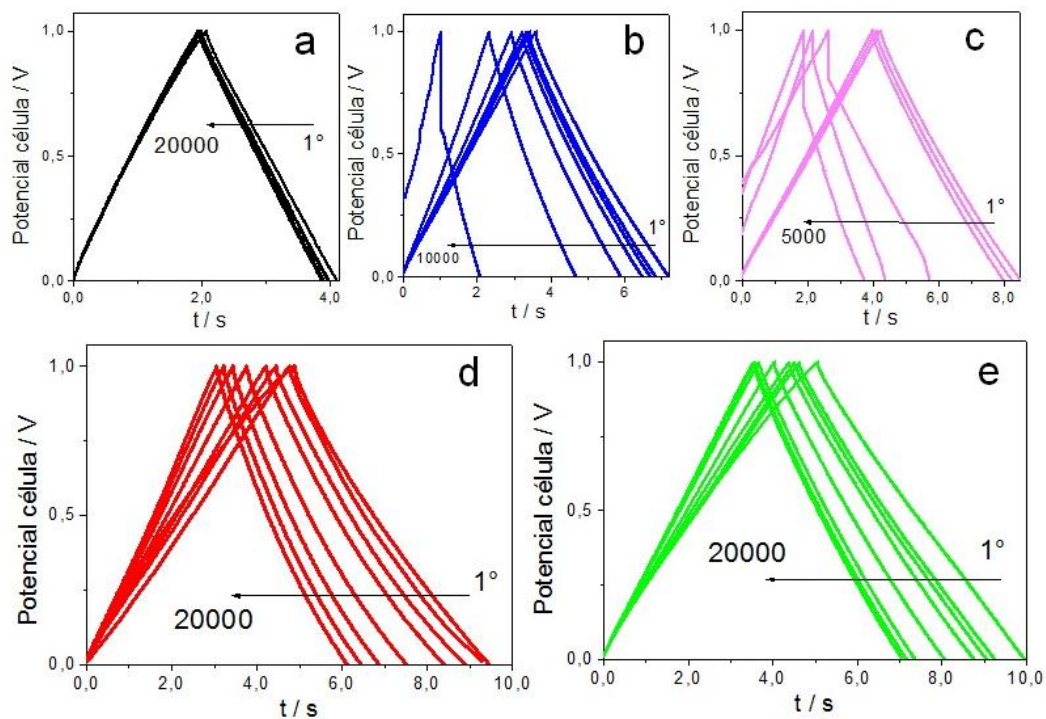


Figura A9: Perfis galvanostáticos de CD para células simétricas ao longo dos ciclos obtidos a $2,00 \text{ A g}^{-1}$ para (a) NTC, (b) P(EDOT-co-MPy), (c) P(EDOT-co-PyMP), (d) H5 e (e) H6.