Síntese e aplicação em capacitor de polifenilacetileno semicondutor empregando MCM-41 híbrido

**Katiúscia Machado Nobre Borba1\*, Letícia Guerreiro da Trindade2, Letícia Zanchet1, Sibele Pergher3, Urbano Diaz4, Fernando Rey Garcia4, Katia Bernardo-Gusmão1**

*1LRC -Instituto de química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O. Box 15003, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brazil.*

*2Departamento de engenharia química, Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema, Diadema, SP 09972-270, Brazil.*

*3LABPEMOL, Instituto de química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59.078-970, Natal – RN, Brazil.*

*4Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avenida de los Naranjos s/n, E-46022, Valencia, Spain*

Resumo/Abstract

RESUMO – Foi desenvolvido um material híbrido MCM-41 sililado (MS), o qual teve um papel significativo na obtenção de polifenilacetileno semicondutor com uma condutividade de 8,13 × 10‑5 S m‑1. O MS contribuiu para a diminuição do espaçamento entre bandas do polifenilacetileno de 2,13 eV para 1,83 eV. Quando utilizado em um capacitor, o polifenilacetileno demonstrou estabilidade após 3.000 ciclos de carga/descarga e produziu uma capacitância sete vezes maior que a do polímero poli(o-metoxianilina) (POMA).

*Palavras-chave: Polifenilacetileno, MCM-41, semicondutor, POMA, capacitor.*

ABSTRACT – It was developed a MCM-41 silylated hybrid material (MS), which played a significant role in obtaining semiconductor polyphenylacetylene with a conductivity of 8.13 × 10‑5 S m‑1. The MS contributed to the decrease in the polyphenylacetylene band gap from 2.13 eV to 1.83 eV. When used in a capacitor, polyphenylacetylene demonstrated stability after 3000 charge/discharge cycles and capacitance seven times higher than poly(o-methoxyaniline) (POMA) polymer.

*Keywords: Polyphenylacetylene, MCM-41, semiconductor, POMA, capacitor.*

## Introdução

A microestrutura e morfologia dos polímeros estão diretamente ligadas às suas propriedades (1). Polímeros com alta homogeneidade, baixo número de defeitos, ordem molecular e supramolecular apresentam maior condutividade elétrica (2). Dentre as estratégias para alcançar essas características está o uso de sistemas reacionais com diferentes combinações de complexos e suportes. Catalisadores que contêm ródio como metal de transição têm sido relatados como eficientes na produção de polifenilacetilenos (PPA) substituídos (1,4). A polimerização do fenilacetileno com o catalisador [Rh(nbd)Cl]2-amina produz polímeros com diferentes estereoquímicas e cores, conforme as condições de síntese, como demonstrado por Motoshige e colaboradores (5).

O encapsulamento das cadeias é um dos métodos mais promissores para a obtenção de polímeros altamente condutivos, permitindo o crescimento ordenado na matriz hospedeira. O MCM-41 é um material inorgânico mesoporoso que permite modificações na sua estrutura, como a adição de heteroátomos e a ancoragem de grupos funcionais orgânicos e inorgânicos em suas paredes. Essas propriedades o tornam atrativo para a busca por novos catalisadores (6). Suportes com mesoporos maiores possibilitam a imobilização de complexos mais volumosos, criando sistemas versáteis para a preparação de cadeias poliméricas. Além disso, diferentes suportes mesoporosos tubulares, como o MCM-41, orientam o crescimento das cadeias ordenadas do polímero (7).

As propriedades físicas dos materiais são essenciais para o desempenho de dispositivos eletrônicos como capacitores, células solares e membranas para células de combustível. Para cada aplicação, é necessário escolher materiais com características específicas, como condutividade elétrica, estabilidade, permeabilidade a íons e propriedades ópticas. PPA substituídos podem ser utilizados em diferentes aplicações devido às suas propriedades físicas.

O polímero POMA (poli(o-metoxianilina)) foi escolhido para a realização dos testes por sua ampla aplicação em eletrodos para capacitores (8). Em seu trabalho, Christinelli e colaboradores (9) obtiveram supercapacitores usando a técnica camada por camada (LBL) com dois polímeros, POMA e poli(ácido 3-tiofeno acético) (PTAA) e obtiveram como resultado um aumento na capacitância específica diretamente proporcional ao aumento do número de bicamadas de filmes poliméricos, mostrando que a autodopagem entre dois polímeros foi eficaz em melhorar as propriedades de um supercapacitor quando comparado aos resultados usando apenas POMA puro.

O objetivo deste trabalho foi a síntese e utilização de um material mesoporoso, MCM-41, na obtenção de um material híbrido MCM-41/orgânico (MS) para a produção de cadeias ordenadas de PPA semicondutores. Assim, o polímero obtido com as propriedades ideais foi aplicado com o POMA em um capacitor, obtendo-se excelentes resultados de capacitância e estabilidade capacitiva.

## Experimental

*Síntese do MCM-41*

Em um béquer plástico, foram pesados 9,2 g de brometo de cetiltrimetilamônio (C16TABr), 15,8 g de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e 61,2 g de água. A solução foi deixada sob agitação magnética a 40 °C até que os reagentes estivessem completamente dissolvidos. Em seguida, foram adicionados 10 g de Aerosil (SiO2) à solução e a mistura foi deixada sob agitação mecânica por 2 horas. Na síntese foi utilizada a seguinte proporção de reagentes:

1 SiO2:0,15 C16TABr:0,26 TMAOH: 24,3 H2O

A mistura resultante foi adicionada em uma autoclave e deixada em estufa em modo estático por 24 horas. O gel resultante foi filtrado a vácuo e lavado com água até a neutralização. O sólido filtrado foi então seco no forno a 100 °C. O material foi finalmente calcinado em mufla de calcinação a 540°C por 12 horas.

*Rota Síntetica do Silil Alquino*

A síntese do silil alquino foi adaptada da literatura (10) e foi realizada de acordo com a Figura 1. Em um frasco, foram adicionados 14,51 mmol de magnésio e 14,51 mmol de clorotrietoxissilano em atmosfera inerte. Em um segundo balão, 9,67 mmol do reagente 4-bromofeniletiltrimetilsilano foram dissolvidos em 9 mL de tetrahidrofurano seco (THF). A suspensão de THF foi vertida sobre à primeira mistura; a reação foi mantida por 24 horas em banho de gelo para que a reação ocorresse a 10 °C. Todo o procedimento foi realizado sob atmosfera de argônio. Após o término da reação, o produto foi concentrado, dissolvido em pentano e filtrado. O sólido foi descartado e o líquido concentrado novamente. O produto obtido tem uma aparência semelhante a um gel.

Em seguida, 1,473 g do precursor sililado obtido foram dissolvidos em metanol seco, e 54 mg de K2CO3 anidro foram adicionados em outro frasco. A solução de metanol foi então adicionada a K2CO3 e deixada em agitação por 4 horas. Pentano foi então adicionado para lavagem e o sólido foi filtrado. O produto obtido foi um líquido de cor âmbar com 13% de rendimento.



Figura 1. Síntese do Silil Alquino.

*Ancoragem do Silil Alquino a MCM-41: Material MS*

O suporte MCM-41 foi pré-tratado em banho a 200°C por 4 horas sob alto vácuo para eliminar a umidade residual do suporte e pré-ativar os grupos hidroxila nas cavidades do material. Em um Schlenk, 50 mg do suporte MCM-41 foram pesados e solubilizados em 5 mL de tolueno seco. Em outro Schlenk, 0,20 mg de silil alquino foi pesado e solubilizado em 5 mL de tolueno. A segunda solução foi adicionada à primeira e a reação foi mantida a 80 °C por 24 horas sob atmosfera de argônio. Após a mistura foi filtrada e o sólido foi lavado com alíquotas de diclorometano.

*Testes de Polimerização*

As reações de polimerização foram realizadas em um Schlenk com um banho, agitação magnética, a 25 °C, pressão atmosférica e tempo de reação de 2 horas. Em ensaios catalíticos homogêneos, foi testado o complexo dimérico (Rh) cloreto de Biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno-ródio(I), tendo como solvente tolueno, bis(trimetilsilil)amina de potássio 0,5 mol L-1 (KN (SiMe3)2) como cocatalisador e fenilacetileno como monômero. Para testes heterogêneos, foi testado o material híbrido MS, também utilizando tolueno, KN(SiMe3)2 e fenilacetileno.

A determinação da massa molar dos produtos foi realizada por cromatografia de permeação em gel (GPC). O solvente utilizado foi o THF, na vazão de 1 mL/min. Para determinar a massa molar, foi utilizada uma curva de calibração com padrões de poliestireno.

*Testes de condutividade*

Para avaliar a condutividade do polifenilacetileno, testes de impedância de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizados usando um potenciostato PGSTAT 30 com módulo FRA/2. As medidas de Impedância eletroquímica (EIE) na pastilha polimérica foram feitas em uma célula de ouro, com amplitude de 10 mV e de 10 kHz a 10 mHz de frequência, com 10 pontos por década.

*Síntese do eletrodo PPA/POMA*

Um dos polímeros sintetizados foi testado em conjunto com o polímero poli(o-metoxianilina) (POMA) como eletrodo de capacitor. O POMA foi sintetizado pela reação de oxidação do monômero (11). As soluções foram preparadas usando diferentes proporções de massa POMA/PPA e acetonitrila. Os polímeros foram solubilizados em acetonitrila e deixados em agitação por 2 horas a 80 °C, e então a mistura foi mantida por aproximadamente 30 minutos em ultrassom. A mistura foi então despejada em um tubo e centrifugada. Os eletrodos foram preparados pelo método de *casting*; 80 μL da solução POMA/PPA foram gotejados em uma placa de vidro de 1 cm2 coberta com óxido de índio dopado com estanho (ITO). O substrato com o filme foi deixado secar em temperatura ambiente por 24 horas. A caracterização foi realizada através de curvas de voltametria cíclica (CV). O equipamento utilizado foi um potenciostato no módulo GPS. Os testes foram realizados na faixa de potencial de 0,2 V a 0,15 V com uma taxa de varredura de 10 mVs-1, sob atmosfera inerte à temperatura ambiente.

## Resultados e Discussão

Foram realizados testes catalíticos de polimerização com catalisador de ródio-nbd em meio homogêneo e heterogêneo. O material híbrido utilizado nas reações heterogêneas foi o MS, que contém parte do monômero fenilacetileno. Para todas as reações foi utilizado tolueno como solvente e KN(Si(CH3)3)2 como cocatalisador, como mostra a reação representada na Figura 2.

Figura 2. Obtenção do polifenilacetileno catalisado por Rh-nbd.

Os produtos obtidos nas reações homogêneas apresentaram uma cor laranja-amarelada. Observou-se também que a quantidade de cocatalisador influenciou na cor do polímero obtido nas reações homogêneas, com uma maior quantidade de cocatalisador o polímero passou a ter uma cor mais escura. Já na reação heterogênea, o polímero apresentou uma cor laranja-avermelhada, que pode estar associada à mistura do catalisador de Rh com o MS.

As condições reacionais fixadas foram 0,5 mol L-1 de fenilacetileno e tolueno como solvente. A razão cocat/Rh foi variada conforme a Tabela 1, bem como o número de mols de ródio e de cocatalisador. Foi testado também o tempo de reação. Todas as reações foram conduzidas a temperatura ambiente e a pressão atmosférica. Foram realizadas reações em meio homogêneo com o complexo Rh e reações em meio heterogêneo com o silil alquino ancorado em MCM-41(40A) e com o complexo Rh.

Os produtos obtidos nas reações de polimerização foram analisados por cromatografia por permeação em gel (GPC) a fim de avaliar a influência das reações homogêneas e heterogêneas nas massas molares dos polímeros obtidos, bem como a dispersidade.

Tabela 1. Condições das reações de polimerização e resultados da análise de GPC, com catalisador de Rh-nbd.



Condições reacionais: 20 μmol de Rh(homo e hetero), solvente = tolueno (10 mL), cocatalisador = KN(Si(CH3)3)2, monômero = fenilacetileno (5 mmol), T =25 ºC, atmosfera inerte.

As massas molares médias dos polímeros obtidos variaram entre 12900 e 22600 Da (Tabela 1). Isso já era esperado, pois o catalisador Rh-nbd foi largamente utilizado e estudado em reações de polimerização de fenilacetileno substituídos (12,13). Quando comparamos resultados de dispersidade dos polímeros obtidos, observamos uma grande variação dos tamanhos de cadeias em cada meio reacional, evidenciando que o catalisador de ródio, em conjunto com o catalisador KN(Si(CH3)3)2, não é suficientemente seletivo em uma distribuição de cadeias mais uniformes. O polímero de maior massa molar média e maior taxa de conversão foi obtido nas condições reacionais da entrada 6 da Tabela 1, onde o material mesoporoso contribuiu não só para a alta atividade do sistema, com conversão de 100%, como também para a seletividade de obtenção de cadeias poliméricas mais longas. A Figura 3 mostra uma proposta do mecanismo de como o complexo de ródio-nbd é ativado pelo cocatalisador e como ocorre o crescimento da cadeia do polifenilacetileno.

Saeed e colaboradores (14) monitoraram a reação entre o complexo de Rh-nbd e o cocatalisador KN(Si(CH3)3)2 através de RMN1H, com o objetivo de investigar como ocorria a formação das espécies ativas na polimerização. Através do espectro de RMN, eles constataram que a simetria do ligante nbd é mantida na espécie ródio recém-formada na reação de [(nbd)RhCl]2 com KN(Si(CH3)3)2, o que pode ser explicado pela formação da espécie com 14 elétrons [(nbd)Rh{N(Si(CH3)3)2}], como mostra a Figura 4. Ocorre então a dimerização da espécie mononuclear de 14 elétrons para formar a espécie dinuclear [(nbd)Rh{N(Si(CH3)3)2}]2 com 16 elétrons, que pode coexistir em equilíbrio com a espécie de 14 elétrons.

Formadas as espécies ativas, a molécula de fenilacetileno se coordena a um dos centros ativos do catalisador (Figura 3), causando a quebra da ligação Rh‑N. A mesma reação ocorre novamente com o outro centro ativo do catalisador, liberando HN̈(Si(CH3)3)2 novamente no meio. Ao término da reação, o pH obtido foi de aproximadamente 8, o que corrobora o mecanismo proposto.



**Figura 3.** Mecanismo proposto para a obtenção do polifeniacetileno usando o precursor catalítico Rh-nbd.



**Figura 4.** Mecanismo de formação de espécies ativas (14).

*Condutividade Eletrônica*

As condutividades dos polímeros foram medidas através de EIE. A resistência (R) do polímero foi determinada através do gráfico de Bode, utilizando o ponto de menor frequência medida (10 mHz). A condutividade em corrente contínua (σDC) foi obtida pela seguinte equação:



Na Tabela 2 estão apresentados os valores de σDC obtidos nas amostras dos polímeros PPARh1 e PPAMSRh1, usando o Teflon para comparação. Comparando as entradas 1, 2 e 5 observa-se que o aumento da razão molar cocat/Rh causa um aumento na condutividade do polímero, sendo que a menor condutividade entre as amostras PPARh1 está na entrada 1, quando a relação cocat/Rh é igual a 1.

Porém, ao comparar a condutividade de polímeros sintetizados em meio heterogêneo, os polímeros obtidos com ródio são melhores condutores em todas as condições, mostrando que o meio de obtenção do polímero é decisivo para uma melhora em sua condutividade. Um aumento de 100 vezes na razão cocat/Rh gera um aumento de aproximadamente 15 vezes na condutividade do polímero (entrada 6). Nesse caso, o material mesoporoso pode estar auxiliando no crescimento e ordenamento das cadeias poliméricas, proporcionando uma melhor movimentação de elétrons nas cadeias poliméricas.

Tabela 2. Condições das reações de polimerização e resultados de condutividade, com catalisador de Rh-nbd.



A seguir serão mostrados resultados de UV-Vis somente para os polímeros obtidos com o catalisador de Rh. As duas amostras escolhidas são as que apresentaram maior condutividade na Tabela 2: PPARh1 (entrada 5) e PPAMSRh1 (entrada 6), identificados na discussão pelas siglas PPARh1^5 e PPAMSRh1^6, respectivamente.

*Espaçamento entre Bandas*

Medidas espectroscópicas por UV-vis foram realizadas para calcular o espaçamento entre bandas dos polímeros obtidos, a fim de investigar se houve diferença entre as propriedades ópticas do polímero sintetizado pelos métodos homogêneo e heterogêneo utilizando o complexo de ródio. A partir dos dados de UV-Vis, as energias de espaçamento entre bandas (Eg, em eV) das amostras foram calculadas usando o método de Kubelka-Munk (15), descrito pela seguinte equação:



Onde 𝛼 é o coeficiente de absorção linear do material, ℎ𝜈 é a energia do fóton incidente, 𝐴 é uma constante de proporcionalidade relacionada ao material e 𝑛 é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas. Foi considerado 𝑛=1/2 utilizado como semicondutor de espaçamento de banda direta (16).

Na Figura 5 são apresentados os valores de Eg medidos para os polímeros PPARh1^5 (a) e PPAMSRh1^6 (b). Ambos foram escolhidos por apresentarem os melhores resultados de condutividade, e para que fosse investigado se o material mesoporoso tem influência no espaçamento entre bandas do material formado.



Figura 5. Espectros de UV-Vis e valores de $E\_{g}$medidos para PPARh1^5 (a) e PPAMSRh1^6 (b).

Os resultados mostram que tanto a absorção ótica exponencial quanto a energia de espaçamento entre bandas ópticas dependem do grau de desordem na estrutura do material. O valor de Eg calculado para o PPARh1^5 foi de 2,13 eV, o que está de acordo com valores encontrados para PPA sintetizados (17). Comparando as amostras PPARh1^5 e PPAMSRh1^6, observamos um menor valor de Eg acompanhado por um menor coeficiente angular para a amostra PPAMSRh1^6. Esse comportamento indica que a MCM-41 promove a formação de defeitos ou distorções locais na estrutura do PPA, o que provoca redistribuição na densidade de estados e introduz estados eletrônicos intermediários de defeitos no espaçamento entre bandas.

Em um estudo da influência da MCM-41 na fotocatálise que utilizava o compósito Fe3O4MCM-41/CuO, Sohrabnezhad e colaboradores (18) demonstraram uma melhoria na atividade fotocatalítica além de um aumento na estabilidade do material como fotodegradante. A diminuição no valor de Eg também pode ser explicada por defeitos mais profundos criados nas amostras pela adição de material mesoporoso na síntese do PPA. Portanto, a adição do material híbrido MCM-41/silil alquino reduziu o valor de Eg e também pode melhorar a atividade do PPA sob luz visível.

*Propriedades Supercapacitivas de POMA/PPAMSRh1*

O polímero POMA foi escolhido para a realização dos testes em função de sua larga aplicação em eletrodos para capacitores (19,20). O polímero PPAMSRh1 foi o que apresentou o melhor valor de condutividade dentre os polímeros obtidos com o catalisador de ródio.

Foram avaliadas diferentes relações mássicas de POMA/PPAMSRh1^6 (Figura 6) através de voltametria cíclica (VC), e o melhor resultado foi obtido com 20 mg de POMA e 5 mg de PPAMSRh1^6. Os ensaios foram realizados utilizando uma célula de vidro, um eletrodo de referência de Ag e um eletrodo auxiliar de Pt em uma solução 0,1 mol L-1 de LiClO4 em etilenoglicol. O VC foi gerado após 100 ciclos de carga/descarga a 10 mV s-1 na janela de potencial de 0,20 V a 0,10 V.



**Figura 6.** VC para amostras POMA/PPAMSRh1^6 a 10 mV s-1.

Para verificar se a propriedade capacitiva extraordinária do POMA/PPAMSRh1^6 é real, comparamos este resultado com o resultado do eletrodo POMA puro nas mesmas condições, Figura 7. Como mostrado, as curvas CV são formas praticamente retangulares, que estão associadas com o comportamento capacitivo ideal de um capacitor (21). A amostra POMA/PPAMSRh1^6 apresentou uma reversão da varredura de potencial com um ângulo mais próximo de 90° em relação à curva do POMA puro, indicando que o POMA/PPAMSRh1^6 apresentou menor resistência de contato entre a solução e o eletrodo.



**Figura 7.** VC para amostras de POMA e POMA/PPAMSRh1^6

A capacitância específica Cm (F/g) da célula foi calculada pela seguinte equação (21):



I é a corrente média (A), dv/dt a velocidade de varredura (V/s), e m é a massa (g) do filme depositado no ITO. O capacitor POMA/PPAMSRh1^6 apresentou uma área significativamente maior no voltamograma que o capacitor com POMA, que fica evidenciado nos valores de capacitância: 81,7 F/g e 583,3 F/g POMA e POMA/PPAMSRh1^6.

Analisando as curvas de VC da POMA (Figura 8(a)), observa-se uma perda na forma retangular da curva após 3000 ciclos de carga e descarga, o que está associado a uma decomposição do material ao longo do tempo de funcionamento do capacitor. Já o material POMA/PPAMSRh1^6 (Figura 8 (b)) apresentou maior capacitância e estabilidade após 3000 ciclos realizados. Os resultados obtidos comprovam uma possível aplicação do material sintetizado em capacitores.



**Figura 8.** Voltamogramas cíclicos para os capacitores POMA (a) e POMA/PPAMSRh1^6(b) após 3000 ciclos.

## Conclusões

Nos testes homogêneos, foi testado o complexo Rh1, e para os testes heterogêneos, o material híbrido MS foi testado na presença do complexo Rh1. Utilizando uma razão [cocat]/[Rh] de 100 em reações homogêneas e heterogêneas, o catalisador de ródio possibilitou a síntese de polímeros semicondutores da ordem de 10-5 S m-1. O desenvolvimento de material híbrido sililado (MS) foi de grande importância na obtenção de polímeros semicondutores, tendo sido utilizado para sintetizar o material PPAMSRh1, que apresentou a maior condutividade (8,13×10-5 S m-1) dentre todas as rotas e condições sintéticas utilizadas. Além disso, o uso de MS na síntese permitiu uma diminuição no espaçamento entre bandas de polifenilacetileno. O PPAMSRh1ˆ6 foi testado como um eletrodo em um capacitor, para o qual foram obtidos resultados de alta capacitância específica (583,3 F/g) quando comparado a um capacitor equivalente usando POMA (81,7 F/g). Além do polímero fornecer uma alta capacitância, ele foi responsável pela alta estabilidade do material, com perda de apenas 7% da capacitância após 3000 ciclos de carga e descarga.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências

1. F. Freire; E. Quinoa; R. Riguera, *Chem. Rev.* **2016**,*116*,1242-1271.
2. L.A. Smith; F. Romer; M.L. Trudeau; R.M.S. Maior; M.E. Smith; J.V. Hanna, D.M. Antonelli, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**,*194*, 52-59.
3. A.S. Gruber; G. Boiteux; R.F. Souza; M.O. Souza, *Polym. Bull.* **2002**, *47*,529-537.
4. M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polym. Chem.* ***2011,****2*,1044–1058.
5. R. Motoshige, Y. Mawatari, A. Motoshige, Y. Yoshida, T. Sasaki, H. Yoshimizu, T. Suzuki, Y. Tsujita, M. Tabata, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*. **2014,** *52*, 752−759.
6. T. Selvam; A. Machoke; W. Schwieger, *Appl. Catal. A*, **2012**, 445, 92-101.
7. E. Da'na, *Microporous Mesoporous Mater*. **2017**, 247, 145-157.
8. K. Qu, Y. Bai, X. Gao, M. Deng, *Synth. Met.* ***2020****,* *262*, 116346.
9. W.A. Christinelli, R. Gonçalves, E.C. Pereira, *J. Power Sources,* **2016**, *303*,73-80.
10. G. Cerveau, S. Chappellet, R.J. Corriu, B. Dabiens, *J. Organomet. Chem.,* ***2001****,* *626*, 92-99.
11. L.H. Mattoso, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* **1994**, *68*,1-11.
12. Y. Zang; T. Aoki; T. Kaneko; M. Teraguchi, L. Ma, H. Jia; F. Miao, *Polymer*, **2018**, *156*, 66-70.
13. A. Xiao; H. Zhao; Y. Gao; J. Tong; L. Shan; Y. Chen; B. Z. Tang, *Polymer,* **2011**, *52(23)*, 5290-5301.
14. I. Saeed; M. Shiotsuki; T. Masuda, *Macromolecules*, **2006**, *39(16)*, 5347-5351.
15. M. Otsuka, *Powder Technol.* **2004**, *141*, 244-250.
16. S. Yi, F. Zhao, X. Yue, D. Wang, Y. Lin, *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 6659–6666.
17. K. Ogale, M.L. Wilson, P. Ehrlich, *Polymer*. **1987**, *28*, 587-592.
18. S. Sohrabnezhad, S. K. Rajabi, *J. of Photochem. Photobio. A: Chem.* **2018**,*1*, 86-93.
19. W. A. Christinelli; R. Gonçalves; E. C. Pereira, *J. Power Sources,* **2016,** *303*, 73-80.
20. D. Profeti; P. R. L. Profeti; P. Olivi, Mat. Chem. Phy. **2018**, *213*, 96-101.
21. W.A. Christinelli; L.T. Trindade; A.B. Trench; C.S. Quintans; C.M. Paranhos; E.C. Pereira, *Energy*, **2017**, *141*,1829-1835.