

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Compósitos de óxido de grafeno e polianilina
obtidos “*in situ*” por via eletroquímica

Eric Luiz Pereira

Itajubá, 28 de abril de 2022

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Eric Luiz Pereira

Compósitos de óxido de grafeno e polianilina
obtidos “in situ” por via eletroquímica.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
materiais para engenharia como parte dos requisitos para ob-
tenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para
Engenharia.

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Profa. Dra. Maria Elena Leyva González

Coorientador: Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira

28 de abril de 2022

Itajubá

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Compósitos de óxido de grafeno e polianilina
obtidos “in situ” por via eletroquímica.

Eric Luiz Pereira

Dissertação aprovada por banca examinadora em
14 de Fevereiro de 2022, conferindo ao autor o
título de **Mestre em Ciências em Materiais
para Engenharia.**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edson Fernandes

Prof. Dr. Alvaro Antônio Alencar Queiroz

Dra. Maria Fernanda

Itajubá

2022

Eric Luiz Pereira

Compósitos de óxido de grafeno e polianilina obtidos “in situ” por via eletroquímica/ Eric Luiz Pereira. – Itajubá, 28 de abril de 2022-
54 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Profa. Dra. Maria Elena Leyva González

Dissertação (Mestrado)

Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia, 28 de abril de 2022.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

CDU 07:181:009.3

Eric Luiz Pereira

Compósitos de óxido de grafeno e polianilina obtidos “in situ” por via eletroquímica

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em matérias para engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Trabalho aprovado. Itajubá, 14 de Fevereiro de 2022:

**Profa. Dra. Maria Elena Leyva
González**
Orientador

Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira
Coorientador

Prof. Dr. Edson Fernandes

**Prof. Dr. Alvaro Antônio Alencar
Queiroz**

Itajubá
28 de abril de 2022

Agradecimentos

Primeiramente a Deus por ter me guiado com sua sabedoria infinita, até este momento me ajudando a ter discernimento, paciência e foco para realizar esta etapa da minha vida.

À minha mãe, pelo amor, incentivo e apoio incondicional e por sempre fazer o possível para estar presente.

Aos meus orientadores, por terem aceitado meu convite e me orientado com tanta paciência, pelo suporte no pouco tempo que lhe couberam, pelas suas correções e incentivos.

À esta universidade e seu corpo docente, por todos os desafios que me permitiram amadurecer.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e a minha caminhada até aqui.

Muito obrigado!

"Would you tell me, please, which way I ought to go from here?"said Alice.

"That depends a good deal on where you want to get to,"said the Cat.

"I don't much care where" said Alice.

"Then it doesn't matter which way you go,"said the Cat.

-so long as I get somewhere,"Alice added as an explanation.

"Oh, you're sure to do that,"said the Cat, "if you only walk long enough."

*(Carroll, Lewis, and John Tenniel. Alice's adventures in Wonderland. Maecenas Press,
1969.)*

Resumo

Devido ao aumento da utilização de veículos elétricos e o crescimento explosivo de dispositivos eletrônicos portáteis ocorreu um aumento no desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho. Neste contexto a presente pesquisa produziu-se nanocompósito de óxido grafeno (OG) com polianilina (PANI) pela técnica de esfoliação do grafite e eletropolimerização in situ de PANI em uma célula eletroquímica. Nessa técnica o grafite foi usado como ânodo, H_2SO_4 1 M foi utilizado como eletrólito e o potencial variado de 5 V até 13 V. O material obtido foi caracterizado por Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia UV-vis, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e técnica de voltametria cíclica (VC). Os padrões de difração de raios-X indicam que as multicamadas de óxido de grafeno (GO) foram esfoliadas e aderidas as cadeias da PANI. As imagens de MEV também confirmaram a presença de PANI, e mostra o OG bem distribuído na PANI com morfologia tipo nanofio. O desempenho eletroquímico do filmes OG/PANI e OG foram investigados por voltametria cíclica em 1 M H_2SO_4 , apresentando capacitância específica de $117,440 \text{ Fg}^{-1}$ e $1,243 \text{ Fg}^{-1}$, respectivamente, a taxa de varredura de 1 mVs^{-1} . A maior capacitância do filme OG/PANI pode ser atribuído à boa distribuição da condutividade elétrica da PANI entre as camadas do óxido de grafeno. Dessa forma, os resultados demonstram o potencial do compósito OG/PANI para aplicação em supercapacitores de alto desempenho ou outro sistema de fonte de energia.

Palavras-chaves: Óxido de Grafeno. Esfoliação eletroquímica. OG/PANI. supercapacitores.

Abstract

Due to the increased use of electric vehicles and the explosive growth of portable electronic devices, there has been an increase in the development of high-performance supercapacitors. In this context, the present research produced graphene oxide with PANI by the graphite exfoliation technique in an electrochemical cell. In this technique, graphite was used as an anode, H_2SO_4 1 M was used as an electrolyte, and the potential varied from 5 V to 13 V. The obtained material was characterized by Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), UV-vis Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Cyclic Voltammetry (VC). The X-ray diffraction patterns indicate that the graphene oxide (GO) multilayers were exfoliated and adhered to the PANI chain. The presence and incorporation of PANI were confirmed from the SEM images, which show the OG well distributed in PANI with a nanowire format. The electrochemical performance of OG/PANI films and OG were investigated by cyclic voltammetry in 1 MH_2SO_4 , presenting specific capacitance of 117.440 Fg^{-1} and 1.243 Fg^{-1} , respectively, at the rate of 1 mVs^{-1} scan. This increase can be attributed to the good distribution of electrical conductivity of PANI and graphene oxide. Thus, the results demonstrate the potential of the composite OG/PANI for application in high performance supercapacitors or other energy source system

Keywords: Graphene Oxide. Electrochemical exfoliation. OG/PANI. supercapacitors.

Lista de ilustrações

Figura 1 – O grafeno é o bloco de construção de todas as formas gráficas. Pode ser embrulhado para formar (A) o fulereno 0-D, enrolado para formar os nanotubos 1-D (B) e empilhados para formar o grafite 3-D (C). A figura é reproduzida a partir da referência [1]	18
Figura 2 – a) Esquema da estrutura cristalina de uma monocamada de grafeno e b) estrutura de bandas relacionada.	19
Figura 3 – Estrutura química do óxido de grafeno constituído por ilhas aromáticas separadas por regiões alifáticas contendo carbonos ligados a oxigênio como descrito pelo modelo de Lerf-Kilnowski. Figura reproduzida a partir da referência [1]	20
Figura 4 – Formula geral da polianilina [2]	22
Figura 5 – Estados de oxidação da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) , pernigranilina e suas respectivas características. [3]	22
Figura 6 – Célula com eletrodos de grafite 8B de procedência comercial imersos em solução de ácido sulfúrico 0,1 M e Anilina	28
Figura 7 – Célula com eletrodos de grafite imersos em solução de ácido sulfúrico 0,1 M e Anilina. Com aumento da tensão e expansão do grafite, observa-se a formação da espuma (OG/PANI) na superfície da solução eletrolítica.	28
Figura 8 – Espectrômetro da marca Varin, modelo: Cary 50 Bio (Laboratório de Alta Tensão/LAT-UNIFEI)	29
Figura 9 – TGA-50 Shimadzu (Laboratório de Alta Tensão - UNIFEI)	30
Figura 10 – Espectrômetro Shimadzu, modelo IR Tracer 100 (Laboratório de Alta Tensão)	30
Figura 11 – Microscopia eletrônica de Varredura Superscan SSX-550 SEM-EDX (Shimadzu Corporation). Fonte: [4]	31
Figura 12 – Panalytical X’Pert Pro. Fonte: [4]	32
Figura 13 – Potenciostato (Metrohm Autolab) da Universidade Federal de Itajubá	32
Figura 14 – Espectro de transmitância FTIR de OG e OG/PANI. O espectro mostra o estiramento característico das bandas de vibração em 1568 cm^{-1} (C = C, anéis quinóide), 1481 cm^{-1} (C = C, anéis benzenoides), 1296 cm^{-1} (C-N) e 1122 cm^{-1} (C-H).	34
Figura 15 – Resultados de TGA e DTGA das amostras de (a) OG e (b) OG/PANI degradadas entre 25 a 800°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob uma atmosfera de nitrogênio.	35

Figura 16 – Imagens comparativas de MEV de (a) OG e (b) nanocompósito OG/PANI. (a) folhas de OG podem ser observadas. (b) mostra que a PANI foi bem distribuída na superfície das folhas de OG com alta porosidade. Também é possível identificar a PANI em estrutura de nanofio em algumas regiões da superfície de OG, com comprimento médio de aproximadamente $0,032 \pm 0,004 \mu\text{m}$	38
Figura 17 – Espectro de XRD de OG/PANI. O primeiro pico em $2\theta = 6,46^\circ$ é característico do Óxido de Grafeno e se refere ao plano (001). Nota-se também dois picos em $2\theta = 20,85^\circ$ e $26,515^\circ$ que são característicos da PANI e se referem aos planos (021) e (200), respectivamente. Esses picos confirmam a polimerização da polianilina no material.	40
Figura 18 – UV-Vis de OG/PANI e OG dispersão em ácido sulfúrico 0,1 Molar. No espectro de OG/PANI, nota-se a presença de três picos. Os picos em 300 nm e 340 nm são devido a uma interação $\pi - \pi^*$ entre as cadeias de PANI e as folhas de OG no composto.	41
Figura 19 – Diagrama de Tauc, e a respectiva extrapolação linear para obtenção da largura da banda proibida para transição eletrônica indireta de OG/PANI.	42
Figura 20 – Diagrama de Tauc, e a respectiva extrapolação linear para obtenção da largura da banda proibida para transição eletrônica direta de OG/PANI..	43
Figura 21 – Diagrama de Tauc, e a respectiva extrapolação linear para obtenção da largura da banda proibida para transição eletrônica direta de OG . . .	44
Figura 22 – Diagrama de Tauc, e a respectiva extrapolação linear para obtenção da largura da banda proibida para transição eletrônica indireta de OG. . .	45
Figura 23 – Curvas de voltametria cíclica do eletrodo ITO com filme de OG/PANI, em solução de 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , com diferentes taxas de varredura na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.	47
Figura 24 – Curvas de voltametria cíclica do eletrodo ITO com filme de OG depositado na superfície, em solução de 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , com diferentes taxas de varredura $mV.s^{-1}$ na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.	48

Lista de tabelas

Tabela 1 – Capacitância específica em F/g calculada a partir das curvas de voltametria cíclica do eletrodo com nanocompósitos de OG e OG/PANI em diferentes taxas de varredura	46
--	----

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO TEÓRICA	17
2.1	Grafeno	17
2.1.1	Óxido de Grafeno (OG)	19
2.1.2	Síntese de Óxido de Grafeno (OG)	19
2.2	Polianilina	21
2.3	Nanocompósitos de Grafeno/PANI	23
2.4	Dispositivos de Armazenamento de Energia	25
3	METODOLOGIA	27
3.1	Preparação de nanocompósitos OG e OG/PANI	27
3.2	Técnicas de caracterização	29
3.2.1	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	29
3.2.2	Análise termogravimétrica (TGA)	29
3.2.3	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	29
3.2.4	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	31
3.2.5	Difração de Raios X	31
3.2.6	Análise de voltametria cíclica	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	33
4.2	Caracterização Térmica por Termogravimetria (TGA)	34
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.4	Difração de Raios X (DRX)	39
4.5	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível	40
4.5.1	Determinação do Band Gap óptico	41
4.6	Análise de voltametria cíclica	45
5	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	50

1 Introdução

Supercapacitores são dispositivos para armazenamento de energia promissores e têm atraído considerável atenção nos últimos anos [5, 6, 7]. Devido a busca da redução da poluição através de veículos elétricos, ou ao crescimento explosivo de dispositivos eletrônicos portáteis, ocorreu um impulsionamento do desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho [8, 9, 10].

Neste contexto, existe hoje, duas principais classes de capacitores eletroquímicos com base em seu mecanismo de carregamento e armazenamento : (a) capacitores elétricos de camada dupla em que a capacitância surge da separação das cargas na interface eletrodo/eletrólito [11] e (b) redox em que a pseudocapacitância surge de reações farádicas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito [12, 13]. Carbonos com grande área superficial, óxidos de metais nobres e polímeros condutores são as principais famílias de materiais utilizados como eletrodo em supercapacitores [14]. Os polímeros condutores têm sido amplamente estudados, dentre os principais materiais poliméricos condutores que foram investigados para aplicação como eletrodo de um supercapacitor esta a polianilina (PANI) [15], polipirrol (PPY) [16], politiofeno (PTH) e seus derivados [17].

Entre estes polímeros, PANI é considerado o material mais promissor por causa de suas características de alta capacitância, baixo custo e facilidade de síntese [18]. No entanto, ela pode sofrer expansões e contração no volume, além de possuir baixa estabilidade e fácil colapso na carga e descarga, o que restringe suas aplicações práticas [19]. Para superar essas desvantagens, todos os tipos de materiais de carbono, como carbono poroso, carbono mesoporoso e nanotubo de carbono, foram investigados por possuírem boa condutividade, propriedades físico-químicas estáveis, baixo custo e longo ciclo de vida [20, 21].

Outro candidato promissor para a fabricação de materiais de eletrodo supercapacitor é o óxido de grafeno (OG) [22, 23, 24]. O OG pode ser obtido a partir da esfoliação do grafite [25]. A superfície contém um grande número de grupos funcionais (carboxila, hidroxila, grupo epóxi, etc.) [26]. Esses grupos funcionais únicos o faz ter uma boa dispersão e hidrofília na água. Além disso, o OG também tem uma grande área de superfície específica, amplo potencial químico, excelente estabilidade química e rica morfologia de cobertura [27, 28]. Dessa forma óxido de grafeno pode melhorar a condutividade e estabilidade química do polímero. A combinação de OG de tamanho nanométrico e nanoestruturado com PANI é um tema promissor para pesquisas para aplicação em dispositivos de armazenamento de cargas.

O presente trabalho apresenta os resultados de uma pesquisa cujo o objetivo foi

obtenção “in situ” de compósitos de OG e PANI por via eletroquímica, técnica simples e barata que evita o uso de reagentes poluidores. O procedimento utilizado permite a obtenção do compósito OG/PANI em apenas uma única etapa de síntese, a partir da esfoliação eletroquímica de grafite durante a eletrossíntese da polianilina. Os materiais obtidos foram analisados por técnicas de caracterização morfológica, físico-química e os desempenhos eletroquímicos dos materiais como eletrodo para supercapacitores e apresentaram resultados promissores para aplicação em dispositivos de armazenamento de carga.

2 Revisão Teórica

Nesse capítulo são apresentados os tópicos teóricos necessários para uma boa compreensão do desenvolvimento deste trabalho. Inicia-se com uma breve revisão sobre grafeno, óxido de grafeno e polianilina e suas respectivas propriedades. É apresentado também o método de obtenção dos filmes.

2.1 Grafeno

O carbono é polimórfico. Existe em três formas: diamante, grafite e fulerenos [29]. A principal diferença entre o diamante e o grafite é que a ligação de carbono envolve a hibridização sp^3 (tetraédrica) no diamante e hibridização sp^2 (trigonal) no grafite [30, 31]. Como resultado, o diamante tem uma estrutura cristalina tridimensional (rede covalente sólida), enquanto a grafite consiste em camadas de carbono (com ligações covalentes e ligações semelhantes a ligação metálica dentro de cada camada) que são empilhados em uma sequência AB (diferente da sequência AB em um pacote fechado hexagonal ou estrutura de cristal HCP) e estão ligados por uma fraca interação van der Waals produzida por um orbital π . As camadas de carbono na grafite são conhecidas como camadas de grafeno.[32]

O grafeno é uma monocamada de grafite (Figura 2 a), e um dos materiais mais investigados nas últimas décadas, embora tenha sido isolado pela primeira vez apenas em 2004. Andre Geim e Konstantin Novoselov receberam o Prêmio Nobel de Física 2010 por seu trabalho inovador com grafeno. A aceitação rápida e interesse no grafeno são devidos principalmente a uma série de propriedades excepcionais que se descobriu possuir.

O grafeno é um material planar (apresentam estrutura bidimensional 2D), formado por átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 . Estes átomos ficam dispostos nos vértices de hexágonos regulares conhecida como estrutura tipo favos de mel [33]. Essa estrutura é a unidade básica para alótropos de carbono, como grafite, nanotubos de carbono e fulerenos (Figura 1). Por exemplo, grafite (alótropo de carbono 3-D) é feito de folhas de grafeno empilhadas em cima de cada outro e separados por 3,37 Å. Os fulerenos que são um alótropo de carbono adimensional são feitos envolvendo as folhas de grafeno. Além disso, é possível enrolar as folhas de grafeno para fazer nanotubos de carbono 1-D.

Esta estrutura, no caso de um grafeno de camada única ideal, tem um caráter semimetal de zero-gap (Figura 2 b), devido à suas bandas de valência e de condução (VB e CB, respectivamente) que tocam nos pontos K (K') da Zona de Brillouin. Como consequência, o grafeno pode absorver um amplo espectro de luz, indo do ultravioleta a

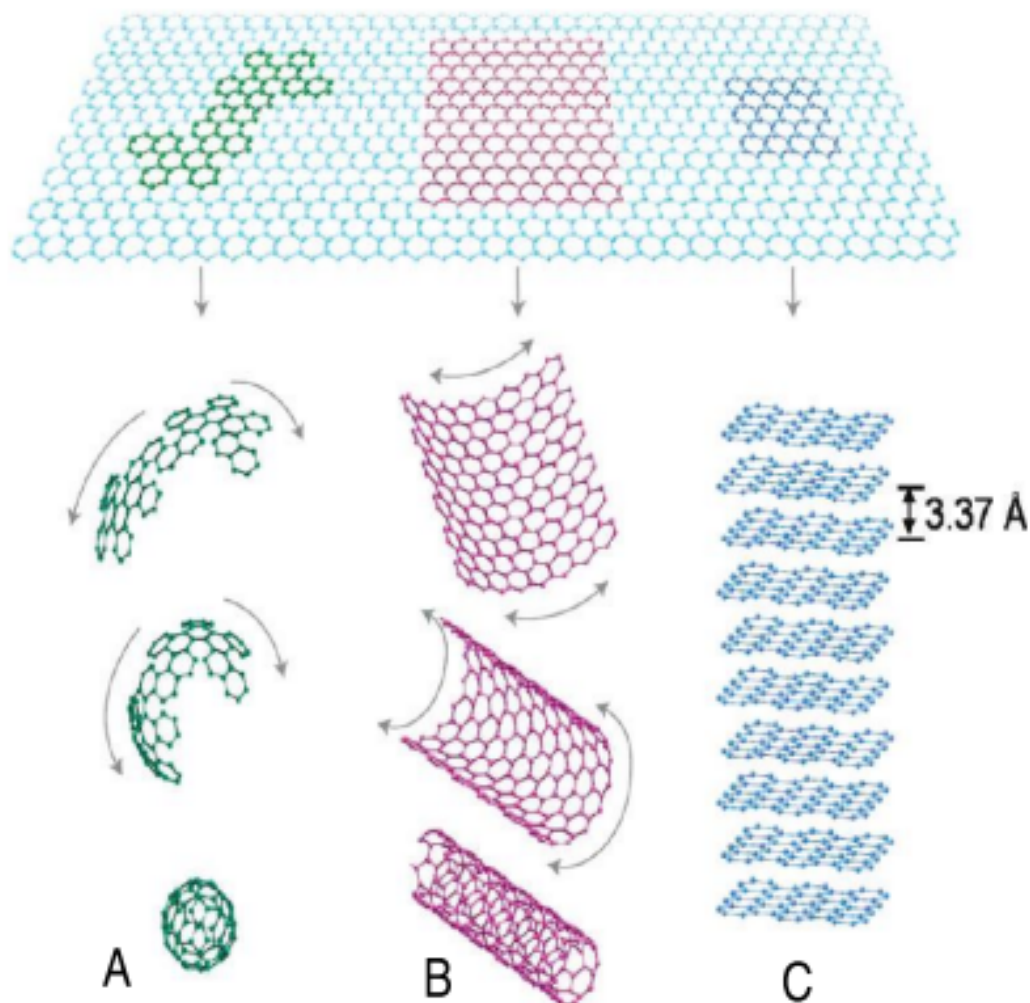


Figura 1 – O grafeno é o bloco de construção de todas as formas gráficas. Pode ser embrulhado para formar (A) o fulereno 0-D, enrolado para formar os nanotubos 1-D (B) e empilhados para formar o grafite 3-D (C). A figura é reproduzida a partir da referência [1]

região do infravermelho. Além disso, o gap do grafeno pode ser aberto no regime de baixa energia, adaptando sua estrutura, o que amplia o campo de aplicação para grafeno. Para isso, existem diversos métodos, como a introdução de defeitos, dopagem química (como por exemplo, com PANI), pós-funcionalização, e confinamento por tamanho. [34]

O gap do grafeno pode ser aberto no regime de baixa energia, adaptando sua estrutura, o que amplia o seu campo de aplicação. Para isso, existem diversos métodos como a introdução de defeitos, dopagem química, pós-funcionalização, e confinamento por tamanho.

Uma única camada de grafeno possui mobilidade intrínseca de portadores de até $20000 \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Além disso, como uma das mais importantes propriedades para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, uma monocamada de grafeno possui uma trans-

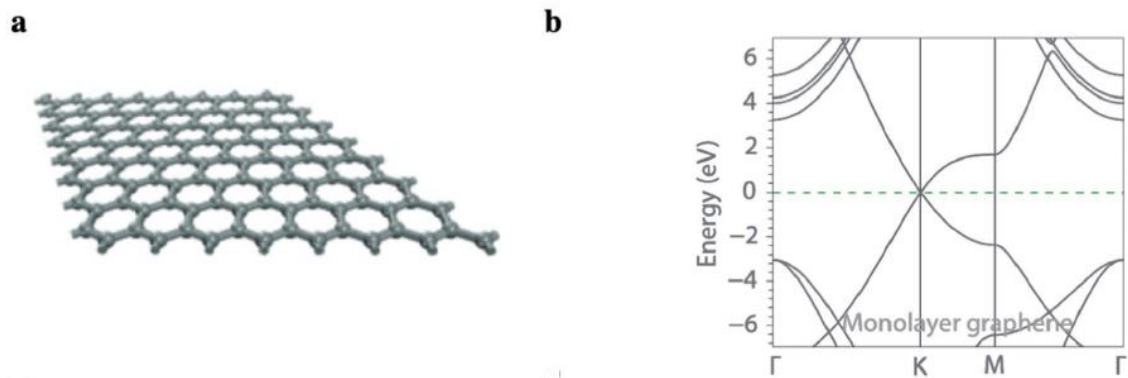


Figura 2 – a) Esquema da estrutura cristalina de uma monocamada de grafeno e b) estrutura de bandas relacionada.

mitância óptica de 97,7%. Contudo, uma única camada deste material é limitado por uma resistência de $\approx 6 \text{ k}\Omega\text{sq}^{-1}$. [34] [35]

Para aumentar a solubilidade e processabilidade, o grafeno é funcionalizado com grupos contendo oxigênio. Óxido de grafeno (OG) e OG reduzido (rOG) têm sido amplamente utilizados em optoeletrônica devido à sua versatilidade. Além das notáveis propriedades ópticas e eletrônicas, grafeno e seus derivados funcionais (como outros materiais 2D), tem a enorme vantagem de serem extremamente finos e flexíveis. Essas características estão se tornando cada vez mais relevantes em optoeletrônica, na qual a tendência atual é a fabricação de dispositivos ultrafinos e flexíveis.

2.1.1 Óxido de Grafeno (OG)

Comparado com o grafeno, OG possui vários grupos contendo oxigênio (principalmente grupos epóxi e hidroxila) na rede à base de grafeno, como demonstrado por técnicas espectroscópicas e microscópicas. A existência de grupos oxigenados traz ao OG propriedades promissoras para várias aplicações em nanodispositivos.

OG pode ser obtido por esfoliação de óxido de grafite em nanofolhas através de métodos térmicos e mecânicos. Atualmente, existem três métodos principais para produzir óxido de grafeno a partir de grafite, ou seja, Métodos de Brodie, Staudenmaier e Hummers [36]. Esses métodos são baseados na oxidação de grafite com ácido forte e oxidantes. O grau de oxidação varia de acordo com o método utilizado, as condições da reação e as propriedades do grafite.[37].

2.1.2 Síntese de Óxido de Grafeno (OG)

O óxido de grafite foi sintetizado pela primeira vez em 1859 pelo químico britânico Brodie por tratamento de grafite com uma mistura composta por clorato de potássio e

nítrico fumegante ácido. Mais tarde, Staudenmaier e Hummers também desenvolveram diferentes variações deste método para fabricar OG [38]. Em todos esses três métodos ácidos fortes como H_2SO_4 , H_3PO_4 ou HNO_3 e oxidantes como $KMnO_4$, $KClO_3$ e $NaNO_2$ são usados para oxidar grafite. O óxido de grafeno resultante (OG) feito por esses métodos mencionados, com exceção do método de Hummers, é composto por folhas de óxido de grafeno empilhadas umas sobre as outras.

No entanto, para possibilitar uma aplicação com maior eficiência em dispositivos e compósitos é necessário obter uma única camada deste material que não se sobreponha as demais e que se mantenha isolada [39].

No método de Hummers o grafite perde suas camadas até que se torne apenas uma, isso ocorre através da exfoliação química que utiliza uma grande quantidade de agente oxidante forte para descompor as paredes do grafite, tornando-os estruturas oxidadas, formando grupamentos acetais, álcoois, epóxi e ácidos carboxílicos. Estes grupamentos causam o desprendimento da folha oxidada das demais camadas de grafite, assim formando uma suspensão do material intermediário (óxido de grafeno). [38]

Amplios estudos foram feitos em para entender a estrutura química do óxido de grafite e vários modelos ainda estão sendo debatidos na literatura. No entanto, acredita-se que o modelo Lerf-Klinowski apresenta a descrição mais precisa da estrutura de OG [40]. Este modelo está representado na Figura 3. Ele descreve OG como costtuido de uma "ilha" aromática separadas umas das outras por regiões alifáticas contendo grupos epóxido e hidroxila e duplas ligações. Como grafite que é composto de pilhas de folhas de grafeno com espaçamento de $3,37 \text{ \AA}$, o OG é composto por folhas de óxido de grafeno empilhadas entre si com espaçamento de aproximadamente 10 \AA [41]. Além disso OG pode ser facilmente disperso em água e em solventes orgânicos.

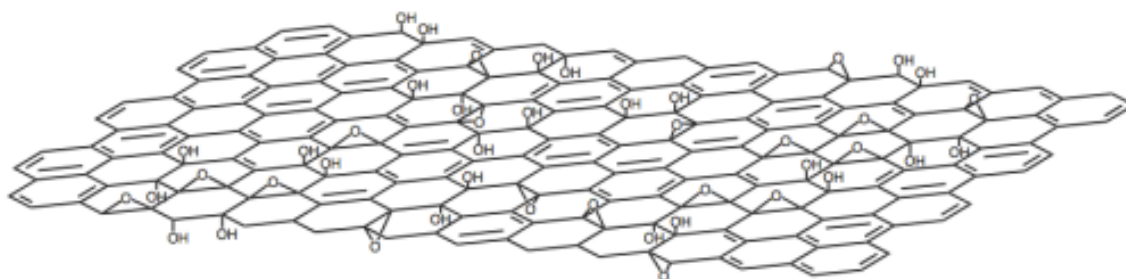


Figura 3 – Estrutura química do óxido de grafeno constituído por ilhas aromáticas separadas por regiões alifáticas contendo carbonos ligados a oxigênio como descrito pelo modelo de Lerf-Kilnowski. Figura reproduzida a partir da referência [1]

Atualmente, o método mais promissor para produção de grandes quantidades de

grafeno são baseados na esfoliação de OG. O grafeno tem potencial aplicação sendo melhor candidato para indústria para produção de condutores transparentes, eletrodos flexíveis para células fotovoltaicas, transistores, sensores, recobrimento de materiais, nanocompósitos, etc A introdução de pequenas quantidades de grafeno (de 0,01% até 5%) em materiais poliméricos pode aumentar sua condutividade, melhora suas propriedades térmicas, resistência mecânica e química. Sendo assim vem também sendo usado em eletrônica purificação e descontaminação de água, biosensores e supercapacitores. [42].

2.2 Polianilina

Com a descoberta em 1960 de polímeros intrinsecamente condutores, este se tornou um tópico atraente de pesquisa por causa das suas propriedades interessantes e inúmeras possibilidades de aplicação. Esses polímeros encontram suas potenciais aplicações em áreas multidisciplinares, como elétrica, eletrônica, termoelétrica, eletroquímica, eletromagnética, eletromecânica, eletro-luminescência, eletro-reológica. Entre os polímeros condutores disponíveis, polianilina (PANI) é considerada a mais promissora por suas propriedades ajustáveis e melhor estabilidade em comparação com outros polímeros da mesma classe.

A anilina, o monômero da polianilina, foi obtido pela primeira vez em 1826 a partir da destilação pirolítica de índigo e foi utilizada para produzir sais cristalinos com ácido sulfúrico e fosfórico. Letheby (1862) relatou a síntese eletroquímica de PANI quando observou o crescimento de uma pigmento em pó em um ânodo de platina durante a eletrólise de uma solução de anilina em ácido sulfúrico [43]. A anilina foi então quimicamente sintetizada para concluir que os estados de oxidação da anilina eram observado em duas bases de conversão: leucoesmeraldina em sal esmeraldina, de sal de esmeraldina em sal de pernigranilina. [44]

A processabilidade e condutividade da PANI também são bastante instigantes. Do ponto de vista econômico, PANI é significativamente superior a outros polímeros condutores porque o monômero anilina é mais acessível do que outros monômeros usados. A síntese de PANI é muito simples, as propriedades podem ser ajustadas facilmente, e tem inúmeras possibilidades de aplicação. [2]

Os diversos estados de oxidação de um polímero linear, obtido a partir da anilina (PANI) tem sua fórmula geral (na forma base), composta por y unidades reduzidas e $1 - y$ unidades oxidadas intercaladas entre si:

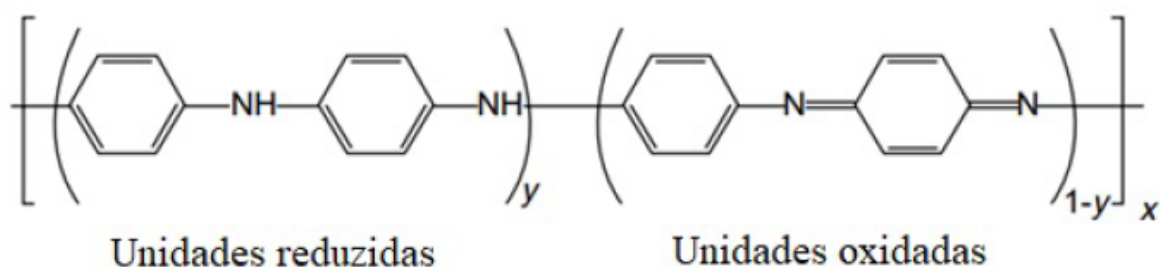


Figura 4 – Formula geral da polianilina [2]

Na formula apresentada na Figura 4 o valor de y pode variar continuamente entre 1, para o polímero completamente reduzido, e zero, para o caso completamente oxidado. A variedade de formas resultantes da polimerização da anilina inclui a leucoesmeraldina (valor de $y = 1$, esmeraldina (valor de $y = 0,5$) e a pernigranilina (valor de $y=0$). Além disso a condutividade deste material pode variar com a adição de agente forçador de H^+ , um exemplo é a formação de sal esmeraldina (condutor) que ocorre quando a polianilina reage com um ácido como HCL. Os níveis de oxidação da polianilina e suas respectivas características estão apresentadas na Figura 5.

A PANI pode ser sintetizada na forma de pó (síntese química), na forma de filmes de baixa espessura (síntese eletroquímica) e, em menores quantidades, na forma de reticulados poliméricos interpenetrantes. No entanto a síntese eletroquímica se destaca pela facilidade de realizar caracterização in situ do polímero por técnicas espectroscópicas e sem a necessidade de catalisadores ou agentes oxidantes para a obtenção da PANI.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

Figura 5 – Estados de oxidação da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) , pernigranilina e suas respectivas características. [3]

Os métodos eletroquímicos geralmente empregados para a polimerização da anilina são: (i) uma corrente constante (galvanostático); (ii) um potencial constante (potenciostá-

tico); e (iii) um de potencial varredura cíclica. O primeiro método consiste essencialmente em um conjunto de dois eletrodos mergulhado em uma solução de eletrólito contendo o monômero, e uma determinada corrente é aplicada para formar PANI na forma de filme na superfície de um eletrodo de platina.

A polimerização da anilina em um potencial constante produz o polímero em forma de pó que adere fracamente no eletrodo. Por outro lado, a eletro-oxidação da anilina por voltametria cíclica entre os potenciais predeterminados produz uma película polimérica uniforme que adere firmemente a superfície do eletrodo. Este filme fino de PANI pode em seguida, ser reduzido ou oxidado para controlar a condutividade. Mesmo um filme mais espesso pode ser produzido e removido da superfície do eletrodo para produzir um filme autônomo e eletricamente condutor.

A oxidação anódica da anilina é geralmente realizado em um eletrodo inerte. Embora o ânodo mais utilizado seja platina, ou vidro condutor, outros metais também podem ser empregados como ferro, cobre, grafite, carbono vítreo e aço inoxidável.

Sendo assim, a polianilina é ambientalmente estável, fácil de sintetizar e pode ser reversivelmente transformado de condutor em isolante. Tem vantagens sobre outros polímeros condutores, pois podem ser transformados de um estado de oxidação para outro simplesmente a partir de reações químicas de oxidação/redução. Portanto, a polianilina tem encontrado aplicações crescentes na área de sensores, transistores de efeito de campo, baterias recarregáveis, capacitores, dispositivos eletrônicos, etc.

2.3 Nanocompósitos de Grafeno/PANI

O grafeno abriu novos caminhos para o desenvolvimento de uma ampla gama de novos materiais funcionais. Para tirar o máximo proveito de suas propriedades, é realizada a integração de folhas de grafeno em matrizes poliméricas para formar compósitos multifuncionais avançados. Os compósitos poliméricos podem ser facilmente processados e utilizados para fabricar componentes que preservam a estrutura e propriedades do grafeno.

Embora avanços significativos tenham sido feitos no uso de nanotubos de carbono como reforços em matrizes poliméricas, ainda existem problemas como a tendência dos nanotubos de se aglomerarem durante o processamento, bem como a disponibilidade limitada de nanotubos de alta qualidade em grandes quantidades e o alto custo de sua produção [45]. Assim, as folhas de grafeno fornecem uma opção alternativa para produzir esses nanocompósitos.

Diversas vantagens do grafeno sobre o nanotubos de carbono (NTCs) quando combinadas com matrizes poliméricas foram relatadas. O grafeno tem uma relação superfície-volume mais alta do que os NTCs por causa da inacessibilidade das moléculas de polímero

na superfície interna do nanotubo [45] o que torna o grafeno potencialmente mais favorável para alterar as propriedades da matriz. A natureza enrugada, juntamente com a alta área de superfície do grafeno, leva a interações interfaciais com matrizes poliméricas e, portanto, tem uma influência substancialmente maior nas propriedades dos polímeros [46]. Ademais, o baixo custo do OG e óxido de grafeno quimicamente reduzido que pode ser fabricado a partir de um material precursor barato, o grafite. [47].

Isso torna o grafeno potencialmente mais favorável para melhorar a propriedades de matrizes poliméricas e, portanto, nanocompósitos poliméricos à base de grafeno (GNPC) atraíram o interesse acadêmico e da indústria.

O óxido de grafeno é o mais usado para a fabricação de nanocompósitos poliméricos à base de grafeno devido ao seu baixo custo e alto rendimento de produção.

Óxido de grafeno pode ser disperso no matriz polimérica usando técnicas como mistura de solução, mistura de fusão ou polimerização in situ. Com base no material a ser utilizado, existem três formas principais para a fabricação de nanocompósitos poliméricos à base de grafeno. (i) à partir de OG, pode ser difundido por fusão na matriz polimérica e após a cura e/ou polimerização os nanocompósitos poliméricos à base de grafeno são obtidos ou (ii) redução química ou térmica in situ pode ser realizada durante a mistura de fusão para fabricar Compósitos de óxido de grafeno(reduzidos quimicamente ou termicamente) /polímero. (iii) Outra maneira é à partir de óxido de grafeno reduzido quimicamente (CRGO) ou termicamente (TRGO) e em seguida, fundir misturando-o com a matriz polimérica para fabricar compósitos CRGO ou TRGO/polímero. Esses métodos dependem da polaridade, peso molecular, hidrofobicidade, grupos reativos, etc. presentes nos polímeros, grafeno e solventes.

A polimerização in situ é método mais comum usado para preparar compósitos de polímeros preenchidos com grafeno. Neste método, o grafeno é imerso em um monômero líquido que causa a grafeno se expanda [48]. Depois disso, um iniciador será adicionado à mistura e então um estímulo como calor ou radiação será usado para iniciar a polimerização.

Usando este método nanocompósitos poliméricos como poli(estireno)/grafeno [49], poli(metil metacrilato)/grafite esfoliada [50], polianilina (PANi)/grafeno [51] foram fabricados. As vantagens deste método é, em primeiro lugar, proporcionar uma forte interação entre as partículas incorporadas e a matriz polimérica, facilitando a transferência de tensões. Em segundo lugar, permite dispersão homogênea.

Embora o grafeno seja um candidato promissor para melhoria das propriedades dos polímeros e tenha potencial de aplicação em muitos campos, existem alguns desafios que devem ser superados antes de sua universalização na aplicação para compósitos avançados poder ser realizada. Um desses desafios é da barreira técnica envolvendo o controle de

estrutura, dispersão de grafeno na matriz, interação interfacial entre grafeno e matriz, e contato entre as camadas individuais de grafeno. O outro desafio é a consistência na fabricação em massa de grafeno já que grandes quantidades de grafeno são preparadas pela esfoliação de grafite, mas os CRGO ou TRGO sintetizados não são consistentes em sua estrutura, morfologia, proporção, número de camada, características da superfície, condutividade elétrica e propriedades mecânicas, pois dependem de como o OG é esfoliado e reduzido.

2.4 Dispositivos de Armazenamento de Energia

Os capacitores eletroquímicos (muitas vezes chamados de supercapacitores) são novos sistemas de armazenamento de energia que têm sido utilizados em muitos campos devido ao seu longo ciclo de vida, excelente reversibilidade e alta densidade de potência [52].

Os supercapacitores ganharam maior interesse nos últimos anos, como uma nova forma de dispositivos de armazenamento por causa de sua alta densidade de potência, taxa de carga/descarga rápida e ciclo de vida muito longo. Dispositivos eletrônicos portáteis, automóveis híbridos e sistemas de energia renovável têm muito potencial para supercapacitores.

Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia que ficam entre baterias e capacitores. Eles poderiam reter mais energia e entregá-la em unidades de potência maiores do que os capacitores. Os supercapacitores são dispositivos atraentes para armazenamento de energia devido a essas características, bem como sua excelente ciclabilidade e estabilidade a longo prazo. Eles possuem várias aplicações. Desde dispositivos de armazenamento de energia (principalmente baterias) ou como fontes de energia autônomas.

Capacitores elétricos de dupla camada (EDLCs) [53, 54, 55] e pseudocapacitores [56] são dois tipos de supercapacitores. A carga acumulada na interface entre o eletrólito e o eletrodo armazena energia em EDLCs, enquanto a energia é armazenada nos pseudocapacitores por meio de um processo redox faradaico rápido e reversível. A baixa densidade de energia dos supercapacitores ainda é o obstáculo [57].

A densidade de energia depende das tensões capacitivas e operativas, e pode ser melhorada aumentando a janela de potencial e escolhendo um material como eletrodo de alta capacitância. O desempenho em atividade eletroquímica de supercapacitores é dependente de métodos de síntese e design de materiais [58]. Além da distribuição do tamanho dos poros, alta área de superfície específica que pode ser ajustada e grande condutividade elétrica. Os compostos de carbono podem fornecer alta densidade de energia, mas baixa densidade de energia devido ao método de armazenamento em EDLCs, o que restringe os

resultados gerais. Nanotubos de carbono, grafeno e nanofibras de carbono foram explorados extensivamente como materiais de eletrodos. Além disso, os materiais de carbono afetaram a capacidade dos EDLCs, e o uso desses tipos de materiais de carbono é limitado devido ao seu alto custo [20].

As propriedades pseudocapacitivas e condutivas do polímero são boas, mas, novamente, ele ganhou muito pouca estabilidade. Com isso, apresentamos nesta pesquisa uma alternativa de baixo custo para obtenção um nanocompósito de OG/PANI através da polimerização in situ de polianilina.

3 metodologia

Nesse capítulo são apresentados os materiais, métodos e equipamentos utilizados nesse trabalho para a obtenção do óxido de grafeno e do óxido de grafeno com polianilina. São apresentados também as caracterizações realizadas.

3.1 Preparação de nanocompósitos OG e OG/PANI

A esfoliação eletroquímica “in situ” para obtenção de óxido de grafeno [59] e polianilina (OG/PANI) foi realizada em uma célula eletrolítica como mostrada na Figura 6. Essa célula possui eletrodos de grafite 8B de procedência comercial, como ânodo e cátodo. Esses eletrodos foram imersos em solução de ácido sulfúrico 0,1M e 1 ml de anilina, previamente misturados sob agitação constante.

A esfoliação eletroquímica foi realizada aplicando primeiro uma tensão CC de +5 V por 5 min, logo após foi aumentada +2 V por 5 min até atingir + 13 V, utilizando uma fonte de alimentação Instrutherm Modelo FA-3005 Digital. Foi observado o surgimento de bolhas e com o aumento da tensão aplicada a formação de espuma na superfície da solução. Em seguida, a espuma (OG/PANI) (Figura 7) foi extraída da célula de eletrólise e o restante foi filtrado.

A esfoliação eletroquímica do grafite para obtenção de óxido de grafeno foi realizada nas mesmas condições sem adição de anilina na solução. Também notou-se o surgimento de bolhas e com o aumento da tensão aplicada a formação de espuma na superfície da solução (OG).

A solução filtrada contendo dispersões de OG e OG/PANI em ácido sulfúrico 0,1M foram utilizadas para realização das medidas de absorvância. Os materiais coletados (espuma) foram lavados com água destilada em abundância e secos em estufa a 100 ° C por vinte e quatro horas. O pó obtido foi utilizado para caracterizações (TGA, FTIR, MEV e DRX). O mesmo pó resultante foi dissolvido em dimetilsulfóxido, a solução foi vazada sobre vidro ITO para formar os filmes caracterizados por voltametria cíclica.

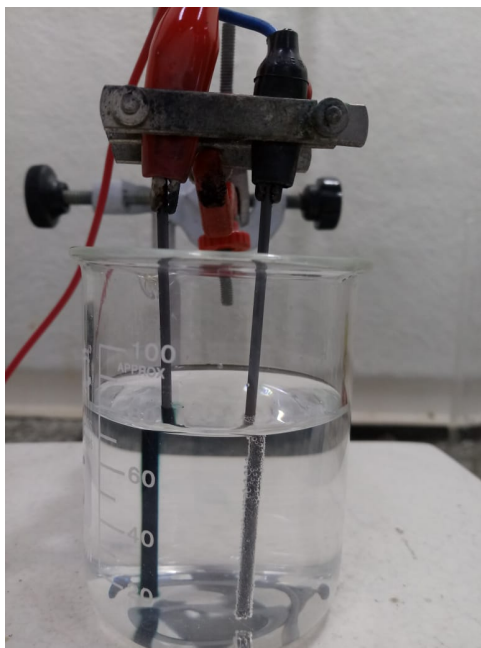


Figura 6 – Célula com eletrodos de grafite 8B de procedência comercial imersos em solução de ácido sulfúrico 0,1 M e Anilina



Figura 7 – Célula com eletrodos de grafite imersos em solução de ácido sulfúrico 0,1 M e Anilina. Com aumento da tensão e expansão do grafite, observa-se a formação da espuma (OG/PANI) na superfície da solução eletrolítica.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As medidas de absorvância para as soluções contendo dispersões de OG/PAni em ácido sulfúrico foram realizadas entre 200 nm e 800 nm. O equipamento utilizado foi espectrômetro da marca Varin, modelo: Cary 50 Bio (Laboratório de Alta Tensão/LAT-UNIFEI), apresentado na Figura 8, utilizando uma cubeta de quartzo com 10 mm de largura e uma capacidade de 3,5 ml.

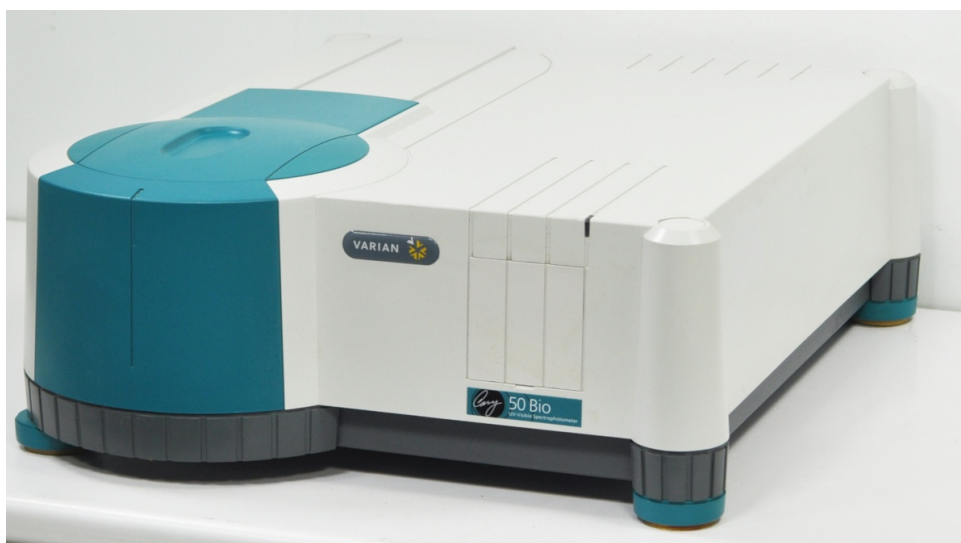


Figura 8 – Espectrômetro da marca Varin, modelo: Cary 50 Bio (Laboratório de Alta Tensão/LAT-UNIFEI)

3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada com objetivo de verificar o comportamento térmico do OGPAni com relação a temperaturas de degradação térmica e perdas de massa. Para isso foi utilizado o equipamento TGA-50 Shimadzu (Laboratório de Alta Tensão - UNIFEI), apresentado na Figura 9, com amostras de massa 0,2g, na faixa de temperatura de 25-800° C com taxa de aquecimento de 20° C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

3.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de GOPAni foram pastilhas com KBr e em seguida foram caracterizadas em temperatura ambiente por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando o espectrômetro Shimadzu, modelo IR Tracer 100 (Laboratório de Alta Tensão), na região de 600-4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} (Figura 10).



Figura 9 – TGA-50 Shimadzu (Laboratório de Alta Tensão - UNIFEI)



Figura 10 – Espectrômetro Shimadzu, modelo IR Tracer 100 (Laboratório de Alta Tensão)

3.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de Varredura foi realizado com o equipamento Superscan SSX-550 SEM-EDX (Shimadzu Corporation) (Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/IEM-UNIFEI), com um feixe de elétrons de 15 kV e acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 11).



Figura 11 – Microscopia eletrônica de Varredura Superscan SSX-550 SEM-EDX (Shimadzu Corporation). Fonte: [4]

No equipamento as amostras (forma de pó), foram fixadas a suporte por fita dupla face de carbono e previamente metalizadas com ouro em equipamento IC-50 íon coater (Shimadzu).

3.2.5 Difração de Raios X

Para a caracterização de DRX foi feita na pelo equipamento Panalytical X'Pert Pro, Figura 12, que utiliza um feixe de comprimento de onda igual a 0,154 nm, fornecido por um *Analytical Expert Diffractometer*, a análise foi feita por DRX - X'Expert PRO, usando radiação Cu K α com $\lambda = 1,505 \text{ \AA}$, a 40 kV e com corrente de 40 mA. O intervalo 2θ usado foi entre 10-65°, com um tamanho de passo de 2°/min.

3.2.6 Análise de voltametria cíclica

Para a análise de voltametria cíclica foi utilizado o potenciômetro (Metrohm Autolab), Figura 13, para comandar tal equipamento fez-se uso do Software NOVA 2.0. As



Figura 12 – Panalytical X'Pert Pro. Fonte: [4]

curvas de voltametria cíclica foram realizadas em diferentes taxas de varredura, no intervalo entre 1 e 5 mV/s, com a faixa de potencial de -0,2 V a 1,0 V, com o objetivo de verificar o desempenho dos filme de GO/PANI e OG com relação a sua capacitância [60].



Figura 13 – Potenciostato (Metrohm Autolab) da Universidade Federal de Itajubá

4 Resultados e Discussão

4.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi usada para caracterizar estruturalmente o produto da exfoliação eletroquímica do grafite e da eletropolimerização in situ da anilina nas folhas de OG.

A Figura 14 exibe os espectros obtidos de OG e OG-PANI. A Figura 14, exibe comparativamente os espectros obtidos de OG e OG-PANI. No espectro FTIR das folhas de OG se observa a presença do oxigênio, contendo os grupos funcionais em OG. A banda de alta intensidade em 1076 cm^{-1} corresponde a vibração de estiramento C-O-C. A Banda em 1381 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-OH. O pico em 1458 cm^{-1} corresponde à vibração de desdobramento da ligação O-H do grupo C-OH. A vibração de estiramento dos anéis aromáticos (C=C) corresponde a banda de absorção em 1573 cm^{-1} . A banda de baixa intensidade em 1720 cm^{-1} corresponde a vibração de estiramento da ligação C=O, no grupo -COOH. Nota-se duas bandas 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} correspondentes à vibração de alongamento de ligações C-H. A banda mais ampla em 3350 cm^{-1} , correspondente às vibrações de alongamento de O-H, sugere que a amostra de OG contém grande quantidade de moléculas de água adsorvida. O espectro FTIR do óxido de grafeno mostra que o produto, obtido pela exfoliação eletroquímica do grafite, é fortemente oxidado e consiste principalmente de -OH e outros grupos funcionais que contém oxigênio. [61]

O espectro FTIR de produto OG-PANI mostra as bandas de vibração características da estrutura química da PANI [62]. A banda larga em 3444 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento da ligação N-H. O espectro mostra o estiramento característico das bandas de vibração em 1568 cm^{-1} (C = C, anéis quinóide), 1481 cm^{-1} (C = C, anéis benzenoides), 1296 cm^{-1} (C-N-C) e 1122 cm^{-1} (C-NH-C). Todas estas bandas indicam a presença de PANI no composto OG-PANI.

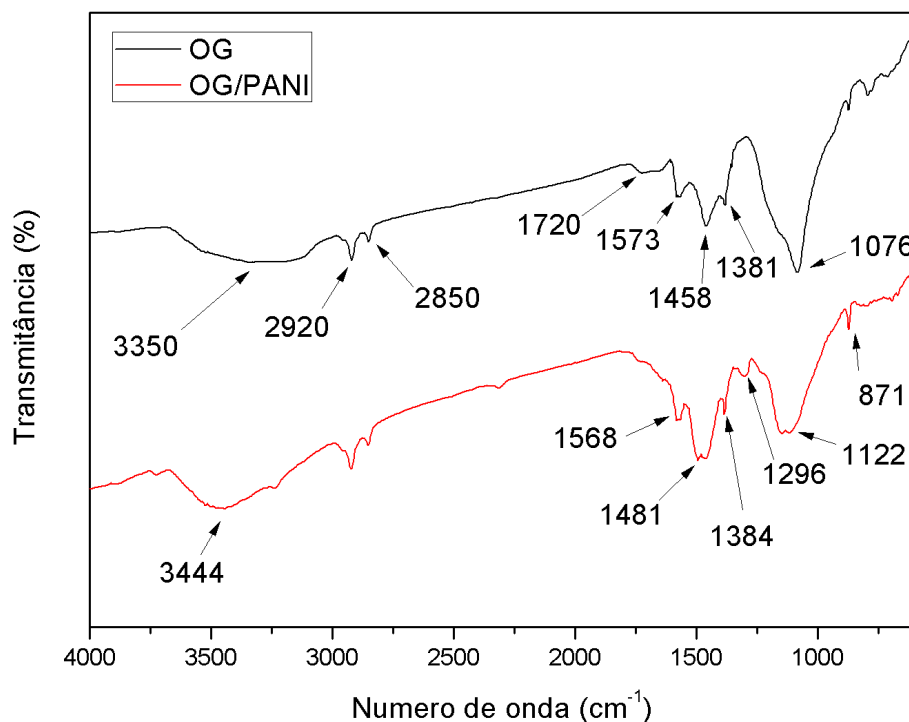


Figura 14 – Espectro de transmitância FTIR de OG e OG/PANI. O espectro mostra o estiramento característico das bandas de vibração em 1568 cm^{-1} (C = C, anéis quinóide), 1481 cm^{-1} (C = C, anéis benzenoides), 1296 cm^{-1} (C-N) e 1122 cm^{-1} (C-H).

4.2 Caracterização Térmica por Termogravimetria (TGA)

As Figuras 15(a) e (b) mostram os resultados de TGA e DTGA das amostras de OG e OG/PANI degradadas entre 25 a 800°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob uma atmosfera de nitrogênio. As curvas de TGA mostram um perfil de decomposição semelhante em ambas as amostras, em três etapas de degradação.

A curva TGA e DTGA do OG é mostrada na Figura 15(a). Se observa que sob atmosfera de nitrogênio o OG degrada em três etapas bem definidas na curva TGA:

- etapa A, temperaturas $\leq 100^{\circ}\text{C}$ se refere à perda de água (1,8%);
- etapa B, entre 100°C e 414°C se refere à perda dos grupos funcionais que contêm oxigênio (10,2%);
- etapa C, entre 414°C e 800°C (perda lenta e suave) atribuída à perda de grupos funcionais de oxigênio de maior estabilidade térmica (5,5%).

Segundo a literatura em atmosfera de nitrogênio não acontece quebra de ligação

C-C, relativa a pirolises do grafeno [63]. Finalmente, até 800°C, a curva TGA mostra um resíduo de 82,5%.

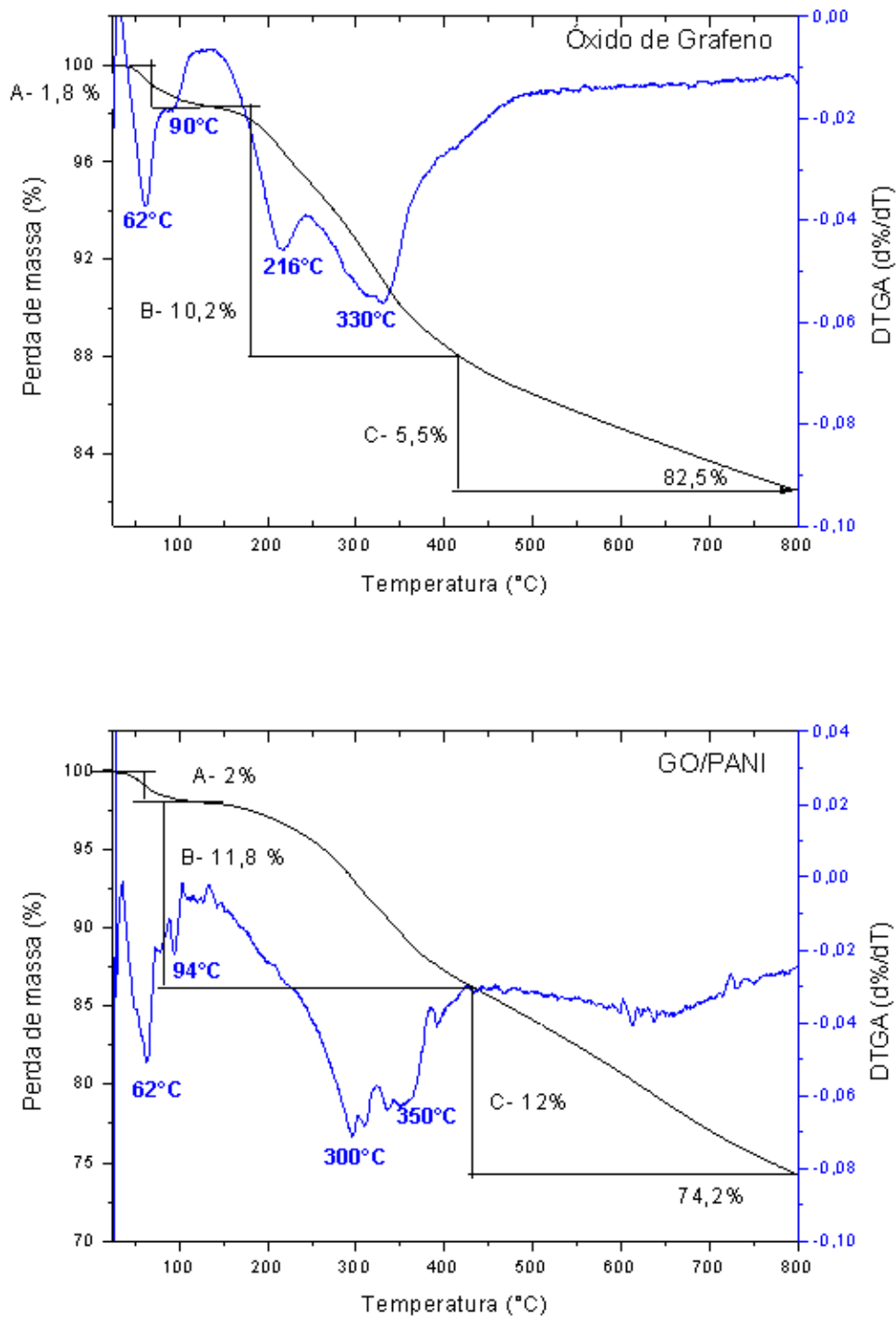


Figura 15 – Resultados de TGA e DTGA das amostras de (a) OG e (b) OG/PANI degradadas entre 25 a 800°C a 20°C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio.

Observa-se na Figura 15(a) (curva DTGA) a etapa A e B, descrita anteriormente

apresenta as seguintes singularidades:

- Etapa A: dois picos de velocidade máxima de degradação a temperatura de 62°C e 90°C, podemos distinguir então dois tipos de água, uma adsorvida superficialmente e outra localizada entre as folhas de grafeno;
- Etapa B: dois picos de velocidade máxima de degradação a temperatura de 216°C e 33°C, que deve estar relacionada à perda de grupos funcionais de oxigênio diferentes na superfície de grafeno.

Portanto, a etapa B que corresponde a perda de maior massa 10,2% é devido à decomposição de oxigênio contendo grupos funcionais (como C-OH, C-O-C, -COOH) produzindo CO₂, CO e H₂O que são removidos das nanofolhas de OG. Esses grupos funcionais, como -COOH e -OH, na superfície do OG não só aumenta a dispersibilidade, mas também pode ancorar PANI à superfície[64].

Na Figura 15(b) observa-se as curvas TGA e DTGA de OG/PANI. Esta amostra apresenta um teor de umidade ligeiramente maior (2%), e se apresenta semelhante à etapa A do OG. A etapa B de degradação, entre 150°C e 430°C, também apresenta uma maior perda de massa (11,8%). Nesta segunda etapa além da perda dos grupos funcionais de oxigênio ligados à superfície do OG, temos a perda de massa do dopante da PANI (SO₄²⁻). Na etapa C, ≤ 430°C, grande perda de massa ocorre (12%) devido à decomposição da PANI no nanocompósito de OG/PANI. Nesta última etapa também acontece a perda de grupos funcionais de oxigênio estáveis, ligados ao OG. Finalmente, em 800°C temos um resíduo de 74,2%, que atribuímos ao OG e estruturas estáveis da PANI, formadas durante a degradação.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de observar a superfície do nanocompósito OG/PANI de forma mais distinta, foram obtidas imagens de MEV para comparação. Os resultados são mostrados na Figura 16.

Conforme mostrado na Figura 16 a), folhas de OG foram claramente observadas. Figura 16 b) mostra que a PANI foi bem distribuída na superfície das folhas de OG com alta porosidade. Também é possível identificar a PANI em estrutura de nanofio em algumas regiões da superfície de OG, com comprimento médio de aproximadamente $0,032 \pm 0,004 \mu\text{m}$. Em concordância com algumas referências relatadas [5].

Ao analisar a morfologia do nanocompósito OG/PANI (Figura 16 b)), é importante levar em consideração as propriedades de transporte elétrico de ambos OG e o monômero de anilina para determinar o seu mecanismo de ligação. A forte afinidade entre os grupo

carboxila carregado negativamente e os grupos de nitrogênio de amina carregado positivamente fazem com que as fibras PANI se fixem firmemente com as nanofolhas de OG. O monômero de anilina é o primeiro adsorvido na superfície das nanofolhas de OG, durante a formação de nanofibra PANI sob as nanofolhas de OG devido a atração eletrostática.

A oxidação da anilina via eletroquímica resulta no produto nanoestruturado mostrado na Figura 16 b). Portanto, as nanofolhas de OG podem ser consideradas como um material de suporte, fornecendo um grande número de sítios ativos para o crescimento da PANI.

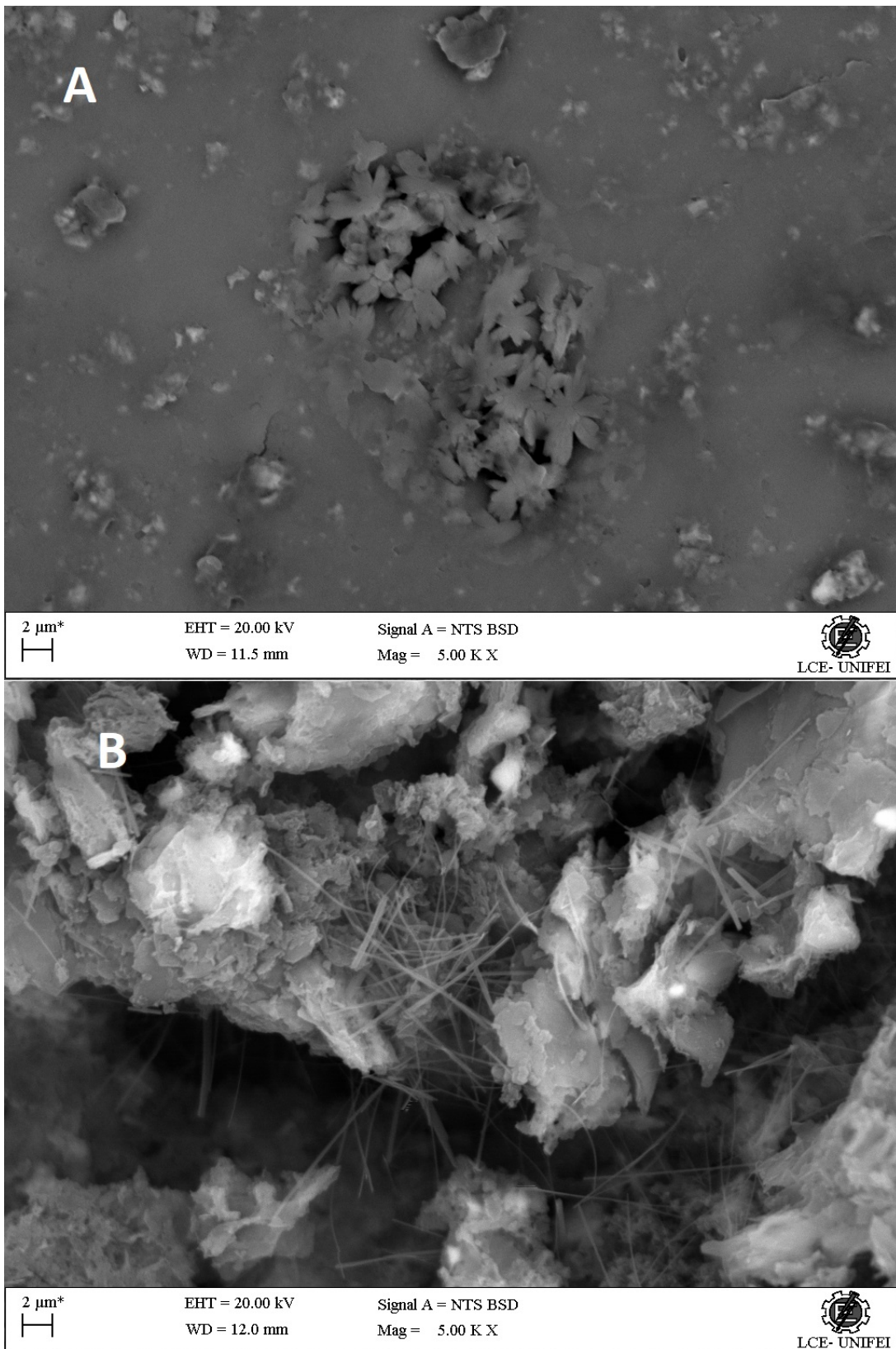


Figura 16 – Imagens comparativas de MEV de (a) OG e (b) nanocompósito OG/PANI. (a) folhas de OG podem ser observadas. (b) mostra que a PANI foi bem distribuída na superfície das folhas de OG com alta porosidade. Também é possível identificar a PANI em estrutura de nanofio em algumas regiões da superfície de OG, com comprimento médio de aproximadamente $0,032 \pm 0,004 \mu\text{m}$.

4.4 Difração de Raios X (DRX)

O espectro da Difração de Raios X para nanocompósito de OG/PANI é mostrado na Figura 12. O primeiro pico em $2\theta = 6,46^\circ$ é característico do Óxido de Grafeno, e se refere ao plano (001). Comparado com a literatura ($2\theta = 10,2^\circ$ e espaçamento entre as folhas de OG, $d = 8,65 \text{ \AA}$.) esse descolamento é de aproximadamente $5,39^\circ$ [65].

A redução no valor de 2θ , de acordo com a lei de Bragg 4.1, implica no aumento do espaço entre as camadas de OG:

$$\lambda = 2d.\text{sen}\theta \Rightarrow d = \frac{\lambda}{2.\text{sen}\theta} \therefore d \propto \frac{1}{\text{sen}\theta} \quad (4.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X (0,154nm), d é a distância entre as folhas ou camadas de OG e θ é o ângulo de difração.

Dessa forma para a amostra de OG/PANI analisada:

$$d = \frac{\lambda}{2.\text{sen}\theta} = \frac{0,154\text{nm}}{2.\text{sen}(3,23^\circ)} = 13,66\text{\AA} \quad (4.2)$$

Esse resultado mostra que a adição do polímero expandiu a distância entre as camadas de Óxido de Grafeno.

Nos difratograma da figura 12 também é possível notar dois picos em $2\theta = 20,85^\circ$ e $26,515^\circ$. Esses picos se referem respectivamente aos planos (021) e (200), que são característicos da PANI [65] e comprovam a polimerização da polianilina no material.

Isso sugere também que o polímero na superfície do OG apresenta a mesma estrutura cristalina da PANI quando pura.

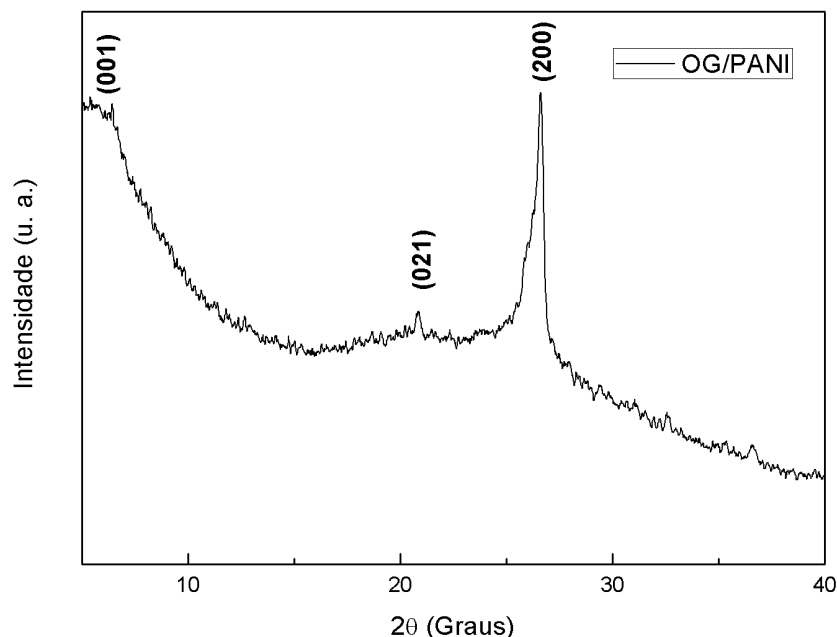


Figura 17 – Espectro de XRD de OG/PANI. O primeiro pico em $2\theta = 6,46^\circ$ é característico do Óxido de Grafeno e se refere ao plano (001). Nota-se também dois picos em $2\theta = 20,85^\circ$ e $26,515^\circ$ que são característicos da PANI e se referem aos planos (021) e (200), respectivamente. Esses picos confirmam a polimerização da polianilina no material.

4.5 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

A Figura 18 mostra o espectro de UV-Vis medido em ácido sulfúrico 0,1 Molar de OG/PANI e OG. Observa-se no espectro de OG um pico de absorção em 314 nm que está relacionada a excitação da transição $\pi - \pi^*$ do grupo C=C aromático. Outro pico de menor intensidade em 413 nm é característico da transição $n - \pi^*$ do grupo carbonila (C=O) [62].

No espectro de OG/PANI, nota-se a presença de três picos. Os picos em 300 nm e 340 nm são devido a uma interação $\pi - \pi^*$ entre as cadeias de PANI e as folhas de OG no composto [64]. O terceiro pico mais largo em 540 nm, devido a PANI originada das espécies catiônicas carregadas, que são conhecidos como polarons. Além disso, o surgimento desse pico aponta que o produto resultante contém polianilina.

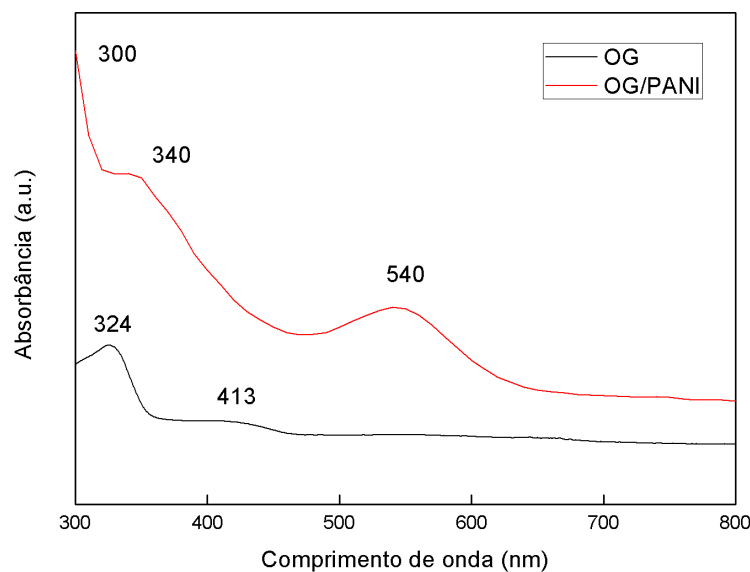


Figura 18 – UV-Vis de OG/PANI e OG dispersão em ácido sulfúrico 0,1 Molar. No espectro de OG/PANI, nota-se a presença de três picos. Os picos em 300 nm e 340 nm são devido a uma interação $\pi - \pi^*$ entre as cadeias de PANI e as folhas de OG no composto.

4.5.1 Determinação do Band Gap óptico

Através da técnica de espectrofotometria em UV-VIS, também foi possível calcular o valor da E_g . A estimativa do band gap óptico E_g foi determinada a partir do coeficiente de absorção utilizando equação de Wood-Tauc. [66]. A Figura 19 mostra a estimativa do “band gap” indireto ($n = 1/2$) para o composto OG/PANI. Observa-se que OG/PANI apresenta um “band gap” indireto E_g de 2,06 eV. A Figura 19 mostra a estimativa do “band gap” direto ($n = 2$) para OG/PANI. Nota-se para OG/PANI um gap E_g direto de 3,01 eV. O gap direto para OG é apresentado na Figura 21. É possível observar que OG possui um gap direto E_g de 3,53 eV. O gap indireto para OG é exibido na Figura 22, onde foi verificado gap indireto E_g de 3,29 eV.

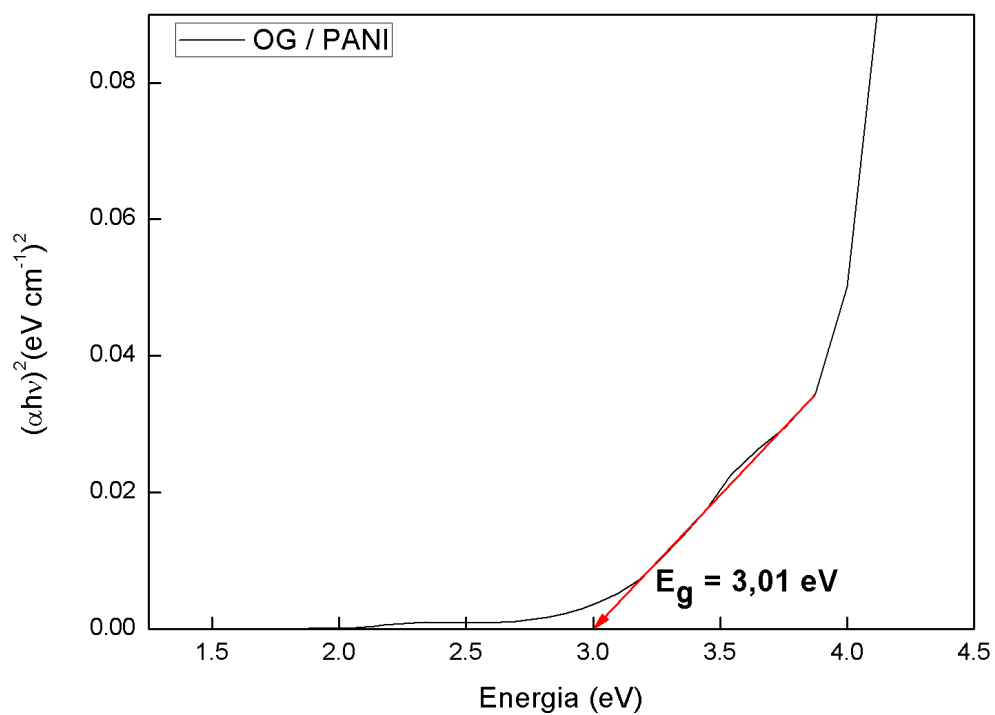


Figura 19 – Diagrama de Tauc, e a respectiva extrapolação linear para obtenção da largura da banda proibida para transição eletrônica indireta de OG/PANI.

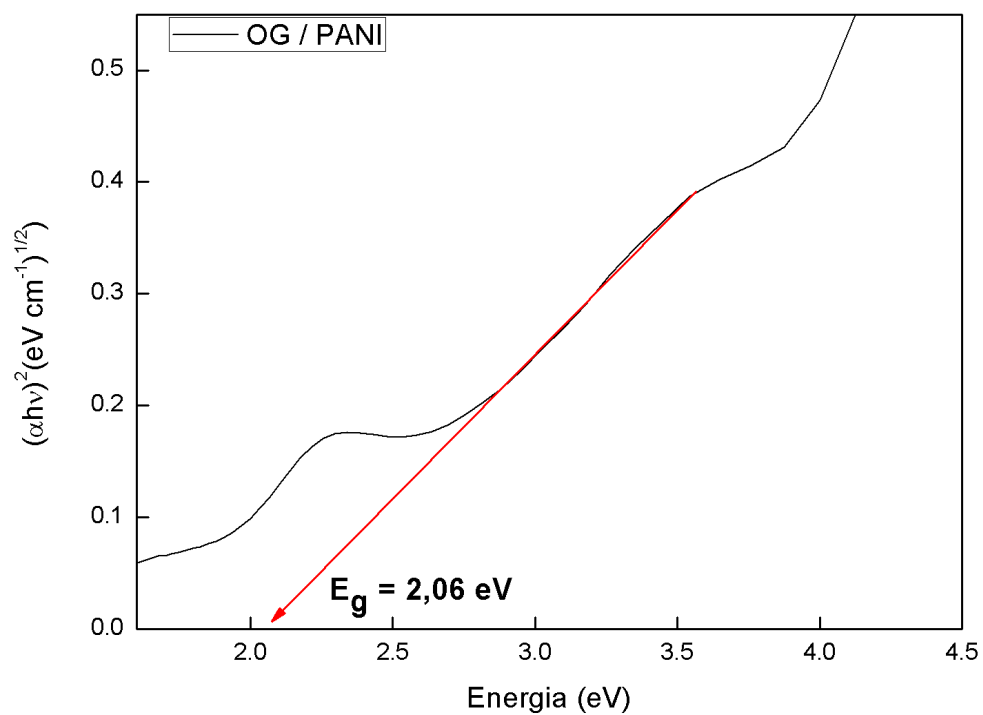


Figura 20 – Diagrama de Tauc, e a respectiva extrapolação linear para obtenção da largura da banda proibida para transição eletrônica direta de OG/PANI..

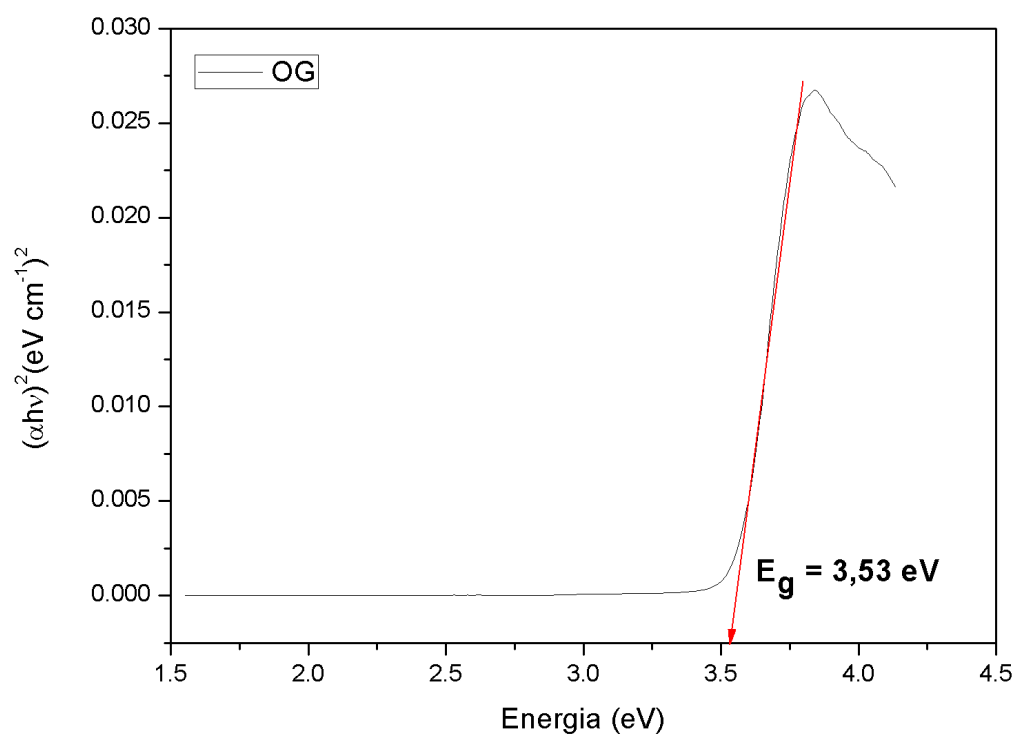


Figura 21 – Diagrama de Tauc, e a respectiva extrapolação linear para obtenção da largura da banda proibida para transição eletrônica direta de OG

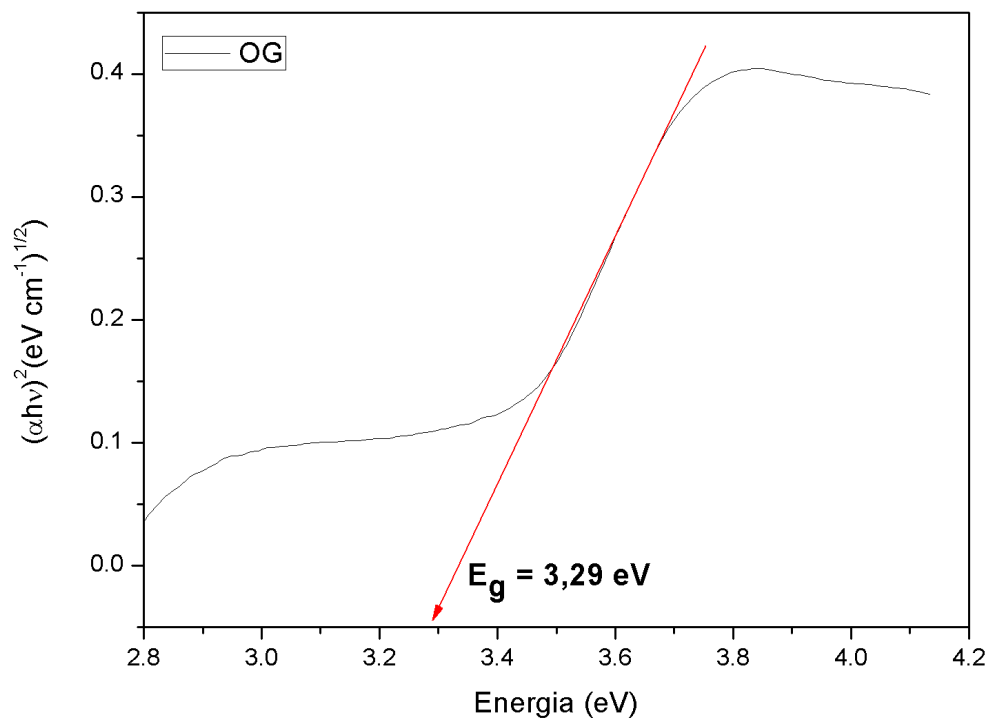


Figura 22 – Diagrama de Tauc, e a respectiva extrapolação linear para obtenção da largura da banda proibida para transição eletrônica indireta de OG.

4.6 Análise de voltametria cíclica

O desempenho dos Filmes GO/PANI e OG depositados em ITO foram analisados por meio da técnica de voltametria cíclica. Esses filmes foram usados como eletrodos e a capacitância específica C_e em (F/g) foi calculada a partir dos resultados obtidos utilizando a Equação 4.3.

$$C_e = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE}{2(E_2 - E_1)m\nu'} \quad (4.3)$$

em que $i(E)$ é a corrente (A), $\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE$ é a carga voltamétrica total obtida pela integração de varreduras positivas e negativas durante a voltametria cíclica, $(E_2 - E_1)$ é a janela de potencial (V), m é a massa média do material em gramas (g) e ν' é a taxa de varredura (V/s). Os valores de C_e calculados a partir das curvas de voltametria cíclica para os eletrodos de OG e OG/PANI a diferente taxas de varredura estão apresentados na Tabela 1.

As curvas CV dos filmes OG/PANI e OG sobre ITO foram plotadas com diferentes taxas de varredura de 1, 2, 3, 4 e 5 mV/s com a faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V

e são apresentadas na Figura 23. Todas as curvas mostram a tendência de aparecimento de pico redox e reflete a mistura de camada dupla e pseudocapacitância. Os picos redox são originados das reações faradaicas que ocorrem entre a superfície dos eletrodos e íons eletrolíticos. Devido à transição redox do PANI entre os estados de base da leucoemeraldina ao sal esmeraldina, esse pico pode ainda sugerir uma transformação adicional de sal esmeraldina em pernigranilina [67].

A capacitância específica mais alta do OG/PANI é de 117,440215 F/g a 1 mV/s. Este é o C_e mais alto registrado entre as amostras. A diferença na capacitância específica é devido à natureza altamente porosa da PANI, que fornece mais área de superfície disponível para reação redox. As imagens de MEV (Figura 16) mostram claramente que o filme do nanocompósito OG/PANI fornece vários microcanais para a difusão de contra-íons durante a reação redox, o que aumenta a acessibilidade na área de superfície do filme, Além disso, as folhas de grafeno atuam como um canal condutor eletrônico no composto e facilita a rápida transferência de íons e elétrons em toda a superfície do eletrodo.

Portanto, o filme OG/PANI mostra alta capacitância, ainda maior do que alguns compostos. Valores mais altos de capacitância específica da PANI foram relatados por alguns autores [68], também para PANI com morfologia de nanofios. As curvas de voltametria cíclica do eletrodo ITO depositado com OG são mostradas na Figura 24. A maior capacitância específica de OG é de 1,24 F/g a 1 mV/s.

Em ambos os eletrodos, a capacitância específica diminuiu com o aumento das taxas de varredura. Isso se deve ao fato de que a concentração de íons na superfície eletrodo-eletrólito está aumentando rapidamente e as taxas de difusão dos íons eletrólitos na interface com o eletrodo ainda não é suficiente para satisfazer as reações eletroquímicas.

Tabela 1 – Capacitância específica em F/g calculada a partir das curvas de voltametria cíclica do eletrodo com nanocompósitos de OG e OG/PANI em diferentes taxas de varredura

taxa de varredura (mV/s)	F/g(OG/PANI)	F/g(OG)
1	117,44	1,24
2	52,94	0,56
3	32,33	0,35
4	24,25	0,25
5	19,55	0,13

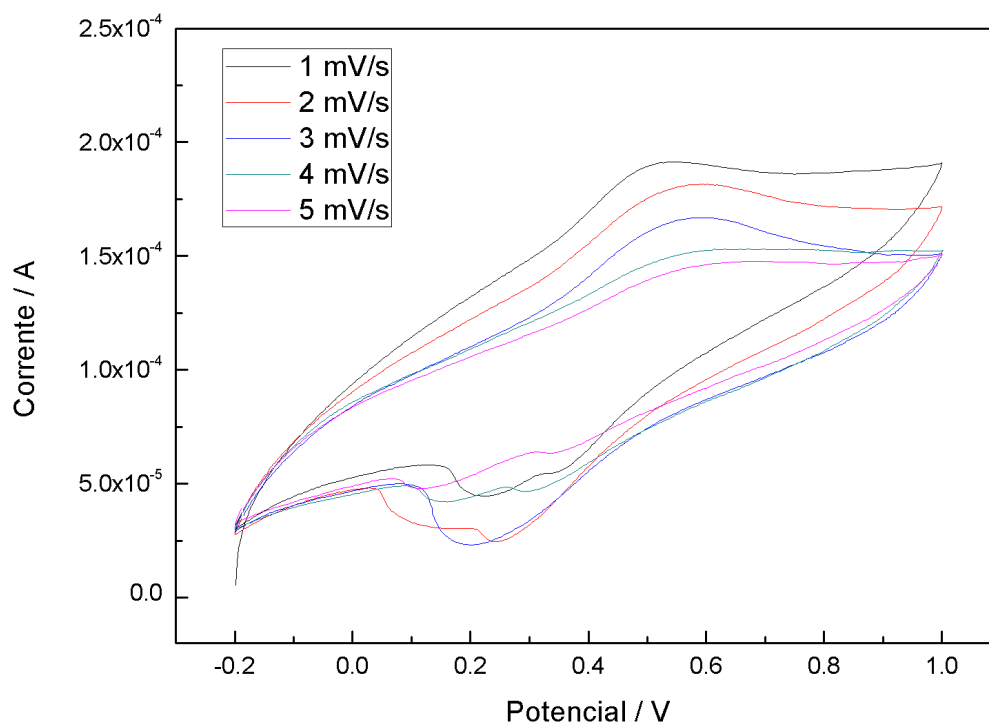


Figura 23 – Curvas de voltametria cíclica do eletrodo ITO com filme de OG/PANI, em solução de 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , com diferentes taxas de varredura na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.

Enfim, as amostras estudadas possuem, de acordo com as imagens em MEV apresentadas nas Figuras 16(a) e (b) características de folhas de OG e do nanocomposito de OG/PANI distribuida nas folhas de OG com alta porosidade. Apesar de ser uma técnica de baixo custo, ela se mostrou eficiente, pois a a formação do OG foi confirmada tanto pelo TGA como FTIR, DRX e o UV-Vis. Além disso, o material estudado, que é baseado em óxido de grafeno e polianilina possui uma alta capacitância específica, sendo um excelente candidato para aplicação em dispositivos de armazenamento de carga, tais como capacitores e supercapacitores.

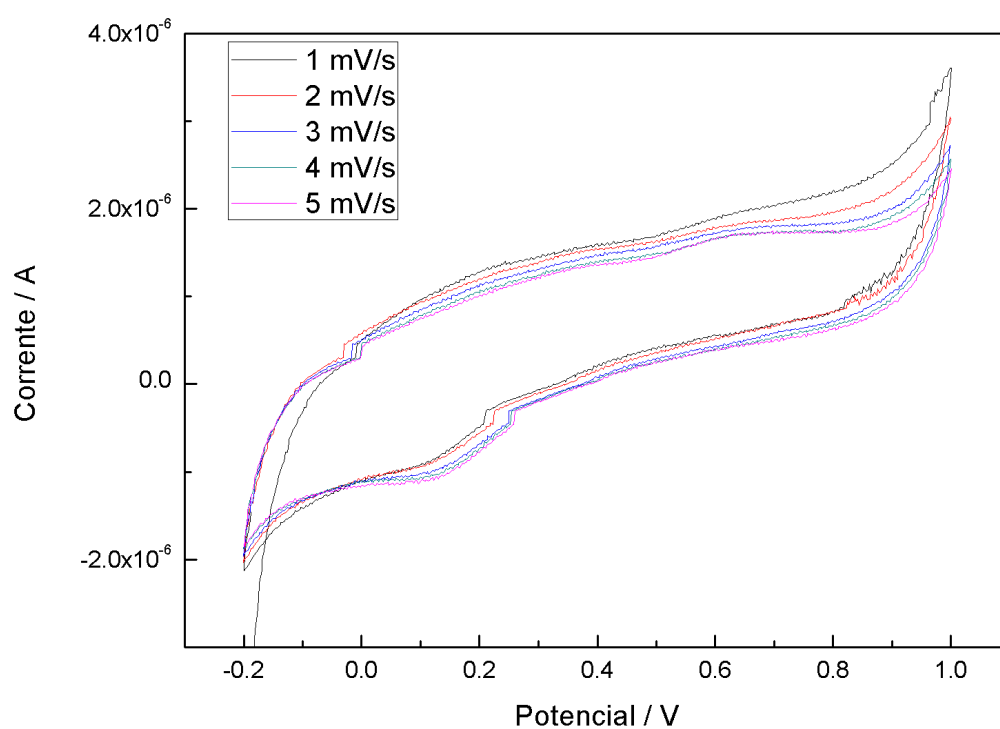


Figura 24 – Curvas de voltametria cíclica do eletrodo ITO com filme de OG depositado na superfície, em solução de 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 , com diferentes taxas de varredura mV.s^{-1} na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.

5 Conclusão

Compósitos de óxido de grafeno e polianilina foram sintetizados com sucesso por esfoliação eletroquímica do grafite e polimerização potencioestática *in situ* da polianilina.

O padrão da difração de Raios-X comprovou a polimerização da polianilina no material, e indicou que a introdução do polímero em OG aumentou em 57% o espaço entre as camadas de OG. A espectroscopia FTIR forneceu informações estruturais químicas de OG e OG/PANI. O espectro FTIR de OG/PANI, mostrou claramente as bandas características da PANI em 1568 e 1481 cm^{-1} . O espectro FTIR confirmou que a superfície do OG foi completamente oxidada. O espectro UV-vis confirmou a presença de PANI através da banda polarônica. Imagem de meV confirmou a presença de nanofolhas de OG e de nanofios de PANI intercalados entre o OG com comprimento médio de aproximadamente $0,032 \pm 0,004 \mu m$ encontra-se distribuída nas regiões da superfície das nanofolhas de OG. Os resultados de absorção de UV-vis confirmaram a forte interação do tipo $\pi - \pi^*$ entre o polímero PANI e as nanofolhas de OG.

A Caracterização Térmica por Termogravimetria (TGA) mostrou que tanto o OG como o nanocompósito OG/PANI degrada em três etapas bem definidas. O TGA mostrou alto teor de grupos funcionais presentes na estrutura do OG.

A partir da análise da voltametria cíclica pode-se concluir que a inclusão da PANI (OG/PANI) em OG melhorou o seu desempenho como desempenho eletroquímico. A maior capacitância específica de OG/PANI calculada a partir dessa análise é de 117,4402154 F/g a taxa de varredura 1 mV/s, cerca de 94,44 vezes maior do que a capacitância específica de OG analisada sob as mesmas condições.

Levando em consideração todas as caracterizações realizadas o material estudado nesta pesquisa, baseado em óxido de grafeno e polianilina, é um excelente candidato para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, tais como supercapacitores, pois possui uma alta capacitância específica. Além disso, apesar de ser uma técnica de baixo custo, ela se mostrou eficiente, pois a formação do OG foi confirmada tanto pelo TGA como FTIR, DRX e o UV-Vis. E por fim, as imagens em realizadas em MEV apresentaram características de folhas de OG e do nanocomposito de OG/PANI distribuída nas folhas de OG com alta porosidade.

Referências

- 1 HE, H. et al. A new structural model for graphite oxide. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 287, n. 1-2, p. 53–56, 1998. [11](#), [18](#), [20](#)
- 2 SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. *Conjugated polymers: processing and applications*. [S.l.]: CRC press, 2006. [11](#), [21](#), [22](#)
- 3 FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 10, p. 130–137, 2000. [11](#), [22](#)
- 4 LABORATÓRIO de Caracterização Estructural-LCE. Disponível em: <<https://unifei.edu.br/cglab/centros-de-pesquisa/multiusuario/>>. [11](#), [31](#), [32](#)
- 5 WANG, H. et al. Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 2, n. 3, p. 821–828, 2010. [15](#), [36](#)
- 6 CHATTERJEE, D. P.; NANDI, A. K. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 29, p. 15880–15918, 2021. [15](#)
- 7 WANG, Y. et al. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 56, n. 1, p. 173–200, 2021. [15](#)
- 8 VEERENDRA, A. S. et al. Hybrid power management for fuel cell/supercapacitor series hybrid electric vehicle. *International Journal of Green Energy*, Taylor & Francis, v. 18, n. 2, p. 128–143, 2021. [15](#)
- 9 PALLAVOLU, M. R. et al. Self-assembled and highly faceted growth of mo and v doped zno nanoflowers for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 886, p. 161234, 2021. [15](#)
- 10 ATHANASIOU, M. et al. High-quality laser-assisted biomass-based turbostratic graphene for high-performance supercapacitors. *Carbon*, Elsevier, v. 172, p. 750–761, 2021. [15](#)
- 11 YIN, X. et al. Carbon electrodes with ionophobic characteristics in organic electrolyte for high-performance electric double-layer capacitors. *Science China Materials*, Springer, p. 1–8, 2021. [15](#)
- 12 GUPTA, V.; MIURA, N. Polyaniline/single-wall carbon nanotube (pani/swcnt) composites for high performance supercapacitors. *Electrochimica acta*, Elsevier, v. 52, n. 4, p. 1721–1726, 2006. [15](#)
- 13 KANG, M. et al. Nanoconfined 3d redox capacitor-based electrochemical sensor for ultrasensitive monitoring of metabolites in bacterial communication. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 345, p. 130427, 2021. [15](#)

- 14 HUSSAIN, I. et al. High entropy alloys as electrode material for supercapacitors: A review. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, v. 44, p. 103405, 2021. [15](#)
- 15 NGUYEN, T.-H. et al. Electrochemical performance of composites made of rgo with zn-mof and pani as electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 367, p. 137563, 2021. [15](#)
- 16 SNOOK, G. A.; CHEN, G. Z. The measurement of specific capacitances of conducting polymers using the quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 612, n. 1, p. 140–146, 2008. [15](#)
- 17 FERRARIS, J. et al. Performance evaluation of poly 3-(phenylthiophene) derivatives as active materials for electrochemical capacitor applications. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 10, n. 11, p. 3528–3535, 1998. [15](#)
- 18 HEME, H. N. et al. Recent progress in polyaniline composites for high capacity energy storage: A review. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, v. 42, p. 103018, 2021. [15](#)
- 19 XU, J. et al. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 9, p. 5019–5026, 2010. [15](#)
- 20 SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals*, World Scientific, p. 320–329, 2010. [15](#), [26](#)
- 21 CHEN, H. et al. Vertically oriented carbon nanotube as a stable frame to support the co0. 85se nanoparticles for high performance supercapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 855, p. 157506, 2021. [15](#)
- 22 SZABÓ, T. et al. Enhanced acidity and ph-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon*, Elsevier, v. 44, n. 3, p. 537–545, 2006. [15](#)
- 23 LI, Z. et al. Graphene oxide with improved electrical conductivity for supercapacitor electrodes. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 258, n. 8, p. 3726–3731, 2012. [15](#)
- 24 KUMAR, R.; THANGAPPAN, R. Electrode material based on reduced graphene oxide (rgo)/transition metal oxide composites for supercapacitor applications: a review. *Emergent Materials*, Springer, p. 1–17, 2022. [15](#)
- 25 DIKIN, D. A. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 448, n. 7152, p. 457–460, 2007. [15](#)
- 26 KAMATA, K. et al. Efficient epoxidation of olefins with 99% selectivity and use of hydrogen peroxide. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 300, n. 5621, p. 964–966, 2003. [15](#)
- 27 KIM, J. et al. Graphene oxide sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 23, p. 8180–8186, 2010. [15](#)
- 28 AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide—a comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 405, p. 127018, 2021. [15](#)

- 29 PIERSON, H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. [S.l.]: William Andrew, 2012. 17
- 30 STRONG, H.; HANNEMAN, R. Crystallization of diamond and graphite. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 46, n. 9, p. 3668–3676, 1967. 17
- 31 WHITE, M. A. et al. The relative thermodynamic stability of diamond and graphite. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 60, n. 3, p. 1546–1549, 2021. 17
- 32 CHUNG, D. Review graphite. *Journal of materials science*, Springer, v. 37, n. 8, p. 1475–1489, 2002. 17
- 33 GEIM A. K., N. The rise of graphene. *Nature Materials.*, p. 183–191, 2007. 17
- 34 RICCIARDULLI, A. G.; BLOM, P. W. Solution-processable 2d materials applied in light-emitting diodes and solar cells. *Advanced Materials Technologies*, Wiley Online Library, v. 5, n. 8, p. 1900972, 2020. 18, 19
- 35 BONACCORSO, F. et al. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 9, p. 611–622, 2010. 19
- 36 HUANG, X.-M. et al. Physical properties and device applications of graphene oxide. *Frontiers of Physics*, Springer, v. 15, n. 3, p. 1–70, 2020. 19
- 37 KORKMAZ, S.; KARIPER, İ. A. Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, v. 27, p. 101038, 2020. 19
- 38 JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. 20
- 39 STOLLER, M. D. et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2008. 20
- 40 PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 4, p. 217–224, 2009. 20
- 41 KIM, H.; ABDALA, A.; MACOSKO, C. *Graphene/Polymer Nanocomposites. Macromolecule*, 43, 6515-6530. 2010. 20
- 42 ZHU, Y.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 36, p. 4924–4955, 2012. 21
- 43 FRITSCHÉ, J. Ueber das anilin, ein neues zersetzungsproduct des indigo. *Journal für praktische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim, v. 20, n. 1, p. 453–459, 1840. 21
- 44 MOHILNER, D. M.; ADAMS, R. N.; ARGERSINGER, W. J. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 84, n. 19, p. 3618–3622, 1962. 21

- 45 STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. *nature*, Nature Publishing Group, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006. [23](#), [24](#)
- 46 RAMANATHAN, T. et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 6, p. 327–331, 2008. [24](#)
- 47 WANG, W. et al. Design of multifunctional micelle for tumor-targeted intracellular drug release and fluorescent imaging. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 1, p. 115–120, 2012. [24](#)
- 48 KUILLA, T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in polymer science*, Elsevier, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, 2010. [24](#)
- 49 SEMENIUK, M. et al. Future perspectives and review on organic carbon dots in electronic applications. *ACS nano*, ACS Publications, v. 13, n. 6, p. 6224–6255, 2019. [24](#)
- 50 YE, L. et al. Synthesis and characterization of expandable graphite–poly (methyl methacrylate) composite particles and their application to flame retardation of rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, v. 94, n. 6, p. 971–979, 2009. [24](#)
- 51 ZHOU, X. et al. Synthesis of graphene/polyaniline composite nanosheets mediated by polymerized ionic liquid. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 21, p. 3663–3665, 2010. [24](#)
- 52 GUI, D. et al. Preparation of polyaniline/graphene oxide nanocomposite for the application of supercapacitor. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 307, p. 172–177, 2014. [25](#)
- 53 CHOI, N.-S. et al. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 51, n. 40, p. 9994–10024, 2012. [25](#)
- 54 BURT, R.; BIRKETT, G.; ZHAO, X. A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 14, p. 6519–6538, 2014. [25](#)
- 55 KUMAR, D. et al. Sodium ion conducting flame-retardant gel polymer electrolyte for sodium batteries and electric double layer capacitors (edlcs). *Journal of Energy Storage*, Elsevier, v. 46, p. 103899, 2022. [25](#)
- 56 BHOJANE, P. Recent advances and fundamentals of pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, v. 45, p. 103654, 2022. [25](#)
- 57 ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 5, n. 6, p. 1401401, 2015. [25](#)
- 58 ZHENG, J. P.; HUANG, J.; JOW, T. The limitations of energy density for electrochemical capacitors. *Journal of the electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 144, n. 6, p. 2026, 1997. [25](#)

- 59 PERUMAL, S. et al. Exfoliation and noncovalent functionalization of graphene surface with poly-n-vinyl-2-pyrrolidone by in situ polymerization. *Molecules*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 26, n. 6, p. 1534, 2021. [27](#)
- 60 BEYAZAY, T.; OZTUNA, F. E. S.; UNAL, U. Self-standing reduced graphene oxide papers electrodeposited with manganese oxide nanostructures as electrodes for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 296, p. 916–924, 2019. [32](#)
- 61 MANIVEL, P. et al. Conducting polyaniline-graphene oxide fibrous nanocomposites: preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 34, p. 14428–14437, 2013. [33](#)
- 62 NGUYEN, V. H.; TANG, L.; SHIM, J.-J. Electrochemical property of graphene oxide/polyaniline composite prepared by in situ interfacial polymerization. *Colloid and Polymer Science*, Springer, v. 291, n. 9, p. 2237–2243, 2013. [33](#), [40](#)
- 63 WANG, Y. et al. Magnetic graphene oxide nanocomposites: nanoparticles growth mechanism and property analysis. *J. Mater. Chem. C*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 44, p. 9478–9488, set. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4tc01351d>. [35](#)
- 64 HU, H. et al. Preparation and properties of graphene nanosheets–polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 484, n. 4-6, p. 247–253, 2010. [36](#), [40](#)
- 65 SHENG, Y. et al. Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for cellular imaging. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 4, p. 512–521, 2013. [39](#)
- 66 MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra*. [S.l.]: ACS Publications, 2018. [41](#)
- 67 MOUSAVI, M. F. et al. Synergistic effect between redox additive electrolyte and pani-rgo nanocomposite electrode for high energy and high power supercapacitor. *Electrochimica Acta*, v. 228, p. 290–298, 2017. [46](#)
- 68 LI, H. et al. Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 190, n. 2, p. 578–586, 2009. [46](#)