

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Preparação e caracterização do óxido de grafeno  
funcionalizado com aminas para aplicação em  
supercapacitores eletroquímicos**

**Preparation and characterization of amine-functionalized reduced graphene oxide for  
application in electrochemical supercapacitors**

**Cristiano Carrareto Caliman**

**Tese de Doutorado em Química**

**Vitória  
2018**

Cristiano Carrareto Caliman

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Química

**Área de Concentração:** Química

**Linha de Pesquisa:** Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Fuzer Mesquita

**VITÓRIA  
2018**

**Preparação e caracterização do óxido de grafeno  
funcionalizado com aminas para aplicação em  
supercapacitores eletroquímicos**

**Cristiano Carrareto Caliman**

**Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade  
Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de  
Doutor em Química.**

**Aprovado(a) em 17/12/2018 por:**

---

**Prof. Dr. Anderson Fuzer Mesquita  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador**

---

**Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Profa. Dra. Arilza de Oliveira Porto  
Universidade Federal de Minas Gerais**

---

**Prof. Dr. Adilson Ribeiro Prado  
Instituto Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dr. Marcos Antônio Ribeiro  
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Vitória, Dezembro de 2018**

*Aos meus pais, que me fazem acreditar na vida e no amor e me incentivam a extrair sempre o melhor de mim.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, minha maior constante.

A meus pais, minha família, por serem meu maior apoio em todos os momentos, nos vários altos e baixos da vida.

Ao Prof. Anderson Fuzer Mesquita, pela orientação, amizade e todo o apoio no desenvolvimento deste projeto.

À Prof<sup>a</sup>. Arilza de Oliveira Porto (DQUI–UFMG), pela amizade, pelas valiosas contribuições com este trabalho e pela disponibilidade do Laboratório de Materiais e Biocompósitos na realização de sínteses e caracterizações.

Ao Prof. Jair Carlos Checon de Freitas, pela parceria e pela viabilização das análises de RMN.

Ao Prof. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas, pela amizade e disponibilidade dos equipamentos e materiais para realização das caracterizações eletroquímicas.

Ao meu amigo Daniel Cipriano, pela grande colaboração técnica e intelectual na realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Espírito Santo, pelo apoio financeiro.

Aos professores Adilson Ribeiro Prado e Marcos Antônio Ribeiro, por terem prontamente aceitado participar da banca e pela contribuição com o trabalho.

*“Nunca existiu uma grande inteligência sem uma veia de loucura.”  
Aristóteles*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura de bandas de valência e condução em semicondutores e no grafeno, cujo “ <i>gap</i> ” é infinitesimal. ....	19
Figura 2. Principais métodos de obtenção do grafeno. ....	21
Figura 3. Esquema geral dos processos de produção do grafeno ou óxido de grafeno reduzido (rGO) pelo método químico. ....	22
Figura 4. Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento de energia. ....	24
Figura 5. Dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito. ....	26
Figura 6. Ilustração esquemática simplificada de um pseudocapacitor representando a dupla camada elétrica em cada interface eletrodo/eletrólito.....	28
Figura 7. Classificação dos diferentes supercapacitores. ....	29
Figura 8. Representação de diferentes procedimentos reacionais para a síntese do óxido de grafeno: Método de Hummers (HGO), Hummers melhorado (IGO) e Hummers modificado (HGO+). ....	30
Figura 9. Ilustração esquemática da síntese de grafeno reduzido (RG) e de grafeno funcionalizado com para-fenilenediamina (PPDG). ....	37
Figura 10. Diagrama esquemático da conversão de GO em GPPD. ....	38
Figura 11. Síntese do GHPPD e GPPDH e mecanismos de armazenamento de energia. ....	39
Figura 12. Montagem de célula solar para esfoliação eletroquímica de grafite e dopagem com nitrogênio. ....	40
Figura 13. Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do nanocompósito POMA/f-GO. ....	42
Figura 14. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do hidrogel de óxido de grafeno e sulfeto de cobalto em estrutura tridimensional <sup>87</sup> . ....	46
Figura 15. Representação esquemática de um procedimento típico de síntese em forno micro-ondas. ....	50
Figura 16. Padrões de DRX para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA.....	54
Figura 17. Imagens de MET para o GO (a), GO-DBA (b), GO-DPA (c), GO-PA (d) e	

GO-PPD (e).....	56
Figura 18. Isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para o GO: (a) medida de área superficial (BET) e (b) distribuição de tamanho de poros (BJH).....	57
Figura 19. Isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para o GO-DBA: (a) medida de área superficial (BET) e (b) distribuição de tamanho de poros (BJH). ....	58
Figura 20. Espectros de FTIR para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA...	59
Figura 21. Curvas de TG para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA. ....	60
Figura 22. Espectros de RMN de <sup>13</sup> C NMR para o GO e GO-aminas. Os asteriscos indicam bandas laterais.....	63
Figura 23. Espectros amplos de XPS para o GO e GO-aminas.....	64
Figura 24. Espectros de XPS de alta resolução para o C1s obtidos para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA.....	66
Figura 25. Espectros de alta resolução de O1s (a) e N1s (b) para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA. ....	67
Figura 26. Voltametria Cíclica em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L para (a) GO e GO-aminas a 10 mVs <sup>-1</sup> e (b) GO-PA em diferentes velocidades de varredura.....	69
Figura 27. Curvas de carga e descarga galvanostática em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L para (a) GO e GO-Aminas a 1,0 mAcm <sup>-2</sup> e (b) GO-DPA em diferentes densidades de corrente. ....	71
Figura 28. Testes de estabilidade cíclica para os eletrodos funcionalizados com aminas em densidade de corrente de descarga de 1 mAcm <sup>-2</sup> em solução eletrolítica de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L. ....	72
Figura 29. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para os eletrodos de GO e GO-Aminas em solução eletrolítica de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L. ....	73
Figura 30. Padrões de DRX para os compósitos GO CoS, GO PA CoS, GO PA CoS, GO DPA CoS e GO DBA CoS. ....	75
Figura 31. Padrões de DRX para os compósitos GO NiS, GO PA NiS, GO DPA NiS e GO DBA NiS.....	76
Figura 32. Imagens de MET para os compósitos a) GO DBA CoS, b) GO DBA NiS, c) GO DPA CoS, d) GO DPA NiS, e) GO PA CoS e f) GO PA NiS.....	79
Figura 33. Espectros de FTIR dos compósitos GO NiS, GO PA NiS, GO DBA NiS e GO DPA NiS. ....	80
Figura 34. Espectros de FTIR dos compósitos GO CoS, GO PA CoS, GO DBA CoS e	



GO DPA CoS.....	81
Figura 35. Curvas de TGA para os compósitos GO DBA CoS, GO DPA CoS, GO PA CoS e GO CoS.....	82
Figura 36. Curvas de TGA para os compósitos GO DBA NiS, GO DPA NiS, GO PA NiS e GO NiS. ....	83
Figura 37. Espectros de RMN de <sup>13</sup> C NMR para o GO e os compósitos de GO-aminas e CoS. Os asteriscos indicam bandas laterais.....	84
Figura 38. Espectros de RMN de <sup>13</sup> C NMR para o GO e os compósitos de GO-aminas e NiS. Os asteriscos indicam bandas laterais.....	86
Figura 39. Voltametria Cíclica em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L para as amostras GO DPA NiS, GO DBA NiS, GO PA NiS, GO NiS e NiS a 10 mVs <sup>-1</sup> . ....	87
Figura 40. Voltametria Cíclica em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L para as amostras GO PA CoS, GO DBA CoS, GO DPA NiS, GO CoS e CoS a 10 mVs <sup>-1</sup> . ....	88
Figura 41. Voltametria Cíclica em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L o compósito GO PA CoS em diferentes velocidades de varredura. ....	89
Figura 42. Curvas de carga e descarga galvanostática em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L para o compósito GO PA CoS a 1,0 mAcm <sup>-2</sup> . ....	90
Figura 43. Curvas de carga e descarga galvanostática em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L para os compósitos GO PA CoS, GO DPA CoS, GO DBA CoS, GO CoS e para o CoS a 1,0 mAcm <sup>-2</sup> . ....	91
Figura 44. Curvas de carga e descarga galvanostática em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L para os compósitos GO PA NiS, GODPA NiS, GO DBA NiS, GO NiS e para o NiS a 1,0 mAcm <sup>-2</sup> . ....	92
Figura 45. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para os eletrodos de Cos, GO CoS e os compósitos de GO-Aminas e CoS em solução eletrolítica de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L. ....	93
Figura 46. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para os eletrodos de Nis, GO NiS e os compósitos de GO-Aminas e NiS em solução eletrolítica de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol/L.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações atômicas de C, N, O e S, %, para o GO e GO-aminas.....	64
Tabela 2. Capacitâncias específicas a 1,0 mA/cm <sup>2</sup> para os diferentes materiais compósitos.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AB74 – Corante azul ácido
- Ap-rGO – Óxido de grafeno reduzido e funcionalizado com Aminopireno
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- BJH – Barret-Joyer-Halenda
- BR-GO – Método oxidativo de Brodie para obtenção do óxido de grafeno
- CDCE – Capacitância de dupla camada elétrica
- CNT – Nanotubos de carbono
- CVD – Deposição química de vapor
- DBA – Dibenzilamina
- DE – Densidade de energia
- DMF – Dimetilformamida
- DP – Densidade de potência
- DPA – Diisopropilamina
- DRX – Difração de raios-X
- f-GO – Funcionalizado com amina
- FID – Decaimento de indução livre
- GHPPD – Sigla em inglês para “Redução antes da reação com parafenilenodiamina”
- GO – Óxido de grafeno
- GO-amina – Óxido de grafeno funcionalizado com amina
- GO-DBA – Óxido de grafeno funcionalizado com dibenzilamina
- GO-DPA – Óxido de grafeno funcionalizado com diisopropilamina
- GO-PA – Óxido de grafeno funcionalizado com piperidina
- GO-PPD – Óxido de grafeno funcionalizado com parafenilenodiamina
- GPPDH – Sigla em inglês para “Reação com parafenilenodiamina antes da redução”
- HGO – Método de Hummers para a síntese do óxido de grafeno
- HGO+ – Método de Hummers modificado melhorado para a síntese do óxido de grafeno
- HMB – Hexametilbenzeno
- HU-GO – Método oxidativo de Hoffmann para obtenção do óxido de grafeno
- IGO – Método de Hummers melhorado para a síntese do óxido de grafeno

JCPDS – Sigla em inglês para “Junta comitê de padrões de difração de pós”  
JM – Complexo Jackson-Meisenheimer  
LED – Diodo emissor de luz  
MAS – Centrifugação por ângulo mágico  
MET – Microscopia eletrônica de transmissão  
MO – Alaranjado de Metila  
MV – Violeta de Metila  
PA – Piperidina  
PANI – Polianilina  
POMA – Poli(o-metoxianilina)  
PPD – Parafelinenodiamina  
PPy – Polipirrol  
PVP – Polivinilpirrolidona  
RF – Radiofrequência  
rGO – Óxido de grafeno reduzido  
RMN – Ressonância magnética nuclear  
ST-GO – Método oxidativo de Staudenmaier para obtenção do óxido de grafeno  
TG – Termogravimetria  
TGA – Análise termogravimétrica  
TMS – Tetrametilsilano  
TNT – Trinitrotolueno  
VC – Voltametria Cíclica  
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

## LISTA DE SÍMBOLOS

A – Ampere  
C – Capacitância  
 $C_{dl}$  – Capacitância de dupla camada elétrica  
 $C_{PS}$  – Pseudocapacitância  
 $^{13}C$  – Isótopo de carbono-13  
cm – centímetro  
C1s – orbital 1s do átomo de carbono  
°C – grau Celsius  
eV – elétron-Volt  
F – Constante de Faraday  
F – Farad  
g – grama  
h – hora  
kg – quilograma  
L – litro  
m – metro  
mA – miliampere  
MHz – mega-Hertz  
min – minuto  
mL – mililitro  
mV – milivolt  
N – Newton  
n – número de mols  
nN – nanonewton  
nm – nanômetro  
N1s – orbital 1s do átomo de nitrogênio  
O1s – orbital 1s do átomo de oxigênio  
Pa – Pascal  
ppb – partes por bilhão  
ppm – partes por milhão  
rpm – rotações por minuto

s – segundo  
S2p – Orbitais 2p do átomo de enxofre  
t – tempo  
T – Tesla  
TPa – terapascal  
v/v – Volume por volume  
V – Potencial elétrico  
V – Volt  
W – Watt  
 $\mu\text{L}$  – microlitro  
 $\Delta V$  – variação de potencial elétrico  
 $\Pi$  – Ligação química do tipo  $\pi$   
 $\Omega$  – Resistência elétrica

## RESUMO

Um método simples e direto usando reações assistidas por Micro-ondas foi apresentado para a funcionalização do óxido de grafeno com aminas aromáticas e não-aromáticas, notadamente dibenzilamina (DBA), para-fenilenodiamina (PPD), diisopropilamina (DPA) e piperidina (PA) bem como sua posterior decoração com sulfetos de níquel e cobalto. Os materiais de óxido de grafeno funcionalizado com aminas (GO-amina) foram caracterizados usando as técnicas espectroscópicas de DRX, FTIR,  $^{13}\text{C}$  RMN e XPS, MET para a caracterização por imagem e análise termogravimétrica (TGA). Os materiais compósitos de óxido de grafeno funcionalizado com aminas decorados com partículas de sulfetos de níquel e cobalto (GO-amina-sulfeto) foram também caracterizados através das técnicas de DRX, FTIR,  $^{13}\text{C}$  RMN, MET e TGA. As caracterizações confirmaram as funcionalizações para todas as aminas, alcançando concentrações relativamente altas de nitrogênio superficial, de até 8,8%. As investigações de comportamento eletroquímico para as GO-aminas mostraram um aumento significativo nas propriedades eletroquímicas do GO após as funcionalizações, exibindo longa estabilidade cíclica e alcançando valores de capacitância específica de  $290 \text{ Fg}^{-1}$  e  $260 \text{ Fg}^{-1}$  para o GO-PA e GO-DPA, respectivamente, confirmando sua potencial aplicação como material de suporte alternativo em supercapacitores. Da mesma forma as caracterizações eletroquímicas para os compósitos GO-amina-sulfeto mostraram um aumento de capacitância específica após a adição dos sulfetos metálicos, exibindo valores de  $397 \text{ Fg}^{-1}$  e  $380 \text{ Fg}^{-1}$  para o GO DPA NiS e GO PA CoS respectivamente.

**Palavras-chave:** *Óxido de grafeno, funcionalização com aminas, sulfetos metálicos, supercapacitores.*

## ABSTRACT

A simple and direct method using microwave assisted reactions was presented for functionalization of graphene oxide with aromatic and non-aromatic amines, notably dibenzylamine (DBA), para-phenylenediamine (PPD), diisopropylamine (DPA) and piperidine (PA ) as well as its subsequent decoration with nickel and cobalt sulfides. The amine-functionalized graphene oxide (GO-amine) materials were characterized using XRD, FTIR,  $^{13}\text{C}$  NMR and XPS, MET spectroscopic techniques for image characterization and thermogravimetric analysis (TGA). Composites of amine-functionalized graphene oxide decorated with nickel and cobalt sulfide particles (GO-amine-sulfide) were also characterized by XRD, FTIR,  $^{13}\text{C}$  NMR, MET and TGA techniques. The characterizations confirmed the functionalization for all the amines, reaching relatively high concentrations of superficial nitrogen, up to 8.8%. The investigations of electrochemical behavior for GO-amines showed a significant increase in GO's electrochemical properties after functionalization, exhibiting long cyclic stability and achieving specific capacitance values of  $290 \text{ Fg}^{-1}$  and  $260 \text{ Fg}^{-1}$  for GO-PA and G -DPA, respectively, confirming its potential application as alternative support material in supercapacitors. Likewise, the electrochemical characterization of the GO-amine-sulfide composites showed an increase in specific capacitance after the addition of metal sulphides, exhibiting values of  $397 \text{ Fg}^{-1}$  and  $380 \text{ Fg}^{-1}$  for GO DPA NiS and GO PA CoS respectively.

**Keywords:** Graphene oxide, amine functionalization, metal sulphides, supercapacitors.



## SUMÁRIO

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	19
1.1 Grafeno .....	19
1.2 Métodos de obtenção do Grafeno .....	20
1.3 Dispositivos de armazenamento energético .....	23
1.4 Capacitância de dupla camada elétrica .....	24
1.5 Pseudocapacitância .....	26
1.6 Supercapacitores .....	28
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	30
2.1 Métodos de síntese e aplicações do óxido de grafeno funcionalizado com aminas .....	31
2.2 Óxido de grafeno funcionalizado com aminas para aplicação como eletrodo em supercapacitores .....	36
2.3 Óxido de grafeno funcionalizado com sulfetos de níquel e cobalto para aplicação como eletrodo em supercapacitores. ....	43
3. OBJETIVOS .....	48
3.1 Objetivos gerais .....	48
3.2 Objetivos específicos .....	48
3.2.1 Parte I .....	48
3.2.2 Parte II .....	48
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	49
4.3.1 Materiais .....	49
4.3.2 Síntese .....	49
4.3.3 Caracterização .....	51
4.3.4 Preparação dos eletrodos e caracterização eletroquímica .....	52
5. CAPÍTULO I – Síntese direta do óxido de grafeno funcionalizado com aminas por meio de reações assistidas por Micro-ondas: uma excelente alternativa para materiais de suporte em supercapacitores .....	54
5.1 Resultados e Discussão .....	54
5.1.1 Caracterização .....	54

5.1.2 Desempenho eletroquímico .....	67
6. CAPÍTULO II – Síntese direta de nanocompósitos de óxido de grafeno funcionalizado com aminas e sulfetos de níquel e cobalto por meio de reações assistidas por Micro-ondas. ....	75
6.1 Resultados e Discussão.....	75
6.1.1 Caracterização .....	75
6.2 Desempenho eletroquímico.....	86
7. CONCLUSÃO.....	95
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96

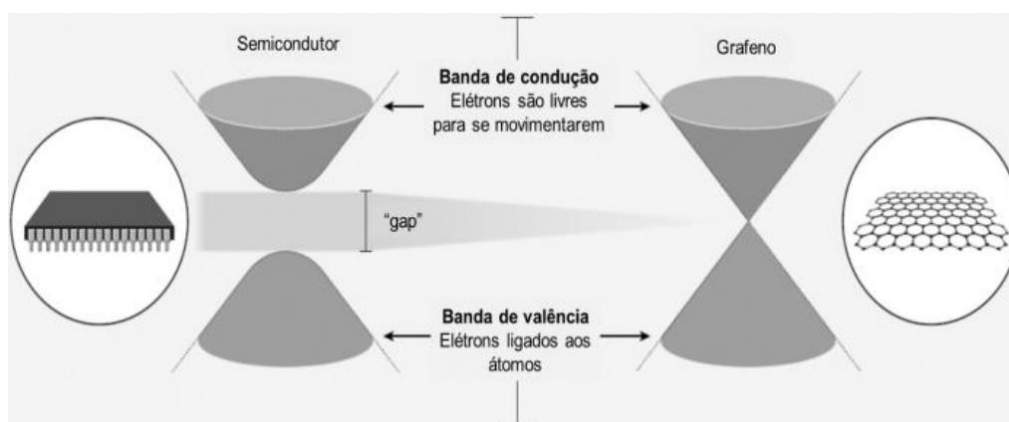
# 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1 Grafeno

Desde a sua (re)descoberta em 2004, pelos físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov, ganhadores do prêmio Nobel de Física em 2010, o grafeno, uma monocamada planar de átomos de carbono arranjados em uma estrutura bidimensional, com ligações carbono-carbono de comprimento 0,142 nm, tem atraído grande atenção da comunidade científica devido às suas diferentes propriedades.

A estrutura única do grafeno lhe fornece propriedades superiores, como alta mobilidade elétrica à temperatura ambiente ( $250.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>1</sup>, elevada condutividade térmica ( $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>2</sup> e módulo de Young de cerca de 1 TPa<sup>3</sup>. Dentre suas potenciais aplicações pode-se citar a fabricação de eletrodos transparentes, compósitos e dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores e baterias de íon-lítio<sup>4</sup>.

A condutividade elétrica e a mobilidade eletrônica elevadas na monocamada de grafeno têm origem em uma pequena massa efetiva. Uma vez que a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno sobrepõe dois pontos cônicos na zona de Brillouin, como representado na Figura 1, os portadores de carga podem ser interpretados como elétrons “sem massa” ou férmions de Dirac.



**Figura 1.** Representação da estrutura de bandas de valência e condução em semicondutores e no grafeno, cujo “gap” é infinitesimal<sup>5</sup>.

Assim, os elétrons em uma única camada de grafeno comportam-se como partículas sem massa, deslocando-se a uma velocidade de aproximadamente  $10^6$  m/s.

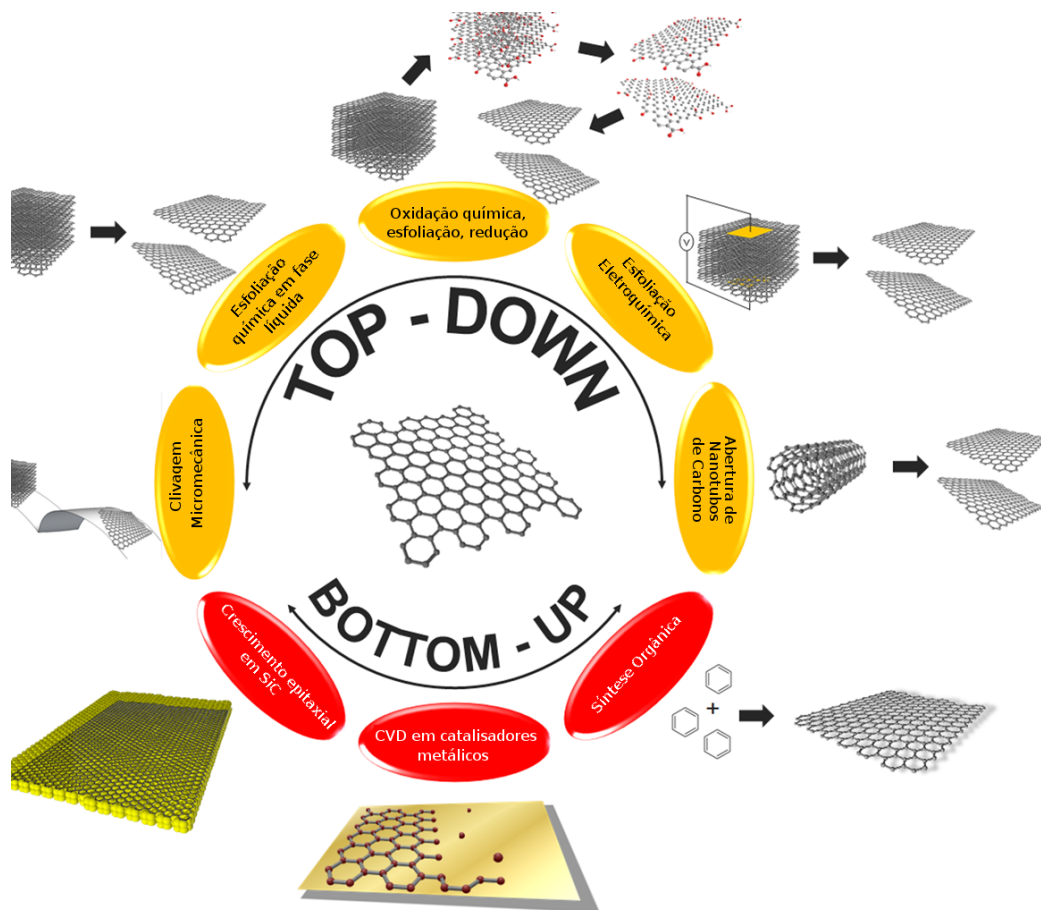
## 1.2 Métodos de obtenção do Grafeno

Embora o grafite seja um material já bastante conhecido, o isolamento das monocamadas de grafeno com tamanhos da ordem de centenas de micrômetros somente foi realizado recentemente através do processo de esfoliação (ou clivagem) micromecânica de um cristal de grafite pirolítico<sup>1</sup>. Este fato desencadeou um vertiginoso crescimento na pesquisa e desenvolvimento de materiais à base de grafeno.

O grande desafio nas pesquisas com grafeno consiste em obtê-lo de maneira eficiente uma vez que suas folhas são unidas por fortes interações do tipo  $\pi$ . As mesmas podem ser obtidas através de diversos processos (Figura 2), que se dividem em métodos *bottom-up*, nos quais as folhas de grafeno são construídas a partir de pequenas moléculas orgânicas através de processos catalíticos, como o crescimento epitaxial em SiC e a deposição química em fase vapor (CVD) e métodos *top-down*, por meio dos quais as folhas de grafeno são obtidas por esfoliação do grafite, como a esfoliação eletroquímica e a esfoliação química em fase líquida<sup>6</sup>.

Os diferentes métodos de síntese do grafeno oferecem várias vantagens e desvantagens, que podem ser favoráveis ou desfavoráveis de acordo com o tipo de aplicação ensejada. A esfoliação mecânica figura como um dos primeiros processos utilizados para a obtenção de flocos de monocamadas de grafeno em determinados substratos como fita adesiva<sup>1</sup> e resina epóxi<sup>7</sup> requerendo uma força externa aproximada de  $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$  para separação de uma camada monoatômica a partir do grafite<sup>8</sup>. O grafeno pode ser obtido diretamente do grafite com grandes tamanhos laterais, mas por se tratar de um processo minucioso e muito laborioso, somente quantidades em pequena escala podem ser produzidas. Dentre as possíveis aplicações estão os transístores com efeito de campo<sup>1</sup>. A técnica de deposição química de vapor faz uso de reações químicas nas quais as moléculas são aquecidas e decompostas em atmosferas inertes a altas temperaturas, ocorrendo assim a deposição dos átomos de carbono sobre um substrato metálico, geralmente

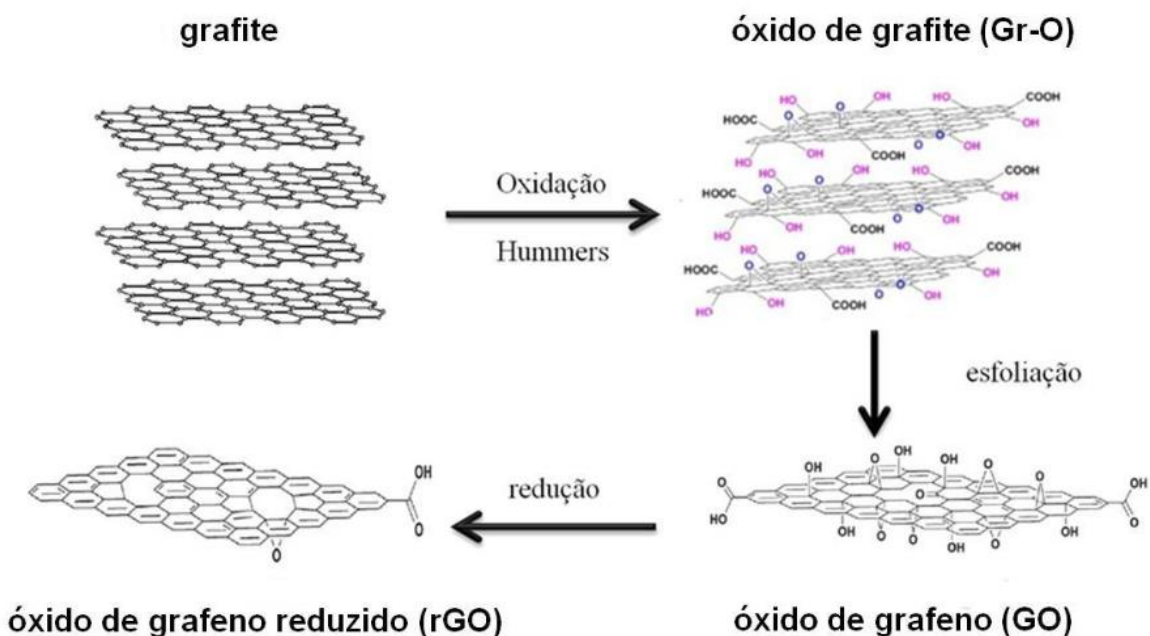
de níquel<sup>9</sup> ou cobre<sup>10</sup> a partir do qual ocorre a orientação estrutural para a formação da monocamada de grafite. Apesar de possibilitar a formação de grafeno estruturalmente livre de defeitos e contendo uma, duas ou poucas camadas, o mais indicado na síntese de transístores flexíveis por exemplo, também possui a limitação na escala de produção, de no máximo cerca de 10 g/h<sup>11</sup>.



**Figura 2.** Principais métodos de obtenção do grafeno<sup>6</sup>.

Dentre as técnicas de abordagem *top-down* o método químico (Figura 3) se destaca como o mais apropriado na produção do grafeno. Apesar de produzir grafeno com muitos defeitos estruturais, ele pode ser obtido em monocamadas com grandes tamanhos laterais, a um baixo custo e em larga escala<sup>12</sup>. Suas aplicações variam desde a produção de materiais flexíveis<sup>13</sup>, eletrodos transparentes condutores<sup>14</sup>, compósitos de polímeros<sup>15</sup> a materiais para armazenamento de energia, como supercapacitores eletroquímicos<sup>16</sup>. Primeiramente descrito na literatura por Brodie<sup>17</sup> em 1860 e posteriormente aprimorado por Hummers<sup>18</sup> em 1958, o método químico consiste em três etapas principais. Primeiramente ocorre a

oxidação do grafite com agentes altamente oxidantes, como  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaNO}_3$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ . Em seguida é feita a esfoliação do óxido de grafite resultante com o auxílio de técnicas que introduzem altas porções de energia no sistema, como a ultrassonificação, produzindo as macromoléculas de óxido de grafeno. Estas, por sua vez, são reduzidas utilizando-se redutores químicos como hidrazina<sup>19</sup> e etilenoglicol<sup>6</sup> ou por redução térmica<sup>20</sup> originando estruturas similares ao grafeno (*graphene-like*) denominadas óxido de grafeno reduzido ou rGO (do inglês, *reduced graphene oxide*).



**Figura 3.** Esquema geral dos processos de produção do grafeno ou óxido de grafeno reduzido (rGO) pelo método químico<sup>21</sup>.

### 1.3 Dispositivos de armazenamento energético

O advento das novas tecnologias e os hábitos de consumo da sociedade moderna trouxeram grandes demandas energéticas, especialmente por dispositivos de armazenamento ou geração local de energia elétrica. Neste diapasão, os dispositivos portáteis de conversão e armazenamento de energia figuram como elementos imprescindíveis ao funcionamento de uma série equipamentos eletrônicos de uso cotidiano, como computadores, tablets, aparelhos celulares, escâneres, dentre muitos outros. Além disso, é crescente e contínua a pesquisa por dispositivos com aplicações mais avançadas, como em células solares, veículos elétricos, geração de energia em localidades remotas, etc<sup>22</sup>.

A energia elétrica pode ser armazenada na forma de campos elétricos (capacitores), por intermédio de reações químicas (baterias), em campos magnéticos ou por conversão de energia mecânica (usinas elétricas de modo geral). A escolha do dispositivo deve levar em consideração a demanda energética da aplicação a que se destina<sup>23</sup>.

Os principais parâmetros que caracterizam um dispositivo de armazenamento de energia são: densidade de energia (DE) e a densidade de potência (DP). A DE corresponde à quantidade energética prontamente disponível para o uso, enquanto a DP descreve a velocidade com que a energia pode ser liberada<sup>24</sup>. A figura 4 apresenta o diagrama de Ragone com os valores de DP em função de DE para os diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia<sup>24</sup>.

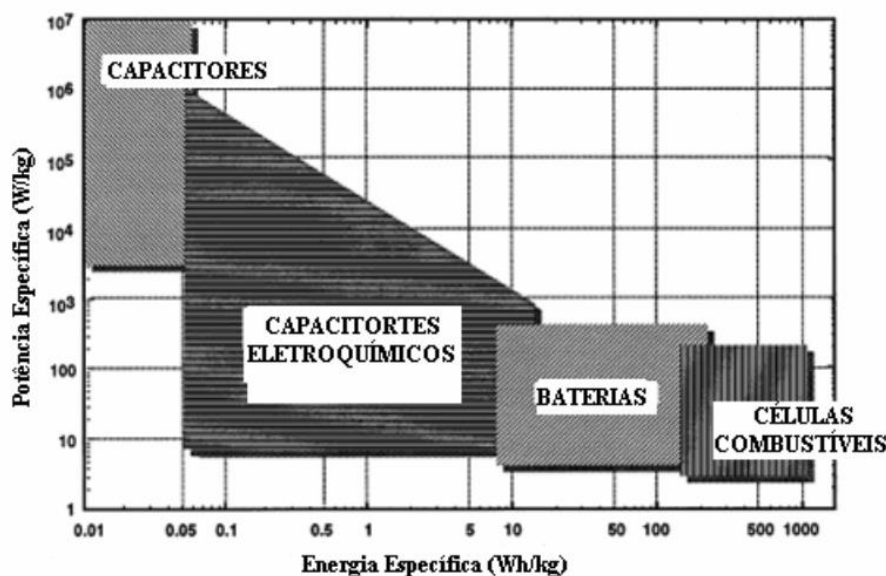


Figura 4. Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento de energia<sup>22</sup>.

É possível notar uma tendência decrescente entre as diferentes classes de dispositivos, na qual a quantidade de energia armazenada decai com uma demanda crescente por DP. Dessa forma, existe uma limitação nos sistemas de armazenamento de energia hodiernamente em uso no que tange às aplicações com demanda simultânea por alta DE e alta DP<sup>24</sup>. Neste cenário, os dispositivos que apresentam a melhor relação de desempenho, considerando estas duas propriedades, são os supercapacitores.

Capacitores elétricos convencionais são geralmente formados por duas placas paralelas condutoras separadas por uma material dielétrico, com capacitâncias em torno de 10<sup>-6</sup> a 10<sup>-3</sup> Farads. Os supercapacitores consistem em capacitores eletroquímicos de características semelhantes aos capacitores elétricos, contudo contendo um eletrólito (meio condutor iônico) entre suas placas condutoras. O nome destes dispositivos é devido aos valores de capacitância que podem atingir, de centenas até milhares de Farads, muito superior à capacidade de armazenamento exibida pelos capacitores elétricos<sup>25</sup>.

#### 1.4 Capacitância de dupla camada elétrica

A forma de armazenamento de carga em capacitores eletroquímicos de dupla-camada é principalmente de natureza eletrostática e destarte consiste em um



processo de carga e descarga altamente reversível, com estabilidade para até centenas de milhares de ciclos.

Os capacitores eletroquímicos de dupla-camada são formados por dois eletrodos polarizados (aplicação de diferença de potencial). Durante o processo de carga, os elétrons são transferidos do eletrodo positivo ao eletrodo negativo por uma fonte externa e no eletrólito há um movimento dos íons em direção aos eletrodos de modo a manter o equilíbrio das cargas elétricas no sistema. Durante o processo de descarga, as movimentações de íons ocorrem em sentido oposto, a fim de novamente promover o reequilíbrio de cargas<sup>26</sup>.

A estrutura da dupla camada encontra-se esquematizada na Figura 5 para um eletrodo negativamente carregado. Nela observa-se primeiramente uma camada interna, imediatamente adjacente à superfície do eletrodo, contendo moléculas do solvente adsorvidas pela interação dipolo-eletrodo. Além disso, esta camada pode também conter íons especificamente adsorvidos, geralmente ânions de grande raio iônico e baixa solvatação, que podem deslocar moléculas de solvente que recobrem a superfície do eletrodo e entrar em contato direto com o mesmo. A máxima aproximação,  $x_1$ , equivale, neste caso, ao raio do próprio íon. O plano onde se encontram centrados todos os íons adsorvidos especificamente é denominado plano interno de Helmholtz<sup>27</sup>.

O plano externo de Helmholtz corresponde à máxima aproximação dos íons solvatados que se encontram livres para deslocamento dentro do eletrólito. A distância  $x_2$  equivale à soma do diâmetro das moléculas de solvente ligadas ao eletrodo com o raio do íon e suas respectivas moléculas de solvatação<sup>27</sup>.

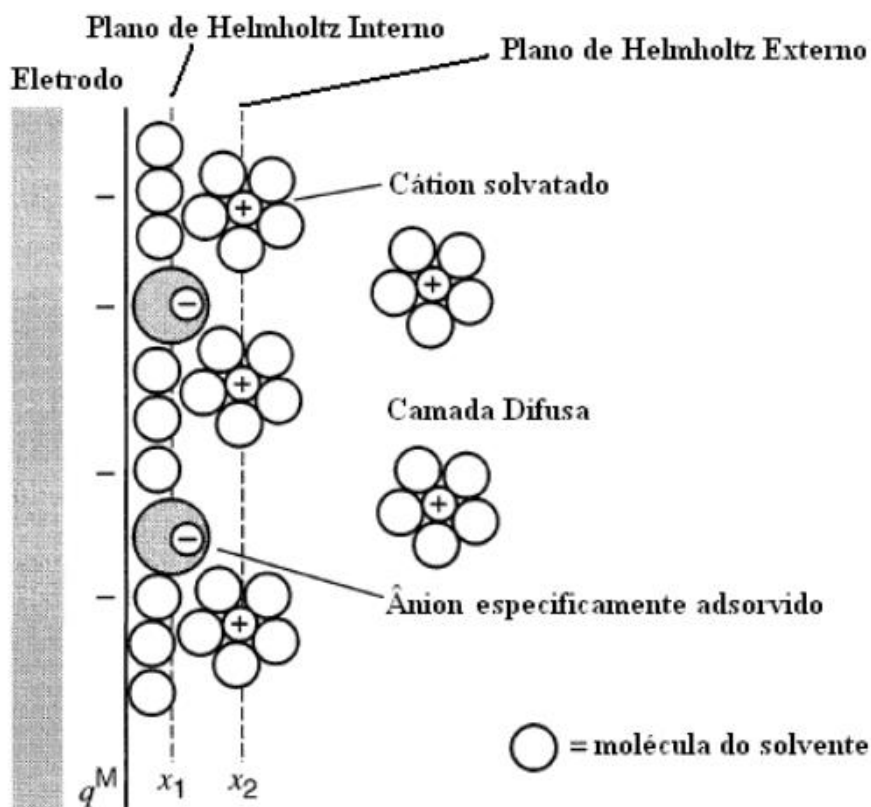


Figura 5. Dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito<sup>28</sup>.

## 1.5 Pseudocapacitância

Capacitores eletroquímicos de pseudocapacitância armazenam energia com a contribuição das reações redox reversíveis. Geralmente, os principais processos faradaicos que ocorrem nos eletrodos consistem em processos reversíveis de grupos funcionais presentes no material eletroativo e reações redox de óxidos de metais de transição. Para muitos materiais, estes processos podem ocorrer de forma combinada.

As reações faradaicas podem ocorrer por todo o volume do eletrodo, originando uma capacitância absoluta maior que a dos capacitores de dupla camada, para os quais o armazenamento energético restringe-se à superfície. No entanto, dado o maior volume de ação iônica nestes materiais, a necessidade de difusão dos íons em seu interior pode ocasionar uma menor potência, visto que a difusão de íons no eletrodo é normalmente menor do que no eletrólito<sup>29</sup>.

O mecanismo de armazenamento de carga nos pseudocapacitores se assemelha muito ao das baterias. De fato, a distinção entre ambos dispositivos não é muito grande, uma vez que a principal diferença se encontra no desempenho por

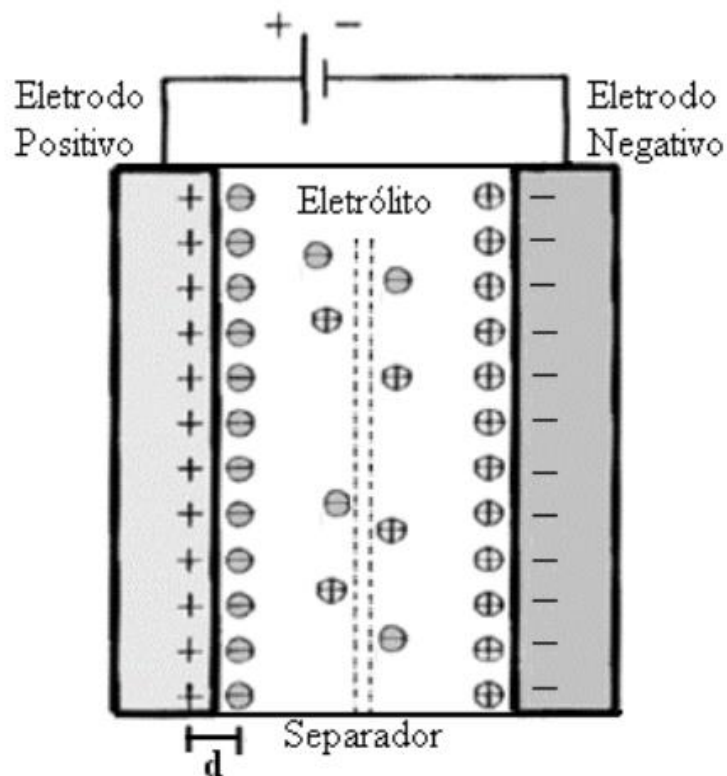
eles exibido: o pseudocapacitor supera a densidade de potência geralmente observada nas baterias. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de as reações faradaicas ocorrerem de forma muito mais rápida nos pseudocapacitores<sup>30</sup>. Assim, a energia elétrica produzida a partir das reações redox, que por sua vez atuam como uma capacitância devido à sua cinética, recebendo o nome de pseudocapacitância<sup>25</sup>. Esta, por sua vez, pode ser definida como a derivada  $dq/dV$ , onde  $q$  representa a carga transferida na ocorrência das reações químicas e  $V$  a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos. Portanto, a pseudocapacitância teórica,  $C_{ps}$ , por ser definida pela equação:

$$C_{ps} = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{nF}{\Delta V} \quad \text{(Equação 1)}$$

em que  $Q$  corresponde à carga envolvida no processo redox,  $n$  equivale ao número de mols de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday e  $\Delta V$  corresponde à variação de potencial aplicada<sup>31</sup>.

Nos pseudocapacitores, conforme esquematizado na Figura 6, a capacitância total é obtida pela soma direta da capacitância da dupla camada elétrica,  $C_{dl}$ , com a pseudocapacitância,  $C_{ps}$ , que corresponde a uma malha com duas capacitâncias conectadas em paralelo<sup>31</sup>.

$$C = C_{dl} + C_{ps} \quad \text{(Equação 2)}$$



**Figura 6.** Ilustração esquemática simplificada de um pseudocapacitor representando a dupla camada elétrica em cada interface eletrodo/eletrólito<sup>32</sup>.

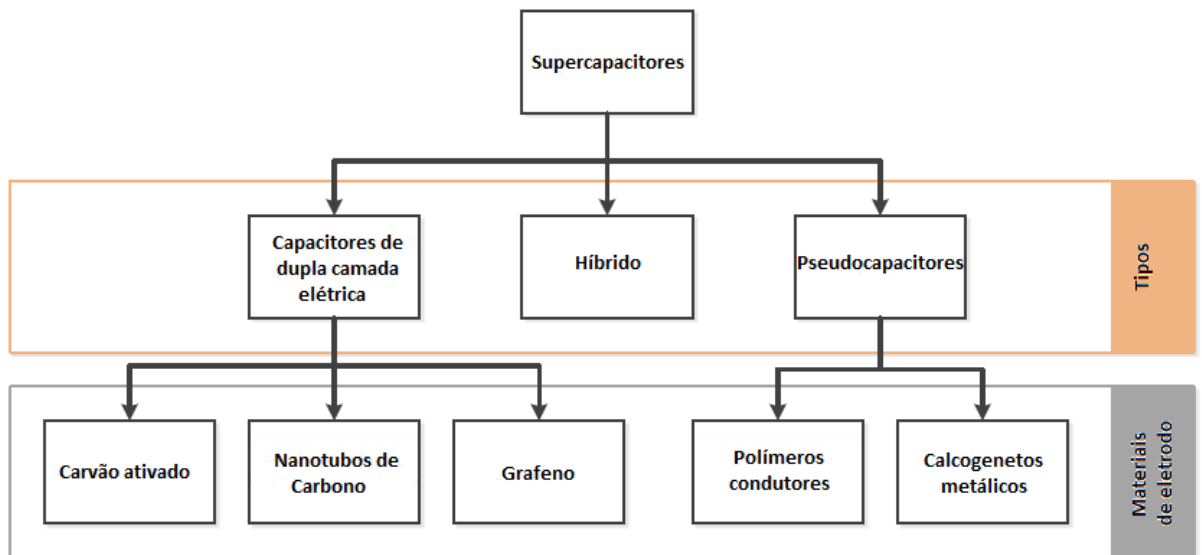
## 1.6 Supercapacitores

Supercapacitores eletroquímicos são dispositivos elétricos com capacitância muito superior aos capacitores convencionais. Eles podem prover até centenas de vezes mais potência por unidade de volume do que as baterias, contudo não possuem a mesma capacidade de armazenamento, que pode ser até 30 vezes menor. Tais propriedades tornam os supercapacitores adequados para aplicações que demandem alta potência, mas que não necessitem de grande capacidade de armazenamento energético<sup>33</sup>.

A célula de um supercapacitor compreende dois eletrodos com um eletrólito separador entre eles. Se os eletrodos forem idênticos a célula é denominada simétrica e se forem diferentes recebe a denominação de célula assimétrica.

De acordo com o mecanismo de armazenamento de energia ou a configuração da célula podem ser utilizados capacitores de dupla camada elétrica (CDCE), pseudocapacitores ou uma combinação entre ambos, os chamados híbridos (Figura 7). Os CDCE consistem geralmente em materiais nanoporosos de

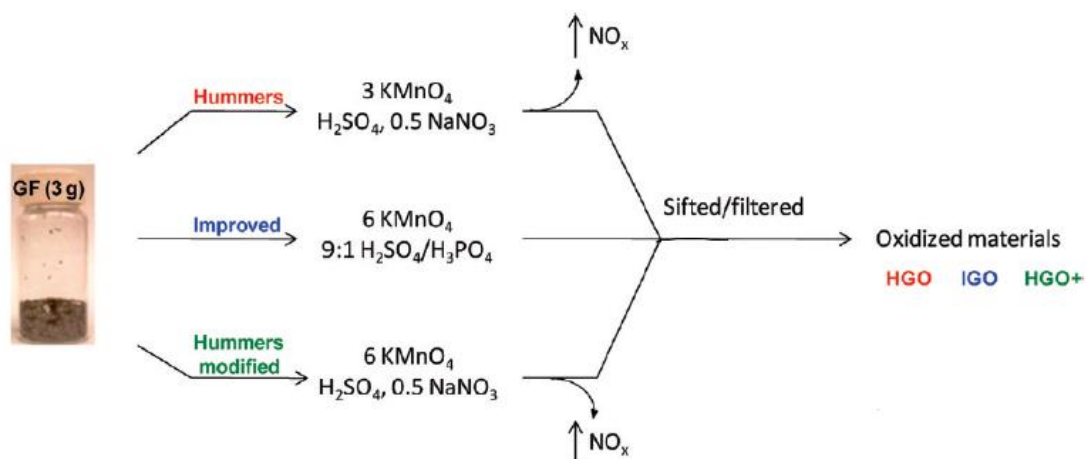
alta área superficial, acima de 1000 m<sup>2</sup>/g o que promove uma capacitância muito superior a estes materiais em comparação aos capacitores eletrostáticos. Pseudocapacitores se baseiam em polímeros condutores ou calcogenetos (óxidos e sulfetos) metálicos e muitas vezes em materiais carbonosos funcionalizados, que combinam os efeitos dos mecanismos eletrostático e pseudocapacitivo. Estes materiais, por sua vez, exibem capacitâncias específicas muito superiores àquelas observadas para os CDCE, uma vez que seu mecanismo de armazenamento de carga apoia-se em reações redox ocorrendo superficialmente no eletrodo e não no seio da solução, como no caso das baterias<sup>34</sup>.



**Figura 7.** Classificação dos diferentes supercapacitores<sup>34</sup>.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos métodos mais amplamente estudados e atualmente empregados para a produção de grafeno consiste na redução química ou térmica de um precursor: o óxido de grafeno ou óxido de grafite. Geralmente o óxido de grafeno é obtido através das reações químicas de oxidação do grafite utilizando o método de Hummers<sup>35</sup>, ou modificações deste<sup>36</sup>, que envolve a oxidação do grafite com ácido sulfúrico e permanganato de potássio (Figura 8). O óxido resultante das reações de oxidação do grafite é por fim reduzido a grafeno utilizando diversos agentes redutores, como a hidrazina<sup>19</sup>, borohidreto de sódio, ácido ascórbico<sup>6</sup>, etilenoglicol<sup>3</sup>, além de redução térmica em atmosfera inerte<sup>20</sup>.



**Figura 8.** Representação de diferentes procedimentos reacionais para a síntese do óxido de grafeno: Método de Hummers (HGO), Hummers melhorado (IGO) e Hummers modificado (HGO+)<sup>36</sup>.

Um dos problemas mais comumente associados à obtenção do grafeno através de seu óxido é a necessidade de agentes químicos tóxicos e perigosos<sup>37</sup>. Além disso, o grafeno produzido por este método resulta em um material com muitos defeitos estruturais e ainda com muitos grupos funcionais oxigenados remanescentes em sua estrutura, o que diminui fortemente as excelentes propriedades intrínsecas do grafeno, que seriam as principais razões que motivam a sua produção<sup>38</sup>. Para contornar e/ou mitigar tais desvantagens, diferentes processos de redução química bem como de funcionalizações químicas são empregados.

O nitrogênio é um heteroátomo amplamente utilizado para funcionalização de

nanomateriais de carbono, em que se utilizam precursores moleculares contendo nitrogênio ou crescimento *in situ* dos materiais dopados pelo método de deposição química de vapor<sup>37</sup>. É também sabido que a dopagem com este heteroátomo promove um melhoramento de atividade catalítica e de desempenho eletroquímico nos materiais carbonosos modificados, o que impulsionou as pesquisas envolvendo a funcionalização de materiais carbonosos com este elemento químico nos últimos anos, principalmente com vista à aplicação em sistemas eletroquímicos.

## **2.1 Métodos de síntese e aplicações do óxido de grafeno funcionalizado com aminas**

Na busca pelo desenvolvimento de novos materiais à base de grafeno providos de funcionalizações com aminas e suas respectivas aplicações, vários estudos têm se destacado nos últimos anos, especialmente nos campos da elétrica, eletrônica, construção civil e química ambiental.

LIN *et al.* (2011)<sup>39</sup> desenvolveram um procedimento de fabricação superfícies super-hidrofóbicas através da funcionalização do óxido de grafeno com diversas aminas alifáticas, como hexamina, dodecilamina e octadecilamina. Estas moléculas de aminas com propriedades anfífilas foram enxertadas na superfície do óxido de grafeno por meio de reações nucleofílicas entre os grupos epóxi e os grupos amina. Com a exposição das caldas hidrofóbicas ocorre uma diminuição da energia superficial nas folhas do óxido de grafeno. Somente as funcionalizações com hexadecilamina e octadecilamina levaram à propriedade super-hidrofóbica, com um ângulo de contato maior que 150° para a octadecilamina. Estes materiais podem ser aplicados como revestimento de dispositivos eletrônicos com a vantagem de serem de baixo custo e poderem ser produzidos em larga escala.

LIAO *et al.* (2013)<sup>40</sup> fabricaram filmes compósitos de óxido de grafeno funcionalizado com amina e poli-imida com alto desempenho térmico e mecânico utilizando polimerização *in situ*. Para tanto, aminas lineares do tipo polioxialquileno de dois diferentes pesos moleculares foram enxertados na superfície do óxido de grafeno. Os compósitos apresentaram aumento de até 7.4 vezes no módulo de Young e uma resistência à tensão 240% maior quando comparados à poli-imida pura. Os coeficientes de expansão térmica também tiveram uma diminuição

considerável (48%) abaixo da temperatura de transição vítrea.

SABLOK *et al.* (2013)<sup>41</sup> prepararam eletrodos compósitos de nanotubos de carbono (CNT) e óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido (rGO) funcionalizado com etilenodiamina para atuarem como detectores de trinitrotolueno (TNT). A combinação entre a deficiência eletrônica no TNT e os pares de elétrons não-ligantes das aminas em um substrato dá lugar a complexos processos de transferência de carga denominados complexos Jackson-Meisenheimer (JM). A união de propriedades dos CNT e do rGO juntamente com as funcionalizações amina permitiram a formação eficaz dos complexos JM e levaram à detecção de TNT em concentrações de até 0,01 ppb com boa reprodutibilidade.

SHANMUGHARAJ *et al.* (2013)<sup>42</sup> realizaram estudos de funcionalização de óxido de grafeno (GO) com aminas de diferentes tamanhos de cadeia, de forma análoga ao estudo realizado por LIN *et al.* (2011)<sup>39</sup>, também objetivando a formação de superfícies super-hidrofóbicas. As funcionalizações foram efetuadas por dois mecanismos distintos: (i) reações de amidação entre as aminas e os sítios carboxílicos do GO e (ii) reações de substituição nucleofílica entre as aminas e os grupos epóxi na superfície do GO. A enxertadura das alquilaminas no GO foi confirmada pelas técnicas de caracterização e as aminas que melhor apresentaram comportamento super-hidrofóbico foram a hexadecilamina e a octadecilamina, com os maiores ângulos de contato.

REN *et al.* (2014)<sup>43</sup> realizaram funcionalizações de óxido de grafeno (GO) e de GO reduzido com dodecilamina para utilizarem como modificadores estruturais do polietileno de alto peso molecular. As funcionalizações ocorreram por reações de amidação e de substituição nucleofílica nos grupos oxigenados dos óxidos, aumentando as distâncias interplanares nas estruturas dos mesmos e melhorando sua dispersão nos solventes apolares. Foi observado que apesar da adição dos modificadores ter melhorado significativamente as propriedades do polietileno, como cristalinidade, estabilidade térmica e propriedades dinâmico-mecânicas, a promoção de redução química do GO mostrou não ter nenhum efeito relevante.

SARKAR, BORA e DOLUI (2014)<sup>44</sup> promoveram simultaneamente a funcionalização, redução e hibridização do óxido de grafeno com para-fenilenodiamina e nanotubos de carbono de multicamadas usando refluxo em etanol a 80 °C por 24 horas. O material híbrido foi testado como adsorvente para remoção



seletiva de violeta de metila (MV) e alaranjado de metila (MO), variando-se condições de pH, tempo de contato e temperatura. As máximas capacidades adsorptivas encontradas foram de 298 e 294 mg/g para o MV e MO respectivamente, a 298 K, demonstrando as excelentes propriedades adsorptivas deste material, especialmente com a modulação de pH.

ZHANG *et al.* (2014)<sup>45</sup> propuseram um método de produção em larga escala de grafeno dopado com nitrogênio mediado por radiação micro-ondas em estado sólido. A intensa interação do óxido de grafeno com a radiação foi utilizada para geração de calor *in situ* e induzir a decomposição de melamina e a simultânea redução do óxido a grafeno, promovendo assim sua dopagem com Nitrogênio. O novo método se mostrou eficiente para os objetivos almejados, resultando em materiais com alto grau de funcionalização e alta área superficial específica (446 m<sup>2</sup>/g).

JU *et al.* (2014)<sup>46</sup> propuseram uma estratégia para crescimento de nanopartículas de ouro (Au) sobre óxido de grafeno funcionalizado com aminas em etapa única. As nanopartículas foram geradas por redução *in situ* de Au<sup>3+</sup> por Cu<sup>+</sup> e que se ligaram à superfície do grafeno modificado. Os materiais sintetizados exibiram alta atividade catalítica na degradação do 4-nitrofenol, um poluente refratário de grande ocorrência em efluentes industriais. A atividade catalítica verificada foi superior à de catalisadores de Ouro puro.

JANG *et al.* (2014)<sup>47</sup> sintetizaram nanocompósitos de poliestireno e óxido de grafeno (GO) funcionalizado com alquilaminas a fim de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do polímero. As funcionalizações do GO foram feitas por refluxo em etanol a 60 °C por 12 horas e a formação dos nanocompósitos se deu por mistura dos componentes em solução. Aminas de três tamanhos diferentes de cadeia lateral foram usadas, notadamente a octilamina, dodecilamina e a hexadecilamina. A maior estabilidade térmica foi observada para os compósitos com aminas de maior cadeia carbônica lateral, enquanto as funcionalizações com menor tamanho de cadeia aumentaram o módulo de armazenamento do polímero (3.640 Mpa, 140%) com um percentual de 10% em massa do óxido de grafeno funcionalizado.

CAO *et al.* (2015)<sup>48</sup> desenvolveram uma série de membranas híbridas do tipo ácido-base suportadas em poli-imida sulfonada e óxido de grafeno reduzido

funcionalizado com polietilenoimina preparadas por evaporação em solução (*solution-casting*) para aplicação em baterias redox de vanádio. A presença da matriz polimérica com aminas reduziu o grau de inchaço da bateria e melhorou a permeabilidade do íon vanádio, aumentando o desempenho estável das membranas híbridas. Algumas das composições sintetizadas apresentaram eficiência coulômbica (95%) e eficiência energética (75,6%) a 40 mA/cm<sup>2</sup> maiores do que a membrana de Nafion 117, de 91% e 66,8%, respectivamente.

YANG *et al.* (2015)<sup>49</sup> prepararam o óxido de grafeno modificado com dietilenotriamina através de uma rota em etapa única usando ponta ultrassônica a 100 W por 40 min para o desenvolvimento de catalisadores da reação de condensação de Knoevenagel e de adição de Michael sem o uso de metais. Os resultados mostraram que os materiais obtidos foram eficientes e estáveis na catálise destas reações, podendo vir a serem empregados como substitutos mais ecológicos para os catalisadores convencionais.

LIU *et al.* (2015)<sup>50</sup> sintetizaram nanofolhas de óxido de grafeno (GO) funcionalizado com poli(oxialquil)aminas com duas diferentes massas molares, 400 e 2000 g/mol, através de sucessivas etapas de dissolução, agitação e variação de temperatura do meio reacional contendo os respectivos reagentes. O GO funcionalizado foi então misturado com resinas epóxi e o respectivo agente de cura, formando nanocompósitos nos quais os grupos amina auxiliam no aumento da rede de ligações cruzadas das resinas. A análise das propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos mostrou que é possível desenvolver nanocompósitos de polímeros e nanofolhas de grafeno quimicamente modificado variando-se os tamanhos de cadeia dos polímeros que são enxertados no GO a fim de melhorar a interface de contato dos mesmos.

MOVIL, SCHADECK e STASER (2015)<sup>51</sup> realizaram um estudo comparativo do desempenho eletroquímico do óxido de grafeno (GO) funcionalizado com imidazol frente ao GO não funcionalizado. Os resultados mostraram que a simples funcionalização com aminas, mesmo sem haver redução de grupos oxigenados, leva a um aumento da capacitância específica do GO, exibindo um mecanismo misto de capacitor de dupla camada elétrica e pseudocapacitor.

SOBHANI e ZARIFI (2015)<sup>52</sup> sintetizaram em etapa única um catalisador ácido-base bifuncional para a reação em cascata Knoevenagel e adição de Michael

por meio do enxerto de piridina sobre a superfície do óxido de grafeno. Os materiais obtidos se mostraram eficientes na síntese de  $\beta$ -fosfonomalonatos pela reação de aldeídos, malononitrila e dialquil fosfitos em água.

NAVAEE e SALIMI (2015)<sup>53</sup> propuseram um método para funcionalização de óxido de grafeno (GO) com aminas por meio da reação de Bucherer usando-se amônia como precursor e bissulfito de sódio como catalisador. Os materiais de GO reduzido e funcionalizado com amina obtidos foram testados em sistemas eletroquímicos e verificou-se que os mesmos apresentavam potencial de início de redução de oxigênio em  $-0,07\text{ V versus. Ag/AgCl}$  em solução  $0,1\text{ mol/L}$  de KOH com densidade de corrente de  $1,15\text{ mA/cm}^2$ , comparável aos valores exibidos pelo catalisador convencional de Platina metálica suportada em carbono ( $-0,04\text{ V}$  e  $1,17\text{ mA/cm}^2$ ) demonstrando a vantagem em se utilizar um material de menor custo para se obter o mesmo desempenho eletroquímico na reação de redução de oxigênio.

CHAKRABORTY *et al.* (2016)<sup>54</sup> propuseram um método simples de funcionalização do óxido de grafeno (GO) com *n*-butilamina com alto rendimento sem uso de reagentes tóxicos por meio de refluxo com aquecimento, tendo por objetivo sua aplicação como reforço em matrizes de resina epóxi. Os resultados obtidos mostraram que a funcionalização com amina permitiu uma dispersão mais estável do GO nas resinas epóxi, promovendo uma maior interação com a mesma.

LIU *et al.* (2016)<sup>55</sup> prepararam nanofolhas de óxido de grafeno (GO) funcionalizado com aminas por reação de enxertadura via ligações covalentes. Os materiais aminados foram usados para remover o íon urânio (VI) de soluções aquosas. A adsorção de íons de urânio é bem descrita pela isoterma de Langmuir e pelo modelo cinético de segunda ordem. As capacidades de adsorção do GO e do GO aminado foram de  $97,3$  e  $215,2\text{ mg/g}$  respectivamente. Os resultados mostraram que a funcionalização com aminas aumentou significativamente a capacidade adsortiva do óxido de grafeno.

SONG Y. *et al.* (2017)<sup>56</sup> desenvolveram um método para uma eficiente funcionalização do óxido de grafeno (GO) com melamina por meio de ligações cruzadas objetivando aplicações em captura de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Inicialmente o óxido de grafeno foi dissolvido em cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) para formação de cloretos de acila em sua estrutura e em seguida foi misturado à melamina sob atmosfera de nitrogênio a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Adicionando-se diferentes proporções

do GO aminado a uma solução adsorvente básica de monoetanolamina observou-se que quanto maior a concentração de GO funcionalizado no meio adsorvente maior o aumento de solubilidade do CO<sub>2</sub>.

RANA e JONNALAGADDA (2017)<sup>57</sup> propuseram a síntese de óxido de grafeno (GO) modificado com aminas usando um organosilano (aminopropiltrimetoxisilano) como agente modificador, promovendo uma enxertadura do mesmo na estrutura do GO. O material obtido foi testado como catalisador heterogêneo na reação de condensação de Knoevenagel na ausência de solvente. O resultado foi a obtenção de ácido cinâmico com excelente taxa de conversão (94%) e alta seletividade (99%) à temperatura ambiente e a atividade catalítica dos materiais permaneceu inalterada por 4 ciclos.

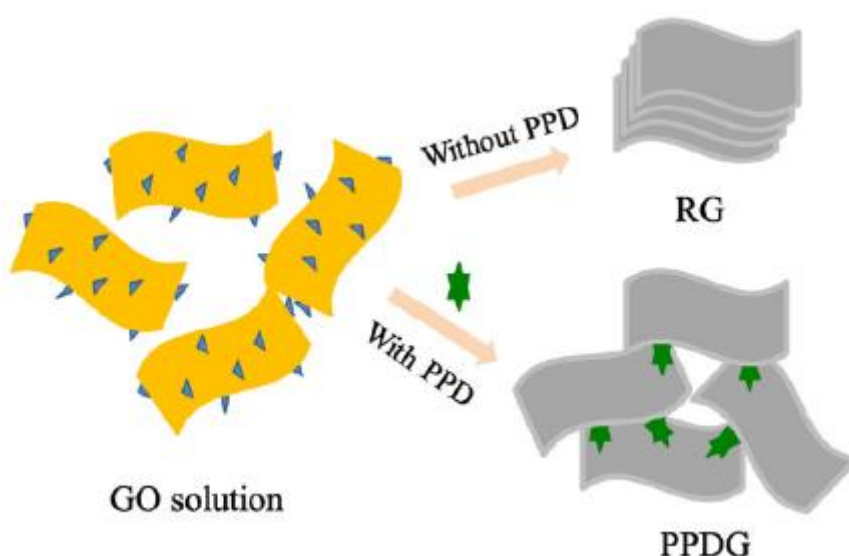
## **2.2 Óxido de grafeno funcionalizado com aminas para aplicação como eletrodo em supercapacitores.**

Os estudos envolvendo especificamente o desenvolvimento de grafeno funcionalizado com aminas e sua aplicação em supercapacitores eletroquímicos têm crescido consideravelmente nos últimos anos, com resultados cada vez mais satisfatórios no que concerne as capacidades de armazenamento de energia, que já atingem a ordem de milhares de Farads por grama de material, e as densidades de corrente geradas, de até 5 A/g.

LAI *et al.* (2011)<sup>37</sup> promoveram a redução e a funcionalização química do óxido de grafeno em um processo solvotérmico simplificado utilizando amônia como precursor de nitrogênio e etilenoglicol como solvente por um período de 10 horas a 180 °C. As funcionalizações com aminas primárias aconteceram por substituição nucleofílica dos radicais amônia nas funções –COOH e C-O-C do óxido de grafeno. As concentrações de nitrogênio, em razão atômica, obtidas após os procedimentos foram de até 10 % e os testes eletroquímicos mostraram capacitâncias específicas de até 217,8 F/g em densidades de corrente de 0,4 A/g, apresentando excelente estabilidade cíclica.

LU *et al.* (2014)<sup>59</sup> prepararam materiais de óxido de grafeno funcionalizado com para-fenilenodiamina por processo solvotermal em etapa única (Figura 9) e estudaram suas aplicações em supercapacitores. A diamina aromática serviu não

somente de espaçador interplanar para o óxido de grafeno, como também de precursor para a dopagem deste com nitrogênio. Os materiais obtidos apresentaram teores de nitrogênio de até 10,85% e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostraram uma diminuição de agregação entre as folhas de grafeno após a funcionalização. Os testes eletroquímicos mostraram que as texturas flexíveis destes materiais promoveram um excelente desempenho eletroquímico para supercapacitores simétricos, com capacitâncias específicas de até 313 F/g a 0,1 A/g.

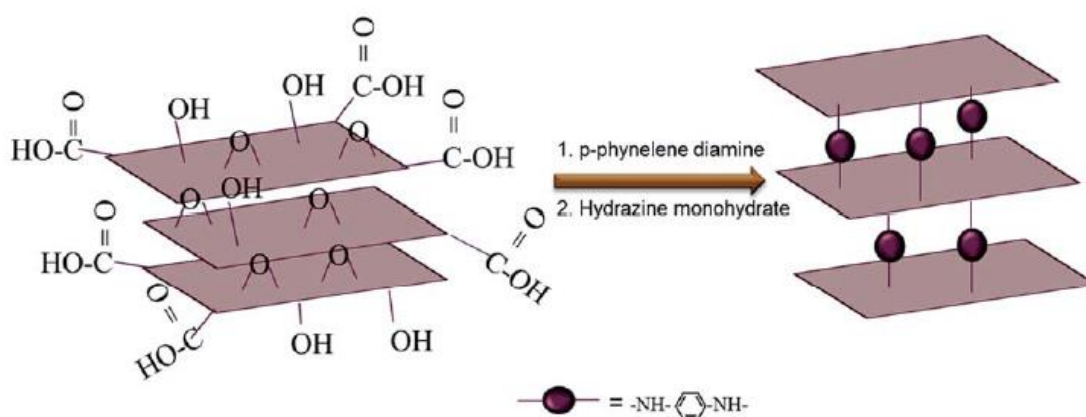


**Figura 9.** Ilustração esquemática da síntese de grafeno reduzido (RG) e de grafeno funcionalizado com para-fenilenodiamina (PPDG)<sup>58</sup>.

SALAS, SUDHAKAR e SELVAKUMAR (2014)<sup>59</sup> realizaram a deposição de filmes de polipirrol (PPy) em multicamadas sobre camadas de óxido de grafeno (GO) utilizando o método galvanostático com diferentes dopantes ácidos. Os filmes em multicamadas de GO/PPy exibiram maior capacitância específica do que a monocamada de GO/PPy, alcançando valores de 332 F/g em velocidade de varredura de 10 mV/s e apresentaram boa estabilidade cíclica nos testes de carga e descarga galvanostática.

SK e YUE (2014)<sup>60</sup> apresentaram uma rota para a montagem de folhas de grafeno *layer-by-layer* através da funcionalização covalente do óxido de grafeno (GO) com para-fenilenodiamina (PPD). As folhas bidimensionais do grafeno têm a tendência à agregação ou aglomeração, o que reduz a área superficial disponível e

limita o transporte iônico durante os processos eletroquímicos. Com esta estratégia, as moléculas de amina agem como espaçadores intercamadas, transformando os agregados de folhas de grafeno em uma estrutura aberta. A funcionalização covalente foi realizada pela reação dos dois grupos amina na PPD com os planos basais do GO (Figura 10). As folhas de grafeno modificadas (GPPD) foram capazes de exibir capacitância específica (282,33 F/g) e densidade de energia (39,24 Wh/kg) a 0,75 mA/cm<sup>2</sup> superiores aos do grafeno não funcionalizado. O eletrodo de GPPD também apresentou excelente estabilidade eletroquímica de 92,82% após 1000 ciclos de carga e descarga galvanostática.



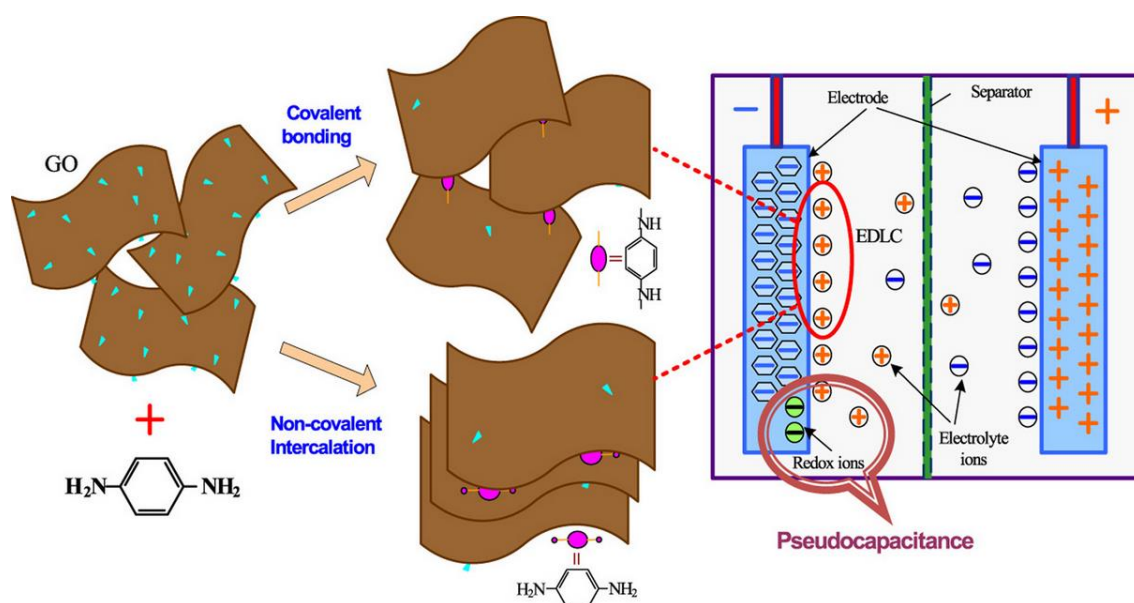
**Figura 10.** Diagrama esquemático da conversão de GO em GPPD.

TEO *et al.* (2015)<sup>61</sup> prepararam materiais de óxido de grafeno reduzido funcionalizado com aminopireno (Ap-rGO) a fim de testá-los como eletrodos em supercapacitores. O Ap-rGO foi sintetizado através da simples agitação em ultrassom de uma suspensão de rGO com aminopireno seguida de filtração. As caracterizações demonstraram que a funcionalização ocorreu efetivamente por meio de interações  $\pi$ - $\pi$  do aminopireno com os anéis Benzeno do rGO. Além disso, o material funcionalizado apresentou maior capacitância específica (160 F/g a 5 mV/s) do que o rGO não funcionalizado (118 F/g a 5 mV/s) além de exibir uma densidade energética 15 vezes maior e ótima estabilidade cíclica (85% após 5000 ciclos).

LU *et al.* (2015)<sup>62</sup> prepararam três compósitos de óxido de grafeno funcionalizado com corante depositados sobre polianilina usando o corante azul ácido 74 (AB74). As moléculas do corante com seus grupos sulfônicos negativamente carregados podem efetivamente prevenir a agregação das folhas de grafeno durante o processo de redução do óxido e assim servirem de pontes de

ancoragem aos nanobastões da polianilina por conjugação  $\pi$ - $\pi$  e por interações eletrostáticas. O compósito que apresentou a melhor capacitância específica foi o que continha 5% em massa de corante, atingindo valores de 579 F/g a 0,5 A/g com boa estabilidade cíclica.

LU X. *et al.* (2015)<sup>63</sup> obtiveram materiais compósitos de óxido de grafeno reduzido (rGO) e óxido de grafeno modificado com para-fenilenodiamina (PPD) por duas rotas simples, denominadas: “Reação primeiro, depois redução” e “Redução primeiro, depois reação”, que geraram os produtos denominados GPPDH e GHPPD respectivamente (Figura 11). Os dois compósitos foram empregados como eletrodos em supercapacitores. As caracterizações mostraram que no GPPDH as moléculas de PPD encontraram-se entre as folhas de grafeno, que apresentavam estruturas espaçadas e amassadas. Já no GHPPD as folhas de grafeno estavam empilhadas e paralelamente ligadas através das moléculas de PPD. As capacitâncias específicas dos materiais foram de 316,54 F/g para o GPPDH e de 249,24 F/g para o GHPPD a 10 mV/s. Ambos tiveram estabilidade cíclica próxima a 90% após 4000 ciclos a 2 A/g. Os resultados demonstraram uma vantagem em reagir-se a amina com a estrutura do GO antes de realizar-se a redução dos grupos oxigenados.

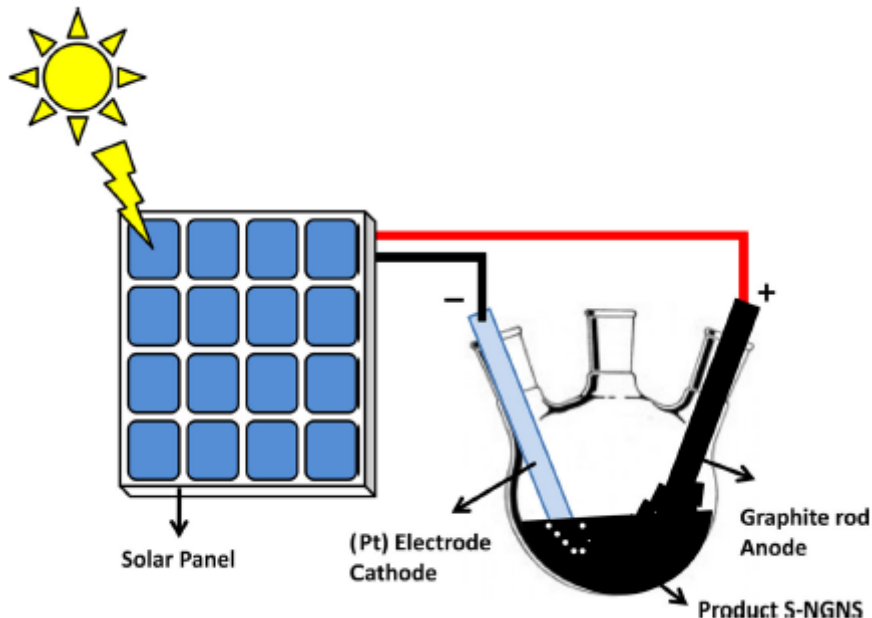


**Figura 11.** Síntese do GHPPD e GPPDH e mecanismos de armazenamento de energia<sup>63</sup>.

QIU *et al.* (2016)<sup>64</sup> propuseram a síntese de compósitos de polianilina/grafeno covalentemente ligados por um método de polimerização in-situ. Primeiramente o óxido de grafeno é funcionalizado com a introdução de grupos amina em sua

superfície e a redução concomitante dos grupos oxigenados durante o processo. Em seguida, os grupos amina servem de sítios de ancoragem para o crescimento da polianilina. Com este processo de funcionalização os eletrodos formados pelos compósitos exibiram um aumento significativo de desempenho eletroquímico comparado ao óxido de grafeno não funcionalizado ou ao óxido de grafeno reduzido depositado sobre polianilina, com capacitância específica de 489 F/g a 0,5 A/g.

THIRUMAL *et al.* (2016)<sup>65</sup> desenvolveram uma técnica em etapa única para a síntese de grafeno reduzido dopado com nitrogênio usando uma célula fotovoltaica como geradora de corrente contínua (Figura 12). Com a geração de corrente (3-6 V) ocorre a esfoliação do eletrodo de grafite devido à impregnação dos íons  $H^+$  presentes no eletrólito de suporte em solução, ao mesmo tempo em que ocorre a redução de ureia, também presente em solução, gerando assim as folhas de grafeno reduzido dopadas com nitrogênio. As caracterizações dos materiais obtidos mostraram uma dopagem relativamente baixa do grafeno com nitrogênio (0,48%) e uma capacitância específica de 85 F/g a 0,125 A/g.



**Figura 12.** Montagem de célula solar para esfoliação eletroquímica de grafite e dopagem com nitrogênio<sup>65</sup>.

SONG B. *et al.* (2017)<sup>66</sup> propuseram a funcionalização do óxido de grafeno com uma série de diaminas e triaminas por meio de um método hidrotermal em duas etapas. Após as funcionalizações verificou-se uma variação nos valores de distância



interplanar do óxido de grafeno de 0,84 a 1,23 nm, que permaneceu mesmo após a redução do óxido. Os compósitos sintetizados exibiram elevada capacitância, principalmente em eletrólitos de líquidos iônicos, com capacitância específica de 119 F/g e densidade energética de 51 Wh/kg. Além disso, realizaram também estudos computacionais para modelar a distribuição eletrônica e as estruturas de *band gap* nas redes do grafeno funcionalizado e descobriram que o uso de espaçadores de aminas alifáticas podia melhor elucidar a correlação entre o efeito do espaçamento interplanar do óxido de grafeno e a capacitância de dupla camada elétrica.

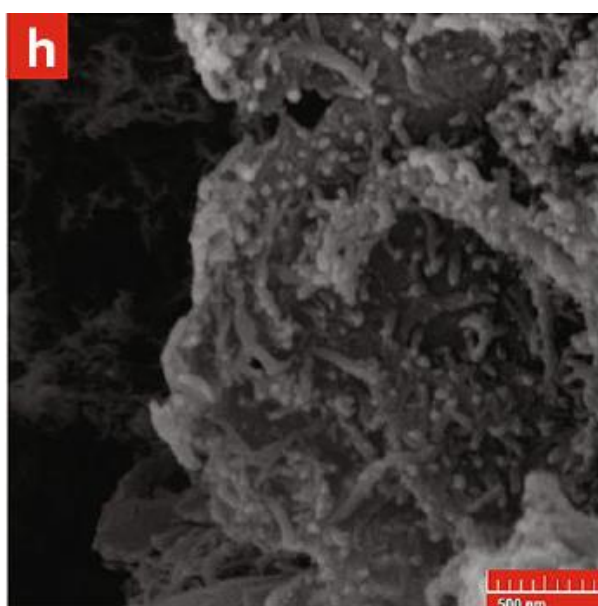
BANDYOPADHYAY *et al.* (2017)<sup>67</sup> prepararam o óxido de grafeno reduzido funcionalizado com polianilina sulfonada através da polimerização da anilina em ácido *m*-aminobenzeno sulfônico na presença do óxido de grafeno (GO) seguido da redução do mesmo com hidrato de hidrazina. A presença dos grupos sulfônicos no material acelerou as reações redox e promoveu uma pseudocapacitância em sistemas eletroquímicos, vindo a gerar capacitâncias específicas de até 1.107 F/g com densidade de corrente de 1 A/g num sistema de três eletrodos. Um supercapacitor assimétrico foi construído usando o material aminado como eletrodo positivo e o óxido de grafeno reduzido não funcionalizado como eletrodo negativo. O capacitor resultou em capacitância específica de 157 F/g com densidade de corrente de 1,5 A/g, 94% de retenção após 5000 ciclos de carga e descarga e uma densidade de potência de 14.764 W/kg.

BANDYOPADHYAY *et al.* (2017)<sup>68</sup> sintetizaram o óxido de grafeno (GO) reduzido funcionalizado com o ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfônico por meio de refluxo simples envolvendo o GO e o ácido em solução de amônia seguido de redução por hidrato de hidrazina. A presença do ácido nos espaços interplanares do GO serviu para evitar o empilhamento das folhas de GO reduzido e o grande número de estados de transição de reações redox e dos grupos  $-SO_3H$  promoveram um excelente desempenho pseudocapacitivo para os materiais funcionalizados. Alcançou-se capacitâncias de até 1042 F/g em densidade de corrente de 1 A/g, com boa estabilidade cíclica (95% de retenção capacitiva após 3000 ciclos). Foi também montado um dispositivo supercapacitor assimétrico usando o material funcionalizado como eletrodo positivo e o GO reduzido como eletrodo negativo. A densidade de potência alcançada foi de 650 W/kg a 37,37 Wh/kg e de 7800 W/kg a 23,78 Wh/kg.

O dispositivo exibiu capacitância específica de 159 F/g a 1 A/g e permaneceu com 86% de retenção capacitiva após 8500 ciclos.

MAHDAVI *et al.* (2017)<sup>69</sup> realizaram a incorporação de grafeno funcionalizado com aminas em forma de aerogel em nanofibras de polianilina através de um procedimento simplificado objetivando aplicações eletroquímicas. O procedimento de síntese partiu da simultânea redução e funcionalização do óxido de grafeno (GO) com para-fenilenodiamina, uma vez que esta amina serviu também de agente redutor, e a conseqüente polimerização interfacial da polianilina a partir dos grupos amina. O nanocompósito gerado exibiu capacitância específica de 560 F/g com densidade de corrente de descarga de 1 A/g e uma máxima capacitância de 473 F/g com densidade de carga de 10 A/g.

MOHAMMADI *et al.* (2017)<sup>70</sup> sintetizaram nanocompósitos de óxido de grafeno funcionalizado com amina (f-GO) e poli (*o*-metoxianilina) covalentemente ligados (POMA/f-GO) via processo de polimerização *in situ* iniciado pelos grupos amina no grafeno. Os nanocompósitos de POMA/f-GO apresentaram valores de capacitância específica de 422 F/g a 0,5 A/g com perda de capacitância de apenas 4,8% após 1000 ciclos. Os materiais apresentaram morfologias hierárquicas singulares como nanoestruturas montadas sobre as folhas de f-GO (Figura 13), que aumentaram a área superficial acessível para as reações redox e permitiram uma difusão iônica mais veloz com excelente desempenho eletroquímico.



**Figura 13.** Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do nanocompósito POMA/f-GO<sup>70</sup>.

MEGAWATI *et al.* (2017)<sup>71</sup> avaliaram as propriedades eletroquímicas de óxidos de grafeno (GO) funcionalizados com aminas pelo método hidrotérmico variando as rotas sintéticas para obtenção do GO, como os métodos oxidativos de Staudenmaier (ST-GO), Hummers (HU-GO), Hofmann (HO-GO) e Brodie (BR-GO). Os percentuais de dopagem com nitrogênio nas funcionalizações aumentaram na ordem ST-GO < BR-GO < HO-GO < HU-GO. Da mesma forma, a quantidade de átomos de nitrogênio na forma de Piridina aumentou nesta ordem, aumentando também o desempenho eletroquímico do GO funcionalizado. Os grafenos dopados com nitrogênio exibiram maior sensibilidade com relação ao carbono vítreo para a detecção de ácido ascórbico, ácido úrico e dopamina.

SOLONARU e GRIGORAS (2017)<sup>72</sup> sintetizaram diferentes compósitos dispersíveis em água através da polimerização oxidativa *in situ* da anilina do ácido N-propanossulfônico em uma dispersão de óxido de grafeno reduzido (r-GO) em banho de gelo a 0 °C na ausência de surfactantes. Foram testadas diferentes proporções de r-GO e polianilina e a composição com as razões mássicas de 1:1 foi a que apresentou a maior capacitância específica, de 1019 F/g em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, com retenção de 80% de capacitância após 100 ciclos de carga e descarga galvanostática.

### **2.3 Óxido de grafeno funcionalizado com sulfetos de níquel e cobalto para aplicação como eletrodo em supercapacitores.**

Nos últimos anos, considerável esforço tem sido empregado em pesquisas para o desenvolvimento de materiais anódicos pseudocapacitivos para aplicação em supercapacitores assimétricos, como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>73</sup>,  $\text{MoO}_3$ <sup>74</sup>,  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>75</sup> e calcogenetos de metais de transição<sup>76</sup>, que têm sido obtidos com diferentes morfologias e alta atividade eletroquímica como alternativa de baixo custo e não poluente frente ao uso de  $\text{RuO}_2$ , porém com baixas taxas de transferência de elétrons<sup>77,78</sup>. Muitos trabalhos recentes têm demonstrado que sulfetos de metais de transição apresentam desempenho superior devido à sua menor eletronegatividade, ótima condutividade elétrica, alta capacitância específica teórica e grande número de sítios redox quando comparados aos óxidos equivalentes<sup>79</sup>. Em particular, o sulfeto de cobalto e níquel

tem sido considerados o mais promissor para aplicações em supercapacitores devido à sua alta atividade redox e seus múltiplos estados de oxidação reversíveis<sup>80</sup>. De forma análoga, os sulfetos de níquel têm atraído especial atenção devido às suas propriedades intrínsecas, como propriedades eletromagnéticas envolvendo uma transição de primeira ordem de um semicondutor antiferromagnético em baixas temperaturas para um metal paramagnético a altas temperaturas<sup>81</sup>.

Em 2013 Wang e colaboradores<sup>82</sup> sintetizaram nanocompósitos de sulfeto de níquel suportados em óxido de grafeno por meio de um processo hidrotérmico em autoclave a partir da L-cisteína. As partículas de NiS obtidas apresentaram distribuição homogênea sobre as folhas de GO, com diâmetro médio de 50 nm. Os resultados mostraram que a introdução do suporte de óxido de grafeno aumentou a condutividade do eletrodo, contribuindo para um aumento do comportamento supercapacitivo dos nanocompósitos. Os materiais apresentaram alta capacitância específica (800 F/g a 1 A/g) e longa estabilidade cíclica após 1000 ciclos de carga e descarga.

Mais recentemente, em 2014, o grupo de Ma, Shen e colaboradores desenvolveram<sup>83</sup> partículas de sulfeto de níquel revestidas com carbono e suportadas em óxido de grafeno reduzido (rGO) utilizando também uma rota hidrotermal em autoclave a partir da toureia. A composição estequiométrica das partículas foi determinada como sendo de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> exibindo diâmetros médios de 25,5 nm, cobertas com conchas de carbono de espessura de poucos nanômetros e uniformemente dispersas nas folhas de rGO. Em seus resultados foi observado um aumento significativo de desempenho eletroquímico quando comparado ao sulfeto de níquel e rGO isoladamente, com capacitância específica de 860,1 F/G em velocidade de varredura de 5 mV/s e 98,6% de retenção da capacitância após 500 ciclos com densidade de corrente de 5 A/g. O aumento do desempenho capacitivo foi atribuído ao efeito sinérgico advindo do aumento da condutividade e da área superficial da matriz de rGO com a adição das nanopartículas de sulfeto de níquel.

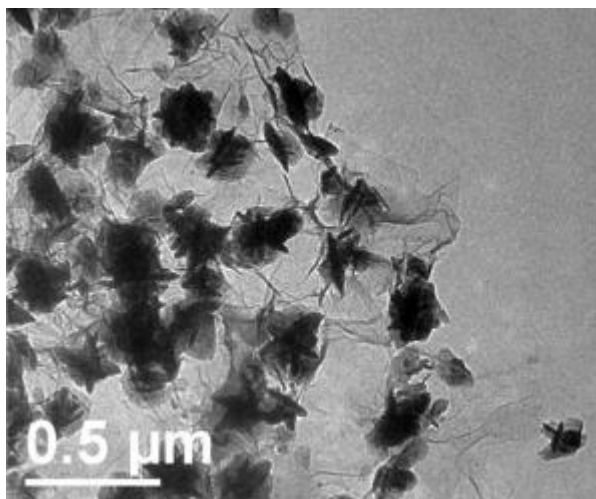
No mesmo ano, Prusty, Adhikary e Das<sup>84</sup> utilizaram uma rota experimental semelhante para o desenvolvimento de nanopartículas de sulfeto de níquel suportadas em óxido de grafeno reduzido, usando ácido tioglicólico tanto como agente redutor quanto como fonte de enxofre. O grupo obteve compósitos com capacitância específica de 109,37 F/g a 2,5 A/g e densidade de energia de

9,72 Wh/kg a 1000 W/kg, valores muito abaixo dos encontrados para compósitos semelhantes anteriormente apresentados na literatura, possivelmente devido às dificuldades experimentais em se obter partículas homogeneamente dispersas na matriz de GO e com distribuições de tamanhos em escala nanométrica.

Em outro estudo, Xu e Lu<sup>85</sup> utilizaram também um procedimento sintético em etapa única a fim de produzir um compósito de nanopartículas de sulfeto de cobalto depositadas em rGO usando tiosulfato de sódio como fonte de enxofre. Neste procedimento, a redução do óxido de grafeno e o crescimento das partículas de CoS ocorreram simultaneamente, formando uma estrutura híbrida com o CoS ancorado na superfície do rGO. Os materiais foram aplicados como eletrodos e exibiram capacitância específica de 550 F/g a 1 A/g e de 400 F/g a 40 A/g com excelente estabilidade cíclica após 5000 ciclos de carga e descarga galvanostática.

Em 2015, Liu, Wang e colaboradores<sup>86</sup> sintetizaram eletrodos compósitos de óxido de grafeno reduzido e CoS<sub>2</sub> com estruturas ondulatórias tridimensionais utilizando também um método hidrotérmico em autoclave na presença de tiosulfato de sódio. Assim como nos estudos anteriores, a combinação entre o sulfeto metálico e a matriz de rGO promoveu um melhoramento das propriedades eletroquímicas em comparação com os componentes individuais. O grupo encontrou que o compósito produzido a partir da proporção em massa de 1:2 entre CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e GO exibiu a mais alta capacitância específica, de 930,3 F/g a 2 A/g e de 677,9 F/g quando a densidade de corrente foi aumentada para 20 A/g. Além disso, na montagem de um supercapacitor assimétrico usando o compósito otimizado como catodo e carvão ativado como anodo o dispositivo alcançou uma voltagem operacional de 1,6 V com densidade de energia de 45,7 Wh/kg a uma densidade de potência de 797 W/kg além de excelente estabilidade após sucessivos ciclos de carga e descarga.

Mais recentemente, em 2016, Meng, Deng e colaboradores<sup>87</sup> fizeram uso também de rotas hidrotermais em autoclave, na presença de tiourea e etilenodiamina para a síntese de compósitos de grafeno e CoS em formato de hidrogel, com as partículas de sulfeto de cobalto ancoradas sobre as folhas de grafeno. As formas tridimensionais especiais originadas (Figura 14) conferiram ao compósito um alto desempenho eletroquímico, com capacitância específica de 564 F/g a 1 A/g, cerca de 1,3 vezes maior que a exibida pelo CoS isoladamente.



**Figura 14.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do hidrogel de óxido de grafeno e sulfeto de cobalto em estrutura tridimensional<sup>87</sup>.

Em 2017, o grupo de Ying, Shengyi e colaboradores<sup>88</sup> obtiveram nanocompósitos de óxido de grafeno e sulfeto de cobalto utilizando reações hidrotérmicas em autoclave a partir de acetato de cobalto e L-cisteína. Assim como para todos os demais estudos encontrados na literatura envolvendo compósitos do gênero foi observado um efeito sinérgico entre o GO e o CoS no que tange às propriedades eletroquímicas, o que foi explicado como sendo resultado da combinação dos processos faradaicos de carga e descarga do CoS e de carga e descarga da dupla camada elétrica no GO, além de o substrato bidimensional do óxido de grafeno ter promovido um aumento de condutividade ao eletrodo. A maior capacitância encontrada para o compósito foi de 550 F/g.

Em outro trabalho envolvendo a síntese de compósitos de NiS suportados em GO, o grupo de Pandey e Ravuri<sup>89</sup> obteve os materiais híbridos utilizando também uma rota hidrotermal simples em autoclave, tendo a tioacetamida como fonte de enxofre e usando a polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante para favorecer a formação das nanopartículas de sulfetos. Nas caracterizações eletroquímicas o compósito com a maior capacitância, de 187,53 F/g, calculada a partir de curvas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 10 mV/s foi o preparado com 40% em massa de NiS, o que foi explicado como sendo devido a uma redução na resistência de transferência de carga conferida pelas partículas do sulfeto metálico.

Recentemente, em 2018, Chiu e Chen<sup>90</sup> fabricaram materiais combinados de sulfetos de níquel e cobalto suportados em matriz de óxido de grafeno, porém

utilizando nanotubos de carbono como espaçadores a fim de evitar a agregação das estruturas bidimensionais do rGO, construindo uma rede condutiva no intuito de aprimorar o transporte elétrico. Os compósitos foram sintetizados usando um processo hidrotérmico em etapa única, na qual tanto a redução do óxido de grafeno quanto a formação das nanopartículas de sulfetos metálicos a partir da tiourea ocorreram simultaneamente em autoclave. Os testes feitos na montagem de supercapacitores assimétricos com os materiais obtidos comprovaram sua eficácia nesta aplicação, sendo capaz de acender um diodo emissor de luz (LED), apresentando densidade de energia de 21,06 Wh/kg a uma densidade de potência de 729 W/kg. O dispositivo atingiu capacitância específica máxima de 69,3 F/g em uma densidade de corrente de 1 A/g.

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivos gerais**

Este trabalho teve como objetivo sintetizar materiais à base de grafeno a partir do método químico (oxidativo), através do qual o grafeno é obtido por meio da oxidação abrasiva do grafite seguido de processos de esfoliação e redução, e utilizá-los como materiais de suporte na obtenção de novos materiais com potencial aplicação em supercapacitores eletroquímicos, usando para isso reações em etapa única assistidas por micro-ondas.

### **3.2 Objetivos específicos**

#### **3.2.1 Parte I**

Aplicar quatro aminas diferentes (p-fenilenodiamina, dibenzilamina, diisopropilamina e piperidina) em uma síntese de óxido de grafeno reduzido funcionalizado com amina em etapa única, usando uma via assistida por micro-ondas e investigar seu desempenho eletroquímico.

#### **3.2.2 Parte II**

Utilizar as aminas cujas funcionalizações com o óxido de grafeno possibilitaram a síntese de materiais com os melhores desempenhos eletroquímicos na parte I (piperidina e diisopropilamina) e uma amina de controle (dibenzilamina) para obter materiais compósitos com sulfetos de cobalto e níquel, utilizando também uma via assistida por micro-ondas em etapa única e investigar o desempenho eletroquímico dos materiais resultantes.



## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.3.1 Materiais

Grafite natural em flocos foi adquirido da empresa Nacional de Grafite Ltda (Minas Gerais, Brasil). O ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , > 99%), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98%), dimetilformamida (DMF), p-fenilenodiamina (> 99%), dibenzilamina (97%), diisopropilamina (99%) e piperidina (99%) foram comprados da Sigma-Aldrich. O permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , 99%) foi adquirido da Neon Commercial.

### 4.3.2 Síntese

O GO foi preparado pela rota descrita por Marcano *et al.*<sup>36</sup>. Num procedimento típico, adicionou-se  $\text{KMnO}_4$  (18 g) a 3 g de flocos de grafite natural e depois dispersou-se numa solução de 400 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  (9:1 relação molar). A mistura foi agitada a 50 °C durante 12 h. Depois disso, a mistura foi resfriada até à temperatura ambiente e vertida sobre 400 mL de gelo e 3 mL de solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v. A suspensão GO resultante foi filtrada e depois centrifugada (6000 rpm, 1 h). O sólido obtido foi lavado com água destilada, solução aquosa de HCl (30% v/v) e etanol. O GO obtido foi então seco a 100 °C por 10 h.

#### 4.3.2.1 Parte 1

Para a síntese dos materiais GO-amina foram utilizadas as seguintes aminas: p-fenilenodiamina (PPD), dibenzilamina (DBA), diisopropilamina (DPA) e piperidina (PA). O GO (200 mg) foi esfoliado em 50 mL de dimetilformamida (DMF) dentro de um banho ultrassônico durante 20 min e depois adicionou-se 30 mL de amina. A suspensão foi sonicada durante 20 min. A mistura resultante foi aquecida num forno micro-ondas até 120 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e o sistema foi mantido a esta temperatura durante 30 min (Figura 15). Adicionaram-se 300 mL de etanol anidro à suspensão obtida e, finalmente, o GO funcionalizado foi separado por centrifugação e lavou-se com água destilada e etanol. As GO-aminas obtidas foram secas a vácuo a 100 °C durante 6 h. Quatro amostras de GO-amina foram

obtidas e nomeadas de acordo com a molécula de amina: GO-PPD, GO-DBA, GO-DPA e GO-PA.

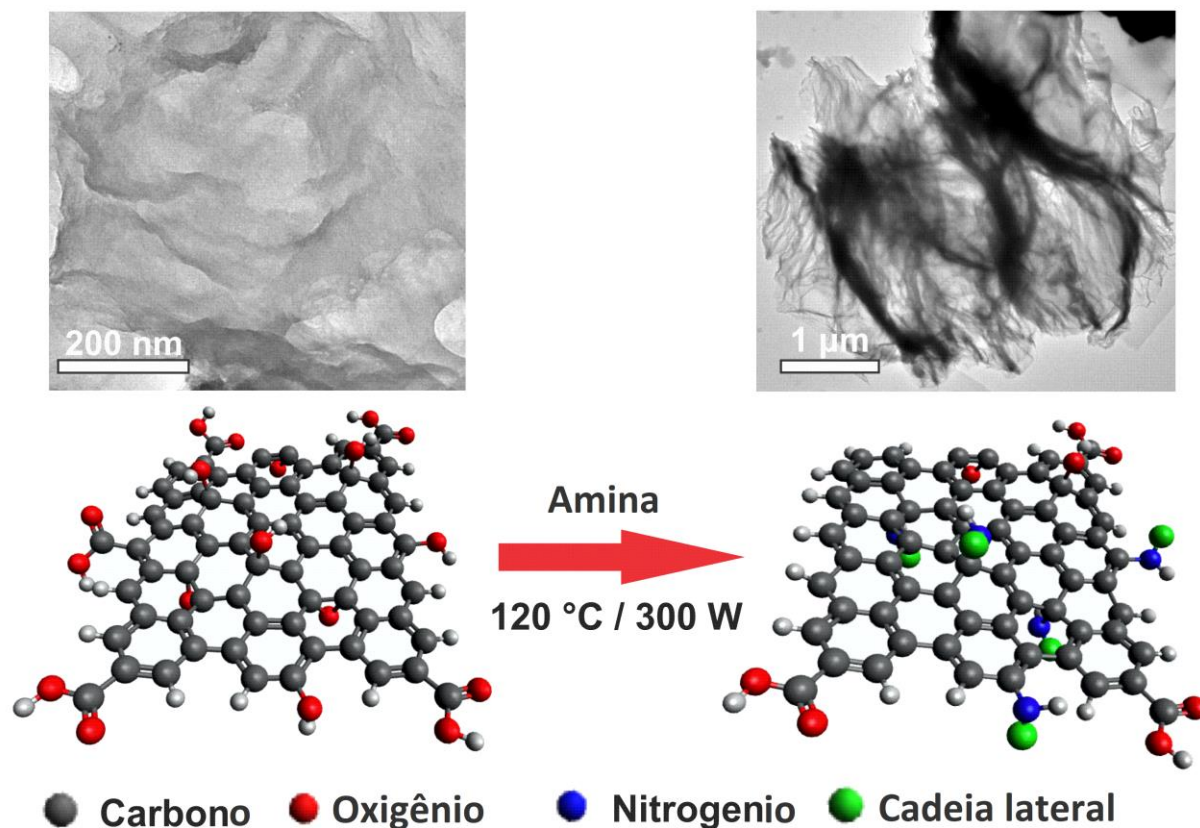


Figura 15. Representação esquemática de um procedimento típico de síntese em forno micro-ondas.

#### 4.3.2.1 Parte 2

Para a síntese do óxido de grafeno funcionalizado com aminas e sulfetos metálicos foram utilizadas as seguintes aminas e os seguintes metais: dibenzilamina (DBA), diisopropilamina (DPA), piperidina (PA), níquel e cobalto. O GO (200 mg) foi inicialmente esfoliado em 50 mL de dimetilformamida (DMF) com o auxílio de uma ponta de ultrassom (amplitude 40%, 750 W, 25 kHz) por 30 min. Em seguida foram adicionados, sob agitação magnética, de acordo com o metal empregado na síntese, 198 mg de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou 170 mg  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , seguidos de 153 mg de tioacetamida ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ) – proporção de 1 mol de metal para 3 mol de tioacetamida<sup>91</sup> – de modo a obter uma massa final de metal correspondente a 20% em massa. Por último, também sob agitação magnética, foram adicionados 20 mL de amina. A solução final foi então aquecida em forno Micro-ondas até 120 °C a 10 °C/min e

mantida nesta temperatura por 30 min. Após resfriamento, o precipitado final obtido foi separado por centrifugação e lavado em sucessivas etapas com etanol anidro e água destilada. Os materiais obtidos foram secados em estufa a 80 °C por 12 h e nomeados de acordo com as aminas e os metais empregados na síntese: GO DBA CoS, GO DBA NiS, GO DPA CoS, GO DPA NiS, GO PA CoS, GO PA NiS. Em todos os procedimentos de síntese foram também levadas ao forno Micro-ondas soluções contendo apenas o GO, os precursores metálicos e a tioacetamida ou somente estes últimos para fins de comparação.

### 4.3.3 Caracterização

Os espectros de FTIR foram obtidos à temperatura ambiente com um espectrômetro Perkin Elmer SPECTRUM 400. Foram realizadas análises de difração de raios-X em pó (DRX) em um equipamento Bruker D8 DISCOVER operando com radiação Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å) gerado a 40 kV e 40 mA com 2 $\theta$  de 5 a 90°. As curvas de termogravimetria (TG) foram obtidas em um equipamento Shimadzu TGA 50/50H sob fluxo de argônio (50 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min até 600 °C. As medições de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) foram realizadas em câmara de ultra-alto vácuo (pressão de base inferior a 2,0 × 10<sup>-9</sup> mbar) usando fonte de excitação monocromática Al-K $\alpha$  (1486,6 eV) com potência de saída ajustada a 350 W e analisador de energia de elétrons hemisféricos SPECS PHOIBOS 150 MCD. Os espectros amplos e de alta resolução foram gravados com energias de passagem de banda de 50 e 40 eV, respectivamente. As varreduras foram adquiridas usando uma corrente de emissão de injetor de 0,8  $\mu$ A para uma compensação de carga. O software CasaXPS (v 2.3.15) foi usado para analisar todos os dados de XPS ([www.casaxps.com](http://www.casaxps.com)). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JEM-1400 com ampliação de 800,000x e 120 kV. Para essas análises, as amostras foram dispersas em etanol em banho ultrassônico e depositadas em um filme de formvar sobre grade de cobre de 200 mesh. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>13</sup>C foram registrados em um espectrômetro Varian-Agilent 400 MHz, operando a 100,52 MHz (correspondente a um campo magnético de 9,4 T). Uma cabeça de prova de radiofrequência de

ressonância tripla (RF) com rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro foi utilizada para experimentos com centrifugação por ângulo mágico (MAS) a uma frequência de rotação de 14 kHz. O sinal de RMN de  $^{13}\text{C}$  de grupos metil no hexametilbenzeno (HMB) - com um deslocamento químico de 17,3 ppm em relação ao tetrametilsilano (TMS) - foi utilizado como referência secundária de deslocamento químico. Uma sequência de pulso especialmente projetada para evitar o *background* da sonda foi utilizada com um pulso  $\pi/2$  (4.3  $\mu\text{s}$ ) imediatamente seguido por um par de pulsos  $\pi$  (8.6  $\mu\text{s}$ ) e detecção do decaimento de indução livre (FID)<sup>92</sup>. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier do FID após acumulação de 3000 varreduras com intervalo de 15 s, janela espectral de 250 kHz e tempo de aquisição de 8.192 ms. As distribuições de tamanho de poro de Barret-Joyer-Halenda (BJH) e a área de superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para os diferentes materiais foram obtidas por adsorção de nitrogênio usando o analisador de porosidade e área superficial AutosorbQ (Quantachrome, EUA). Antes da análise, as amostras foram degaseificadas a 80 °C durante 24 horas a vácuo.

#### 4.3.4 Preparação dos eletrodos e caracterização eletroquímica

Todas as medições eletroquímicas foram realizadas no equipamento AUTOLAB PGSTAT 302N. Os eletrodos foram preparados por dispersão de 1,0 mg de cada amostra em 190  $\mu\text{L}$  de DMF e 10  $\mu\text{L}$  de solução de Nafion® em banho ultrassônico durante 5 minutos para formar uma pasta homogênea. Cada dispersão (10  $\mu\text{L}$ ) foi depositada sobre um eletrodo de carbono vítreo (diâmetro 4 mm). Em seguida, os eletrodos foram secos em estufa a 120 °C durante 1 hora. Para todos os experimentos de Voltametria Cíclica e Carga e Descarga Galvanostática, um sistema de três eletrodos foi aplicado usando uma faixa de potencial de 0,0-1,0 V *versus* Ag/AgCl. Os valores de capacitância específica (**C**) foram calculados como descrito na literatura<sup>93</sup> usando a relação  $\mathbf{C} = (I \times t)/(V \times m)$  onde, *I* é a corrente de descarga constante, *t* representa o tempo de descarga, *V* é a tensão de descarga e *m* é a massa de material ativo depositada no eletrodo. As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas usando um sinal sinusoidal de 10 mV e uma faixa de frequência de 100 kHz a 1 Hz.

#### **4.3.4.1 Parte 2**

Na preparação dos eletrodos foram medidas as seguintes quantidades de cada amostra: GO PA CoS (0,820 mg), GO DBA NiS (1,526 mg), GO DBA CoS (1,480 mg), GO DPA CoS (1,351 mg), GO CoS (0,985 mg), GO NiS (1,090 mg), CoS (1,200 mg), NiS (0,750 mg), GO DPA NiS (1,141 mg) e GO PA NiS (0,452 mg). Os procedimentos de deposição e análise foram os mesmos descritos na seção anterior, com a ressalva de que toda a massa pesada para cada amostra foi depositada sobre o eletrodo de trabalho, ou seja, toda a dispersão (200  $\mu$ L) foi utilizada, com deposições de 10  $\mu$ L.

## 5. CAPÍTULO I – Síntese direta do óxido de grafeno funcionalizado com aminas por meio de reações assistidas por Micro-ondas: uma excelente alternativa para materiais de suporte em supercapacitores

### 5.1 Resultados e Discussão

#### 5.1.1 Caracterização

A técnica de DRX é uma ferramenta muito importante para estudar as mudanças no espaçamento interplanar de materiais de GO<sup>42</sup>. A introdução de grupos de alquilaminas na estrutura do GO afeta esse espaçamento “d” e, portanto, o grau de empilhamento do GO. Os padrões de difração, Figura 16, mostram picos típicos de difração do óxido de grafeno a  $2\theta = 12,8^\circ$ , associados aos planos de difração (002), um espaçamento entre as camadas de 0,69 nm, calculado a partir da Lei de Bragg<sup>94</sup>. Para o grafite natural, o pico principal está localizado em  $2\theta = 26^\circ$  e a mudança deste pico para  $2\theta = 12,8^\circ$  ocorre devido à expansão do espaço interplanar causada pela introdução de grupos funcionais e a intercalação de moléculas de água entre as camadas de grafeno após a oxidação<sup>94,95</sup>.

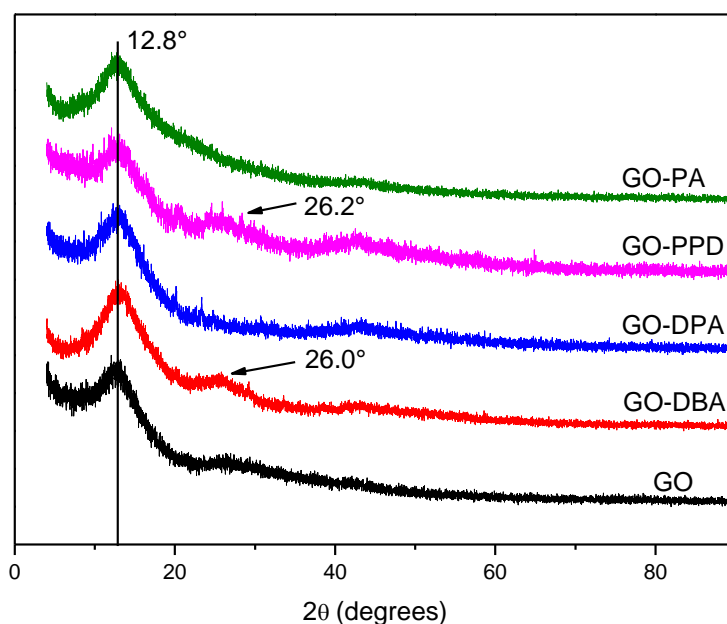
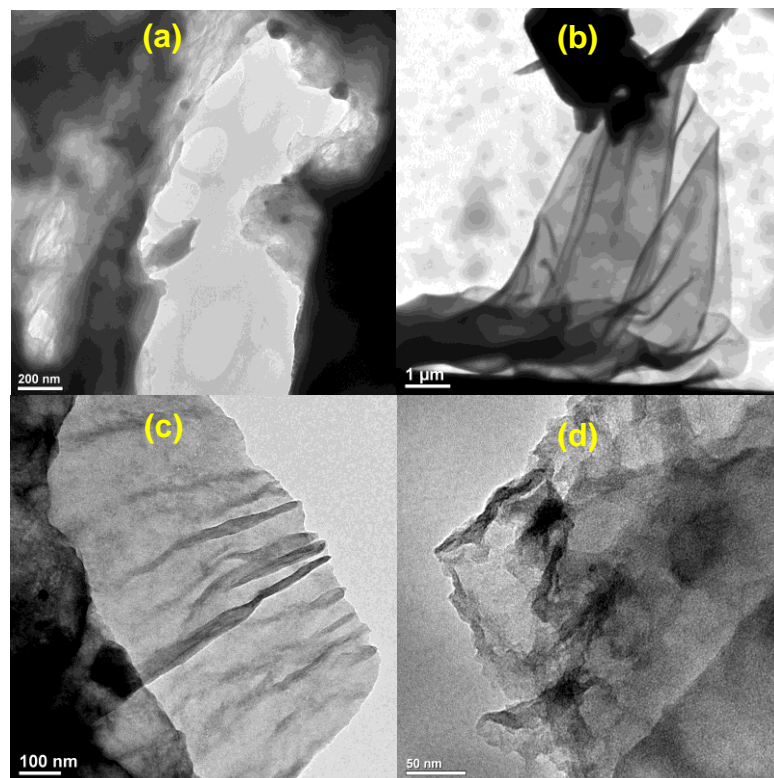
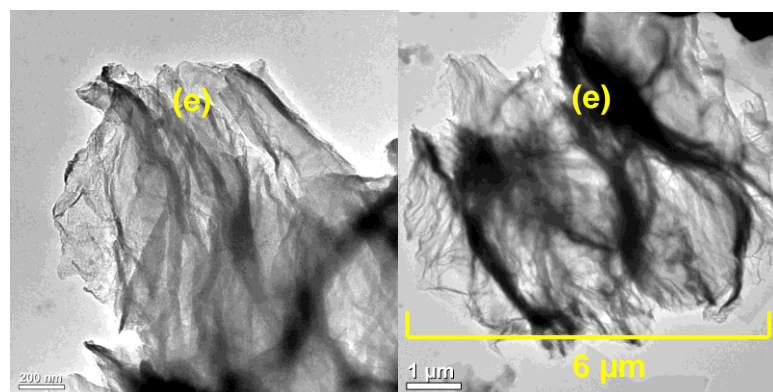


Figura 16. Padrões de DRX para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA.

O mesmo pico observado para o GO a  $2\theta = 12,8^\circ$  também foi observado para todos os materiais funcionalizados com amina, indicando que os grupos amina não foram inseridos entre as camadas. No entanto, para os materiais GO-PPD, GO-DPA e GO-DBA, Figura 16, observou-se uma ligeira mudança na posição do pico para ângulos mais altos, para  $2\theta = 13,2^\circ$  (distância interplanar = 0,66 nm) como o aparecimento de picos de baixa intensidade a  $2\theta = 26,2^\circ$  e  $26,1^\circ$  para o GO-PPD e GO-DBA, respectivamente. Essas descobertas podem indicar que uma redução parcial das estruturas do GO pode ter ocorrido, diminuindo o número de grupos funcionais nos espaços interplanares e o aparecimento de um pico de difração típico de materiais carbonosos desordenados. Assim, a introdução dos grupos amina na estrutura do GO parece ser acompanhada por uma redução parcial dos outros grupos funcionais, sendo a distância interplanar permanece praticamente inalterada.





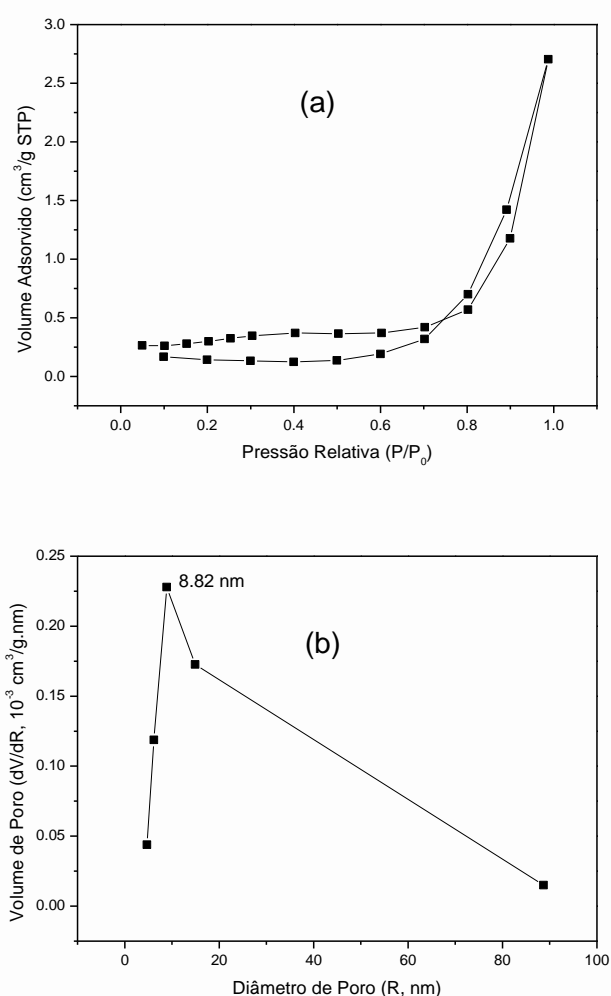
**Figura 17.** Imagens de MET para o GO (a), GO-DBA (b), GO-DPA (c), GO-PA (d) e GO-PPD (e).

As imagens de MET, Figura 17, mostraram que as estruturas de GO-amina apresentam um menor grau de agregação e empacotamento das nanofolhas de materiais funcionalizados, como evidenciado para o GO-PPD, Figura 17(e), em comparação com o GO, Figura 17(a). Estes resultados são indicativos da eficácia da funcionalização com amina, apesar de a distância interplanar dos materiais ter permanecido a mesma que antes das reações de funcionalização. Em outro estudo, em que o óxido de grafeno foi funcionalizado com dietilenotriamina<sup>96</sup>, foram encontradas estruturas semelhantes, observando também um maior número de curvaturas e dobras de superfície nas estruturas bidimensionais funcionalizadas com aminas quando comparadas com GO não funcionalizado. Essas curvaturas foram associadas com as ligações de hidrogênio mais regulares (menos aleatórias do que na estrutura do GO) entre as moléculas de amina. Uma rugosidade superficial tão característica seria uma vantagem importante para aplicações em reações catalíticas, devido à maior acessibilidade dos sítios catalíticos.

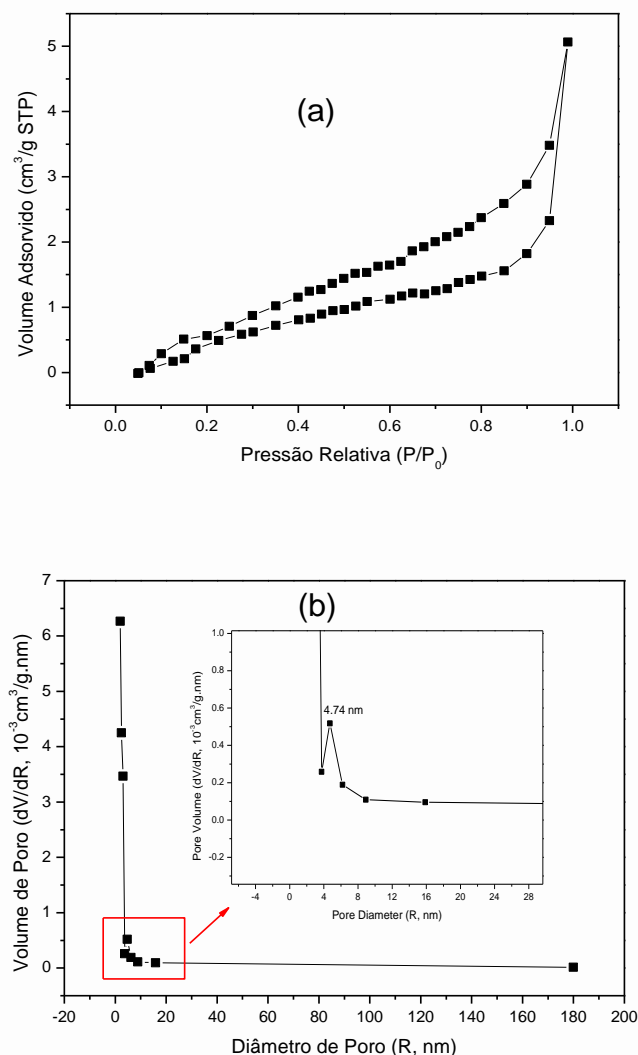
A área superficial específica e a distribuição de tamanho de poro para o GO e os materiais funcionalizados foram medidas usando a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio e as isotermas para GO e GO DBA são apresentadas nas Figuras 18 e 19. Para o GO (Figura 18a), a isoterma exibe as características combinadas das isotermas do tipo III e do tipo V, de acordo com a classificação IUPAC<sup>97</sup>, enquanto que o GO-DBA (Fig. 4a) mostra uma combinação de isotermas do tipo II e do tipo IV. Para todos os materiais, as áreas superficiais encontradas foram menores que  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , o que poderia ser esperado para materiais de óxido de grafeno reduzidos (rGO) hidrotérmicamente que normalmente exibem valores relativamente baixos de área superficial específica devido à intensa aglomeração de flocos de rGO durante o



processo de secagem a vácuo<sup>98,99</sup>. Uma alternativa para aumentar a área superficial evitando a agregação pode ser a liofilização<sup>100</sup>. No entanto, uma vez que os materiais de GO-aminas são esfoliados e depositados em uma matriz polimérica condutora durante a preparação do eletrodo, essa desvantagem deve ser mitigada. Além disso, as curvas de distribuição de volume de poros (Figuras 18b e 19b) obtidas utilizando o método BJH indicaram a presença de estruturas mesoporosas tanto para o GO quanto para o GO funcionalizado, mostrando volumes máximos de poro para diâmetros de poros de 8,82 nm para o GO e 4,74 nm para o GO-DBA.



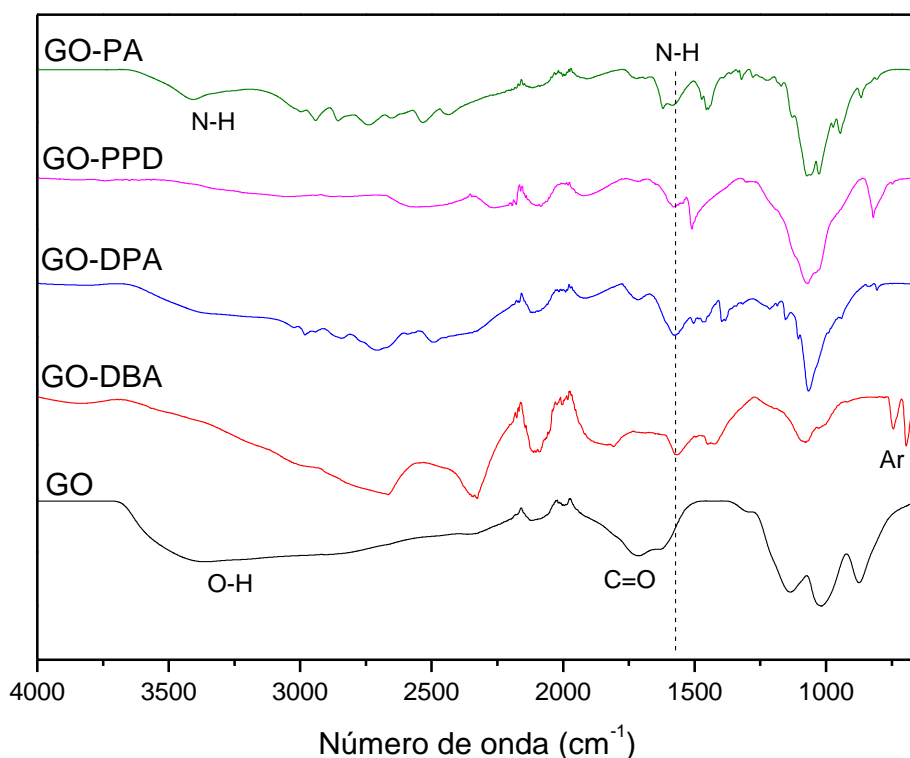
**Figura 18.** Isotherma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para o GO: (a) medida de área superficial (BET) e (b) distribuição de tamanho de poros (BJH).



**Figura 19.** Isotherma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para o GO-DBA: (a) medida de área superficial (BET) e (b) distribuição de tamanho de poros (BJH).

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do GO, GO-PPD e GO-PA, Figura 20, apresentam uma ampla faixa referente ao estiramento da ligação O-H centrada em 3600 cm<sup>-1</sup>, relacionada a moléculas de água adsorvidas e também a grupos funcionais álcool e ácido carboxílico. Também é possível observar a presença de bandas de estiramento da ligação C=O e C=C a 1715 cm<sup>-1</sup> e 1618 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, associadas aos grupos carboxílico, aldeído e cetona e às insaturações restantes das grandes áreas com carbonos com hibridizados sp<sup>2</sup> típicos da estrutura do GO<sup>101</sup>. Por outro lado, os materiais funcionalizados exibem principalmente bandas de estiramento de NH na região de

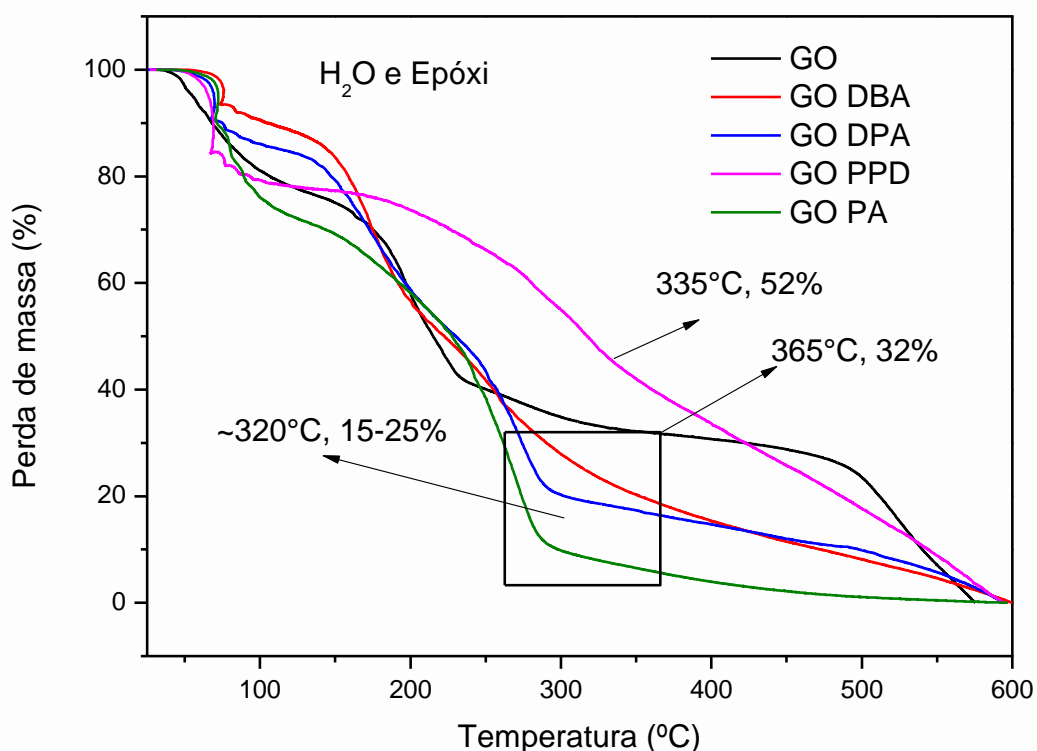
3400 a 3450  $\text{cm}^{-1}$  e em 1550  $\text{cm}^{-1}$ , indicando uma redução (diminuição nos grupos oxigenados) da estrutura de óxido de grafeno durante a reação de funcionalização com aminas em forno micro-ondas. Esse comportamento também foi encontrado no trabalho de Navaee e Salimi<sup>53</sup>, em que o óxido de grafeno foi funcionalizado com grupos amina usando amônia. Para os outros materiais de GO funcionalizados, notadamente GO-DBA e GO-DPA, Figura 20, houve uma diminuição na intensidade das bandas de absorção relacionadas aos grupos orgânicos cetona, aldeído e ácido carboxílico, possivelmente devido à redução da estrutura do óxido de grafeno. Analogamente, foram observadas bandas de estiramento de N-H em cerca de 1550  $\text{cm}^{-1}$  e duas bandas na região de 700-850  $\text{cm}^{-1}$  para a estrutura do benzeno 1,4-dissubstituído da estrutura da dibenzilamina<sup>102</sup>.



**Figura 20.** Espectros de FTIR para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA.

As curvas TG obtidas para os diferentes materiais, Figura 21, exibem uma primeira perda de massa em torno de 100  $^{\circ}\text{C}$ , atribuída à liberação de moléculas de água aprisionadas nas estruturas do GO e GO-aminas e também à decomposição

de grupos funcionais epóxi<sup>96</sup>. Uma segunda perda de peso na faixa de temperatura de 160-350 °C também é observada para todos os materiais, relacionada à eliminação das diferentes funções oxigenadas nas estruturas carbônicas, promovendo uma redução térmica dos materiais, gerando óxido de grafeno reduzido termicamente<sup>96</sup>. No entanto, os intervalos de temperatura destes segundos eventos de perda de massa são diferentes: para o GO a redução química total ocorre a 365 °C, deixando apenas 32% da estrutura de carbono, praticamente sem grupos oxigenados. Para outros materiais, a redução termina em torno de 320 °C, havendo permanência de aproximadamente 15 a 25% da massa inicial.



**Figura 21.** Curvas de TG para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA.

Os resultados de TGA indicam uma maior perda relativa de massa para os materiais funcionalizados com aminas do que para o óxido de grafeno não funcionalizado, indicando que grande parte da massa dos materiais funcionalizados pode ser enxertada com aminas adsorvidas nos materiais, que mesmo após os

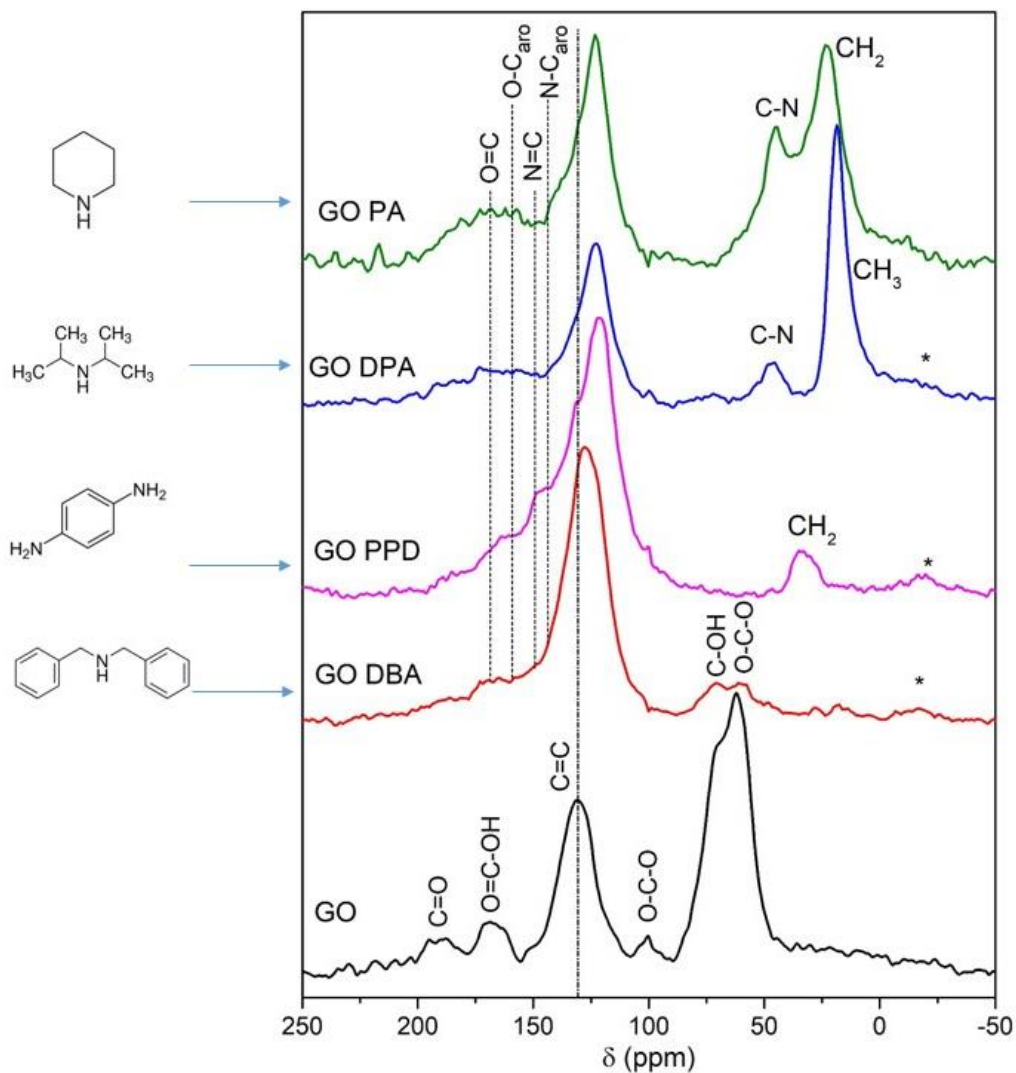
processos de lavagens sucessivas e secagem não foram removidos. No entanto, esse comportamento também foi observado na literatura para materiais de óxido de grafeno altamente funcionalizados com aminas ou cujos grupos de amina são de alto peso molecular<sup>103</sup>.

Os espectros de RMN de <sup>13</sup>C de estado sólido obtidos para o GO e os materiais funcionalizados, Figura 22, confirmam que as GO-aminas apresentam menos grupos funcionalizados com oxigênio do que o GO, uma vez que os picos a 60-70 ppm, que são atribuídos a grupos epóxi e álcool<sup>93,104</sup>, exibem uma intensidade relativa muito menor nos espectros correspondentes às amostras GO-amina quando comparadas ao espectro obtido para o GO. Para o GO-PPD e GO-PA, esses picos não são detectados. O mesmo raciocínio pode ser aplicado aos grupos carbonila e carboxila, que são abundantes na estrutura do GO e muito mais escassos nas GO-aminas, como demonstrado pelos espectros de RMN de <sup>13</sup>C. Além disso, observa-se um pico em 40-50 ppm para as amostras GO-PA e GO-DPA, associadas aos carbonos ligados a átomos de nitrogênio em estruturas cíclicas ou acíclicas<sup>93,104-106</sup>. Pela intensidade relativa dos picos em torno de 20 e 30 ppm, atribuída aos carbonos alifáticos em grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, especialmente nos espectros obtidos para o GO-PA e GO DPA, pode-se reiterar a informação trazida pelas análises de TG, que indicam uma impregnação das aminas ao longo das estruturas de óxido de grafeno reduzido. Assim, esses achados apontam para a remoção de grupos contendo oxigênio originalmente presentes no GO e, em alguns casos, sua substituição por funcionalidades contendo nitrogênio através das reações com as aminas precursoras.

Outro ponto de interesse que pode ser observado nos espectros mostrados na Figura 22 é o deslocamento químico do pico associado aos carbonos sp<sup>2</sup> (C=C) para freqüências mais baixas (*upfield shift*) para amostras de GO-amina, atingindo 121 ppm no caso da amostra GO-PPD, em comparação com o precursor GO (onde o deslocamento químico correspondente é de 131 ppm). Esse resultado é semelhante ao que foi previamente relatado para GOs funcionalizados com grupos contendo enxofre, onde essa mudança foi atribuída a uma desordem crescente nos planos basais devido à incorporação dos grupos funcionais<sup>107</sup>. Outra causa provável desse deslocamento é o crescimento das regiões de carbonos sp<sup>2</sup> como consequência da redução já discutida dos grupos contendo oxigênio. Esta redução

parcial do GO é conhecida por levar a um aumento nos efeitos devido às correntes eletrônicas dos anéis Benzeno nas áreas semelhantes ao grafeno, que produzem um campo magnético induzido que contribui para a proteção dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  e o conseqüente deslocamento químico do pico de RMN de  $^{13}\text{C}$  para valores referentes a campos mais intensos<sup>96,108</sup>. Seguindo este raciocínio, espera-se que exista uma correlação entre o deslocamento químico do pico associado aos carbonos  $\text{sp}^2$  no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , a intensidade relativa dos picos devido a grupos epóxi e álcool (a 60- 70 ppm) e a extensão da funcionalização com aminas de cada material. De fato, o pico associado aos carbonos  $\text{sp}^2$  é o mais deslocado para valores maiores de campo no caso de GO-PPD (121 ppm), cujo espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  não mostra nenhuma indicação dos sinais devido às porções contendo oxigênio originalmente presentes na estrutura do GO. Esta evidência sugere a ocorrência de uma extensa funcionalização com amina para este material. Por outro lado, para o GO-DBA, o pico associado a carbono  $\text{sp}^2$  é observado a 128 ppm, o que está muito mais próximo do deslocamento químico observado no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido para o GO primário (131ppm); o mesmo espectro mostra contribuições significativas devido a grupos epóxi e álcool (a 60-70 ppm), o que indica que esse material não foi completamente funcionalizado pela reação com amina.

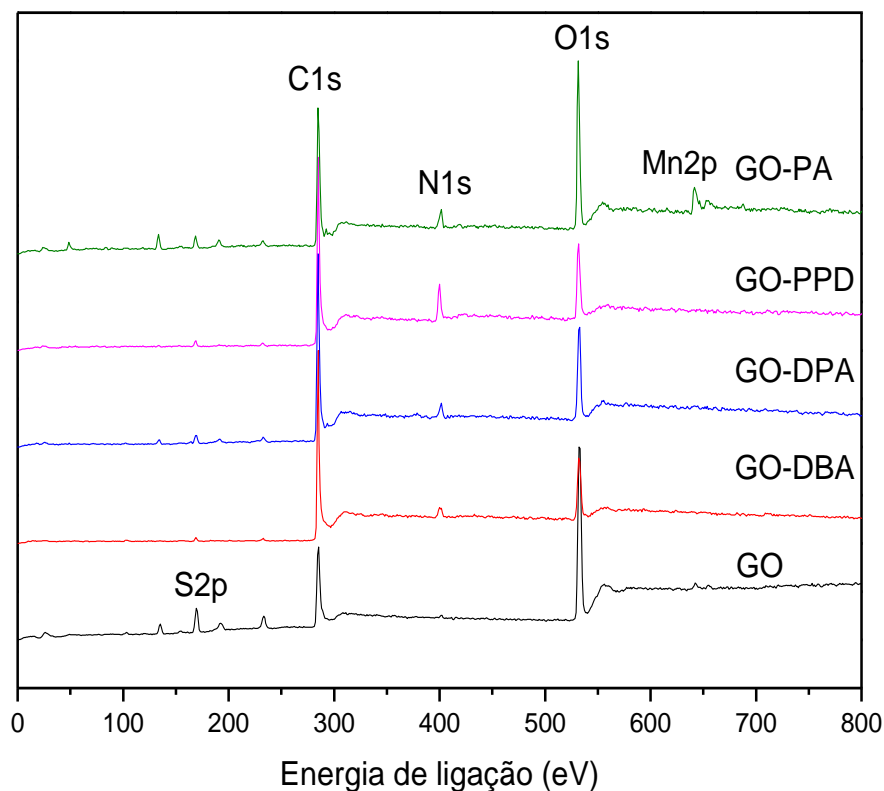
Também vale a pena notar a alta intensidade relativa dos picos de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para a amostra GO-PPD na região em torno de 140-150 ppm, que estão associados aos carbonos  $\text{sp}^2$  ligados a nitrogênio<sup>106</sup>. Esta observação é consistente com o fato de que essa amostra exibe o teor de N atômico mais alto (e o menor teor de O atômico) entre os materiais estudados, de acordo com os resultados XPS que serão discutidos mais tarde. Além disso, o pico observado a 33 ppm<sup>109</sup>, que é atribuído aos grupos de metileno produzidos como conseqüência da funcionalização, é outra evidência da eficácia da reação entre GO e a amina no caso da amostra GO-PPD.



**Figura 22.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  NMR para o GO e GO-aminas. Os asteriscos indicam bandas laterais.

Os espectros amplos de XPS, Figura 23, mostram os picos de C1s, O1s, S2p e N1s. A presença de enxofre e manganês como contaminantes deve-se ao uso de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na síntese do GO. As concentrações atômicas são mostradas na Tabela 1. Como pode ser visto, a concentração atômica de C das amostras de GO-amina é maior que a do GO, enquanto o percentual atômico de O segue a tendência oposta. Esse achado é consistente com a redução parcial do GO devido à funcionalização com amina, conforme discutido acima em conexão com a análise dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Como também mencionado anteriormente, a concentração atômica de N é particularmente alta no GO-PPD, de acordo com a

observação de alta intensidade relativa associada a N contendo grupos de carbono no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  desta amostra, mostrada na Figura 22.



**Figura 23.** Espectros amplos de XPS para o GO e GO-aminas.

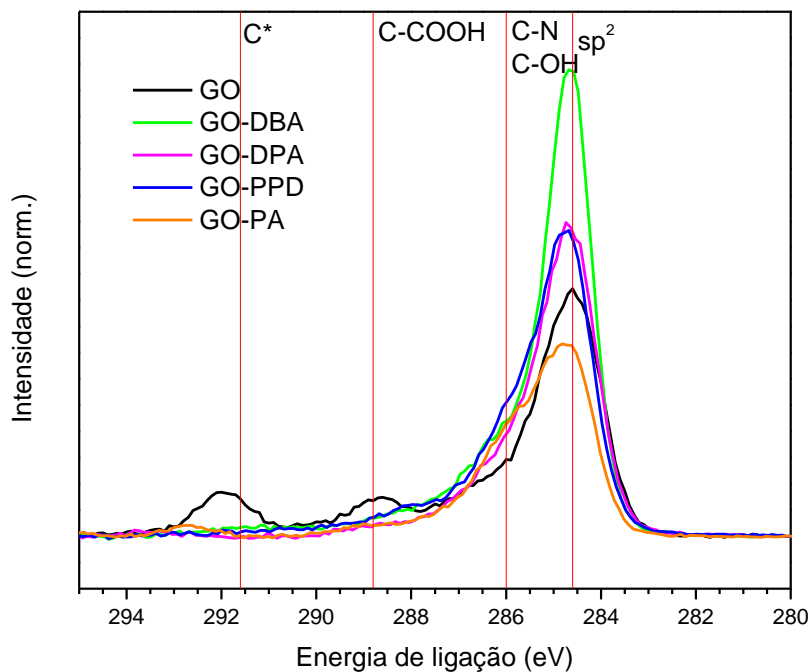
**Tabela 1.** Concentrações atômicas de C, N, O e S, %, para o GO e GO-aminas.

Amostra	%C	%N	%O	%S
GO	50.5	-	41.5	8.0
GO-DBA	81.0	4.0	14.0	1.0
GO-DPA	72.6	4.2	21.0	2.2
GO-PPD	77.0	8.8	13.1	1.1
GO-PA	65.9	5.6	25.8	2.7

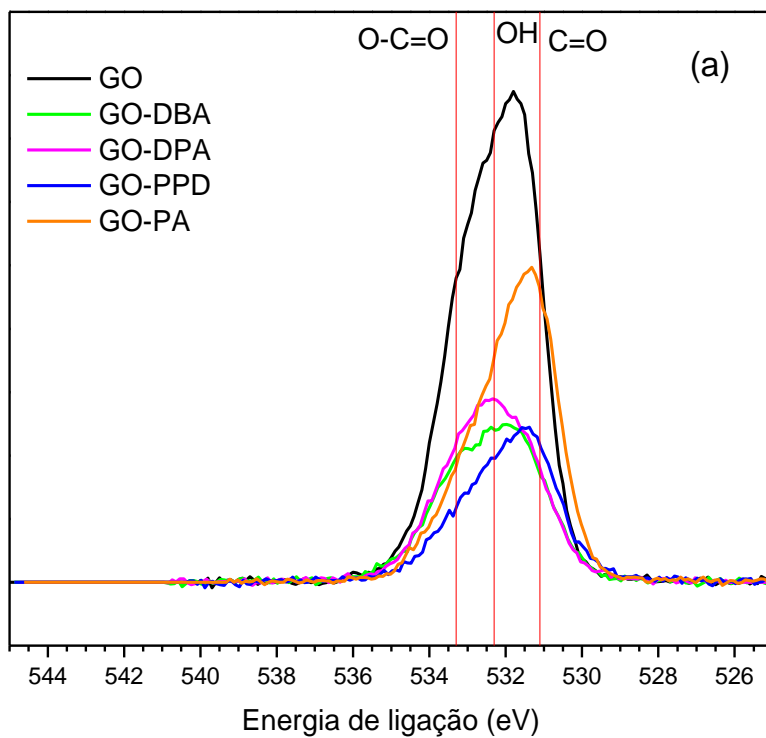


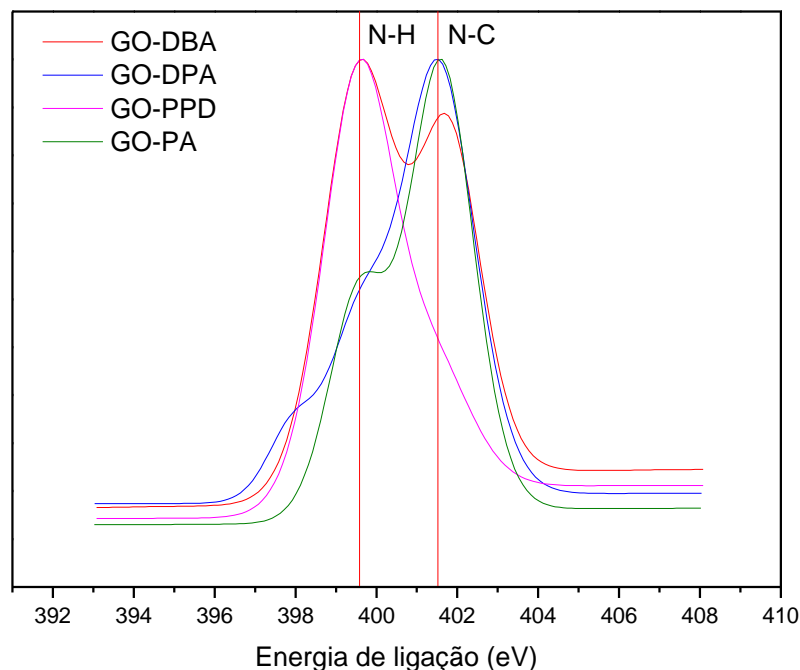
Os espectros de alta resolução de C1s obtidos para o GO e GO-aminas são mostrados na Figura 24. Pode-se notar para cada espectro que os átomos de carbono estão presentes principalmente na forma de anéis aromáticos em todas as amostras funcionalizadas, o que confirma o que foi apontado pelas outras técnicas de caracterização - isto é, que uma redução química da estrutura GO ocorreu durante as reações de funcionalização, com o conseqüente aumento do conteúdo de carbonos  $sp^2$  nas camadas semelhantes a grafeno que formam a estrutura das GO-aminas.

Os espectros de alta resolução dos picos de O1s e N1s para o GO e GO-aminas são mostrados nas Figuras 25a e 25b. Os espectros de alta resolução de O1s mostram os picos de O-H (532,7 eV), C = O (531,6 eV) e O-C = O (533,7 eV)<sup>53,54</sup> em diferentes proporções para cada amostra. Para todos os materiais, pode-se notar (Fig. 25b) uma maior contribuição do pico associado às ligações N-C em 401,5 eV, o que indica a formação de uma ligação química entre o nitrogênio das aminas e o esqueleto carbonônico, portanto, apontando para uma funcionalização real das estruturas do GO. Somente no espectro N1s para o GO-PPD (Fig. 25b), a contribuição dominante é devida a ligações N-H (399,6 eV), o que é esperado, uma vez que a estrutura de sua amina contém dois grupos  $NH_2$ . Alguns outros estudos<sup>53,42,101</sup> mostraram achados semelhantes na análise de XPS de GO funcionalizado com amina, reforçando a ocorrência da funcionalização.



**Figura 24.** Espectros de XPS de alta resolução para o C1s obtidos para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA.





**Figura 25.** Espectros de alta resolução de O1s (a) e N1s (b) para o GO, GO-DBA, GO-DPA, GO-PPD e GO-PA.

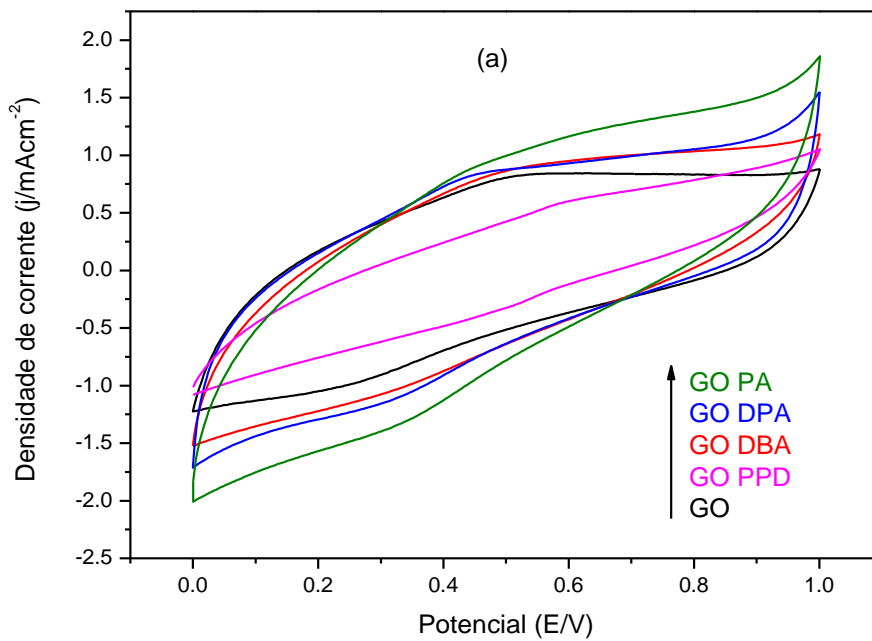
### 5.1.2 Desempenho eletroquímico

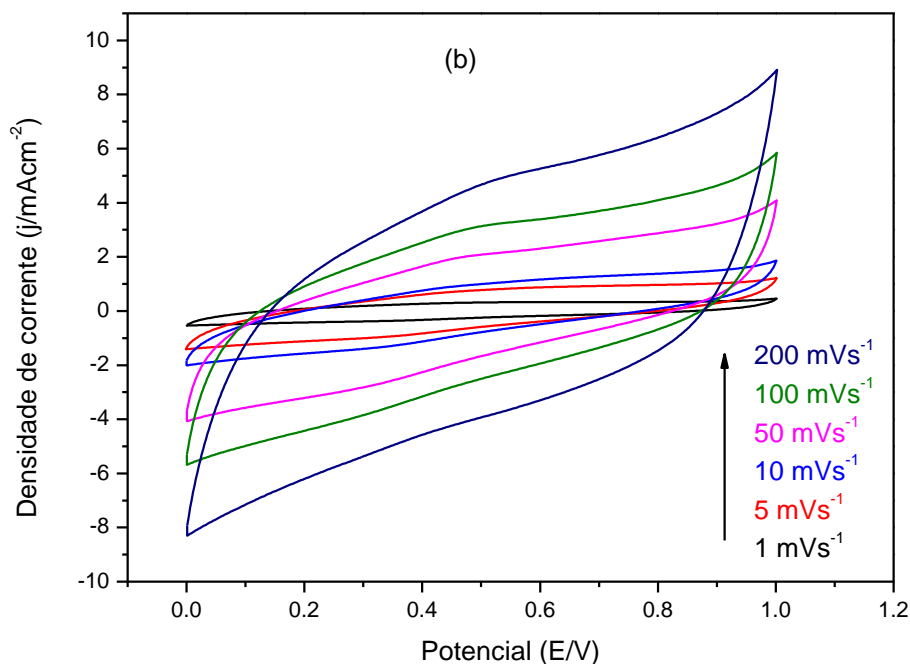
As curvas de voltametria cíclica (VC) obtidas para o GO e as GOs funcionalizadas com amina realizadas em solução aquosa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L são apresentadas na Figura 26.

A Figura 26(a) demonstra a melhoria no desempenho eletroquímico observado para os materiais modificados quando comparado ao óxido de grafeno sem funcionalização, como relatado em estudos semelhantes<sup>60,72</sup>, uma vez que todos os materiais de GO-aminas atingiram maiores densidades de corrente em altos potenciais em comparação com o GO em velocidade de varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . As densidades de corrente mais altas foram alcançadas pelo GO-DPA e GO-PA,  $1,63 \text{ mAcm}^{-2}$  e  $1,86 \text{ mAcm}^{-2}$  a 1,0 V, respectivamente. As curvas de voltametria cíclica obtidas para o GO-PA em diferentes velocidades de varredura, Figura 26(b), confirmam o excelente comportamento eletroquímico dos materiais funcionalizados, atingindo densidades de corrente de até  $8,9 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $200 \text{ mVs}^{-1}$ . Para essas

curvas, o desvio da retangularidade também foi descrito em trabalhos que envolvem modificações do GO com aminas<sup>60</sup>, que está associado às contribuições de pseudocapacitância dos grupos remanescentes contendo oxigênio presentes nas estruturas dos materiais funcionalizados.

A técnica de descarga e carga galvanostática foi aplicada para determinar a capacitância específica para os diferentes materiais. Os resultados, apresentados na Figura 27, mostram curvas de carga-descarga típicas para materiais funcionalizados à base de grafeno.





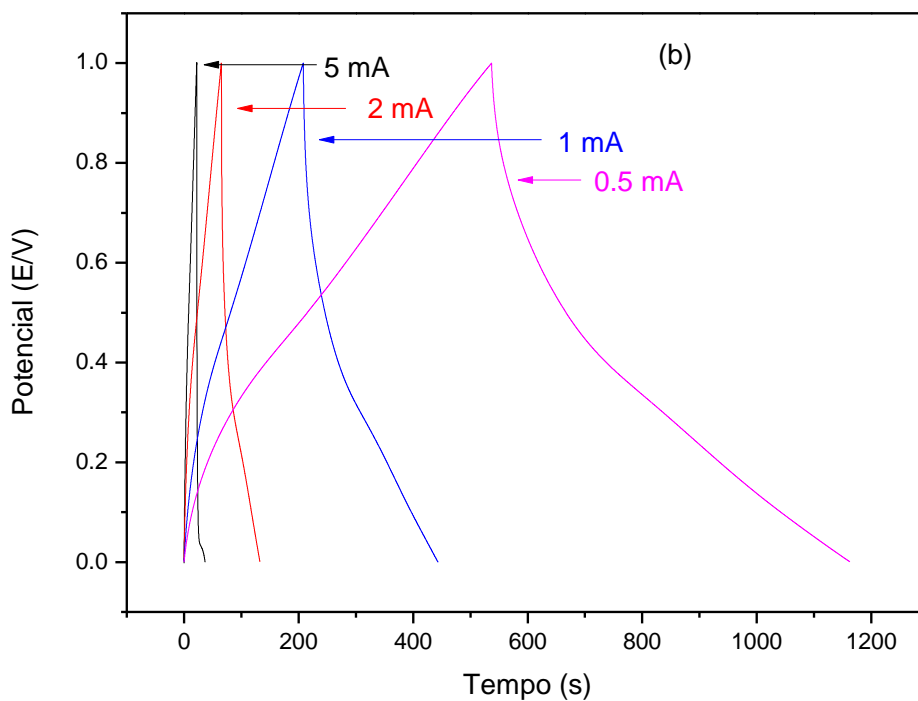
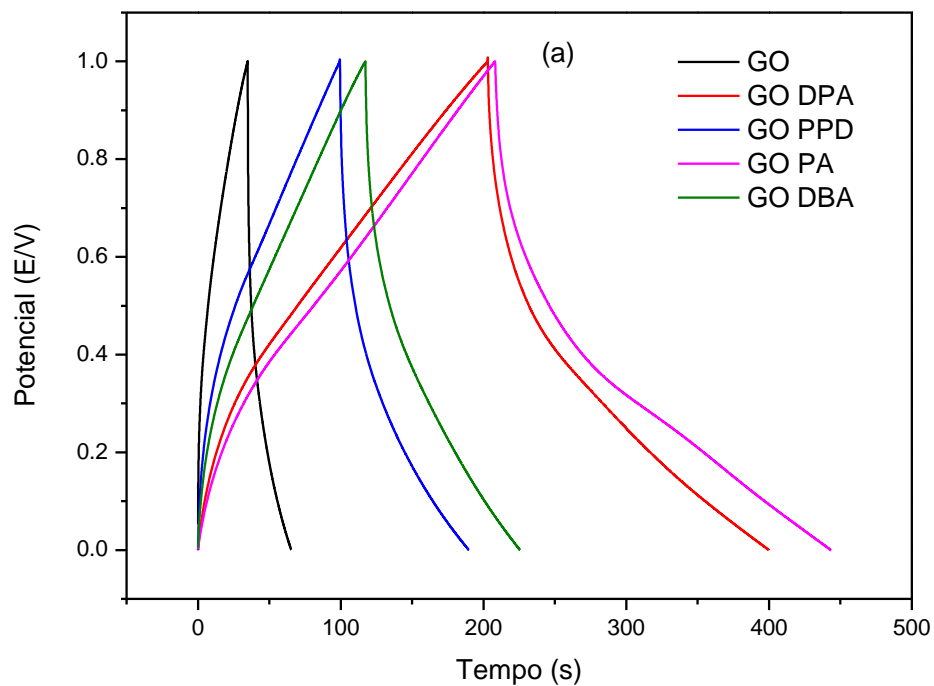
**Figura 26.** Voltametria Cíclica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L para (a) GO e GO-aminas a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  e (b) GO-PA em diferentes velocidades de varredura.

A Figura 27(a) confirma a melhoria do comportamento eletroquímico para os materiais modificados quando comparado ao GO, demonstrado nas curvas de VC. Os dois materiais que exibiram os mais altos tempos de descarga a  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  foram GO-PA e GO-DPA. As capacitâncias específicas calculadas para esses materiais foram  $290 \text{ F/g}$  e  $260 \text{ F/g}$ , respectivamente, enquanto  $205 \text{ F/g}$  para o GO-DBA,  $174 \text{ F/g}$  para o GO-PPD e um valor muito menor de  $42 \text{ F/g}$  para o GO. Valores de capacitância específicos semelhantes foram encontrados para outros materiais de óxido de grafeno funcionalizados com amina. Sk e Yue<sup>60</sup> prepararam uma montagem *layer-by-layer* de grafeno com p-fenilenodiamina exibindo capacitâncias específicas de até  $282.33 \text{ Fg}^{-1}$  com uma densidade de corrente de descarga de  $0,75 \text{ mAcm}^{-2}$ . Nos trabalhos de Mohammadi *et al.*<sup>70</sup> e Solonaru e Grigoras<sup>72</sup> em que óxido de grafeno funcionalizado com amina e óxido de grafeno não funcionalizado, respectivamente, são enxertados com diferentes polianilinas (PANI), os valores de capacitância específica a  $1,0 \text{ mAcm}^{-2}$  atingiram até  $381 \text{ Fg}^{-1}$  e  $650 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, nestes estudos, o GO funcionalizado com amina não foi avaliado separadamente do substrato de PANI, portanto, a alta capacitância

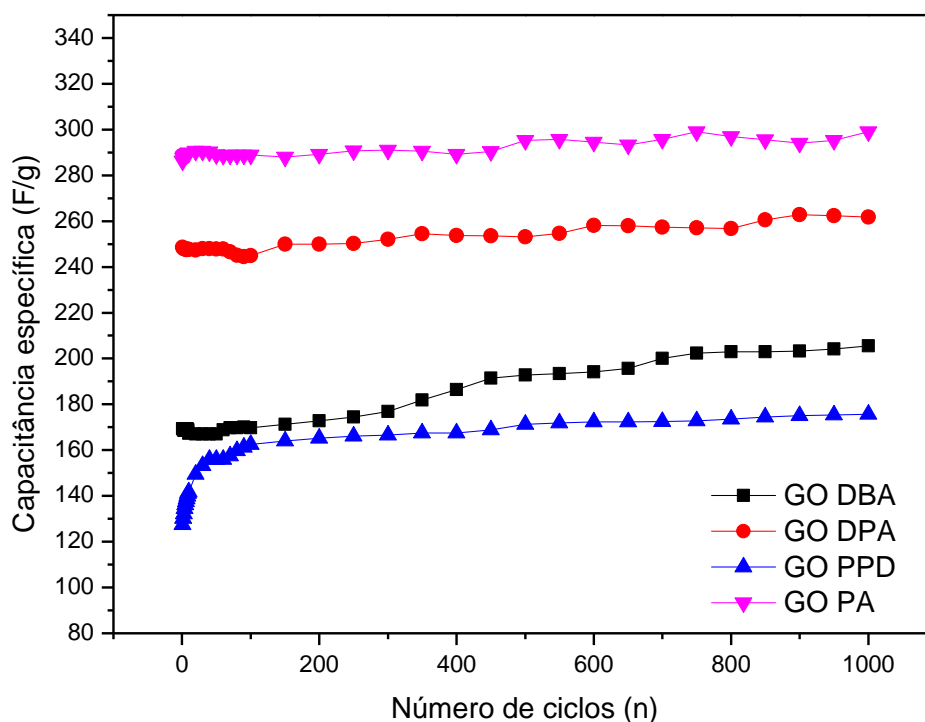
exibida pelos seus materiais não pode ser diretamente considerada para comparação com os materiais avaliados no presente trabalho, embora seja um bom indicador do efeito de sinergia exibido pelo óxido de grafeno funcionalizado com aminas em aplicações de supercapacitores. A Figura 27(b) mostra os altos tempos de carga e descarga exibidos pelo GO-DPA com menores densidades de corrente, aproximando-se de 1200 s a  $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ , confirmando o aumento da capacitância específica em densidades de corrente menores. Estes resultados também são comparáveis aos exibidos por materiais similares em trabalhos anteriores<sup>60,72</sup>.

Para uma melhor avaliação da estabilidade eletroquímica e da eficiência cíclica exibida pelos diferentes materiais de eletrodos modificados, foram realizados ciclos contínuos de carga-descarga com uma densidade de corrente constante de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , Figura 28. Conforme indicado anteriormente por VC e resultados de carga e descarga galvanostática, as melhores capacitâncias específicas foram obtidas para o GO-PA e GO-DPA, atingindo até 290 F/g e 260 F/g, respectivamente, após 1000 ciclos. Todos os materiais mostraram um aumento substancial da capacitância com o aumento do número de ciclos. Essa tendência é oposta ao comportamento esperado para materiais capacitivos, os quais deveriam perder desempenho após ciclos contínuos<sup>60,70,72</sup>. No entanto, o aumento da capacitância com o aumento do número de ciclos poderia ser facilmente explicado considerando o grau relativamente alto de funcionalização superficial exibido principalmente por GO DPA e GO-PA, que foi observado nos resultados de XPS. Os processos contínuos de carga e descarga eletroquímica provavelmente levam a uma maior redução superficial das estruturas semelhantes ao grafeno nas GO-aminas, aumentando suas propriedades capacitivas. Conforme descrito no trabalho de Wang e colaboradores<sup>110</sup>, há uma interação sinérgica entre nitrogênio e enxofre em estruturas de grafeno co-dopadas com estes elementos quando aplicadas a supercapacitores.

Enquanto o nitrogênio é descrito como responsável por aumentar a atração de íons nas camadas de grafeno e aumentar a capacitância devido às suas contribuições pseudocapacitivas, as espécies dopantes de enxofre como grupos sulfona e sulfóxidos são descritas como modificadores de superfície significativos de materiais de carbono, uma vez que as reações redox reversíveis que elas exibem também podem contribuir para a pseudocapitância.



**Figura 27.** Curvas de carga e descarga galvanostática em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol/L para (a) GO e GO-Aminas a 1,0 mAcm<sup>-2</sup> e (b) GO-DPA em diferentes densidades de corrente.



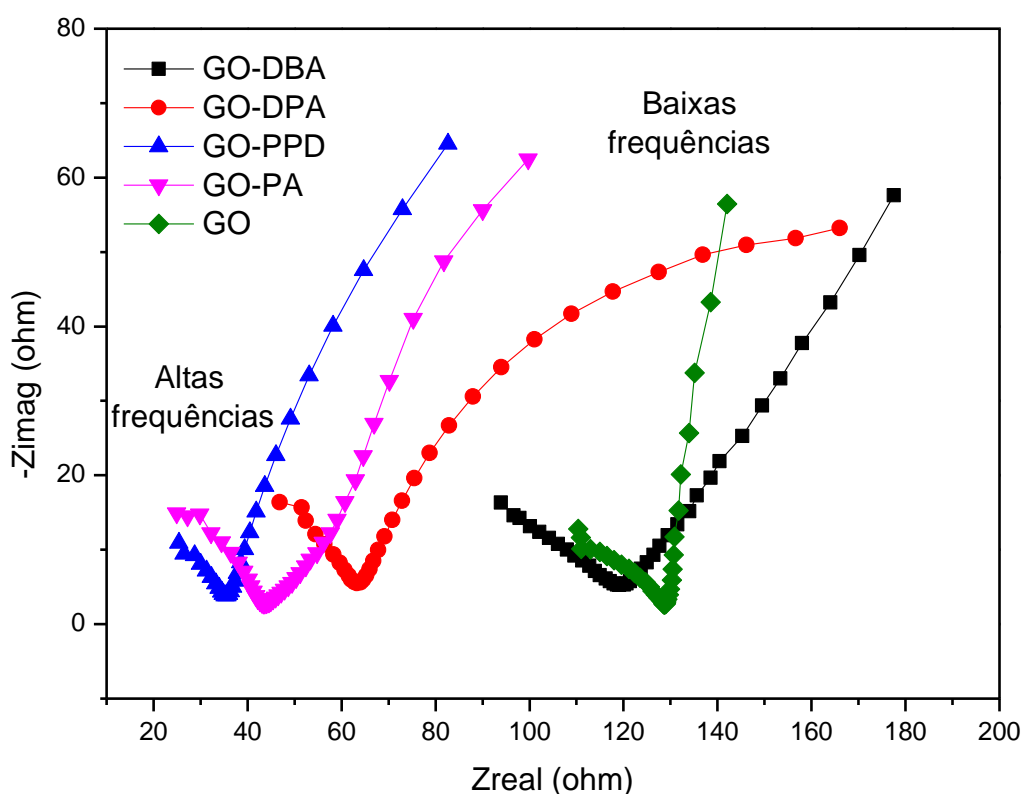
**Figura 28.** Testes de estabilidade cíclica para os eletrodos funcionalizados com aminas em densidade de corrente de descarga de  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  em solução eletrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol/L}$ .

Além disso, o melhor desempenho eletroquímico exibido pelo GO-DPA e GO-PA poderia estar associado às suas concentrações atômicas S superficiais mais altas, Tabela 1, quando comparado a GO-PPD e GO-DBA, cujo menor teor de enxofre superficial pode causar uma diminuição do efeito sinérgico N-S nestes materiais.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar a condutividade e a difusão de íons nos sistemas eletroquímicos formados pelos eletrodos de GO funcionalizados com amina. Os diagramas de impedância de Nyquist para o GO e os eletrodos funcionalizados, obtidos em uma faixa de frequência de  $100 \text{ kHz}$  a  $1 \text{ Hz}$ , são retratados na Figura 29. Na região de alta frequência, todos os materiais mostram um semicírculo, que foi descrito na literatura como uma resistência à pseudo-transferência e é associado à estrutura porosa do eletrodo<sup>111</sup>. Os semicírculos indicam uma alta resistência de folha para todos os



eletrodos (10-15  $\Omega$ ), o que aponta para uma alta resistência de transferência de carga interfacial que pode ser associada a uma baixa condutividade desses materiais<sup>112</sup>. Isso pode ser atribuído à adsorção de aminas na superfície do grafeno, como observado a partir da análise de TGA, bem como à presença de funcionalidades de oxigênio remanescentes que podem dificultar o transporte de elétrons, como observado para outros eletrodos de grafeno funcionalizados<sup>113</sup>. Na região de baixa frequência, as curvas são principalmente retas e paralelas ao eixo imaginário, com exceção do GO-DPA, o que indica uma baixa resistência de Warburg, confirmando a baixa resistência à difusão iônica típica para materiais capacitivos<sup>111</sup>. Os valores de resistência mais baixos foram observados para o GO PPD, GO-PA e GO-DPA.



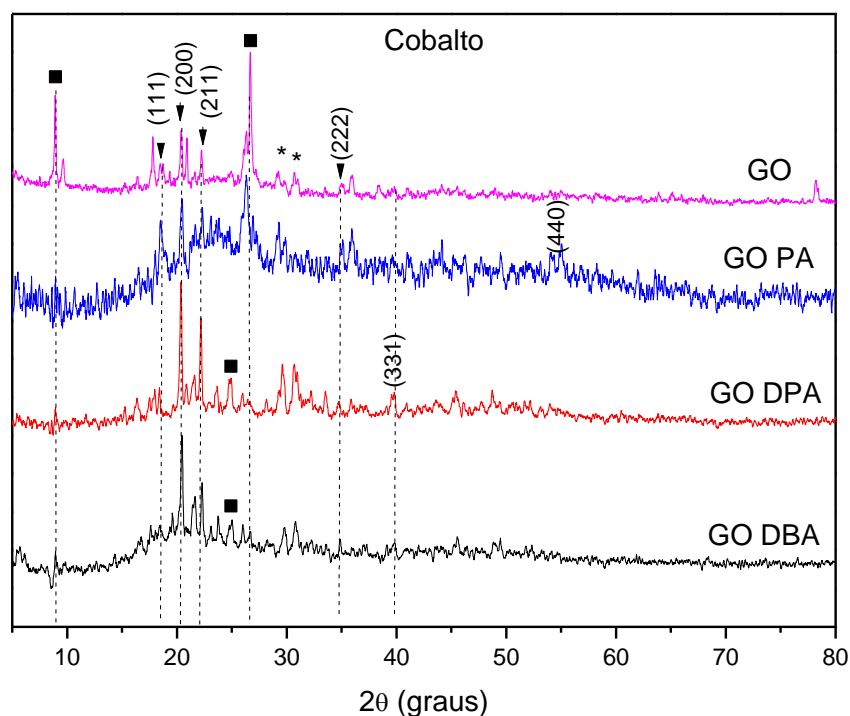
**Figura 29.** Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para os eletrodos de GO e GO-Aminas em solução eletrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L.

Finalmente, os resultados mostraram que a capacitância específica mais alta obtida para o GO-PA e GO-DPA pode ser explicada pela conjunção de três fatores: (i) o maior efeito sinérgico N-S nesses materiais; (ii) a sua menor resistência e (iii) a redução mais efetiva de grupos funcionais contendo oxigênio, conforme discutido anteriormente para os resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Apesar de sua baixa resistência, o GO-PPD mostra baixa capacitância específica, o que pode ser explicado pelo seu baixo teor de enxofre superficial. Neste caso, o efeito sinérgico S-N pode desempenhar um papel mais importante do que a resistência para a capacitância específica.

## 6. CAPÍTULO II – Síntese direta de nanocompósitos de óxido de grafeno funcionalizado com aminas e sulfetos de níquel e cobalto por meio de reações assistidas por Micro-ondas.

### 6.1 Resultados e Discussão

#### 6.1.1 Caracterização

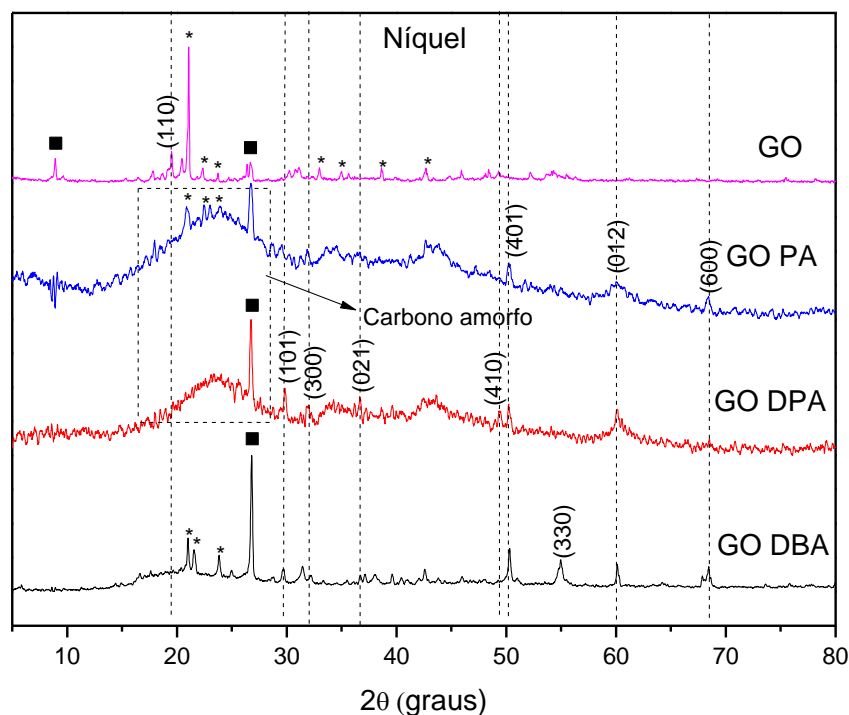


**Figura 30.** Padrões de DRX para os compósitos GO CoS, GO PA CoS, GO PA CoS, GO DPA CoS e GO DBA CoS.

Na Figura 30 são apresentados os difratogramas de Raios-X para o GO e os compósitos de GO funcionalizado com aminas e sulfeto de cobalto. A grande maioria dos picos observados, em valores de  $2\theta$  iguais a  $18,65^\circ$ ,  $20,42^\circ$ ,  $22,33^\circ$ ,  $35,02^\circ$ ,  $39,74^\circ$  e  $54,83^\circ$ , são correspondentes aos picos de difração da fase Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> cúbica de face centrada (JCPDS 75-1561), enquanto os picos presentes em  $29,29^\circ$  e  $30,79^\circ$  podem ser associados à difração da fase primitiva CoS hexagonal (JCPDS 75-0605).<sup>114</sup> É importante notar que o procedimento de síntese de uma única fase de sulfeto de cobalto é de grande dificuldade devido à sua estequiometria complexa e muito variável, sendo altamente sensível às condições experimentais, como tipo de

solvente, temperatura de decomposição, taxa de aquecimento e fonte de sulfeto, podendo apresentar as mais variadas proporções Co/S e diferentes fases.<sup>115,116</sup>

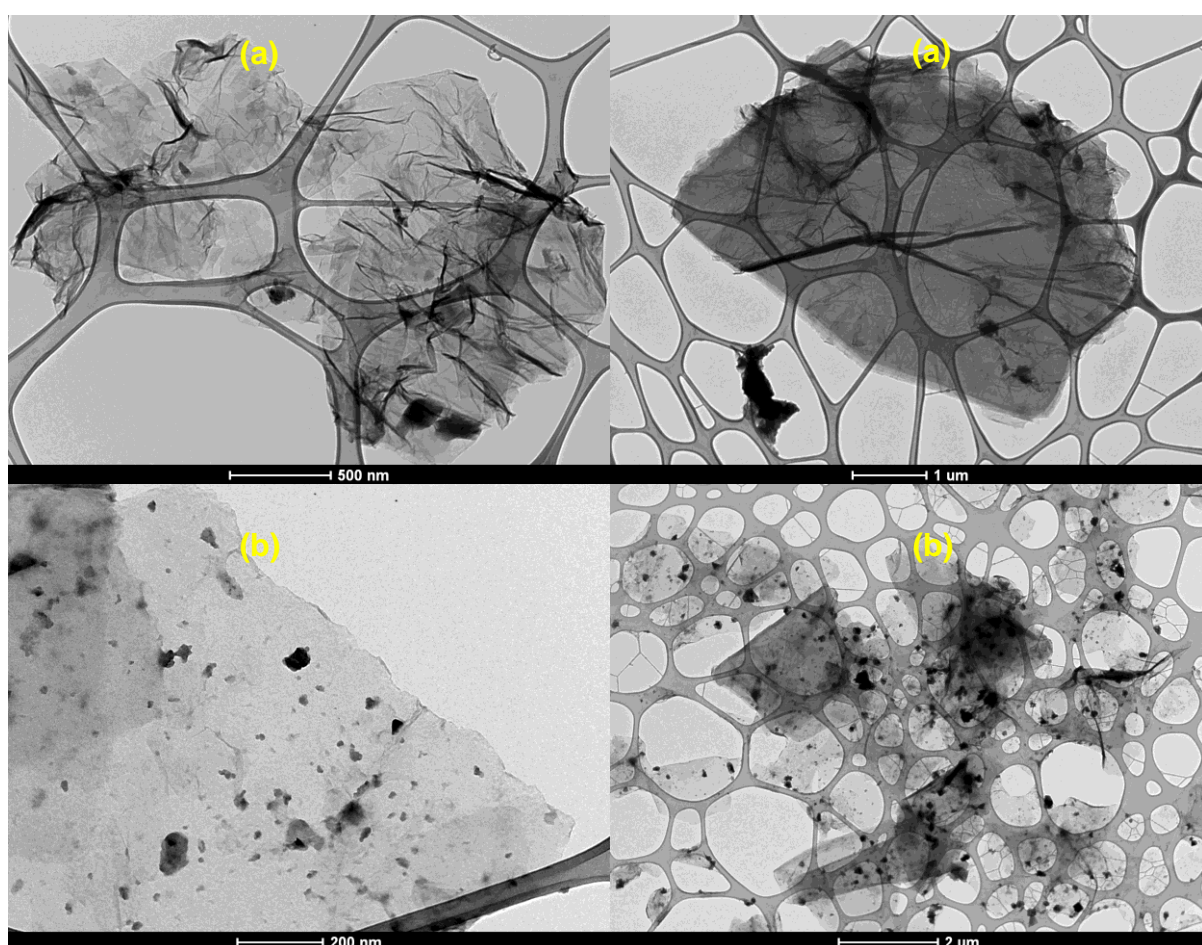
Nos difratogramas do GO e GO PA notam-se picos em  $2\theta = 26,5^\circ$ , referentes à difração do plano 002 do grafite de estrutura hexagonal de empacotamento compacto<sup>92</sup>. Estes planos indicam a presença de planos gráfiticos sem a presença de funções orgânicas oxigenadas ou nitrogenadas nestas amostras. No espectro de difração do GO pode-se notar também a presença de um pico em  $8,95^\circ$  relativo ao plano de difração 001 do óxido de grafite. Este mesmo pico é observado nas amostras funcionalizadas com aminas com menor intensidade enquanto há o surgimento de picos em  $24,5^\circ$ , possivelmente devido ao deslocamento do pico de difração do grafite ocorrido em decorrência da inserção dos grupos amina entre os planos cristalográficos, aumentando o espaçamento interplanar.



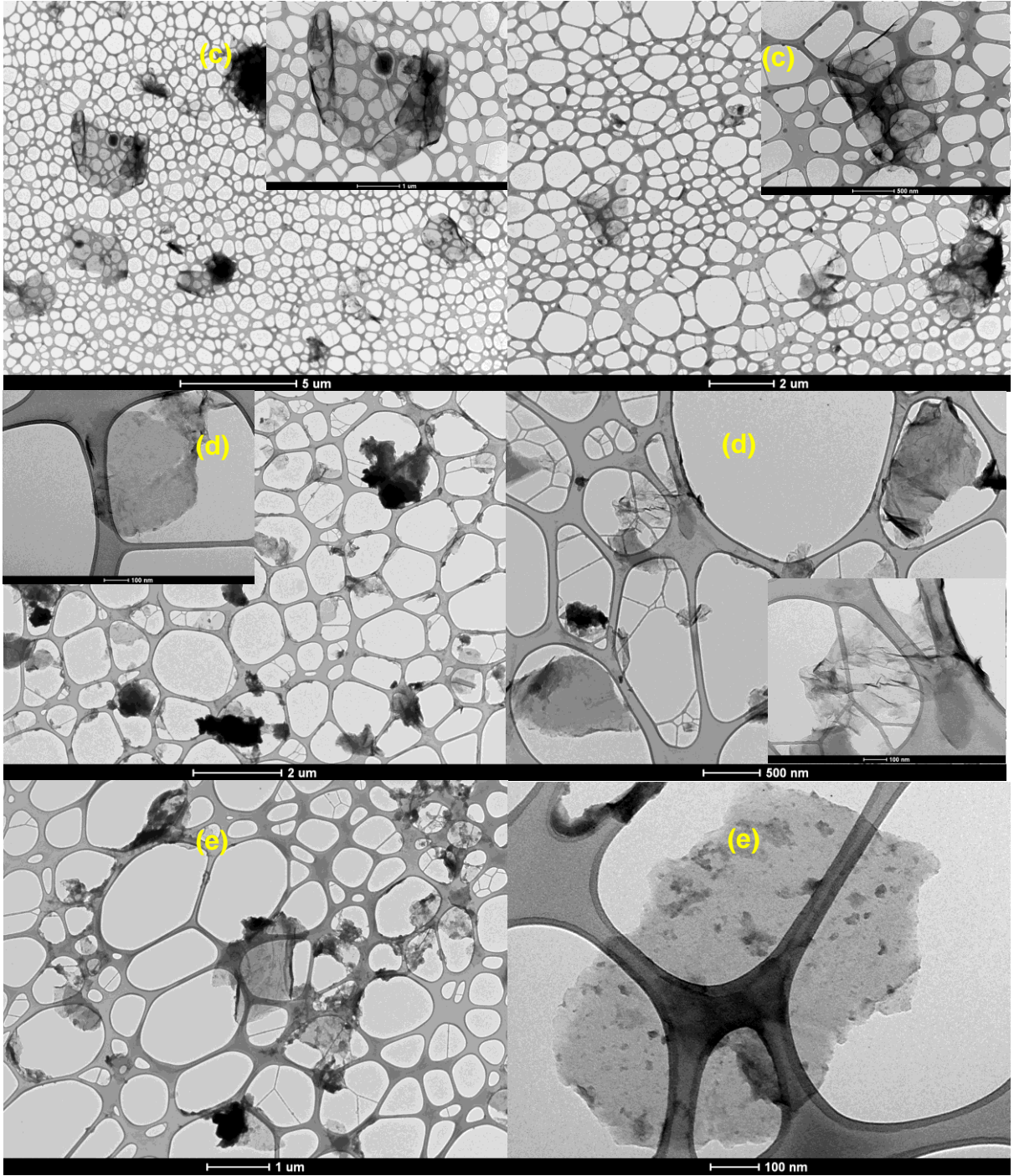
**Figura 31.** Padrões de DRX para os compósitos GO NiS, GO PA NiS, GO DPA NiS e GO DBA NiS.

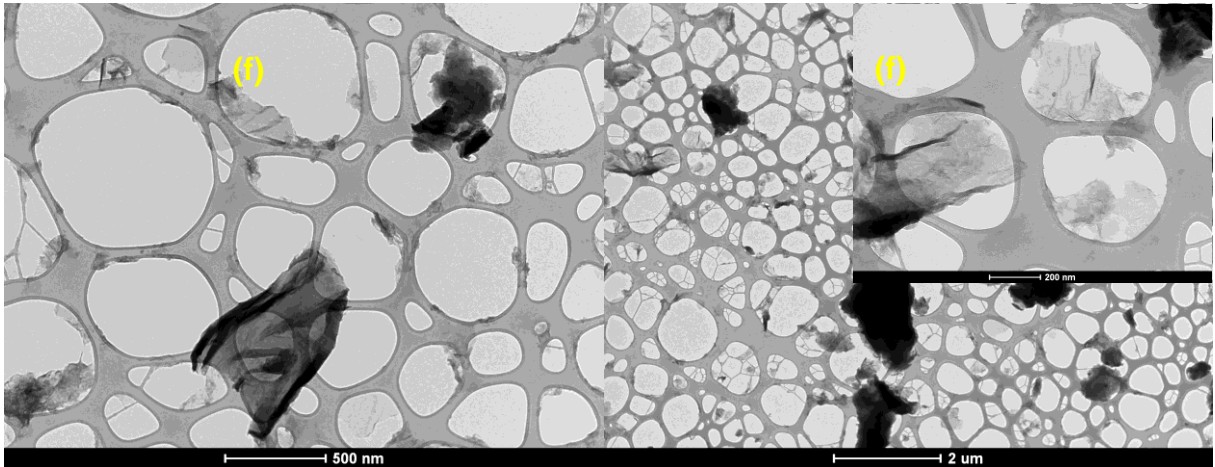
Os difratogramas das amostras dos compósitos de GO funcionalizados com aminas e sulfeto de níquel são apresentados na Figura 31. São observados majoritariamente picos de maior intensidade referentes ao NiS (millerita) com estrutura romboédrica (JCPDS 12-0041)<sup>117</sup> em  $19,5^\circ$ ,  $29,8^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $49,3^\circ$ ,  $50,2^\circ$ ,

60° e 68,3° e picos de menor intensidade (\*) possivelmente referentes à fase  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  e S, conforme descrito na literatura para procedimentos sintéticos semelhantes<sup>117</sup>. Em todos os espectros pode-se notar a presença do pico de difração característico do grafite mineral em  $2\theta = 26^\circ$  cuja intensidade aumenta para as amostras funcionalizadas com aminas assim como há o surgimento de picos largos em  $2\theta = 23^\circ$  nas amostras GO PA e GO DPA referentes ao empacotamento desordenado dos planos grafíticos possivelmente devido à inserção dos grupos amina entre os mesmos.



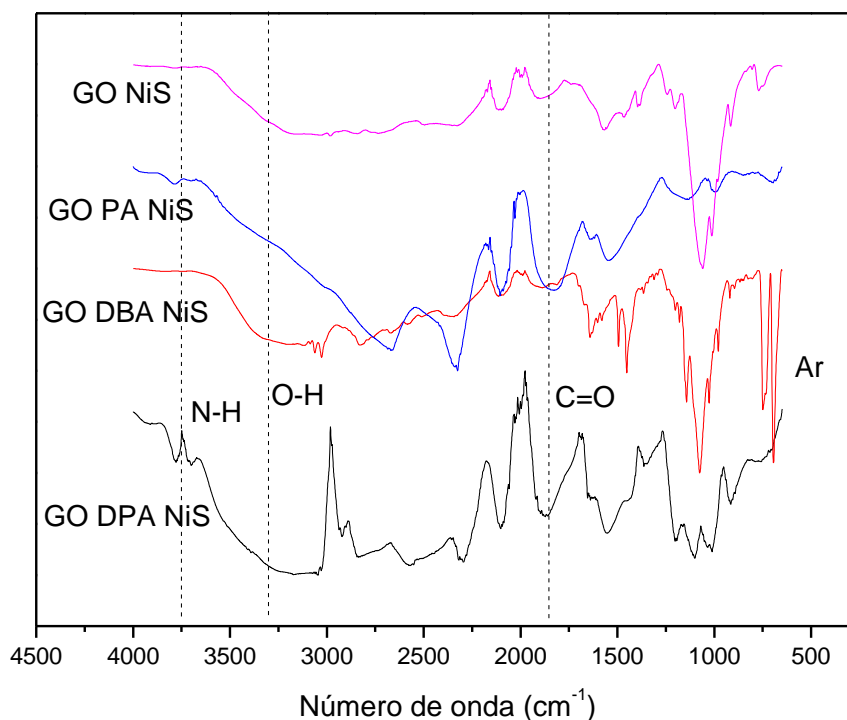






**Figura 32.** Imagens de MET para os compósitos a) GO DBA CoS, b) GO DBA NiS, c) GO DPA CoS, d) GO DPA NiS, e) GO PA CoS e f) GO PA NiS.

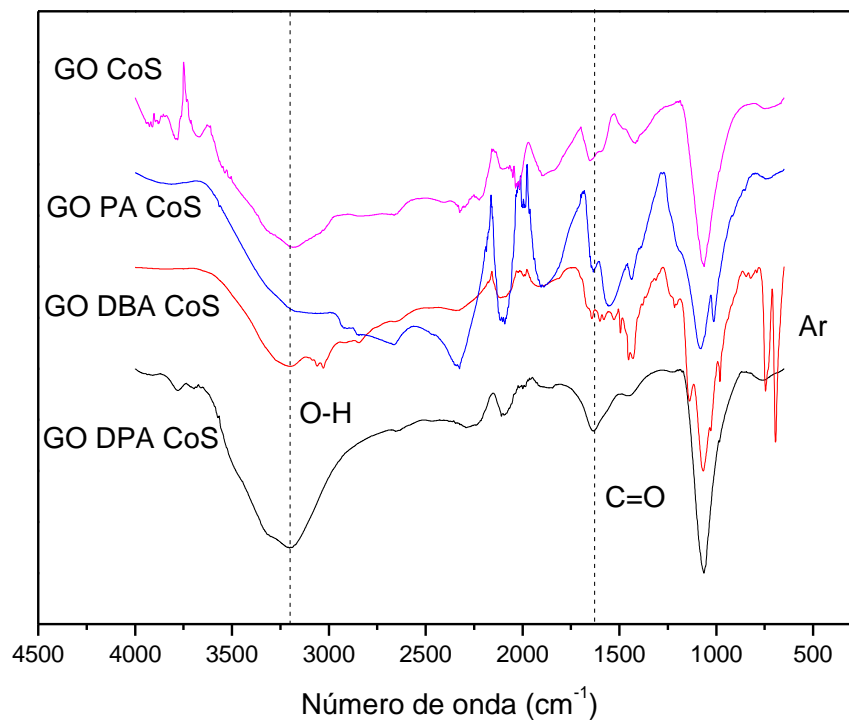
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para os diferentes compósitos de GO funcionalizado com aminas e sulfetos metálicos são apresentadas na Figura 32. Em todas as amostras, exceto GO DBA NiS e GO PA CoS, são observadas curvaturas e dobras superficiais nas estruturas planares do óxido de grafeno funcionalizado com aminas, o que pode ser explicado devido ao maior número de ligações de hidrogênio regulares dada a presença dos grupos amina, conforme explicitado anteriormente na parte I. Também para todas as amostras analisadas, com exceção da GO DBA NiS, são observadas poucas partículas de sulfetos metálicos depositadas sobre as estruturas do GO e qualitativamente distribuídas com uma grande variação de tamanhos. Nas amostras GO DPA NiS e GO PA NiS as partículas de sulfetos encontram-se predominantemente depositadas sobre a matriz de análise, indicando a não ocorrência da formação destes compósitos, ou seja, as folhas de GO funcionalizado com aminas não se encontram decoradas com as partículas de sulfetos.



**Figura 33.** Espectros de FTIR dos compósitos GO NiS, GO PA NiS, GO DBA NiS e GO DPA NiS.

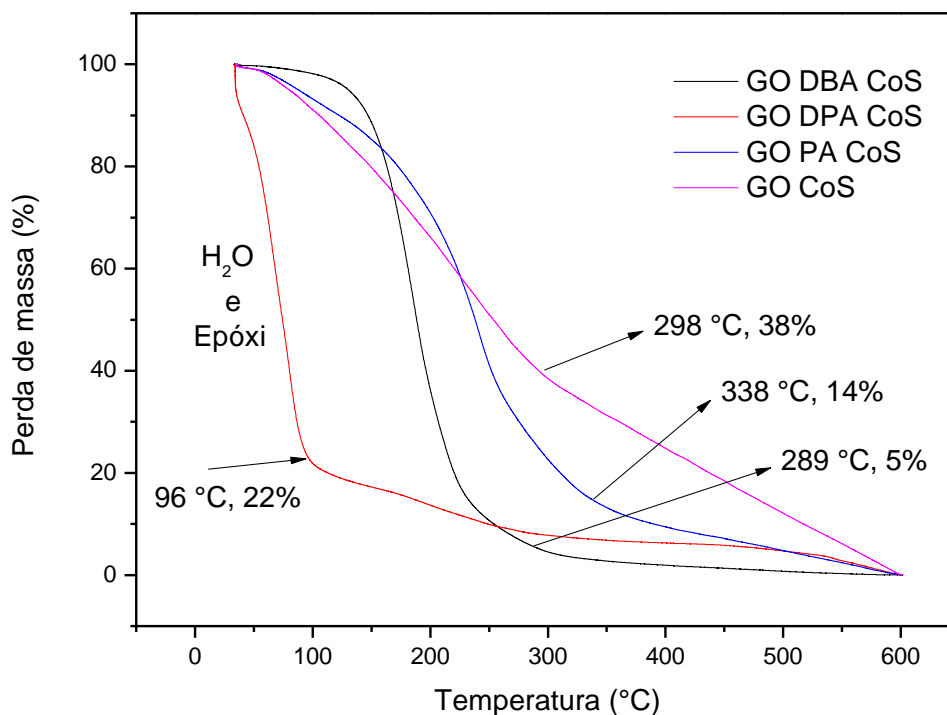
Os espectros de absorção na região do infravermelho, Figura 33, de todas as amostras apresentam bandas de estiramento da ligação O-H centradas na região de 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$ <sup>102</sup>. Estas bandas, assim como as observadas na região de 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação C=O, encontradas em todos os espectros, exceto para a amostra GO DBA NiS, são um indício de uma baixa extensão da redução dos grupos oxigenados que geralmente ocorre durante a reação de funcionalização em micro-ondas. Pode-se notar que tanto as bandas de O-H quando as de carbonila continuam presentes em intensidades relativamente semelhantes nas amostras funcionalizadas com aminas. No espectro da amostra GO DBA NiS, além de haver uma expressiva redução das bandas correspondentes aos grupos oxigenados, observa-se o duplete característico da estrutura da Dibenzilamina<sup>102</sup> na região de 700-750  $\text{cm}^{-1}$ , indicando uma maior funcionalização com amina para esta amostra.





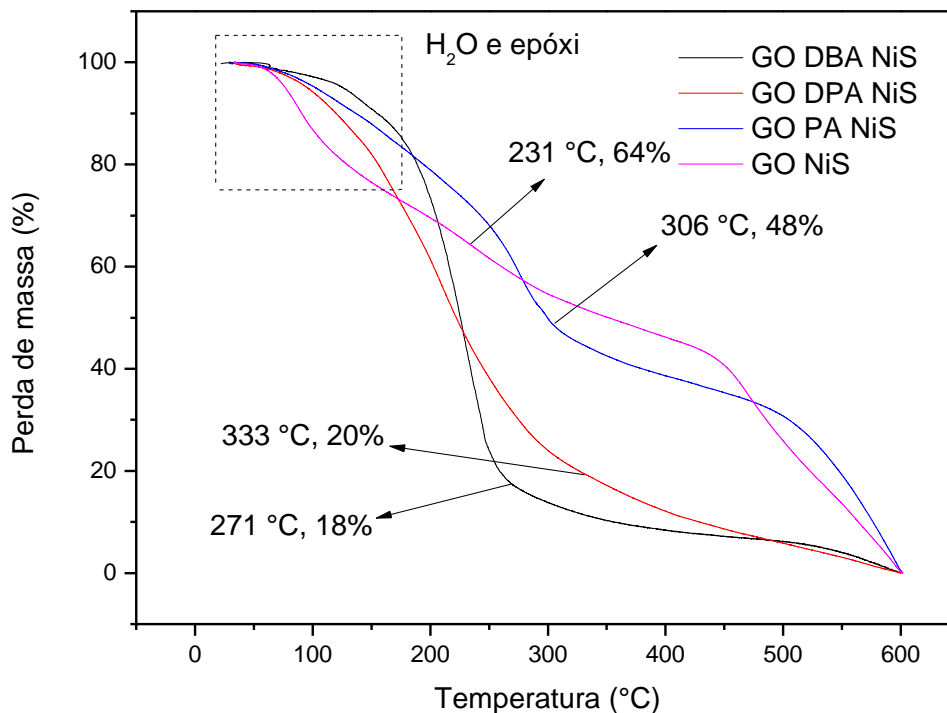
**Figura 34.** Espectros de FTIR dos compósitos GO CoS, GO PA CoS, GO DBA CoS e GO DPA CoS.

De forma análoga ao observado nos espectros de absorção no infravermelho para os compósitos de GO funcionalizado com aminas e sulfeto de níquel, os espectros dos compósitos com sulfeto de cobalto, Figura 34, exibem as bandas características de estiramento das ligações O-H e C=O das funções oxigenadas, com exceção da amostra GO DBA CoS, para a qual a banda da ligação C=O tem uma redução expressiva. Para esta mesma amostra, assim como na Figura 33, observam-se as bandas características da estrutura da Dibenzilamina na região de 700-750  $\text{cm}^{-1}$ .



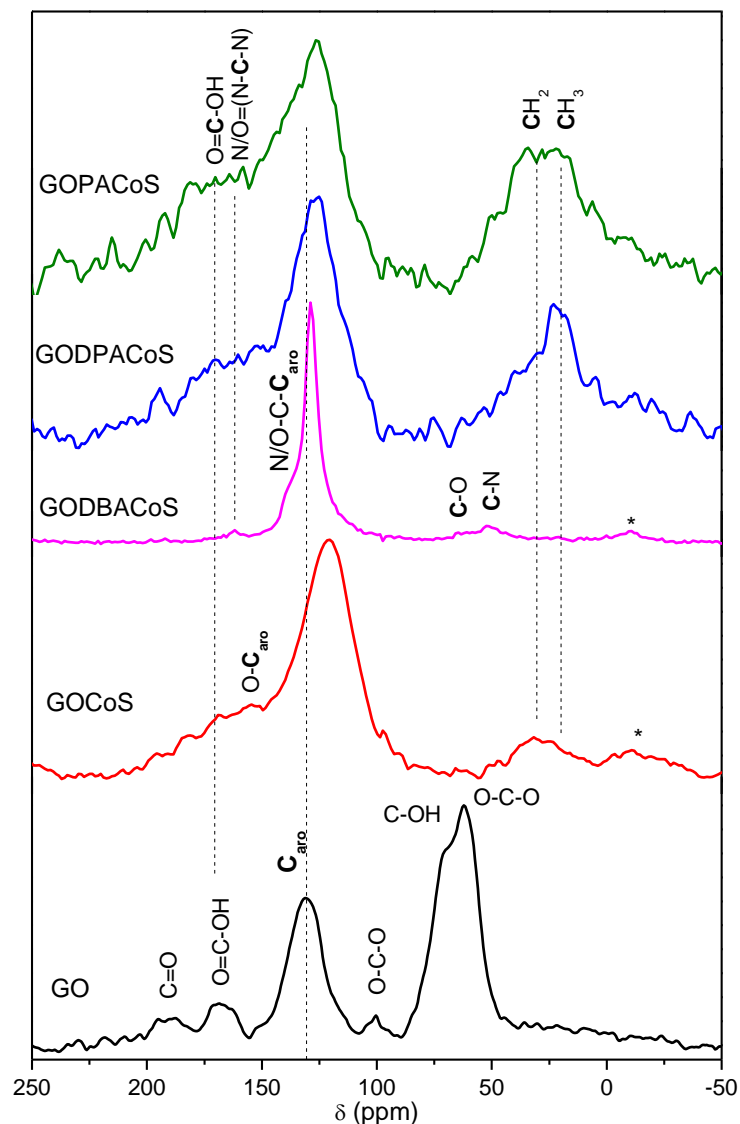
**Figura 35.** Curvas de TGA para os compósitos GO DBA CoS, GO DPA CoS, GO PA CoS e GO CoS.

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) para os compósitos de sulfeto de cobalto e óxido de grafeno funcionalizado com aminas são apresentadas na Figura 35. A amostra GO DPA CoS exibiu uma perda mássica expressiva na região de aquecimento até 100 °C, restando apenas 22% da massa inicial a 96°C. Conforme descrito na parte I, nesta temperatura ocorre a evaporação de moléculas de água adsorvidas nas estruturas do óxido de grafeno, bem como a decomposição de grupos epóxi, que possuem menor estabilidade térmica frente às demais funções oxigenadas.<sup>42</sup> No intervalo de 100-350 °C ocorre a liberação das demais funções oxigenadas, como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, bem como das aminas covalentemente ligadas ao esqueleto carbônico. A maior estabilidade térmica das amostras GO PA CoS e GO DBA CoS, com início da decomposição do esqueleto carbônico em cerca de 338 °C e 289 °C restando 14% e 5% da massa inicial respectivamente, é um indício do maior grau de funcionalização destes materiais com suas respectivas aminas.



**Figura 36.** Curvas de TGA para os compósitos GO DBA NiS, GO DPA NiS, GO PA NiS e GO NiS.

Na análise termogravimétrica dos compósitos de sulfeto de níquel e óxido de grafeno funcionalizado com aminas, Figura 36, nota-se uma estabilidade térmica semelhante para as amostras com aminas, com início da decomposição do esqueleto carbônico ocorrendo no intervalo de 270-340 °C, restando 18% e 20% em massa para as amostras GO DBA NiS e GO DPA NiS respectivamente e 48% para a amostra GO PA NiS. Os percentuais de perda mássica nesse intervalo de temperatura são um indicativo do grau de funcionalização do óxido de grafeno, apontando para uma maior extensão de funcionalização para o GO DBA NiS e GO DPA NiS.

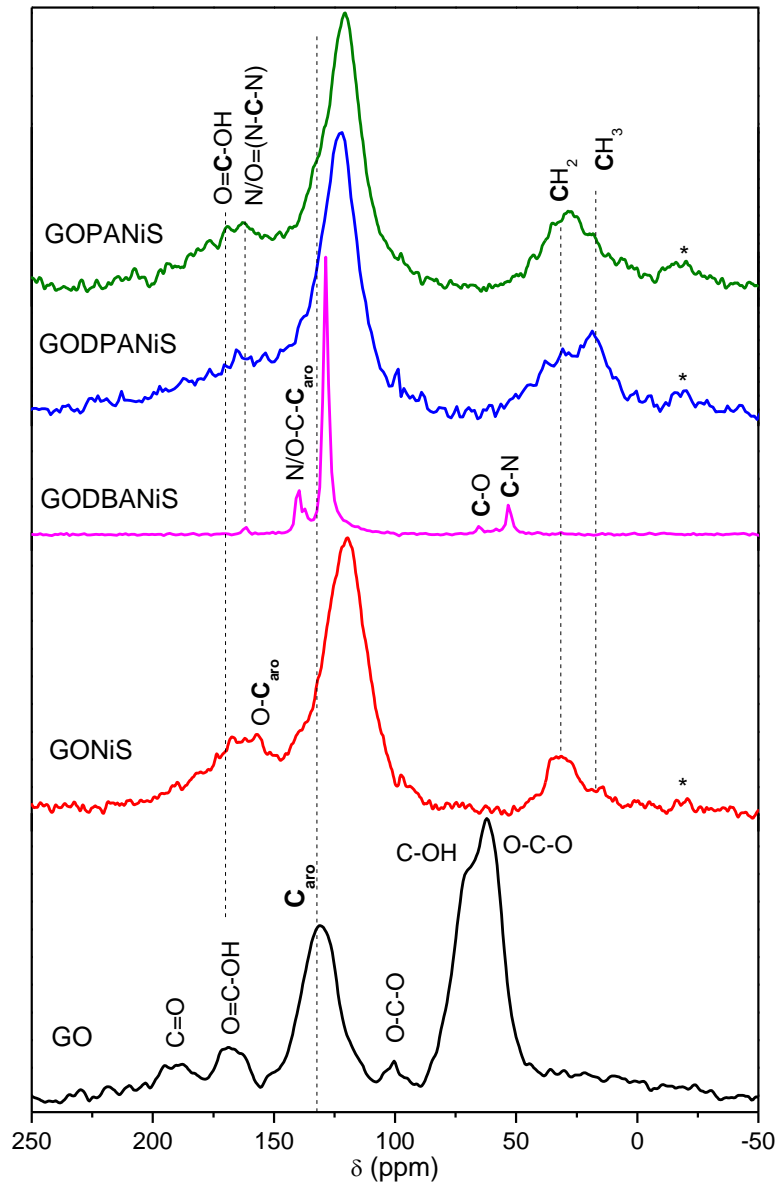


**Figura 37.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  NMR para o GO e os compósitos de GO-aminas e CoS. Os asteriscos indicam bandas laterais.

No intuito de melhor investigar a natureza estrutural dos compósitos sintetizados, os mesmos foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , Figuras 37 e 38. Para os espectros de todas as amostras, incluindo o GO sem a presença de aminas, o pico de carbono das funções álcool, éter e demais carbonos alifáticos de funções contendo oxigênio na região de 50-90 ppm encontra-se totalmente ausente ou coincide com o ruído na linha de base. O desaparecimento deste pico é acompanhado do deslocamento do pico de carbono aromático (131 ppm) para campos mais intensos<sup>107</sup>, ou seja, deslocamentos químicos menores, conforme também observado e discorrido na parte I. Tal deslocamento pode ser atribuído à incorporação dos grupos funcionais amina e/ou

funções de enxofre associadas ao esqueleto aromático, cuja funcionalização pode decorrer da presença do precursor tioacetamida no meio reacional, causando uma desordem crescente nos planos basais. A única amina para a qual os espectros dos compósitos formados tanto com níquel quanto com cobalto praticamente não apresentaram deslocamento considerável do pico de carbono aromático foi a Dibenzilamina, o que pode estar associado a uma menor funcionalização destas amostras. Nos espectros destes materiais estão também presentes picos de baixa intensidade referentes a carbono aromático ligado a Nitrogênio ou Oxigênio (N/O-C-C<sub>aro</sub>)<sup>118</sup> em 141 ppm possivelmente oriundos da estrutura da Dibenzilamina, bem como outros sinais pouco intensos presentes em 161 ppm associados a carbono de cianoamidas N/O=(N-C-N)<sup>118</sup> e em 47 ppm referentes a carbonos alifáticos de funções amina.

Nos espectros das aminas não aromáticas, Piperidina e Diisopropilamina, estão presentes, em intensidade relativamente alta, os picos de carbonos alifáticos -CH<sub>2</sub>- e -CH<sub>3</sub> em 31 e 16 ppm respectivamente. Estes picos estão possivelmente associados aos carbonos presentes nas estruturas das aminas, corroborando para a tese anteriormente levantada da ocorrência de uma funcionalização mais extensiva nestes materiais. Comparativamente, os espectros de <sup>13</sup>C RMN das amostras GO DBA CoS e GO DBA NiS não apresentam nenhum pico nesta região.

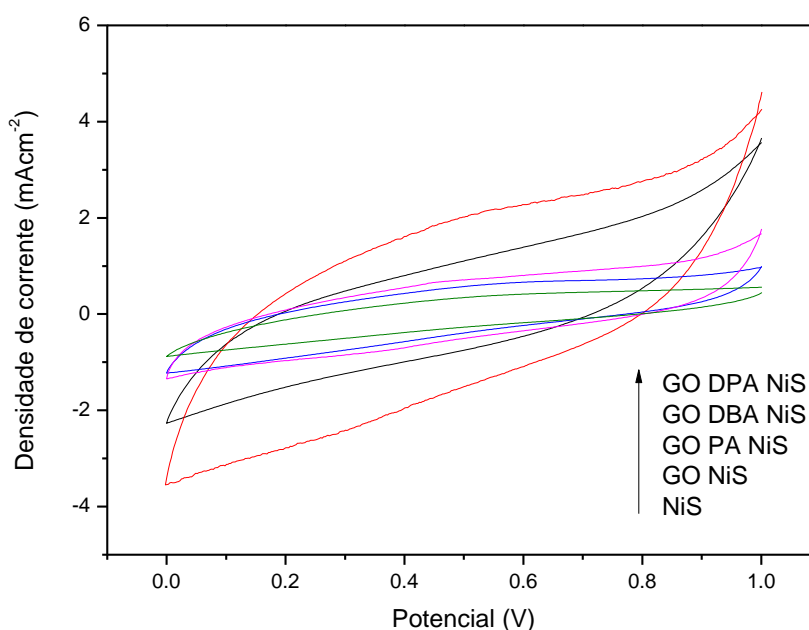


**Figura 38.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  NMR para o GO e os compostos de GO-aminas e NiS. Os asteriscos indicam bandas laterais.

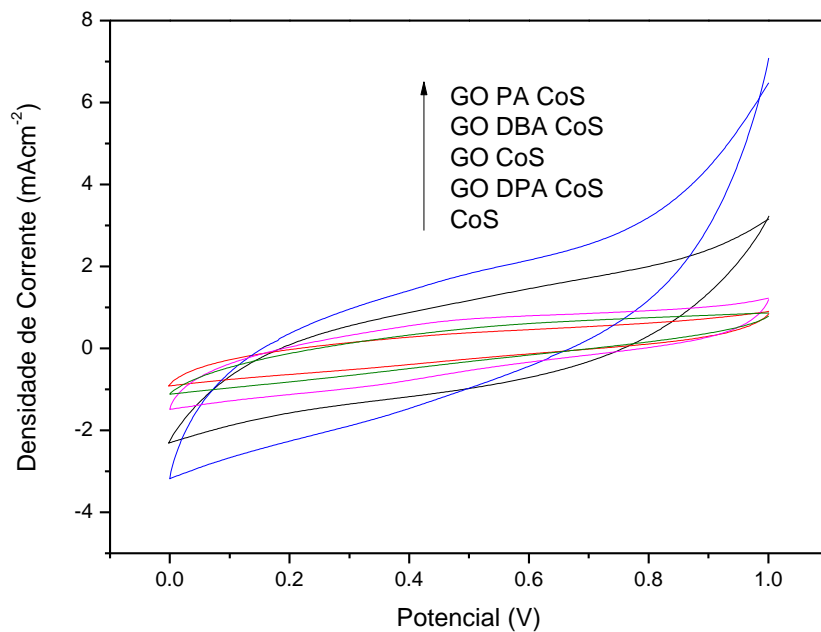
## 6.2 Desempenho eletroquímico

A fim de avaliar o desempenho eletroquímico dos compostos sintetizados foram realizados testes de voltametria cíclica para os diferentes materiais em meio ácido, Figuras 39 e 40. Todos os materiais, tanto o óxido de grafeno funcionalizado com aminas quanto os sulfetos de níquel e cobalto sintetizados para controle experimental, exibem curvas de histerese típicas de materiais eletroativos sem a presença picos relacionados a processos de transferência de elétrons. O desvio da retangularidade pode ser explicado, conforme descrito anteriormente na parte I,

pelos rápidos processos redox superficiais que ocorrem nos grupos oxigenados remanescentes na estrutura do óxido de grafeno<sup>70</sup>. Os compósitos que exibem as maiores densidades de corrente a 1,0 V são o GO PA CoS, e o GO DPA NiS de 6,0 mA/cm<sup>2</sup> e 4,2 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente. Tais valores de densidade de corrente são equiparáveis aos exibidos por compósitos de sulfetos de ferro e cobalto suportados em óxido de grafeno recentemente investigados como eletrodos em supercapacitores assimétricos<sup>119</sup>. Os resultados de voltametria cíclica reiteram as informações extraídas a partir das análises de termogravimetria e ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C que indicam uma maior extensão na funcionalização destes materiais com aminas. De forma análoga, os materiais funcionalizados com piperidina e diisopropilamina foram os que exibiram os melhores desempenhos eletroquímicos nos estudos apresentados na parte I, confirmando as propriedades esperadas para os compósitos contendo estas aminas.



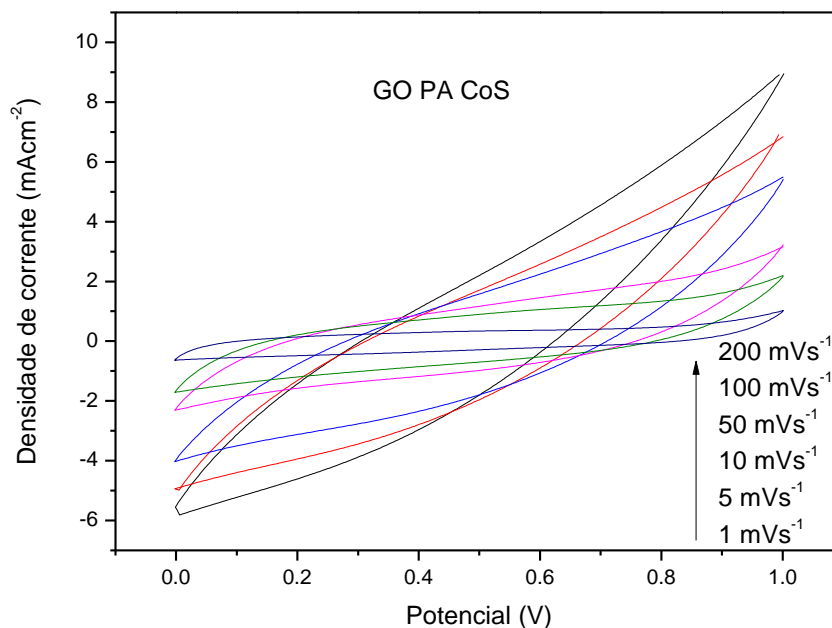
**Figura 39.** Voltametria Cíclica em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol/L para as amostras GO DPA NiS, GO DBA NiS, GO PA NiS, GO NiS e NiS a 10 mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 40.** Voltametria Cíclica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L para as amostras GO PA CoS, GO DBA CoS, GO DPA NiS, GO CoS e CoS a  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

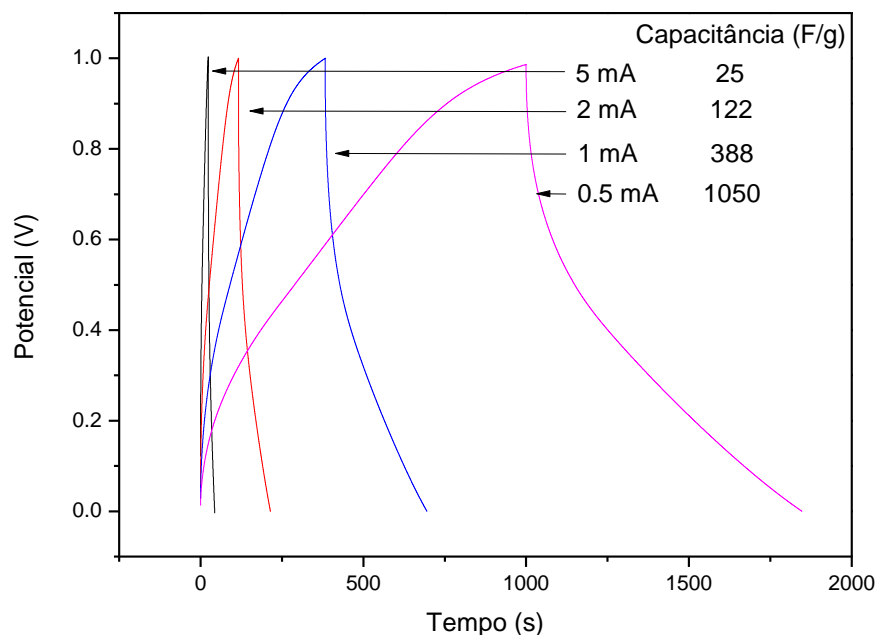
A dependência linear da densidade de corrente dos materiais com a velocidade de varredura pode ser verificada no exemplo da amostra GO PA CoS, Figura 41, para a qual observa-se um aumento proporcional da corrente máxima na varredura anódica e da corrente máxima na varredura catódica com o aumento da taxa de varredura de potencial, conforme previamente verificado para os materiais funcionalizados com aminas na parte I.





**Figura 41.** Voltametria Cíclica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L o compósito GO PA CoS em diferentes velocidades de varredura.

A fim de melhor caracterizar o desempenho eletroquímico dos diferentes compósitos foram realizados testes de carga e descarga galvanostática. Na Figura 42 verifica-se para a amostra GO PA CoS o aumento gradativo da capacitância específica, calculada a partir das curvas de descarga, para as diferentes densidades de corrente empregadas, atingindo 1050 F/g a 0,5 mA/cm<sup>2</sup>. Todas as curvas são simétricas nas diferentes densidades de corrente demonstrando boa reversibilidade e propriedades de carga e descarga para o eletrodo sintetizado.

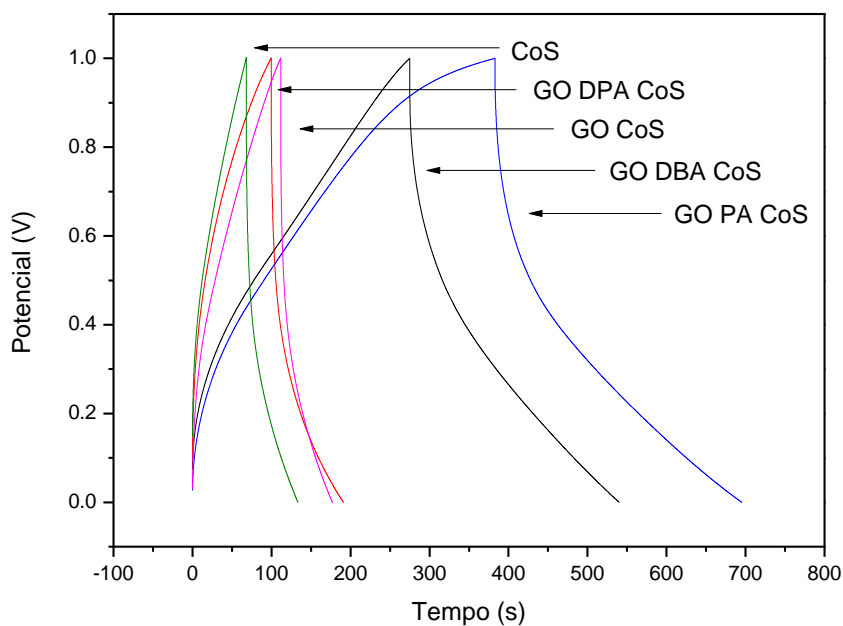


**Figura 42.** Curvas de carga e descarga galvanostática em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L para o composto GO PA CoS a  $1,0 \text{ mAcm}^{-2}$ .

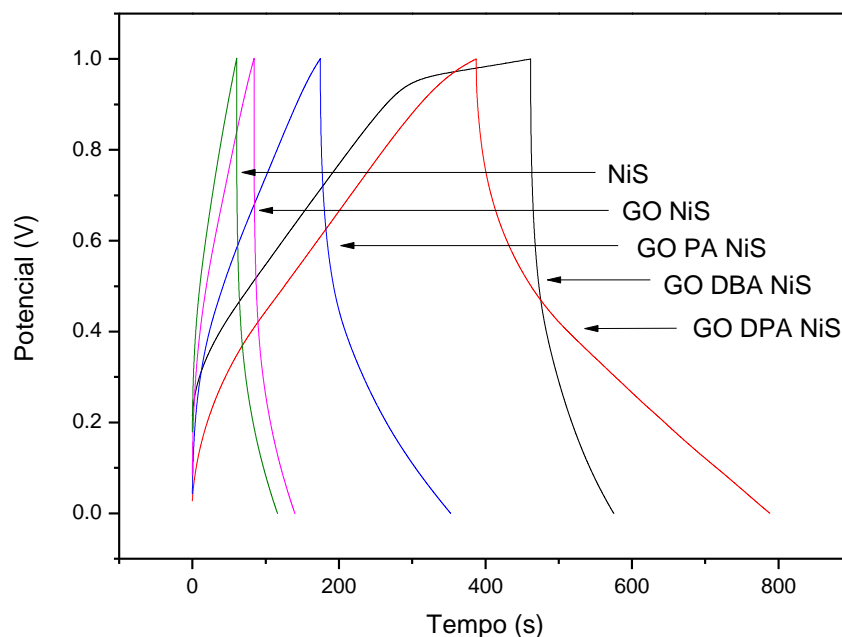
As curvas de carga e descarga galvanostática para os demais materiais obtidos são apresentadas nas Figuras 43 e 44. Todos os materiais exibem curvas simétricas com exceção da amostra GO DBA NiS, para a qual o processo de carga ocorre ao longo de um período maior de tempo e a descarga em um período de tempo mais curto, o que pode estar relacionado a uma maior resistência interfacial para esta amostra<sup>86</sup>.

A partir das curvas de descarga foram calculadas as capacitâncias específicas de cada material, listadas na Tabela 2. Os compostos que apresentaram os maiores valores de capacitância foram o GO PA CoS, de 380 F/g, GO DPA NiS de 397 F/g, GO PA NiS de 354 F/g e GO DBA CoS de 178 F/g. Tais resultados estão de acordo com os observados a partir das demais caracterizações, que apontam para um maior grau de funcionalização nestas amostras, o que possivelmente contribuiu para a intensificação dos processos faradaicos superficiais em decorrência da presença dos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura carbônica e dos grupos amina advindos das reações de funcionalização. A adição dos sulfetos metálicos ao óxido de grafeno funcionalizado com aminas não promoveu um aumento significativo no desempenho eletroquímico, quando comparado aos materiais estudados na parte

I. Materiais semelhantes empregando sulfetos de cobalto<sup>86</sup> e materiais combinados de sulfeto de níquel e cobalto<sup>87</sup> com óxido de grafeno exibiram capacitâncias específicas de até 930 F/g em densidades de corrente de 2 A/g e potências de até 2460 W/kg com correntes de 100 mA. Tais resultados são muito superiores aos encontrados para os materiais do presente estudo, possivelmente devido à ineficiência no controle de tamanhos de partícula e na seletividade de fases dos sulfetos sintetizados por meio do processo solvotérmico utilizado.



**Figura 43.** Curvas de carga e descarga galvanostática em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L para os compósitos GO PA CoS, GO DPA CoS, GO DBA CoS, GO CoS e para o CoS a  $1,0 \text{ mAcm}^{-2}$ .



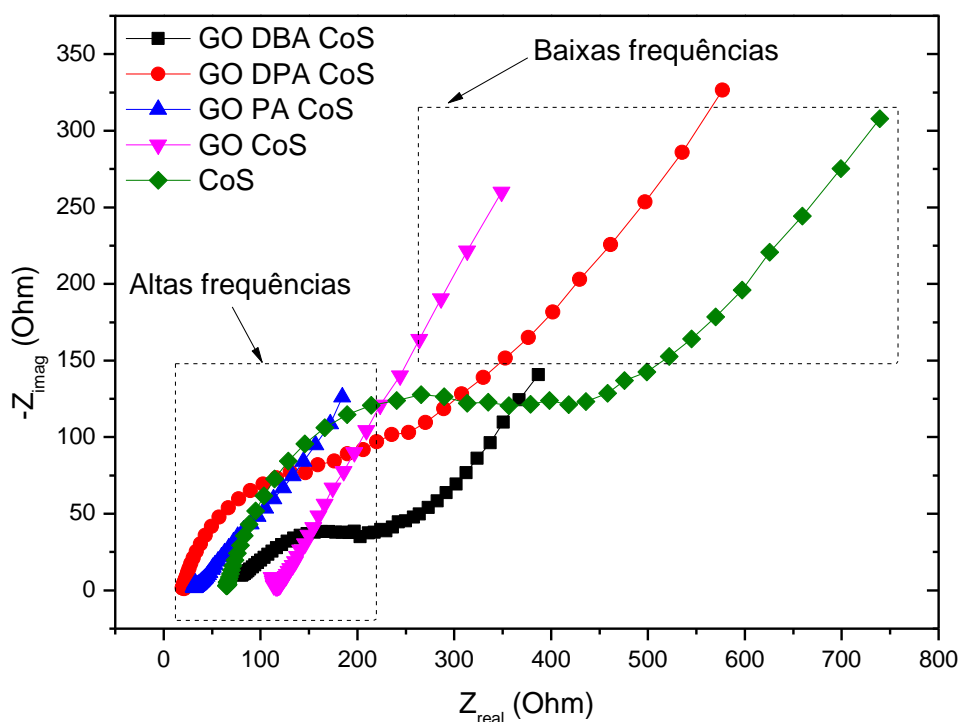
**Figura 44.** Curvas de carga e descarga galvanostática em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol/L para os compósitos GO PA NiS, GODPA NiS, GO DBA NiS, GO NiS e para o NiS a  $1,0 \text{ mAcm}^{-2}$ .

**Tabela 2.** Capacitâncias específicas a  $1,0 \text{ mA/cm}^2$  para os diferentes materiais compósitos.

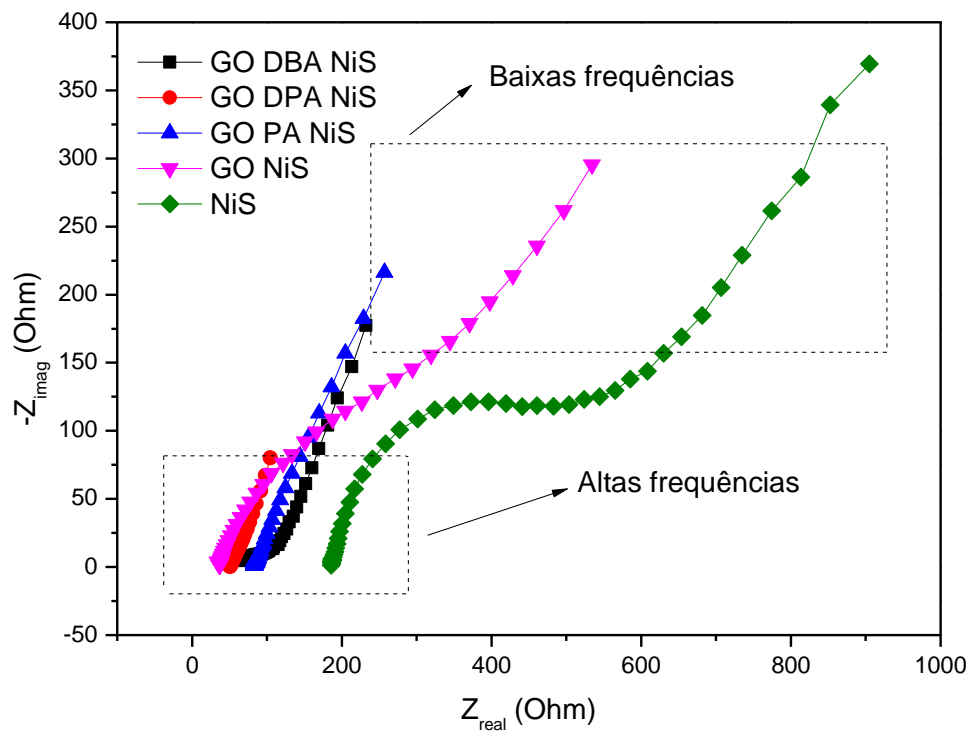
Material compósito	Capacitância específica (F/g)
GO PA CoS	380
GO DBA CoS	178
GO DPA CoS	68,1
GO CoS	65,2
CoS	54,1
GO PA NiS	354
GO DBA NiS	75,1
GO DPA NiS	397
GO NiS	50,7
NiS	73,9

Para melhor elucidar as propriedades de condutividade e difusão de íons nos eletrodos constituídos pelos materiais sintetizados foram gerados os diagramas de

impedância de Nyquist a partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, cujos resultados são retratados nas Figuras 45 e 46. Nas regiões de alta frequência encontram-se os semicírculos a partir dos quais pode-se inferir a resistência de transferência de carga interfacial dos materiais. Para materiais pseudocapacitivos os valores de resistência interfacial são tipicamente baixos<sup>112</sup>, até 2  $\Omega$ . Os únicos materiais para os quais tais valores de resistência encontram-se na faixa esperada foram GO PA NiS, 2,5  $\Omega$ , GO DPA NiS, 5  $\Omega$  e GO PA CoS, 2,5  $\Omega$ . Para os demais materiais as resistências exibidas foram muito maiores, de até 76  $\Omega$  para o GO DPA CoS que pode ser associada a uma baixa condutividade desses materiais<sup>112</sup>. Nas regiões de baixa frequência observam-se curvas principalmente retas com diferentes angulações em relação eixo imaginário. Quanto menor o ângulo das curvas nessa região com o eixo das ordenadas menor a resistência de Warburg, ou seja, a resistência à difusão iônica, o que se observa principalmente nas amostras GO PA NiS, GO DPA NiS, GO DBA NiS e GO PA CoS. Os valores de resistência mais baixos foram os exibidos pelos materiais GO DPA NiS, GO DPA CoS e GO PA CoS.



**Figura 45.** Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para os eletrodos de CoS, GO CoS e os compósitos de GO-Aminas e CoS em solução eletrolítica de  $H_2SO_4$  1,0 mol/L.



**Figura 46.** Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para os eletrodos de NiS, GO NiS e os compósitos de GO-Aminas e NiS em solução eletrolítica de  $H_2SO_4$  1,0 mol/L.

## 7. CONCLUSÃO

Em resumo, foi proposto um método simples e direto para a síntese de óxido de grafeno funcionalizado com amina e posteriormente decorado com partículas de sulfetos de níquel e cobalto usando um forno de micro-ondas. A análise dos materiais produzidos mostrou que as quatro aminas diferentes são covalentemente unidas à estrutura do óxido de grafeno, mesmo que suas distâncias entre as camadas não tenham sido aumentadas durante a síntese. Todos os materiais de GO-Amina sintetizados apresentaram um bom comportamento eletroquímico, com longa estabilidade cíclica e atingindo valores de capacitância específicos de até  $290 \text{ Fg}^{-1}$  e  $260 \text{ Fg}^{-1}$  para as amostras GO-PA e GO-DPA, respectivamente, o que está em bom acordo com outros materiais semelhantes relatados, confirmando sua potencial aplicação como materiais de suporte em supercapacitores. De forma análoga, os compósitos de óxido de grafeno funcionalizado com aminas e decorados com partículas de sulfetos metálicos exibiram um aumento de desempenho eletroquímico dada à adição de CoS e NiS, atingindo capacitâncias específicas de  $397 \text{ Fg}^{-1}$  e  $380 \text{ Fg}^{-1}$  para os compósitos GO DPA NiS e GO PA CoS, respectivamente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 NOVOSELOV K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **306**, 666-669, 2004.
- 2 BALANDIN, A. A., Thermal Properties of grapheme and Nanostructured Carbon Materials, *Nat. Mater.*, **10**, 569-581, 2011.
- 3 WU, J., SHEN, X., JIANG, L., WANG, K., CHEN, K. Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites, *App. Surf. Sci.*, **256**, 2826-2830, 2010.
- 4 NOVOSELOV, K. S., FAL'KO, V. I., COLOMBO, L., GELLERT, P. R., SCHWAB, M. G., KIM, K. A roadmap for graphene, *Nature*, **490**, 192-200, 2012.
- 5 VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos, *Rev. Eletr. Mater. Proc.*, **11**, 54-57, 2016.
- 6 AMBROSI, A., CHUA, C. K., BONANNI, A., PUMERA, M. Electrochemistry of Graphene and Related Materials, *Chem. Rev.*, **114**, 7150-7188, 2014.
- 7 CI, L.J., SONG, L., JARIWALA, D., ELIAS, A.L., GAO, W., TERRONES, M., AJAYAN, P.M. Graphene shape control by multistage cutting and transfer. *Adv. Mater.* **21(44)**, 4487–4491, 2009.
- 8 ZHANG, Y.B., SMALL, J.P., PONTIUS, W.V., KIM, P. Fabrication and electric-field dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 073104-1-073104-3, 2005.
- 9 KIM, K.S., ZHAO, Y., JANG, H., LEE, S.Y., KIM, J.M., KIM, K.S., AHN, J.-H., KIM, P., CHOI, J.-Y., HONG, B.H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, **457**, 706–710, 2009.
- 10 WEI, D., LIU, Y., WANG, Y., ZHANG, H., HUANG, L., YU, G., Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett.*, **9(5)**, 1752–1758, 2009.
- 11 LI, N., WANG, Z., ZHAO, K., SHI, Z., GU, Z., XU, S. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon*, **48(1)**, 255–259, 2009.
- 12 DIMIEV, A. M., EIGLER, S., Graphene Oxide: Fundamentals and Applications,



Ed. Wiley, 2016, 464p.

- 13 DIKIN, D. A., STANKOVICH, S., ZIMNEY, E. J., PINER, R. D., DOMMETT, G. H. B., EVMENENKO, G., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, **448**, 457–460, 2007.
- 14 WANG, X., ZHI, L., MULLEN, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* **8(1)**, 323–327, 2008.
- 15 STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., DOMMETT, G. H. B., KOHLHAAS, K. M., ZIMNEY, E. J., STACH, E. A., PINER, R. D., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature*, **442**, 282–286, 2006.
- 16 STOLLER, M. D., PARK, S. J., ZHU, Y. W., AN, J. H., RUOFF, R. S. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.*, **8(10)**, 3498–3502, 2008.
- 17 BRODIE, B.C., Sur le poids atomique du graphite. *Ann. Chim. Phys.* **59**, 466–472, 1860.
- 18 HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **80(6)**, 1339-1339, 1958.
- 19 YOUNG, R. J. Two-Dimensional Nanocrystals: Structure, Properties and Applications. *Arab. J. of Sci. Eng.*, **38**, 1289-1304, 2013.
- 20 TEGOU, E., PSEIROPOULOS, G., FILIPPIDOU, M. K., CHATZANDROULIS, S. Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications, *Microelectron. Eng.*, **159**, 146-150, 2016.
- 21 DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. Tese de doutorado. Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. 118 p.
- 22 KOTZ, R., CARLEN, M., Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, **45**, 2483-2498, 1999.
- 23 CONWAY, B. E., Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy-storage, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539-1548, 1991.
- 24 SHARMA, P., BHATTI, T. S., A review on electrochemical double-layer capacitors, *Ener. Conver. Manage.*, **51**, 2901-2912, 2010.
- 25 SNOOK, G. A., KAO, P., BEST, A. S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, **196**, 1-12, 2011.
- 26 CONWAY, B. E.; Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and

- technological applications, New York: Plenum Press. xxviii,1999. 698 p.
- 27 TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R., *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*, 2ª ed., São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo (Edusp), 2005. 232 p.
- 28 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> ed., New York: Wiley. xxi, 2001. 864 p.
- 29 ZHANG, Y., FENG, H., WU, X., WANG, L., ZHANG, A., XIA, T., DONG, H., LI, X., ZHANG, L., Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 4889-4899, 2009.
- 30 MASTRAGOSTINO, M., ARBIZZANI, C., SOAVI, F., Polymer-based supercapacitors, *J. Power Sources*, **97**, 812-815, 2001.
- 31 SHUKLA, A. K., SAMPATH, S., VIJAYAMOHANAN, K., Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries, *Curr. Sci.*, **79**, 1656-1661, 2000.
- 32 WINTER, M., BRODD, R. J., What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.*, **104**, 4245-4269, 2004.
- 33 Miller, J. R., Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science*, **321**, 651–652, 2008.
- 34 GONZÁLEZ, A., GOIKOLEA, E., BARRENA, J. A., MYSYK, R., Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Ren. Sust. Ener. Rev.*, **58**, 1189-1206, 2016.
- 35 SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, Properties and Potential of Graphene. *Carbon*, **48**, 2127-2150, 2010.
- 36 MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L. B., LU, W., TOUR, J. M., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, **4(8)**, 4806-4814, 2010.
- 37 LAI, L., CHEN, L, ZHAN, D., SUN, L., LIU, J., LIM, S. H., POH, C. K., SHEN, Z., LIN, J. One-step synthesis of NH<sub>2</sub>-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties, *Carbon*, **49**, p. 3250-3257, 2011.
- 38 COLEMAN, J. N., Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 14-22, 2013.
- 39 LIN, Z., LIU, Y., LI, Z., WONG, C. P. Novel Preparation of Functionalized Graphene Oxide for Large Scale, Low cost, and Self-cleaning Coatings of

- Electronic Devices, *Electron. Compon. Technol. Conf.*, 358-362, 2011.
- 40 LIAO, W. H., YANG, S. Y., WANG, J. Y., TIEN, H. W., HSIAO, S. T., WANG, Y. S., LI, S. M., MA, C. C. M., WU, Y. F. Effect of Molecular Chain Length on the Mechanical and Thermal Properties of Amine-Functionalized Graphene Oxide/Polyimide Composite Films Prepared by In Situ Polymerization, *App. Mater. Interfaces*, **5**, 869-877, 2013.
- 41 SABLOK, K., BHALLA, V., SHARMAN, P., KAUSHAL, R., CHAUDHARY, S., SURI, C. R. Amine functionalized graphene oxide/CNT nanocomposite for ultrasensitive electrochemical detection of trinitrotoluene, *J. Hazard. Mater.*, **248-249**, 322-328, 2013.
- 42 SHANMUGHARAJ, A. M., YOON, J. H., YANG, W. J., RYU, S. H. Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths, *J. Colloid Interface Sci.*, **401**, 148-154, 2013.
- 43 REN, P. G., WANG, H., HUANG, H. D., YAN, D. X., LI, Z. M. Characterization and Performance of Dodecyl Amine Functionalized Graphene Oxide and Dodecyl Amine Functionalized Graphene/ High-Density Polyethylene Nanocomposites: A Comparative Study, *J. App. Polym. Sci.*, **131**, 39803-39812, 2014.
- 44 SARKAR, C., BORA, C., DOLUI, S. K., Selective Dye Adsorption by pH Modulation on Amine-Functionalized Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotube Hybrid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 16148-16155, 2014.
- 45 ZHANG, L., JI, B., WANG, K., SONG, J. Synthesis of nitrogen-doped graphene via solid microwave method, *Mater. Sci. Engin. B*, **185**, 129-133, 2014.
- 46 JU, Y., LI, X., FENG, J., MA, Y., HU, J., CHEN, X. One pot in situ growth of gold nanoparticles on amine-modified graphene oxide and their high catalytic properties, *App. Surface Sci.*, **316**, 132-140, 2014.
- 47 JANG, J., PHAM, V. H., RAJAGOPALAN, B., HUR, S. H., CHUNG, J. S., Effects of the alkylamine functionalization of graphene oxide on the properties of polystyrene nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 265-270, 2014.
- 48 CAO, L., SUN, Q., GAO, Y., LIU, L., SHI, H. Novel acid-base hybrid membrane based on amine-functionalized reduced graphene oxide and sulfonated polyimide for vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta*, **158**, 24-34, 2015.

- 49 YANG, A., LI, J., ZHANG, C., ZHANG, W., MA, N. One-step amine modification of graphene oxide to get a green trifunctional metal-free catalyst, *App. Surface Sci.*, **346**, 443-450, 2015.
- 50 LIU, F., WU, L., SONG, Y., XIA, W., GUO, K. Effect of molecular chain length on the properties of amine-functionalized graphene oxide nanosheets/epoxy resins nanocomposites, *RSC Adv.*, **5**, 45987-45995, 2015.
- 51 MOVIL, O., SCHADECK, C., STASER, J. A. Investigation of double-layer and pseudocapacitance of surface-modified ionic liquid-functionalized graphene oxide, *J. Electroanal. Chem.*, **755**, 127-135, 2015.
- 52 SOBHANI, S., ZARIFI, F., Pyridine-grafted graphene oxide: a reusable acid-base bifunctional catalyst for the one-pot synthesis of  $\beta$ -phosphonomalonates via a cascade Knoevenagel-phospha Michael addition reaction in water, *RSC Adv.*, **5**, 96532-96539, 2015.
- 53 NAVAEE, A., SALIMI, A., Efficient amine functionalization of graphene oxide through the Bucherer reaction: an extraordinary metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, **5**, 59874-59881, 2015.
- 54 CHAKRABORTY, S., SAHA, S., DHANAK, V. R., BISWAS, K., BARBEZAT, M., TERRASI, G. P., CHAKRABORTY, A. K. High yield synthesis of amine functionalized graphene oxide and its surface properties, *RSC Adv.*, **6**, 67916-67925, 2016.
- 55 LIU, S., LI, S., ZHANG, H., WU, L., SUN, L., MA, J. Removal of uranium(VI) from aqueous solution using graphene oxide and its amine-functionalized composite, *J. Radioanal Nucl. Chem.*, **309**, 607-614, 2016.
- 56 SONG, Y., CAO, L., YU, J., ZHANG, S., CHEN, S., JIANG, Y. Amino-functionalized graphene oxide blend with monoethanolamine for efficient carbon dioxide capture, *J. Alloys Compd.*, **704**, 245-253, 2017.
- 57 RANA, S., JONNALAGADDA, S. B., Synthesis and characterization of amine functionalized graphene oxide and scope as catalyst for Knoevenagel condensation reaction, *Catal. Commun.*, **92**, 31-34, 2017.
- 58 LU, Y., HUANG, Y., ZHANG, F., ZHANG, L., YANG, X., ZHANG, T., LENG, K., ZHANG, M., CHEN, Y. Functionalized graphene oxide based on p-phenylenediamine as spacers and nitrogen dopants for high performance supercapacitors, *Chin. Sci. Bull.*, **59(16)**, 1809-1815, 2014.

- 59 SALAS, I. M. F., DUDHAKAR, Y. N., SELVAKUMAR, M., High performance of symmetrical supercapacitor based on multilayer films of graphene oxide/polypyrrole electrodes, *App. Surface Sci.*, **296**, 195-203, 2014.
- 60 SK, M. M., YUE, C. Y., Layer-by-LAYER (LBL) assembly of graphene with p-phenylenediamine (PPD) spacer for high performance supercapacitor applications, *RSC Adv.*, **4**, 19908-19915, 2014.
- 61 TEO, E. Y. L., LIM, H. N., JOSE, R., CHONG, K. F. Aminopyrene functionalized reduced graphene oxide as a supercapacitor electrode, *RSC Adv.*, **5**, 38111-3816, 2015.
- 62 LU, Q. F., CHEN, G., LIN, T. T., YU, Y. Dye-functionalized graphene/polyaniline nanocomposite as an electrode for efficient electrochemical supercapacitor, *Compos. Sci. Technol.*, **115**, 80-86, 2015.
- 63 LU, X., LI, L., SONG, B., MOON, K., HU, N., LIAO, G., SHI, T., WONG, C. Mechanistic investigation of the graphene functionalization using p-phenylenediamine and its application for supercapacitors, *Nano Ener.*, **17**, 160-170, 2015.
- 64 QIU, H., HAN, X., QIU, F., YANG, J. Facile route to covalently-jointed graphene/polyaniline composite and its enhanced electrochemical performances for supercapacitors, *App. Surface Sci.*, **376**, 261-268, 2016.
- 65 THIRUMAL, V., PANDURANGAN, A., JAYAKUMAR, D., ILANGO VAN, R. Modified solar power: electrochemical synthesis of Nitrogen doped few layer graphene for supercapacitor applications, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 3410-3419, 2016.
- 66 SONG, B., ZHAO, J., WANG, M., MULLAVEY, J., ZHU, Y., GENG, Z., CHEN, D., DING, Y., MOON, K., LIU, M., WONG, C. P. Systematic Study on Structural and Electronic Properties of Diamine/Triamine Functionalized Graphene Networks for Supercapacitor Application, *Nano Ener.*, **31**, 183-193, 2017.
- 67 BANDYOPADHYAY, P., KUILA, T., BALAMURUGAN, J., NGUYEN, T. T., KIM, N. H., LEE, J. H. Facile synthesis of novel sulfonated polyaniline functionalized graphene using m-aminobenzene sulfonic acid for asymmetric supercapacitor application, *Chem. Engin. J.*, **308**, 1174-1184, 2017.
- 68 BANDYOPADHYAY, P., NGUYEN, T. T., KIM, N. H., LEE, J. H. Facile synthesis of 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic-acid-grafted reduced graphene oxide and

- its application as a high-performance asymmetric supercapacitor, *Chem. Engin. J.*, **333**, 170-184, 2017.
- 69 MAHDAVI, H., KAHRIZ, P. K., RANJBAR, H. G., SHAHALIZADE, T. Synthesis and performance study of amino functionalized graphene aerogel grafted with polyaniline nanofibers as an efficient supercapacitor material, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 4295-4305, 2017.
- 70 MOHAMMADI, A., PEGHAMBARDOUT, S. J., ENTEZAMI, A. A., ARSALANI, N. High performance of covalently grafted poly(*o*-methoxyaniline) nanocomposite in the presence of amine-functionalized graphene oxide sheets (POMA/f-GO) for supercapacitor applications, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 5776-5787, 2017.
- 71 MEGAWATI, M., CHUA, C. K., SOFER, Z., KLÍMOVÁ, K., PUMERA, M. Nitrogen-doped graphene: effect of graphite oxide precursors and nitrogen content on the electrochemical sensing properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 15914-15923, 2017.
- 72 SOLONARU, A. M., GRIGORAS, M., Water-soluble polyaniline/graphene composites as materials for energy storage applications, *Express Polym. Lett.*, **11**, 127-139, 2017.
- 73 Zhai, T., Wan, L., Sun, S., Chen, Q., Sun, J., Xia, Q., Xia, H. Phosphate Ion Functionalized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ultrathin Nanosheets with Greatly Improved Surface Reactivity for High Performance Pseudocapacitors. *Adv. Mater.*, **29**, 1604167, 2017.
- 74 Ji, H., Liu, X., Liu, Z., Yan, B., Chen, L., Xie, Y., Liu, C., Hou, W., Yang, G. In Situ Preparation of Sandwich MoO<sub>3</sub>/C Hybrid Nanostructures for High-Rate and Ultralong-Life Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 1886-1894, 2015.
- 75 Foo, C. Y., Sumboja, A., Tan, D. J. H., Wang, J., Lee, P. S. Flexible and Highly Scalable V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-rGO Electrodes in an Organic Electrolyte for Supercapacitor Devices. *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1400236, 2014.
- 76 He, W., Wang, C., Li, H., Deng, X., Xu, X., Zhai, T. Ultrathin and Porous Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 3D-Network Structure for Superhigh Energy Density Asymmetric Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700983, 2017.
- 77 WU, C., CAI, J., ZHANG, Q., ZHOU, X., ZHU, Y., LI, L., SHEN, P., ZHANG, K. Direct growth of urchin-like ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres assembled from nanowires

- on nickel foam as high-performance electrodes for supercapacitors, *Electrochim. Acta*, **169**, 202-209, 2015.
- 78 MARICHI, R. B., SAHU, V., LALWANI, S., MISHRA, M., GUPTA, G., SHARMA, R. K., SINGH, G. Nickel-shell assisted growth of nickel-cobalt hydroxide nanofibres and their symmetric/asymmetric supercapacitive characteristics, *J. Power Sources*, **325**, 762-771, 2016.
- 79 Guo, M., Balamurugan, J., Thanh, T. D., Kim, N. H., Lee, J. H. Facile Fabrication of Co<sub>2</sub>CuS<sub>4</sub> Nanoparticle Anchored N-Doped Graphene for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 17560–17571, 2016.
- 80 Xing J. C., Zhu Y. L., Zhou Q. W., Zheng X. D., Jiao Q. J., Fabrication and shape Evolution of CoS<sub>2</sub> octahedrons for application in supercapacitors, *Electrochim. Acta*, **136**, 550-556, 2014.
- 81 SARTALE, S. D., LOKHANDE, C. D., Preparation and characterization of nickel sulphide thin films using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Mater. Chem. Phys.* **72(1)**, 101-104, 2001.
- 82 WANG, A., WANG, H., ZHANG, S., MAO, C., SONG, J., NIU, H., JIN, B., TIAN, Y. Controlled synthesis of nickel sulfide/graphene oxide nanocomposite for high-performance supercapacitor. *App. Surface Sci.*, **282**, 704-708, 2013.
- 83 MA, L., SHEN, X., JI, Z., WANG, S., ZHOU, H. ZHU, G., Carbon coated nickel sulfide/reduced graphene oxide nanocomposites: facile synthesis and excellent supercapacitor performance, *Electrochim. Acta*, **146**, 525-532, 2014
- 84 PRUSTY, B., ADHIKARY, M. C., DAS, C. K., Synthesis of NiS anchored graphene nanocomposites: high performance supercapacitor electrode material, *Inter. J. Curr. Resear.* **6(7)**, 7448-7452, 2014.
- 85 XU, L., LU, Y., One-step synthesis of cobalt sulfide/reduced graphene oxide composite used as electrode material for supercapacitor, *RSC Adv.*, **5**, 67518-67523 2015
- 86 LIU, G., WANG, B., WANG, L., YUAN, Y., WANG, D., A facile hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide modified cobalt disulfide composite electrode for high-performance supercapacitors, *RSC Adv.*, **6**, 7129-7138 2015
- 87 MENG, X., DENG, J., ZHU, J., BI, H., KAN, E., WANG, X. Cobalt sulfide/graphene composite hydrogel as electrode for high-performance

- pseudocapacitors, *Scientific Reports*, **6**, 21717, 2016.
- 88 YING, W., SHENGYI, Z., HELIN, N., CHANGJIE, M., JIMING, S., BAO KANG, J., YUPENG, T., Hydrothermal synthesis and capacitance property of cobalt sulfide/graphene oxide nanocomposite, *J. Wuhan Tech. Mater.*, **32**, 80-84, 2017.
- 89 PANDEY, C. A., RAVURI, S., RAMACHANDRAN, R., SANTHOSH, R., GHOSH, S., SITARAMAN, S. R., GRACE, A. N., Synthesis of NiS-graphene nanocomposites and its electrochemical performance for supercapacitors, *Inter. J. Nanoscience*, **16(3)**, 1760021-1760027, 2017.
- 90 CHIU, C. T., CHEN, D. H., One-step hydrothermal synthesis of three-dimensional porous Ni-Co sulfide/reduced graphene oxide composite with optimal incorporation of carbon nanotubes for high performance supercapacitors, *Nanotechnol.*, **29**, 175602, 2018.
- 91 LUO, F., LI, J., YUAN, H., XIAO, D., Rapid synthesis of three-dimensional flower-like cobalt sulfide hierarchitectures by microwave assisted heating method for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, **123**, 183-189, 2014.
- 92 CORY D. G., RITCHEY W. M., Supression of signals from the probe in bloch decay spectra, *J. Magn. Reson.*, **80**, 128– 132, 1988.
- 93 CHEN W., FAN Z., GU L., BAO X., WANG C., Enhanced capacitance of manganese oxide *via* confinement inside carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, **46**, 3905-3907, 2010.
- 94 BRAGG W. H., M. A., F. R. S., BRAGG W. L., B. A., The reflection of X-rays by crystals, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **88**, 428 – 438, 1913.
- 95 SEUNG H. H., Physics and Applications of Graphene – Experiments, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.), 2011. 550 p.
- 96 GAO W., ALEMANY L. B., CI L., AJAYAN P. M., New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.*, **1**, 403-408, 2009
- 97 RYU Z., ZHENG J., WANG M., ZHANG B., Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT. *Carbon*, **37**, 1257-1264, 1999
- 98 ABOUTALEBI S. H., JALILI R., ESRAFILZADEH D., SALARI M., GHOLAMVAND Z., YAMINI S. A., KONSTANTINOV K., SHEPHERD R. L.,



- CHEN J., MOULTON S. E., INNIS P. C., MINETT A. I., RAZAL J. M., WALLACE G. G., High-Performance multifunctional graphene yarns: Toward wearable all-carbon energy storage textiles. *ACS Nano*, **8 (3)**, 2456-2466, 2014.
- 99 ALAZMI A., TALL O. E., RASUL S., HEDHILI M. N., PATOLE S. P., COSTA P. M. F. J., A process to enhance the specific surface area and capacitance of hydrothermally reduced graphene oxide. *Nanoscale*, **8**, 17782-17787, 2016.
- 100 ZHANG X., SUI Z., XU B., YUE S., LUO Y., ZHAN W., LIU B., Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *J. Mater. Chem.*, **21(18)**, 6494 – 6497, 2011.
- 101 YANG A., LI J., ZHANG C., ZHANG W., MA N., One-step amine modification of graphene oxide to get a green trifunctional metal-free catalyst. *App. Surface Sci.*, **346**, 443-450, 2015.
- 102 DREYER D. R., PARK S., BIELAWSKI C. W., RUOFF R. S., The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228-240, 2010.
- 103 JANG J., PHAM V. H., RAJAGOPALAN B., HUR S. H., CHUNG J. S., Effects of the alkylamine functionalization of graphene oxide on the properties of polystyrene nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 265-271, 2014.
- 104 CAI W., PINER R. D., STADERMANN F. J., PARK S., SHAIBAT M. A., ISHII Y., YANG D., VELAMAKANNI A., AN S. J., STOLLER M., AN J., CHEN D., RUOFF R. S., Synthesis and Solid-state NMR structural characterization of <sup>13</sup>C-labeled graphite oxide. *Science*, **321**, 1815–1817, 2008.
- 105 BANFI D., PATINY L., Resurrecting and processing NMR spectra on-line, *CHIMIA Inter. J. Chem.*, **62**, 280-281, 2008.
- 106 REICH H. J., C-13 NMR chemical shifts. Available from <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr-c13/cdata.htm>  
[Acessado em 01 de Agosto de 2017]

- 107 MACINTOSH A. R., HARRIS K. J., GOWARD G. R., Structure and Dynamics in functionalized graphene oxides through solid-state NMR. *Chem. Mater.*, **28**, 360-367, 2016.
- 108 VIEIRA M. A., GONÇALVES G. R., CIPRIANO D. F., SCETTINO M. A., SILVA FILHO E. A., CUNHA A. G., EMMERICH F. G., FREITAS J. C., Synthesis of grafite oxide from milled grafite studied by solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance. *Carbon*, **98**, 496-503, 2016.
- 109 SILVERSTEIN R. M., WEBSTER F. X., KIEMLE D. J., BRYCE D. L., Spectrometric identification of organic compounds. *John Wiley & Sons*, **8**, 2014. 464 p.
- 110 WANG T., WANG L. X., WU D. L., XIA W., JIA D. Z., Interaction between nitrogen and sulfur in co-doped graphene and synergetic effect in supercapacitor. *Sci. Rep.*, **5**, 9591, 2015.
- 111 GAMBY J., TABERNA P. L., SIMON P., FAUVARQUE J. F., CHESNEAU M., Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J. Power Sources*, **101**, 109 – 116, 2001.
- 112 ZHANG K., ZHANG L. L., ZHAO X. S., WU J., Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chem. Mater.*, **22**, 1392–1401, 2010.
- 113 KHANRA P., KUILA T., BAE S. H., KIM N. H., LEE J. H., Electrochemically exfoliated graphene using 9-anthracene carboxylic acid for supercapacitor application. *J. Mater. Chem.*, **22**, 24403–24410, 2012.
- 114 JOSHI, J. H., KANCHAN, D. K., JOSHI, M. J., JETHVA, H. O., PARIKH, K. D. Dielectric relaxation, complex impedance and modulus spectroscopic studies of mix phase rod like cobalt sulfide nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* **93**, 63-73, 2017.
- 115 LIU, B., WEI, S., XING, Y., LIU, D., SHI, Z., LIU, X., SUN, X., HOU, S., SU, Z. Complex-surfactante-assisted hydrothermal synthesis and properties of hierarchical worm-like cobalt sulfide microtubes assembled by hexagonal nanoplates. *Chem. Eur. J.* **16(22)**, 6625-6631, 2010.

- 116 LIU, Q., ZHANG, J. A general and controllable synthesis of  $\text{Co}_m\text{S}_n$  ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$  and  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ ) hierarchical microspheres with homogeneous phases. *Cryst. Eng. Comm.*, **15**, 5087-5092, 2013.
- 117 PAN, Q., HUANG, K., NI, S., YANG, F., HE, D. Synthesis of flower- and rod-like nickel sulfide nanostructures by an organic-free hydrothermal process. *Mater. Res. Bull.* **43**, 1440-1447, 2008.
- 118 MAO, J., CAO, X., OLK, D. C., CHU, W., ROHR, K. S., Advanced solid-state NMR spectroscopy of natural organic matter. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **100**, 17-51, 2017.
- 119 LIU, W., NIU, H., YANG, J., CHENG, K., YE, K., ZHU, K., WANG, G., CAO, D., YAN, J. Ternary transition metal sulfides embedded in graphene nanosheets as both the anode and cathode for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chem. Mater.* **30**, 1055-1068, 2018.