

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

RUBENS LUCAS DE FREITAS FILHO

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM SULFETOS
METÁLICOS, ESTRUTURAS DE CARBONO E NITRETOS EM
SUPERCAPACITORES DE ALTO DESEMPENHO.**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEX/DQ 1.385

D. 753

RUBENS LUCAS DE FREITAS FILHO

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM SULFETOS
METÁLICOS, ESTRUTURAS DE CARBONO E NITRETOS EM
SUPERCAPACITORES DE ALTO DESEMPENHO.**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Ana Paula de Carvalho
Teixeira

Coorientador: Prof. Arilza de Oliveira
Porto

BELO HORIZONTE

2020

Ficha Catalográfica

F849s Freitas Filho, Rubens Lucas de
2020 Síntese e aplicação de compósitos baseados em
D sulfetos metálicos, estruturas de carbono e nitretos
em supercapacitores de alto desempenho [manuscrito] /
Rubens Lucas de Freitas Filho. 2020.
[xiii], 98 f.: il.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientadora: Arilza de Oliveira Porto

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

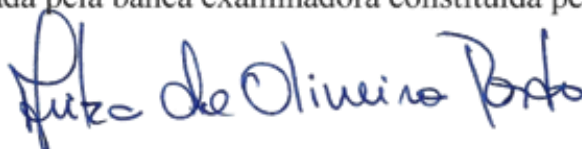
1. Química inorgânica - Teses 2. Compósitos- Teses
3. Grafeno- Teses 4. Capacitores - Teses 5. Nanotubos
de carbono - Teses 6. Sulfetos- Teses I. Teixeira, Ana
Paula de Carvalho - Orientador II. Porto, Arilza de
Oliveira - Coorientadora. III. Título

CDU 043

"Síntese e Aplicação de Compósitos Baseados em Sulfetos Metálicos, Estruturas de Carbono e Nitretos em Supercapacitores de Alto Desempenho"

Rubens Lucas de Freitas Filho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof.a. Arilza de Oliveira Porto - Coorientadora
UFMG



Prof. Marcelo Machado Viana
UFMG



Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Belo Horizonte, 19 de fevereiro de 2020.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de mestrado ao meu pai Rubens Lucas, a minha mãe Eliana de Souza, que apesar de todas as dificuldades da vida, priorizaram a educação e o estudo dos filhos. Se hoje, eu cheguei onde estou a maior parte é devido ao incentivo e apoio de vocês. Dedico também aos meus irmãos Sthefanie e André, que sempre me incentivaram, e aconselharam nas minhas tomadas de decisões.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por mais essa conquista em minha vida, pois sem ele nada disso seria possível. Agradeço aos meus pais e meus irmãos por toda paciência nos meus momentos de estresse, apoio, incentivo fornecido ao longo dessa jornada.

Agradeço também aos professores do DQ, que durante toda graduação e agora no meu mestrado, me receberam de portas abertas, seja para conversar ou sanar dúvidas referentes ou não ao conteúdo estudado. De forma especial agradeço às professoras Ana Paula de Carvalho Teixeira e Arilza de Oliveira Porto pela orientação, amizade, atenção, dedicação, incentivo, confiança e suporte ao longo dessa minha jornada.

Agradeço também aos funcionários do DQ (porteiros, faxineiras, secretárias e demais funcionários) por estarem sempre sorridentes e permitindo que o departamento funcione em todos os âmbitos. À Dra. Renata Matencio e ao Prof. Túlio Matencio por toda colaboração realizada neste trabalho.

Gostaria de agradecer ao GRUTAm/MIDAS pela disponibilização de toda infraestrutura para a realização desse trabalho, assim como aos inúmeros colegas de trabalho que tive a felicidade de conhecer, conviver, desabafar, conversar, e rir bastante. Dentre esses colegas de trabalho gostaria de destacar um agradecimento especial a Sara, pelos conselhos, suporte emocional e psicológico, por toda troca de conhecimento e ajuda no tratamento de dados. A Natalia Marques, por toda atenção, todo aconselhamento, horas de conversas (muitos desabafos) e brincadeiras. A Michelle que entrou para o grupo há pouco tempo, mas que trouxe toda sua alegria e animação contagiante para o Grutam e para o Lab277. A Ana Luisa que também entrou recentemente para o grupo, e que está sempre sorridente, animando todos e nos convidando para comer “gordices” com seus deliciosos brownies. A Vivian e Rayane por estarem comigo desde 2017, me aturando, me fazendo rir, me aconselhando, marcando saídas fora do laboratório, e sempre me lembrando que viver não cabe no Lattes. A Natália Marques, por sempre me fazer rir em todos os momentos, trazendo lanches, doces feitos por ela, e sempre me convencendo a sair para comer BK e açaí. A Ingrid e Samara por toda atenção, animação e carinho. Ao Vitor, por toda paciência e ajuda no que diz respeito a qualquer problema técnico do laboratório, principalmente relacionado às linhas de gases. Aos Profs. Rochel, Mari e Flávia pela confiança e carinho no laboratório.

Gostaria de agradecer a Janaina e aos demais membros do projeto 1000 Futuros Cientistas, por me deixarem fazer parte deste projeto incrível de divulgação da Ciência para as crianças, e mostrar o quão importante é a Química e as demais áreas para o desenvolvimento da sociedade, e mostrar também para esses jovens, que eles também têm o direito e a oportunidade de ingressarem num ensino superior público gratuito e de qualidade, como por exemplo, na UFMG.

Ao CEQ e aos amigos que eu fiz ao longo dessa trajetória, em especial a Luisa Andrade, Luísa Milagre, Pablo Lorrán, Jorge, Leroy, Maria, Jaime, Rafa, Pablo Carvalho, Flávia, Izadora, Natália Ladeira, Rapahel Ligório, Davysgton, Diego, Tiago (e seus bolos), Arthur, Laila, Nathany, Ana Luiza, e Aline. Não sei o que seria de mim sem vocês!

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelo fornecimento das imagens.

As agências CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo fomento.

“Pesquisar é acordar para o mundo”.

Marcelo Lamy

RESUMO

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de compósitos a partir da matriz óxido de grafeno (GO) para serem aplicados em eletrodos de supercapacitores. Os supercapacitores são dispositivos eletroquímicos que conseguem armazenar grandes quantidades de energia (carga) e possuem a habilidade de liberá-la rapidamente, sendo aplicados em diversas áreas na sociedade. O desenvolvimento dos compósitos baseou-se na melhoria da quantidade de carga armazenada no eletrodo. Foi estudado o comportamento de diversas cargas adicionadas a matriz GO sendo essas cargas o nitreto de carbono (g-C₃N₄), nitreto de boro (BN), nanotubos de carbono helicoidais (h-CNTs), carbono mesoporo, e sulfetos metálicos de Ni e Co. A matriz GO foi obtida através da oxidação do grafite mineral pelo método de Hummers modificado. Os compósitos foram obtidos pelo método solvotérmico onde foi fixada a quantidade de 20% m/m de carga adicionada à matriz. Os compósitos foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG), Espectroscopia Raman, Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão (MEV/MET), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), Voltametria Cíclica, Curvas de carga-descarga e isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A área superficial específica foi obtida pelo método BET. Pelas caracterizações realizadas foi possível observar a formação de GO com poucas camadas, e que o mesmo foi reduzido, levando a formação do óxido de grafeno reduzido (rGO), durante o preparo dos compósitos pelo método solvotérmico. Por meio da caracterização eletroquímica, os compósitos apresentaram comportamento puramente capacitivo, operando pelo mecanismo de dupla camada elétrica, no qual os sistemas rGO/CoNiS, rGO/h-CNT/CoS, rGO/CoS e rGO/h-CNT apresentaram capacitância específica de 292, 173, 150 e 136 F.g⁻¹ respectivamente. Os compósitos apresentaram melhorias nas suas capacitâncias específicas se comparada a matriz GO, e mostraram ser candidatos promissores a serem aplicados como eletrodos para supercapacitores.

Palavras-chave: Compósitos, Óxido de grafeno (GO), sulfetos metálicos (Ni/Co), nanotubos de carbono helicoidais, supercapacitores.

ABSTRACT

The present work consisted in the development of composites using graphene oxide as matrix (GO) to be applied as supercapacitor electrodes. Supercapacitors are electrochemical energy storage devices that can store large amounts of energy (charge) and can release this stored energy quickly, being applied in several areas of society. The development of composites was based on the improvements of charge stored of the electrode, and for this purpose the behavior of several charges added to the GO matrix was studied, with these charges being carbon nitride (g-C₃N₄), boron nitride (BN), helical carbon nanotubes (h-CNTs), mesoporous carbon, and metallic Ni and Co sulfides. The GO matrix was obtained through the oxidation of mineral graphite by the modified Hummers method. The composites were obtained by the solvothermal method in which the amount of 20% w/w of load was fixed to matrix. The composites were characterized by the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TG), Raman Spectroscopy, Scanning and Transmission Electron Microscopies (SEM / TEM), X-ray Spectroscopy by Dispersive Energy (EDS), Cyclic Voltammetry, charge-discharge curves and nitrogen adsorption and desorption isotherms. The specific surface area was obtained using the BET method. Through the characterizations performed it was possible to observe the formation of GO with few layers, and that it was reduced, leading to the formation of reduced graphene oxide (rGO), during the preparation of the composites by the solvothermal method. Through electrochemical characterization, the composites showed a purely capacitive behavior, operating by the double layer electrical mechanism, in which the rGO/CoNiS, rGO/h-CNT/CoS, rGO/CoS and rGO/h-CNT systems showed specific capacitance of 292, 173, 150 and 136 F.g⁻¹ respectively. The composites showed improvements in their specific capacitances when compared to the GO matrix, and showed to be promising candidates to be applied as electrodes for supercapacitors.

Key-words: Composites, graphene oxide (GO), metal sulfides (Co/Ni), helical carbon nanotubes, supercapacitors,

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento de energia..... | 2 |
| Figura 2: Supercapacitores disponíveis no mercado..... | 3 |
| Figura 3: Esquema representativo da estrutura bidimensional e das funcionalidades presentes nas estruturas dos nitretos de carbono..... | 6 |
| Figura 4: Esquema representativo da estrutura bidimensional da estrutura do nitreto de boro..... | 7 |
| Figura 5: Formação da dupla camada elétrica (DCE) na interface eletrodo-eletrólito..... | 11 |
| Figura 6: Classificação dos supercapacitores quanto ao tipo de mecanismo envolvido..... | 13 |
| Figura 7: Métodos de obtenção do grafeno..... | 15 |
| Figura 8: Precursores utilizados para obtenção do grafeno..... | 16 |
| Figura 9: Processos de obtenção do óxido de grafeno (GO)..... | 19 |
| Figura 10: Modificações realizadas no método de Hummers para obtenção do GO..... | 19 |
| Figura 11: Esquema do processo de obtenção do GO e rGO..... | 21 |
| Figura 12: Representação do aparato experimental utilizado para a obtenção do nitreto de boro..... | 27 |
| Figura 13: Representação esquemática da obtenção dos h-CNTs utilizando o método aerosol..... | 28 |
| Figura 14: Representação do aparato para obtenção dos compósitos sintetizados..... | 32 |
| Figura 15: Difratoograma de Raios X do Grafite (a), e do GO(b)..... | 39 |
| Figura 16: Difratoograma dos compósitos: rGO/CoS (a), rGO/CoNiS (b), rGO/h-CNT (c), e rGO/h-CNT/CoS (d)..... | 42 |
| Figura 17: Curva TG/DTG dos compósitos rGO/h-CNT (a), e rGO/h-CNT/CoS (b). Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min ⁻¹ | 45 |
| Figura 18: Curva TG/DTG dos compósitos rGO/CoS (a), e rGO/CoNiS (b). Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min ⁻¹ | 46 |
| Figura 19: Espectro Raman do compósito rGO/h-CNT..... | 48 |
| Figura 20: Espectro Raman do compósito rGO/h-CNT/CoS..... | 48 |
| Figura 21: Espectro Raman do compósito rGO/CoS..... | 49 |
| Figura 22: Espectro Raman do compósito rGO/CoNiS..... | 49 |
| Figura 23: Deconvolução de bandas pelo ajuste de Lorentz dos compósitos rGO/h-CNT (a), rGO/h-CNT/CoS (b), rGO/CoS (c), rGO/CoNiS (d)..... | 50 |
| Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o compósito rGO/h-CNT..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 25: Espectro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) dos compósitos rGO/h-CNT (a) e rGO/h-CNT/CoS(b), rGO/CoS (c), rGO/CoNiS (d) respectivamente..... | 54 |
| Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através de mapeamento químico por EDS do compósito rGO/h-CNT. | 55 |
| Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas do compósito rGO/h-CNT/CoS..... | 56 |
| Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através de mapeamento químico por EDS do compósito rGO/h-CNT/CoS..... | 56 |
| Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o compósito rGO/CoS..... | 57 |
| Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através de mapeamento químico por EDS do compósito rGO/CoS..... | 58 |
| Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o compósito rGO/CoNiS..... | 59 |
| Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através de mapeamento químico por EDS do compósito rGO/CoNiS..... | 59 |
| Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o compósito rGO/h-CNT. | 61 |
| Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o compósito rGO/h-CNT/CoS..... | 62 |
| Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o compósito rGO/CoS..... | 63 |
| Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o compósito rGO/CoNiS..... | 64 |
| Figura 37: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos compósitos: rGO/h-CNT (a), rGO/h-CNT/CoS(b), rGO/CoNiS (c) e rGO/CoS (d) respectivamente..... | 65 |
| Figura 38: Curva de voltametria cíclica do compósito rGO/h-CNT. | 70 |
| Figura 39: Curva de voltametria cíclica do compósito rGO/h-CNT/CoS..... | 71 |
| Figura 40: Curva de voltametria cíclica do compósito rGO/CoS..... | 71 |
| Figura 41: Curva de voltametria cíclica do compósito rGO/CoNiS..... | 72 |
| Figura 42: Voltametria Cíclica dos compósitos rGO/h-CNT (a), rGO/h-CNT/CoS (b), rGO/CoS (c) e rGO/CoNiS(d) respectivamente. Velocidade de varredura 20mVs ⁻¹ | 73 |
| Figura 43: Curva TG/DTG do GO. Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min ⁻¹ | 88 |
| Figura 44: Espectro Raman do GO (a). Deconvolução de bandas por ajuste de função Lorentziana (b). | 88 |
| Figura 45: Voltametria Cíclica do Óxido de Grafeno (GO) em KOH 3M. | 89 |
| Figura 46: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do GO. | 90 |
| Figura 47: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do GO. | 91 |

| | |
|---|----|
| Figura 48: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através do mapeamento químico por EDS da matriz GO. | 91 |
| Figura 49: Espectro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) da matriz GO. | 92 |
| Figura 50: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio do GO. | 92 |
| Figura 51: Difratoograma de Raios X do nanotubo de carbono helicoidal (h-CNT). | 93 |
| Figura 52: Curva TG/DTG do h-CNT. Atmosfera de ar comprimido 50 mL.min ⁻¹ | 93 |
| Figura 53: Espectro Raman do h-CNT (a). Deconvolução de bandas por ajuste de função Lorentziana (b). | 94 |
| Figura 54: Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do h-CNT. | 94 |
| Figura 55: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do h-CNT. | 94 |
| Figura 56: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do h-CNT. | 95 |
| Figura 57: Difratoograma de Raios X do sulfeto de cobalto. | 96 |
| Figura 58: Curva TG/DTG do Sulfeto de Cobalto (Co _{1-x} S). Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min ⁻¹ | 96 |
| Figura 59: Difratoograma de raios X do precursor CoNiS. | 97 |
| Figura 60: Curva TG/DTG do sulfeto misto CoNiS. Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min ⁻¹ | 97 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Compósitos binários sintetizados. | 30 |
| Tabela 2: Compósitos ternários sintetizados. | 31 |
| Tabela 3: Capacitância Específica, C_e , calculada para as matrizes e compósitos sintetizados. Velocidade de varredura: 10 mWs^{-1} | 37 |
| Tabela 4: Atribuição das bandas D e G, obtidas pelo ajuste de Lorentz. | 51 |
| Tabela 5: Área superficial específica obtida pelo método BET..... | 66 |
| Tabela 6: Capacitância específica dos compósitos sintetizados. | 69 |
| Tabela 7: Parâmetros estatísticos obtidos através da deconvolução de bandas pelo modelo de Lorentz. | 98 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | | |
|-------|---|--|
| CVD | – | Chemical Vapour Deposition- Deposição Química em Fase Vapor. |
| TG | – | Termogravimetria. |
| DTG | – | Derivada da curva termogravimétrica. |
| DRX | – | Difração de Raios X. |
| MET | – | Microscopia Eletrônica de Transmissão. |
| MEV | – | Microscopia Eletrônica de Varredura. |
| EDS | – | Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva. |
| IUPAC | – | International Union of Pure and Applied Chemistry. |
| GO | – | Graphene Oxide – Óxido de Grafeno. |
| GrO | – | Graphite Oxide – Óxido de Grafite. |
| rGO | – | Reduced Graphene Oxide – Óxido de Grafeno reduzido. |
| SI | – | Sistema Internacional. |
| BN | – | Boron Nitride – Nitreto de Boro. |
| EP | – | Energia específica |
| PE | – | Potência específica |
| CNT | – | Carbon Nanotubes – Nanotubos de Carbono. |
| h-CNT | – | Helical Carbon Nanotubes – Nanotubos de Carbono helicoidais. |
| DMF | – | Dimetilformamida. |
| DCE | – | Dupla Camada Elétrica. |
| Ce | – | Capacitância específica |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| 1.1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.2 | OBJETIVOS | 8 |
| | Objetivo geral | 8 |
| | Objetivos específicos | 8 |
| 2 | CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA | 9 |
| 2.1 | SUPERCAPACITORES | 9 |
| 2.2 | DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE) | 10 |
| 2.3 | PSEUDOCAPACITOR | 12 |
| 2.4 | HÍBRIDO | 12 |
| 2.5 | GRAFENO | 14 |
| 2.6 | EXFOLIAÇÃO OXIDATIVA SEGUIDA DA REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO | 17 |
| 2.7 | COMPÓSITOS..... | 22 |
| 3 | PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA) | 25 |
| 3.1 | MATERIAIS E REAGENTES | 25 |
| 3.2 | SÍNTESE DA MATRIZ ÓXIDO DE GRAFENO E DAS CARGAS/HÓSPEDES | 25 |
| 3.2.1 | Óxido de Grafeno (GO)..... | 25 |
| 3.2.2 | Nitreto de Carbono grafítico (g-C ₃ N ₄)..... | 26 |
| 3.2.3 | Nitreto de Boro (BN)..... | 26 |
| 3.2.4 | Nanotubos de Carbono helicoidas | 27 |
| 3.2.5 | Sulfetos Metálicos | 28 |
| 3.3 | SÍNTESES DOS COMPÓSITOS BINÁRIOS | 29 |
| 3.4 | SÍNTESES DOS COMPÓSITOS TERNÁRIOS..... | 30 |
| 3.5 | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS | 32 |
| 3.5.1 | Eletroquímica – Voltametria Cíclica e curvas de carga e descarga. | 32 |
| 3.5.2 | Análise Térmica | 33 |
| 3.5.3 | Difração de Raios X | 33 |
| 3.5.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura/ e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)..... | 34 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5.5 | Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 34 |
| 3.5.6 | Espectroscopia Raman | 34 |
| 3.5.7 | Medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio | 35 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 4.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 38 |
| 4.1.1 | Matriz GO, h-CNT e sulfetos | 38 |
| 4.1.2 | Compósitos | 40 |
| 4.2 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA | 42 |
| 4.2.1 | Matriz GO, h-CNT e sulfetos | 42 |
| 4.2.2 | Compósitos | 44 |
| 4.3 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 46 |
| 4.4 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS) | 52 |
| 4.5 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO. (MET) | 60 |
| 4.6 | ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂ | 64 |
| 4.7 | VOLTAMETRIA CÍCLICA | 68 |
| 5 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS | 75 |
| | REFERÊNCIAS | 76 |
| | ANEXO A – APÊNDICE | 88 |
| | ANEXO B – APÊNDICE | 98 |

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

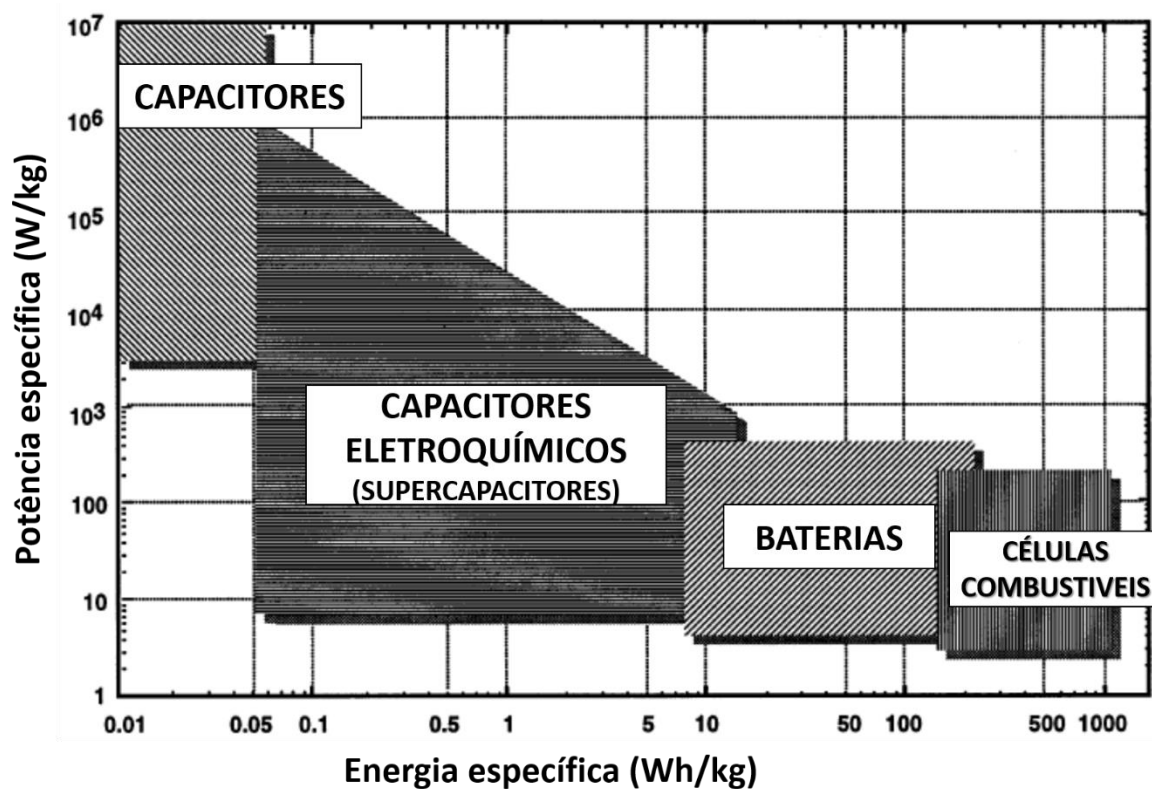
Nos últimos anos, a busca por recursos energéticos para a completa substituição da energia proveniente da queima de recursos não renováveis como combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e derivados - causadores de poluição e aquecimento global) por energias de fontes renováveis “limpas” vêm aumentando significativamente. Os avanços de novas tecnologias, seguido do aumento dos hábitos de consumo da sociedade, como por exemplo, o uso constante de equipamentos eletroeletrônicos (celulares, televisores, tablets e computadores), ocasionaram aumentos nas demandas energéticas, especialmente por dispositivos de armazenamento ou geração de energia elétrica.¹

Neste cenário, dispositivos portáteis de conversão ou armazenamento de energia figuram como imprescindíveis ao funcionamento de uma série de equipamentos eletrônicos. Com base nisso, é crescente e continua a pesquisa por dispositivos capazes de armazenar grandes quantidades de energia em um determinado volume, tal como dispositivos com aplicações mais avançadas como, por exemplo, células solares, veículos elétricos e geração de energia em localidades remotas.^{1,2} A escolha do dispositivo energético a ser utilizado deve considerar a demanda energética e a aplicação a qual é destinada.

Os principais parâmetros que caracterizam um dispositivo de armazenamento de energia são a potência específica (PE), e a energia específica (EP). A EP corresponde a quantidade de energia disponível para uso, enquanto a PE fornece a velocidade com qual essa energia é liberada.¹

O Diagrama de Ragone, Figura 1, ilustra os tipos de dispositivos de armazenamento de energia em função da densidade de energia *versus* densidade de potência.

Figura 1: Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento de energia.



Fonte: Adaptado de Kötzt, R e Carlen, M.²

É possível observar no diagrama, Figura 1, uma tendência decrescente da potência específica (PE) com o aumento da energia específica (EP). Dos dispositivos disponíveis, os capacitores apresentam alta densidade de potência, mas apresentam baixa densidade de energia, e no extremo do diagrama são apresentadas as baterias e as células combustíveis que apresentam alta densidade de energia e baixa densidade de potência. Procuram-se dispositivos que tenham altos valores de PE e EP,^{1,3} e neste cenário, os que apresentam tais critérios são os capacitores eletroquímicos e os supercapacitores.

Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de carga que podem ser classificados em três categorias: dupla camada elétrica (DCE), no qual a capacitância é obtida através da separação eletrostática de cargas na interface eletrodo/eletrólito; pseudocapacitor, no qual os processos faradaicos rápidos e reversíveis ocorrem devido às espécies eletroativas; e os híbridos DC/pseudocapacitor, que operam tanto pela formação da DCE, quanto por processos faradaicos.⁴ Quando um supercapacitor de dupla camada é carregado, os íons de sinais opostos migram para as superfícies do material condutor, formando uma dupla camada de íons, Figura 2.

Figura 2: Supercapacitores disponíveis no mercado.



Fonte: Tecnomundo.

Os primeiros supercapacitores foram comercializados em 1971,⁵ e desde então a comunidade científica tem buscado desenvolver dispositivos que acumulem uma máxima quantidade de carga. Ao contrário das baterias, os supercapacitores possuem alta potência podendo fornecer corrente em pequenos intervalos de tempo. Os veículos elétricos/híbridos, tecnologia de grande importância para o futuro, necessitam para o seu funcionamento de dispositivos de alta potência que funcionem em intervalos de tempo muito curtos devido aos ciclos de aceleração e frenagem que acontecem muito rapidamente.

Atualmente, têm-se buscado o desenvolvimento de supercapacitores que armazenem uma grande quantidade de carga de maneira a substituir as baterias de Lítio usadas nos carros elétricos. Dentre as vantagens apresentadas por estes dispositivos estão, além da potência armazenada e a produção em curtos intervalos de tempo de corrente elétrica, a sua elevada estabilidade em altas temperaturas e a lenta degradação elétrica.⁶

O eletrodo é o componente mais importante de um supercapacitor e diferentes materiais têm sido utilizados na fabricação dos mesmos tais como os materiais de carbono (carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno), óxidos metálicos (Co, Ni, Mn, Ru) e polímeros condutores.^{7,8} Materiais compósitos baseados em carbono e óxidos metálicos tem sido amplamente utilizados, pois combinam propriedades importantes tais como altos valores de área superficial e condutividade elétrica.

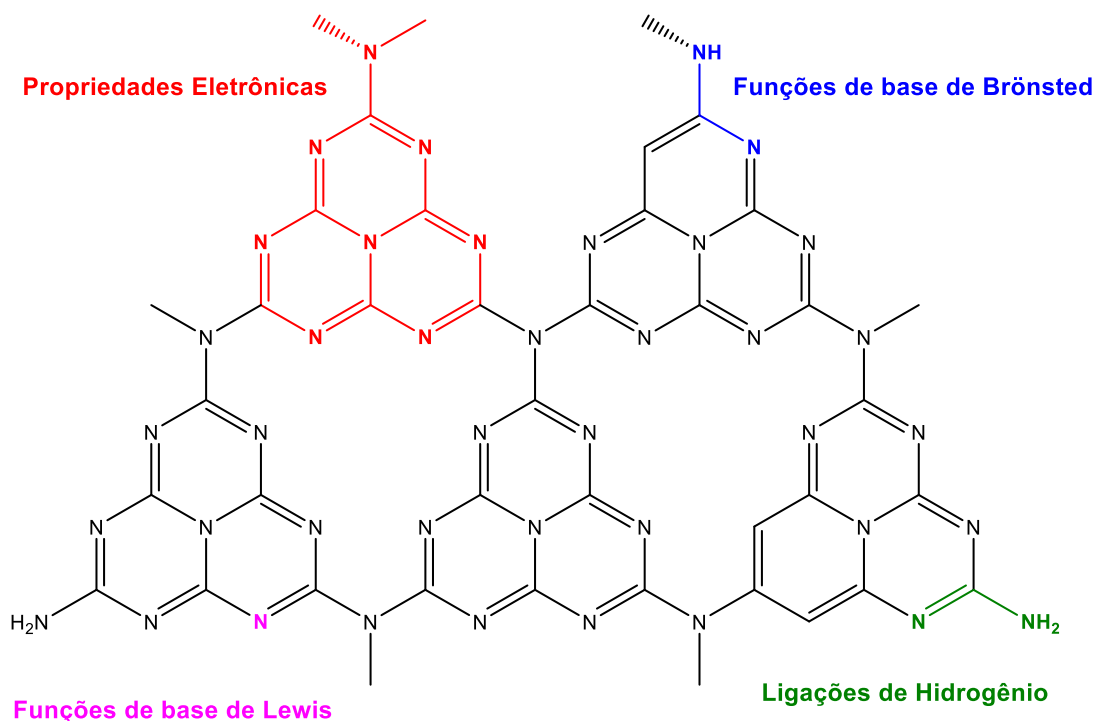
Os óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) têm sido amplamente utilizados como eletrodos em dispositivos DC pois apresentam além de alta área superficial, excelentes valores de condutividade elétrica, boa estabilidade química e mecânica e podem ser produzidos em larga escala.⁹ A funcionalização química do GO e rGO bem como a combinação destes materiais de carbono com diferentes metais levam a um aumento considerável dos valores das suas capacitâncias específica melhorando a eficiência de armazenamento de carga em dispositivos do tipo DCE.¹⁰

Assim como o GO e rGO, materiais de carbono mesoporosos produzidos pelo método “template” tem se mostrado como promissores candidatos para eletrodos em supercapacitores do tipo DCE.^{11,12} Várias estruturas carbônicas com tamanhos de poros bem controlados (microporos, mesoporos ou macroporos) podem ser obtidos levando em conta a natureza do “template” e da fonte precursora de carbono.¹² Comparados com materiais de carvão ativado, cujo os microporos são essencialmente desordenados e apresentam ampla distribuição de tamanho de poro, os materiais de carbono obtidos através do método “template” apresentam uma distribuição regular e ordenada, ajustando-se aos tamanhos dos íons do eletrólito, são considerados melhores materiais para uso como eletrodos de alta densidade de energia.¹² Trabalhos apresentados na literatura envolvendo compósitos de rGO/Carbonos

mesoporosos demonstraram que a adição do material de carbono mesoporoso ao rGO ocasionou o aumento da capacitância específica do compósito em relação ao rGO puro, reforçando a sua efetividade como eletrodos para supercapacitores.^{13,14}

Outra classe de materiais interessantes para aplicação na área de supercapacitores são os nitretos de carbono. Os nitretos de carbono consistem em materiais que contém principalmente carbono-nitrogênio em sua estrutura. São obtidos através da polimerização de precursores orgânicos, ricos nesses dois elementos, como por exemplo a melamina, dicianodiamida, ureia e tioureia.¹⁵⁻¹⁹ Os nitretos de carbono apresentam vários alótropos, sendo o g-C₃N₄ o mais estável à temperatura ambiente.²⁰ A estrutura química dos nitretos de carbono é apresentada na Figura 3. Por possuírem elétrons π deslocalizados, estes materiais vêm sendo considerados importantes para aplicações na área de energia e sustentabilidade como por exemplo: captação de luz UV-visível, fotocatalise, utilizado como catalisadores de célula combustível, catalisadores redox.²¹

Figura 3: Esquema representativo da estrutura bidimensional e das funcionalidades presentes nas estruturas dos nitretos de carbono.



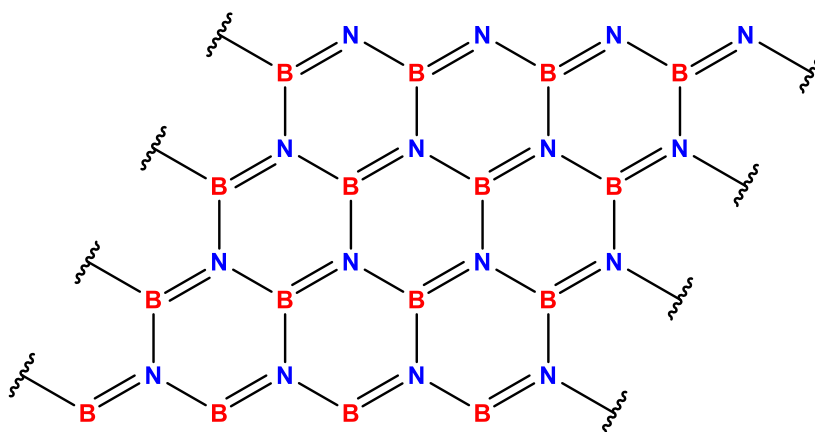
Fonte: Medeiros.²²

Recentemente eletrodos preparados a partir da combinação de GO e r-GO com nitretos de carbono, g-C₃N₄, têm se mostrado bastante promissores uma vez que ambos apresentam o mesmo tipo de microestrutura gráfica. A alta concentração de grupos funcionais nitrogenados no g-C₃N₄, levam a um aumento da capacitância específica dos eletrodos baseados em GO e r-GO.²³

Os nitretos de boro (B₃N₃ ou simplesmente BN – do inglês boron nitride), Figura 4, apresentam proporções iguais de boro e nitrogênio em sua estrutura,²⁴ e são obtidos através da pirólise do ácido bórico e ureia em atmosfera de N₂.^{25–27} O nitreto de boro é isoeletrônico e isoestrutural ao grafite,²⁸ e assim como o carbono, apresenta os alótropos na forma hexagonal, nanotubos,²⁸ fulerenos,²⁸ nanofios,²⁸ nanofibras,²⁴ nanofolhas²⁴ e nanopartículas.²⁴ A forma hexagonal apresenta excelentes propriedades como alta condutividade térmica, alta estabilidade térmica, excelente resistência a oxidação.²⁴ Devido à essas propriedades, os nitretos de boro são

aplicados como retardante de chama e supressores de fumaça,²⁹ dessulfurização oxidativa,²⁵ remoção de poluentes em meio aquoso,²⁴ e adsorção de corantes.³⁰ Devido à essa versatilidade, compósitos envolvendo rGO/BN tem sido utilizados como eletrodos para baterias de íon lítio³¹ e supercapacitores.^{32,33}

Figura 4: Esquema representativo da estrutura bidimensional da estrutura do nitreto de boro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os sulfetos metálicos de cobalto e níquel têm sido utilizados como materiais de eletrodo para aplicações em tecnologias de geração e armazenamento de energia, como catalisadores nas reações de redução de oxigênio. A presença destes materiais como componentes nos eletrodos aumenta consideravelmente os valores de capacitância específica do GO ou r-GO.³⁴⁻³⁸ Compósitos envolvendo óxido de grafeno reduzido (rGO) com sulfetos de cobalto/níquel têm sido bastante estudados como eletrodos de supercapacitores devido aos seus altos valores de capacitância específica (1089 - 2438 F.g⁻¹).^{37,39}

Com o propósito de obter capacitâncias específicas elevadas, o presente trabalho buscou desenvolver compósitos binários e ternários utilizando o óxido de grafeno como matriz, e os materiais como nitreto de boro, materiais a base de carbono (nitreto de carbono, nanotubos de carbono helicoidais, carbono mesoporoso), sulfetos de níquel e cobalto como cargas, com a finalidade de avaliar e otimizar o

comportamento eletroquímico destes compósitos em função das cargas adicionadas para serem aplicados como eletrodos em supercapacitores de alto desempenho.

1.2 Objetivos

Objetivo geral

Síntese de compósitos envolvendo o óxido de grafeno (GO), nitreto de carbono, nitreto de boro, carbono mesoporoso, e sulfetos de níquel e cobalto, para aplicação como eletrodos em supercapacitores de alto desempenho.

Objetivos específicos

Para os objetivos gerais serem alcançados, os seguintes objetivos específicos foram delimitados:

- Síntese e caracterização da matriz GO;
- Síntese e caracterização das cargas (nitreto de carbono, nitreto de boro, carbono mesoporoso e sulfetos metálicos);
- Síntese dos compósitos;
- Caracterização eletroquímica dos compósitos por meio da técnica de voltametria cíclica e curvas de carga-descarga, a fim de selecionar os materiais que apresentassem valores consideráveis de capacitância específica;
- Caracterização físico-química dos materiais selecionados anteriormente.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Supercapacitores

Os supercapacitores ou ultracapacitores são dispositivos eletroquímicos de armazenamento que possuem alta densidade de potência, baixa resistência interna, altas taxas de carga e descarga e longos ciclos de vida (>500.000 ciclos).^{7,40} Apresentam um funcionamento muito semelhante ao dos capacitores convencionais, contudo, a diferença está na utilização de um eletrólito (líquido iônico) entre suas placas condutoras, além de possuírem valores de capacitância de até centenas de vezes superior ao dos capacitores convencionais.¹

Um supercapacitor é constituído de dois eletrodos, um eletrólito e um separador que isola eletricamente os dois eletrodos.⁷ O supercapacitor é denominado simétrico ou assimétrico se os seus eletrodos são idênticos ou diferentes, respectivamente.¹

A capacitância é uma propriedade associada a quantidade de carga acumulada em função da tensão aplicada. Sua unidade no SI é dada por F (Faraday). A Equação 1 mostra como a capacitância é calculada a partir da carga e da tensão.

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{\int i dt}{\int dV} = \frac{i \Delta t}{\Delta V} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Q é a carga envolvida no processo, seja acumulada na superfície ou envolvida no processo redox. É obtida pelo produto da corrente aplicada (i) em função do tempo (t);

ΔV é a diferença de tensão aplicada nos eletrodos.

Já a capacitância específica fornece a informação da capacitância do capacitor em função da quantidade em massa do material eletroativo do eletrodo, conforme descrita na Equação 2.

$$C_{esp} = \frac{dQ}{m dV} = \frac{\int i dt}{m \int dV} = \frac{i \Delta t}{m \Delta V} \quad \text{Equação 2}$$

Os supercapacitores e os capacitores convencionais são divididos em três classes, de acordo com o mecanismo de armazenamento envolvido. São elas: Dupla Camada Elétrica (DCE), pseudocapacitor, e híbrido.

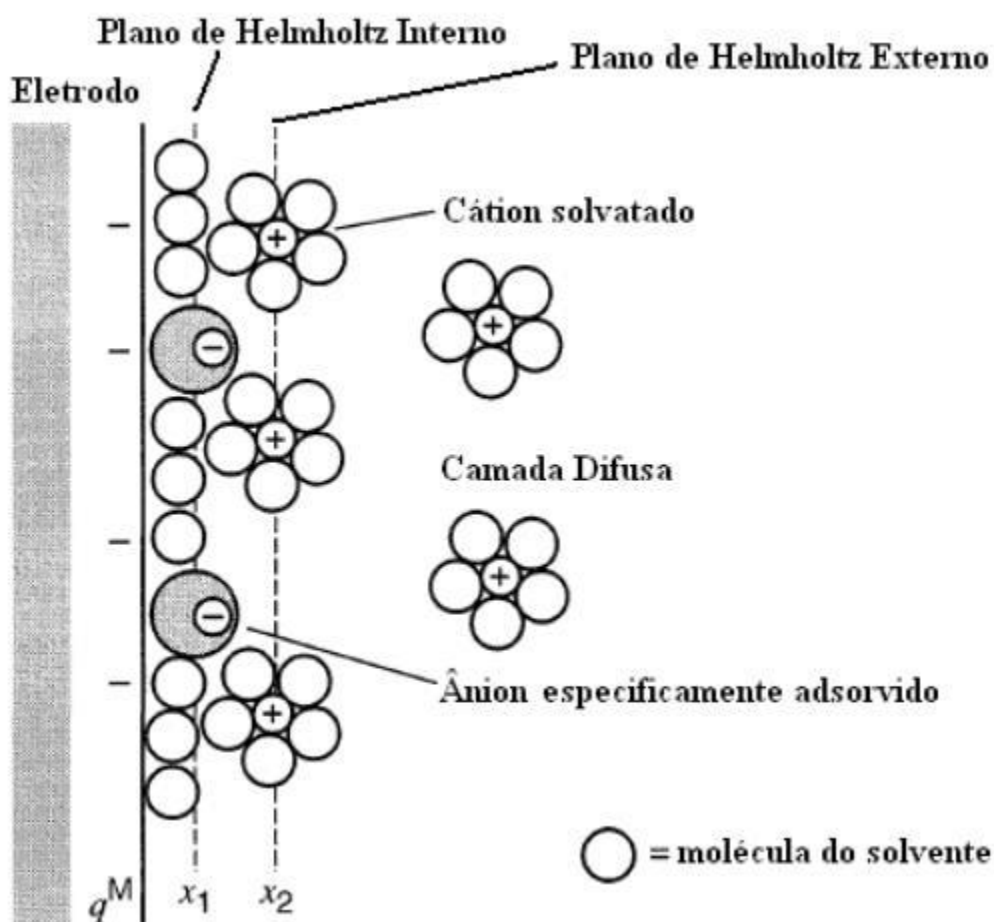
2.2 Dupla Camada Elétrica (DCE)

O efeito do capacitor de dupla camada elétrica foi descoberto em 1957 por um grupo de engenheiros durante experimentos realizados com dispositivos constituídos de eletrodos de materiais de carbono porosos.⁷ O armazenamento de carga nesta classe de dispositivo é principalmente de natureza eletrostática, e consiste num processo reversível de carga e descarga, acumulada na interface eletrodo – eletrólito.^{4,7} Nestes dispositivos a área de superfície do eletrodo disponível para os íons eletrolíticos tem um papel bastante importante na eficiência dos mesmos.⁷

O processo eletroquímico acontece após a aplicação de uma diferença de potencial (ddp), onde ocorre um acúmulo de carga (polarização) nos eletrodos. Durante o processo de carga, os elétrons migram do eletrodo positivo para o eletrodo negativo, com isso, os íons presentes no eletrólito migram por difusão para os poros na superfície dos eletrodos com o propósito de manter o equilíbrio eletrostático do sistema. Para evitar a recombinação de íons nos eletrodos, a dupla camada de carga é formada. A dupla camada, combinada com a área superficial específica dos eletrodos, e com a diminuição da distância entre os eletrodos, permite que o mesmo atinja valores altos de densidade de energia.¹

Na Figura 5, é apresentado o processo de formação da DCE. Para um eletrodo negativamente carregado, observa-se na superfície do eletrodo moléculas de solvente adsorvidas pela interação dipolo-eletrodo. Nesta etapa podem estar também adsorvidos ânions de grande raio iônico e com baixa solvatação. O plano onde encontram centrados todos os íons adsorvidos especificamente é denominado plano interno de Helmholtz.¹ O plano externo de Helmholtz corresponde a máxima aproximação dos íons solvatados que se encontram livres para deslocamento dentro do eletrólito.¹

Figura 5: Formação da dupla camada elétrica (DCE) na interface eletrodo-eletrólito.



Fonte: Caliman¹ apud Bard, A.J e Faulkner, L.R.⁴¹

2.3 Pseudocapacitor

A pseudocapacitância trata-se de um mecanismo faradaico de armazenamento de carga baseado nas rápidas e reversíveis reações redox que ocorrem envolvendo materiais presentes no material eletroativo do eletrodo, como por exemplo: óxidos /sulfetos metálicos e polímeros condutores.^{1,4,7,12} A pseudocapacitância pode ocorrer por todo volume do eletrodo, permitindo uma capacitância absoluta maior do que o mecanismo da dupla camada elétrica que ocorre somente na superfície do eletrodo.⁶

A pseudocapacitância de um material pode ser intrínseca ou extrínseca. No primeiro caso, os materiais possuem comportamento pseudocapacitivo para diferentes tipos de morfologias e tamanho de partículas. Já a pseudocapacitância extrínseca somente aparece sob severas condições, como por exemplo, materiais com dimensões nanométricas, enquanto que o mesmo comportamento não é observado no material do tipo *bulk*.⁴

Quando um potencial é aplicado a um pseudocapacitor, ocorre o processo de redução e a oxidação no material do eletrodo, envolvendo a passagem de carga através da dupla camada, resultando na passagem de corrente farádica pela célula do supercapacitor. O processo farádico envolvido nos supercapacitores permite que eles atinjam uma capacitância específica cerca de 10-100 vezes maior que os valores obtidos para os dispositivos de dupla camada elétrica.⁷

2.4 Híbrido

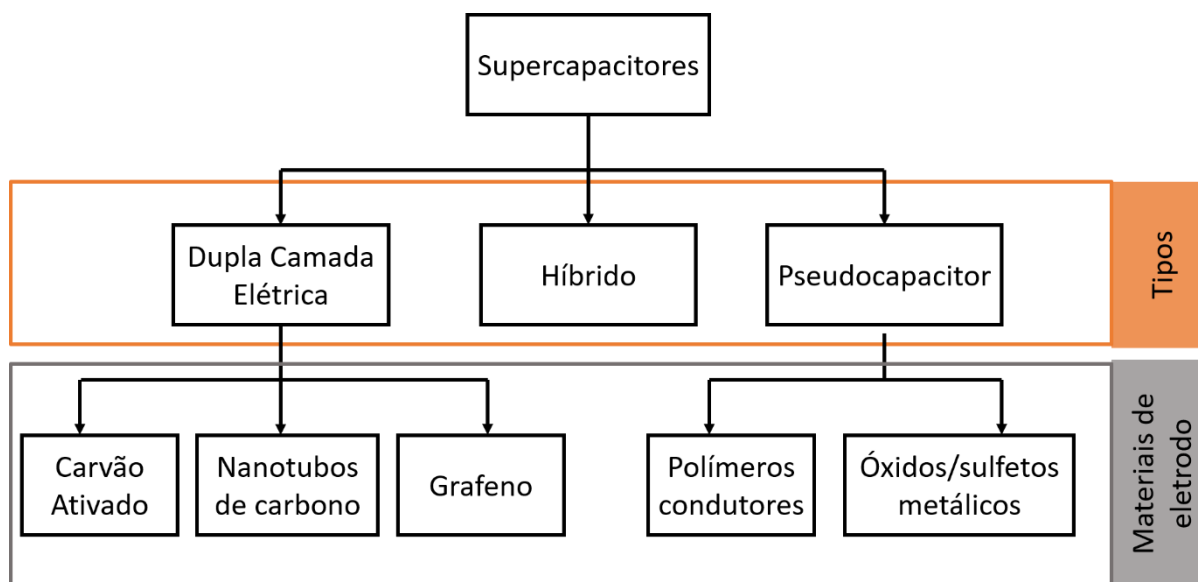
Como já visto, os supercapacitores de dupla camada elétrica oferecem boas estabilidades cíclicas, bom desempenho de energia, já os supercapacitores pseudocapacitivos oferecem alta capacitância específica. No caso de um sistema híbrido, ele oferece uma combinação de ambos, isto é, combinando a fonte de energia do eletrodo do tipo bateria, com uma fonte de energia do eletrodo tipo capacitor na

mesma célula. Com uma combinação correta de eletrodos, é possível aumentar o potencial da célula, o que leva a uma melhoria nas densidades de energia e potência do sistema.⁷

A chave para que o sistema se comporte como um supercapacitor, independente do mecanismo no qual opera, consiste na natureza do material utilizado como eletrodo.⁷ São relatados na literatura diversos materiais que podem ser utilizados como eletrodos como por exemplo: óxidos metálicos (RuO_2 , NiO , MnO , Co_3O_4)^{4,42}, sulfetos metálicos,^{34,38} materiais a base de carbono (Grafeno, Nanotubos de Carbono, Carvão Ativado, Carbono mesoporos obtidos pelo método “template”),^{4,7,12,43} e nanocompósitos.^{6,44,45} Dos materiais utilizados como eletrodos, os materiais a base de carbono, como o grafeno, são os mais utilizados.

A Figura 6, ilustra de forma geral os tipos de supercapacitores e as classes de materiais utilizadas como eletrodo nesses sistemas.

Figura 6: Classificação dos supercapacitores quanto ao tipo de mecanismo envolvido.



Fonte: Caliman¹ apud de Lee *et al.*⁴⁶

2.5 Grafeno

O grafeno é um material bidimensional com folhas de espessura monoatômica, formado exclusivamente por átomos de carbono com hibridação sp^2 , por meio de ligações do tipo σ e π , cuja ligação σ_{C-C} apresenta um comprimento de 0,142 nm,⁴⁶ uma das mais fortes destes alótropos do carbono e, os orbitais p fora do plano são responsáveis pela condução elétrica, acarretando uma fraca interação entre as camadas desse material e outro substrato qualquer.^{47,48} Os átomos de carbono estão ligados entre si formando hexágonos perfeitos, em uma estrutura similar à de uma colméia, sendo esta a unidade estrutural básica, cujo empilhamento e interação via interações de van der Waals dá origem à estrutura do grafite, nanotubos de carbono, fulerenos, nanofios de carbono, nanofibras de carbono.^{47,48}

O grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004 por A. Geim e K. Novoselov, por meio de sucessivas etapas de exfoliação do grafite utilizando uma fita adesiva, levando ao prêmio Nobel em 2010.⁴⁹ Devido à esse sistema hexagonal com hibridação sp^2 , e com os orbitais p disponíveis, o grafeno apresenta uma série de propriedades tais como alta condutividade elétrica, elevada estabilidade térmica, boa estabilidade química, excelente comportamento mecânico, e elevada área superficial específica (até $2675 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).⁴⁰ Devido a estas propriedades, o grafeno é amplamente utilizado em diversas áreas: eletrônica, fotônica, biomédica, como adsorvente no controle de poluentes ambientais, além de biosensores, transporte de medicamentos, produção de nanocompósitos poliméricos e armazenamento de energia.⁴⁶

A combinação destas propriedades físicas, químicas e mecânicas do grafeno ou de materiais baseados em grafeno tem tornado este material cada vez mais atrativo na área de dispositivos de armazenamento eletroquímico e da geração de energia de forma sustentável como baterias de íon-lítio, células combustíveis, supercapacitores, células solares e fotovoltaicas.⁴⁰ O grafeno apresenta uma capacitância específica teórica de $550 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, contudo na prática, o comportamento capacitivo do grafeno puro é menor devido à aglomeração das folhas durante o preparo do eletrodo e na aplicação do processo.⁴⁰

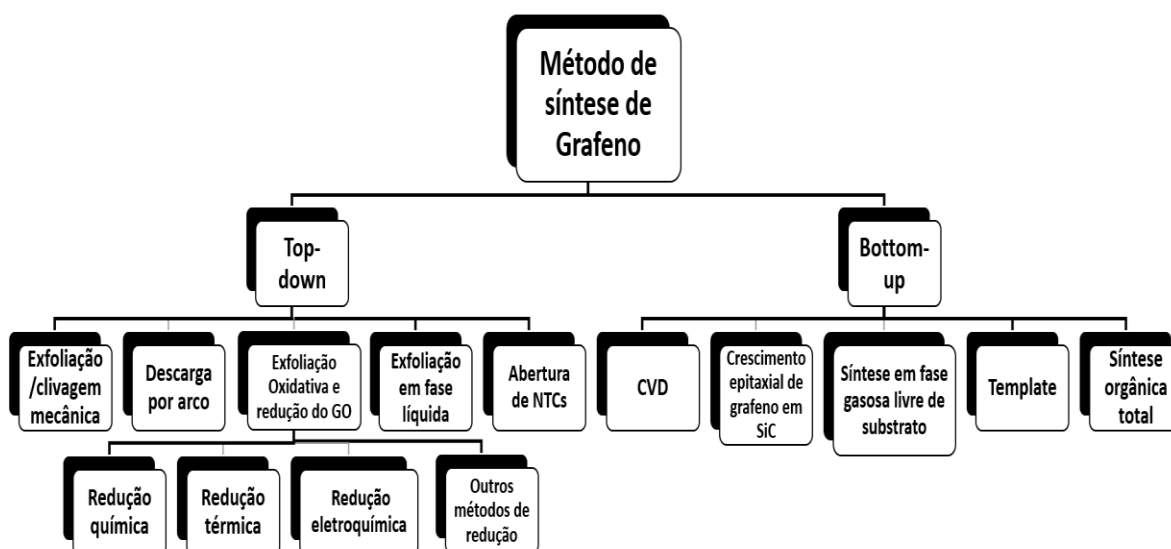
O grafeno, ou os materiais baseados na estrutura desse material podem ser obtidos através de dois métodos sendo eles: *top-down* e *bottom-up*.

O método *top-down*, (de cima para baixo), consiste numa técnica no qual um precursor a base de carbono, como por exemplo, o grafite é utilizado, e destruído para levar à formação do grafeno com dimensão nanométrica. Como exemplo de métodos *top-down* utilizando o grafite temos: exfoliações mecânica, oxidativa e em fase líquida, método da descarga por arco, redução do óxido de grafeno, e abertura de nanotubos de carbono para obtenção da(s) folhas(s) de grafeno.^{46,50}

O método *bottom-up* (de baixo para cima), consiste em uma técnica no qual o grafeno, ou seus derivados, são construídos a partir de outras fontes de carbono, diferentemente do grafite, como exemplo: deposição química em fase vapor (CVD – do inglês, Chemical Vapour Deposition), crescimento epitaxial, síntese orgânica total, rota utilizando o método “template”, e fase gasosa sem substrato.^{46,50}

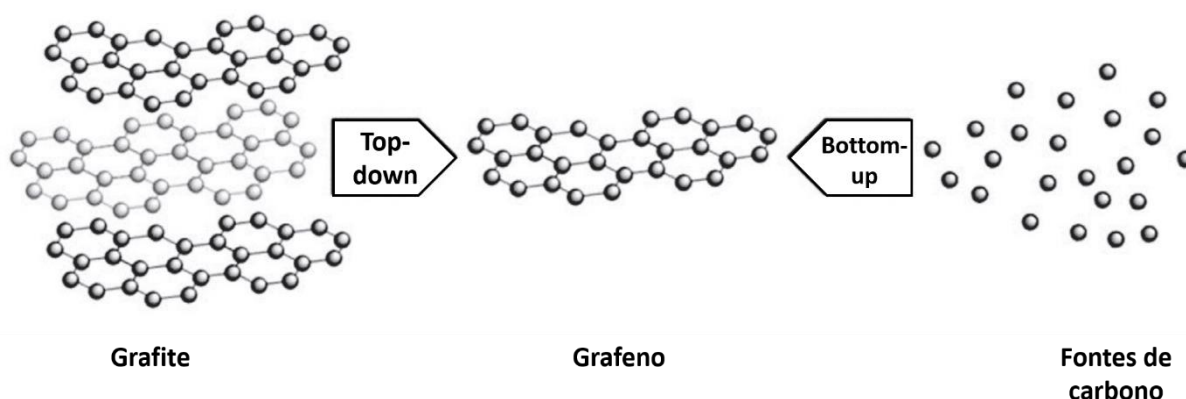
Na Figura 7, são ilustrados os métodos *top-down* e *bottom-up* para obtenção do grafeno, ou materiais baseados na estrutura do grafeno. A Figura 8, ilustra os precursores utilizados em ambos os métodos.

Figura 7: Métodos de obtenção do grafeno.



Fonte: Lee *et al.*⁴⁶

Figura 8: Precursores utilizados para obtenção do grafeno.



Fonte: Lee *et al.*⁴⁶ apud Edwards, R.S e Coleman, K.S⁵¹

Cada um dos métodos descritos anteriormente oferece vantagens e desvantagens que podem ser favoráveis ou desfavoráveis para a aplicação desejada. O método CVD e descarga por arco, produzem grafeno de alta qualidade e pureza, porém em pequenas quantidades, sendo inviáveis para produção em larga escala. Outros métodos como a exfoliação mecânica, abertura de nanotubos, exfoliação em fase líquida, crescimento epitaxial, rota por método “template”, apesar de produzirem grafeno de boa qualidade, apresentam limitações tais como alta demanda energética, quantidade de rejeito gerado, etapas necessárias para purificação do material, elevando o custo do produto final.^{40,46}

Dentre os métodos descritos para obtenção do grafeno e seus derivados, a exfoliação oxidativa seguida da redução do óxido de grafeno, apresenta amplo uso e destaque na literatura (apesar do material não apresentar uma qualidade excelente, em comparação com alguns outros métodos), devido ao seu baixo custo de produção, além da sua aplicabilidade para produção em larga escala.^{1,46}

2.6 Exfoliação oxidativa seguida da redução do óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO – do inglês, graphene oxide), é um derivado comum do grafeno, possuindo também uma estrutura hexagonal. Ele é obtido através da oxidação do grafite, no qual grupos oxigenados são introduzidos nas folhas de grafite, aumentando a distância interplanar dessas, e diminuindo as interações de Van der Waals entre as folhas, na qual são separadas por processo de exfoliação por meio de sonicação, obtendo monocamadas ou poucas camadas de GO.⁴⁶

A oxidação do grafite permite a adição de grupos funcionais como: hidroxil hidroxila (-OH), alcóxi (C-O-C), carbonila (C=O), ácidos carboxílicos (COOH), e outros grupos oxigenados.⁵² As camadas atômicas do GO, geralmente apresentam grupos funcionais no plano basal como fenóis e epóxidos, e grupos de ácidos carboxílicos ao redor das bordas.⁵² A adição desses grupos funcionais oxigenados na estrutura gráfica fornece muitas vantagens em relação ao grafeno, como aumento da dispersabilidade em água, e a possibilidade de funcionalização na superfície para uso em nanocompósitos.⁵²

Apesar do grafeno ter sido isolado e caracterizado apenas em 2004, métodos de oxidação para obtenção de materiais derivados do mesmo já são realizados desde 1859.⁴⁶

São descritas quatro rotas de obtenção do GO, sendo elas: Brodie (1859), Staudenmaier (1898), Hofmann (1937) e Hummers (1958).⁴⁶ As rotas anteriores ao ano de 1958 foram melhoradas com o passar do tempo, e a rota conhecida como método de Hummers, tem sido amplamente utilizada pois é um processo comparavelmente rápido e seguro, em relação aos métodos anteriores, que geravam produtos tóxicos tais como o óxido de dinitrogênio (NO₂), tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄), névoa (vapores) ácida, e gás explosivo como o dióxido de cloro (ClO₂).⁴⁶ O método de Hummers consiste na oxidação do grafite por meio de agentes oxidantes, como o permanganato de potássio em meio ácido. Após a completa oxidação, é adicionado o peróxido de hidrogênio para remoção dos sais de manganês, seguido

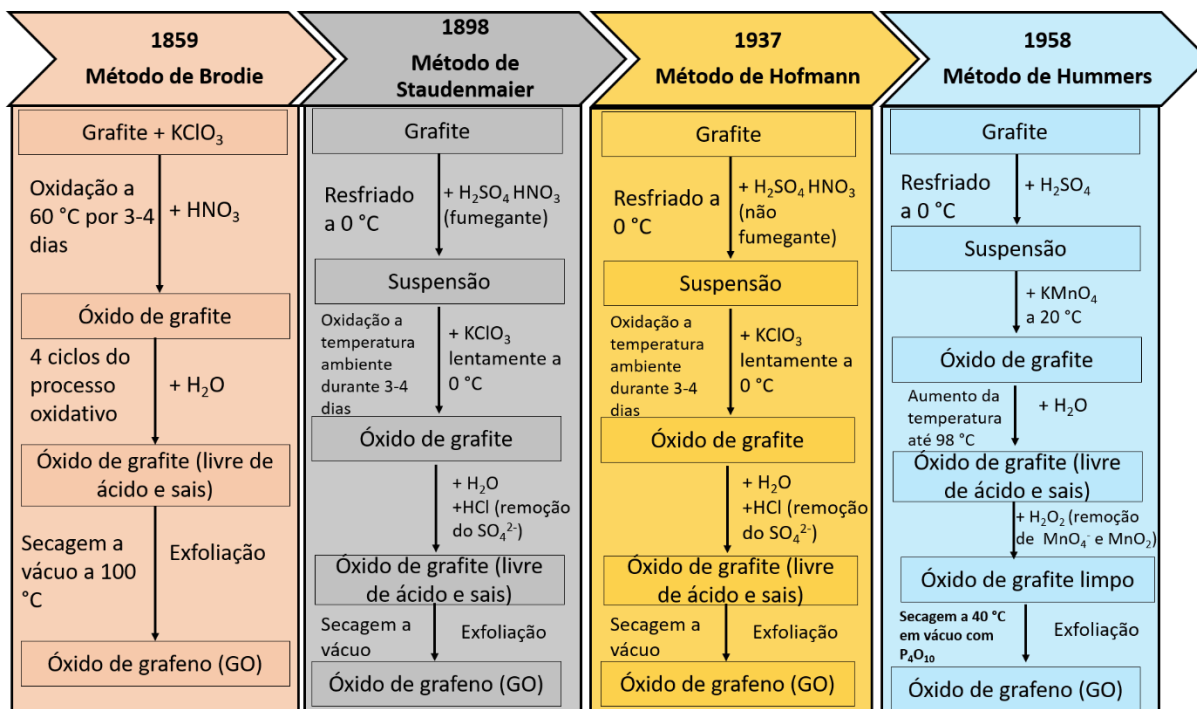
da lavagem do produto até alcançar pH 6. Por fim o produto é exfoliado obtendo-se o GO.

Ao longo dos anos, as modificações no método de Hummers, levaram a introdução de uma abordagem mais ecológica na produção do GO. O método de Hummers modificado eliminou a utilização do nitrato de sódio (NaNO_3), diminuindo assim, o custo de produção e custo de proteção ambiental.^{46,52} É importante ressaltar, que qualquer mudança ou melhoria no método de Hummers é considerado como método de Hummers modificado.⁵²

Outra modificação popular é conhecida como método de Hummers melhorado, que consistiu na eliminação do uso do NaNO_3 , sendo então utilizada a mistura de ácidos (sulfúrico e fosfórico na proporção 9:1 v/v) e permanganato de potássio (KMnO_4). A modificação desse método leva a não geração de gases tóxicos, garante um controle de temperatura, e resulta no GO na forma de pó com alto grau de oxidação.⁵² Na literatura são descritos trabalhos utilizando o método de Hummers, no qual a fonte de aquecimento utilizada consiste num forno micro-ondas.⁵³ As vantagens desta modificação, consiste na diminuição do tempo envolvido no processo em comparação ao método com aquecimento convencional, acarretando uma diminuição do custo, além de produzir nanofolhas de GO de poucas camadas (5-9 camadas).⁵³

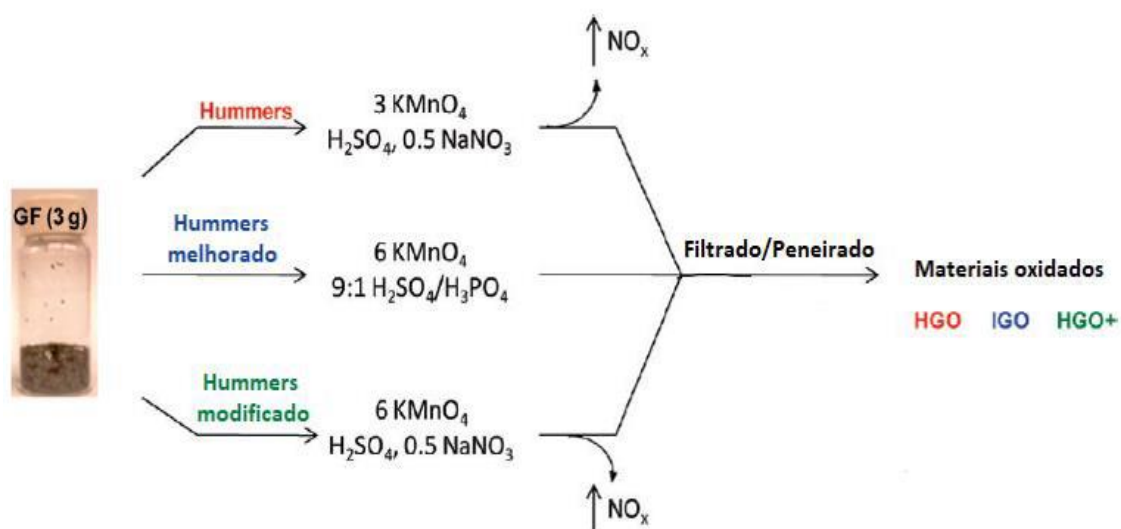
A Figura 9, ilustra as quatro rotas de obtenção do GO. Já a Figura 10, retrata as modificações realizadas no método de Hummers.

Figura 9: Processos de obtenção do óxido de grafeno (GO).



Fonte: Adaptado de Lee *et al.*⁴⁶

Figura 10: Modificações realizadas no método de Hummers para obtenção do GO.



Fonte: Calliman¹ apud Marcano *et al.*⁵⁴

Apesar do GO ser um derivado do grafeno, o mesmo não possui as mesmas propriedades do grafeno puro, devido diminuição do número de ligações C-C com hibridização sp^2 , causada pela entrada dos grupos oxigenados. Exaustivas pesquisas têm sido realizadas com o propósito de remover os grupos oxigenados da estrutura grafítica do GO. A redução do GO pode ser realizada de várias maneiras: térmica, hidrotérmica/solvotérmica, química, e eletroquímica, sendo que cada uma delas influi na morfologia, propriedades elétricas, etc.^{46,52} Uma maneira de avaliar a eficiência da redução consiste no monitoramento da razão C/O nesse material. Altas razões C/O sugerem alto grau de desoxigenação, resultando numa maior qualidade do rGO produzido.⁴⁶

Na redução térmica, ocorre a decomposição dos grupos oxigenados em CO e CO₂ em temperaturas elevadas, em atmosfera livre de oxigênio (inerte). A rápida saída desses gases mostra que as folhas de GO foram, durante a redução, produzindo nanofolhas do GO reduzido. Outro método menos convencional consiste na redução instantânea de filmes de GO por luz de alta intensidade.⁵²

A redução química do GO é provocada pela adição de reagentes químicos atuando como agentes redutores, por exemplo: hidrazina, borohidreto de sódio, hidretos metálicos, etilenoglicol, álcool benzílico, cloreto de tionila, ácidos hidrohalogênicos.^{40,46,52,55,56} Devido à toxicidade, periculosidade, tempo de síntese, poluição ambiental, e custo de tais agentes tem-se buscado nos últimos anos reagentes redutores considerados “verdes” tais como: ácido ascórbico, ácido cafeico, açúcares, aminoácidos, proteínas, hormônios, extrato de planta, e até uso de microorganismos.^{1,40,46,52}

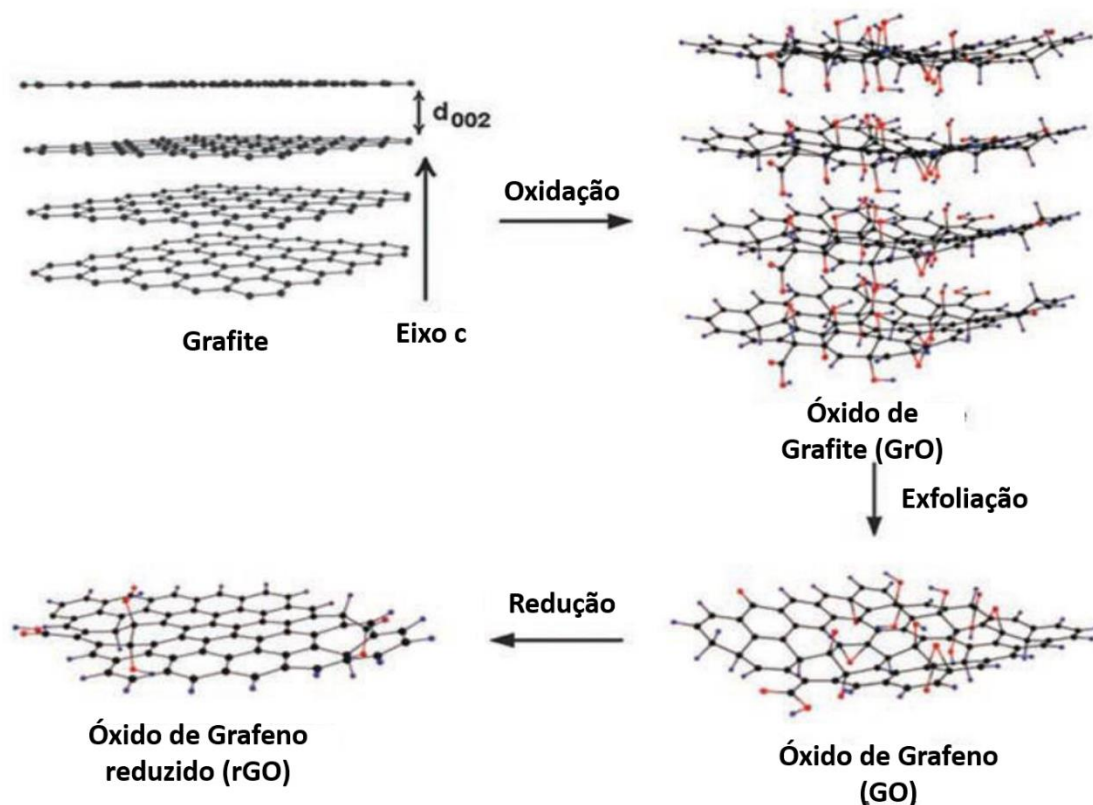
A redução eletroquímica não requer uso de agentes químicos, a redução é exclusivamente dirigida pela transferência do elétron entre o GO e o eletrodo típico de uma célula eletroquímica.⁵²

O produto final obtido, independentemente do método de redução utilizado, é o rGO (óxido de grafeno reduzido – do inglês, reduced graphene oxide). A completa redução do GO ao grafeno puro ainda não é alcançada, devido a presença de alguns grupos funcionais superficiais difíceis de serem eliminados.⁴⁰

O rGO apresenta alta semelhança estrutural ao grafeno puro, contudo apresenta diferentes defeitos e também diferenças dimensionais. De forma geral, o rGO apresenta uma alta capacitância específica em torno de 175 F.g^{-1} , podendo ser utilizado como eletrodo em supercapacitores.⁴⁰

A Figura 11, ilustra o processo de obtenção da obtenção do GO e rGO a partir do grafite.

Figura 11: Esquema do processo de obtenção do GO e rGO.



Fonte: Pastrana-Martínez *et al.*⁵⁷

Com o propósito de elevar a capacitância específica dos materiais na área de supercapacitores, pesquisadores tem desenvolvido materiais que também apresentam propriedades capacitivas, e que adicionadas ao rGO, elevam a capacitância específica do sistema, formando materiais que são conhecidos como compósitos.

2.7 Compósitos

O termo compósito pode ser definido como materiais constituídos de duas ou mais fases químicas e fisicamente diferentes (sendo um destes constituintes a matriz, componente em maior quantidade, e os demais constituintes as cargas), separadas por uma interface distinta. Os diferentes sistemas (matriz e cargas) são combinados criteriosamente para obter um sistema com propriedades estruturais ou funcionais melhores, como por exemplo, melhorias nas propriedades térmica, mecânica, elétrica e óptica que são inatingíveis por qualquer um dos constituintes isoladamente.^{58,59}

O termo nanocompósito foi introduzido por Roy e colaboradores entre 1982-1983, para designar materiais compósitos envolvendo mais de uma fase, no qual a fase dispersa (carga) apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica.⁵⁸

Os compósitos podem ser classificados como binários, ternários, quaternários em função das diferentes espécies de carga adicionadas a matriz.

Devido às melhorias nas propriedades mecânica, térmica, e elétrica, os compósitos e nanocompósitos têm sido utilizados na área eletroquímica, como baterias e supercapacitores com o propósito de elevar a capacitância específica do sistema. Materiais como nitreto de carbono (g-C₃N₄), nitreto de boro (BN), e outros materiais derivados do carbono (nanotubos de carbono, carvão ativado, carbono mesoporoso), sulfetos/óxidos metálicos, têm sido adicionados como carga junto à matriz rGO para atingir tal objetivo.^{13,14,33,37,42,60-70}

Gao *et al.*³³ produziram nanocompósitos binários envolvendo rGO/BN, no qual o compósito apresentou uma capacitância específica de 140 F.g⁻¹ e uma densidade de corrente de 2,0 A.g⁻¹. Saha *et al.*⁶⁶ também sintetizaram o compósito rGO/BN de capacitância específica de 824 F.g⁻¹ com densidade de corrente de 4,0A.g⁻¹.

Já Lei *et al.*¹³ sintetizaram um compósito por meio da intercalação de carbono mesoporoso esférico nas folhas de rGO obtendo uma capacitância específica de 39,4 F.g⁻¹ (0,1 A.g⁻¹). Song *et al.*¹⁴ sintetizaram o compósito envolvendo rGO e carbono

mesoporoso dopado com nitrogênio e obtiveram capacitância específica de 377 F.g^{-1} ($0,2 \text{ A.g}^{-1}$).

Jung, Kim e Jeong⁶⁷ obtiveram um compósito binário rGO/carvão ativado que apresentou uma capacitância específica de 120 F.g^{-1} ($1,0 \text{ A.g}^{-1}$), e que também manteve 85% da sua capacitância inicial após 3000 ciclos de carga-descarga. Os autores observaram que a formação do compósito acarretou na melhoria da capacitância do sistema, visto que a capacitância específica do rGO e do carvão ativado separadamente eram de 32 F.g^{-1} e 67 F.g^{-1} respectivamente.

Lin *et al.*⁶⁸ obtiveram um compósito rGO/g-C₃N₄ com capacitâncias de $265,6 \text{ F.g}^{-1}$ e $243,8 \text{ F.g}^{-1}$ em eletrólitos ácidos e alcalinos, respectivamente. Em ambos os meios a densidade de corrente aplicada foi de $1,0 \text{ A.g}^{-1}$.

Huang *et al.*⁶⁹ sintetizaram o compósito rGO/CuS que apresentou elevada capacitância específica ($2317,8 \text{ F.g}^{-1}$ a $1,0 \text{ A.g}^{-1}$), excelente estabilidade de ciclagem de 96% de retenção após 1200 ciclos. Dai *et al.*⁷⁰ sintetizaram o compósito rGO/CoS via rota hidrotérmica. O compósito obtido apresentou capacitância específica de 1130 F.g^{-1} ($0,5 \text{ A.g}^{-1}$). A melhoria da propriedade capacitiva foi verificada por meio da comparação da capacitância específica do CoS puro (473 F.g^{-1}).

Zhu *et al.*⁶⁰ obtiveram nanocompósitos de rGO/CoS com capacitância específica de 813 F.g^{-1} ($0,5 \text{ A.g}^{-1}$), com retenção de capacidade de 91,2% após 1000 ciclos de carga-descarga.

Dong *et al.*⁴² sintetizaram compósito o GO/Co₃O₄ e obtiveram capacitância específica próxima de 1100 F.g^{-1} (10 A.g^{-1}), com excelente estabilidade cíclica. Xu *et al.*⁶¹ realizaram a síntese do compósito rGO decorado com nanopartículas de cobalto metálico, este apresentou uma capacitância específica de $370,7 \text{ F.g}^{-1}$, com capacidade de retenção de 92,3% do valor de capacitância inicial após 2000 ciclos de carga-descarga.

De forma geral, compósitos contendo rGO e óxidos ou sulfetos metálicos apresentam elevada capacitância específica por operarem pelo mecanismo híbrido (dupla camada elétrica e pseudocapacitância). Com base nisso, são encontrados vários estudos envolvendo compósitos contendo rGO e materiais com mais de um

centro metálico, como por exemplo sulfetos mistos de cobalto e níquel. Tais compósitos apresentam capacitância específica entre 1000–1700 F.g⁻¹, apresentando elevada estabilidade cíclica.^{62–65}

Cai *et al.*³⁷ sintetizaram o compósito ternário rGO/Ag/sulfeto misto de Ni-Co, no qual a adição de prata ao compósito, permitiu que o compósito obtivesse uma capacitância específica de 2438 F.g⁻¹ e elevada estabilidade cíclica.

3 PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

3.1 Materiais e reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados na execução da parte experimental: Acetona P.A (Sigma Aldrich), Etanol P.A (Synt), Permanganato de potássio (Nuclear), Ácido Sulfúrico (98%, Vetec), Ácido Fosfórico (Neon), Peróxido de Hidrogênio (30 – 35% Synt), Melamina (Sigma Aldrich), Nitrato de Cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synt) Cloreto de Níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), Tioacetamida (Sigma Aldrich), Dimetilformamida (DMF, Sigma Aldrich), Grafite Micrograf HC11 (Nacional do Grafite), Ácido bórico (Synt), Uréia P.A (Synt).

Foram utilizadas como matrizes na preparação de compósitos os seguintes materiais: óxido de grafeno (GO), nitreto de carbono, nitreto de boro, nanotubos de carbono helicoidais e carbono mesoporoso. A metodologia de preparação destas matrizes é descrita a seguir.

3.2 Síntese da matriz óxido de grafeno e das cargas/hóspedes

3.2.1 Óxido de Grafeno (GO)

O GO foi preparado utilizando o método de Hummers modificado descrito por Marcano *et al.*⁵⁴ O grafite utilizado para a obtenção do GO, o MicroGraf HC11 foi adquirido da Nacional do Grafite, localizada no estado de Minas Gerais. Inicialmente cerca de 3,0 gramas de grafite no formato de flocos foram dispersos em 400 mL de uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (P.A 98-99%, razão volumétrica 9:1). Após 2 minutos de agitação foram adicionados a esta mistura 18 gramas de permanganato de potássio (KMnO_4). O sistema foi mantido sob agitação, a 50 °C durante 12 horas. Após este tempo o sistema foi resfriado até 25 °C adicionando 400 mL de gelo, e em seguida foram também adicionados 3,0 mL de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio

(P.A, 30%v/v). A suspensão foi em seguida lavada com água destilada e centrifugada, até pH próximo de 6. Por fim, a solução foi seca em estufa a 70 °C durante 24 horas.

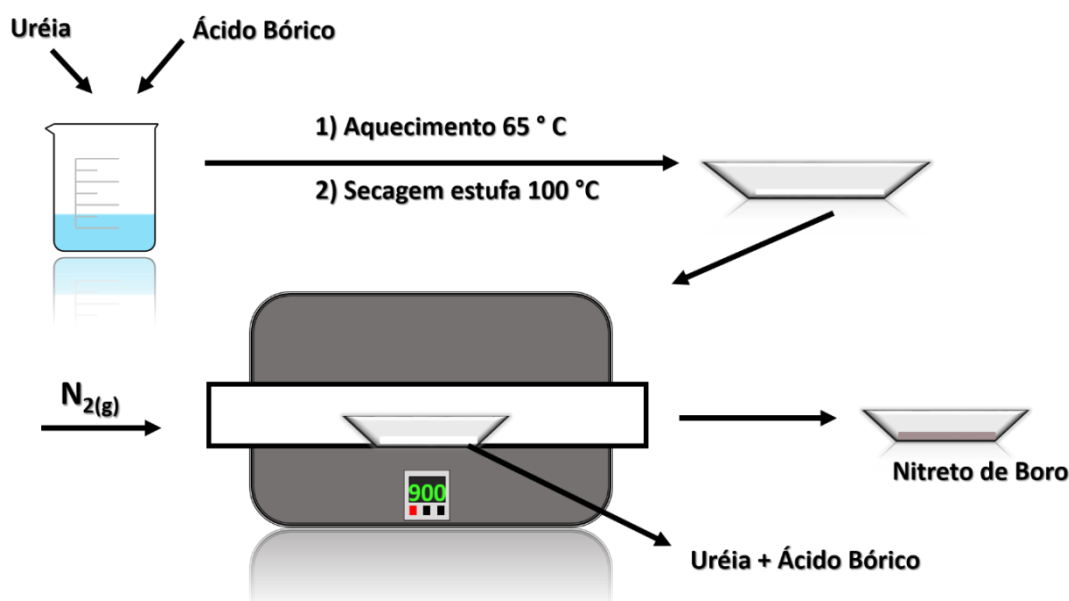
3.2.2 Nitreto de Carbono grafítico (g-C₃N₄)

O nitreto de carbono foi sintetizado pelo tratamento térmico da melamina, segundo procedimento descrito na literatura.¹⁵⁻¹⁸ Cerca de 10,0 gramas de melamina foram transferidas para um cadinho de alumina com tampa semiaberta, e o sistema foi aquecido em uma mufla a 550 °C por 2 horas, com razão de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. O sistema foi então resfriado até a temperatura ambiente e após isso, foi obtido um sólido amarelo denominado g-C₃N₄ bulk.

3.2.3 Nitreto de Boro (BN)

A metodologia utilizada na síntese do nitreto de boro foi adaptada do processo descrito por Singla *et al.*²⁶ Neste, 2,48 gramas de ácido bórico foram adicionados a 28,82 gramas de ureia (razão molar 1:6), e 10 mL de água deionizada. A solução foi mantida sobre agitação até sua completa solubilização. Após isto o sistema foi aquecido a 65 °C, levando a formação de uma pasta homogênea. Essa pasta foi transferida para uma barca de alumina e seca em estufa a 100 °C. A mistura seca foi aquecida até 900 °C em um forno horizontal tubular, por 5 horas, com razão de aquecimento de 30 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂ e fluxo de 30 mL.min⁻¹. Na Figura 12, é apresentado o aparato experimental utilizado para a obtenção do nitreto de boro.

Figura 12: Representação do aparato experimental utilizado para a obtenção do nitreto de boro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

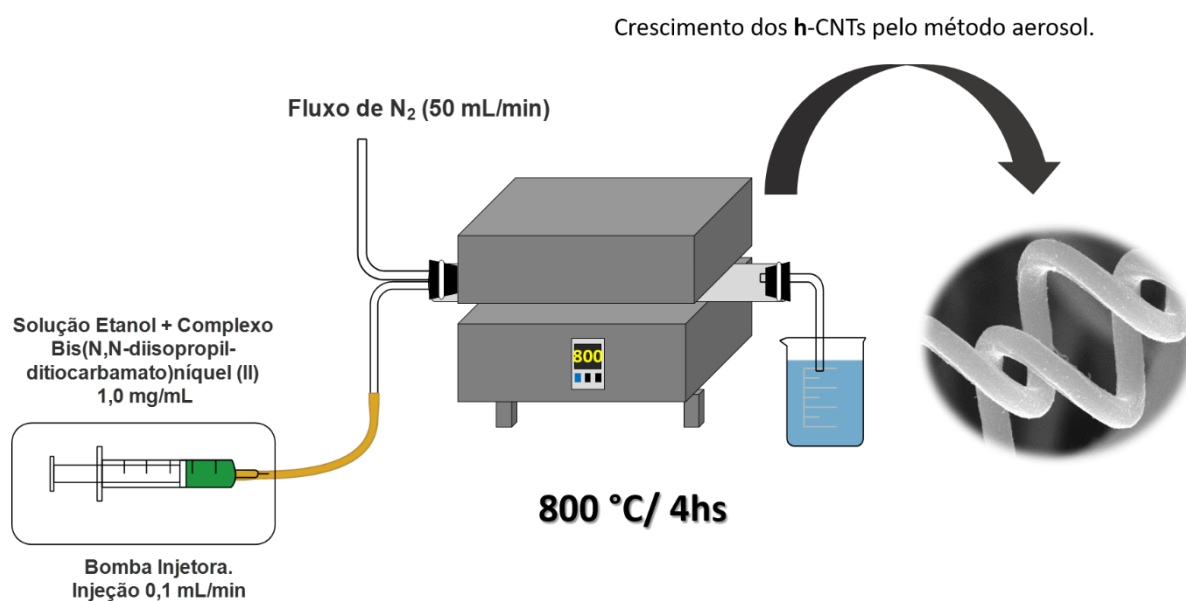
3.2.4 Nanotubos de Carbono helicoidais

Os nanotubos de carbono helicoidais (h-CNTs, do inglês helical carbon nanotubes), foram sintetizados pelo autor durante o período de graduação.⁷¹ Para esta síntese foi utilizado o método aerosol onde uma solução etanólica contendo um complexo metálico utilizado como catalisador, Bis(N,N-diisopropil-ditiocarbamato) de níquel (II), foi injetada em um forno tubular aquecido. Foi então preparada a solução de etanol e complexo metálico Bis(N,N-diisopropil-ditiocarbamato) de níquel(II) de concentração igual a 1,0 mg.mL⁻¹.

A solução foi colocada em banho ultrassônico para dispersão, e em seguida transferida para uma seringa acoplada a um injetador automático e ligada à um tubo de quartzo que foi colocado dentro de um forno horizontal contendo 3 resistências. Após o início do aquecimento do forno e sob uma atmosfera inerte de N₂ (50 mL.min⁻¹), iniciou-se a injeção automática da solução a um fluxo contínuo (0,1 mL.min⁻¹) no interior do tubo de quartzo. O forno foi aquecido a uma taxa de 30 °C.min⁻¹, partindo

da temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C até 800 °C, onde permaneceu por 250 min. O resfriamento do forno ocorreu de forma natural sob atmosfera de N₂. O material obtido formou-se na parede do tubo, sendo utilizada uma espátula de metal para remoção do mesmo. Na Figura 13 é apresentado o aparato experimental utilizado para a síntese dos h-CNTs.

Figura 13: Representação esquemática da obtenção dos h-CNTs utilizando o método aerosol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.5 Sulfetos Metálicos

O sulfeto de cobalto foi sintetizado utilizando como fonte metálica o sal nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e a tioacetamida (razão molar metal/tioacetamida 1:3).⁷² Nesta síntese 16,5 mmol (4,83 gramas) de nitrato de cobalto foram solubilizados em 50 mL de etilenoglicol, e em seguida, 49,5 mmol (3,63 gramas) de tioacetamida foram adicionadas a esta solução. A mistura foi selada em uma autoclave (100mL), e aquecida até 200 °C por 3 horas.⁷³ Após o resfriamento, o sólido obtido foi filtrado e lavado com água destilada, etanol, acetona, e seco a 80 °C, por 24 horas.

O sulfeto misto de cobalto e níquel foi sintetizado conforme procedimento descrito para a síntese do sulfeto de cobalto, utilizando as fontes de cobalto, níquel e tioacetamida nas respectivas razões molares 2:1:6.⁷⁴

A seguir serão descritas as sínteses dos compósitos binários formados pelas matrizes preparadas anteriormente.

3.3 Sínteses dos Compósitos Binários

Os compósitos binários utilizados neste trabalho dividem-se em duas classes: a primeira é formada pela combinação da matriz GO com as seguintes cargas nitreto de boro, nitreto de carbono, nanotubos de carbono helicoidais, e carbono mesoporoso. A segunda classe consistiu na combinação da matriz GO com os sulfetos metálicos (Co/Ni).

O carbono mesoporoso foi cedido pelo GRUTAM e sintetizado pela aluna de doutorado Rayane Christian orientada pela Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Os compósitos da primeira classe foram preparados utilizando 200 mg de GO e cerca de 40 mg dos respectivos hóspedes/cargas (nitretos de carbono ou boro, nanotubos de carbono helicoidais ou carbono mesoporoso (C_{meso}), obtendo-se uma proporção 20% m/m de hóspedes. Foram adicionados cerca de 60 mL de uma solução de água/DMF (1:5 v/v) e os sistemas foram dispersos nesta solução em um banho ultrassônico por 30 min. A dispersão foi transferida e selada em autoclave sendo aquecida a 200°C por 3 horas, etapa que promoveu a redução do GO a rGO. Após o resfriamento, o sólido obtido foi lavado com água destilada, etanol, acetona e seco a 80 °C por 24 horas.

A escolha dessa razão massa/massa de 20% de nitreto de carbono ou boro, nanotubos de carbono (h-CNT), e carbono mesoporoso na matriz de GO foi baseada na metodologia adotada por Calliman,¹ que concluiu que a adição de 20% m/m dos hóspedes, neste caso sulfetos de Co/Ni, acabaram elevando a capacitância específica

dos compostos GO-aminados (funcionalizados com aminas aromáticas e não aromáticas) entre 36 e 46%.

A segunda classe de compósitos os sulfetos metálicos foram preparados diretamente no GO. Neste procedimento foi adicionado em 200 mg de GO, 197 ou 162 mg, quando utilizado o sal de Cobalto ou Níquel respectivamente, e em seguida 149 mg de tioacetamida. A razão molar metal: tioacetamida foi de 1:3.⁷⁵

Dentro dessa mesma classe, foi realizada a síntese do compósito GO/Sulfeto mistode Co e Ni descrita na literatura.⁷⁴ Para isso foram adicionados em cerca de 200 mg de GO, 162 mg e 394 mg dos sais de Ni e Co (razão molar 1:2), respectivamente, e 300 mg de tioacetamida.

As demais etapas da síntese foram realizadas conforme descrito no procedimento dos compósitos de primeira classe. Nestes materiais a razão molar de sulfetos metálicos sintetizados *in situ*, foi de 20% m/m em relação ao GO utilizado. A Tabela 1 apresenta os compósitos binários produzidos.

Tabela 1: Compósitos binários sintetizados.

| 1ª Classe | 2ª Classe |
|-------------------------------------|------------------|
| rGO/g-C ₃ N ₄ | rGO/CoS |
| rGO/BN | rGO/NiS |
| rGO/Cmeso | rGO/CoNiS |
| rGO/h-CNT | - |

3.4 Sínteses dos Compósitos Ternários

Os compósitos ternários sintetizados nesse trabalho também foram divididos em 3 classes: a primeira classe os materiais de GO/Nitretos de Carbono ou

boro/Sulfetos metálicos (Ni/Co), a segunda classe, a de GO/Nanotubos de Carbono/Sulfetos, e a terceira, a de GO/Carbono mesoporoso/Sulfetos.

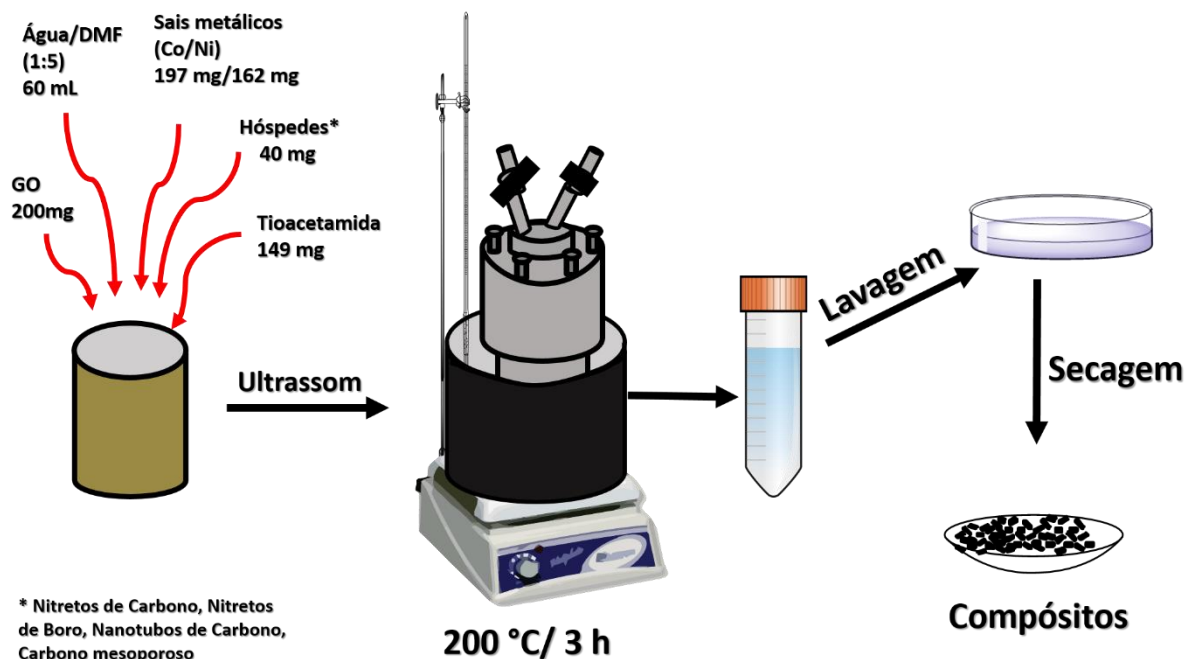
Os compósitos ternários de primeira classe foram preparados utilizando 200mg de GO, 40 mg dos respectivos hóspedes, 197 mg ou 162 mg, quando utilizado o sal de cobalto ou níquel respectivamente, seguido da adição de 149 mg de tioacetamida. As condições reacionais, assim como a razão 20% m/m foram mantidas conforme descrito anteriormente para os compostos binários.

Os materiais de segunda e terceira classe foram sintetizados de forma análoga ao dos de primeira classe, substituindo o hóspede nitretos de carbono ou boro por nanotubos de carbono e carbono mesoporoso respectivamente. A Figura 14, apresenta o aparato experimental para a obtenção dos compósitos, e a Tabela 2 apresenta os compósitos ternários produzidos.

Tabela 2: Compósitos ternários sintetizados.

| 1ª Classe | 2ª Classe | 3ª Classe |
|--|------------------|----------------------------|
| rGO/g-C ₃ N ₄ /CoS | rGO/h-CNT/CoS | rGO/C _{meso} /CoS |
| rGO/g-C ₃ N ₄ /NiS | rGO/h-CNT/NiS | rGO/C _{meso} /NiS |
| rGO/BN/CoS | - | - |
| GO/BN/NiS | - | - |

Figura 14: Representação do aparato para obtenção dos compósitos sintetizados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5 Caracterização dos materiais obtidos

3.5.1 Eletroquímica – Voltametria Cíclica e curvas de carga e descarga.

As curvas de voltametria cíclica e carga-descarga foram obtidas usando o Potenciostato AUTOLAB PG30, do Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LamPaC), do Departamento de Química – UFMG. O sistema eletroquímico utilizado consistiu em um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de carbono vítreo (diâmetro de 3 mm), o contraeletrodo de platina, e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). As medidas foram realizadas utilizando uma solução aquosa de KOH (3M) como eletrólito.

O preparo do eletrodo consistiu na preparação de uma dispersão composta de 1,0 mg dos compósitos sintetizados, 190 μ L de dimetilformamida (DMF) e 10 μ L de Nafion[®]. O sistema foi disperso em banho ultrassônico durante 5 minutos. 1 μ L da

dispersão foram gotejadas no eletrodo de carbono vítreo e o sistema foi seco em estufa a 70 °C por 10 minutos. Para a voltametria cíclica a faixa de varredura do potencial foi de -0,4 a 0,6 V, com velocidades de varredura de 10, 50, 100 e 200 mVs⁻¹. Já as curvas de carga e descarga foram obtidas utilizando o método da cronopotenciometria variando o potencial de 0,1 – 0,6 V em função do tempo.

As capacitâncias específicas exploratórias foram obtidas através do ajuste da região anódica da curva pelo modelo exponencial, descrita na Equação 3.

$$y = y_0 + Ae^{-x/t} \quad \text{Equação 3}$$

Onde as constantes y_0 e A estão associadas ao produto da velocidade de varredura (V) e capacitância (C); (V.C); x é a variável tempo, e a variável t consiste no produto da resistência (R) pela capacitância (C); R.C. A capacitância obtida através do ajuste da Equação 3, dividida pela massa de compósito depositada no eletrodo, m , fornece o valor de Capacitância específica, C_e .

3.5.2 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas, TG, foram obtidas em um equipamento Shimadzu Simultaneous TGA/DTA Analyzer DTG-60H, no Laboratório de Tecnologias Ambientais (GruTAm), do Departamento de Química - UFMG. As análises foram feitas em um cadinho de alumina e as seguintes programações do forno foram utilizadas: razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 900 °C, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50mL.min⁻¹. As massas de amostras pesadas foram em torno de 2 a 5 mg.

3.5.3 Difração de Raios X

As medidas de Difração de Raios-X foram realizadas no Departamento de Química em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000 X-RAY Diffractometer,

utilizando um tubo de cobre (Cu, $K_{\alpha} = 1.5408 \text{ \AA}$) no intervalo de (2θ) entre $10-70^{\circ}$ com velocidade de varredura de $4^{\circ}.\text{min}^{-1}$.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura/ e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A morfologia e a composição química dos materiais foram estudadas com as imagens obtidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS. As amostras na forma de pó foram preparadas sobre uma fita de carbono de dupla face e fixadas em um porta amostra de alumínio. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando o Microscópio Eletrônico Feixe Duplo - FEI. Quanta 200 3D FEG.

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol (Merck), em seguida gotejadas sobre uma tela de carbono Holey Carbon 300 mesh.

3.5.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman da Bruker modelo Senterra equipado com um detector CDD e acoplado a um microscópio ótico (aumento de 50x), OLYMPUS BX51, selecionando o laser de 633 nm com potência de 2 mW. Os espectros foram obtidos através de 10 varreduras de 10 segundos cada em 10 diferentes pontos de cada amostra.

3.5.7 Medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio

As análises de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, EUA) a -196°C na faixa de pressão relativa de 0,0005 a 1,0 atm sendo as previamente degaseificadas a 100°C por 12 horas sob condições de vácuo. A área superficial de cada material foi estimada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) sendo utilizado o software ASiQwin versão 5.21.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma seleção prévia dos compósitos mais eficientes para aplicação como supercapacitores, foram realizadas medidas de Voltametria Cíclica de todos os compósitos binários e ternários, além da matriz e dos hóspedes isolados.

Os valores de capacitância específica dos materiais sintetizados foram obtidas através da análise matemática dos resultados de medidas de Voltametria Cíclica. Na Tabela 3, são apresentados os valores de capacitância específica destas amostras.

Tabela 3: Capacitância Específica, C_e , calculada para as matrizes e compósitos sintetizados. Velocidade de varredura: 10 mWs^{-1}

| Tipos | Classe | Materiais | Valor de C_e /($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) |
|-----------------------------|-----------|-------------------------------|---|
| Sistemas Puros | - | GO | 2 |
| | - | CoS | 2 |
| | - | g- C_3N_4 | 10 |
| | - | BN | 6 |
| | - | CoNiS | 64 |
| Compósitos Binários | 1ª classe | rGO/g- C_3N_4 | 44 |
| | | rGO/BN | 87 |
| | | rGO/h-CNT | 136 |
| | 2ª classe | rGO/CoS | 150 |
| | | rGO/NiS | 126 |
| | | rGO/CoNiS | 292 |
| | | 1ª classe | rGO/BN/CoS |
| rGO/BN/NiS | 83 | | |
| Compósitos Ternários | 2ª classe | rGO/h-CNT/CoS | 174 |
| | | rGO/h-CNT/NiS | 81 |
| | 3ª classe | rGO/Cmeso/CoS | 117 |

É possível observar, analisando os dados da Tabela 3, que os compósitos apresentaram uma capacitância específica maior que os valores obtidos dos materiais puros, GO, BN e g-C₃N₄, 2, 6 e 10 F.g⁻¹, respectivamente. Os compósitos apresentaram um baixo valor de capacitância específica, se comparado aos valores descritos na literatura,^{60,65,66,68,70,76-78} no qual será discutido mais detalhadamente na caracterização eletroquímica. Baseado nos valores de capacitância específica obtidos foram selecionados os compósitos que apresentaram maiores valores, o rGO/CoS, rGO/CoNiS, rGO/h-CNT e rGO/h-CNT/CoS para serem caracterizados do ponto de vista físico-químico e eletroquímico. A caracterização dos materiais isolados é apresentada no Apêndice A, e esses dados serão discutidos no texto principal quando necessário para comparação com os compósitos obtidos.

4.1 Difração de Raios X

Serão apresentados a seguir os resultados de Difração de Raios X obtidos para as matrizes, sulfetos e compósitos obtidos.

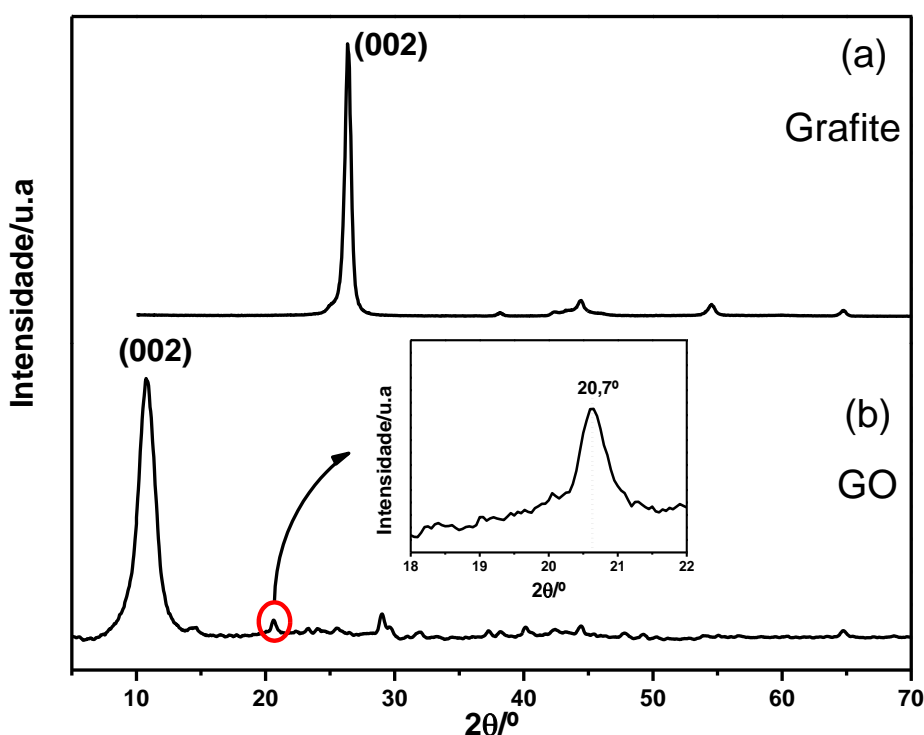
4.1.1 Matriz GO, h-CNT e sulfetos

Através dos resultados de difração de raios X (DRX) foi possível identificar as fases obtidas dos sulfetos de Cobalto e Níquel bem como avaliar a estrutura da matriz GO e do h-CNT. Os dados de DRX obtidos foram analisados com o software Search Match[®] e comparados com o banco de dados JCPDS (**J**oint **C**ommittee for **P**ower **D**iffraction **S**tudies).

O Grafite utilizado nesse trabalho, Figura 15a, apresentou um pico de difração em $2\theta = 26,4^\circ$ referente ao plano cristalino (002), com distância interplanar de 0,38 nm.⁷⁹ No GO, Figura 15b, este pico está localizado em $2\theta = 10^\circ$,^{64,80-88} e corresponde a um espaçamento entre as folhas de 0,81 nm. O aumento da distância interplanar (002) do GO com relação ao grafite é devido à presença no primeiro de diferentes

grupos oxigenados, e moléculas de água, causados pelo processo de expansão e exfoliação, levando ao deslocamento deste pico de $2\theta = 26,4^\circ$ para 10° .⁸⁹⁻⁹² Ainda no GO é possível observar um pico de baixa intensidade em $20,7^\circ$ relativo à fração de folhas do GO que não estão separadas por grupo oxigenados na superfície, segundo relata Hsiao *et al.*⁹³.

Figura 15: Difratoograma de Raios X do Grafite (a), e do GO(b).



Ju *et al.*⁹⁴ investigaram o deslocamento do pico (002) observado em $2\theta = 11^\circ$ do GO para ângulos entre 23° - 26° através da redução térmica do GO a rGO nas temperaturas de 200°C , 400°C , 600°C e 800°C . Os autores afirmaram que nas temperaturas de 200°C e 400°C , muitos grupos funcionais residuais ainda podem ser encontrados, e com isso, a distância interplanar do rGO obtido, é maior do que no grafite, fazendo com que ocorra um deslocamento de do pico localizado em $2\theta = 11^\circ$ para região próxima de 20° .

O h-CNT, Figura 51 (Apêndice A), apresentou uma única fase de carbono grafitico (JCPDS41-1487), com os picos em $2\theta = 26^\circ$ e 43° , associados aos planos

(002) e (100), respectivamente, típicos de nanotubos de carbono, conforme descrito na literatura.⁹⁵⁻⁹⁷

O difratograma do CoS, Figura 57 (Apêndice A), apresentou a fase de sulfeto de cobalto (Co_{1-x}S , JCPDS 42-826) com picos de difração em $2\theta = 31^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 55^\circ$, referentes aos planos (100), (101), (102), e (110), respectivamente. Foram observados também no difratograma as reflexões associadas à Monganita (SiO_2 , JCPDS 79-2403) resultante da contaminação cruzada ocorrida durante o preparo do precursor.

O sulfeto misto de cobalto e níquel, Figura 59 (Apêndice A), foi identificado como uma mistura de duas fases, a Siegenita, Co_2NiS_4 , JCPDS 20-782, e o sulfeto de cobalto (Co_9S_8 , JCPDS 65-1765). A fase Co_2NiS_4 foi identificada pelas reflexões em $2\theta = 26^\circ, 31^\circ, 38^\circ, 50^\circ, 55^\circ$, associadas aos planos (220), (311), (400), (511) e (440) respectivamente. Já a fase Co_9S_8 apresentou os picos de difração em $2\theta = 30^\circ, 31^\circ, 38^\circ, 47^\circ, 52^\circ$ referentes aos planos cristalinos (311), (222), (511) e (440), respectivamente.

4.1.2 Compósitos

Foi observada a ausência do pico de difração em torno de $2\theta = 10^\circ$ associado ao GO nos difratogramas de todos os compósitos, representados na Figura 16. Contudo, foi observado um pico de difração com baixa intensidade em torno de $2\theta = 15^\circ$, presente em todos os compósitos, o qual foi atribuído ao GO. Esse deslocamento de $2\theta = 10^\circ$ para 15° pode ser atribuído à remoção de moléculas de água entre as folhas do GO, o que ocasiona uma diminuição na distância interplanar, conforme discutido por Huh *et al.*⁹⁸ Foi observado um pico em torno de $2\theta = 20^\circ$ referente ao plano (002) do rGO nos compósitos rGO/CoS, rGO/CoNiS e rGO/h-CNT/CoS. Sadhukhan *et al.*⁹⁹ realizaram a redução do óxido de grafeno e observaram que o pico em $2\theta=10^\circ$ se desloca para $21,87^\circ$ à medida que o GO sofre redução térmica em temperaturas próximas de 200°C , que no caso dos compósitos sintetizados neste

trabalho, ocorre a redução solvotérmica do GO a rGO no preparo dos mesmos na autoclave.

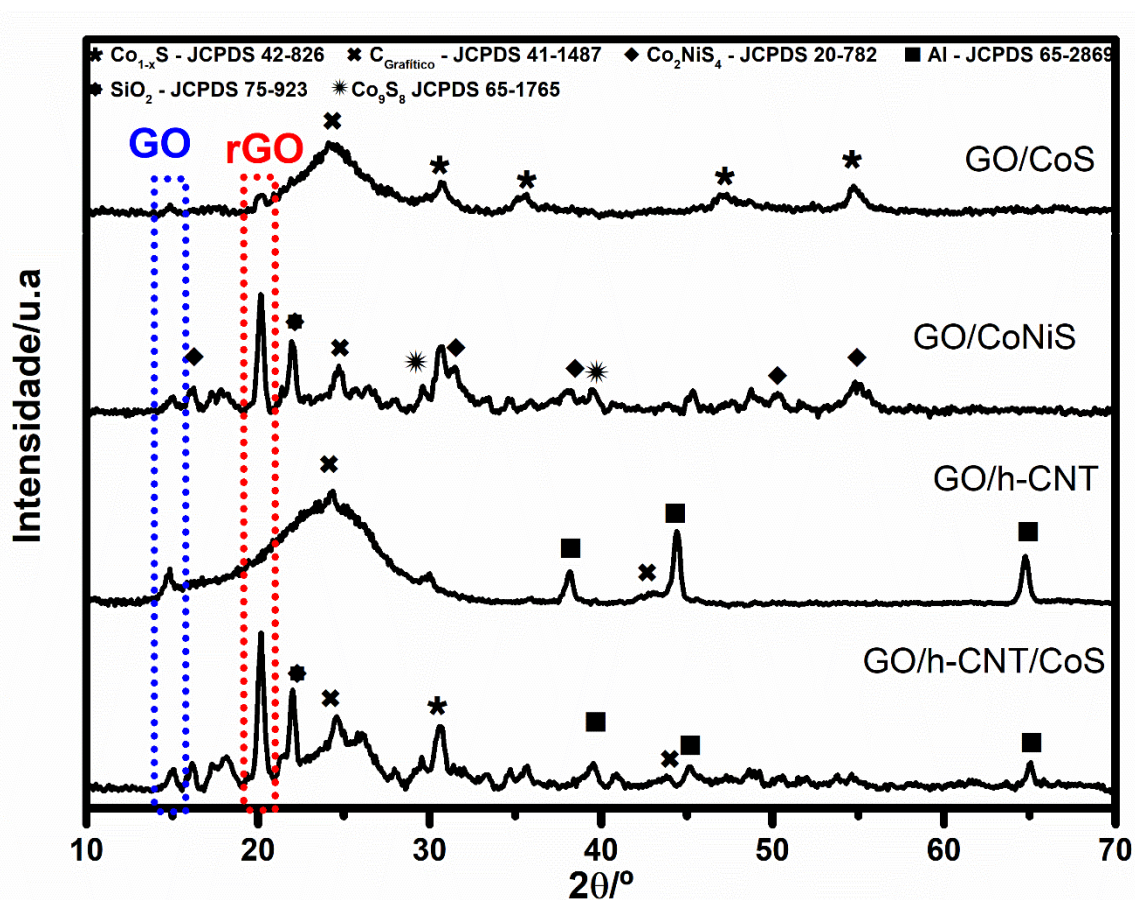
No difratograma do compósito rGO/h-CNT, Figura 16c, foram observadas as reflexões ($2\theta = 24^\circ, 44^\circ$) associadas ao carbono grafítico dos nanotubos de carbono. Mishra *et al.*¹⁰⁰ obtiveram um nanocompósito de grafeno e nanotubo de carbono, e observaram que a reflexão referente ao plano (002) do compósito sofreu um deslocamento, de $2\theta = 26,1^\circ$ para $24,9^\circ$, atribuído pelos autores à uma interação entre os nanotubos/grafeno, onde os nanotubos permaneceram entre as folhas de grafeno, aumentando a distância interplanar. Ainda no compósito rGO/h-CNT, foi observado um alargamento do pico situado entre 20° - 30° , e que não foi observado nos materiais puros. Oliveira *et al.*¹⁰¹ sugerem que a o alargamento deste pico, é devido a perda da cristalinidade do rGO. Hsiao *et al.*⁹³ atribuem o alargamento do pico do rGO aos planos cristalinos estarem orientados aleatoriamente com uma estrutura ondulada (devido à perda dos grupos funcionais, e de moléculas de água). Neste compósito também foi observado as reflexões em $2\theta = 38^\circ, 45^\circ, 65^\circ$ associadas ao Al do porta amostra usado na medida de difração (JCPDS 65-2869).

O compósito rGO/CoS, Figura 16a, apresentou a fase $Co_{1-x}S$ conforme previamente discutido para o sulfeto de cobalto puro. Foi observada a reflexão bastante larga do plano (002) referente ao rGO em torno de $2\theta = 20^\circ$ e 24° , mostrando que ocorreu a redução parcial do GO a rGO, conforme já discutido anteriormente.

O compósito rGO/CoNiS, Figura 16b, apresentou fases referentes ao rGO ($2\theta = 20^\circ$), sulfeto de cobalto (Co_9S_8), Siegenita (Co_2NiS_4) e Cristobalita (SiO_2 , JCPDS 75-923), sendo este último um contaminante. A fase do rGO, apresentou um pico intenso e estreito, atribuído ao grande empacotamento das folhas.

O Compósito rGO/h-CNT/CoS, Figura 16d, apresentou fases referentes a Cristobalita, h-CNTs, rGO, sulfeto de cobalto ($Co_{1-x}S$), e alumínio. Os picos referentes ao plano (002) do GO foram identificados em $2\theta = 20^\circ$ análogo ao encontrado e discutido para o compósito rGO/CoNiS. A reflexão do plano (002) dos h-CNTs ocorreu em $2\theta = 24^\circ$, no qual já foi observado e discutido para o compósito rGO/h-CNT.

Figura 16: Difratograma dos compósitos: rGO/CoS (a), rGO/CoNiS (b), rGO/h-CNT (c), e rGO/h-CNT/CoS (d).



4.2 Análise Termogravimétrica

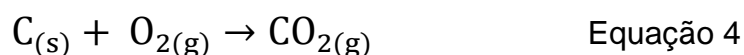
A análise termogravimétrica foi utilizada neste trabalho para avaliar a estabilidade térmica das matrizes e dos compósitos sintetizados. As TGs da matriz GO e das cargas (h-CNT, CoS e CoNiS) são apresentadas nas Figura 43, Figura 52, Figura 58, e Figura 60 (Apêndice A).

4.2.1 Matriz GO, h-CNT e sulfetos

O óxido de grafeno (GO), Figura 43 (Apêndice A), apresentou quatro eventos de perda de massa, sendo o primeiro na faixa de 30–104 °C referente a perda de

moléculas de água. O segundo e terceiro eventos ocorreram na faixa de 105–260 °C (22% de perda de massa) e estão associados a eliminação de diferentes grupos funcionais oxigenados lábeis presentes na superfície do GO como epóxidos e grupos carboxílicos e a respectiva oxidação destes produzindo CO_(g) e CO_{2(g)}.^{10,54,102} A eliminação desses grupos funcionais permite a reestruturação da hibridização sp² da cadeia carbônica grafitica semelhante a do grafeno.^{10,103} Por fim o quarto e último evento de perda de massa que ocorre entre 440–570 °C é referente a oxidação da cadeia carbônica grafitica a CO_{2(g)}.^{93,102}

De todas as matrizes sintetizadas, os nanotubos de carbono helicoidais (h-CNTs), Figura 52 (Apêndice A), foi o material que apresentou a maior estabilidade térmica, com apenas dois eventos de perda de massa (na faixa de 450–730 °C, com temperaturas máximas de 611 e 648°C).⁷¹ A oxidação desses nanotubos em atmosfera de ar comprimido pode ser descrita pela reação dada na Equação 4.



As curvas TG obtidas para os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT, do inglês multiwalled carbon nanotubes) utilizando diferentes parâmetros de razão de aquecimento e fluxo de gás, são reportadas na literatura,¹⁰⁴ mas de maneira geral, a temperatura de decomposição ocorre sempre próxima a 700°C. Essa elevada estabilidade térmica está relacionada ao grau de estruturação do material, indicando que os h-CNTs obtidos apresentam um alto grau de estruturação de sua cadeia carbônica grafitica, sendo oxidados em temperaturas elevadas. Isso também pode ser confirmado pela ausência de eventos de perda de massa significativos abaixo de 400 °C, típicos da oxidação de carbono amorfo.¹⁰⁴

A estabilidade térmica dos sulfetos utilizados como carga também foi investigada. A curva TG/DTG do CoS é apresentada na Figura 58 (Apêndice A). J.G Dunn,¹⁰⁵ realizou um estudo térmico da oxidação de uma série de sulfetos minerais, onde as curvas apresentam um evento relacionado ao aumento de massa entre 500

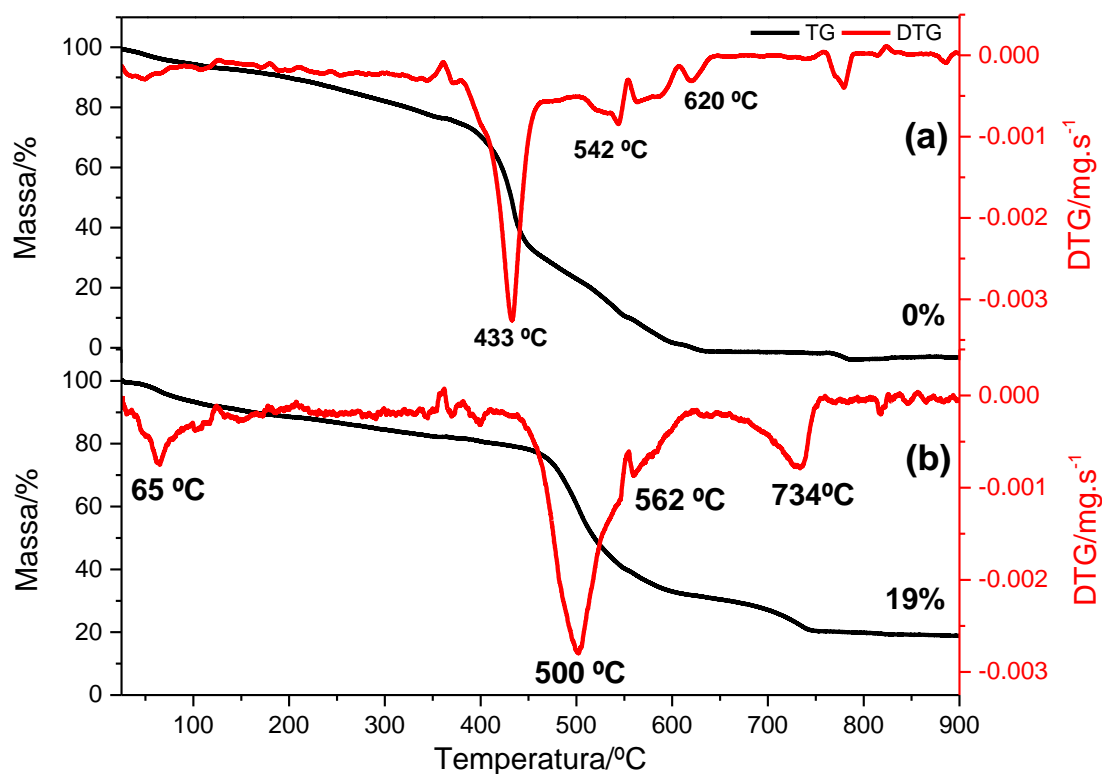
– 700 °C referente a oxidação dos sulfetos metálicos a sulfatos metálicos, e em seguida a eliminação de $\text{SO}_{2(g)}$ e $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ gerando os respectivos óxidos metálicos. Para a amostra CoS, foi observado um evento de ganho de massa entre 514–676 °C, associado a oxidação da fase Co_{1-x}S a CoSO_4 , e em seguida, a formação do Co_3O_4 (66%).¹⁰⁶

4.2.2 Compósitos

Nessa parte do trabalho serão discutidas as curvas TG/DTG dos compósitos selecionados. Os compósitos rGO/h-CNT e rGO/h-CNT/CoS, Figura 17a e Figura 17b respectivamente, apresentaram uma elevada estabilidade térmica em comparação à matriz GO e aos compósitos rGO/CoS e rGO/CoNiS (Figura 18a, e Figura 18b respectivamente).

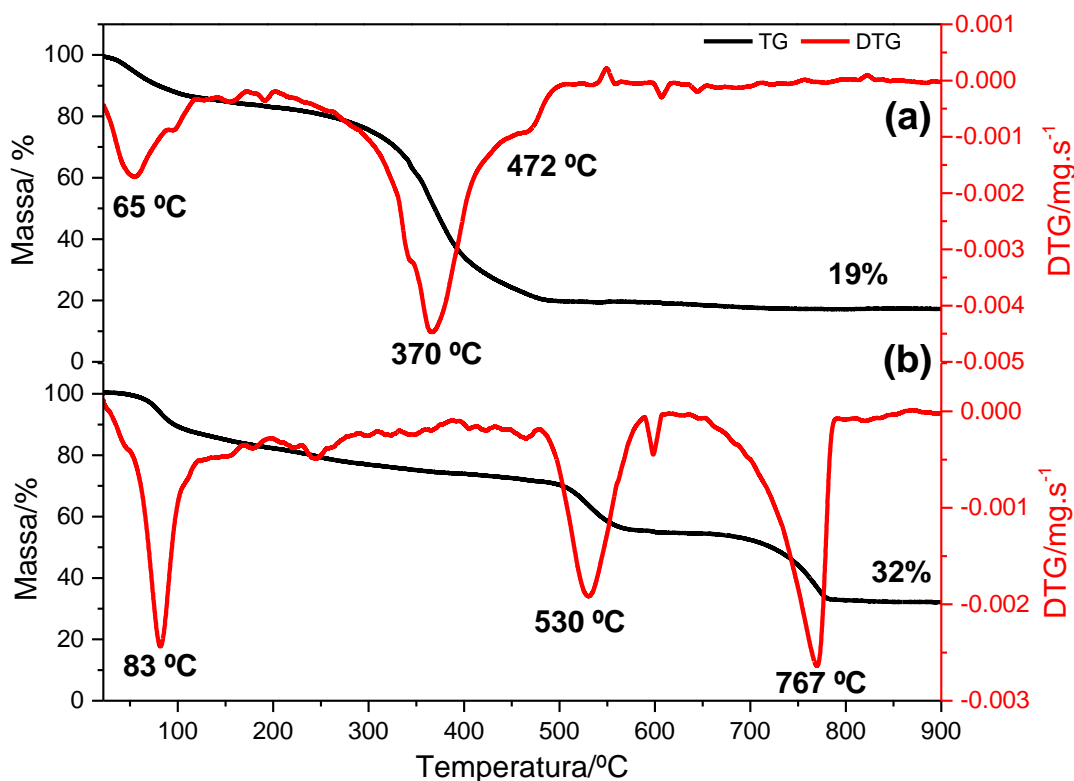
Essa maior estabilidade dos compósitos em relação à matriz GO pode ser atribuída à ausência de eventos de perda de massa (região entre 200–300°C) relacionada aos grupos oxigenados, que estavam presentes na matriz GO, e foram reduzidos a rGO pela redução solvotérmica durante o preparo dos compósitos.^{103,107–109} Ainda nestes compósitos (rGO/h-CNT e rGO/h-CNT/CoS), são observados eventos de perda referentes a perda de moléculas de solvente residuais, oxidação das cadeias carbônicas gráficas semelhante ao grafeno, assim como a oxidação da cadeia carbônica gráfica dos nanotubos de carbono (400–600 °C), e no caso do compósito rGO/h-CNT/CoS é observado um evento de perda de massa na faixa de 660 – 760 °C, com um máximo em 734 °C, referente a oxidação do sulfeto de cobalto, seguido da eliminação de $\text{SO}_{2(g)}$, levando a formação do óxido de cobalto (resíduo de 19%), conforme descrito na literatura.¹¹⁰ É importante ressaltar que a presença do CoS no compósito leva à um aumento da estabilidade térmica do material comparado ao rGO/h-CNT.

Figura 17: Curva TG/DTG dos compósitos rGO/h-CNT (a), e rGO/h-CNT/CoS (b). Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min⁻¹.



Os compósitos rGO/CoS e rGO/CoNiS, Figura 18a e Figura 18b respectivamente, apresentaram perdas de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, associada à eliminação de água superficial. Os compósitos apresentaram eventos de perda de massa na faixa de 300 - 580 °C, atribuídos a oxidação da cadeia carbônica do rGO, onde o compósito rGO/CoNiS, apresentou uma estrutura gráfica mais organizada e portanto uma maior estabilidade. Este compósito também apresentou um evento de perda de massa (640 – 800 °C), sendo atribuído a oxidação das fases sulfetos, tendo como resíduos o NiO e Co₃O₄(32%).¹¹¹ Não foi observado para o compósito rGO/CoS o evento de perda de massa referente a oxidação do sulfeto de cobalto ao respectivo óxido metálico.

Figura 18: Curva TG/DTG dos compósitos rGO/CoS (a), e rGO/CoNiS (b). Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min⁻¹.



4.3 Espectroscopia Raman

Para compreender um pouco melhor as características estruturais dos compósitos sintetizados foi utilizada a espectroscopia Raman. Os espectros Raman do GO, dos nanotubos de carbono helicoidais, e dos compósitos estão apresentados na Figura 44 e Figura 53 (Apêndice A), e Figura 19 a Figura 22, respectivamente. Todas as amostras apresentaram bandas clássicas de materiais carbonáceos (D e G) na região de primeira ordem (1000 – 1800 cm⁻¹), e uma banda (G' ou 2D)¹¹² na região de segunda ordem (2400 – 3500 cm⁻¹), relacionadas aos sobretons da primeira região.^{113,114}

A banda D (1300 – 1350 cm⁻¹) é atribuída a presença de átomos de carbono com hibridização sp³ provenientes da quebra da ligação dupla (C=C) das estruturas

grafíticas, causadas pela presença de defeitos e desordem induzida como por exemplo, funcionalização, ou também pela presença de carbono amorfo.¹¹⁵ Já a banda G (1500 – 1650 cm^{-1}) é atribuída a presença de carbono com hibridização do tipo sp^2 , mais precisamente as vibrações das ligações duplas (C=C), que compõem os planos grafíticos dos materiais carbonáceos.^{116–118}

Uma maneira de avaliar o grau de estruturação do material, consiste na análise da razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), esta costuma ser calculada diretamente do espectro bruto, sem necessidade de deconvolução das bandas. Se $I_D/I_G > 1$, significa que o material apresenta baixo grau de estruturação, visto que a intensidade de defeitos é maior que a organização, por outro lado, se $I_D/I_G < 1$, o material apresenta menor intensidade de defeitos, portanto o material se encontra mais estruturado. Nos espectros Raman, observou-se que todos os compósitos apresentaram $I_D/I_G > 1$, indicando a presença de defeitos e/ou funcionalização na estrutura.

O compósito rGO/h-CNT, Figura 19, apresentou razão $I_D/I_G = 1,27$, menor, se comparado com as matrizes GO e h-CNT separadamente ($I_D/I_G = 1,35$ e $1,41$, Figura 44 e Figura 53, Apêndice A, respectivamente). A diminuição da razão I_D/I_G do compósito em relação à matriz GO, pode ser atribuído há uma estrutura mais organizada proveniente da redução solvotérmica do GO a rGO, e também da redução dos grupos funcionais do h-CNT, conforme será discutido mais detalhadamente no texto.

Foi observado no espectro Raman dos compósitos contendo sulfetos metálicos (rGO/h-CNT/CoS, rGO/CoS, e rGO/CoNiS), Figura 20 a Figura 22, respectivamente, na região entre 200 – 700 cm^{-1} bandas referentes ao CoS e NiCo_2S_4 próximas de 470, 517 e 670 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais E_g , F_{2g} e A_{1g} , respectivamente.^{37,64,119–121}

Figura 19: Espectro Raman do composto rGO/h-CNT.

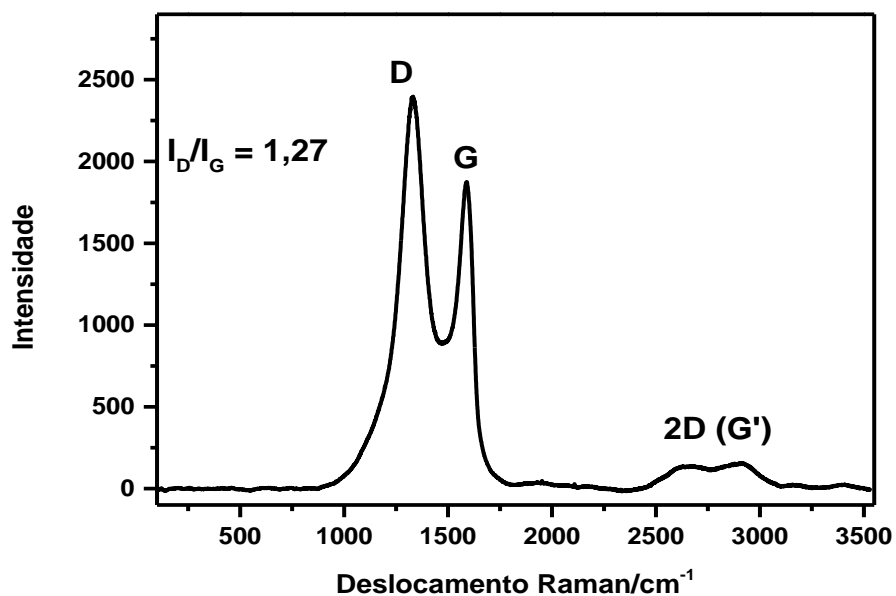


Figura 20: Espectro Raman do composto rGO/h-CNT/CoS.

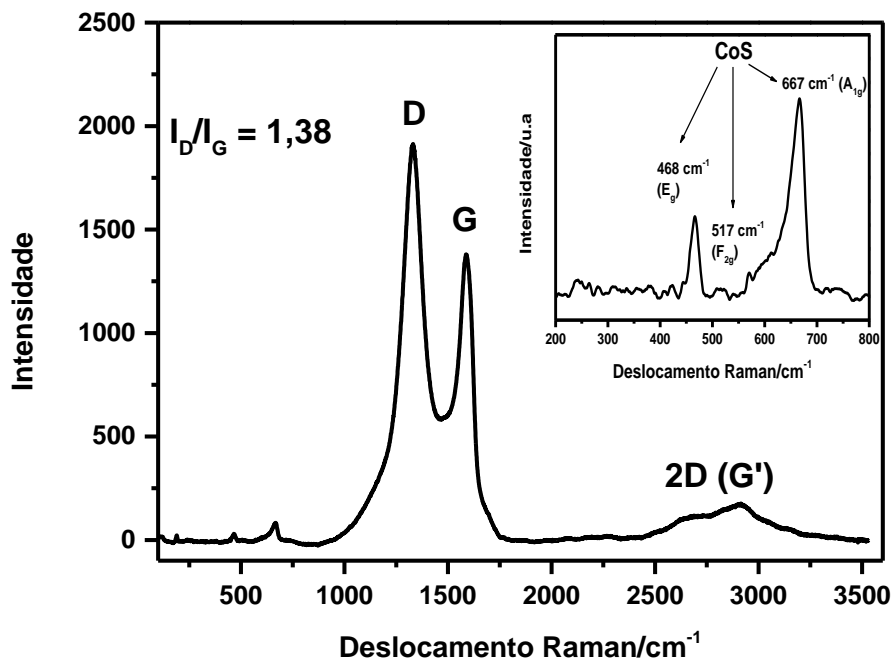


Figura 21: Espectro Raman do composto rGO/CoS.

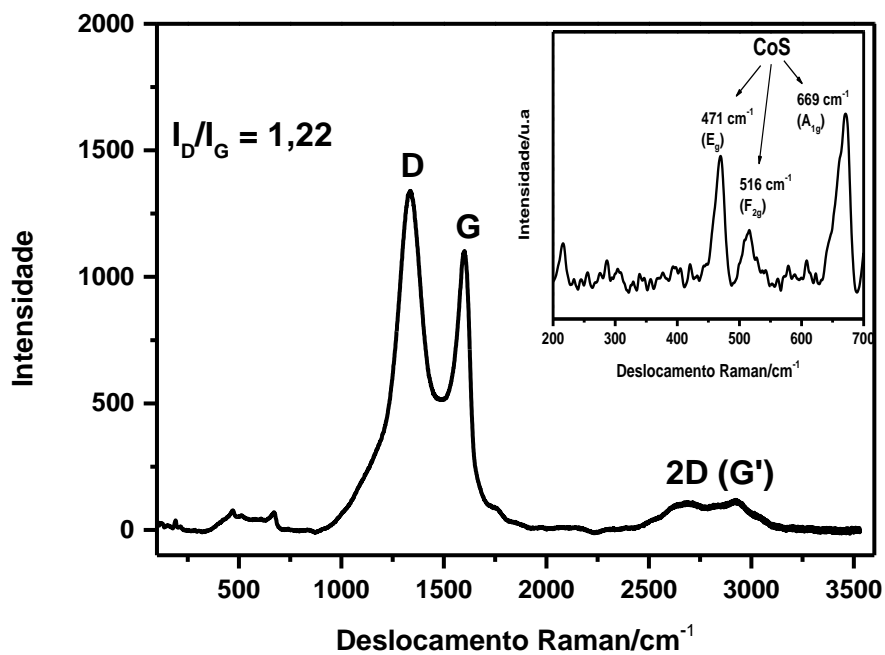
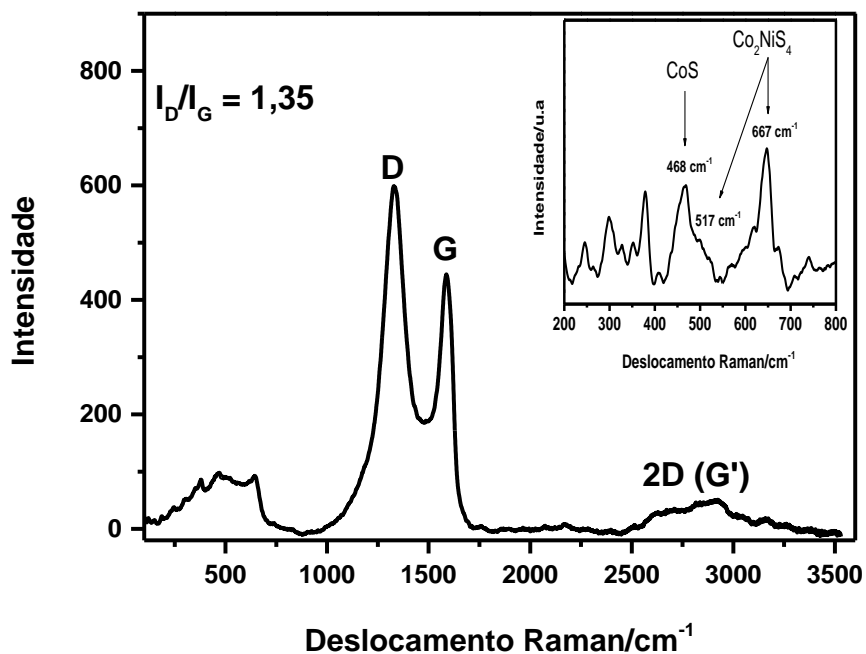
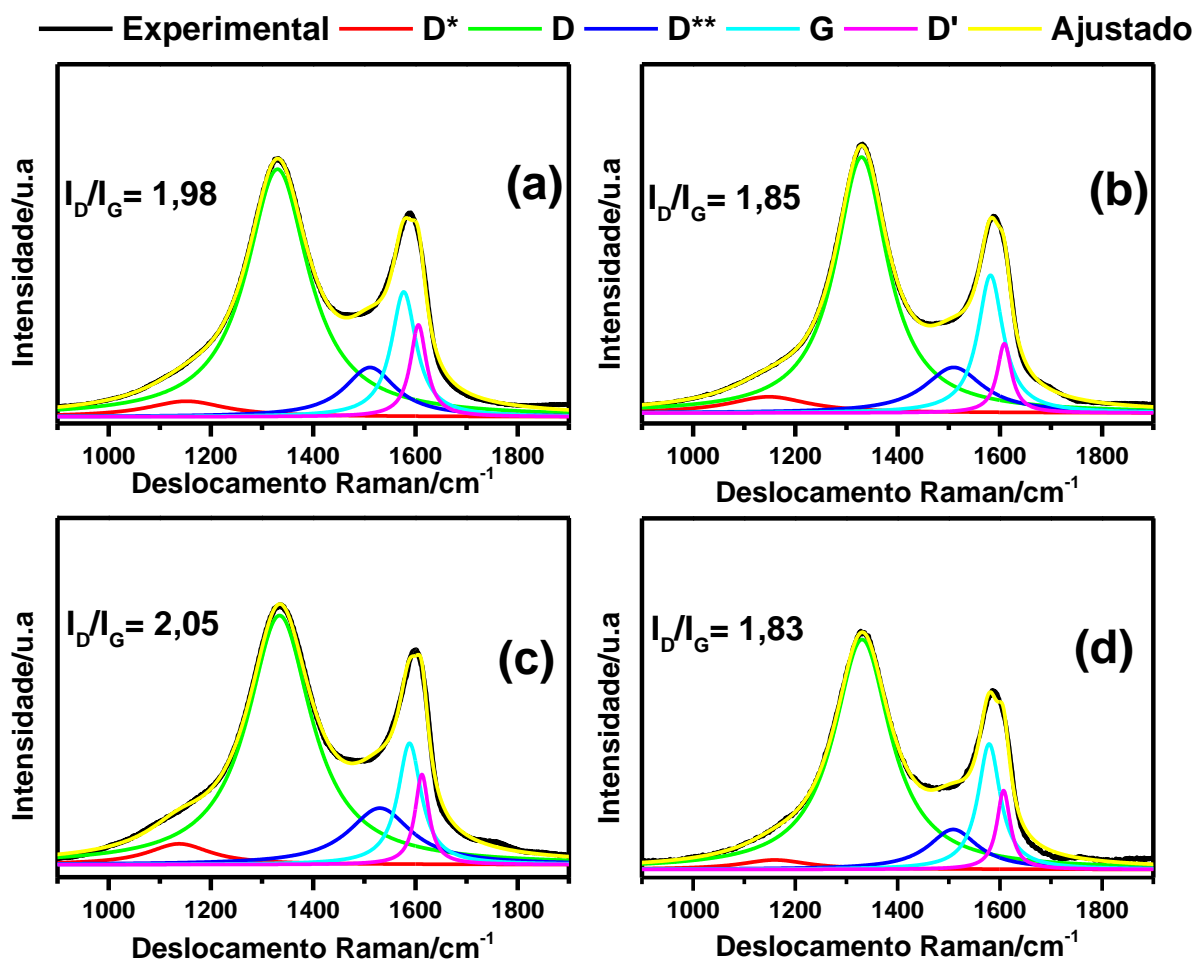


Figura 22: Espectro Raman do composto rGO/CoNiS.



De acordo com a literatura, os picos presentes na região entre $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ do espectro Raman de materiais carbonáceos podem fornecer informações adicionais sobre a estrutura destes materiais.^{112,122-124} Com o propósito de obter tais informações foram realizadas as deconvoluções de bandas presentes nessa região nos espectros dos compósitos rGO/h-CNT, rGO/h-CNT/CoS, rGO/CoS e rGO/CoNiS apresentadas na Figura 23. Dentre as diversas funções matemáticas (Voight, Gauss, Pseudo-Voigh, Lorentz), o modelo de Lorentz, de acordo com a literatura, é o que proporciona o melhor ajuste para materiais baseados em grafeno.¹²⁵ Por meio do ajuste de Lorentz, foram observadas 5 bandas que contribuem para o espectro total sendo elas nomeadas, D*, D, D**, G e D'. A Tabela 7 (Apêndice B), descreve os parâmetros estatísticos do ajuste realizado.

Figura 23: Deconvolução de bandas pelo ajuste de Lorentz dos compósitos rGO/h-CNT (a), rGO/h-CNT/CoS (b), rGO/CoS (c), rGO/CoNiS (d).



A banda D* (próxima de 1150 cm⁻¹) está relacionada à desordem/distorção sp² da rede gráfica e a impurezas iônicas.^{115,124} A banda D está relacionada a presença de estruturas desordenadas e presença de heteroátomos.¹¹⁴ A banda D** (próxima de 1500 cm⁻¹) muitas vezes está relacionada com a presença de carbono amorfo, ou também, como definem alguns autores a defeitos de empilhamento da estrutura gráfica.¹¹⁵ Custa et al.¹¹⁷ reportam que alguns autores, associam estas bandas (D*, D**) com a ocorrência de funcionalização e outros autores preferem associar estas bandas a fatores estruturais. A banda G (1580 – 1590 cm⁻¹) está relacionada aos planos gráficos,¹¹⁸ e por fim, a banda D' (próxima de 1610 cm⁻¹) está associada a defeitos ou espaçamento interplanar (002) irregular nas estruturas de materiais carbonáceos.¹²⁴

Conforme observado pelo ajuste de Lorentz, as bandas D' e D** contribuem com a banda G. Com o propósito de eliminar essas contribuições, e avaliar o grau de estruturação dos materiais, realizou-se a razão I_D/I_G provenientes somente das bandas D e G obtidas após o ajuste. Na Tabela 4, são apresentadas as razões I_D/I_G dos materiais após o ajuste matemático.

Tabela 4: Atribuição das bandas D e G, obtidas pelo ajuste de Lorentz.

| Amostra | Banda D/ cm⁻¹ | Banda G/ cm⁻¹ | I_D/I_G |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| GO | 1336 | 1581 | 2,18 |
| h-CNT | 1349 | 1592 | 2,10 |
| rGO/CoS | 1334 | 1588 | 2,05 |
| rGO/CoNiS | 1330 | 1579 | 1,83 |
| rGO/h-CNT | 1330 | 1577 | 1,98 |
| rGO/h-CNT/CoS | 1330 | 1582 | 1,85 |

Por meio dos valores obtidos na Tabela 4, percebemos que a matriz GO e a carga h-CNT possuem razão I_D/I_G de 2,18 e 2,10 respectivamente, indicando que

esses materiais possuem um grau de estruturação baixo devido a funcionalização e/ou defeitos estruturais. Analisando os compósitos obtidos, percebemos que, os valores da razão I_D/I_G de todos os compósitos, são inferiores a 2,05, portanto, menores do que os obtidos para o GO e h-CNT separadamente, o que indica que houve um aumento no grau de estruturação do compósito. Essa estruturação é devido à redução solvotérmica do GO a rGO. A saída desses grupos funcionais do GO, leva à restauração da hibridização sp^2 do carbono grafítico, diminuindo I_D , e conseqüentemente aumentando I_G . O mesmo ocorre para os compósitos contendo o h-CNT como carga, onde a diminuição do número de grupos funcionais (presentes nos h-CNTs) são reduzidos devido ao uso do agente tioacetamida (reductor) durante o preparo do compósito, leva à uma diminuição desta razão I_D/I_G .

Os compósitos rGO/h-CNT e rGO/h-CNT/CoS, apresentaram a razão I_D/I_G 1,98 e 1,85 respectivamente. Além da redução solvotérmica do GO a rGO, proporcionar a diminuição da razão I_D/I_G , existe uma contribuição estrutural que também influencia a diminuição desta razão. É possível observar nos dados de análise termogravimétrica (curva TG), que na faixa de temperatura associada a oxidação da cadeia carbônica grafítica (400 – 600 °C), o compósito rGO/h-CNT apresenta uma temperatura de oxidação menor que a do compósito rGO/h-CNT/CoS, indicando uma menor estabilidade térmica, e com isso, um menor grau de estruturação, levando a um maior valor da razão I_D/I_G . O mesmo ocorre com os compósitos rGO/CoS e rGO/CoNiS, onde o rGO/CoNiS apresenta maior grau de estruturação (menor razão I_D/I_G) comparado ao rGO/CoS.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

Foi observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da matriz GO, Figura 47 (Apêndice A), a presença de folhas com diferentes tamanhos, e algumas com formato de placas grandes devido ao grande empacotamento destas folhas. Foi observado no mapeamento químico por meio da Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), Figura 48 (Apêndice A), a presença dos elementos

Si, Ca e S, sendo o enxofre trata-se de um contaminante residual proveniente da oxidação pelo método de Hummers. O Si é um contaminante proveniente do mineral grafite e o Ca pode ter sido adicionado à amostra através da contaminação da água usada no processo de lavagem do material após tratamento do grafite usando o método de Hummers. O espectro de fluorescência de raios X por EDS da matriz GO, encontra-se na Figura 49 (Apêndice A).

A micrografia da carga h-CNT, Figura 56 (Apêndice A), foi observado que este material é formado por grandes emaranhados de filamentos com diferentes dimensões, sendo que grande parte destes filamentos possuem o formato de hélice.¹²⁶⁻¹²⁸

Nas imagens de MEV do compósito rGO/h-CNT, Figura 24, é possível observar a presença das folhas do rGO (resultantes da redução solvotérmica do GO durante o preparo dos compósitos, e confirmada pela análise termogravimétrica, e DRX), como também a presença dos h-CNTs sob as folhas de rGO. Através da espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS), Figura 25a, foi possível a identificação dos elementos C, O e Ca. No mapeamento químico, Figura 26, o Ca apresenta um sinal muito baixo, e localizado em algumas regiões, sendo configurado como contaminante, conforme já discutido anteriormente.

Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o compósito rGO/h-CNT.

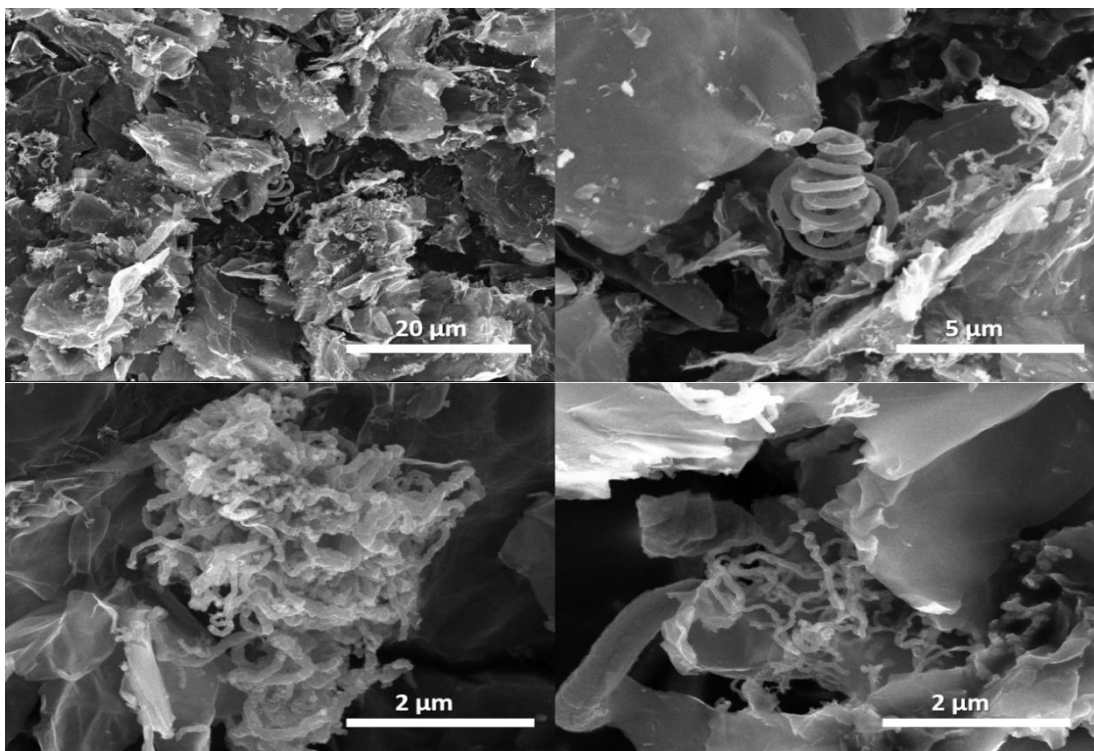


Figura 25: Espectro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) dos compósitos rGO/h-CNT (a) e rGO/h-CNT/CoS(b), rGO/CoS (c), rGO/CoNiS (d) respectivamente.

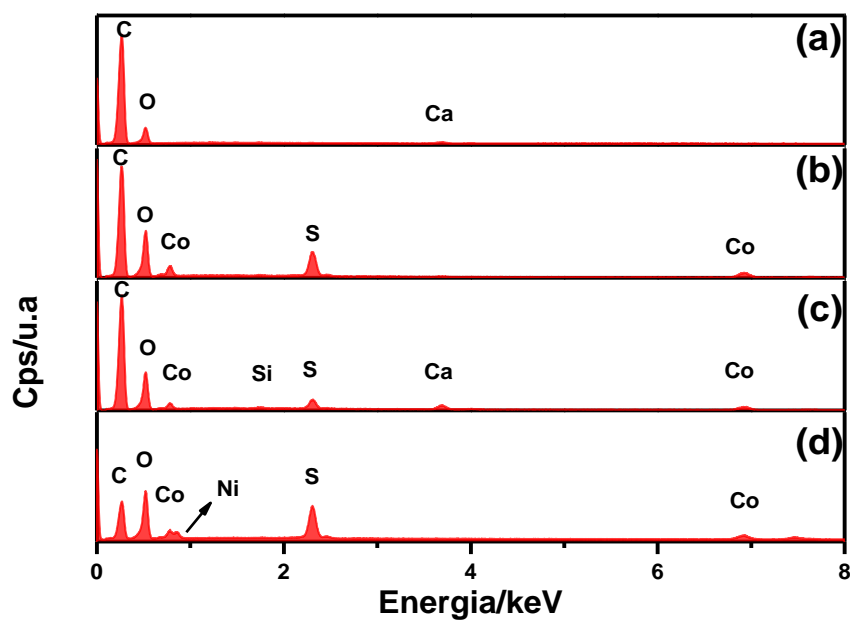
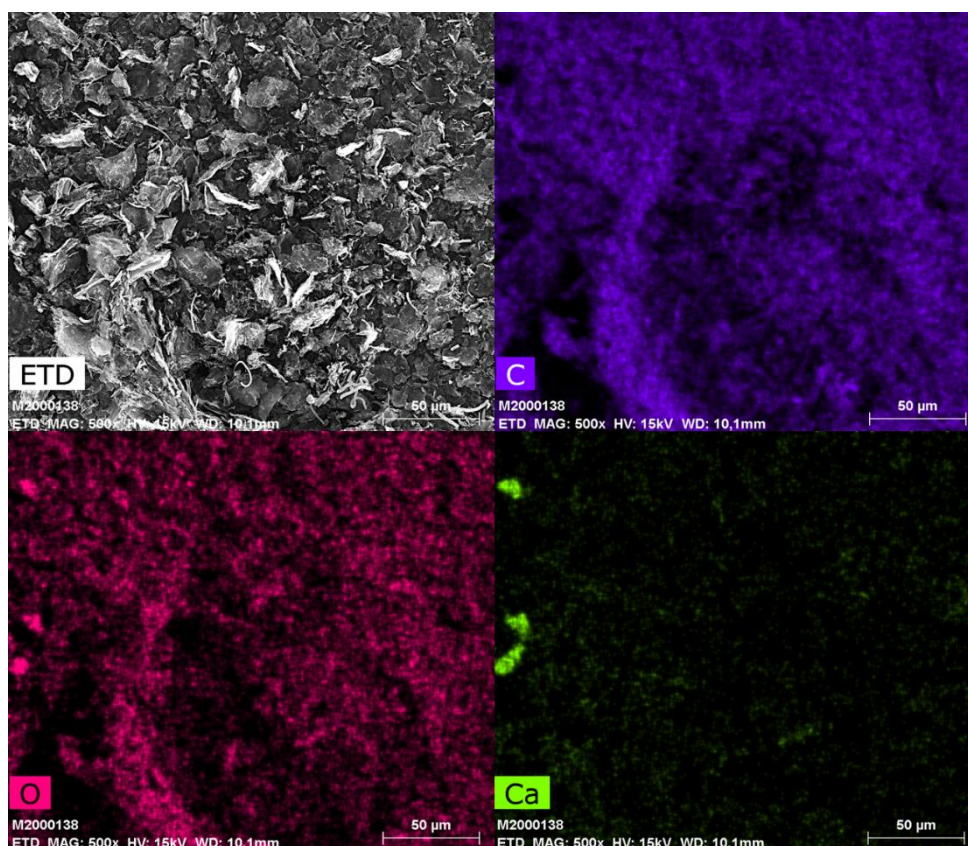


Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através de mapeamento químico por EDS do compósito rGO/h-CNT.



Nas imagens obtidas para o compósito GO/h-CNT/CoS, Figura 27, foi possível observar a presença das folhas de rGO, como também a presença dos h-CNTs, análogo ao observado para o compósito rGO/h-CNT. O mapa químico,

Figura 28, mostrou que o sulfeto de cobalto está totalmente disperso no material, principalmente na superfície das folhas do GO e rGO. Por meio da espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, Figura 25b, foi observado na região estudada apenas os elementos Co, S, C e O. Na região estudada, não foi encontrada o elemento Si, conforme obtido no difratograma de raios X, indicando que o Si, pode estar nas outras regiões não varridas da amostra durante a medida.

Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas do compósito rGO/h-CNT/CoS.

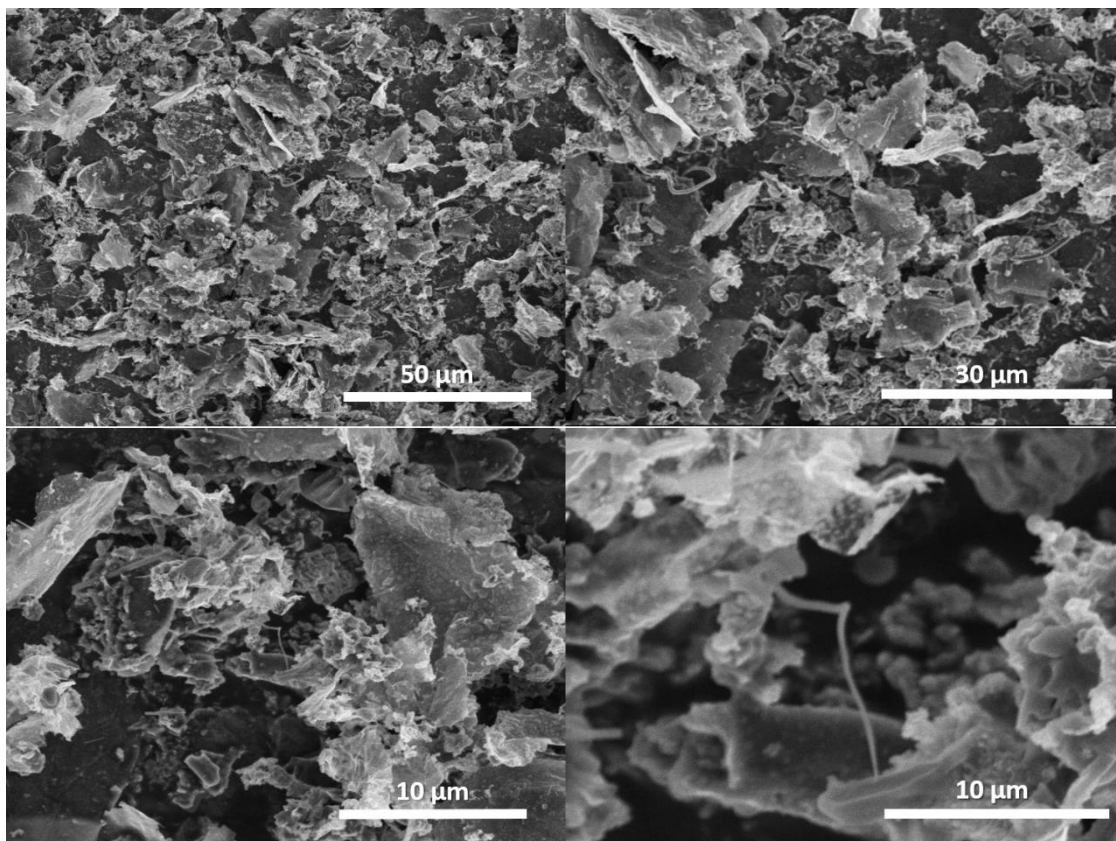
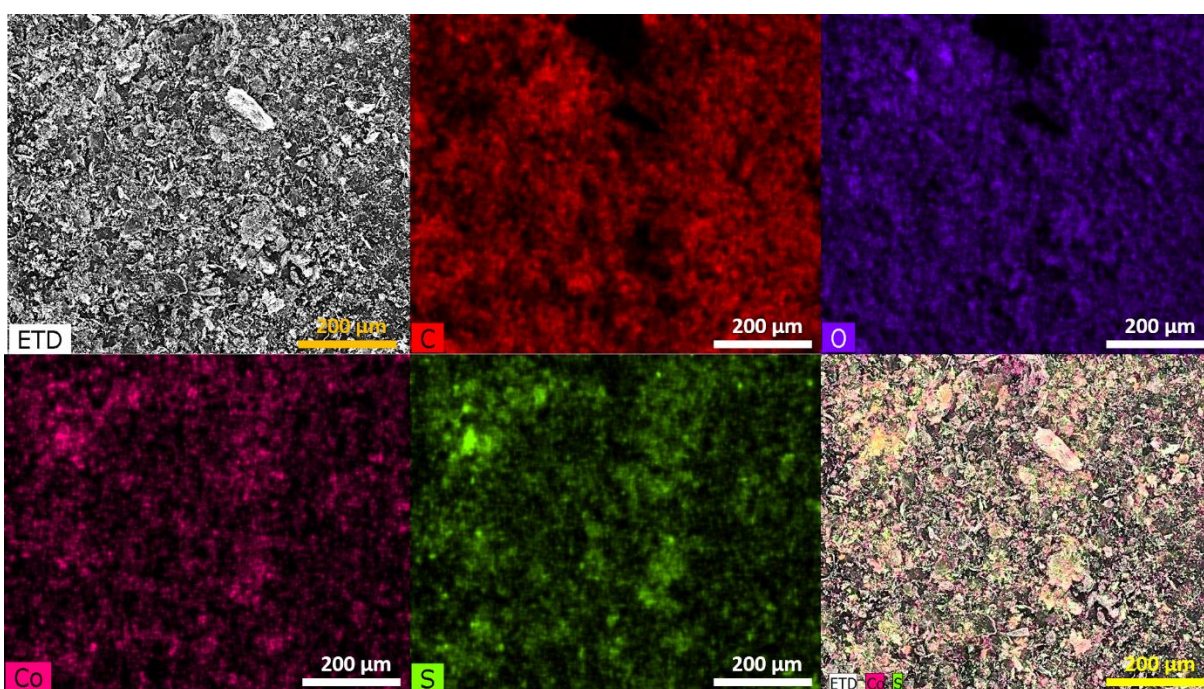


Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através de mapeamento químico por EDS do compósito rGO/h-CNT/CoS.



Na micrografia do compósito rGO/CoS, Figura 29, foi observada a presença das folhas de rGO empacotadas. As partículas de sulfetos de cobalto foram identificadas através do mapeamento químico por meio da Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), Figura 30, no qual é possível observar que estas partículas estão bastante dispersas no material. Por meio da espectroscopia dos dados de EDS, Figura 25c, na região obtida pela micrografia, foram encontrados os elementos químicos Co, S, C, O Ca e Si, no qual conforme já discutido anteriormente na difração de raios X, o Ca e Si são contaminantes.

Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o compósito rGO/CoS

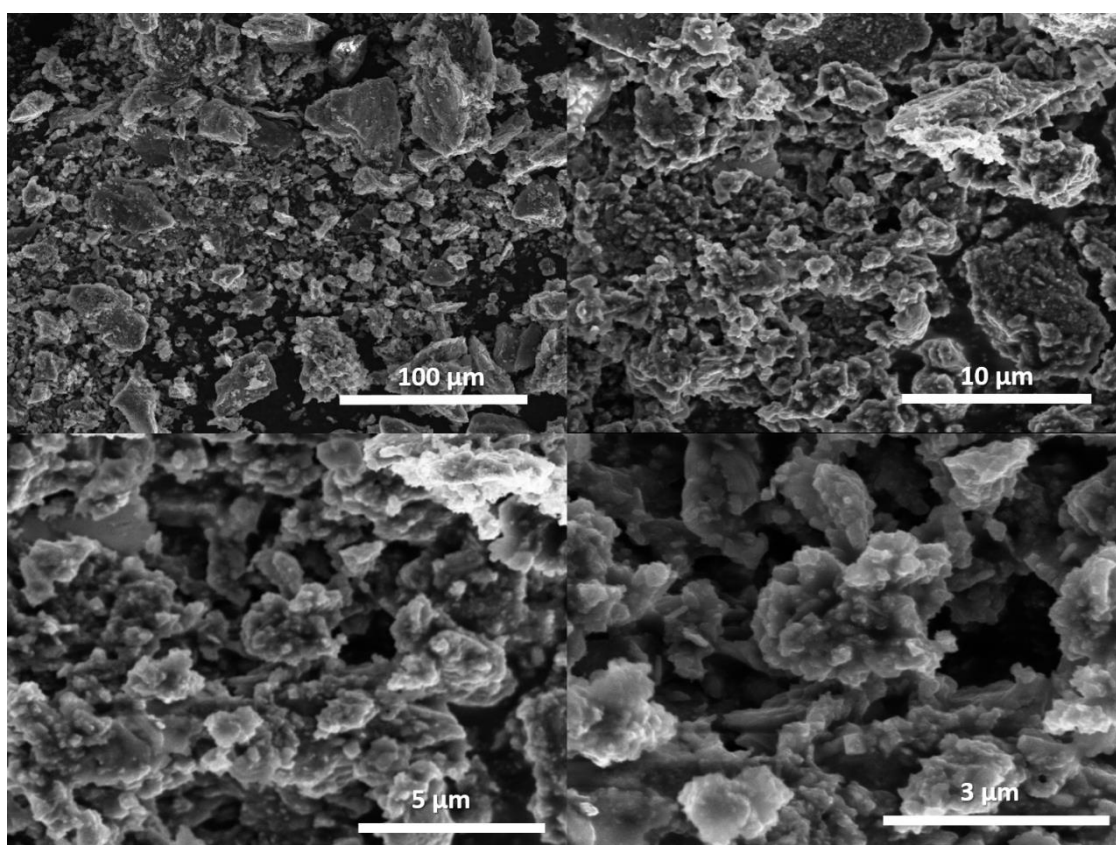
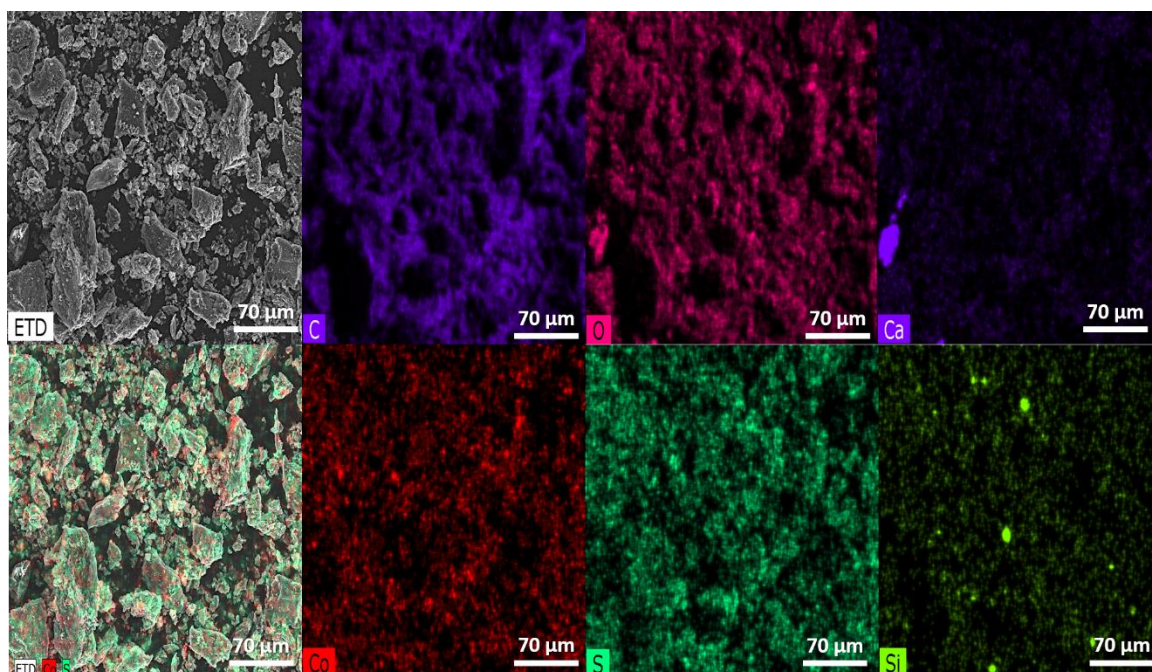


Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através de mapeamento químico por EDS do compósito rGO/CoS.



Nas imagens obtidas para o compósito rGO/CoNiS, Figura 31, foi observada a presença das folhas de rGO. Por meio da espectroscopia dos dados de EDS, Figura 25d, na região obtida pela micrografia, foram encontrados os elementos C, O, Co, Ni e S. No mapa químico, Figura 32, mostrou que os elementos Co, Ni e S estão totalmente dispersos sobre as folhas de GO, indicando a formação do sulfeto misto conforme observado no difratograma de raios X.

Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o compósito rGO/CoNiS

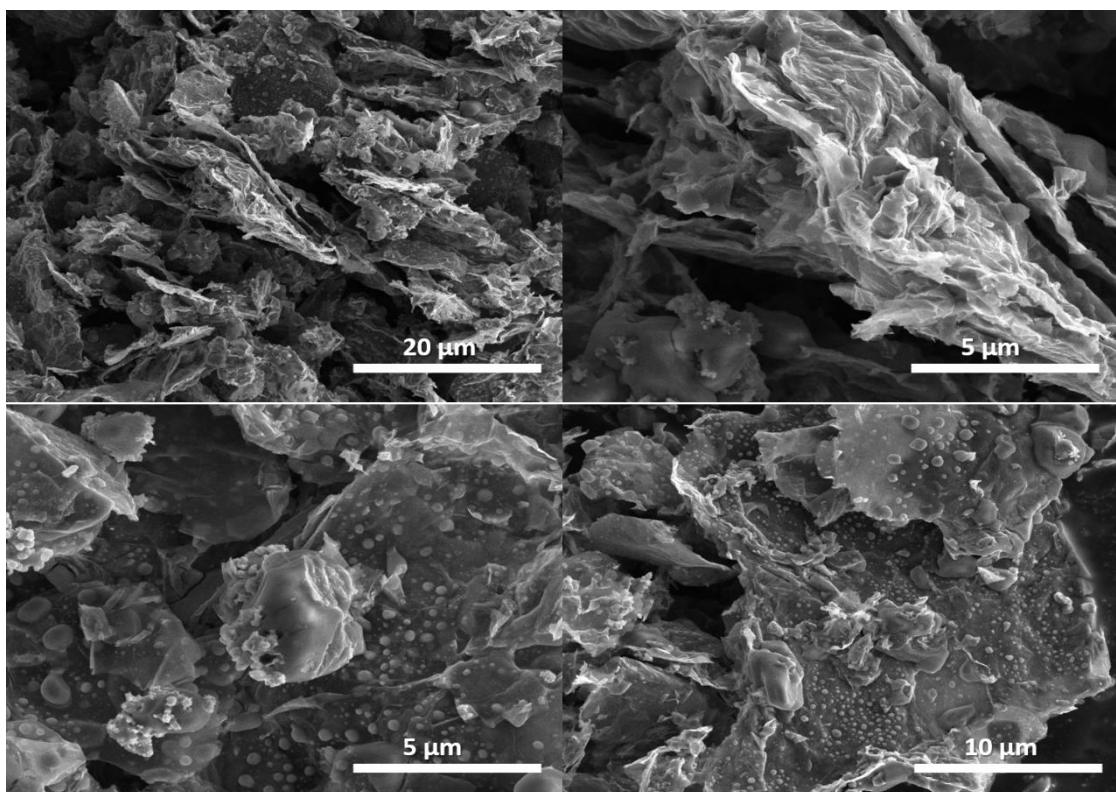
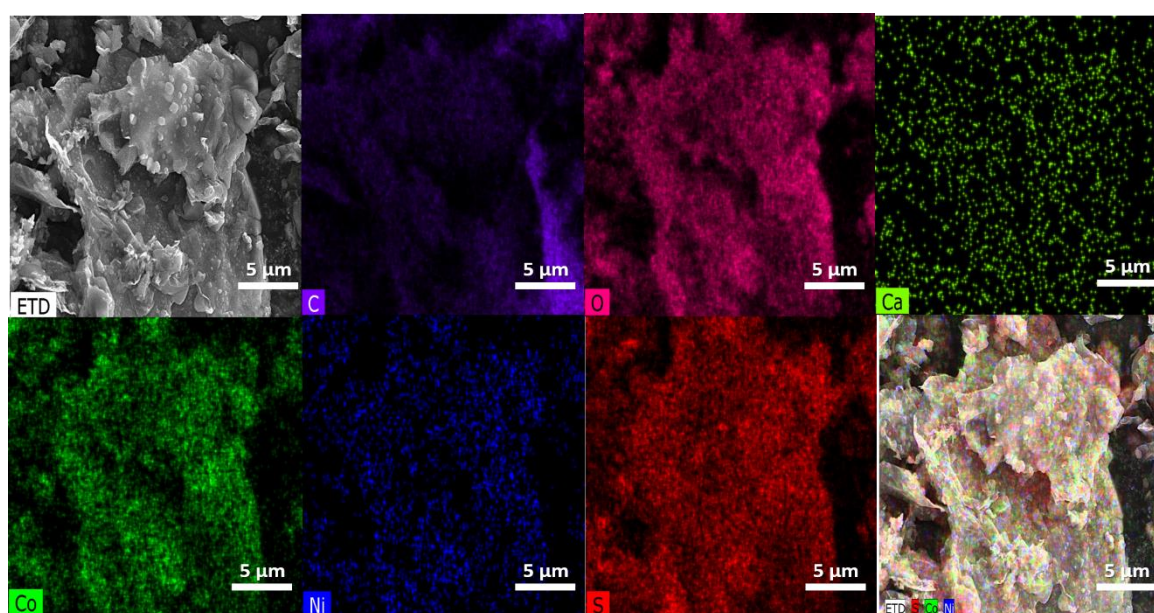


Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através de mapeamento químico por EDS do compósito rGO/CoNiS



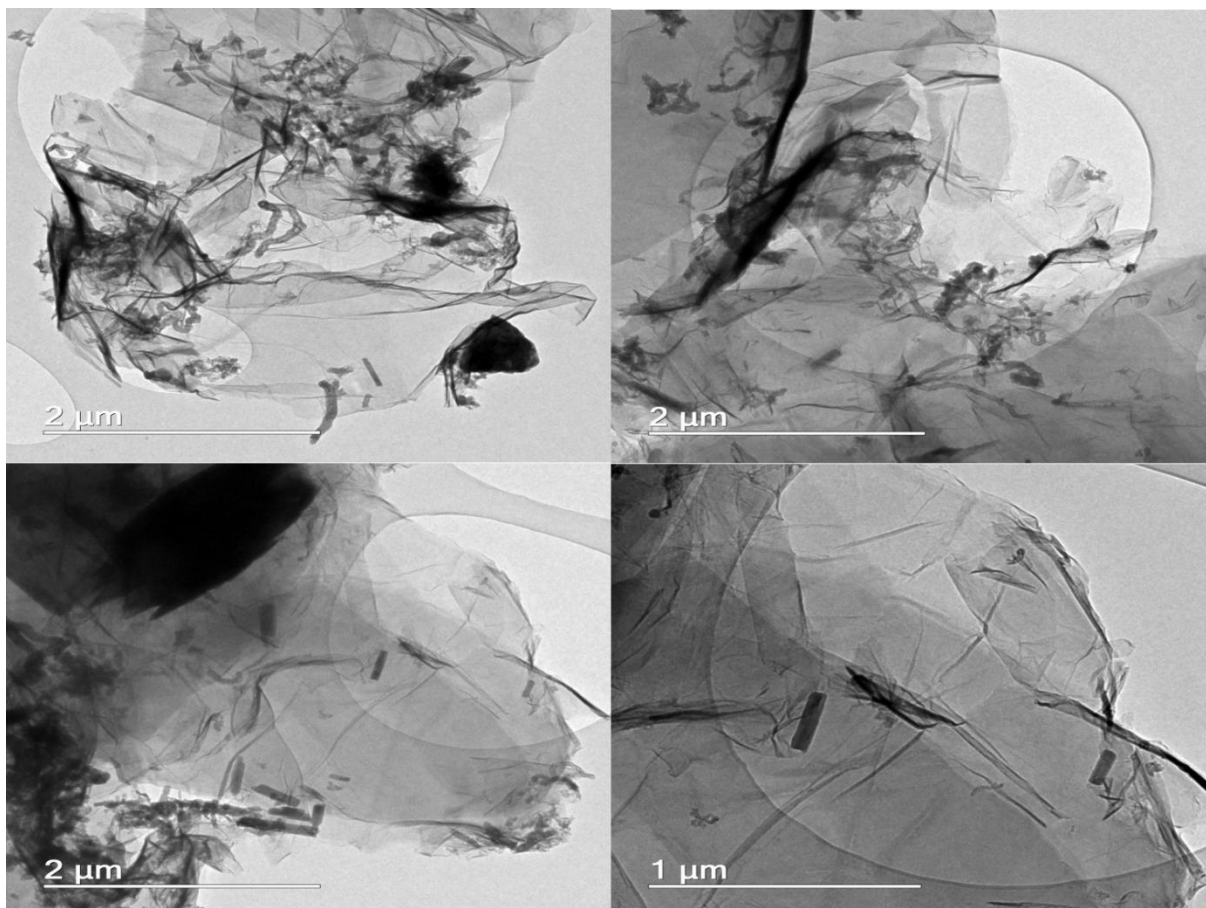
4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão. (MET)

As micrografias de transmissão obtidas para a matriz GO, Figura 46 (Apêndice A), confirmaram que este material se encontra bastante exfoliado e as folhas apresentam superfície com as bordas dobradas, esses dobramentos das folhas são causados pela interação dos grupos funcionais que estão localizados nas bordas.¹²⁹

Nas imagens obtidas para os h-CNT, Figura 55 (Apêndice A), foi observada a presença de nanotubos de parede múltiplas (MWCNT, do inglês – multiwalled carbon nanotubes) ocos, do tipo “bamboo-like”, onde algumas paredes nos tubos se fecham.^{130–133} Essas estruturas são comumente observadas em nanotubos de carbono obtidos pelo processo CVD. Os tubos apresentaram um diâmetro aproximado de 34 nm. É possível destacar que não foram observadas partículas metálicas encapsuladas por nanoestruturas de carbono, o que é bastante desejável, uma vez que nos métodos clássicos de preparação de nanotubos, a etapa de purificação para remoção dos metais consome bastante tempo e energia.

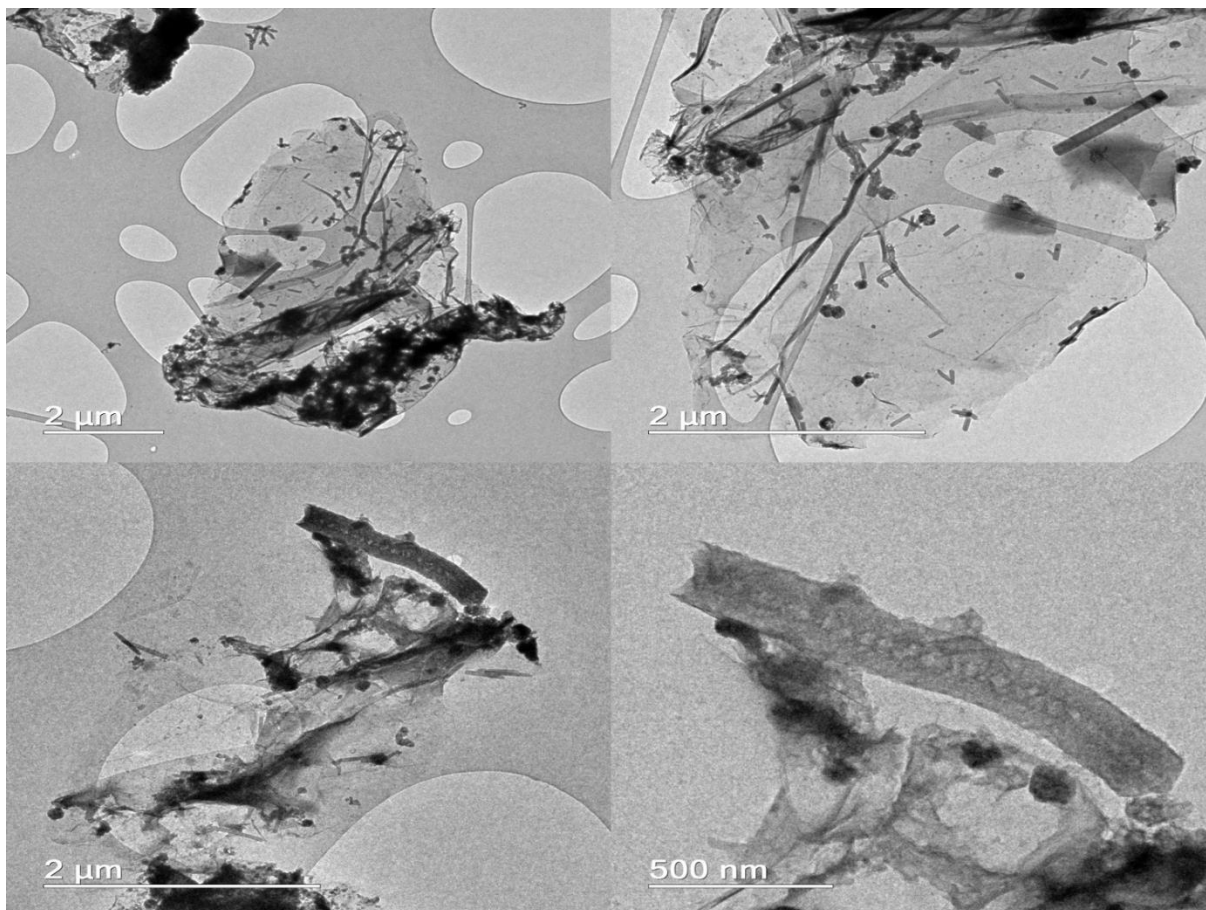
No compósito rGO/h-CNT, Figura 33, foi verificada a presença de folhas bastante exfoliadas, apresentando uma estrutura mais uniforme e organizada. Foram observados também a presença dos h-CNTs na superfície das folhas, entretanto, foi observado também a presença de pequenas de bastões sob as folhas do rGO, que podem estar associados aos contaminantes respectivamente, confirmadas pelas técnicas de DRX e EDS.

Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o compósito rGO/h-CNT.



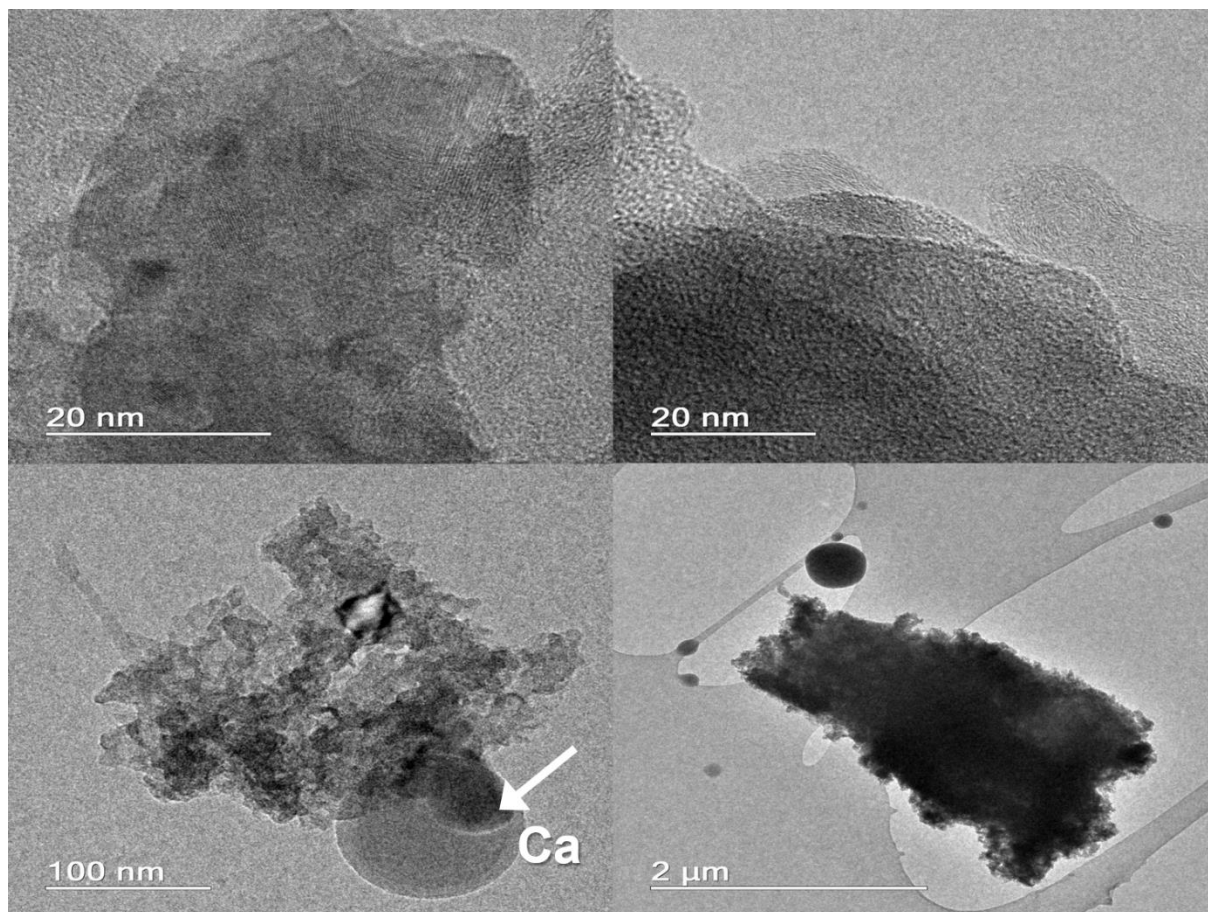
No compósito rGO/h-CNT/CoS, Figura 34, também foi verificada a presença de folhas bastante exfoliadas. Foi observada também a presença dos h-CNTs na superfície das folhas, entretanto, foi observado também a presença de pequenas esferas, no qual por meio do EDS foi identificado como sulfeto de cobalto.

Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o compósito rGO/h-CNT/CoS.



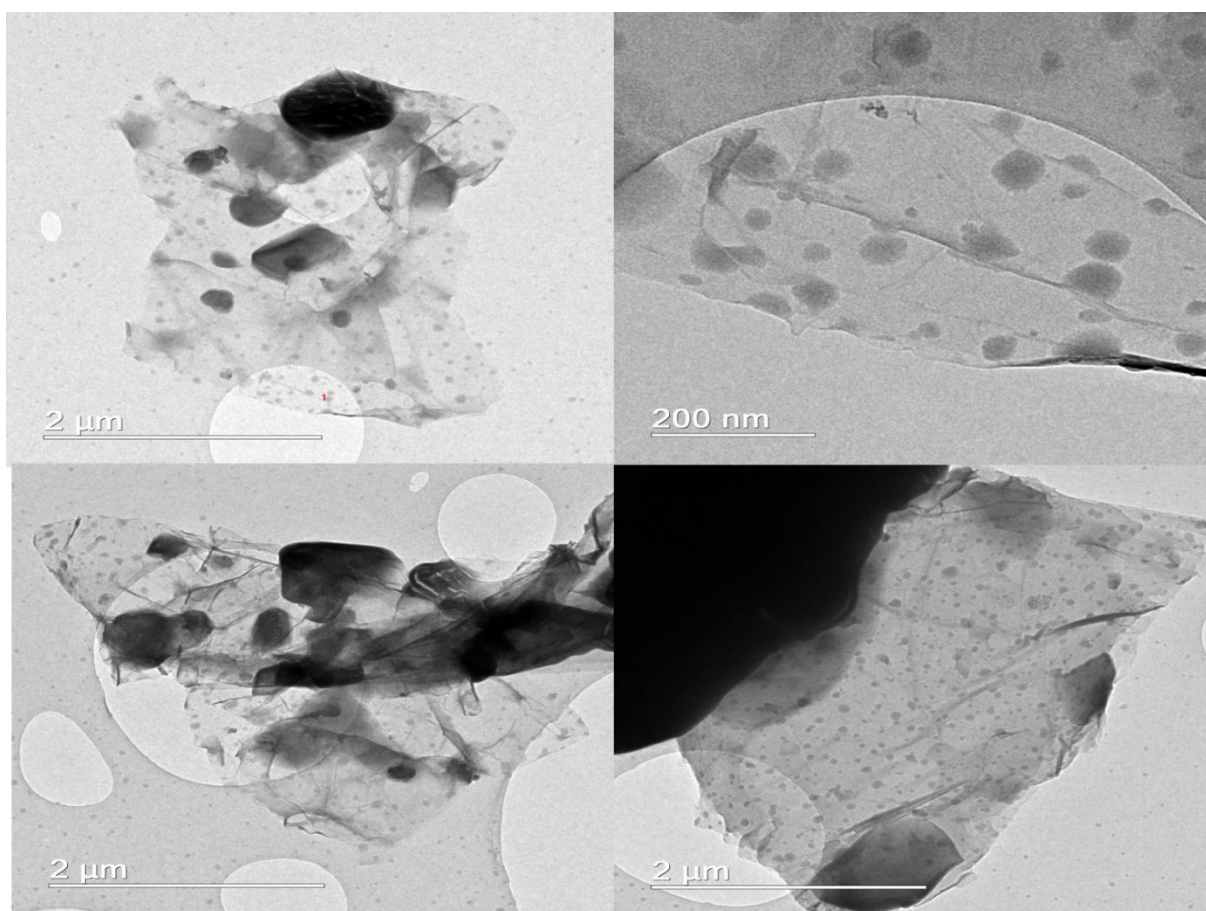
No compósito rGO/CoS, Figura 35, foi verificada a presença de folhas de pequeno comprimento e bastante fragmentadas, confirmando o alargamento do pico observado no difratograma deste material, anteriormente discutido. O material esférico observado sob e fora das folhas, foi identificado como algum composto de Ca.

Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o compósito rGO/CoS.



No compósito rGO/CoNiS, Figura 36, foi verificada a presença de folhas de grande comprimento e bastante exfoliadas. Foi observado a presença de pequenas esferas sobre as folhas do rGO, que foram identificadas como o sulfeto misto (Ni/Co).

Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o compósito rGO/CoNiS.



4.6 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio a baixas temperaturas são normalmente utilizadas para a determinação da área superficial específica e, no caso de materiais porosos, a distribuição do tamanho de poros.

De acordo com a definição da IUPAC,⁸⁵ existem oito tipos de isotermas de adsorção que podem ser utilizadas para a classificação dos materiais. As isotermas obtidas para as matrizes e os compósitos são classificadas como isotermas do tipo II, características de materiais não porosos ou macroporosos. A histerese observada nas isotermas, de acordo com a IUPAC podem ser classificadas como do tipo 3 (H3), que

são geradas pela existência de agregados não rígidos ou do tipo placa.⁸⁵ As isotermas da matriz GO e da carga h-CNT encontram-se no Apêndice A, Figura 50 e Figura 54, respectivamente.

Nas isotermas obtidas para os compósitos, Figura 37, também foi observada a presença de histerese e estas são classificadas como Tipo H3. Através das isotermas obtidas foi determinada a área superficial específica através da metodologia de cálculo denominada BET (S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller).⁸⁵ Na Tabela 5 são apresentadas as áreas superficiais específicas das matrizes e dos compósitos, calculada pelo método BET.

Figura 37: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos compósitos: rGO/h-CNT (a), rGO/h-CNT/CoS(b), rGO/CoNiS (c) e rGO/CoS (d) respectivamente.

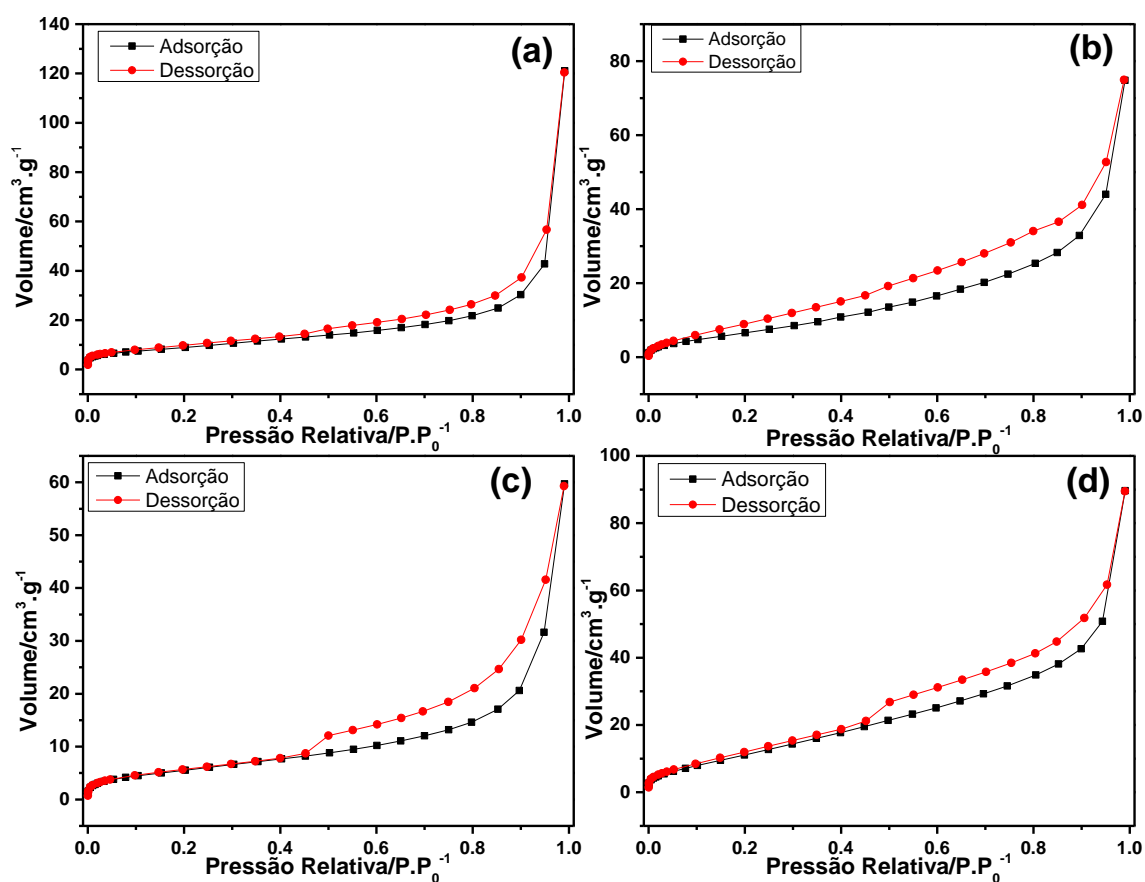


Tabela 5: Área superficial específica obtida pelo método BET.

| Materiais | Área superficial específica/m ² .g ⁻¹ | Constante C |
|---------------|---|-------------|
| GO | 94 | 35 |
| h-CNT | 64 | 143 |
| rGO/CoS | 50 | 15 |
| rGO/CoNiS | 21 | 45 |
| rGO/h-CNT | 33 | 65 |
| rGO/h-CNT/CoS | 29 | 15 |

Na literatura são relatados diversos valores de área superficial para o GO. Gurzêda *et al.*¹³⁴ reportam que a área superficial específica do GO sintetizado pelo método de Hummers varia entre 20 - 50 m².g⁻¹, e o aumento da área superficial está relacionado ao ordenamento das folhas de grafeno. Zhao *et al.*¹³⁵ obtiveram óxido de grafeno com poucas camadas, no qual apresentou área superficial específica de 120 m².g⁻¹. Han *et al.*¹³⁶ realizaram o estudo da área superficial dos GOs obtidos em função da temperatura de secagem do material sob vácuo, e observaram que com o aumento da temperatura, a área superficial aumentava, devido a saída das moléculas de água superficiais presentes nas folhas. O resultado obtido para o GO, 90 m².g⁻¹, encontra-se dentro dos valores descritos na literatura.^{134–136}

Na literatura também são reportados diversos valores de áreas superficiais específicas para o rGO, e esses valores são geralmente maiores que o do GO e são dependentes das condições da redução realizada, seja ela térmica, química chegando a valores de 800 m².g⁻¹.^{134,137–142}

Os nanotubos de carbono (CNTs) apresentam áreas superficiais específicas teóricas entre 50 – 1315 m².g⁻¹,^{143,144} contudo experimentalmente, são encontradas áreas superficiais específicas entre 20 – 1000 m².g⁻¹. Esse amplo intervalo de área superficial está associado ao processo de obtenção destes nanotubos (CVD, descarga por arco)^{145,146}, efeito da temperatura de síntese,¹⁴⁷ uso do catalisador

seguido de etapas de purificação¹⁴⁸⁻¹⁵⁰, funcionalização,¹⁴⁸ quantidade de paredes e aglomeração dos tubos,¹⁴⁴ dopagem¹⁵¹ e ativação química dos CNTs.¹⁵²

O h-CNT apresentou uma área superficial específica de $64 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, o qual se encontra dentro dos valores previstos na literatura, conforme descrito anteriormente. Esse valor de área superficial pode estar relacionado ao processo de obtenção (síntese) do material, ou devido à morfologia apresentada do material (helicoidal de paredes múltiplas tipo bamboo-like), fatores que influenciam os valores de área superficial, conforme descritos acima. Contudo, o h-CNT, apresentou elevada estabilidade térmica, e ausência de quantidades significativas do catalisador no produto final, não sendo necessárias etapas de purificação, conforme verificado pelas técnicas de análise térmica e microscopias eletrônicas.⁷¹

Apesar de não terem sido realizadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os sulfetos de cobalto (CoS) e sulfeto misto de níquel e cobalto (Co_2NiS_4), a literatura descreve que as áreas específicas obtidas para estes materiais são próximas de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para CoS e Co_2NiS_4 respectivamente.^{74,88}

Analisando os valores de área superficial específica obtidos para os compósitos, Tabela 5, observou-se que estes apresentaram um valor menor em relação a carga h-CNT e a matriz GO. Essa diminuição pode estar associada à introdução dos h-CNTs e dos sulfetos na superfície das folhas do GO, aumentando o recobrimento das folhas, levando a diminuição os sítios disponíveis das folhas de GO e conseqüentemente a diminuição da área superficial.

Isto também foi observado no compósito rGO/h-CNT, Figura 37a, que apresentou uma diminuição drástica comparado a matriz GO. No compósito, os h-CNTs ocupam um volume muito maior nas folhas, aumentando o recobrimento das folhas, diminuindo a área superficial das mesmas.

A inserção do sulfeto de cobalto ao compósito rGO/h-CNT, formando o compósito rGO/h-CNT/CoS, Figura 37b, contribui para uma pequena diminuição da área superficial específica, corroborando com o que foi discutido acima.

A introdução de sulfeto de cobalto ao GO, levando a formação do compósito rGO/CoS, Figura 37d, leva a uma diminuição da área superficial específica do compósito comparado à matriz GO. Ao adicionar o CoNiS ao GO, formando então o compósito rGO/CoNiS, Figura 37c, também ocorre uma diminuição da área superficial

do compósito pela metade, se comparado ao compósito rGO/CoS, devido a introdução de mais átomos de níquel, aumentando o recobrimento as folhas do GO.

Por meio das caracterizações físico-químicas foi possível identificar as fases presentes nos compósitos, que de uma forma geral apresentaram elevada estabilidade térmica, uma diminuição dos defeitos estruturais, proveniente da redução térmica das nanofolhas de GO a rGO. Através das imagens de MEV e MET, observou-se que as cargas utilizadas encontram-se dispersas na matriz. Através da caracterização eletroquímica serão selecionados os melhores materiais que possam ser aplicados como supercapacitores

4.7 Voltametria Cíclica

Para avaliar o comportamento eletroquímico e a capacitância dos compósitos sintetizados para aplicação como eletrodos em supercapacitores, foram realizadas medidas de voltametria cíclica.

O voltamograma do GO é apresentado na Figura 45 (Apêndice A). Na Figura 38 a Figura 41 são apresentadas as curvas voltamétricas obtidas na região de potencial entre -0,4 – 0,3 V, para os compósitos estudados, rGO/h-CNT, rGO/h-CNT/CoS, rGO/CoS e rGO/CoNiS. Por meio dos voltamogramas obtidos, foram estimados os valores de capacitância específica apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Capacitância específica dos compósitos sintetizados.

| Material | C_e (F.g⁻¹) |
|----------------------|---|
| GO | 2 |
| CoS | 2 |
| CoNiS | 64 |
| rGO/h-CNT | 136 |
| rGO/h-CNT/CoS | 173 |
| rGO/CoS | 150 |
| rGO/CoNiS | 292 |

Analisando os dados da Tabela 6, é possível observar que os compósitos apresentaram valores de capacitância específica (no intervalo de potencial -0,4 – 0,3 V) muito maiores do que a matriz ou hóspedes puros, confirmando melhoria na propriedade eletrônica do material compósito. Comparando os compósitos rGO/h-CNT e rGO/h-CNT/CoS, a introdução do sulfeto de cobalto no compósito acarretou um aumento da capacitância específica, o mesmo é válido para os compósitos rGO/CoS e rGO/CoNiS, onde a entrada do níquel ao compósito elevou a capacitância do compósito em aproximadamente 2 vezes.

Nos voltamogramas apresentados foi possível observar que na região estudada preliminarmente, as voltametrias não apresentaram picos referentes a processos redox (pseudocapacitivos), portanto, nessa região de potencial estudada os materiais apresentaram um comportamento puramente capacitivo.

Esse comportamento puramente capacitivo é justificado pela formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito. As cargas adicionadas a matriz GO se encontram dispersas sob as nanofolhas, conforme verificado pelas imagens de microscopias eletrônicas, acarretando na formação de “pseudo” poros (conhecidos

como mesoporos de agregados – confirmados pelas histereses (H3) obtidas nas isotermas de adsorção/dessorção de N_2) sob as folhas. Esses falsos poros porventura, permitem que os íons do eletrólito adsorvam na superfície do eletrodo, gerando o mecanismo da dupla camada elétrica.

Figura 38: Curva de voltametria cíclica do composto rGO/h-CNT.

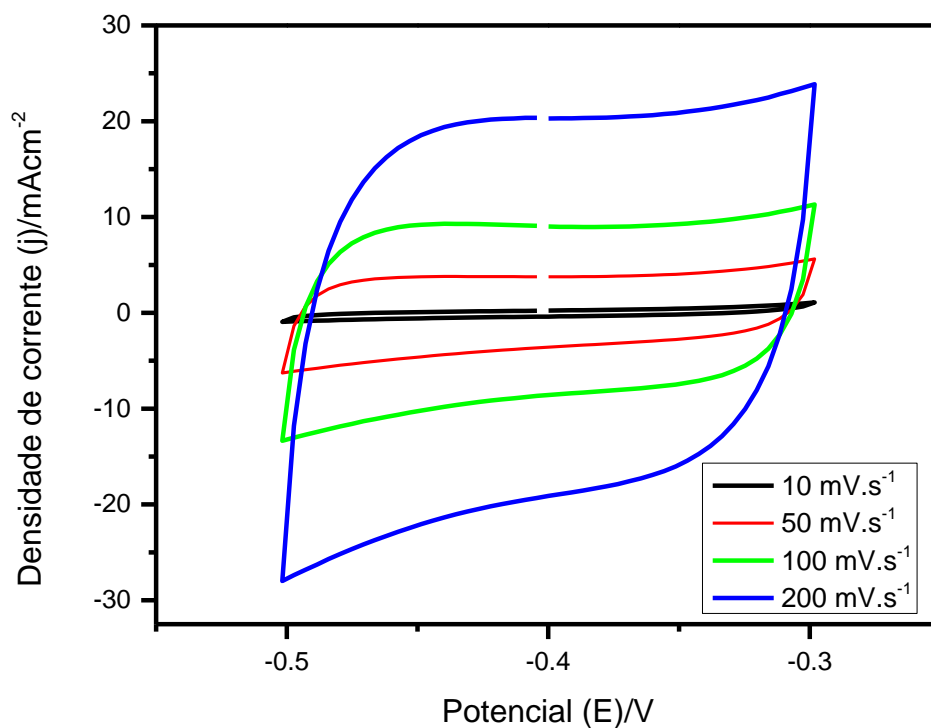


Figura 39: Curva de voltametria cíclica do compósito rGO/h-CNT/CoS

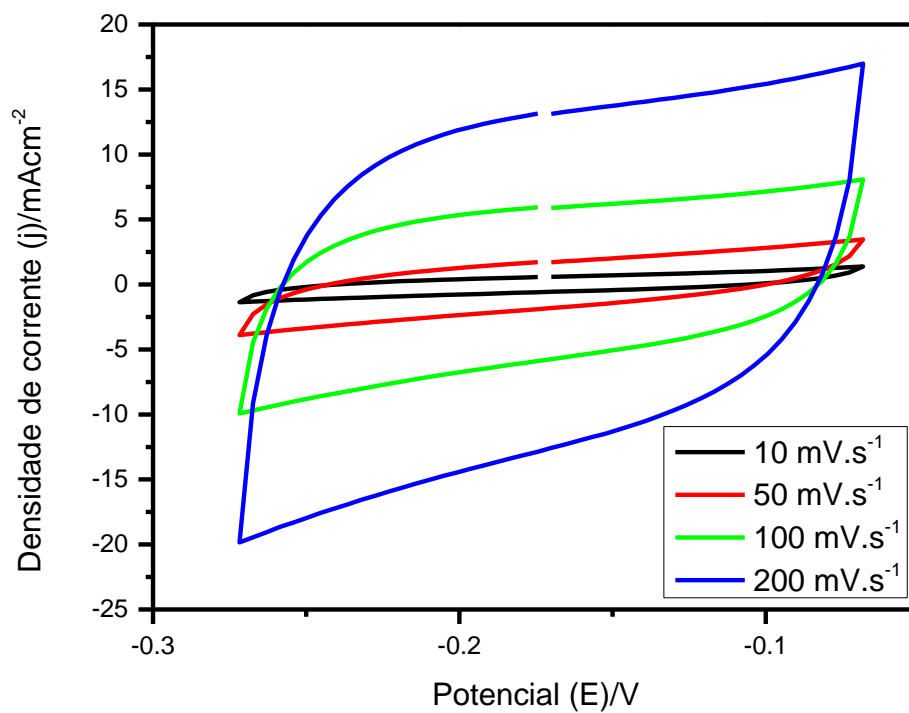


Figura 40: Curva de voltametria cíclica do compósito rGO/CoS.

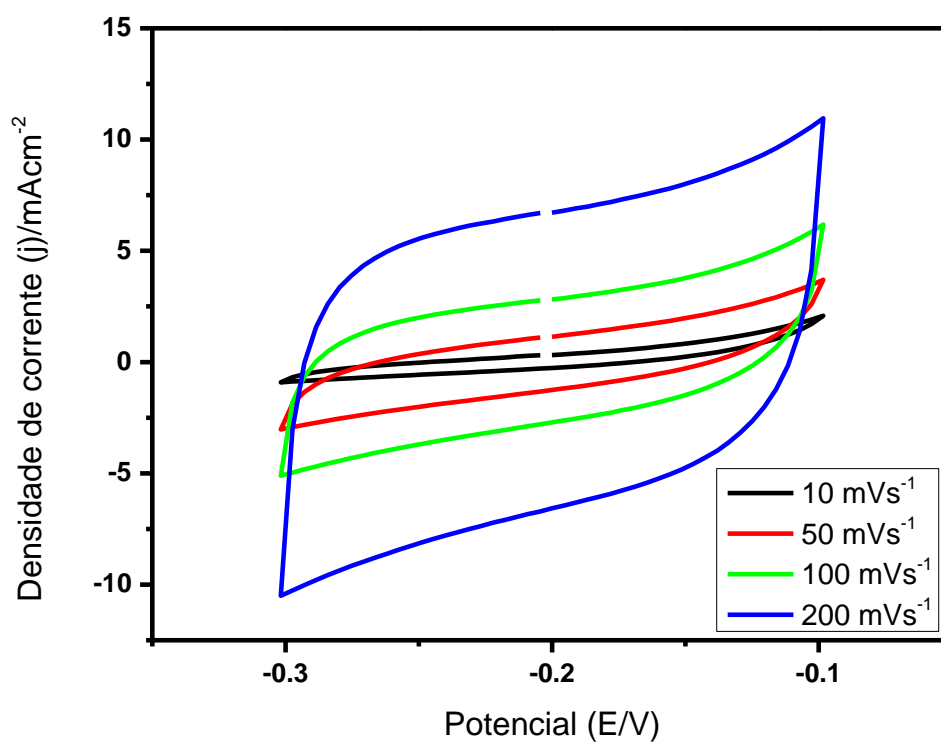
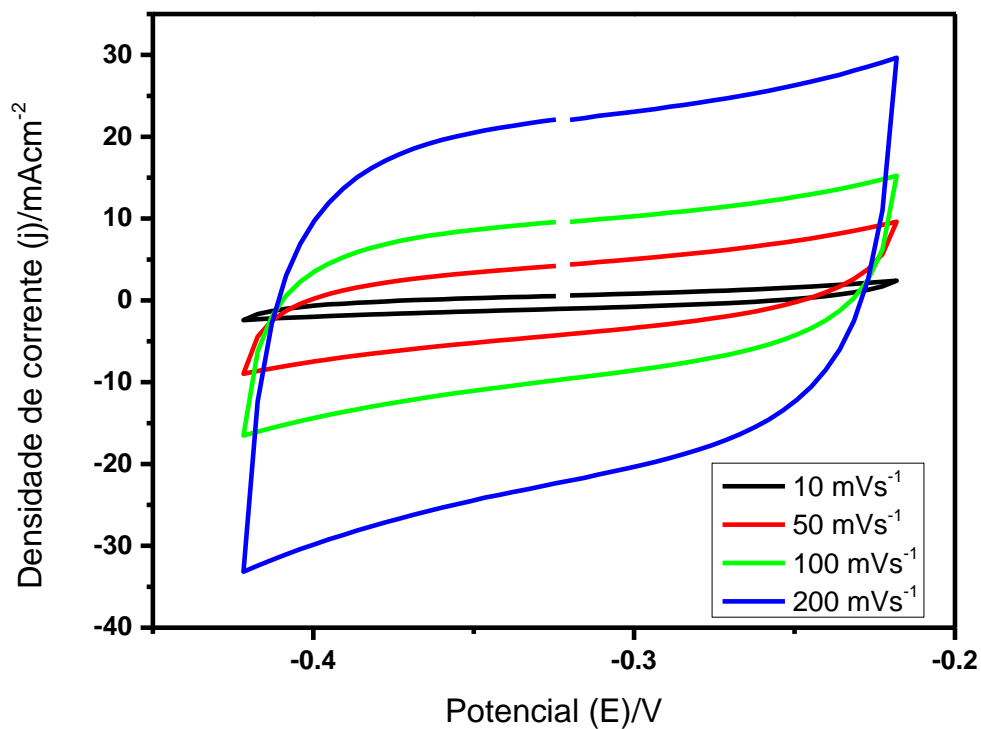
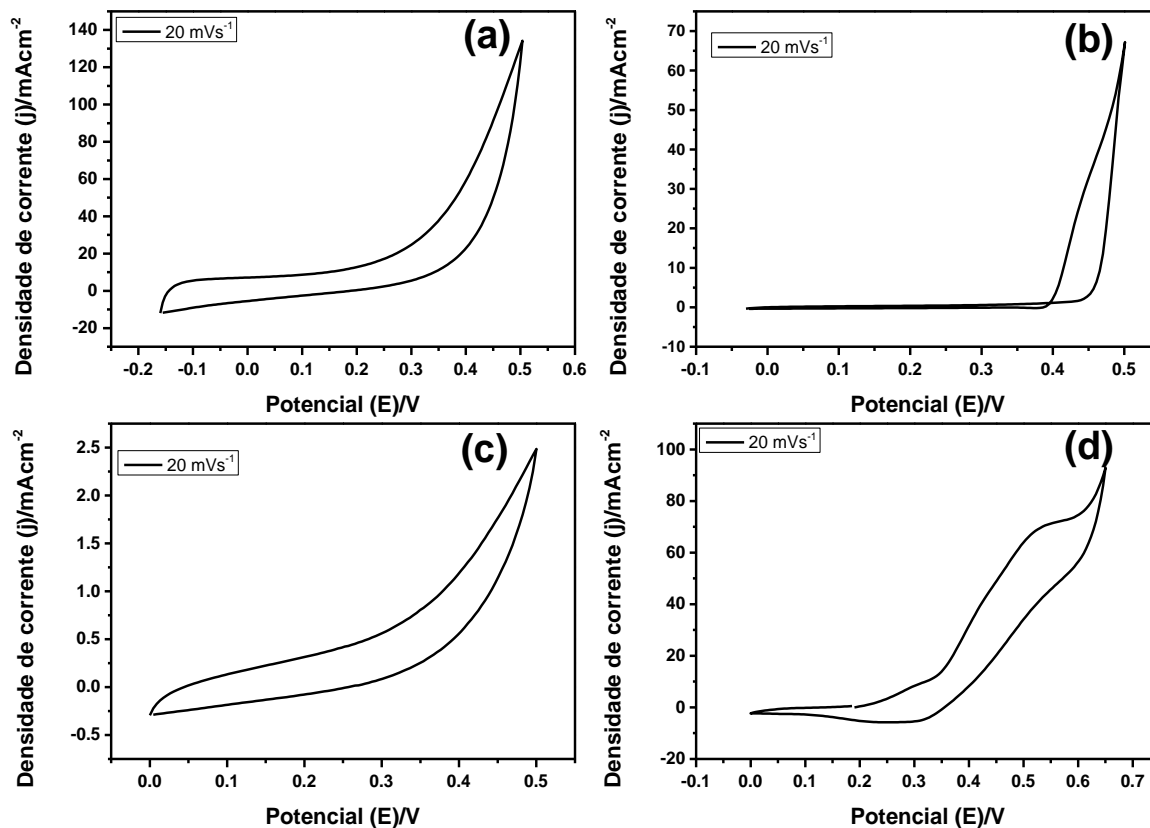


Figura 41: Curva de voltametria cíclica do composto rGO/CoNiS



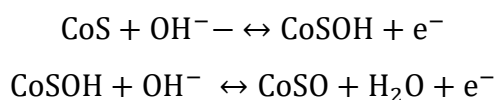
Na literatura, são encontrados voltamogramas para compostos envolvendo rGO/CoS e rGO/CoNiS medidos na faixa de potencial de -0,1 – 0,6 V, referente a região pseudocapacitiva, envolvendo reações redox dos metais.^{39,88,153} Os voltamogramas obtidos para os quatro compostos estudados nessa nova faixa de varredura são descritos na Figura 42.

Figura 42: Voltametria Cíclica dos compósitos rGO/h-CNT (a), rGO/h-CNT/CoS (b), rGO/CoS (c) e rGO/CoNiS(d) respectivamente. Velocidade de varredura 20mVs⁻¹.



É possível observar, que os voltamogramas nessa nova região, apresentaram um perfil assimétrico, indicando que as reações redox presentes não são reversíveis. Dentre os compósitos estudados, o rGO/CoNiS, Figura 42d, foi o que apresentou um pico referente a oxidação dos sulfetos metálicos entre 0,4 – 0,5 V, contudo, não foi observado o pico de redução da espécie que foi oxidada. Dai *et al.*⁸⁹ produziram um compósito híbrido de rGO/CoS, e no qual por meio da voltametria cíclica observaram dois picos de oxidação nas faixas 0,1 – 0,2 V e 0,4 – 0,5 V (em meio alcalino) referente a oxidação do CoS a CoSOH e CoSOH a CoSO, respectivamente.

Gao *et al.*⁶³ sintetizaram compósito rGO/CoNi₂S₄, e por meio dos voltamogramas foi observado picos referentes aos pares redox Co²⁺/Co³⁺, Co³⁺/Co⁴⁺, Ni²⁺/Ni³⁺, conforme descrito na Equação 5.



Esse perfil assimétrico obtido nos voltamogramas, e a ausência de picos de oxidação e redução reversíveis podem estar relacionados a natureza do material, como também pode estar relacionado com a contaminação cruzada com átomos de silício durante a síntese dos compósitos. O Silício é considerado um isolante, e dependendo da concentração de silício envolvida, os processos redox podem ter sido parcialmente inibidos conforme mostrado nos voltamogramas dos compósitos rGO/CoNiS e rGO/h-CNT/CoS (Figura 42d e Figura 42b respectivamente), e ou totalmente inibidos conforme observado no voltamograma do compósito rGO/CoS (Figura 42c).

Por meio das voltametrias obtidas, pode-se concluir que os compósitos não apresentam uma capacitância do tipo farádica (pseudocapacitiva), somente um comportamento puramente capacitivo, proveniente da formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito.

Por apresentarem somente esse comportamento puramente capacitivo, dentre os compósitos sintetizados, o rGO/CoNiS foi o que apresentou maior capacitância específica, elevada estabilidade térmica, maior organização estrutural (menor razão I_D/I_G de todos os compósitos), apresentando também os sulfetos de forma bem dispersa sob as folhas, que acarretaram na formação de “pseudo” poros sob as folhas, no qual favoreceu o mecanismo da dupla camada elétrica. Apesar de os valores de capacitância obtidos se encontraram abaixo dos valores descritos na literatura, os compósitos caracterizados são candidatos promissores para aplicação em supercapacitores podendo ser aprimorados ou purificados (eliminando os contaminantes presentes), elevando assim a capacitância específica do sistema.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Concluiu-se com este trabalho, que os compósitos sintetizados apresentaram melhorias das propriedades elétricas, em relação a matriz GO e as cargas ao serem avaliadas separadamente. Foi possível avaliar e estudar o comportamento das diferentes cargas descritas na literatura, e com isso, avaliar o comportamento eletroquímico dos compósitos na proporção escolhida.

Na matriz GO sintetizada, as caracterizações permitiram avaliar que o óxido de grafeno sintetizado consiste num GO de poucas camadas e com tamanhos diferentes de folhas. O GO foi parcialmente reduzido a rGO durante o preparo dos compósitos pelo método solvotérmico.

Nos compósitos foi possível observar, que estes apresentaram elevada estabilidade térmica, uma propriedade excelente para o material, visto que os processos de carga e descarga acabam gerando o aquecimento do sistema, e essa elevada estabilidade térmica, permite que o compósito resista a esse aquecimento sem degradação. Por meio das microscopias eletrônicas, foi possível identificar que as cargas do compósito estão dispersas de forma homogênea sobre a superfície das folhas.

Os compósitos apresentaram um comportamento puramente capacitivo no intervalo de potencial estudado, operando pelo mecanismo da dupla camada elétrica, no qual o compósito GO/CoNiS foi o que apresentou maior capacitância específica (292 F.g^{-1}).

Como perspectivas futuras pretende-se sintetizar novamente os compósitos estudados, com o propósito de eliminar a contaminação por Si, realizar novas avaliações e otimizações do comportamento eletroquímico do sistema como: faixa de potencial escolhida, avaliação da ciclagem do eletrodo, testes de impedância (diagramas de Nyquist). Pretende-se que após a remoção dos contaminantes e com a otimização dos parâmetros, que os novos compósitos operem pelo mecanismo híbrido, chegando à valores de capacitância superior aos obtidos. Após as otimizações, pretende-se aplicar os compósitos na construção de um supercapacitor de alto desempenho.

REFERÊNCIAS

- 1 C. C. . Caliman. Preparação e caracterização do óxido de grafeno funcionalizado com aminas para aplicação em supercapacitores eletroquímicos. 2018. p.122. Tese em Química. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2018.
- 2 R. Kötz and M. Carlen, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2483–2498.
- 3 P. Sharma and T. S. Bhatti, *Energy Convers. Manag.*, 2010, **51**, 2901–2912.
- 4 A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena and R. Mysyk, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **58**, 1189–1206.
- 5 M. Yassine and D. Fabris, *Energies*, 2017, **10**, 1–12.
- 6 Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li and L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 4889–4899.
- 7 Z. S. Iro, C. Subramani and S. S. Dash, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, **11**, 10628–10643.
- 8 X. C. Dong, H. Xu, X. W. Wang, Y. X. Huang, M. B. Chan-Park, H. Zhang, L. H. Wang, W. Huang and P. Chen, *ACS Nano*, 2012, **6**, 3206–3213.
- 9 T. Purkait, G. Singh, D. Kumar, M. Singh and R. S. Dey, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 1–13.
- 10 C. C. Caliman, A. F. Mesquita, D. F. Cipriano, J. C. C. Freitas, A. A. C. Cotta, W. A. A. Macedo and A. O. Porto, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 6136–6145.
- 11 J. Zhao, C. Lai, Y. Dai and J. Xie, *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 4639–4642.
- 12 L. L. Zhang and X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2520–2531.
- 13 Z. Lei, N. Cristov and X. S. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1866–1873.
- 14 Y. Song, J. Yang, K. Wang, S. Haller, Y. Wang, C. Wang and Y. Xia, *Carbon N.*

- Y., 2016, **96**, 955–964.
- 15 V. Devthade, D. Kulhari and S. S. Umare, *Mater. Today Proc.*, 2018, **5**, 9203–9210.
- 16 Y. Zhao, Z. Liu, W. Chu, L. Song, Z. Zhang, D. Yu, Y. Tian, S. Xie and L. Sun, *Adv. Mater.*, 2008, **9999**, 1–5.
- 17 J. Zhu, P. Xiao, H. Li and S. A. C. Carabineiro, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 16449–16465.
- 18 W. Iqbal, B. Qiu, J. Lei, L. Wang, J. Zhang and M. Anpo, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 10678–10684.
- 19 P. Niu, L. Zhang, G. Liu and H. M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4763–4770.
- 20 A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Müller, R. Schlögl and J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4893–4908.
- 21 T. S. Miller, A. B. Jorge, T. M. Suter, A. Sella, F. Corà and P. F. McMillan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 15613–15638.
- 22 T. P. V. de Medeiros. Nitretos de carbono: estudo de diferentes rotas sintéticas, obtenção de materiais heteroestruturados com nióbio, caracterização, aplicações fotocatalíticas e na produção de biodiesel. 2017. p.116. Dissertação em Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 2017.
- 23 R. Lin, Z. Li, D. I. Abou El Amaiem, B. Zhang, D. J. L. Brett, G. He and I. P. Parkin, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 25545–25554.
- 24 S. Yu, X. Wang, H. Pang, R. Zhang, W. Song and D. Fu, *Chem. Eng. J.*, 2018, **333**, 343–360.
- 25 P. Wu, W. Zhu, Y. Chao, J. Zhang, P. Zhang, H. Zhu, C. Li, Z. Chen, H. Li and S. Dai, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 144–147.
- 26 P. Singla, N. Goel and S. Singhal, *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 10565–10577.

- 27 G. Liu, Z. Zhang, C. Yan, Y. Wang, X. Ma, P. Gao and Y. Feng, *Chemosphere*, 2018, **207**, 534–542.
- 28 X. Jiang, Q. Weng, X. Wang, X. Li, J. Zhang, D. Golberg and Y. Bando, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2015, **31**, 589–598.
- 29 B. Yu, W. Xing, W. Guo, S. Qiu, X. Wang, S. Lo and Y. Hu, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 7330–7340.
- 30 P. Singla, N. Goel and S. Singhal, *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 10565–10577.
- 31 H. Li, R. Yingjie, S. Hon, W. Liu, E. Hang and T. Teo, *Electrochim. Acta*, 2015, **166**, 197–205.
- 32 S. Byun, J. H. Kim, S. H. Song, M. Lee, J.-J. Park, G. Lee, S. H. Hong and D. Lee, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 7750–7756.
- 33 T. Gao, L. Gong, Z. Wang, Z. Yang, W. Pan, L. He, J. Zhang and E. Ou, *Mater. Lett.*, 2015, **159**, 54–57.
- 34 L. Shen, L. Yu, H. Bin Wu, X. Y. Yu, X. Zhang and X. W. Lou, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 1–8.
- 35 M. Y. Son, J. H. Choi and Y. C. Kang, *J. Power Sources*, 2014, **251**, 480–487.
- 36 G. D. Park, J. S. Cho and Y. C. Kang, *Nanoscale*, 2015, **7**, 16781–16788.
- 37 X. Cai, X. Shen, Z. Ji, X. Sheng, L. Kong and A. Yuan, *Chem. Eng. J.*, 2017, **308**, 184–192.
- 38 F. Zhao, W. Huang, M. Aurang, Z. Gul, D. Xie, H. Wu and Q. Zhang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2019, **30**, 21229–21239.
- 39 M. Dong, Z. Wang, J. Wang, H. Guo, X. Li and G. Yan, *Front. Mater.*, 2019, **6**, 1–11.
- 40 Q. Ke and J. Wang, *J. Mater.*, 2016, **2**, 37–54.
- 41 A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and*

Applications, 2nd Edition, New York, 2^a., 2000.

- 42 X. Dong, H. Xu, X. Wang, Y. Huang, M. B. Chan-park and H. Zhang, *ACS Nano*, 2012, 3206–3213.
- 43 J. Zhao, C. Lai, Y. Dai and J. Xie, *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 4639–4642.
- 44 P. Zhang and H. He, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **497**, 143725.
- 45 H. Zhang, H. Li, Z. Sun and D. Jia, *J. Power Sources*, 2019, **439**, 227082.
- 46 X. J. Lee, B. Y. Z. Hiew, K. C. Lai, L. Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar and S. Rigby, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2019, **98**, 163–180.
- 47 H. Mehl, C. F. Matos, E. G. C. Neiva, S. H. Domingues and A. J. G. Zarbin, *Quim. Nova*, 2014, **37**, 1639–1645.
- 48 C. I. L. Justino, A. R. Gomes, A. C. Freitas, A. C. Duarte and T. A. P. Rocha-Santos, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 2017, 91, 53–66.
- 49 A. j G. Zarbin and M. M. Oliveira, *Quim. Nova*, 2013, **36**, 1533–1539.
- 50 M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J. C. Charlier and H. Terrones, *Nano Today*, 2010, **5**, 351–372.
- 51 R. S. Edwards and K. S. Coleman, *Nanoscale*, 2013, **5**, 38–51.
- 52 A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu and L. Sun, *Nano Mater. Sci.*, 2019, **1**, 31–47.
- 53 M. M. Viana, M. C. F. S. Lima, J. C. Forsythe, V. S. Gangoli, M. Cho, Y. Cheng, G. G. Silva, M. S. Wong and V. Caliman, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015, **26**, 978–984.
- 54 D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, **4**, 4806–4814.
- 55 A. Alazmi, S. Rasul, S. P. Patole and P. M. F. J. Costa, *Polyhedron*, 2016, **116**,

- 153–161.
- 56 Z. Z. Yang, Q. Bin Zheng, H. X. Qiu, J. Li and J. H. Yang, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.*, 2015, **30**, 41–47.
- 57 L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, H. T. Gomes and A. M. T. Silva, *Química*, 2013, **128**, 21–27.
- 58 N. M. José and L. A. S. de Almeida Prado, *Quim. Nova*, 2005, **28**, 281–288.
- 59 Ö. E. Ismal and R. Paul, in *High-performance apparel: materials, development, and applications*, eds. J. McLoughlin and S. Tasneem, Elsevier, 1st edn., 2017, p. 504.
- 60 J. Zhu, W. Zhou, Y. Zhou, X. Cheng and J. Yang, *J. Electron. Mater.*, 2019, **48**, 1531–1539.
- 61 X. Xu, J. Shen, N. Li and M. Ye, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 13003–13013.
- 62 X. Yang, H. Niu, H. Jiang, Z. Sun, Q. Wang and F. Qu, *ChemElectroChem*, 2018, **5**, 1576–1585.
- 63 Z. Gao, C. Chen, J. Chang, L. Chen, P. Wang, D. Wu, F. Xu, Y. Guo and K. Jiang, *Electrochim. Acta*, 2018, **281**, 394–404.
- 64 X. Cai, X. Shen, L. Ma, Z. Ji and L. kong, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 58777–58783.
- 65 S. Zhang, Y. Zhu, C. Kong, C. Shi, X. Tao and D. Zhang, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2019, **93**, 99–104.
- 66 S. Saha, M. Jana, P. Khanra, P. Samanta, H. Koo, N. C. Murmu and T. Kuila, *Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 14211–14222.
- 67 H. Y. Jung, Y. R. Kim and H. T. Jeong, *Carbon Lett.*, 2019, 1–7.
- 68 R. Lin, Z. Li, D. I. Abou El Amaiem, B. Zhang, D. J. L. Brett, G. He and I. P. Parkin, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 25545–25554.
- 69 K. J. Huang, J. Z. Zhang, Y. Liu and Y. M. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015,

- 40**, 10158–10167.
- 70 K. Dai, D. Li, L. Lu, Q. Liu, J. Lv and G. Zhu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 29216–29222.
- 71 R. L. de F. Filho. Síntese de nanomateriais de carbono por processo CVD para aplicação na remoção de contaminantes emergentes.2017 p. 103. Monografia em Química.Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte,2017.
- 72 C. Dong, L. Guo, Y. He, L. Shang, Y. Qian and L. Xu, *Nanoscale*, 2018, **10**, 2804–2811.
- 73 S. Venkateshalu, D. Rangappa and A. N. Grace, *Int. J. Nanosci.*, 2018, **17**, 1–8.
- 74 S. Zhang, Y. Zhu, C. Kong, C. Shi, X. Tao and D. Zhang, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2019, **93**, 99–104.
- 75 Q. Liu and J. Zhang, *CrysEngComm*, 2013, **15**, 5087–5092.
- 76 C. Yuan, L. Yang, L. Hou, J. Li, Y. Sun, X. Zhang, L. Shen, X. Lu, S. Xiong and X. W. D. Lou, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 2560–2566.
- 77 M. Ghaemmaghami and R. Mohammadi, *Sustain. Energy Fuels*, 2019, **3**, 2176–2204.
- 78 A. Mohammadi, N. Arsalani, A. G. Tabrizi, S. E. Moosavifard, Z. Naqshbandi and L. S. Ghadimi, *Chem. Eng. J.*, 2018, **334**, 66–80.
- 79 H. Bin Zhang, W. G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J. W. Wang, Z. H. Lu, G. Y. Ji and Z. Z. Yu, *Polymer (Guildf.)*, 2010, **51**, 1191–1196.
- 80 C. A. T. Soto, A. C. C. Jr, J. M. Ramos, O. Versiane, G. F. Ondar, G. B. Ferreira, P. P. Fávero, J. L. Rangel, L. Raniero, G. B. Costa, G. G. A. Bussi and A. A. Martin, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2013, **110**, 443–449.
- 81 N. B. A. Mansor, J.-P. Tessonier, A. Rinaldi, S. Reiche and M. G. Kutty, *Sains Malaysiana*, 2012, **41**, 603–609.
- 82 J. H. Kaufman and S. Metin, *Am. Phys. Soc.*, 1989, **39**, 53–60.

- 83 L. A. Ramos, É. Tadeu, G. Cavalheiro and O. Chierice, *Quim. Nova*, 2008, **31**, 1714–1718.
- 84 E. Titus, N. Ali, G. Cabral, J. Gracio, P. R. Babu and M. J. Jackson, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2006, **15**, 182–186.
- 85 M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 86 M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. A. Sahraei, F. Pourfayaz and S. M. Sedghi, *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, 2009, **3**, 33–35.
- 87 R. K. Maheshwari, G. Wanare, N. Chahar, P. Joshi and N. Nayak, *Indian J. Pharm. Sci.*, 2009, **3**, 335–337.
- 88 K. Dai, D. Li, L. Lu, Q. Liu, J. Lv and G. Zhu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 29216–29222.
- 89 M. C. Hsiao, S. H. Liao, M. Y. Yen, P. I. Liu, N. W. Pu, C. A. Wang and C. C. M. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 3092–3099.
- 90 K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun and S. J. Kim, *Carbon N. Y.*, 2013, **53**, 38–49.
- 91 A. Rastogi and R. Manohar, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2019, **125**, 1–25.
- 92 R. Siburian, H. Sihotang, S. Lumban Raja, M. Supeno and C. Simanjuntak, *Orient. J. Chem.*, 2018, **34**, 182–187.
- 93 V. A. Online, M. Hsiao, J. Chiang, K. Ho, T. Chou, X. Xie, C. Tsai, L. Chang and C. Hsieh, *Nanoscale*, 2013, **5**, 5863–5871.
- 94 H. M. Ju, S. H. Choi and S. H. Huh, *J. Korean Phys. Soc.*, 2010, **57**, 1649–1652.
- 95 Ö. Güler, *Mater. Test.*, 2014, **56**, 662–666.
- 96 Z. Fathi, R. A. Khavari Nejad, H. Mahmoodzadeh and T. N. Satari, *J. Plant Prot. Res.*, 2017, **57**, 228–236.

- 97 T. A. Saleh, in *Intech*, 2013, vol. i, pp. 479–493.
- 98 S. Hun, in *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, ed. Dr. Sergey Mikhailov, InTech, 2011, pp. 73–90.
- 99 S. Sadhukhan, T. K. Ghosh, D. Rana, I. Roy, A. Bhattacharyya, G. Sarkar, M. Chakraborty and D. Chattopadhyay, *Mater. Res. Bull.*, 2016, **79**, 41–51.
- 100 S. K. Mishra, S. N. Tripathi, V. Choudhary and B. D. Gupta, *Plasmonics*, 2015, **10**, 1147–1157.
- 101 A. E. F. Oliveira, G. B. Braga, C. R. T. Tarley and A. C. Pereira, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 12005–12015.
- 102 Y. Wang, Q. He, H. Qu, X. Zhang, J. Guo, J. Zhu, G. Zhao, H. A. Colorado, J. Yu, L. Sun, S. Bhana, M. A. Khan, X. Huang, D. P. Young, H. Wang, X. Wang, S. Wei and Z. Guo, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 9478–9488.
- 103 S. Boothroyd, D. W. Johnson, M. Weir and R. L. Thompson, in *THE DISPERSION AND STABILITY OF GRAPHENE OXIDE IN POLYSYTRENE*, Copenhagen, 2015.
- 104 J. P. C. Trigueiro, G. G. Silva, R. L. Lavall, C. a. Furtado, S. Oliveira, a. S. Ferlauto, R. G. Lacerda, L. O. Ladeira, J.-W. Liu, R. L. Frost and G. a. George, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, **7**, 3477–3486.
- 105 J. G. Dunn, *Termochimica Acta*, 1997, **300**, 127–139.
- 106 N. Štrbac, I. Mihajlovic, D. Živkovič, M. Cocic and B. Boyanov, *J. Min. Metall.*, 2006, **42B**, 81–91.
- 107 B. Y. S. Chang, N. M. Huang, M. N. An'amt, A. R. Marlinda, Y. Norazriena, M. R. Muhamad, I. Harrison, H. N. Lim and C. H. Chia, *Int. J. Nanomedicine*, 2012, **7**, 3379–3387.
- 108 H. V. da; Silva, A. O. . Porto, C. C. . Caliman, R. L. de F. Filho, A. A. C. Cotta, W. A. A. Macedo and A. P. C. Teixeira, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, **00**, 1–13.

- 109 T. Kuila, K. Mishra, P. Khanra and H. Kim, *Nanoescape*, 2013, **5**, 52–71.
- 110 Q. Zhou, L. Liu, G. Guo, Z. Yan, J. Tan, Z. Huang, X. Chen and X. Wang, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 71644–71651.
- 111 J. Yang, M. Ma, C. Sun, Y. Zhang, W. Huang and X. Dong, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 1258–1264.
- 112 S. Gayathri, P. Jayabal, M. Kottaisamy and V. Ramakrishnan, *AIP Adv.*, , DOI:10.1063/1.4866595.
- 113 Y. Wang, D. C. Alsmeyer and R. L. McCreery, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 557–563.
- 114 O. Beyssac, B. Goffé, J. P. Petitet, E. Froigneux, M. Moreau and J. N. Rouzaud, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2003, **59**, 2267–2276.
- 115 A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner and U. Pöschl, *Carbon N. Y.*, 2005, **43**, 1731–1742.
- 116 C. Gao, Y. Z. Jin, H. Kong, R. L. D. Whitby, S. F. A. Acquah, G. Y. Chen, H. Qian, A. Hartschuh, S. R. P. Silva, S. Henley, P. Fearon, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 11925–11932.
- 117 a Cuesta, P. Dhamelincourt and J. Laureyns, *Carbon N. Y.*, 1994, **32**, 1523–1532.
- 118 X. Zhao, Y. Ando, L. C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa and R. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 2550–2552.
- 119 D. Ma, B. Hu, W. Wu, X. Liu, J. Zai, C. Shu, T. Tadesse Tsega, L. Chen, X. Qian and T. L. Liu, *Nat. Commun.*, , DOI:10.1038/s41467-019-11176-y.
- 120 P. Wen, M. Fan, D. Yang, Y. Wang, H. Cheng and J. Wang, *J. Power Sources*, 2016, **320**, 28–36.
- 121 D. Li, Y. Gong and C. Pan, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 1–7.
- 122 A. Kaniyoor and S. Ramaprabhu, *AIP Adv.*, , DOI:10.1063/1.4756995.

- 123 L. Bokobza, J. L. Bruneel and M. Couzi, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **590**, 153–159.
- 124 L. E. Milagre, V. F. Almeida, S. S. Vieira, T. A. Ribeiro-santos, M. C. M. De Castro, M. H. Araujo and A. P. C. Teixeira, *Catal. Today*, 2018, 0–1.
- 125 A. Kaniyoor and S. Ramaprabhu, *AIP Adv.*, 2012, **032183**, 12.
- 126 Y. Suda, K. Maruyama, T. Iida, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu and Y. Umeda, *Crystals*, 2015, **5**, 47–60.
- 127 M. Zhang and J. Li, *Mater. Today*, 2009, **12**, 12–18.
- 128 J. Kang, L. Zhou, X. Duan, H. Sun, Z. Ao and S. Wang, *Matter*, 2019, **1**, 745–758.
- 129 M. Aziz, F. S. A. Halim and J. Jaafar, *J. Teknol. (Sciences Eng.)*, 2014, **69**, 11–14.
- 130 J. Zirui, K. Kou, M. Qin, H. Wu, F. Puleo and L. F. Liotta, *Catalysts*, 2017, **256**, 1–21.
- 131 T. Leonardi, M. Marchesin, J. R. Bartoli, I. Pereyra, M. N. P. Carreño and I. Abe, *Rev. Iberoam. polímeros*, 2015, 16, 247–259.
- 132 X. Wang, Q. Li, H. Pan, Y. Lin, Y. Ke, H. Sheng, M. T. Swihart and G. Wu, *Nanoescale*, 2015, **7**, 20290–20298.
- 133 A. P. C. Teixeira. Síntese de nanotubos de carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matriz cerâmica. 2010. p.157. Dissertação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte 2010.
- 134 B. Gurzęda, T. Buchwald, M. Nocuń, A. Bąkiewicz and P. Krawczyk, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 19904–19911.
- 135 G. Zhao, X. Ren, X. Gao, X. Tan, J. Li, C. Chen, Y. Huang and X. Wang, *Dalt. Trans.*, 2011, **40**, 10945–10952.

- 136 P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu and G. Cui, *Carbon N. Y.*, 2011, **49**, 693–700.
- 137 S. Nasir, M. Z. Hussein, N. A. Yusof and Z. Zainal, *Nanomaterials*, 2017, **7**, 1–18.
- 138 V. Paranthaman, K. Sundaramoorthy, B. Chandra, S. P. Muthu, P. Alagarsamy and R. Perumalsamy, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, , DOI:10.1002/pssa.201800298.
- 139 S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali and R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.*, 2011, **49**, 3019–3023.
- 140 A. Alazmi, O. El Tall, S. Rasul, M. N. Hedhili, S. P. Patole and P. M. F. J. Costa, *Nanoscale*, 2016, **8**, 17782–17787.
- 141 B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao and Y. Yang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2826–2830.
- 142 B. Zhao, P. Liu, Y. Jiang, D. Pan, H. Tao, J. Song, T. Fang and W. Xu, *J. Power Sources*, 2012, **198**, 423–427.
- 143 M. E. BIRCH, T. A. Ruda-Ebernez, M. Chai, R. Andrews and R. L. Hatfield, *Physiol. Behav.*, 2013, **57**, 1148–1166.
- 144 A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa and A. Rousset, *Carbon N. Y.*, 2001, **39**, 507–514.
- 145 M. Maryam, A. B. Suriani, M. S. Shamsudin and M. Rusop, *Adv. Mater. Res.*, 2013, **626**, 289–293.
- 146 W. Z. Zhu, D. E. Miser, W. G. Chan and M. R. Hajaligol, *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **82**, 638–647.
- 147 Y. Tang, L. Liu, X. Wang, H. Zhou and D. Jia, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 44852–44857.
- 148 L. Zhao, Z. B. Wang, X. L. Sui and G. P. Yin, *J. Power Sources*, 2014, **245**, 637–643.

- 149 A. Aliyu, A. S. Abdulkareem, A. S. Kovo, O. K. Abubakre and J. O. Tijani, *Carbon Lett.*, 2017, **21**, 33–50.
- 150 E. Flahaut, A. Peigney, W. S. Bacsa, R. R. Bacsa and C. Laurent, *J. Mater. Chem.*, 2004, 646–653.
- 151 L. Chen, K. Xia, L. Huang, L. Li, L. Pei and S. Fei, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 3297–3303.
- 152 E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano and F. Béguin, *Carbon N. Y.*, 2005, **43**, 786–795.
- 153 M. Wang, J. Yang, S. Liu, C. Hu, S. Li and J. Qiu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 26235–26242.

ANEXO A – APÊNDICE

Caracterização do Óxido de Grafeno (GO)

Figura 43: Curva TG/DTG do GO. Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min⁻¹.

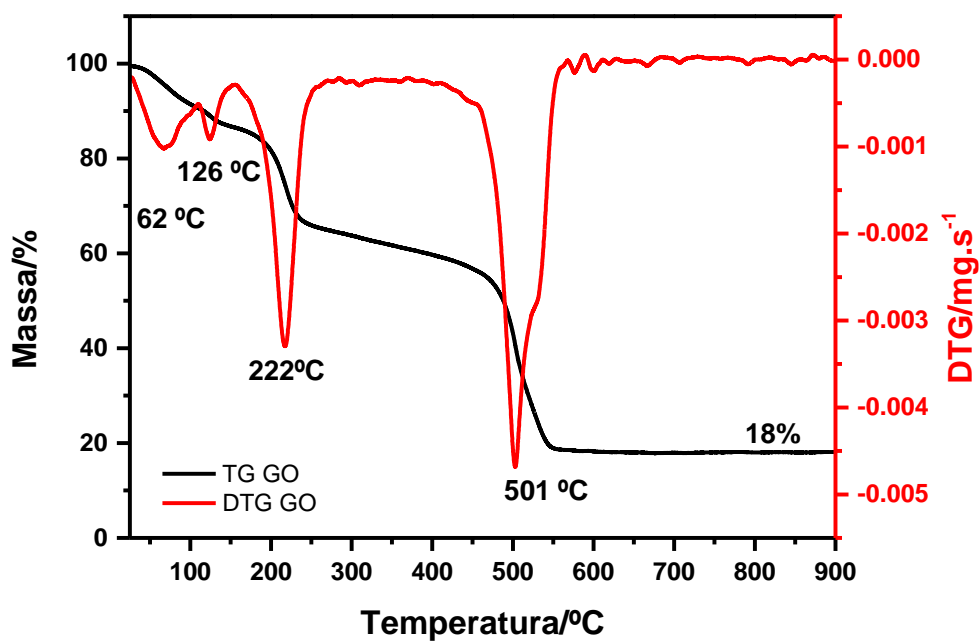


Figura 44: Espectro Raman do GO (a). Deconvolução de bandas por ajuste de função Lorentziana (b).

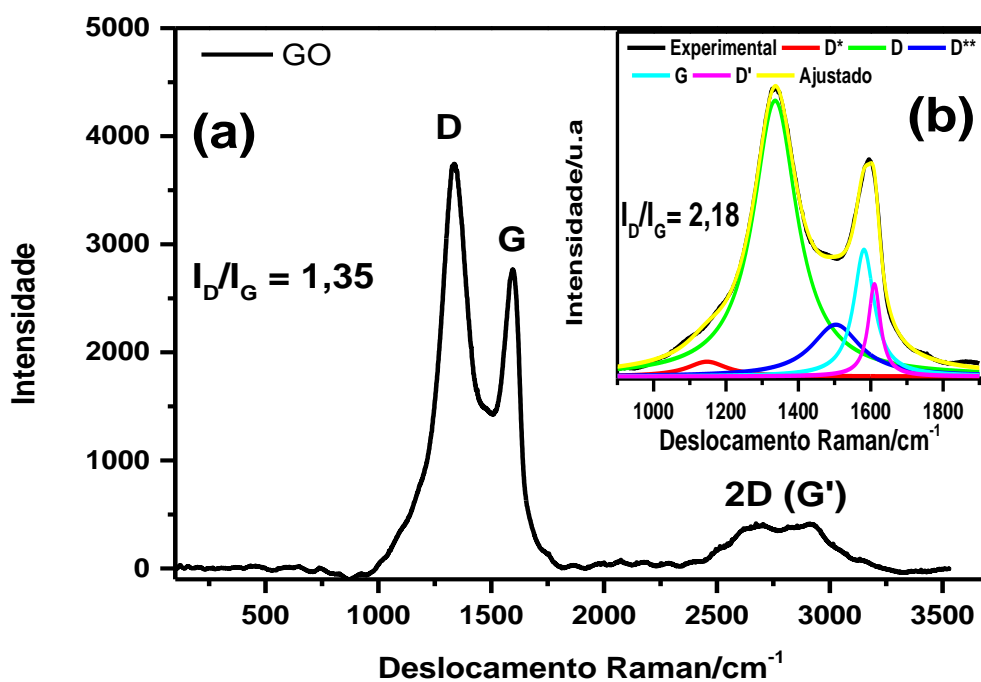


Figura 45: Voltametria Cíclica do Óxido de Grafeno (GO) em KOH 3M.

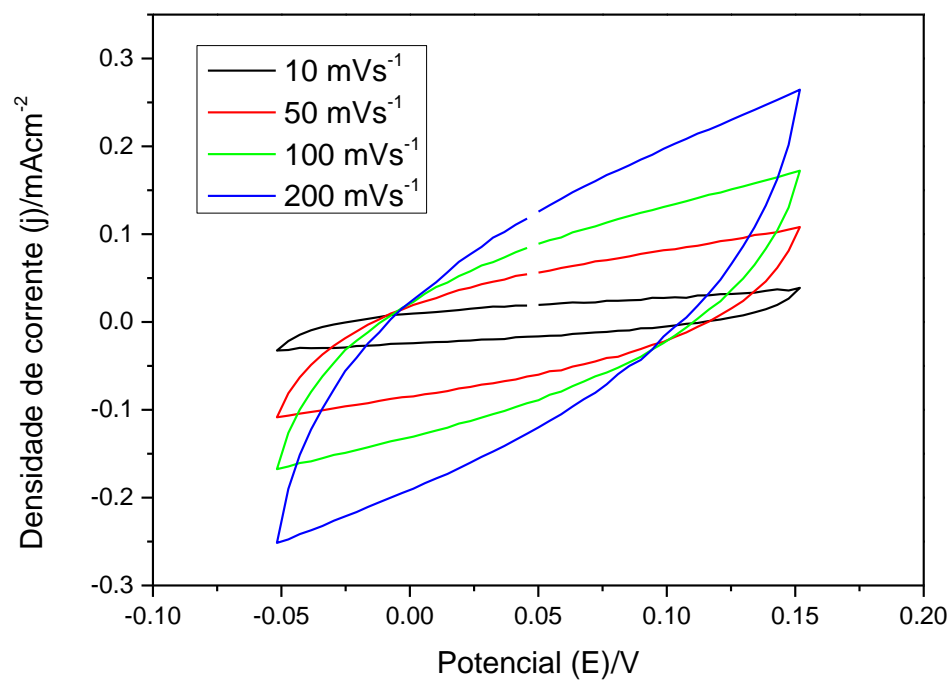


Figura 46: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do GO.

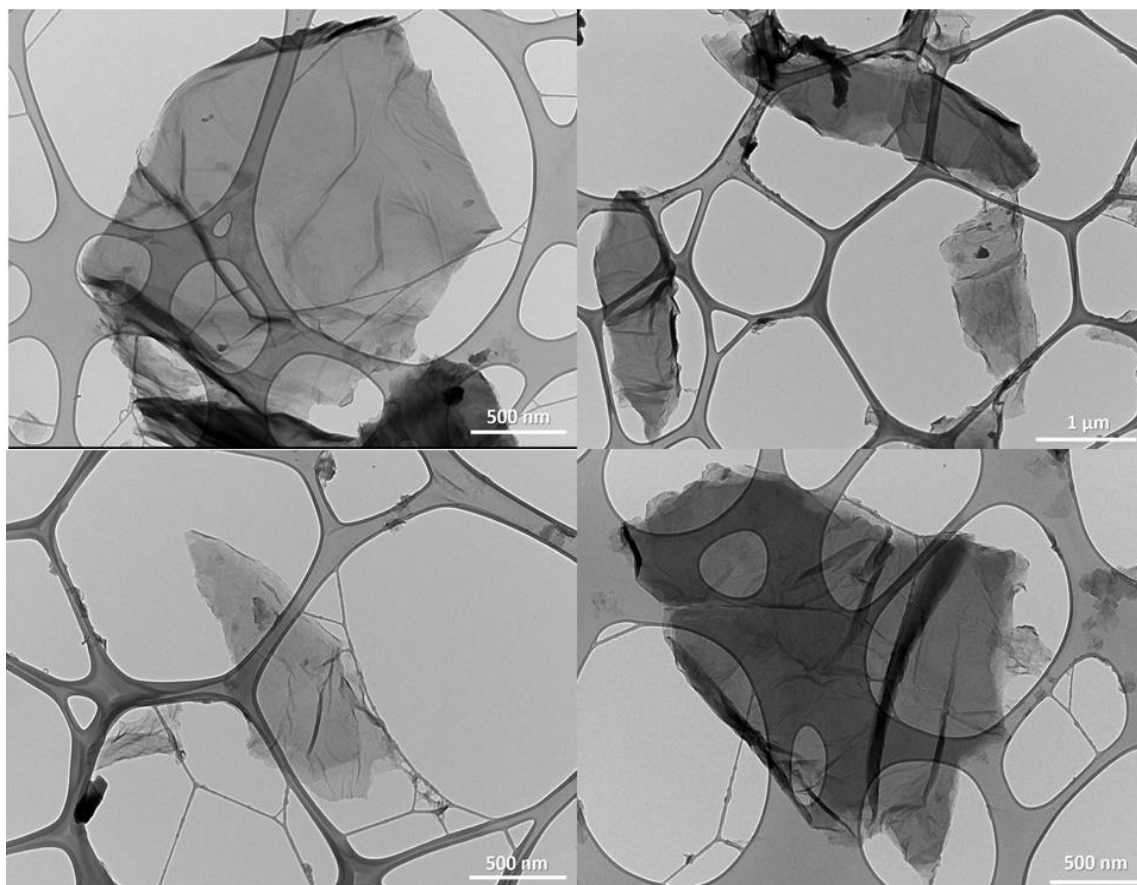


Figura 47: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do GO.

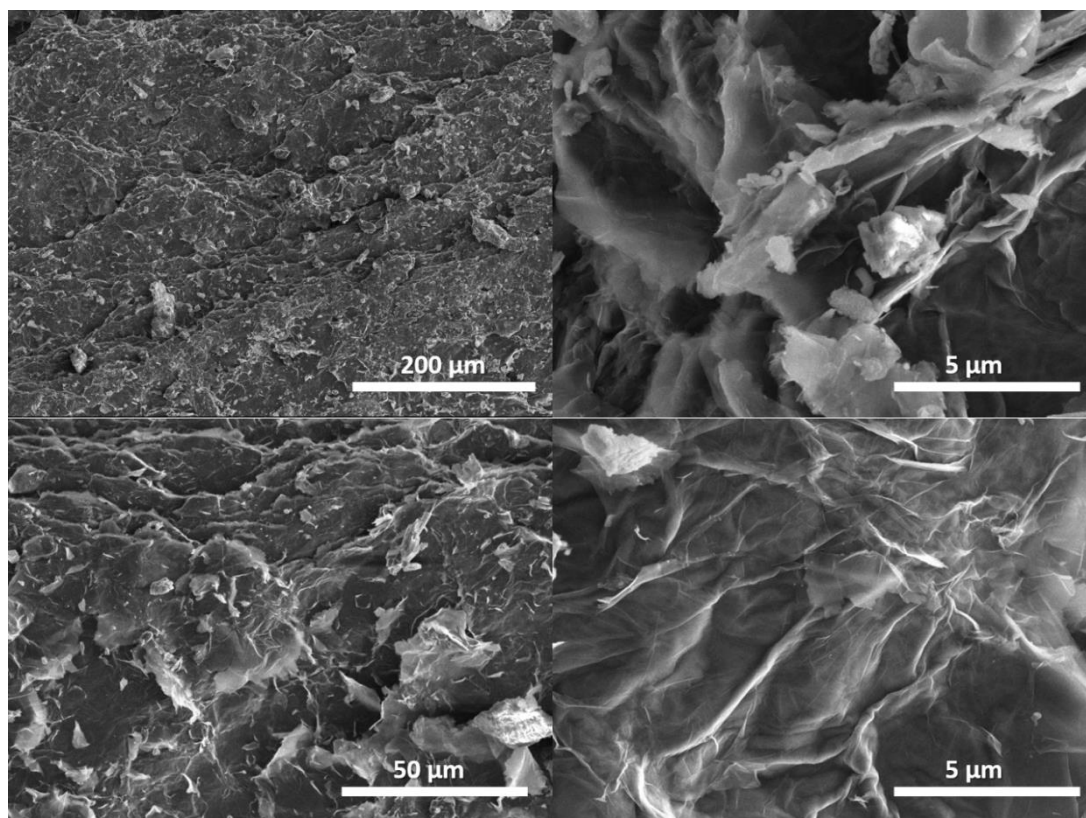


Figura 48: Imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas através do mapeamento químico por EDS da matriz GO.

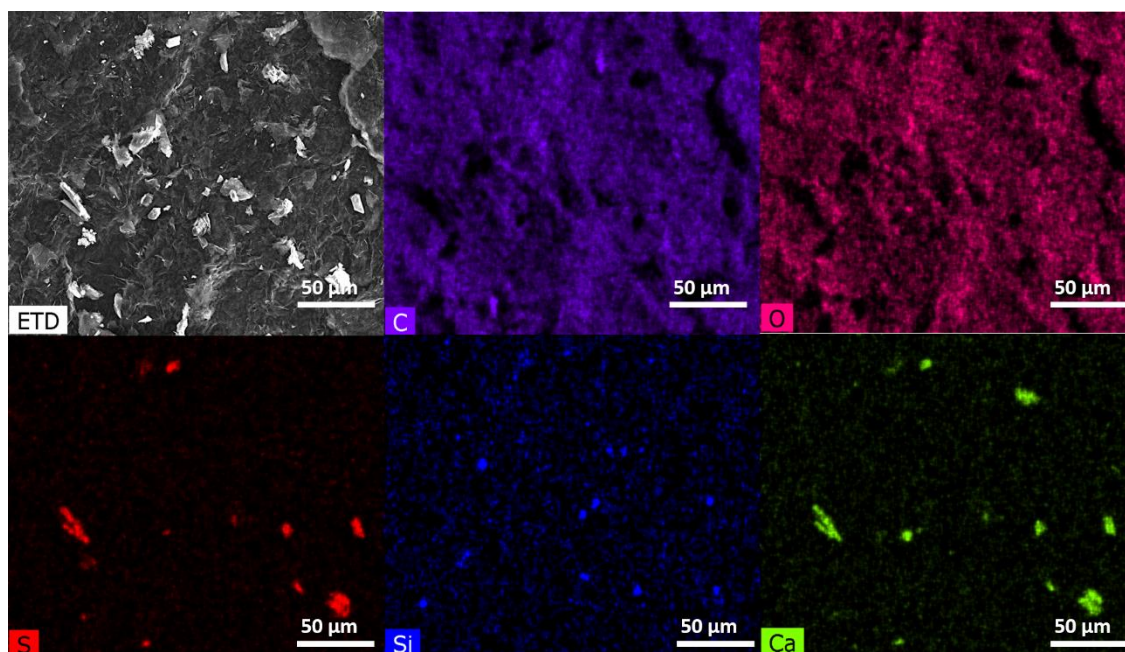


Figura 49: Espectro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) da matriz GO.

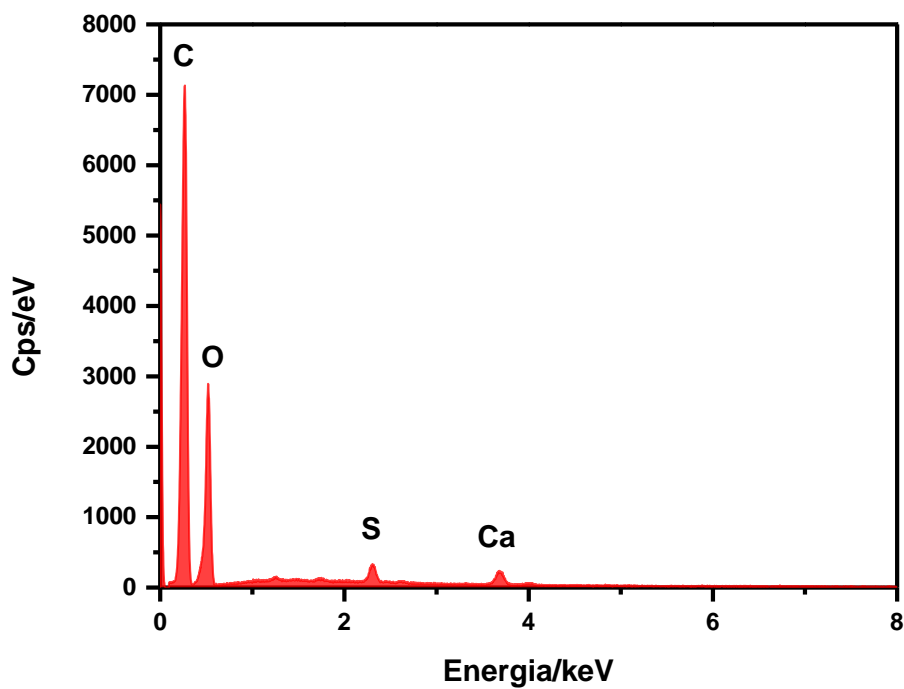
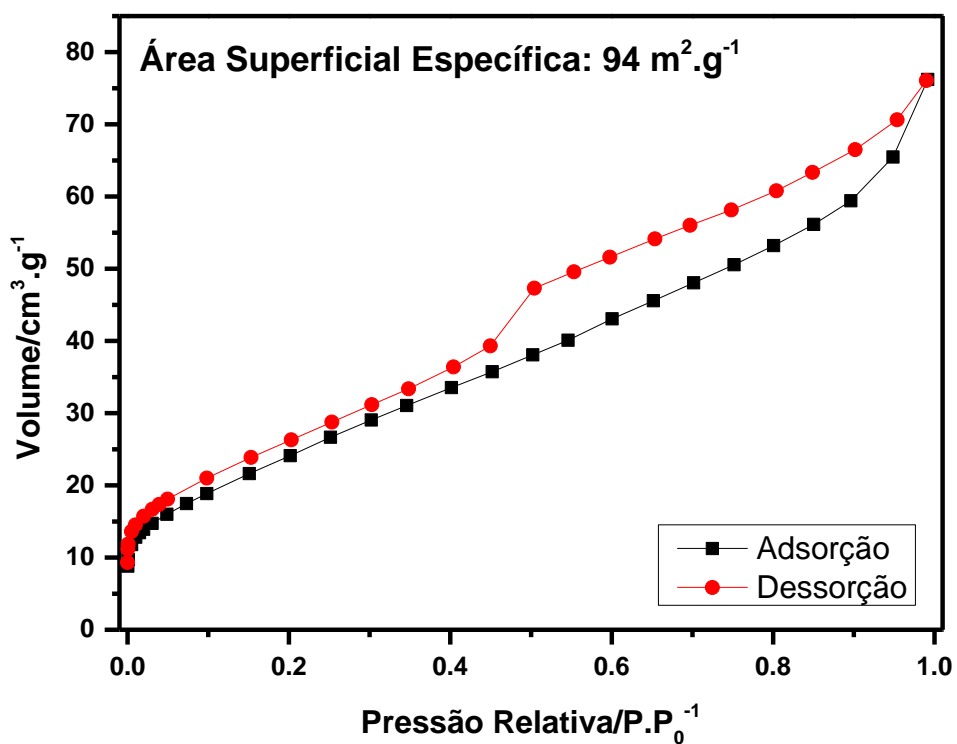


Figura 50: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio do GO.



Caracterização do nanotubo de carbono helicoidal (h-CNT).⁷¹

Figura 51: Difratoograma de Raios X do nanotubo de carbono helicoidal (h-CNT).

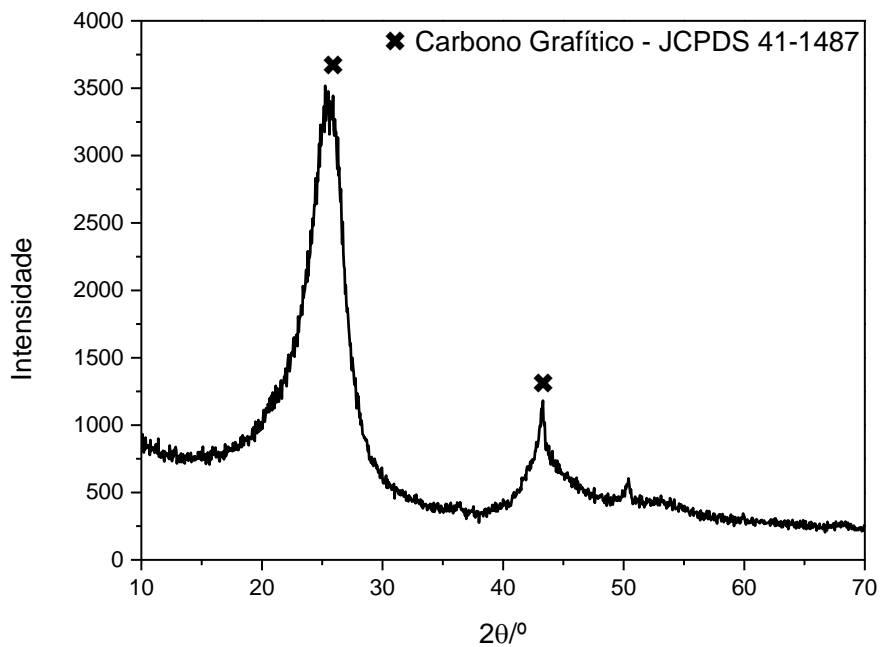


Figura 52: Curva TG/DTG do h-CNT. Atmosfera de ar comprimido 50 mL.min⁻¹.

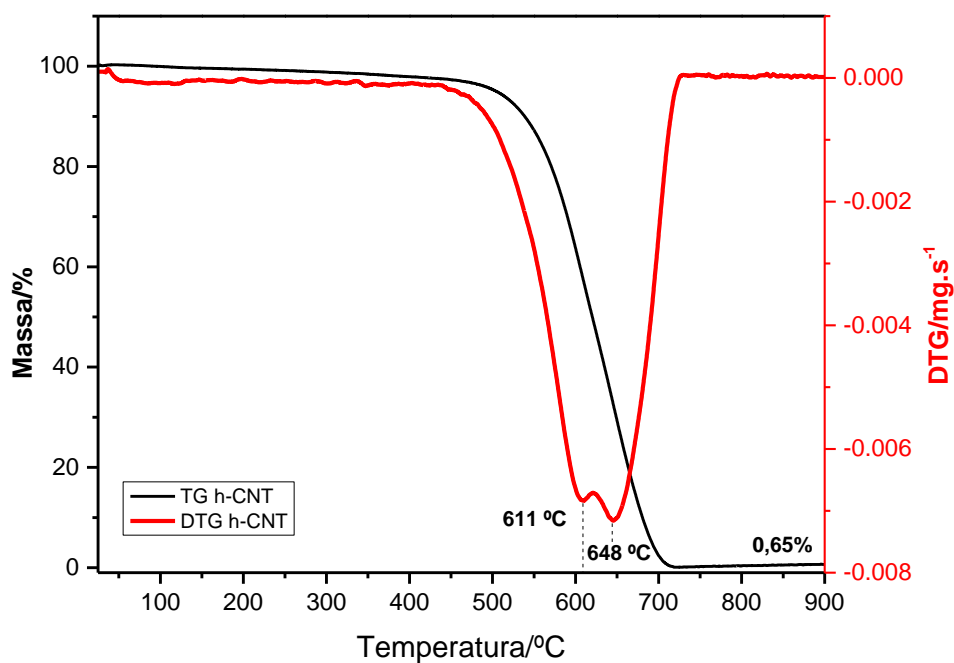


Figura 53: Espectro Raman do h-CNT (a). Deconvolução de bandas por ajuste de função Lorentziana (b).

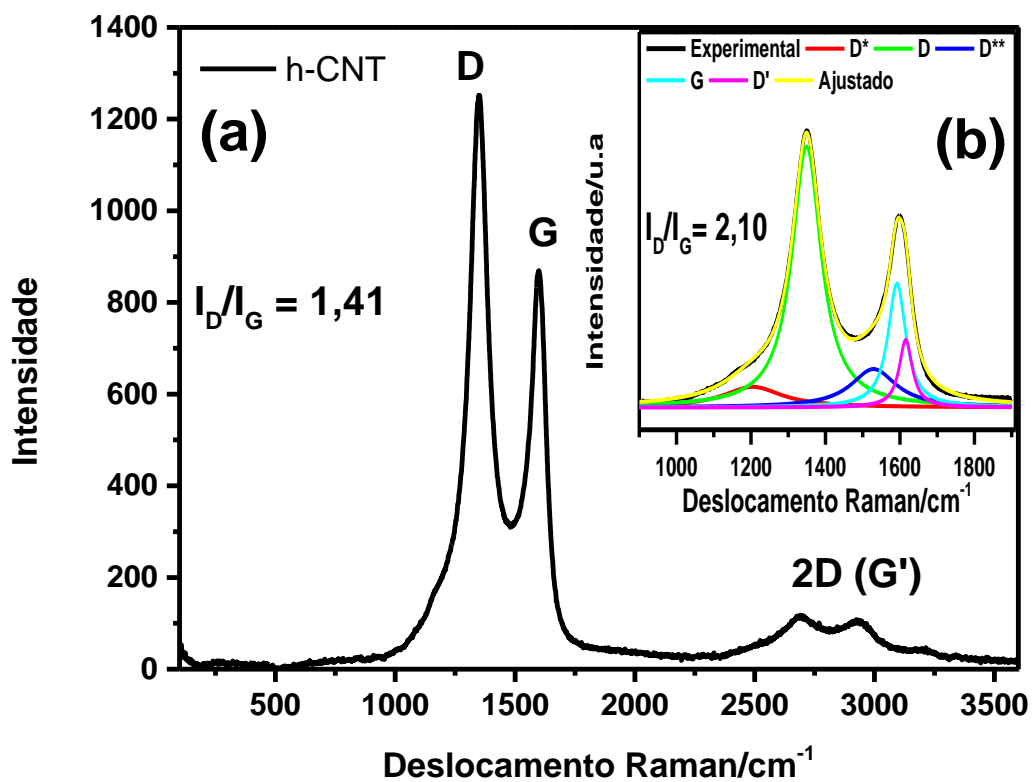


Figura 54: Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do h-CNT.

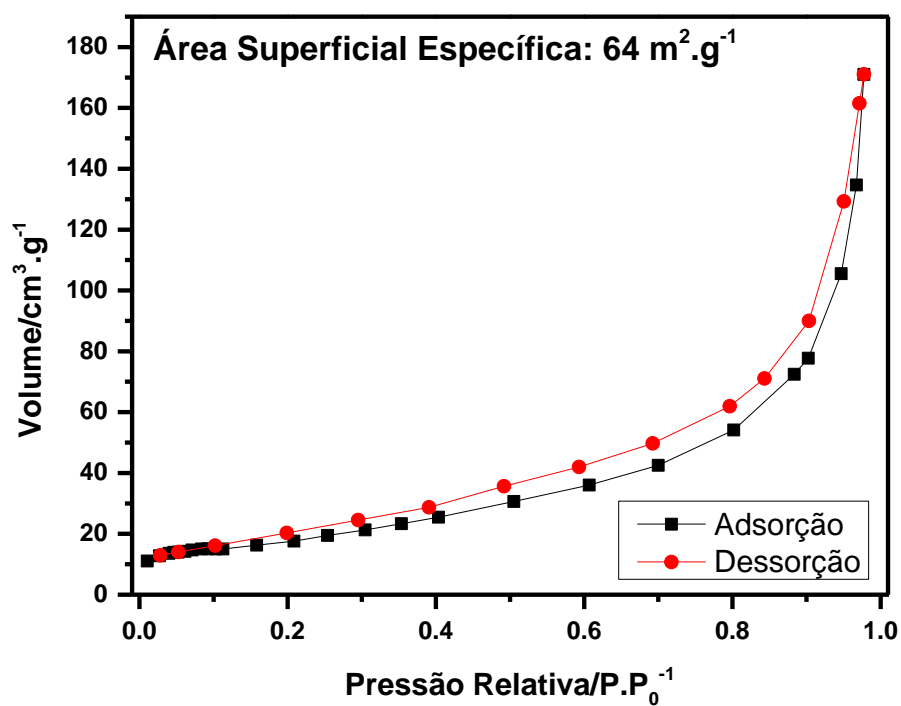


Figura 55: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do h-CNT.

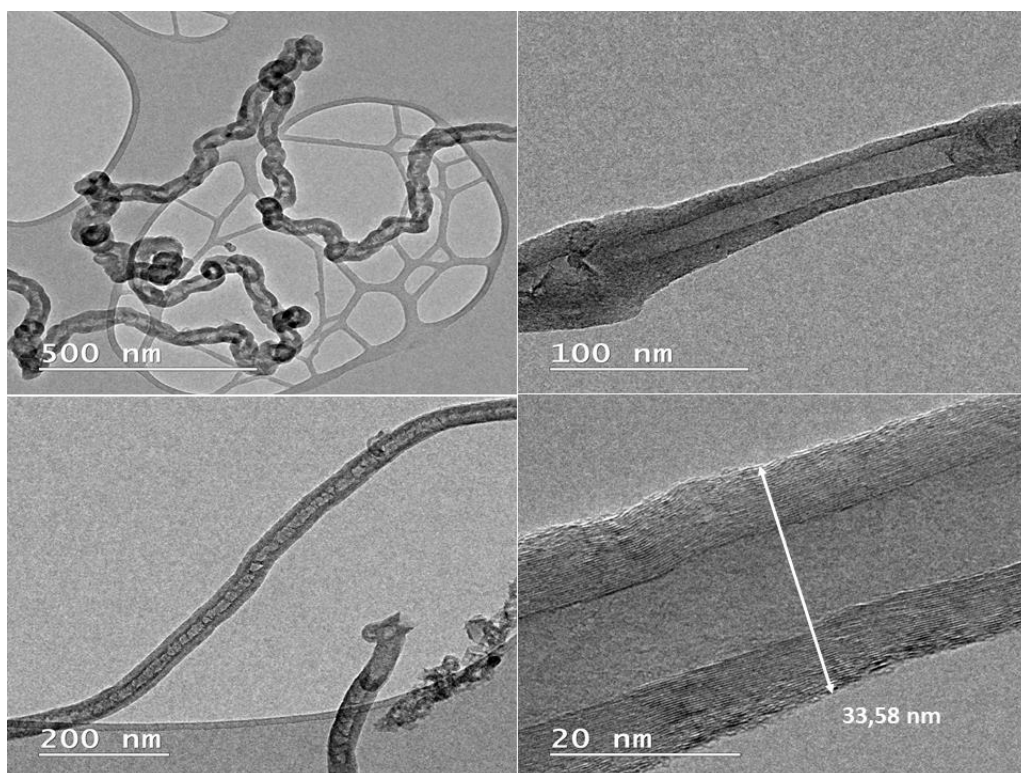
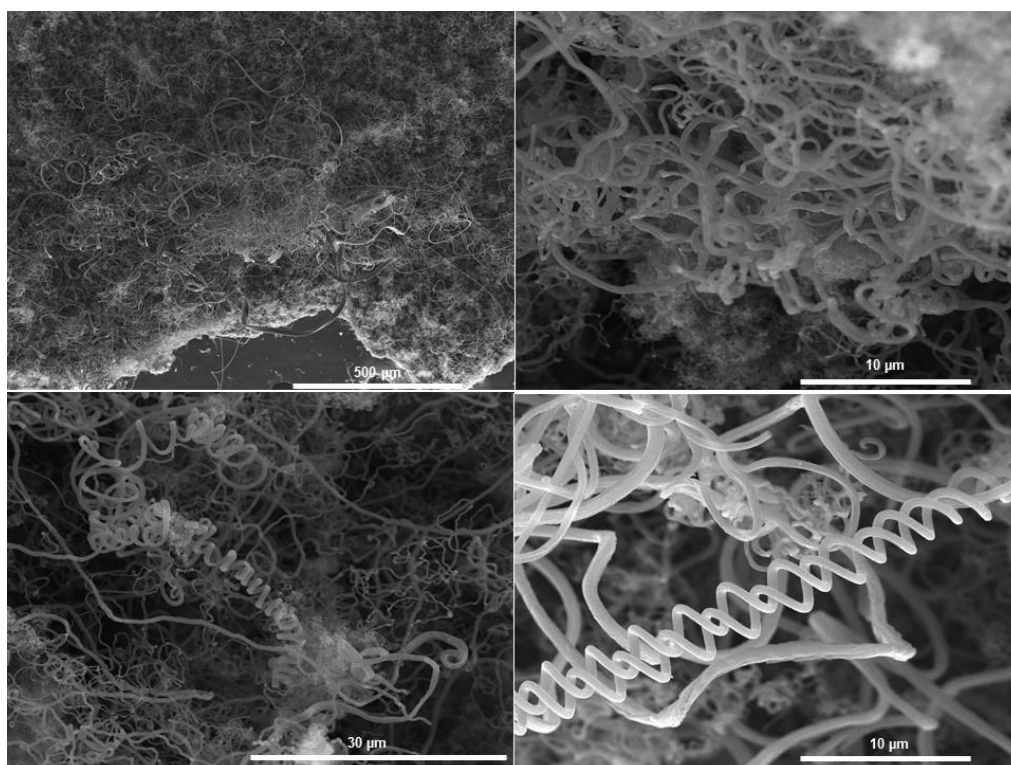


Figura 56: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do h-CNT.



Caracterização dos sulfetos metálicos.

Figura 57: Difratoograma de Raios X do sulfeto de cobalto.

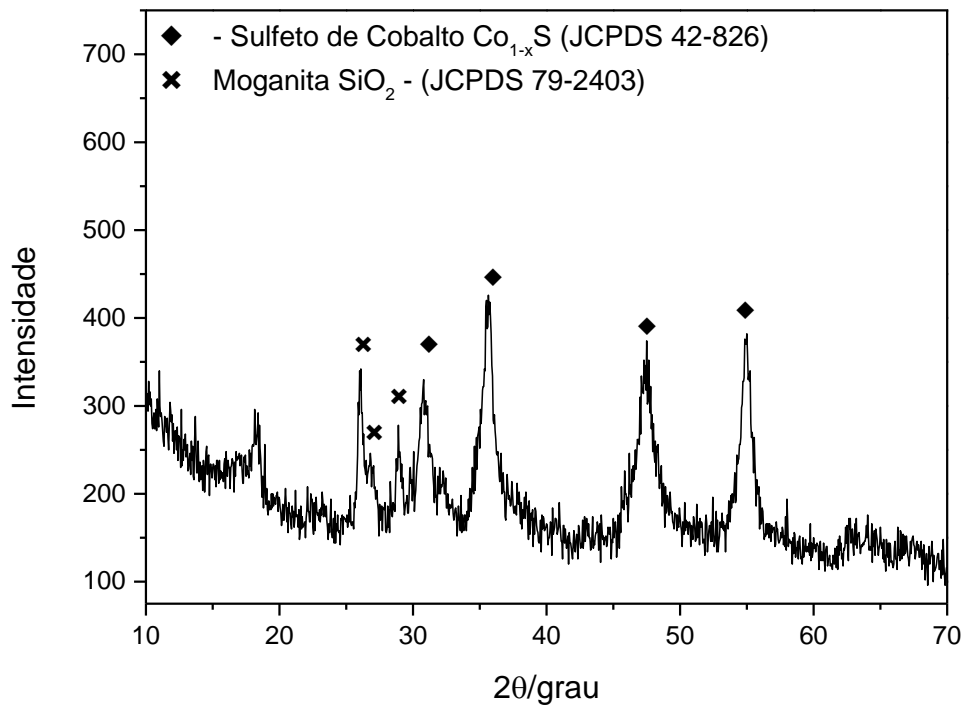


Figura 58: Curva TG/DTG do Sulfeto de Cobalto (Co_{1-x}S). Atmosfera de ar comprimido, 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

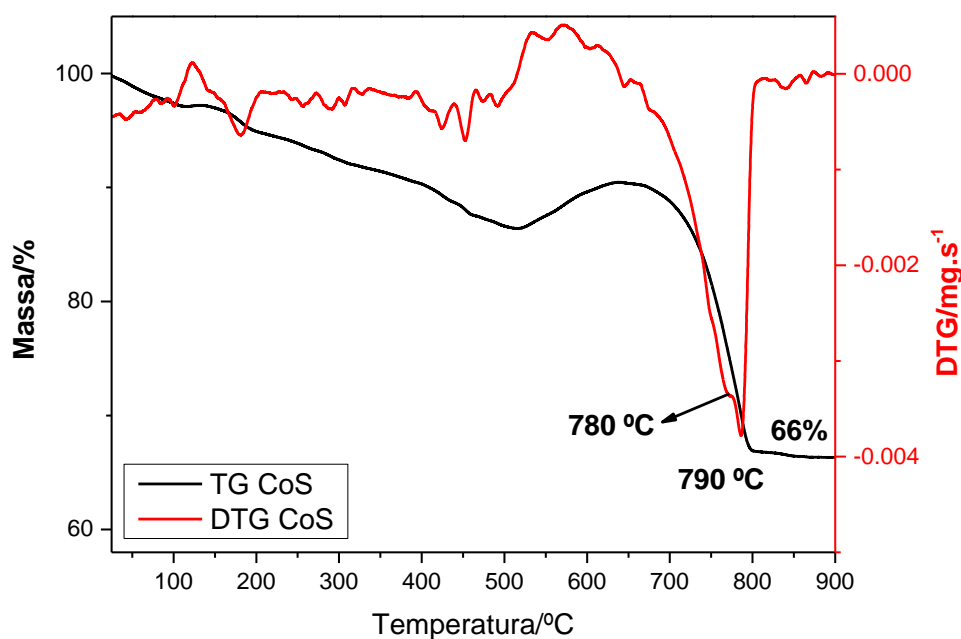
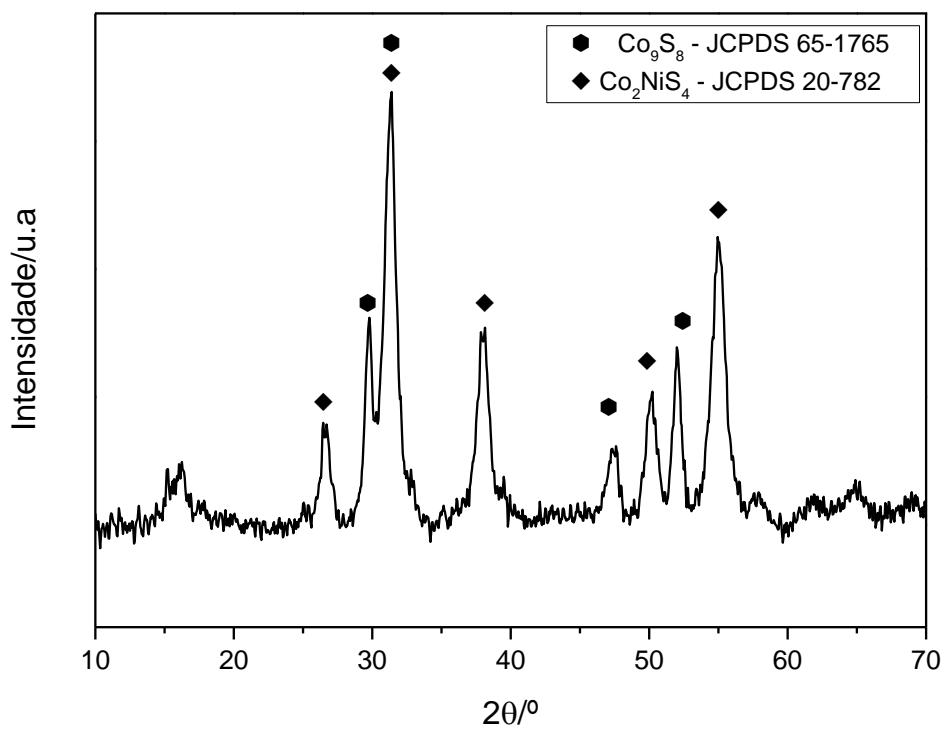
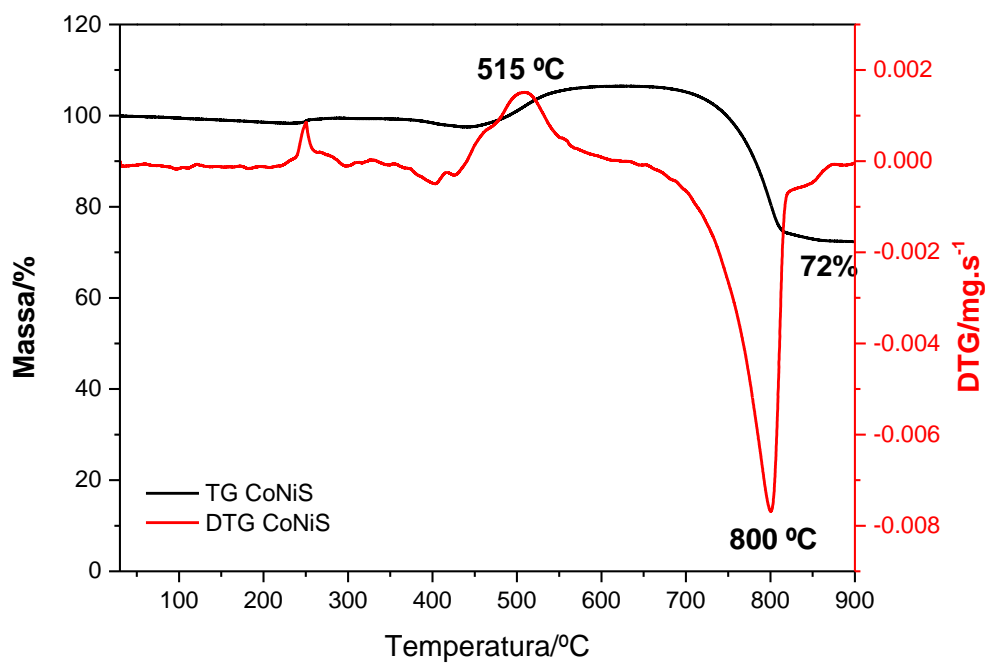


Figura 59: Difratoograma de raios X do precursor CoNiS.

Figura 60: Curva TG/DTG do sulfeto misto CoNiS. Atmosfera de ar comprimido, 50 mL.min⁻¹.

ANEXO B – APÊNDICE

Tabela 7: Parâmetros estatísticos obtidos através da deconvolução de bandas pelo modelo de Lorentz.

| Materiais | R² | χ² |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| GO | 0,999 | 954 |
| h-CNT | 0,999 | 63 |
| rGO/CoS | 0,998 | 168 |
| rGO/CoNiS | 0,998 | 57 |
| rGO/h-CNT | 0,998 | 512 |
| rGO/h-CNT/CoS | 0,999 | 138 |