

## **Síntese de nanoestruturas de grafeno por esfoliação química de grafite para aplicação em eletrodos de supercapacitores**

**(Synthesis of graphene nanostructures by chemical exfoliation of graphite for application in supercapacitor electrodes)**

D.V. Silva; V. Ussui (in memorian); R.F.B. de Souza; A.Oliveira Neto; L. Otubo;  
R.N. Faria Júnior; D.R.R. Lazar  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Butantã, São Paulo – SP, 05508-000  
daniel.vsilva96@gmail.com

### **Resumo**

*O presente trabalho tem como objetivo o estudo de um processo de síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em supercapacitores. Os materiais foram sintetizados a partir do método de esfoliação química (método de Hummers aprimorado por Marcano), seguido de redução química e térmica do óxido de grafeno gerado com ácido ascórbico, forno à vácuo e micro-ondas, respectivamente. Avaliou-se também o efeito da presença de ureia como agente dopante de nitrogênio. Estes materiais foram caracterizados por: análise termogravimétrica, fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os materiais sintetizados foram utilizados como material ativo para eletrodos de supercapacitores que foram caracterizados eletricamente por voltametria cíclica. Os resultados obtidos indicaram que a metodologia de síntese adotada foi efetiva para obtenção do material desejado, propiciando estabilidade dos supercapacitores. A dopagem de nitrogênio com ureia se mostrou eficiente para aumentar a capacitância desses dispositivos.*

*Palavras chave: óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, esfoliação química, redução térmica, supercapacitores*

### **Abstract**

*This work aims the study of graphene-based nanostructures for supercapacitor application. The materials were synthesized using chemical exfoliation method (Hummers method improved by Marcano), followed by chemical and thermal reduction of the produced graphene oxide with ascorbic acid, vacuum oven and microwave, respectively. The effect of urea as a nitrogen dopant agent was also evaluated. These materials were characterized by: thermogravimetric analysis, X-ray fluorescence, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The synthesized materials were used as active material for supercapacitor electrodes that were electrically characterized by cyclic voltammetry. The results obtained indicated that the adopted synthesis methodology was effective to obtain the desired material, allowing supercapacitor stability. Nitrogen doping with urea was effective to increase the device capacitance.*

*Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, Chemical exfoliation, thermal exfoliation, supercapacitors.*

## INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por energia, a emissão de gases do efeito estufa aumentou substancialmente nos últimos anos. Neste contexto, um aspecto importante é o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia elétrica que sejam cada vez mais eficientes. Os supercapacitores têm tido muita atenção nas últimas décadas como dispositivos promissores para trabalhar em conjunto ou até substituindo as baterias, com as vantagens de apresentar taxas de carga e descarga rápidas, vida útil na ordem de 100.000 ciclos e densidade de potência de até 10 kW.kg<sup>-1</sup> [1]. Com a utilização de nanomateriais para a fabricação dos eletrodos, como os à base de grafeno, os supercapacitores tiveram um crescimento exponencial de desempenho o que trouxe muita expectativa para esses dispositivos [2]

Com a publicação do artigo dos pesquisadores NOVOSELOV et al. [3] o interesse pelo estudo da síntese do grafeno, de suas propriedades e aplicações foi alavancado [4]. As sínteses de grafeno podem ser divididas em dois tipos de estratégias possíveis: *Top-down* (de cima para baixo) e *Bottom-up* (de baixo para cima). Cada método de síntese deve ser definido de acordo com as propriedades e aplicações esperadas para o material, uma vez essas características variam com as condições de síntese [5]. Técnicas *Top-down* (de cima para baixo) consistem em obter o grafeno a partir de um material grafitico utilizando meios mecânicos, químicos, térmicos ou eletroquímicos. Técnicas *Bottom-up* (de baixo para cima) consistem em obter o grafeno montando-o a partir de moléculas de carbono menores, algumas técnicas possíveis incluem a deposição de vapor químico (*CVD- Chemical vapor deposition*) e crescimento epitaxial e pirólise [4,6].

O método de esfoliação química do grafite tem sido amplamente adotado para síntese de óxido de grafeno (GO). Em 2010, os pesquisadores MARCANO et al. [7] aprimoraram o método de HUMMERS e OFFEMAN [8], adicionando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na solução de NaNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizada na reação de oxidação do grafite e tornando-o livre de emissão de gases tóxicos e aumentando substancialmente o rendimento [7]. No entanto, o material produzido (GO) é isolante, o que o torna inadequado para algumas aplicações, fazendo-se necessária sua redução para rGO (*Reduced graphene oxide* – Óxido de grafeno reduzido). Muitas formas de redução foram relatadas na literatura ao longo dos anos, algumas delas são: (a) redução química com agentes redutores (hidrazina, ácido ascórbico, ácido clorídrico, entre outros) para retirar os grupos funcionais presentes entre as folhas do GO [9]; (b) redução térmica a vácuo – com o aumento da temperatura, os grupos funcionais se degradam em gases, a pressão destes vencem as forças de Van der Waals e esfoliam o GO [10]; (c) redução térmica por micro-ondas – a transferência de energia direta para os reagentes fornece um aumento súbito de temperatura e atinge temperaturas extremamente altas o que reduz o GO.

Tendo em vista as recentes informações relatadas na literatura, pode-se afirmar que é consenso na comunidade científica a necessidade de adequação dos processos de obtenção de compostos à base de grafeno para melhora das propriedades eletrônicas desses materiais, especialmente no caso da aplicação como eletrodos de supercapacitores.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de um processo de síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação como eletrodos de supercapacitores. O método de Hummers aprimorado por Marcano [7] seguido de redução química/térmica foi avaliado. A avaliação do processo foi realizada com base nos resultados de caracterização estrutural das nanoestruturas de grafeno obtidas e medidas de capacitância dos eletrodos preparados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Na

Figura 1 é apresentado um fluxograma esquemático da metodologia empregada para a síntese de nanoestruturas de grafeno adotadas neste estudo, incluindo as etapas de redução do óxido de grafeno (GO) que complementam o método de Hummers bem como as caracterizações realizadas. Todas as amostras analisadas foram codificadas para o melhor entendimento ao longo do texto conforme demonstrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Tabela I.

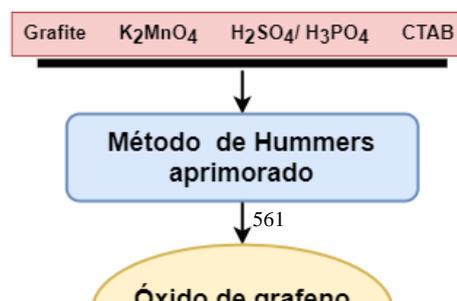


Figura 1 – Fluxograma esquemático da metodologia empregada para a síntese de nanoestruturas à base de grafeno

Tabela I – Codificação dos materiais sintetizados neste estudo e de origem comercial

<b>Código da amostra</b>	<b>Descrição</b>
RGO-AA	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico
RGO - M	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico e tratamento em micro-ondas
RGO-MU	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico e tratamento em micro-ondas na presença de ureia

RGO-UP	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta
RGO-UP-M	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento em micro-ondas
RGO-UP-MU	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento em micro-ondas na presença de ureia
RGO-UP-RT	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento térmico em forno a vácuo (300°C/30 min)
RGO comercial	Óxido de grafeno reduzido produzido pela Sigma-Aldrich Corporation Lot#MKCG392 código 777684-250mg
Supercapacitor comercial	Supercapacitor à base de carvão ativado produzido pela empresa Kamcap de 1.0F e 5,5v

O óxido de grafeno foi preparado a partir do método de Hummers aprimorado por Marcano et al. [7,11,12], incluindo também a adição de surfactante CTAB (brometo de cetil trimetil amônio)[10]. Os reagentes utilizados para os experimentos foram: grafite natural em flocos (99,99%, Aldrich); ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95-98%, Synth); ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%, Synth); permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>, 99%, Aldrich); solução aquosa à 30% v/v de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 29-32%, Synth); solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (HCl, 37%, Synth); ácido ascórbico (99,7%, Merk) e hidróxido de sódio (NaOH).

A metodologia consistiu na adição de 360 mL de ácido sulfúrico, 40mL de ácido fosfórico, 3g de grafite e 18g de permanganato de potássio em um balão de 3 bocas, sob agitação mecânica. O permanganato de potássio foi adicionado lentamente para evitar o superaquecimento da solução. O sistema foi aquecido a 40°C em banho-maria por 10 horas com pausas a cada duas horas para sonicação em ultrassom de banho por 5 minutos. Foi adicionado também 3g de surfactante CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) dissolvidos em 150 mL de água destilada. Após a etapa de esfoliação/oxidação foi realizado o ajuste do pH do sobrenadante em 6 com solução de NaOH. Em seguida realizou-se a redução com ácido ascórbico (30g de ácido dissolvidos em 300 mL de água destilada). Esta reação foi conduzida a 95°C por uma hora. O material obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água, HCl 1 mol. L<sup>-1</sup> e etanol e foi realizada a secagem em estufa. Com a finalidade de remoção de grupos funcionais presentes nas nanoestruturas de grafeno foram realizados procedimentos adicionais de redução térmica na amostra reduzida com ácido ascórbico a qual também foi submetida à sonicação em ultrassom de ponta (Ultronique, modelo QR550W). Duas metodologias foram adotadas: (a) Tratamento térmico a vácuo a 300 °C por 30 minutos [10] e (b) Tratamento térmico em forno de micro-ondas doméstico de 800 W (Panasonic) até ignição da amostra, mantida por cerca de 10 segundos. Nesta etapa de processo também se adicionou ureia à amostra inicial na proporção 2:1 (em massa) visando a dopagem da nanoestrutura de grafeno com nitrogênio de acordo com procedimento de [12].

A análise termogravimétrica foi empregada para avaliação da decomposição das estruturas à base de grafeno em função da temperatura. As análises foram realizadas em termobalança (Shimadzu, TGA 51H/TA-60WS) sendo que os parâmetros utilizados para essa análise foram: Nitrogênio comercial ou argônio com vazão de 50mL/min como gás de trabalho; A faixa de trabalho foi de temperatura ambiente a 900° C e a taxa de aquecimento foi de 5°C/min A técnica de fluorescência de raios X foi empregada para determinação de impurezas presentes na amostra de óxido de grafeno reduzido (RGO) preparada após redução com ácido ascórbico. A análise foi realizada utilizando-se o equipamento ShimadzuEDX-720. A técnica de difração de raios X foi utilizada para a identificação do composto de carbono formado após a síntese (GO/RGO), bem como para calcular o espaçamento entre as camadas, o tamanho de cristalito e o número de camadas. As análises foram realizadas com o auxílio de

dois equipamentos: Bruker D8 ADVANCE e Rigaku Miniflex II, ambos utilizando um tubo de cobre, fixando a faixa de dois theta de 5 a 90°. O número médio de camadas de grafeno por domínio foi calculado a partir do alargamento de pico de DRX usando a combinação das equações de Scherrer e Bragg [13]. Para calcular a distância interplanar e tamanho do cristalito foi utilizada a lei de Bragg [14] e a equação de Scherrer [13], respectivamente. A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para avaliação da forma e dimensão das folhas das estruturas à base de grafeno, utilizando o equipamento JEM-2100, Jeol.

Para a caracterização dos supercapacitores à base de grafeno foi utilizado o equipamento Arbin BT-4 sendo operado pelo software de aquisição de dados MITS PRO 4.0. Foram feitos 5 ensaios de voltametria cíclica para cada velocidade de varredura, calculou-se a média dos valores obtidos a fim de obter um valor mais confiável. As velocidades de varredura definidas para este estudo foram: 1mV.s<sup>-1</sup>, 3mV.s<sup>-1</sup>, 5mV.s<sup>-1</sup>, 8mV.s<sup>-1</sup>, 10mV.s<sup>-1</sup>, 13mV.s<sup>-1</sup>, 15V.s<sup>-1</sup>, 18mV.s<sup>-1</sup>.

Para calcular a capacitância foi utilizada a Equação (A) [15].

$$C_{(VC)} = \frac{\int_{U(t_i)}^{U(t_f)} i[U(t)] dU(t)}{2v[U(t_f) - U(t_i)]} \quad (A)$$

Para obter os valores de capacitância específica utilizou-se a equação (B) [15].

$$C_s = 4 \frac{C}{m} \quad (B)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na

Figura 2 é apresentada a curva obtida pela análise termogravimétrica realizada na amostra RGO-AA e sua respectiva derivada (DTG). É possível observar 3 regiões com características de perda de massa: a região de 0 a 100°C é comumente associada a evaporação de água, de 100 a 360°C é associada a decomposição de grupos funcionais contendo oxigênio e de 360 a 1000°C a combustão do carbono. FARIVAR et al., (2021), demonstram em seu estudo que é possível aplicar esta técnica para o controle de qualidade de nanoestruturas à base de grafeno. O pico de temperatura máxima atingida na curva DTG na região de decomposição do carbono varia consideravelmente de acordo com o tipo de material (grafite, GO, RGO), sendo que a decomposição do RGO e grafite ocorre próximo a 536,5 °C e 871 °C, respectivamente. Com base nessas informações, os picos DTG da

Figura 2 indicam que a amostra RGO-AA é constituída por uma mistura de GO e RGO [16].

A concentração de resíduo após o término da análise termogravimétrica é de aproximadamente 6,9% em massa. De acordo com os resultados de análise de fluorescência de raios X da amostra RGO-AA, apresentados na

, esse resíduo, em grande parte, é constituído por óxidos formados em decorrência dos reagentes químicos empregados no processo de esfoliação química de Hummers como, por exemplo, o permanganato de potássio e brometo de cetiltrimetilamônio. O enxofre também foi detectado na amostra RGO-AA, mas não permanece no resíduo sólido pois é eliminado na forma de SO<sub>2</sub> durante a análise termogravimétrica. A eliminação dessas impurezas torna-se difícil por lavagem devido ao caráter hidrofílico do óxido de grafeno.

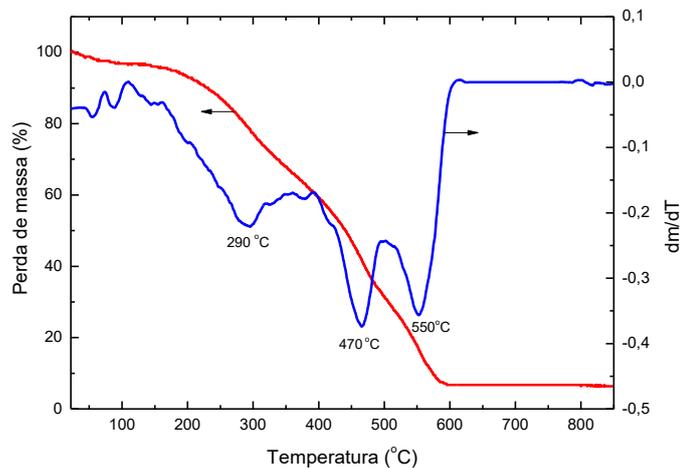


Figura 2 – Curvas de TGA e DTG obtidas da amostra RGO-RD

Tabela II – Concentração de impurezas (%massa) na amostra RGO-AA determinada por fluorescência de raios X

impureza	S	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
(% em massa)	6,86	1,83	1,74	1,5	0,51	0,5	0,3	0,29	0,17	0,04

Os padrões de difração de raios X das amostras são apresentados na Figura 3.

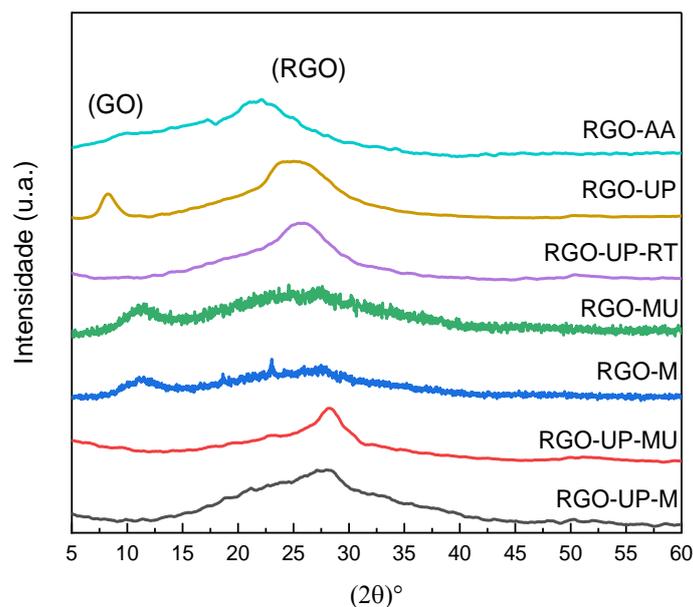


Figura 3 – Padrões de difração de raios X das amostras sintetizadas

Verifica-se que a amostra RGO-AA é constituída por mistura das fases GO ( $2\theta \cong 10^\circ$ ) e RGO ( $2\theta \cong 23^\circ$ ) [17, 18]. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são apresentados os valores de espaçamento entre as camadas, tamanho de cristalito e número de camadas da amostra RGO-AA, os quais indicam que a fração constituída por GO apresenta maiores valores de tamanho de cristalito, espaçamento e número de camadas, comparativamente à fração de RGO. Com o procedimento adotado foi possível obter GO e RGO com 12 e 7 camadas, indicando que a esfoliação do grafite foi efetiva. Visando aumentar a eficiência do processo de redução e eliminação dos grupos funcionais optou-se pela adoção de procedimentos adicionais de redução, tais como o aquecimento por micro-ondas e a vácuo. As amostras (RGO-UP), (RGO-MU) e (RGO-M) também apresentaram um pico  $2\theta \cong 10^\circ$  relativo à presença de GO. Os difratogramas das amostras (RGO-UP-M) e (RGO-UP-MU), se comparados com os das amostras (RGO-M) e (RGO-MU), indicam que se obteve sucesso na etapa de redução do GO por micro-ondas quando este é previamente submetido à sonicação. Este resultado é evidenciado pela ausência do pico  $2\theta \cong 10^\circ$  e a presença dos picos  $2\theta \cong 23^\circ$  que caracterizam o RGO [17, 18]. A redução térmica também se mostrou eficaz para redução do GO, como nota-se no padrão de difração da amostra (RGO-UP-RT).

Resultados de análise térmica das amostras RGO-M e RGO-RT também indicaram que foi possível eliminação dos grupos funcionais com o tratamento térmico, como ilustrado na Figura 3, em que a concentração de resíduo após a análise é de cerca de 2,25 em massa%.

Tabela III – Resultados obtidos por difração de raios X de espaçamento entre as camadas da amostra RGO-AA

Código da amostra	Espaçamento entre as camadas (Å)		Tamanho de cristalito (Å)		Número de camadas	
	GO	RGO	GO	RGO	GO	RGO
RGO-AA	7,74	3,82	94,8	28,15	12	7

*As micrografias das amostras RGO-AA e RGO-M, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, são apresentadas na*

Figura 4.

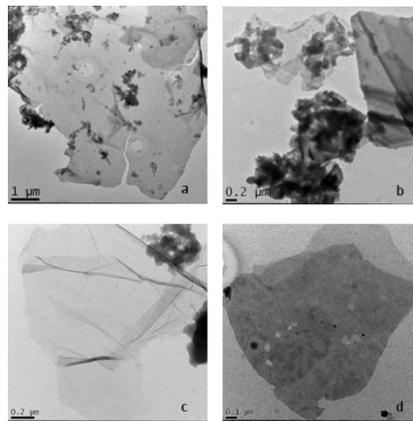


Figura 4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras RGO-AA (a e b) e RGO-M (c e d)

*Observa-se, pela transparência da folha (*

Figura 4 a), que o processo químico adotado foi efetivo para esfoliação do grafite. As partículas que permaneceram sobre as folhas (b) provavelmente são decorrentes dos subprodutos da reação não eliminados nos processos de lavagem, conforme já mencionado no resultado de análise química desta amostra (

*). As partículas de impurezas também estão presentes na amostra RGO-M submetida ao aquecimento por micro-ondas*

Figura 4 c), verificou-se também que foram gerados defeitos (buracos) nesta amostra decorrente do processo de ignição (

Figura 4 d). Pode-se ressaltar também que, devido à pequena espessura, as folhas apresentam tendência ao enrugamento e dobradura.

Na Figura 5 apresenta-se a capacitância específica das amostras preparadas neste estudo e de um supercapacitor comercial em função da velocidade de varredura empregada na voltametria cíclica. Cabe ressaltar que a amostra RGO-AA não pode ser caracterizada devido à desintegração do eletrodo em meio de KOH

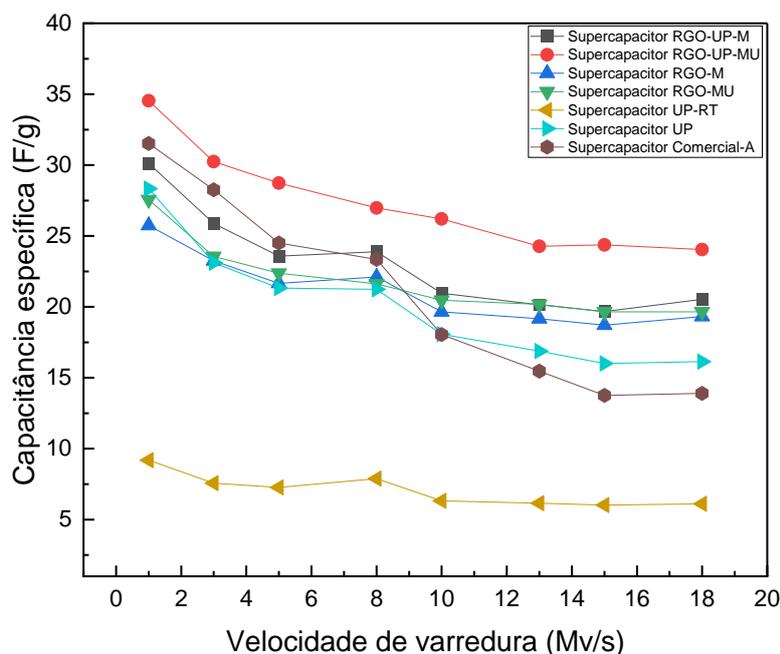


Figura 5 – Capacitância específica em função da velocidade de varredura dos supercapacitores, cujos eletrodos foram preparados com as amostras sintetizadas de nanoestruturas de grafeno, e de uma célula do supercapacitor comercial à base de carvão ativado

É possível observar que os supercapacitores preparados com as nanoestruturas de grafeno tiveram mais estabilidade de capacitância em relação à velocidade de varredura, no entanto obteve-se resultados muito abaixo do esperado se comparados com os resultados de capacitância de  $112,50 \text{ F.g}^{-1}$  do material de referência (RGO comercial). A literatura indica que valores superiores a  $100 \text{ F.g}^{-1}$  podem ser obtidos a partir de materiais à base de nanoestruturas de grafeno [1]. As duas hipóteses que podem ser consideradas para explicar os baixos valores de capacitância atingidos são: (a) que as nanoestruturas sintetizadas não apresentam valores elevados de área superficial como esperado (segundo Farneze [18] as nanoestruturas de grafeno, sintetizadas pelo método de Hummers modificado podem se aglomerar acarretando a redução da área superficial; atingindo valores de  $68 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e o valor de área superficial específica do RGO comercial obtido por essa análise é de  $450 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e (b) a metodologia de medida de capacitância de eletrodos paralelos leva em consideração as

propriedades do dispositivo como um todo, não individualizando a influência do material do eletrodo.

Para efeito de comparação, os valores de capacitância específica em função da velocidade de varredura para o supercapacitor à base de RGO comercial com elevado valor de área de superfície específica ( $450 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , também foram medidos, apresentando capacitância entre 112,5 a 87,7 na faixa de varredura de 1 a 8 Mv.  $\text{s}^{-1}$ ).

## CONCLUSÕES

A síntese de nanoestruturas à base de grafeno por esfoliação química do grafite e posterior etapa de redução com ácido ascórbico é adequada para obtenção de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com 12 e 7 camadas, respectivamente. No entanto, os subprodutos são difíceis de serem removidos por lavagem, conduzindo à presença de impurezas nas nanoestruturas, tais como enxofre e óxidos de manganês decorrentes da utilização de reagentes químicos, como ácido sulfúrico e permanganato de potássio. As etapas de redução térmica via microondas e forno a vácuo se mostraram eficientes para a remoção dos grupos funcionais ainda contidos no material após a redução química, especialmente quando as nanoestruturas são submetidas previamente à sonicação. Os supercapacitores à base dos nanomateriais de grafeno demonstraram grande estabilidade quando comparados com supercapacitores de carbono ativado. A dopagem com ureia se mostrou eficiente para aumentar a capacitância desses dispositivos. Os resultados de capacitância dos supercapacitores à base de nanoestruturas de grafeno se mostraram baixos em relação ao RGO comercial, isto pode estar associado a possibilidade do aglomeramento das nanoestruturas de grafeno diminuindo a sua área superficial específica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado do aluno Daniel Vieira da Silva e aos colegas Marina F. Pillis, Olandir V. Correa, Rodrigo T. Bento pelas análises de caracterização termogravimétrica Marilene Serna e Eguiberto Galego pelas análises de fluorescência de raios X.

## REFERÊNCIAS

- [1]. R. Lakra, R. Kumar, P.K. Sahoo, D. Thatoi, A. Soam. *Inorg. Chem. Commun.* 133. (2021) 108929
- [2]. S.W. Bokhari, A.H. Siddique, P.C. Sherrell, X. Yue, K.M. Karumbaiah, S. Wei, et al. *Energy Rep.* 6 (2020) 2768.
- [3]. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos., et al. *Science* 306 (2004) 666.
- [4]. Y. Yan, F.Z. Nashath, S. Chen, S. Manickam, S.S. Lim, H. Zhao, et al.. *Nanotechnol Rev.* 9 (2020) 1284.
- [5]. Y. Zhu, B. Qu, D. V. Andreeva., C. Ye, K.S. Novoselov. *Mater Today Commun.* 47 (2021) 9.
- [6]. J.Y. Lim, N.M. Mubarak, E.C. Abdullah, S. Nizamuddin, M. Khalid, *J. Ind. Eng. Chem.* 66 (2018) 29.
- [7]. D.C. Marcano, D. V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, et al. *ACS Nano.* 4 (2010) 4806.
- [8]. W.S. Hummers, R.E. Offeman. *J Am Chem Soc.* (1958) 1339

- [9]. N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O. Joseph Botlhoko, K. Setshedi, M. Scriba, et al.. *Flat.Chem.* . 27 (2021) 100224.
- [10]. Q. Cardoso. Estudo do processo de redução térmica em vácuo do óxido de grafeno visando à obtenção de matéria-prima para supercapacitores. Tese (doutorado em Tecnologia Nuclear) -Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; 2017.
- [11]. K. Gopalakrishnan, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. *J. Mater. Chem A.* 1 (2013) 7563.
- [12]. R. Sharma, N. Chadha, P. Saini. *Indian J. Pure Appl. Phys.* 55 (2017) 625.
- [13]. W.D. Callister Jr, D.G. Rethwisch. *Materials science and engineering 10nd Edition*, John Wiley & Sons, New York (2018).
- [14]. R.N. Faria Junior, J.C.S. Casini, A.P.R. Fernandez. *Supercapacitor: conceitos básicos, materiais e métodos*, São Paulo (2021).
- [15]. F. Farivar, P.L. Yap, K. Hassan, T.T. Tung, D.N.H. Tran, Pollard AJ, et al. *Carbon.* 179 (2021) 505.
- [16]. M. Sharon, M. Sharon. *Graphene – An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*, John Wiley & Sons, Beverly (2015).
- [17]. T.F. Emiru, D.W. Ayele.. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* 4 (2017)74.
- [18]. E. C. Farneze. Síntese de suportes de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível poliméricas alimentadas por álcoois: óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Tese (doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; 2019.