

## OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO E ÓXIDOS METÁLICOS ATRAVÉS DE REAÇÕES COM DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO

Tayná Barreto Trevisan (IC) e Sergio Humberto Domingues (Orientador)

**Apoio:** PIBIC Santander

### RESUMO

Após a descoberta do grafeno em 2004, muitos cientistas ficaram cientes das excelentes propriedades deste material, então aumentou os investimentos nos estudos nessa área. Este nanomaterial passou a ser combinado com outros materiais já existentes ou então na produção de novos compósitos para que de alguma forma aumentasse a qualidade desses produtos visando uma nova aplicabilidade. A obtenção do grafeno pode ser feita por vias físicas ou químicas, sendo a última escolhida para este trabalho. Os métodos químicos de obtenção deste material possuem como vantagem a produção dele em larga escala em relação aos demais, porém vias químicas possuem desvantagens que remetem a questão ecológica, devido utilizarem reagentes de alta toxicidade atrelados ao grande número de defeitos na estrutura formada. Visando reduzir as desvantagens dos métodos químicos convencionais, este o projeto tem como intuito a criação de uma nova rota de redução utilizando formas de Hidrogênio como agente redutor, obtido pela reação entre o contato de um metal e uma solução ácida. A rota desenvolvida foi aplicada para obtenção de um nanocomposito baseado em grafeno e  $WO_3$ , visto que juntos esses materiais podem apresentar sinergia positiva especialmente para a criação de um dispositivo de armazenamento de energia. Averiguo-se a eficiência da rota uma vez que houve grande diminuição dos defeitos na estrutura do grafeno, quando comparado com métodos similares e foi possível obter o nanocomposito sendo este, preparado numa mesma síntese sendo esta mais rápida e barata, apesar do sucesso da rota os resultados obtidos para capacitores não foram positivos.

**Palavras-chave:** grafeno, óxido de tungstênio, nanocomposito.

### ABSTRACT

After a discovery of graphene in 2004, many scientists became aware of the excellent properties of this material, so increased investments in studies and area. This nanomaterial has been combined with other existing products or in the production of new composites for what is a way to improve products for a new application. The graphene can be obtained by physical or chemical pathways, the latter being chosen for this work. The chemical methods of obtaining this material have the advantage of producing it in large scale in relation to the others,

but chemical pathways have disadvantages that refer to the ecological issue, due to the use of high toxicity reagents, coupled with the large number of defects in the formed structure. In order to reduce the disadvantages of conventional chemical methods, this project aims at the creation of a new reduction route using Hydrogen forms as a reducing agent, obtained by the reaction between the contact of a metal and an acid solution. The developed route was applied to obtain a nanocomposite based on graphene and WO<sub>3</sub>, since together these materials can present positive synergy especially for the creation of an energy storage device. It was verified the efficiency of the route since there was a great reduction of the defects in the structure of the graphene, when compared with similar methods and it was possible to obtain the nanocomposito being prepared in the same synthesis being this faster and cheaper, despite the success of the route The results obtained for capacitors weren't positive.

**Keywords:** graphene, tungsten oxide, nanocomposite.

## 1. INTRODUÇÃO

A ciência vive uma busca incessante de respostas para as diversas situações do dia-a-dia. Queremos entender o meio que nos cerca e através disto trazer melhoria para toda sociedade. Uma das principais preocupações atualmente é o cuidado com o meio-ambiente, sendo este um caso incerto para o futuro de toda uma espécie, uma vez que faltam soluções para a manutenção desta preciosidade chamada natureza.

Materiais com propriedades ópticas, supercondutores mais resistentes e reativos parecem ser positivos quando se pensa em aplicações tecnológicas. Todas essas características estão presentes em materiais de escala nanométricas, conhecidos como nanomateriais, que possuem seus tamanhos variando de 1nm ate 100nm (1nm= 1 bilionésimo de metro). Os atributos que estes materiais apresentam não seriam possíveis se estes se apresentassem na escala macro (> 1µm).

O mercado nesta área está em alta expansão, com milhares de produtos como em pilhas, revestimentos, produtos de cosméticos, biossensores, entres outros. Mesmo possuindo todas estas aplicabilidades técnicas e comerciais, estes materiais podem apresentar riscos para o meio ambiente e desencadear preocupações de saúde e segurança para todos.

Incorporado nesta área, podemos certamente remeter a descoberta do grafeno, um material que promete uma terceira revolução tecnológica devido a apresentar maiores qualidade que o plástico e silício. O grafeno vem sendo estudado desde o século passado, mas foi a pouco tempo atrás que este ganhou grande reconhecimento pela comunidade científica quando em 2004 os cientistas, Novoselev e Geim da Universidade de Manchester, conseguiram pela primeira vez isolar folhas individuais de grafeno (NOVOSELOV&GEIM, 2004).

Devido as suas excelentes e únicas propriedades, este material vem sendo aplicado em dispositivos de armazenamento de energia, sensores, eletrodos condutores, alem de estarem sendo unidos com polímeros e metais de transição, como por exemplo, óxido de tungstênio a fim de causar uma boa sinergia para as aplicações desejadas.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os materiais presentes no nanocompósito possuem características distintas quando apresentados de forma isoladas. Para o entendimento da sinergia criada na junção desses materiais, deve-se conhecer bem as propriedades singulares de cada um deles.

## I- Grafeno

Antes de aprofundarmos nos conhecimentos técnicos do grafeno é de suma importância entender como um mesmo elemento químico pode apresentar compostos com propriedades tão diferentes e peculiares entre si. Estamos nos referindo ao Carbono.

Sabe-se, a centenas de anos, que o Carbono compõe tanto o grafite utilizado nas lapiseiras como também o diamante usado muitas vezes como adorno pessoal. Esse fato levou os pesquisadores a constantes pesquisas envolvendo esse elemento trazendo importantes descobertas para o mundo científico apresentando novos materiais com propriedades extremamente diferentes e novas formas de estruturação. Sendo alótropos diferentes de carbono, podemos citar fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno.

Descobertos em 1985 (ZARBIN, 2013), os fulerenos possuem seus carbonos com hibridização  $sp^2$  sendo apresentados como moléculas nanométricas esferoidais. A representação mais famosa dos fulerenos é o C60 por ser o primeiro descoberto representado pela figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática do fulereno.

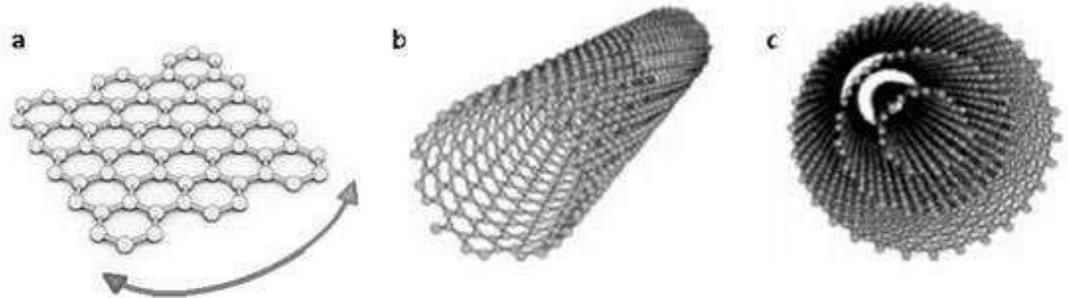


Os nanotubos de carbono podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada, formando um material de configuração cilíndrica. Considera-se a primeira descrição deste material sendo em 1991 (ZARBIN, 2013) resultando uma enorme riqueza de conhecimento descritivo e estrutural sobre o material em questão.

Podemos dizer que os nanotubos de carbono estão separados de duas formas: os nanotubos de carbono de parede simples apresentando uma monocamada, devido ao enrolamento de apenas uma folha de grafeno e os nanotubos de carbono de múltiplas camadas envolvendo diversas folhas de grafeno enroladas. Um esquema de formação destes dois tipos de nanotubos de carbono está descrito na figura 2. Somadas características desse material, uma infinidade de aplicações (YARAGALLA, 2016) se torna possível, seja em

dispositivos, produtos e sistemas como, por exemplo: células solares, circuitos eletrônicos, polímeros, etc.

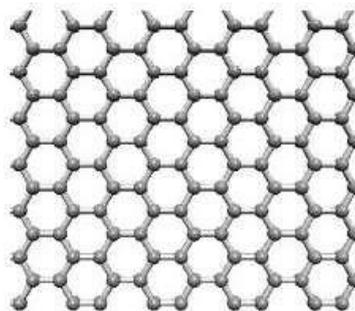
Figura 2 - Representação do enrolamento da folha de grafeno (a), nanotubo de carbono de parede simples (b) e nanotubo de carbono de múltiplas camadas (c).



Finalmente o grafeno, alótropo de carbono mais recentemente descoberto, é composto por uma rede bidimensional formada por átomos de carbono numa estrutura hexagonal (análogo a um favo de mel) e espessura monoatômica, apresenta hibridização  $sp^2$  que promove um extenso sistema  $\pi$  conjugado possibilitando inéditas propriedades, sendo elas: alta mobilidade de elétrons, boa condutividade térmica e elétrica, resistência mecânica e alta área superficial (ZARBIN, 2013).

Devido às tais características o estudo do grafeno aumentou grandemente num certo período, havendo propostas promissoras em inúmeras áreas. Podemos observar uma folha de grafeno na figura 3.

Figura 3 - Representação de uma folha de grafeno.



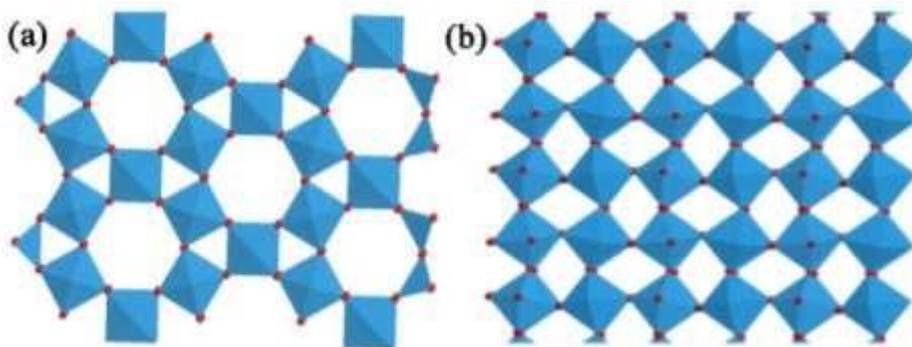
Existem inúmeras técnicas para a produção de grafeno, onde cada uma apresenta um foco específico conforme a finalidade e característica do material desejado. Dentre os inúmeros métodos, um que se destaca é o método de oxidação do grafite (método de Hummers), seguido de etapas de esfoliação e redução dos óxidos formados (HUMMERS, 1958).

Este sistema consiste na inserção de grupamentos oxigenados pela adição de ácido sulfúrico e permanganato de potássio. Após seco, tem-se o óxido de grafite (Gr-O) que quando disperso em ultrassom, por exemplo, produz o óxido de grafeno (GO), este pode ter os grupos oxigenados “removidos” através de processos de redução utilizando diversos agentes redutores como hidrazina e bohidreto de sódio, originando o óxido de grafeno reduzido (rGO) (KUILA, 2012).

## II- Óxido de tungstênio

Considerado o material mais apropriado para utilização em dispositivos eletrocromáticos, segundo alguns pesquisadores, o  $WO_3$  apresenta diversas outras propriedades interessantes que podem gerar inúmeras aplicações. Este material possui uma estrutura cúbica a qual os vértices são ocupados pelos íons metálicos e os ânions organizados de forma octaédrica fazendo com que apresente um caráter resistivo podendo haver mudanças quando perturbada sua estrutura ou estequiometria. Duas estruturas comuns para este material são a monoclinica e a hexagonal (LI, 2016), descritas na figura 4.

Figura 4 – Representações das estruturas do  $WO_3$  (a) hexagonal e (b) monoclinica.



As técnicas de obtenção deste material são variadas, mas sabe-se que esta está diretamente ligada com a estrutura cristalina e suas propriedades. Para obtenção de materiais com maior qualidade é preferível sistemas com altas temperaturas e baixa pressão (SUN, 2009) levando o produto obtido á uma maior eficiência para posteriores aplicações.

Há trabalhos indicando uma melhora nas capacidades eletrocromáticas (EIGLER, 2013) do óxido de tungstênio quando unido com óxido de grafeno reduzido, outros já indicam que a junção desses dois materiais para aplicação em supercapacitores é promissora (CAI, 2014).

### 3. METODOLOGIA

#### **Obtenção das dispersões de óxido de grafeno (GO):**

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 1g de grafite e 60 mL de ácido sulfúrico, mantidos em banho de gelo e agitação por 15 minutos. Em seguida foram adicionados 3,5g de permanganato de potássio num período de 20 minutos. Após adição completa, retirou-se o sistema do banho de gelo e manteve sob agitação durante 120 minutos. Passado o período, o sistema voltou para o banho de gelo e adicionou-se 200 mL de água deionizada lentamente e por fim foram adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio, mantendo o sistema sob agitação por mais 15 minutos. A suspensão foi deixada em repouso durante uma noite. O material resultante foi filtrado e lavado com diversos solventes. Por fim o material foi seco a 100 °C por 12 horas. O produto desta etapa foi então denominado óxido de grafite (Gr-O). O material obtido anteriormente foi disperso em água em diferentes concentrações (0,05 mg/mL; 0,10 mg/mL; 0,25 mg/mL; 0,50 mg/mL). O produto final desta etapa foi então denominado óxido de grafeno (GO).

#### **Obtenção do ácido peroxitungstico:**

O ácido peroxitungstico foi o precursor para a síntese do óxido de tungstênio, então dissolveu-se 5,52g de tungstato de sódio em 50 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v), o sistema ficou armazenado em geladeira por 2 dias. Em seguida adicionou-se volumes iguais de água deionizada e álcool isopropílico e a mistura permaneceu em refluxo por 1 hora a 70 °C. Após esta etapa, a solução formada continha o precursor de tungstênio.

#### **Obtenção do nanocomposito ( $WO_3/rGO$ ):**

Para a síntese dos diferentes nanocompósitos, dispersou-se misturou-se as diferentes dispersões de GO com a solução contendo o precursor de tungstênio em uma razão volumétrica de 9:1. Em seguida foram adicionados 20 mL de uma solução de ácido clorídrico (3 mol/L) juntamente com mais 20 cm (~280 mg) de fita de magnésio cortada em pedaços de 0,5 cm para ter um aumento da área superficial. Uma vez realizado o procedimento acima, a solução foi deixada por 30 minutos em repouso e posteriormente centrifugada e lavada a 4000 rpm por 5 minutos (x5). Por fim o material sólido foi resuspenso em 10 mL de água DI e armazenado em geladeira para posterior utilização.

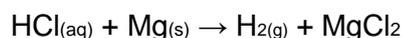
#### **Caracterização dos nanocompósitos:**

Visando avaliar o sucesso da nova rota de síntese os nanocompósitos foram caracterizados através de técnicas de espectroscopia Raman, além de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isso os nanomateriais foram quando necessário, depositados através da técnica de drop-drying em diferentes substratos (Si/SiO<sub>2</sub>)

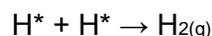
e FTO. Além disso, foram feitas análises eletroquímicas como medidas de voltametria cíclica e de carga-descarga com o intuito de avaliar as propriedades capacitivas do material utilizando como eletrodo de referência o calomelano e contra eletrodo a platina, todas as amostras foram submersas em ácido sulfúrico (1 mol/L), sendo este o eletrólito do sistema, o qual possuía uma janela de intervalo de -0,3V até 0,3V resultando num potencial de 0,6V.

#### 4. RESULTADO E DISCUSSÃO

O sucesso da rota pode ser explicado pela grande quantidade de gás Hidrogênio e calor que é liberado na reação após o contato da fita de Magnésio com a solução ácida (SALVATIERRA, 2013), dado pela reação a seguir.



Outro acontecimento importante desta reação é a geração do Hidrogênio nascente (PHAM, 2012), este sendo extremamente reativo possui um alto poder redutor, sendo este capaz de reduzir ligações C=O e restaurar ligações C=C encontradas no óxido de grafeno (GO) e também reduzir o ácido peroxitungstico a trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>).

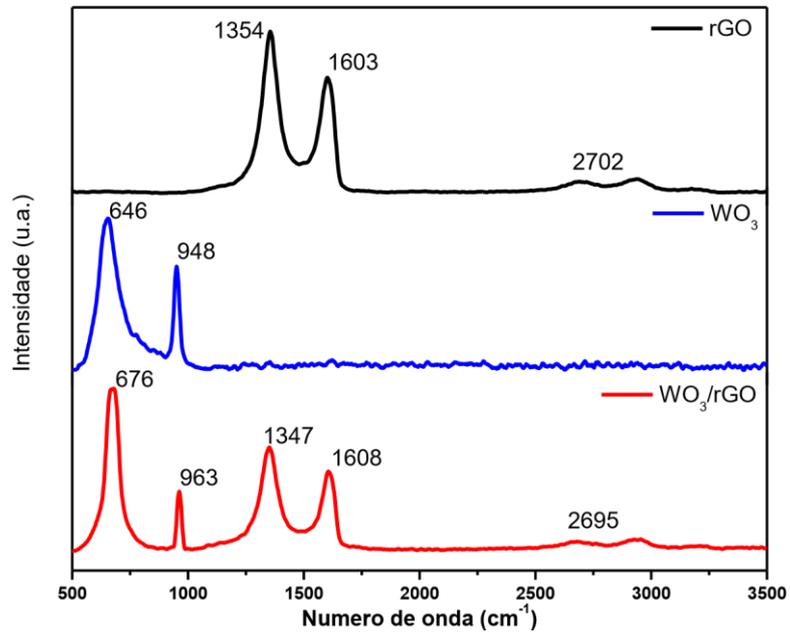


Uma técnica muito utilizada para caracterizar materiais de carbono é a Espectroscopia Raman. Quando se tem óxido de grafeno reduzido o espectro obtido apresenta três principais, sendo elas: D, G e G'. Cada uma pode nos fornecer valiosas informações sobre a qualidade do material em questão.

A figura 5 mostra o Espectro Raman das amostras de óxido de grafeno reduzido, óxido de tungstênio e do nanocompósito WO<sub>3</sub>/rGO que foram desenvolvidos e utilizados nesse trabalho. Consegue-se observar que o óxido de grafeno reduzido possui a primeira banda centralizada em 1354 cm<sup>-1</sup>, sendo esta a banda D que indica que as ligações sp<sup>2</sup> foram quebradas e que houve um aumento de defeitos na rede devido à oxidação feita no material anteriormente. A banda G indica a presença de ligações duplas (KUILA, 2012) entre os carbonos (característico do grafeno) e está localizada em de 1603 cm<sup>-1</sup>, já a banda G' centralizada em 2700 cm<sup>-1</sup> remete aos defeitos da estrutura do grafeno, possibilitando informações quanto ao número de camadas presentes naquele material.

O segundo espectro ilustra as bandas referentes ao óxido de tungstênio localizadas em 646 cm<sup>-1</sup> e 948 cm<sup>-1</sup> que se refere às ligações O-W-O e W=O (FU, 2014) do óxido de tungstênio. Por fim observa-se o espectro com todas as bandas do óxido de grafeno reduzido e do óxido de tungstênio juntas, indicando a formação do nanocompósito.

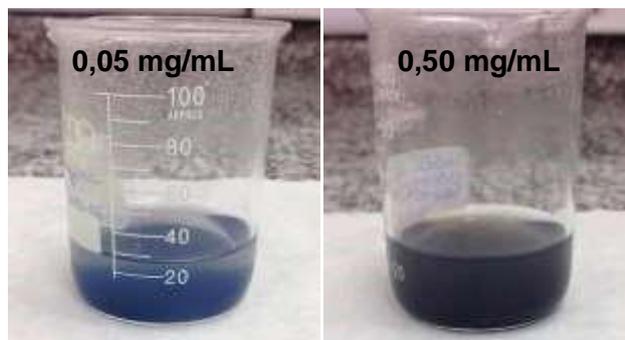
Figura 5 - Espectro Raman do óxido de grafeno reduzido, óxido de tungstênio e do nanocomposito  $WO_3/rGO$  utilizando laser verde ( $\lambda=532\text{ nm}$ ).



Comprovado a eficiência da rota desenvolvida para a redução dos materiais de forma independente e para a obtenção do nanocompósito, iniciou-se um estudo envolvendo variações na quantidade de óxido de grafeno reduzido no nanocompósito a fim de estabelecer relações de qualidade conforme aumento ou diminuição da concentração deste material na amostra final.

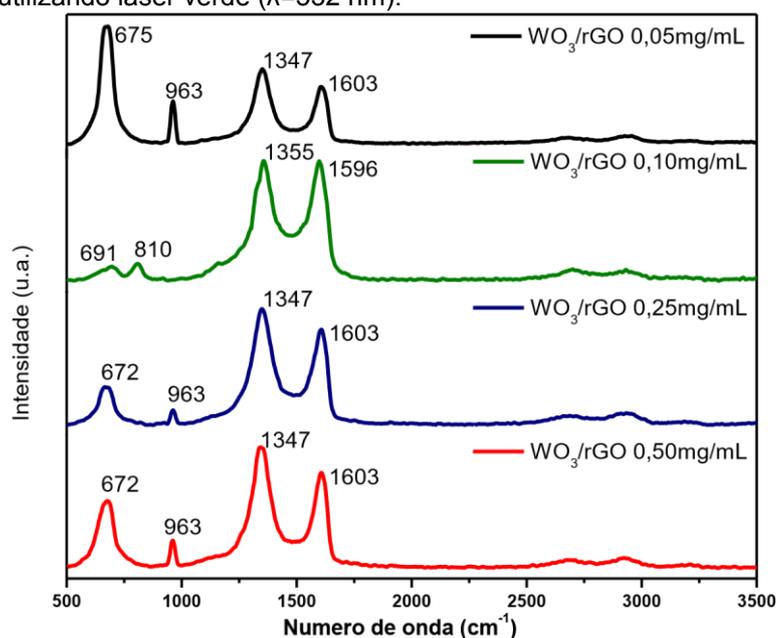
Estudaram-se quatro concentrações diferentes do nanocompósito, variando a quantidade de rGO e mantendo constante a quantidade de  $WO_3$  no nanocompósito, as variações escolhidas foram: 0,05;0,10;0,25;0,50 (mg/mL), nota-se que existe uma variação de dez vezes em relação a amostra menos concentrada com a mais concentrada. A figura 6 mostra uma diferença visivelmente grande da quantidade presente de óxido de grafeno reduzido entre essas amostras de maior e menos concentrações, uma vez que este material apresenta uma cor mais escura quando reduzido.

Figura 6 - Indica de forma ilustrativa a diferença das amostras de menor e maior concentração trabalhadas.



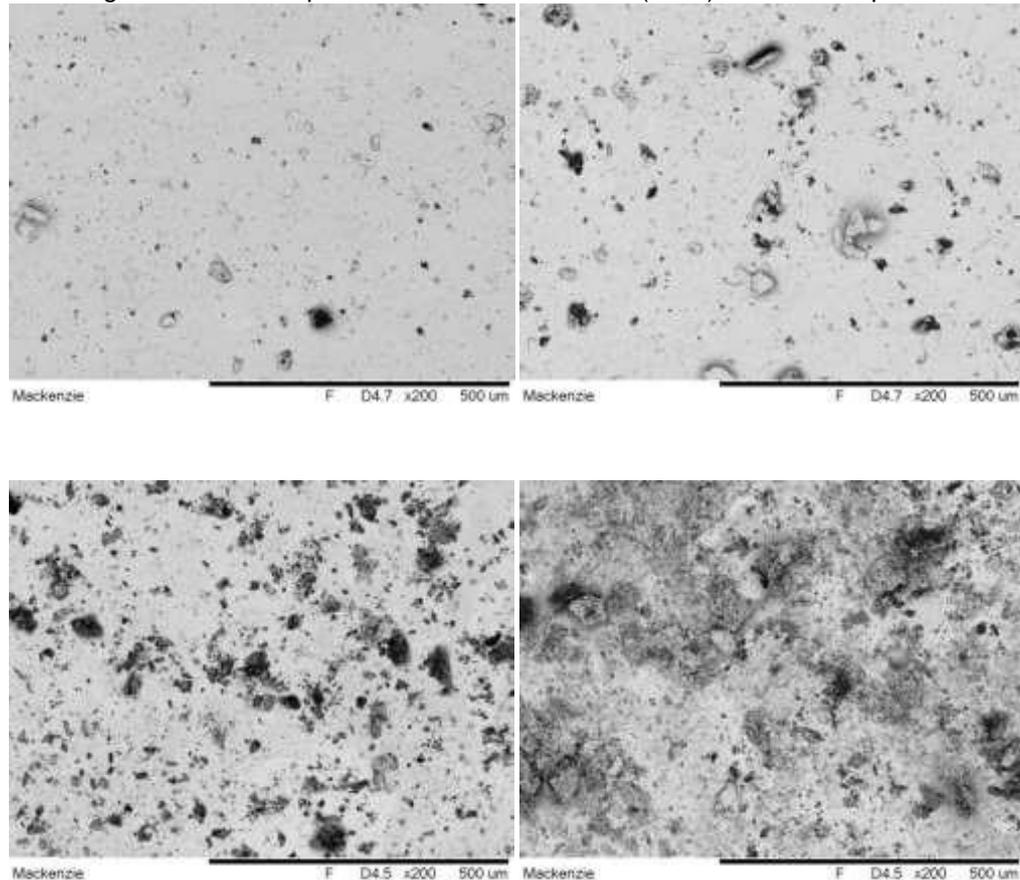
Mais uma vez, utilizando à espectroscopia Raman, as amostras das diversas concentrações foram caracterizadas comprovando que foi possível obter a formação do nanocompósito com as quatro concentrações distintas podendo ser observado na figura 6. Os espectros de cor preta, azul e vermelha (0,05mg/mL; 0,25mg/mL; 0,50mg/mL) apresentam os mesmos valores, já o espectro verde (0,10mg/mL) apresenta suas bandas levemente deslocadas, porém sem acarretar qualquer imprecisão com relação a formação do nanocompósito. Então, conforme observado, os espectros apresentam todas as bandas características do nanocompósito, sendo que elas representam o  $\text{WO}_3$  uma vez que possui duas bandas localizadas em  $672\text{ cm}^{-1}$  e  $963\text{ cm}^{-1}$  e representam o rGO apresentando bandas em  $1347\text{ cm}^{-1}$ ,  $1603\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 7 - Espectro Raman do nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3/\text{rGO}$ ) utilizando laser verde ( $\lambda=532\text{ nm}$ ).



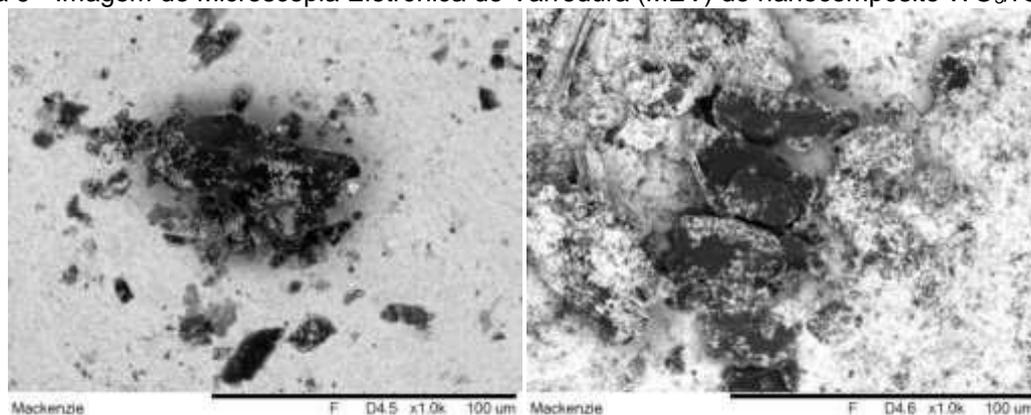
Foram feitas também, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizada para verificação da morfologia dos materiais, as quais foram possíveis visualizações técnicas conforme aumento da concentração do rGO. A figura 8 mostra, de forma crescente com relação às concentrações, o aumento das “manchas” pretas sendo estas o próprio óxido de grafeno reduzido espalhados no óxido de tungstênio representado pelo fundo branco.

Figura 8 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do nanocompósito  $\text{WO}_3/\text{rGO}$ .



Relatando sobre as duas maiores concentrações trabalhadas é possível observar na figura 9 o aumento da quantidade de “placas” de rGO sendo que estas estão decoradas com o  $\text{WO}_3$  de coloração mais clara. A imagem da esquerda é uma amostra de 0,25mg/mL e a da direita de 0,50mg/mL.

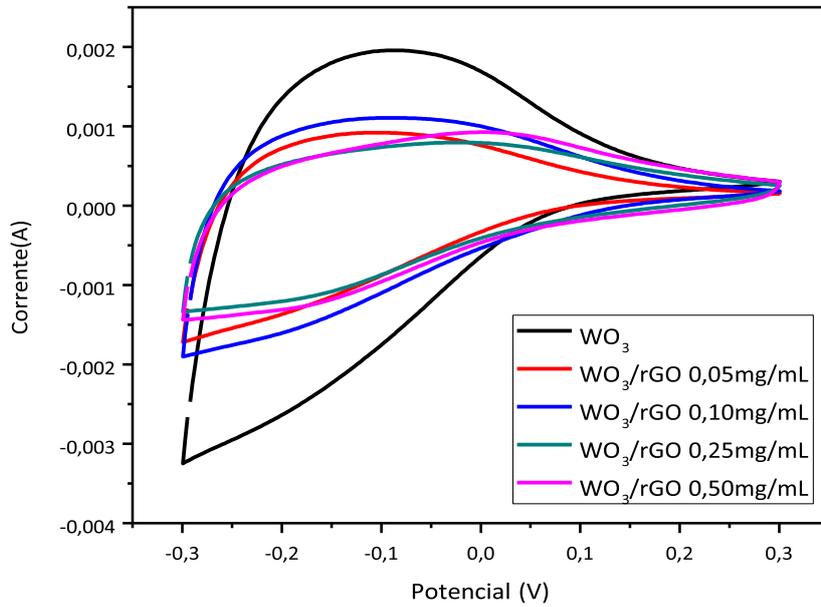
Figura 9 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do nanocompósito  $\text{WO}_3/\text{rGO}$ .



Após as caracterizações abordadas anteriormente, os nanocompósitos foram avaliados como capacitores, então realizou-se testes de voltametria cíclica e carga/descarga para determinação do seu possível sucesso. Para confecção dos dispositivos, utilizou-se substratos de FTO, que servem como substratos condutores para o referido estudo e este foi recoberto por deposições das seguintes amostras: óxido de tungstênio, óxido de grafeno reduzido e nanocompósito ( $\text{WO}_3/\text{rGO}$ ). Depois de depositadas, os dispositivos são submetidos a um tratamento térmico feito á 300 °C durante 12 horas.

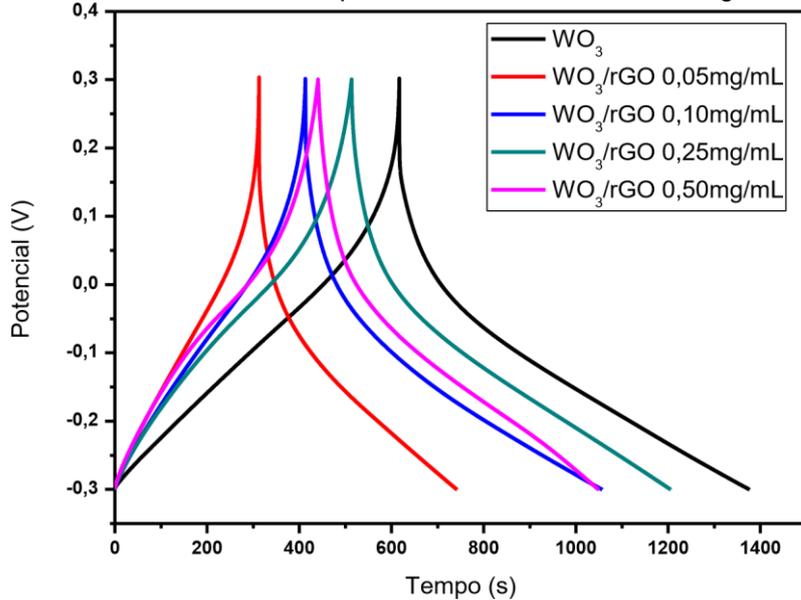
Fazendo uma comparação entre as medidas de voltametria cíclica das amostras do nanocompósito e apenas do óxido de tungstênio, ilustrado na figura 10, esta técnica consiste na aplicação de um potencial sobre o material em questão medindo a corrente originada, então o eletrodo de trabalho (amostra) sofre oxidação e redução a fim de se obter tal resultado. Podemos verificar que o resultado obtido não correspondeu com o esperado, pois este mostrou que a área do voltamograma do  $\text{WO}_3$  sozinho é significativamente maior do que dos nanocompósitos, demonstrando que este material tende a ser mais capacitivo que os diferentes nanocompósitos.

Figura 10 - Voltametria Cíclica do  $\text{WO}_3$  e do nanocompósito.



Mesmo com menores valores para o nanocompósito, fizeram-se testes de carga/descarga utilizando densidade de corrente de  $0,3 \text{ A.g}^{-1}$ , nos potenciais de  $-0,3\text{V}$  até  $0,3\text{V}$  em solução de ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  podendo ser observados na figura 11.

Figura 11 - Valores de tempo de carga e descarga em função do potencial do nanocompósito e da amostra de  $\text{WO}_3$  aplicando uma corrente de  $0,3 \text{ A.g}^{-1}$ .



A capacitância dos filmes foi calculada através da seguinte equação:  $I.\Delta t$

$$C = \frac{I.\Delta t}{m.\Delta V}$$

Onde I é o valor da corrente utilizada,  $\Delta t$  a variação de tempo, m representa a massa depositada no substrato e  $\Delta V$  a diferença do potencial máximo e mínimo utilizado, foi possível determinar o valor específico da capacitância de cada amostra.

Para  $WO_3$  obteve-se um valor de  $379,5 \text{ F.g}^{-1}$ , porém todos outros valores obtidos pelos nanocompósitos apresentaram-se abaixo do esperado, conforme previsto nas análises de voltametria cíclica. Na tabela 1 observa-se os valores das capacitâncias de cada amostra. O valor que mais se aproximou do  $WO_3$  é representado pela amostra de  $0,25\text{mg/mL}$ , mesmo assim possui  $33,75 \text{ F.g}^{-1}$  a menos do maior valor.

Tabela 1

Material	Qtde rGO (mg/mL)	Csp (0,3 A/g)
WO3	0	379,50
WO3/rGO	0,05	214,15
WO3/rGO	0,1	321,55
WO3/rGO	0,25	345,75
WO3/rGO	0,5	303,90

Outras proporções do nanocompósito vêm sendo estudadas visando melhorar os resultados de capacitância. Além disso, estes compósitos serão ainda avaliados como sensores. Estudos realizados em nosso grupo já mostraram que diferentes proporções destes materiais em compósitos levam a melhoras significativas tanto em valores de capacitância quanto na estabilidade dos materiais.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sabendo que os métodos mais utilizados para redução, principalmente do óxido de grafeno, fazem uso de reagentes muito agressivos quanto a sua toxicidade e na maioria das vezes necessitam de equipamentos para fornecer calor. A rota proposta, que rejeita reagentes com elevada toxicidade e instrumentos extras, foi confirmada através das caracterizações apresentadas podendo afirmar sucesso desta.

Quanto à substituição dos reagentes, esta nova rota de redução química é menos agressiva ao meio ambiente e oferece uma enorme facilidade de execução além de rapidez e baixo custo.

As técnicas de caracterização comprovam a síntese dos diferentes compósitos com sucesso, porém os resultados obtidos quando aplicados em dispositivos de armazenamento de energia apresentaram valores de capacitância específica menores do que o WO<sub>3</sub> puro.

## 6. REFERÊNCIAS

CAI, Y., WANG, Y., DENG, S., CHEN, G., LI, Q., HAN, B., HAN, R., WANG, Y., Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode. **Ceramics International**, v. 40, p.4109-4116, 2014.

EIGLER, S., HU, Y., ISHII, Y., HIRSCH, A., Controlled functionalization of graphene oxide with sodium azide. **Nanoscale**, v. 5, p.12136-12139, 2013.

Fu, C., Lee, P., Foo, C., One-step Facile electrochemical preparation of WO<sub>3</sub>/graphene Nanocomposites with improved electrochromic properties. **Electrochimica Acta**, v. 117, p.139–144, 2014.

HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p.1339-1339, 1958.

KUILA, T., BOSE, S., KHANRA, P., MISHRA, A. K., KIM, N. H., LEE, J. H., A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. **Carbon**, v. 50, p.914-921, 2012.

LI, P., LI, X., ZHAO, Z., WANG, M., FOX, T., ZHANG, Q., ZHOU, Y., Correlations among structure, composition and electrochemical performances of WO<sub>3</sub> anode materials for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 192, p.148-157, 2016.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.

PHAM, V. H., PHAM, H. D., DANG, T. T., HUR, S. H., KIM, E. J., KONG, B. S., KIM, S., CHUNG, J. S., Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.10530-10536, 2012.

SALVATIERRA, R. V., DOMINGUES, S. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p.410415, 2013.

SUN, X., CAO, H., LIU, Z., LI, J., Influence of annealing temperature on microstructure and optical properties of sol-gel derived tungsten oxide films. **Applied Surface Science**, v. 255, p.8629-8633, 2009.

YARAGALLA, S., ANILKUMAR, G., KALARIKKAL, N., THOMAS, S., Structural and optical properties of functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p.491-496, 2016.

Zarbin, A., Oliveira, M., NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS?. **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, 1533-1539, 2013.

**Contatos:** [taynabtrevisan@gmail.com](mailto:taynabtrevisan@gmail.com) e [shdomingues@mackenzie.br](mailto:shdomingues@mackenzie.br)