

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

Vanderley Ferreira Gomes Júnior

FILMES NANOESTRUTURADOS CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO E ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO: ESTUDO EM DISPOSITIVOS
SUPERCAPACITORES

UBERABA

2024

Vanderley Ferreira Gomes Júnior

FILMES NANOESTRUTURADOS CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO E ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO: ESTUDO EM DISPOSITIVOS
SUPERCAPACITORES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
Multicêntrico em Química, da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do
título de mestre em química. Orientador: Prof. Dr. José
Roberto Siqueira Junior

UBERABA

2024

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

G614f Gomes Júnior, Vanderley Ferreira
Filmes nanoestruturados contendo óxido de grafeno reduzido e
óxido de tungstênio: estudo em dispositivos supercapacitores /
Vanderley Ferreira Gomes Júnior. -- 2024.
67 p. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas
Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG,
2024
Orientador: Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior

1. Capacitadores. 2. Energia - Armazenamento. 3. Materiais
nanoestruturados. 4. Grafeno. 5. Tungstênio - Minas e mineração.
I. Siqueira Junior, José Roberto. II. Universidade Federal do Triângulo
Mineiro. III. Título.

CDU 621.319.4: 620.3

FILMES NANOESTRUTURADOS CONTENDO GRAFENO E ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO: ESTUDOS EM DISPOSITIVOS SUPERCAPACITORES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração “Química” (Linha de Pesquisa: Filmes Nanoestruturados para armazenamento de energia) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 17 de julho de 2024.

Banca Examinadora:

Dr. José Roberto Siqueira Junior – Orientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. Pedro Ivo da Silva Maia
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. Antônio Riul Junior
Universidade Estadual de Campinas

AGRADECIMENTOS

É difícil agradecer todas as pessoas que de algum modo, nos momentos serenos e apreensivos, fizeram ou fazem parte da minha vida, por isso primeiramente agradeço a todos de coração.

Agradeço a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como estudante universitário, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Agradeço a minha mãe Zilda, minha heroína que me deu todo apoio, incentivo nas horas mais difíceis, de desânimo e cansaço. Ao meu pai Vanderley (*“in memorian”*) que apesar de não estar mais presente sempre me fortaleceu e que para mim sempre vai ser meu maior ídolo. À minha irmã Juliana, pela amizade, paciência e confiança nas horas mais difíceis.

À minha esposa Thaynná ofereço um agradecimento mais do que especial, por ter me dado o meu maior presente nessa vida que foi a nossa filha Maitê e ter vivenciado comigo passo a passo de todos os detalhes deste trabalho, por ter me dado todo o apoio que necessitava nos momentos difíceis, todo carinho, respeito, por ter me aturado nos momentos de estresse, e por tornar minha vida cada dia mais feliz.

Em especial agradeço ao meu orientador José Roberto Siqueira Junior, que me ofereceu a oportunidade de entrar na Pós-Graduação e desenvolver este trabalho de mestrado. Agradeço pela paciência, competência, confiança, conhecimentos e amizade.

Meus agradecimentos também aos amigos Paulo Vitor e Danilo companheiros de trabalhos e irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida.

Agradeço a todos os meus professores, que são os maiores responsáveis, pela conclusão desta etapa da minha vida, compartilhando a cada dia os seus conhecimentos conosco, e ao Programa de Pós-Graduação pelo suporte e oportunidades oferecidas durante minha trajetória acadêmica.

Por fim, agradeço também o suporte financeiro oriundos de projetos de pesquisa financiados pela FAPEMIG e CNPQ, e de parcerias de pesquisa como o INCT-INEO e a Rede Mineira RM2I, cujas colaborações foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A pesquisa dedicada ao desenvolvimento de novos nanocompósitos desempenha um papel crucial na busca por supercapacitores com maior capacidade de armazenamento de energia. Neste estudo, foram empregadas estratégias que utilizam filmes nanoestruturados por meio da técnica de automontagem Layer-by-Layer (LbL). Esses filmes consistem na incorporação de nanoestruturas de óxido de tungstênio (WO_3) e óxido de grafeno reduzido (rGO), combinados com Poli(amidoamina) (PAMAM), em um substrato de vidro revestido com ITO (óxido de estanho e índio), para estudo em supercapacitores. O crescimento dos filmes foi monitorado por espectroscopia (UV-VIS), enquanto imagens de microscopia de força atômica (AFM) confirmaram a formação de nanoestruturas automontadas de PAMAM/GO- WO_3 . As medidas de voltametria cíclica (CV) e carga e descarga galvanostática revelaram as características eletrocapacitivas dos filmes LbL PAMAM/GO, com valores de capacitância de $7,1 \text{ mF/cm}^2$ e $27,7 \text{ F/g}$, e valores de $6,8 \text{ mF/cm}^2$ e $73,6 \text{ F/g}$ para os filmes LbL PAMAM/GO- WO_3 , respectivamente, em uma corrente de $1,1 \times 10^{-5} \text{ A}$ e uma taxa de varredura de 100 mV/s . Todos os filmes apresentaram alto desempenho de retenção capacitiva, não havendo perda de capacitância ao longo de 2000 ciclos de carga e descarga. Estes resultados demonstram que os filmes investigados possuem propriedades adequadas para serem exploradas em sistemas nanoestruturados para armazenamento de energia.

Palavras chaves: Supercapacitores; Armazenamento de Energia; Filmes nanoestruturados; Grafeno, Óxidos de Tungstênio.

ABSTRACT

The research dedicated to the development of new nanocomposites plays a crucial role in the quest for supercapacitors with higher energy storage capacity. In this study, strategies employing nanostructured films through the Layer-by-Layer (LbL) self-assembly technique were employed. These films consist of the incorporation of tungsten oxide (WO_3) and reduced graphene oxide (rGO) nanostructures combined with Poly(amidoamine) (PAMAM) on a glass substrate coated with ITO (indium tin oxide) for supercapacitor study. The growth of the films was monitored by (UV-VIS) spectroscopy, while images from atomic force microscopy (AFM) confirmed the formation of self-assembled PAMAM/GO- WO_3 nanostructures. Cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge measurements revealed the electrocapacitive characteristics of the PAMAM/GO LbL films, with capacitance values of 7.08 mF/cm^2 and 27.70 F/g , and values of 6.8 mF/cm^2 and 73.58 F/g for the PAMAM/GO- WO_3 LbL films, respectively, at a current of $1.1 \times 10^{-5} \text{ A}$ and a scan rate of 100 mV/s . All films showed high capacitive retention performance, with no capacitance loss over 2000 charge-discharge cycles. These results demonstrate that the investigated films have suitable properties to be explored in nanostructured systems for energy storage.

Keywords: Supercapacitors; Energy Storage; Nanostructured Films; Graphene, Tungsten Oxides - WO_3 .

LISTA DE FIGURAS

Figura- 1 Aumento expressivo do número de publicações nos últimos anos sobre o tema supercapacitores	13
Figura- 2 Gráfico de Ragone de potência específica versus energia específica para alguns dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.	16
Figura 3- Reperesentação esquemática dos tipos de supercapacitores	17
Figura 4- Estrutura monoclínica do WO_3	19
Figura 5- (a) Estrutura do óxido de grafeno e do (b) óxido de grafeno reduzido	22
Figura 6- Ilustração do processo de preparação de um filme Layer-by-Layer (LbL)	255
Figura 7- Ilustração do processo de síntese de nanofibras de WO_3 por eletrofiação.....	28
Figura 8- Esquema da fabricação dos filmes automontados com arquiteturas PAMAM/GO e PAMAM/GO- WO_3	29
Figura 9- (a) Filmes Pamam-GO e (b) Filmes Pamam/GO- WO_3 com diferentes bicamadas.....	29
Figura 10- Imagem do espectrofotômetro utilizado nas medidas espectroscopia na região do UV-VIS.....	30
Figura 11- Imagem do aparelho de Microscopia de Força Atômica (AFM) SP9700.....	30
Figura 12- Imagem do potenciostato/galvanostato AutoLabo 128N utilizado nas caracterizações eletroquímicas	31
Figura 13- QCM utilizada para estimar o valor das massas dos filmes.....	33
Figura 14- Espectro de UV-VIS das soluções de WO_3 , GO, PAMAM.....	344
Figura 15- (a) Espectro de UV-VIS, (b) correlação linear da absorbância em 330 nm em relação ao número de bicamadas.	355
Figura 16- Imagens de AFM em vista superior e 3D dos filmes PAMAM/GO LbL com a) 5 bicamadas, b) 10 bicamadas, c) 20 bicamadas em uma área escaneada de $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$	366
Figura 17- (a) CVs dos filmes LbL PAMAM/GO com diferentes números de bicamadas a 10 mV/s e, (b) sua respectiva correlação entre o número de bicamadas e a densidade de corrente em $0,35 \text{ V}$	377

Figura 18- (a) CVs dos filmes LbL PAMAM/GO de 20 bicamadas em diferentes velocidades, (b) com as respectivas relações entre a corrente e a velocidade de varredura.....	388
Figura 19- (a) Relação da capacitância específica com a velocidade de varredura dos filmes LbL PAMAM/GO, (b) relação entre a capacitância e número de bicamadas em 10 mV/s e (c) Estabilidade do número de ciclos a 100 mV/s. Inset: 2000 CVs a 100 mV/s.	399
Figura 20- Carga e descarga galvanostática dos filmes LbL PAMAM/GO contendo 1,3,5, 10 e 20 bicamadas a uma corrente de $3,0 \times 10^{-6}$ A.....	40
Figura 21- (a) Espectro de UV-VIS do filme LbL PAMAM/GO-WO ₃ e a sua (b) correlação linear da absorbância em 330 nm com o aumento do número de bicamadas.....	41
Figura 22- (a) Imagens de AFM em vista superior e 3D dos filmes LbL PAMAM/GO-WO ₃ com 5 bicamadas, (b) 10 bicamadas, (c) 20 bicamadas em uma área escaneada de 10,0 x 10,0 μm	422
Figura 23- (a) CVs dos filmes PAMAM/GO-WO ₃ com diferentes números de bicamadas a 10 mV/s e sua (b) respectiva correlação entre o número de bicamadas e a densidade de corrente em 0,35 V.....	43
Figura 24- (a) CVs dos filmes PAMAM/GO-WO ₃ de 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura e sua (b) respectiva relações entre a densidade de corrente e a velocidade de varredura.....	444
Figura 25- (a) Relação entre a capacitância específica e a velocidade de varredura dos filmes PAMAM/GO-WO ₃ , (b) relação entre a capacitância e o número de bicamadas em 10 mV/s e (c) Estabilidade do número de ciclos a 100 mV/s. Inset: 2000 CVs a 100 mV/s.....	45
Figura 26- Carga e descarga galvanostática dos filmes LbL PAMAM/GO-WO ₃ contendo 1,3,5, 10 e 20 bicamadas a uma corrente de $3,0 \times 10^{-6}$ A.	466

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparativo de sistemas supercapacitores contendo rGO-WO₃ .. 488

LISTA DE ABREVIATURAS

EDLC - Capacitores de dupla camada elétrica

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

ECs - Capacitores de íon redox

PCs- Supercapacitores

GO - Óxido de grafeno

ITO - Óxido de estanho e índio

LbL - Layer-by-Layer

PAMAM - Poli (amidoamina)

rGO - Óxido de grafeno reduzido

UV-VIS - Ultravioleta-visível

AFM - Microscopia de força atômica

PVP- Polivinilpirrolidona

CV- Voltametria cíclica

Ca - Capacitâncias por área

DRX - Difração de raios X

SUMÁRIO

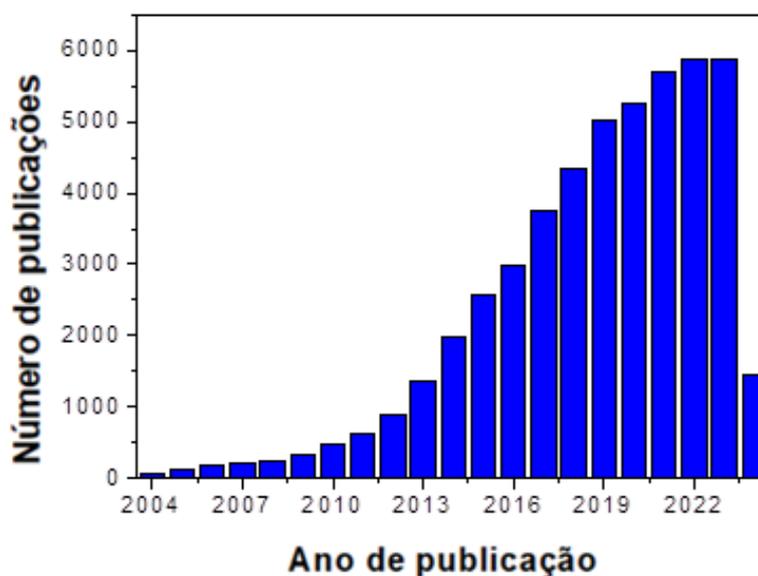
1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 SUPERCAPACITORES.....	15
1.2 ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO ₃).....	18
1.2.1 Estrutura cristalina do óxido de tungstênio (WO₃).....	19
1.3 ÓXIDO DE GRAFENO (GO).....	20
1.4 POLI-AMIDOAMINA (PAMAM).....	22
1.5 TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM (LAYER-BY-LAYER).....	23
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. OBJETIVO GERAL.....	26
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE WO ₃	27
3.1.1 Materiais e reagentes.....	27
3.1.2 Parte experimental.....	27
3.2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS.....	28
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LBL.....	30
3.3.1 Caracterização eletroquímica.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PAMAM-GO.....	34
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PAMAM/GO-WO ₃	40
5. CONCLUSÃO.....	50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
7. APÊNDICE.....	65

1. INTRODUÇÃO

A integração de diferentes nanomateriais é atrativa para o desenvolvimento de novos dispositivos com propriedades aprimoradas (Willner & Willner, 2010). Nesse sentido, a área de supercapacitores mostra-se promissora para o estudo e desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas voltadas para potenciais aplicações nanotecnológicas em armazenamento de energia (OLIVEIRA, D. A.; LUTKENHAUS, J. L.; SIQUEIRA JR, J. R., 2021; LI & WEI, 2013; YU et al., 2013).

Devido ao grande interesse estratégico e tecnológico nessa área, envolvendo fontes alternativas de energia que podem ser empregadas em uma grande variedade de produtos, o desenvolvimento de novos materiais para supercapacitores é promissor. Nos últimos anos, a pesquisa nesse campo tem crescido significativamente, demonstrando a relevância do tema, como pode ser observado na Figura 1.

Figura- 1 Aumento expressivo do número de publicações nos últimos anos sobre o tema supercapacitores.



Fonte: Web of Science, Topic: Supercapacitor, and Publication year: 2004-2024.

Acesso em Maio, 2024.

O sucesso no desenvolvimento desses sistemas supercapacitores requer conhecimento na manipulação de nanomateriais na forma de filmes nanoestruturados. A habilidade em controlar, em nível molecular, os materiais integrados no dispositivo (supercapacitor) é uma característica fundamental a ser considerada. Nesse contexto, a técnica de automontagem (layer-by-layer – LbL) destaca-se como uma das principais técnicas empregadas na fabricação de filmes para a formação de nanoestruturas contendo materiais de naturezas diferentes de forma ordenada e diferenciada (HAMMOND, 2004; ARIGA et al., 2007). O método de automontagem é reconhecido pela sua simplicidade experimental, utilizando equipamentos de baixo custo que permitem controlar a arquitetura e a espessura do filme, além de proporcionar sinergia entre as propriedades de materiais distintos em nanoescala. A metodologia de fabricação do filme baseia-se em interações eletrostáticas de camadas com cargas opostas, tanto de substâncias orgânicas quanto inorgânicas, como nanotubos de carbono, nanopartículas e polímeros (HAMMOND, 2004; ARIGA et al., 2007; LUTKENHAUS & HAMMOND, 2007; OLIVEIRA JUNIOR et al., 2014; SIQUEIRA JUNIOR et al., 2010). No entanto, para obter sucesso na fabricação e aplicação desses filmes, é necessário um estudo criterioso das propriedades físico-químicas dos materiais tanto na etapa de preparação quanto na pós-formação dos filmes.

Neste contexto, pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais visando aumentar o desempenho dos supercapacitores estão em andamento, e alguns materiais estão se destacando como promissores para uso como eletrodos, tais como nanotubos de carbono e grafeno (LI & WEI, 2013; YU et al., 2013), nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos (ZHI et al., 2013; LIU et al., 2013), além de polímeros condutores (MIKE & LUTKENHAUS, 2013). Os supercapacitores produzidos com nanotubos de carbono e grafeno apresentam excelente condutividade elétrica e grande área superficial, porém não atingem o desempenho esperado devido à resistência de contato entre o eletrodo e o coletor de corrente. Portanto, para aumentar a capacitância do eletrodo, óxidos metálicos (na forma de bulk ou nanopartícula) (LI & WEI, 2013; YU et al., 2013) ou polímeros condutores (eletroativos) (SHAO et al., 2014) são incorporados aos

nanotubos para reduzir a resistência de contato e aumentar a densidade energética dos supercapacitores.

Nesse estudo, investigamos as características eletrocapacitivas para armazenamento de energia de filmes LbL multicamadas compostas por uma solução de matriz polimérica de PAMAM (Poliamidoamina) intercalada com nanoestruturas de WO_3 (trióxido de tungstênio) incorporadas em uma dispersão de GO (óxido de grafeno), que foi eletroquimicamente reduzida. Estudos de espectroscopia e microscopia foram realizados para monitorar a formação das nanoestruturas e o crescimento dos filmes LbL de PAMAM/GO- WO_3 , enquanto as propriedades eletroquímicas do filme foram conduzidas por voltametria cíclica (CV) e medições de carga-descarga. Os benefícios da organização de nanoestruturas de WO_3 e GO em uma configuração automontada e seu efeito como eletrodos de supercapacitores são discutidos.

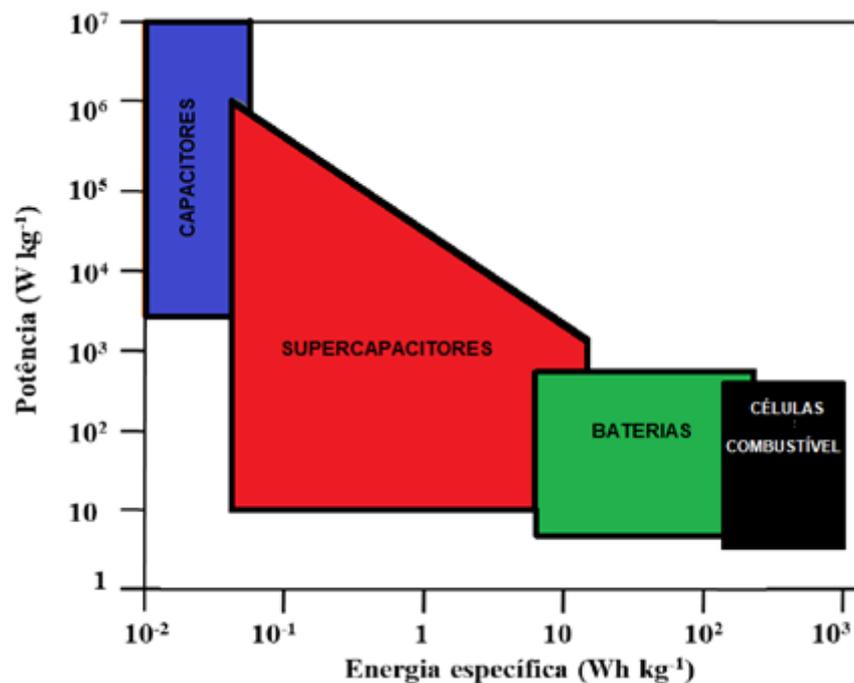
1.1 SUPERCAPACITORES

Os supercapacitores são dispositivos eletroquímicos que armazenam energia elétrica em duas fases de carga elétrica separadas por um dielétrico (LIU et al., 2017). Eles têm a capacidade de armazenar e fornecer energia elétrica em um curto espaço de tempo (ZHANG & ZHAO, 2009). Comparados às baterias convencionais, os supercapacitores apresentam maior densidade de potência e podem ser carregados e descarregados muito mais rapidamente, além de possuírem uma vida útil mais longa (WEN et al., 2012). Esses dispositivos de armazenamento de energia possuem propriedades intermediárias entre baterias e capacitores, e também são denominados capacitores eletroquímicos ou ultracapacitores (MAI et al., 2011; REN et al., 2018; OLIVEIRA, D. A.; LUTKENHAUS, J. L.; SIQUEIRA JR, J. R., 2021). Destacam-se por sua alta densidade de potência, velocidades rápidas de carga e descarga, e longa vida útil (XIAO et al., 2018; ZHANG et al., 2011; JI et al., 2013; ZHAO et al., 2013).

A representação do gráfico de Ragone, mostrada na Figura 2, é uma ferramenta útil para comparar diferentes sistemas de armazenamento de energia eletroquímica em termos de energia específica versus potência específica. Nesse gráfico, os sistemas de armazenamento de energia eletroquímica mais comuns são representados por pontos, incluindo baterias de íon-lítio, baterias de

chumbo-ácido, baterias de níquel-cádmio, células de combustível e supercapacitores. As células de combustível são posicionadas próximas à diagonal superior direita do gráfico, indicando alta energia específica, porém baixa potência específica. Por outro lado, os supercapacitores são representados por pontos próximos à diagonal inferior esquerda do gráfico, indicando baixa energia específica, mas alta potência específica. Isso significa que os supercapacitores podem fornecer energia rapidamente, mas armazenam menos energia do que as células de combustível. Os capacitores convencionais são mostrados como pontos na região inferior esquerda do gráfico, indicando baixa energia e potência específica em comparação com outros sistemas de armazenamento de energia eletroquímica. Em suma, o gráfico de Ragone é uma ferramenta valiosa para avaliar os diferentes sistemas de armazenamento de energia eletroquímica em relação à sua capacidade de armazenar e fornecer energia, auxiliando na determinação do sistema mais adequado para uma determinada aplicação.

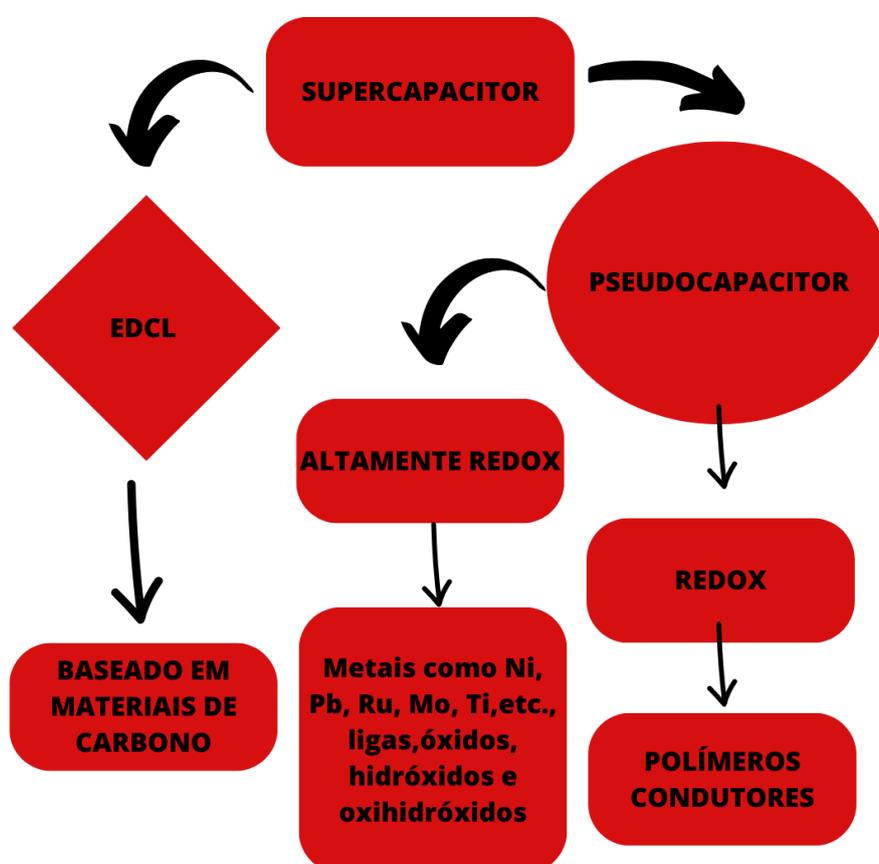
Figura- 2 Gráfico de Ragone de potência específica versus energia específica para alguns dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.



Fonte: YU et al. 2013, tradução do autor.

Os supercapacitores podem ser classificados em dois tipos principais: os de dupla camada eletrostática (EDLCs) e os capacitores de íon redox (ECs), conhecidos como pseudocapacitores. Os EDLCs consistem em dois eletrodos separados por um eletrólito, enquanto os pseudocapacitores são compostos por dois eletrodos com uma camada de material eletroquímico entre eles, responsável por armazenar e liberar íons (LIU et al., 2017). Os pseudocapacitores armazenam carga por meio de reações faradaicas reversíveis, o que permite uma densidade de energia mais elevada. No entanto, esse fenômeno está associado à perda de condutividade após vários ciclos de carga e descarga. Apesar disso, eles possuem capacidade de armazenamento de energia inferior a outros sistemas eletroquímicos, como baterias ou processos baseados em hidrogênio (AUGUSTYN et al., 2014). A Figura 3 apresenta um esquema dos dois tipos de supercapacitores e os materiais comumente utilizados em sua composição.

Figura 3- Reperesentação esquemática dos tipos de supercapacitores.



Fonte: modificado de SANI; SHANONO, 2015, tradução do autor.

Conforme ilustrado na Figura 3, os supercapacitores EDLCs acumulam energia em uma dupla camada, principalmente por meio das forças eletrostáticas na interface eletrodo/eletrólito, sem qualquer alteração química nos materiais constituintes dos eletrodos (LEE & GOODENOUGH, 1999; TRIGUEIRO, LAVALL & SILVA, 2014; XIA et al., 2008). Isso justifica a segurança operacional e a longa vida útil, uma vez que o processo de transferência de carga é não faradaico (BOSE et al., 2012; LIU et al., 2010). Por outro lado, nos pseudocapacitores, as cargas são armazenadas na superfície ou em sua proximidade por meio de reações faradaicas altamente reversíveis. Isso é viabilizado pelo uso de um eletrólito com alto coeficiente de difusão, reduzindo a distância entre o eletrólito e o sítio ativo do material. Ao contrário de outros processos faradaicos, não há limitação na difusão iônica ou na transformação de fase dos materiais dos eletrodos nos pseudocapacitores (XIE et al., 2018).

Portanto, o emprego de materiais nanoestruturados, como óxido de grafeno e óxido de tungstênio, pode ser amplamente explorado em pesquisas de materiais para supercapacitores, proporcionando alta densidade de potência e energia, além de possibilitar a fabricação de dispositivos flexíveis e miniaturizados.

1.2 ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO_3)

O óxido de tungstênio (WO_3) é um composto inorgânico constituído por tungstênio e oxigênio, com estrutura cristalina semelhante à do quartzo. É amplamente utilizado devido às suas propriedades ópticas (MENG, 2017), elétricas (YANG, 2005) e magnéticas (CHEN, 2019), encontrando aplicações em diversos campos, incluindo óptica, eletrônica, catalisadores, revestimentos, sensores eletroquímicos, baterias e supercapacitores (DONG, 2020; SRIRAM, 2021).

Uma de suas aplicações mais comuns é como material de revestimento para janelas, devido à sua alta transmissão óptica na faixa do espectro visível e à capacidade de bloquear radiação infravermelha. Esse tipo de revestimento é utilizado em edifícios e veículos para reduzir o aquecimento interno, economizar energia e melhorar o conforto térmico. Além disso, é um material comum na

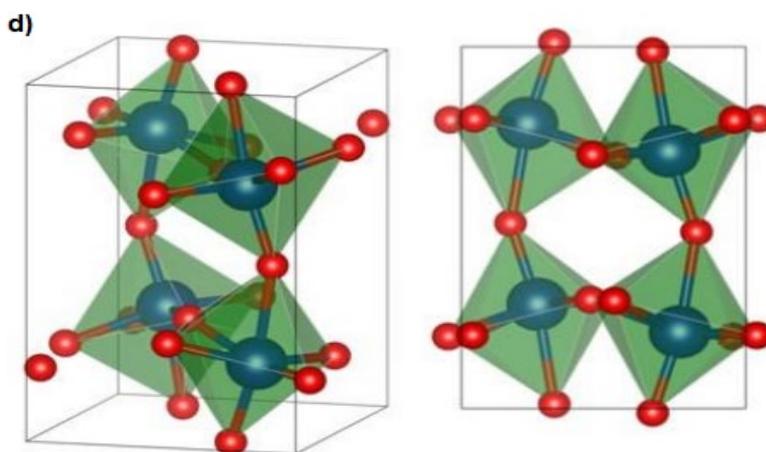
fabricação de sensores eletroquímicos, devido à sua alta sensibilidade à presença de gases específicos (DONG, 2020; SRIRAM, 2021). Por exemplo, sensores de gases feitos de óxido de tungstênio podem detectar gases tóxicos em ambientes industriais ou em sistemas de monitoramento ambiental (MATTHEWS, 2012).

Na área de baterias e supercapacitores, o óxido de tungstênio é um material não muito explorado, mas interessante devido à sua alta capacidade de armazenamento de íons de lítio e sua estabilidade química (CHANG, 2014; FANG, 2016; MATTHEWS, 2012; DANG, 2021; CARAMORI, 2011; KALANUR, 2018).

1.2.1 Estrutura cristalina do óxido de tungstênio (WO_3)

Devido à capacidade do óxido de tungstênio de adotar várias estruturas cristalinas, como a estrutura monoclinica de baixa temperatura ($\epsilon\text{-WO}_3$), estável na faixa de -140 a -50 °C, a estrutura triclinica ($\delta\text{-WO}_3$) de -50 a 17 °C, a estrutura monoclinica à temperatura ambiente ($\gamma\text{-WO}_3$) de 17 a 330 °C, e a forma ortorrômbica ($\beta\text{-WO}_3$) acima de 330 °C até 740 °C, assumindo a forma tetragonal ($\alpha\text{-WO}_3$) acima de 740 °C (DI VALENTIN, WANG & PACCHIONI, 2013). Em particular, neste trabalho foi utilizado nanofibras de WO_3 monoclinica, cuja estrutura cristalina está representada na Figura 4.

Figura 4- Estrutura monoclinica do WO_3 .



Fonte: NETO, 2021.

A estrutura monoclínica à temperatura ambiente (γ) é a forma estável do óxido de tungstênio (WO_3) em condições normais de temperatura e pressão. Com grupo espacial $P2/c$, a célula unitária da estrutura γ -monoclínica contém oito átomos de tungstênio e 24 átomos de oxigênio, formando oito octaedros que compartilham cantos de oxigênio em um arranjo cúbico ligeiramente distorcido. Os comprimentos das ligações W-O variam nas direções $[010]$ e $[001]$, alternando entre ligações longas e curtas. O ângulo entre os octaedros também é ligeiramente distorcido, variando de $90,2^\circ$ a $90,9^\circ$. (DI VALENTIN, WANG, PACCHIONI, 2013). Já a estrutura monoclínica de baixa temperatura (ϵ) é uma das formas cristalinas que esse composto pode adotar em condições específicas, especialmente em temperaturas mais baixas. Nessa estrutura, o grupo espacial é denominado Pc . A célula unitária da estrutura ϵ -monoclínica contém quatro unidades de fórmula WO_3 , correspondendo a um total de quatro átomos de tungstênio (W) e 12 átomos de oxigênio (O). Em comparação com a estrutura tetragonal, o octaedro formado pelos átomos de oxigênio ao redor do átomo de tungstênio está mais distorcido devido ao movimento do átomo de tungstênio fora do centro do octaedro, causando uma maior distorção na estrutura (DI VALENTIN, WANG, PACCHIONI, 2013).

1.3 ÓXIDO DE GRAFENO (GO).

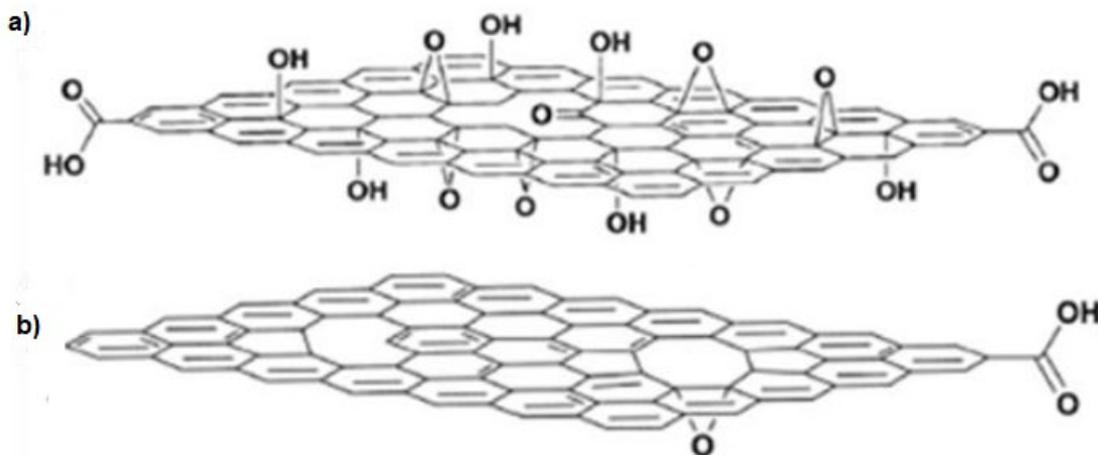
O óxido de grafeno (GO) é um material composto por uma camada de grafeno com oxigênio ligado a ela. O grafeno é uma camada plana de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal, caracterizada por suas propriedades excepcionais de condução de eletricidade e calor, resistência mecânica e superfície altamente reativa (LUO et al., 2017; SURIANI et al., 2017). Originado do grafite, o mesmo material presente em lápis, o óxido de grafeno é produzido por um processo químico de oxidação que remove os átomos de carbono do grafeno e introduz átomos de oxigênio, conferindo-lhe características únicas, como alta condutividade elétrica, grande área superficial e estabilidade química, além de ser facilmente dispersível em líquidos (LUO et al., 2017; SURIANI et al., 2017).

Essas propriedades fazem do óxido de grafeno um material versátil, encontrado em diversas aplicações em eletrônica, biotecnologia, medicina, entre outras áreas. Ele apresenta potencial para uso em sensores de gás e biomarcadores, membranas de filtração de água e ar, além de dispositivos eletrônicos flexíveis e transparentes (CAO et al., 2011; GÓMEZ-NAVARRO et al., 2007). No campo da energia, o óxido de grafeno é empregado em baterias de íon-lítio para aumentar a capacidade de armazenamento de energia e a estabilidade da bateria. Dessa forma, é considerado uma alternativa promissora aos materiais convencionais utilizados nos eletrodos de baterias e supercapacitores, devido à sua alta condutividade e capacidade de armazenamento de energia (LITTLEJOHN, 2014; OLIVEIRA; OLIVEIRA JUNIOR; SIQUEIRA JUNIOR, 2017). Em suma, o óxido de grafeno é um material com propriedades únicas oferecem uma variedade de aplicações potenciais em diversos campos, impulsionando o crescimento da pesquisa em ciência dos materiais.

Além dos dispositivos compostos por folhas individuais de grafeno, há esforços significativos na criação de compósitos à base de grafeno por meio da redução do óxido de grafeno (GO) em solução (OLIVEIRA, D. A., 2021). Recentemente, diversos estudos na literatura descreveram a redução do óxido de grafeno (GO) utilizando tanto rotas químicas (FERNÁNDEZ-MERINO *et al.*, 2010; STANKOVICH *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2011) quanto métodos de alta temperatura (ACIK *et al.*, 2010; CHEN; YAN; BANGAL, 2010; EDA; FANCHINI; CHHOWALLA, 2008). A principal vantagem desse processo de redução é a melhoria significativa na condutividade elétrica do GO. Além disso, o óxido de grafeno reduzido (rGO) inevitavelmente apresenta defeitos na rede cristalina devido aos grupos oxigenados remanescentes, resultando em uma alta área superficial para a estrutura (BECERRIL *et al.*, 2008; TANG *et al.*, 2017). A Figura 5 ilustra a diferença entre as estruturas do GO e do rGO, mostrando a diminuição dos grupos oxigenados e a redução dos carbonos em hibridação sp^3 . O desempenho superior do rGO em relação ao GO é amplamente atribuído aos carbonos em hibridação sp^2 , que conferem grande potencial para diversas aplicações que exigem alta condutividade, incluindo catálise (FU *et al.*, 2017; METIN *et al.*, 2017; VILIAN *et al.*, 2017), baterias (CAO *et al.*, 2017; LI *et al.*,

2017; WU *et al.*, 2017) , células solares (DONG *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017) e sensores (HONGHONG *et al.*, 2016; ROBINSON *et al.*, 2008).

Figura 5- (a) Estrutura do óxido de grafeno e do (b) óxido de grafeno reduzido.



Fonte: COMPTON; NGUYEN, 2010.

1.4 POLI-AMIDOAMINA (PAMAM)

A poli(amidoamina) (PAMAM) é uma classe de dendrímeros que se destaca por suas propriedades únicas e ampla aplicabilidade em diversas áreas da ciência e tecnologia. Os dendrímeros são macromoléculas altamente ramificadas com uma estrutura tridimensional, e o PAMAM foi o primeiro tipo a ser sintetizado e comercializado, tornando-se um dos dendrímeros mais estudados e bem caracterizados até hoje (ABBASI, E. *et al.*, 2014; TOMALIA *et al.*, 1985). O PAMAM é formado por um núcleo central ao qual estão ligadas múltiplas camadas de ramificações, conhecidas como gerações. Cada nova geração adiciona uma camada de ramificações, aumentando o tamanho da molécula, o número de grupos funcionais terminais e o peso molecular de forma exponencial (ABBASI, E. *et al.*, 2014; TOMALIA *et al.*, 1985). A estrutura única do PAMAM permite que ele tenha uma forma esférica e uma distribuição uniforme dos grupos funcionais, tornando-o monodisperso, ou seja, todas as moléculas em uma amostra são quase idênticas em tamanho e forma (ABBASI, E. *et al.*, 2014; TOMALIA *et al.*, 1985).

Uma das características mais importantes do PAMAM é a possibilidade de modificar seus grupos funcionais terminais. Essas modificações podem ser feitas

para conferir propriedades específicas, como hidrofobicidade, hidrofilia, ou para facilitar a ligação a outras moléculas, o que amplia sua versatilidade para diferentes aplicações (ABBASI, E. et al., 2014; TOMALIA et al., 1985). O PAMAM tem sido amplamente explorado em várias áreas da ciência, incluindo a entrega de medicamentos, onde sua capacidade de encapsular moléculas terapêuticas permite a liberação controlada de fármacos no corpo (ABBASI, E. et al., 2014; ARAÚJO, R. et al., 2018; TOMALIA et al., 1985). Outra aplicação relevante do PAMAM é na área de supercapacitores devido à sua alta área superficial e à possibilidade de funcionalização de suas ramificações, o PAMAM pode melhorar significativamente a eficiência dos supercapacitores (Jayakumar, K. et al., 2018; Jiang, W. et al., 2018; Gheybi, H. et al., 2020) Esses dispositivos de armazenamento de energia exigem materiais que possam armazenar uma grande quantidade de carga e que sejam quimicamente estáveis ao longo de muitos ciclos de carga e descarga. O PAMAM, com sua estrutura estável e altamente funcionalizável, se mostra como um material promissor para essas aplicações, oferecendo alta capacidade de armazenamento, durabilidade e eficiência energética (Jayakumar, K. et al. 2018; Jiang, W. et al. 2018; Gheybi, H. et al., 2020).

Assim, o PAMAM é uma molécula altamente versátil e funcional, com uma estrutura única que lhe confere propriedades excepcionais para uma ampla gama de aplicações. Desde a entrega de medicamentos até a melhoria de dispositivos de armazenamento de energia, conferindo ao PAMAM ser um material de pesquisa ativo e promissor, com potencial para revolucionar diversas áreas da tecnologia e da medicina.

1.5 TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM (LAYER-BY-LAYER)

Os métodos de fabricação de filmes finos, que possibilitam um controle molecular preciso da espessura e das propriedades, têm recebido significativa atenção e importância no contexto das tecnologias modernas. Nos últimos anos, a técnica de automontagem, também conhecida como adsorção física (LbL em inglês, abreviação de Layer-by-Layer), tem se destacado como uma das principais abordagens para a produção de filmes finos. Essa técnica demonstra capacidade para gerar filmes nanoestruturados com diferentes arquiteturas e

propriedades específicas, emergindo como uma opção promissora para diversas aplicações, especialmente em sensores (FRANÇA, 2007; VIEIRA et al., 2011; SIQUEIRA JR. et al., 2007) e biossensores (FERREIRA et al., 2004; DECHER, G. et al., 1994; OLIVEIRA, D. A.; LUTKENHAUS, J. L.; SIQUEIRA JR, J. R., 2021).

O nome desta técnica particular deriva do seu processo baseado na adsorção espontânea, seja química ou física, de camadas ultrafinas (10-100 Å) de materiais sobre a superfície de um suporte sólido a partir de soluções. O tipo de adsorção ocorrida depende da atração entre o suporte e o material utilizado, o que está diretamente vinculado à estrutura química dos materiais. A figura 6 ilustra o processo de fabricação de um filme automontado, que se inicia com a imersão de um substrato sólido previamente tratado em uma solução aquosa policatiônica por um período determinado de tempo. Posteriormente, o substrato é lavado e seco para remover o excesso de material. Em seguida, é submergido em uma solução polianiônica por outro período, seguido por nova lavagem e secagem, formando uma bicamada. Repetindo esse procedimento, é viável obter filmes ultrafinos com multicamadas, de acordo com a quantidade desejada de bicamadas (SIQUEIRA, JR. et al., 2010).

Em virtude de sua importância estratégica e tecnológica, que abrange fontes alternativas de energia com ampla aplicabilidade, o desenvolvimento de novos materiais para supercapacitores é extremamente promissor e tem gerado um crescente número de publicações. Os supercapacitores (SCs) se destacaram como uma tecnologia fundamental para o armazenamento de energia eletroquímica, proporcionando vantagens em densidades de potência, ciclos de vida e segurança em relação às baterias e células de combustível (ABOELAZM, E. et al., 2023). Nesse sentido, a técnica de automontagem surge como um método ideal para investigar a formação de novas nanoestruturas para estudos em supercapacitores, permitindo um controle fino da arquitetura e da espessura do filme em nanoescala sobre eletrodos flexíveis (OLIVEIRA, D. A., 2021), controle preciso da estrutura, permitindo otimizar as propriedades para melhor desempenho, aumento da capacidade específica devido à área superficial disponível para adsorção de íons; flexibilidade na escolha de materiais,

combinando diferentes propriedades como condutividade elétrica, capacidade de armazenamento e estabilidade química; compatibilidade com diversos substratos, para supercapacitores portáteis; e baixo custo, escalabilidade e simplicidade de produção, tornando-a atrativa para aplicações comerciais (SIQUEIRA, JR. et al., 2010).

Figura 6- Ilustração do processo de preparação de um filme Layer-by-Layer (LbL).



Fonte: do autor, 2023

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi fabricar filmes nanoestruturados utilizando óxido de grafeno e óxido de tungstênio sobre eletrodos condutores por meio da técnica de automontagem. O propósito foi avaliar suas propriedades físico-químicas para sua utilização como supercapacitores. Para alcançar essa meta, foram realizadas atividades que envolvem a manipulação dos nanomateriais para formar filmes finos, a caracterização desses filmes e a avaliação de sua aplicação como supercapacitores.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De forma específica, o trabalho foi dividido em duas partes complementares compostas das seguintes etapas:

Parte 1. Fabricação e caracterização dos filmes nanoestruturados.

- i) Preparação (síntese e/ou funcionalização) dos nanomateriais (óxido de grafeno e óxido de tungstênio – WO_3);
- ii) Fabricação de filmes nanoestruturados contendo os nanomateriais pela técnica de automontagem;
- iii) Caracterização dos filmes através de técnicas espectroscópica (UV-vis) e microscópica (AFM).

Parte 2. Aplicação dos filmes nanoestruturados em supercapacitores.

- iv) Preparação do filme automontado sobre eletrodos (sólidos e flexíveis);
- v) Caracterização eletroquímica dos dispositivos;
- vi) Testes de capacitância específica e carga-descarga dos supercapacitores.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE WO₃

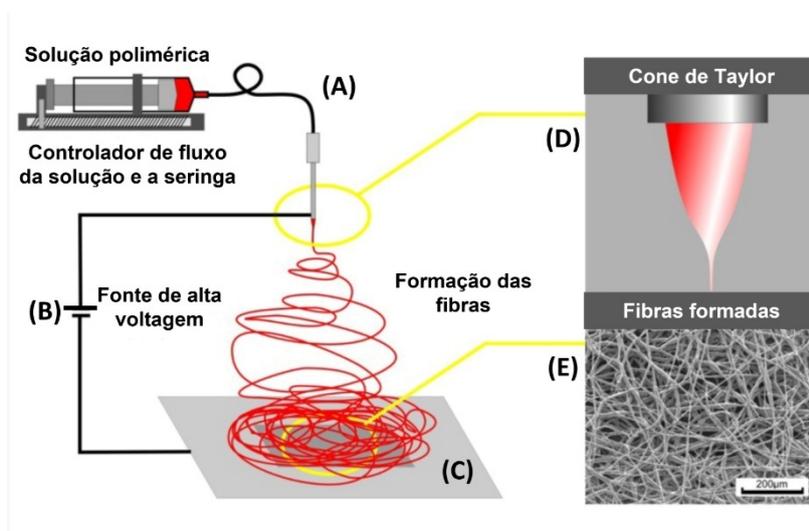
3.1.1 Materiais e reagentes

Os principais materiais utilizados para a síntese das nanofibras foram WO₃ (pureza de 99,9%, adquirido da Sigma Aldrich), H₂O₂ (30%), PVP (polivinilpirrolidona, MM = 3.000.000 g/mol, adquirido da Sigma Aldrich) álcool etílico (P.A. Dinâmica) outros materiais e reagentes também foram utilizados e estão descritos ao longo desta seção.

3.1.2 Parte experimental

As nanofibras de WO₃ foram sintetizadas pelo método de eletrofiação e fornecidas pelo grupo de pesquisa do Prof. Marcelo O. Orlandi do Instituto de Química da UNESP-Araraquara. Em resumo, o processo de síntese envolveu as seguintes etapas: i.) Dissolução de 1,5 g de WO₃ em 10 mL de H₂O₂, utilizando um agitador de banho ultrassônico por 30 minutos; ii.) Em paralelo, 1,5 g de PVP foram dispersos em 10 mL de etanol e agitados vigorosamente a 70 °C por 2 horas; iii.) As duas soluções preparadas foram combinadas e mantidas sob agitação por 48 horas à temperatura ambiente para promover a formação de nanofibras; iv.) A solução resultante foi então extrudada através de uma seringa conectada a uma mangueira de material polimérico. Um coletor foi posicionado a 15 cm da ponta da agulha e a solução foi bombeada a uma taxa constante de 0,001 mL/h; v.) Durante esse processo, uma diferença de potencial de 20 kV foi aplicada entre a agulha e o coletor, sendo o coletor com diâmetro interno de 0,514 mm (21 gauge); vi.) O material coletado foi submetido a um tratamento térmico em ar ambiente a 500 °C por 3 horas, variando as taxas de aquecimento para 1, 5 e 10 °C/min, com taxa de resfriamento reduzida constante de 10 °C/min (MORAIS, P. V., 2021). O tamanho médio das nanofibras de WO₃ obtidas por este método foi de 24 nm. Na figura 7 temos uma ilustração do processo de síntese de nanofibras de WO₃.

Figura 7- Ilustração do processo de síntese de nanofibras de WO_3 por eletrofiação.



Fonte: MORAIS, P.V., 2021

3.2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS

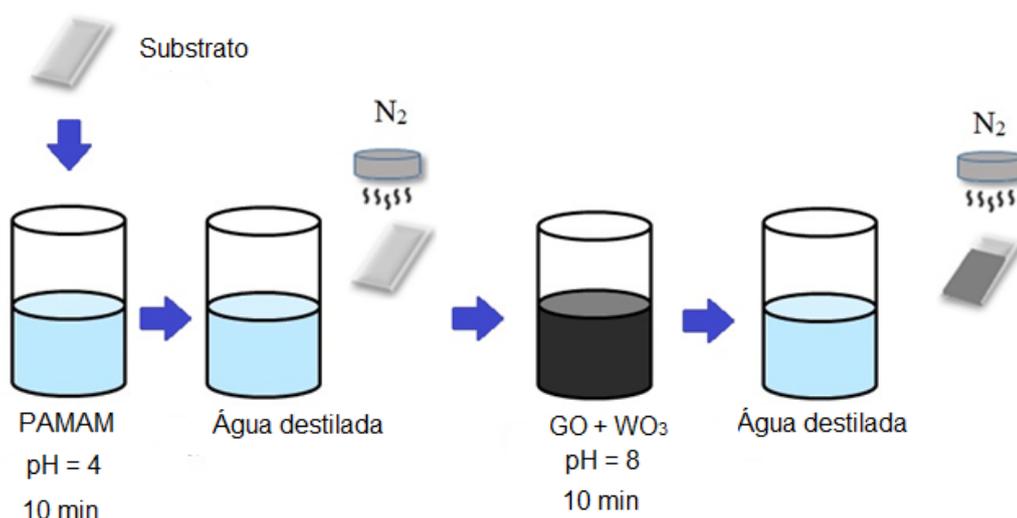
Uma solução de Poli (amidoamina) PAMAM (Sigma Aldrich 412449-10G), com uma concentração de 1,0 mg/mL (pH 4,0), e uma dispersão de 0,5 mg/mL de GO (pH 8,0) foram utilizadas para preparar os filmes LbL PAMAM/GO. Para os filmes com a arquitetura PAMAM/GO- WO_3 , as concentrações foram as mesmas mencionadas anteriormente, com a adição de WO_3 numa concentração de 0,25 mg/mL na dispersão de GO. Essas dispersões foram empregadas para fabricar filmes LbL com 1, 5, 10, 15, 20 bicamadas sobre o substrato de ITO (Delta Technologies Limited, EUA), com dimensões de 1,0 cm x 2,0 cm e uma resistência entre 8 e 12 ohms.

Usando o método LbL, os filmes foram fabricados por imersão alternada do substrato ITO entre uma solução de 5,0 mL de PAMAM e 5,0 mL de dispersão GO- WO_3 , ambos por 10 minutos, seguido de enxágue com água deionizada e secagem com fluxo de N_2 . Posteriormente à fabricação dos filmes, todos eles passaram por um processo de redução eletroquímica por meio de voltametria cíclica, seguindo métodos já experimentados em trabalhos científicos anteriores (GOLSHEIKH et al., 2013; VILIAN et al., 2015). Esse processo consistiu em

realizar 10 ciclos de variação de potencial entre -1,70 e 0,0 V, utilizando um sistema com eletrodo de referência Ag/AgCl para a redução do GO em rGO.

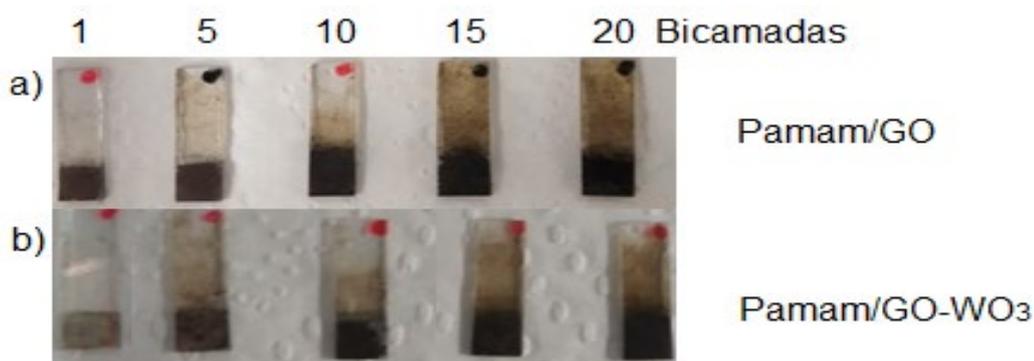
Na Figura 8 temos um esquema de como foram fabricados os filmes automontados e na Figura 9 temos uma fotografia dos filmes prontos, resultados da fabricação das duas arquiteturas PAMAM/GO (Figura 9 a) e PAMAM/GO-WO₃ (Figura 9 b) com diferentes bicamadas.

Figura 8- Esquema da fabricação dos filmes automontados com arquiteturas PAMAM/GO e PAMAM/GO-WO₃.



Fonte: do autor, 2023

Figura 9- (a) Filmes LBL PAMAM/GO e (b) PAMAM/GO-WO₃ com diferentes bicamadas

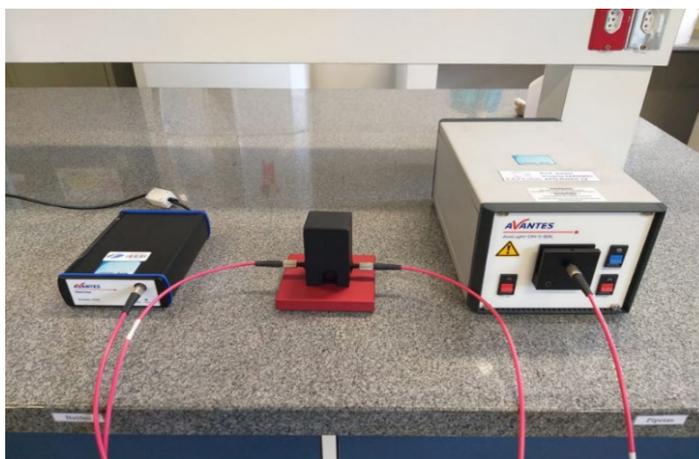


Fonte: do autor, 2023

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LBL

O progresso da incorporação dos materiais no substrato e o monitoramento do crescimento das bicamadas dos filmes LbL foram avaliados por meio de espectroscopia UV-VIS, utilizando um espectrômetro de fibra óptica Avantes AvaSpec-2048 (Figura 10). Além disso, a técnica de microscopia de força atômica (AFM) (Shimadzu SP9700) (Figura 11) foi empregada para obter imagens da morfologia, relevo e rugosidade superficial dos filmes. As imagens de AFM foram adquiridas no Laboratório Multiusuário da UFU.

Figura 10- Imagem do espectrofotômetro utilizado nas medidas espectroscopia na região do UV-VIS.



Fonte: Do Autor, 2023

Figura 11- Imagem do aparelho de Microscopia de Força Atômica (AFM) SP9700.



Fonte: www.propp.ufu.br

3.3.1 Caracterização eletroquímica

Foram conduzidas análises eletroquímicas utilizando um equipamento potenciostato/galvanostato AutoLab 128N (Metrohm Autolab) (Figura 12), que inclui medidas de voltametria cíclica (CV) e de carga e descarga galvanostática. Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente, empregando uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos, contendo KCl 0,10 M como eletrólito de suporte. Os eletrodos utilizados consistiram em um filme LbL sobre um substrato ITO como eletrodo de trabalho (com uma área de processamento de dados de 0,25 cm²), um eletrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) como eletrodo de referência, e uma folha de platina de 1,0 cm² como contra-eletrodo. Antes de cada análise, uma solução eletrolítica foi borbulhada com N₂ para remover o O₂ residual.

Figura 12- Imagem do potenciostato/galvanostato AutoLab 128N utilizado nas caracterizações eletroquímicas.



Fonte: Do Autor, 2023.

As capacitâncias por área (C_a) foram calculadas a partir das curvas de voltametria cíclicas (CVs) em (F/cm^2) e as curvas carga-descarga auxiliaram no cálculo da capacitância específica (C_s) em F/g , usando as Eqs. (1) e (2), respectivamente (KWON et al., 2017).

$$C_a = \frac{1}{Sv\Delta V} \int i(V) dV \quad \text{Eq. 1}$$

onde $i(V) dV$ é a integral do voltamograma; S (cm^2) é a área eletroativa do eletrodo recoberta pelo filme; v (V/s) é a taxa de varredura; ΔV (V) é a janela de potencial; e i (A) é a corrente. A equação (2) é dada por:

$$C_s = \frac{i\Delta t}{(m\Delta V)} \quad \text{Eq. 2}$$

onde Δt (s) é o tempo de descarga e m (g) é a massa do filme. Para o cálculo da densidade de energia e potência foram utilizadas as seguintes equações (C. Peng et al., 2014):

$$E = \frac{0,5 C (\Delta V)^2}{3,6} \quad \text{Eq. 3}$$

$$P = \frac{E 3600}{t} \quad \text{Eq. 4}$$

onde

E = densidade de energia (Wh/kg)

C = capacitância (F/g)

ΔV = variação de potencial durante a descarga (V)

P = densidade de potência (W/kg)

t = tempo de descarga (s)

Para estimar a massa dos filmes foi utilizada uma microbalança de cristal de quartzo modelo QCM200 SRS (Stanford Research Systems) (Figura 13).

Figura 13- QCM utilizada para estimar o valor das massas dos filmes.



Fonte: Do Autor, 2023

Para calcular as massas a fórmula utilizada foi a seguinte:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad \text{Eq. 5}$$

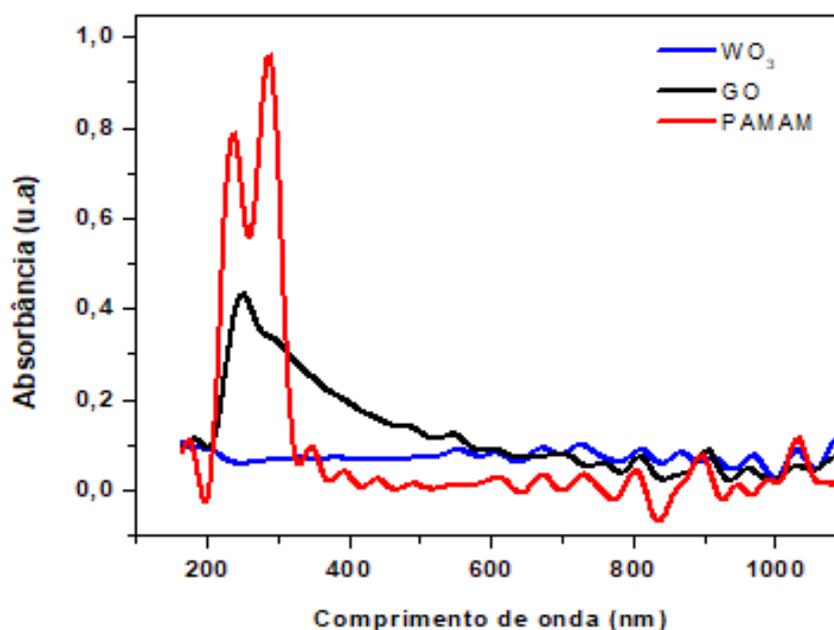
onde Δf = variação de frequência observada em Hz, $-C_f$ = fator de sensibilidade do cristal ($56,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ para um cristal de 5 MHz em temperatura ambiente), Δm = variação da massa por unidade de área em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PAMAM-GO

A figura 14 mostra o espectro de UV-VIS das soluções de PAMAM, GO e WO_3 , em que é possível identificar algumas características específicas de cada componente. Uma banda entre 280-285 nm é observada, sendo atribuída às aminas terciárias presentes na estrutura do PAMAM. A banda principal do óxido de grafeno aparece em 233 nm e é relacionada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla carbono-carbono. Além disso, nota-se um ombro entre 295-305 nm, que corresponde à transição $n \rightarrow \pi^*$ de grupo éter (COC). É importante ressaltar que o WO_3 não apresentou bandas nesta região, resultando em uma ausência de bandas na curva referente a ele.

Figura 14- Espectro de UV-VIS das soluções de WO_3 , GO e PAMAM.

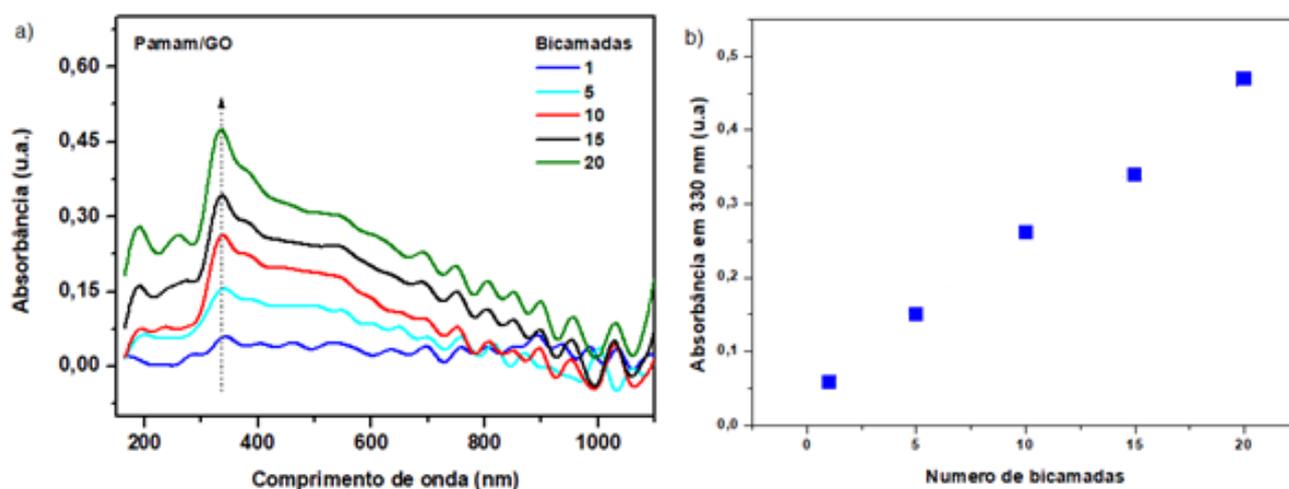


Fonte: Do Autor, 2023.

Em relação aos filmes, observa-se um aumento na intensidade da banda conforme o crescimento das bicamadas (Figura 15 a). Esse aumento era esperado, indicando maior quantidade de material absorvido pelo substrato. Em outras palavras, quanto maior o número de bicamadas, mais intensa se torna a

absorbância dos filmes. A Figura 15 b mostra um comportamento quase linear entre o número de bicamadas do filme e o aumento da absorbância da banda em 330 nm, indicando uma deposição regular das bicamadas e uma quantidade de material depositado tendendo a ser constante para cada bicamada (FÁVERO *et al.*, 2018; SIQUEIRA JUNIOR *et al.*, 2008).

Figura 15- (a) Espectro de UV-VIS, (b) correlação linear da absorbância em 330 nm em relação ao número de bicamadas.

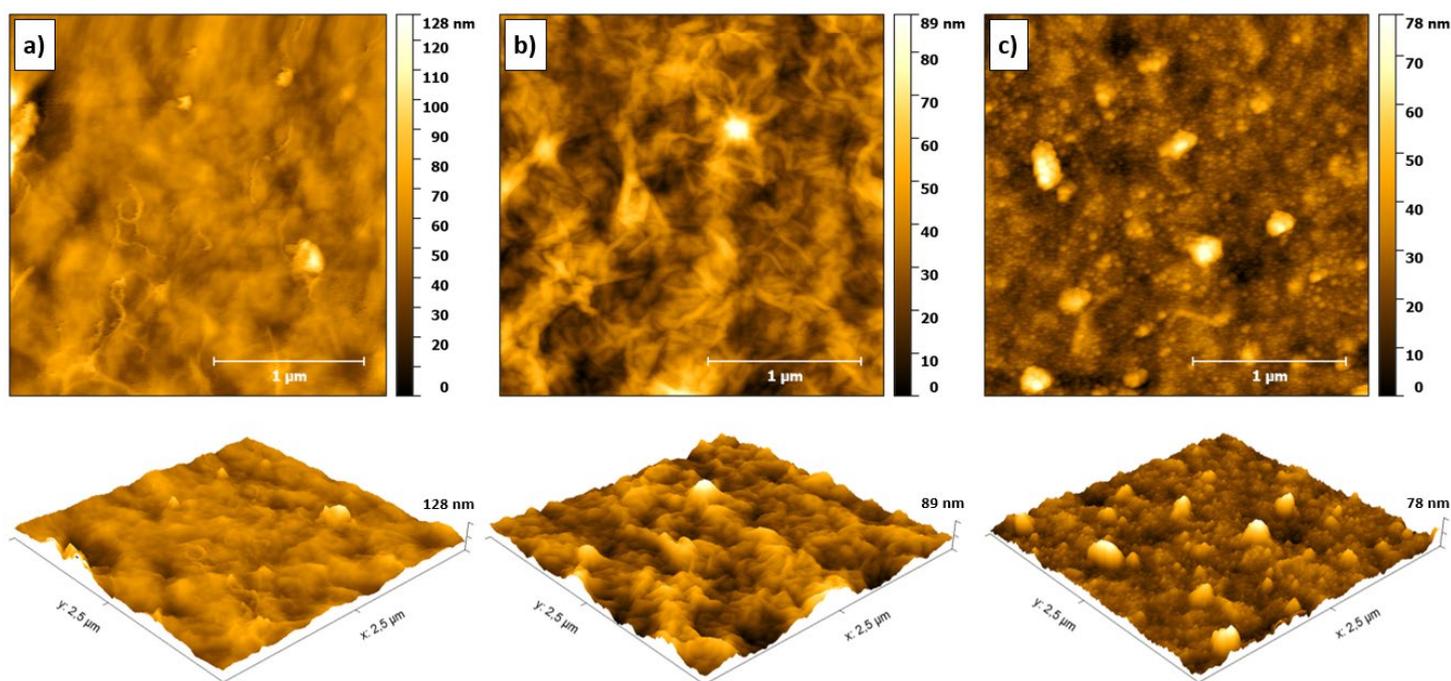


Fonte: Do Autor, 2023

A superfície dos filmes LbL PAMAM/GO foi analisada por imagens de AFM em uma área de varredura de $2,5 \mu\text{m}^2$, conforme ilustrado na Figura 16, para filmes com 5, 10 e 20 bicamadas. Todas as imagens revelaram uma distribuição homogênea e aleatória do filme sobre o substrato. O filme LbL PAMAM/GO com 5 bicamadas (Figura 16 a) exibe uma superfície relativamente plana, com leves ranhuras atribuídas às folhas de grafeno agrupadas no filme. Na Figura 16 b, o filme com 10 bicamadas apresenta uma superfície mais rugosa e uma área superficial maior, evidenciada pela presença de vales, buracos e ranhuras mais intensas provenientes do agrupamento das folhas de grafeno. Por outro lado, na Figura 16 c, observa-se uma superfície menos rugosa em comparação com a Figura 16 b, com a presença de aglomerados esféricos atribuídos aos dendrímeros PAMAM, que para 20 bicamadas, são mais abundantes sobre a superfície do filme. Além dessas variações superficiais, nota-se que a altura relativa do filme diminui com o aumento das bicamadas, passando de 128 nm

para 78 nm. Esse comportamento pode ser atribuído ao preenchimento do PAMAM em regiões de vale presentes na superfície do filme, como observado na Figura 16 b, resultando em uma superfície com menor rugosidade e mais compacta.

Figura 16- Imagens de AFM em vista superior e 3D dos filmes PAMAM/GO LbL com a) 5 bicamadas, b) 10 bicamadas, c) 20 bicamadas em uma área escaneada de $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$.

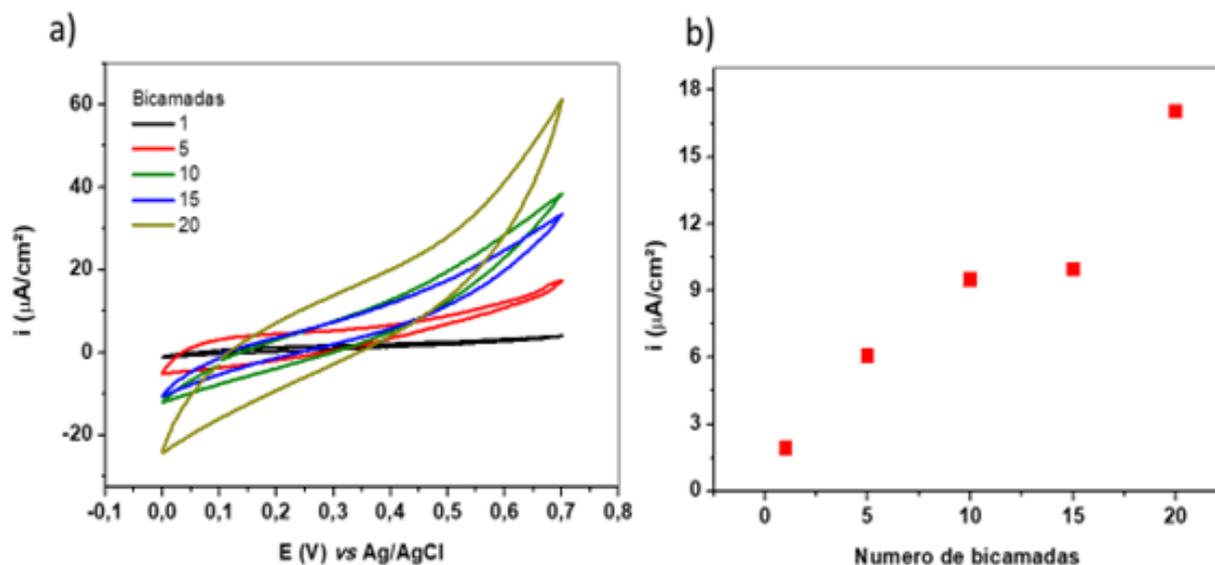


Fonte: Do Autor, 2023.

Os resultados das curvas de voltametria cíclica (CVs) dos filmes revelam um aumento nas densidades de correntes com o aumento do número de bicamadas do filme, como mostrado na Figura 17. Esse perfil indica um crescimento uniforme dos filmes, estando em consonância com os dados obtidos no espectro UV-VIS (Figura 15). Além disso, isso sugere que os íons do eletrólito têm uma acessibilidade uniforme através das camadas do filme. Com aumento do número de bicamadas, e conseqüentemente com a maior quantidade de material. O aumento na inclinação dos CVs foi observado e está associado ao aumento da resistência do filme. Esse comportamento pode ser principalmente atribuído ao aumento da concentração de PAMAM na estrutura do filme (FÁVERO et al., 2018). A presença de padrões retangulares nas CVs, entre 0 e

0,7 V (vs. Ag/AgCl), indica que o eletrodo armazena energia por meio de uma dupla camada elétrica, conforme descrito em vários estudos. (XU et al., 2017; YANG et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

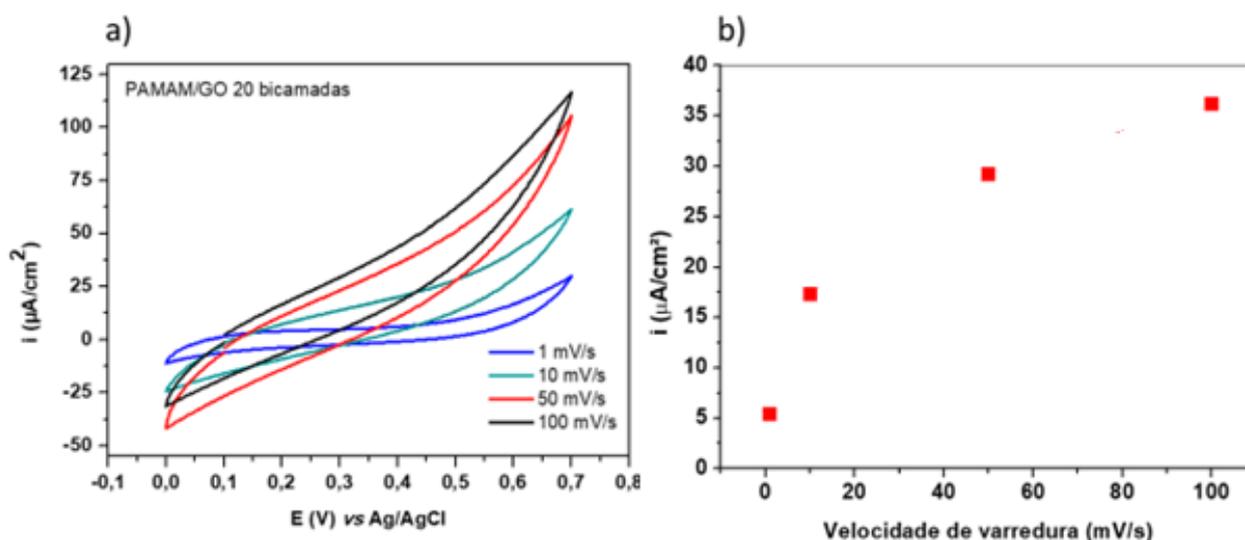
Figura 17- (a) CVs dos filmes LbL PAMAM/GO com diferentes números de bicamadas a 10 mV/s e, (b) sua respectiva correlação entre o número de bicamadas e a densidade de corrente em 0,35 V.



Fonte: Do Autor, 2023.

A partir do perfil voltamétrico das curvas CVs mostrado na Figura 18 a, é possível inferir que o mecanismo de armazenamento de energia é por dupla camada elétrica. Isso ocorre devido ao aumento de corrente observado à medida que se aumentou a velocidade de varredura, como mostrado na Figura 18 b. Não houve nenhuma mudança significativa nas formas das curvas, o que sugere que a estrutura permitiu acesso uniforme dos íons do eletrólito, mesmo em velocidades de varredura mais elevadas (CHEN et al., 2014). Além disso, é importante notar que, mesmo a uma velocidade de 100 mV/s, os formatos das CVs ainda permaneceram retangulares, indicando um comportamento ideal de capacitor (FÁVERO et al., 2018).

Figura 18- (a) CVs dos filmes LbL PAMAM/GO de 20 bicamadas em diferentes velocidades, (b) com as respectivas relações entre a corrente e a velocidade de varredura em 0,35 V.

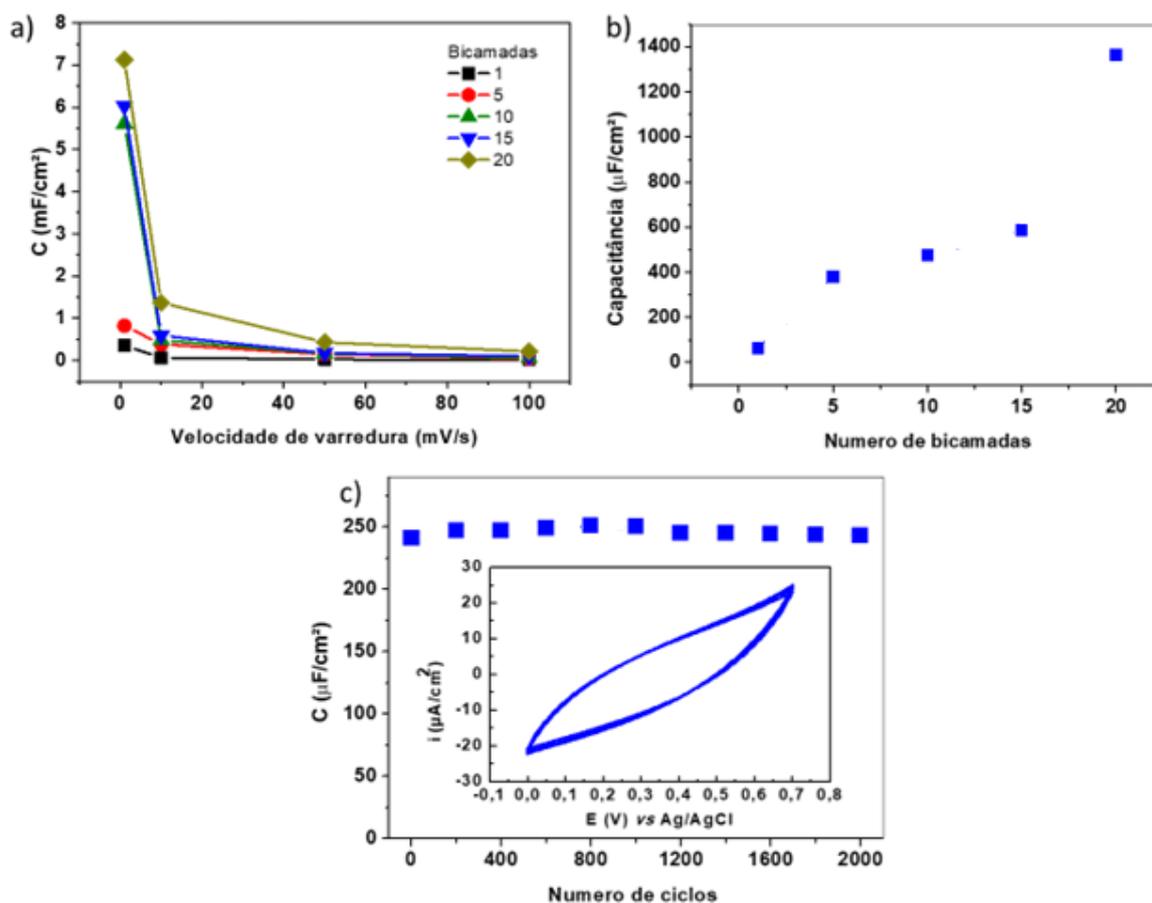


Fonte: Do Autor, 2023.

Ao aumentar a velocidade de varredura, foi observada uma redução nas capacitâncias, o que era esperado devido à maior dificuldade dos íons em acessar a estrutura em velocidades mais elevadas (Figura 19 a). As unidades utilizadas para expressar as capacitâncias adicionadas a partir das curvas CVs foram em mF/cm^2 , o que é mais adequado para caracterizar filmes ultrafinos (conforme KAVITHA; GOPINATH; JOHN, 2015; KWON et al., 2017).

Os filmes de 20 bicamadas apresentaram os maiores valores de capacitância por área, alcançando $7,08 \text{ mF}/\text{cm}^2$, quando a velocidade de varredura foi de $1 \text{ mV}/\text{s}$. Foi observada uma correlação praticamente linear entre os valores de capacitância por área e o número de bicamadas, conforme representado na Figura 19 b. Além disso, os filmes permaneceram estáveis mesmo após serem submetidos a 2000 ciclos a uma velocidade de varredura de $100 \text{ mV}/\text{s}$, sem apresentar perda da capacitância inicial, como exibido na Figura 19 c. O aumento inicial na capacitância observada pode ser atribuído à liberação gradual dos cátions do eletrólito que estavam inicialmente retidos na estrutura, mas que se difundiram gradualmente pela solução ao longo do tempo (conforme mencionado por DONG et al., 2012; SHI et al., 2011).

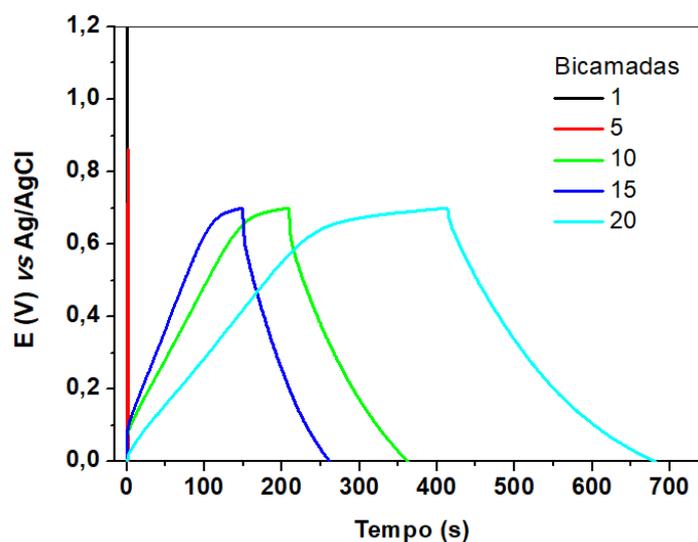
Figura 19- (a) Relação da capacitância específica com a velocidade de varredura dos filmes LbL PAMAM/GO, (b) relação entre a capacitância e número de bicamadas em 10 mV/s e (c) Estabilidade do número de ciclos a 100 mV/s. Inset: 2000 CVs a 100 mV/s.



Fonte: Do Autor, 2023.

A microbalança de cristal de quartzo foi empregada para estimar as massas adsorvidas nos filmes. Os cálculos da massa foram realizados com base em uma média de 15 bicamadas, resultando em uma média de 1,98 microgramas por bicamada. Observou-se um aumento no tempo do ciclo de carga-descarga, em que o tempo de descarga do filme contendo 20 bicamadas, foi de 256 segundos. Utilizando a equação (2) em conjunto com as massas determinadas pelas medidas da microbalança de cristal de quartzo, foi possível obter uma capacitância de 27,70 F/g. Com esses valores, a densidade de energia foi calculada em 1,89 Wh/kg, enquanto a potência atingiu 26,58 W/kg.

Figura 20- Carga e descarga galvanostática dos filmes LbL PAMAM/GO contendo 1,3,5, 10 e 20 bicamadas a uma corrente de $3,0 \times 10^{-6}$ A.

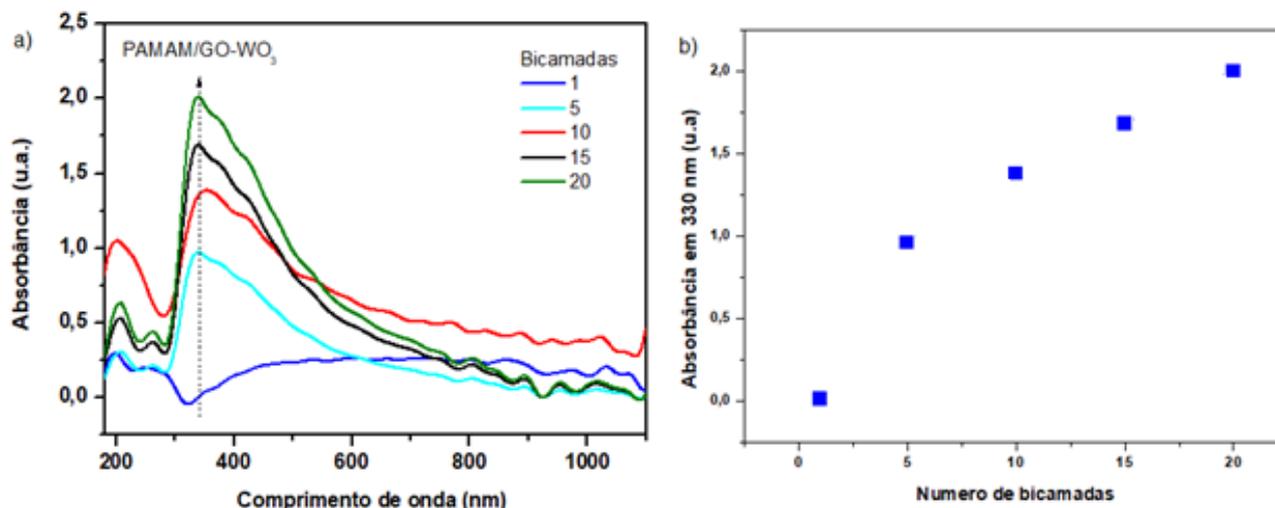


Fonte: Do Autor, 2023.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PAMAM/GO-WO₃

Ao examinar os filmes PAMAM/GO-WO₃, observou-se pela análise de UV-VIS, a presença de uma banda entre 300-500 nm que aumentou em proporção ao crescimento das bicamadas, como mostrado na Figura 21 a. O aumento da intensidade da banda em 330 nm mostrou-se praticamente linear acima de 5 bicamadas, conforme apontado na Figura 21 b. Nota-se que os espectros estão mais alargados na região entre 300-600 nm em relação aos espectros de UV-VIS do filme PAMAM/GO (Figura 15 a). Essa diferença nos espectros pode estar associada à presença das nanofibras de WO₃ incorporadas junto ao óxido de grafeno.

Figura 21- (a) Espectro de UV-VIS do filme LbL PAMAM/GO-WO₃ e a sua (b) correlação linear da absorbância em 330 nm com o aumento do número de bicamadas.



Fonte: Do Autor, 2023.

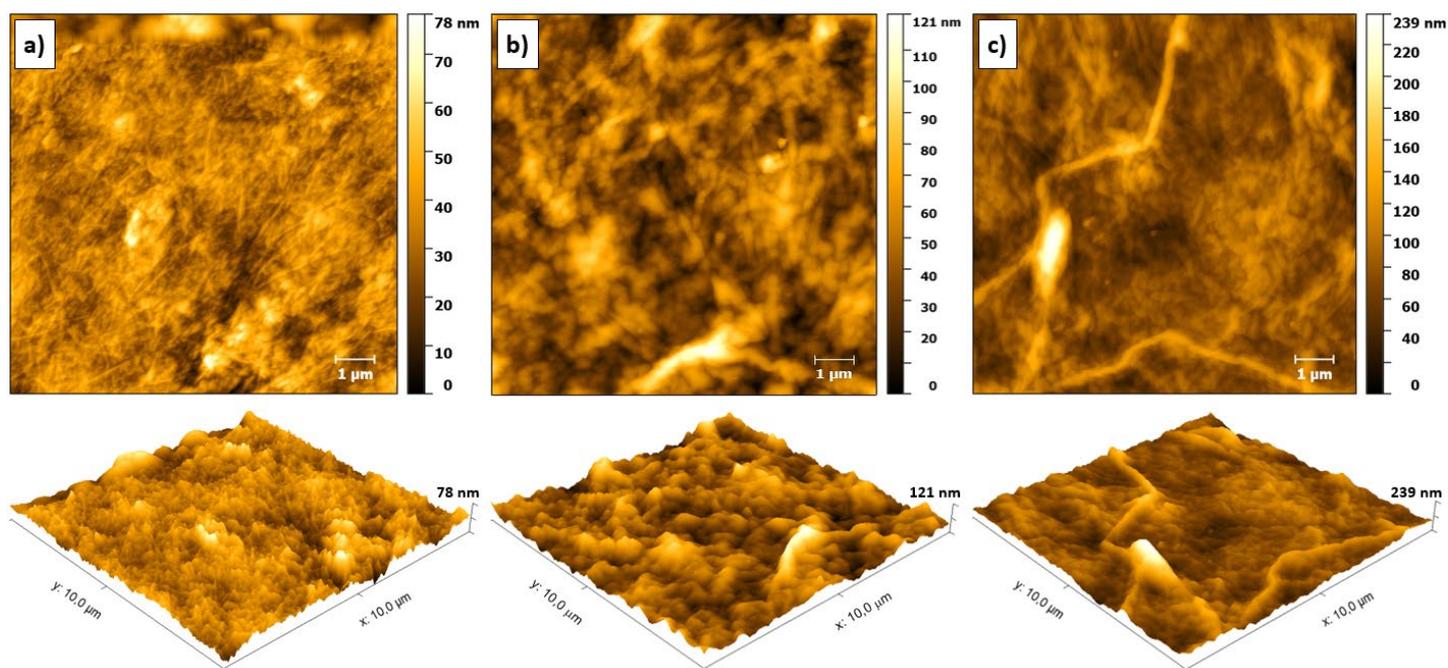
A superfície dos filmes LbL PAMAM/GO-WO₃ também foi analisada por imagens de AFM em uma área de varredura de 10 μm², conforme ilustrado na Figura 22, para filmes com 5, 10 e 20 bicamadas. Assim como observado nos filmes LbL PAMAM/GO (Figura 16), todas as imagens revelaram uma distribuição homogênea e aleatória do filme sobre o substrato. A presença das nanofibras de WO₃ é nítida na superfície do filme com 5 bicamadas (Figura 22 a), exibindo feixes aleatórios que preenchem a área do filme. Nota-se também que o filme exibe uma variação significativa de rugosidade e de área superficial em relação ao filme LbL PAMAM/GO com 5 bicamadas. Essa mudança na superfície é uma característica esperada e confirma a incorporação do WO₃, corroborando com os espectros de UV-VIS (Figura 21 a).

No filme com 10 bicamadas (Figura 22 b) nota-se a formação de uma superfície densa e rugosa com a presença de aglomerados esféricos, originados do PAMAM, cobrindo os feixes de nanofibras de WO₃. Além disso, observa-se ranhuras provenientes do agrupamento das folhas de grafeno e a presença de vales e buracos mais discretos em relação ao filme PAMAM/GO com 10 bicamadas (Figura 16 b). Por outro lado, na Figura 22 c, o filme com 20 bicamadas exibe uma superfície menos rugosa em comparação com a (Figura 16 c), destacando-se a presença de uma superfície mais plana,

predominantemente formada por aglomerados esféricos compactados atribuídos ao PAMAM. Além disso, observa-se ranhuras bem evidentes que cortam a área escaneada da superfície do filme, possivelmente associadas ao empacotamento das folhas de grafeno nesta região.

Diferentemente do observado nos filmes LbL PAMAM/GO, a altura relativa do filme aumentou com o número das bicamadas, passando de 78 nm para 239 nm. Esse comportamento está associado à presença dos feixes de nanofibras de WO_3 que possuem uma nanoestrutura maior do que o PAMAM, combinado com o preenchimento das áreas entre os aglomerados esféricos do dendrímero. Isso resulta na formação de uma bicamada mais regular e com menor interconexão entre as bicamadas superiores do filme, podendo resultar na formação de bicamadas mais espessas.

Figura- 22 (a) Imagens de AFM em vista superior e 3D dos filmes LbL PAMAM/GO- WO_3 com 5 bicamadas, (b) 10 bicamadas, (c) 20 bicamadas em uma área escaneada de $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}$.

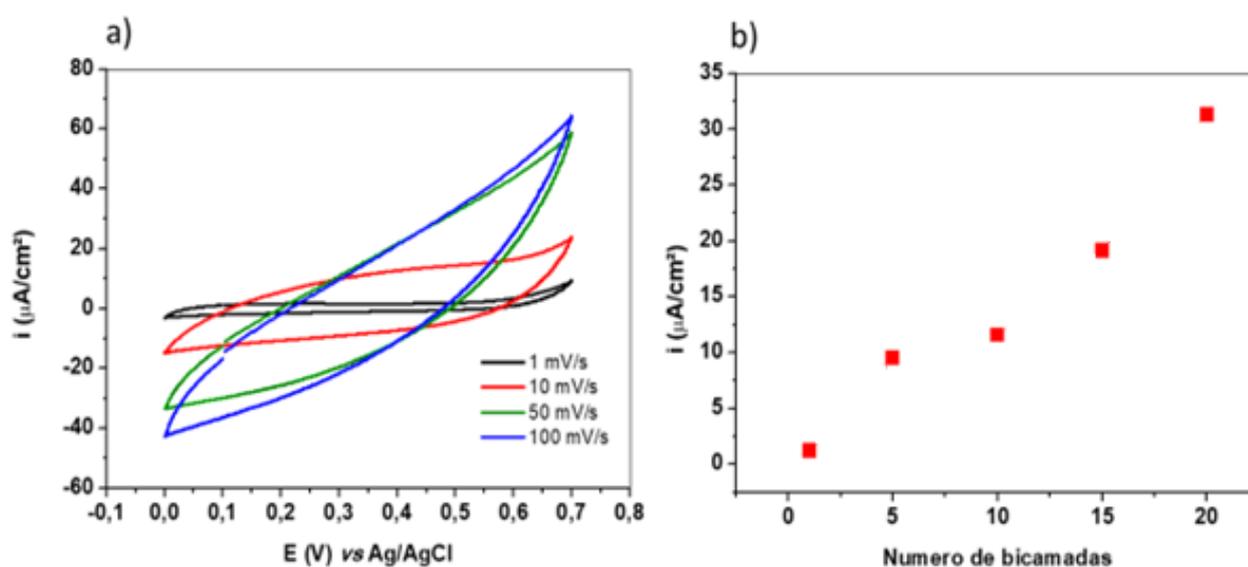


Fonte: Do Autor, 2023.

As propriedades eletrocapacitivas dos filmes, LbL PAMAM/GO- WO_3 também foram analisadas por voltametria cíclica. Ao analisar os formatos dos CVs na Figura 23 a, observa-se que o mecanismo predominante de armazenamento de

energia é por dupla camada elétrica, devido ao aumento da densidade de corrente conforme a velocidade de varredura foi aumentada, como mostrado na Figura 23 b. É notável que não houve mudanças significativas nas formas das curvas, indicando que a estrutura permitiu um acesso uniforme dos íons do eletrólito, mesmo em velocidades de varredura mais elevadas (CHEN et al., 2014). Além disso, é relevante destacar que, mesmo a uma velocidade de 100 mV/s, os formatos dos CVs permaneceram predominantemente retangulares, sugerindo um comportamento ideal de capacitor (FÁVERO et al., 2018).

Figura 23- (a) CVs dos filmes LbL PAMAM/GO-WO₃ com diferentes números de bicamadas a 10 mV/s e sua (b) respectiva correlação entre o número de bicamadas e a densidade de corrente em 0,35 V.

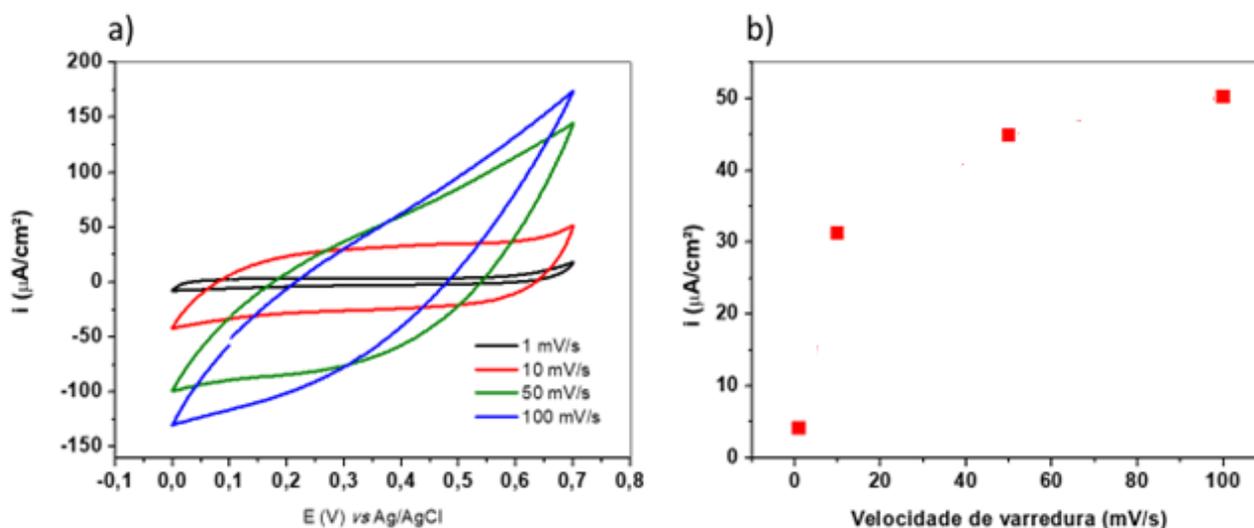


Fonte: Do Autor, 2023.

O mecanismo de armazenamento de energia por dupla camada elétrica para os filmes PAMAM/GO-WO₃ é corroborado com o aumento da densidade de corrente observado à medida que se aumentou a velocidade de varredura, como mostrado na Figura 24. Esse perfil voltamétrico é semelhante ao observado para os filmes PAMAM/GO (Figura 18). Nota-se que mesmo a uma velocidade de 100 mV/s, os formatos das CVs ainda permaneceram com mesmo perfil, indicando um comportamento ideal de capacitor (FÁVERO et al., 2018). Observa-se que a mudança na inclinação das curvas sugere que o acesso uniforme dos íons do

eletrólito com a superfície do eletrodo é afeta em velocidades de varredura mais elevadas, possivelmente devido à maior espessura do filme, conforme mostrado na Figura 22 (CHEN et al., 2014).

Figura 24- (a) CVs dos filmes PAMAM/GO-WO₃ de 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura e sua (b) respectivas relações entre a densidade de corrente e a velocidade de varredura.



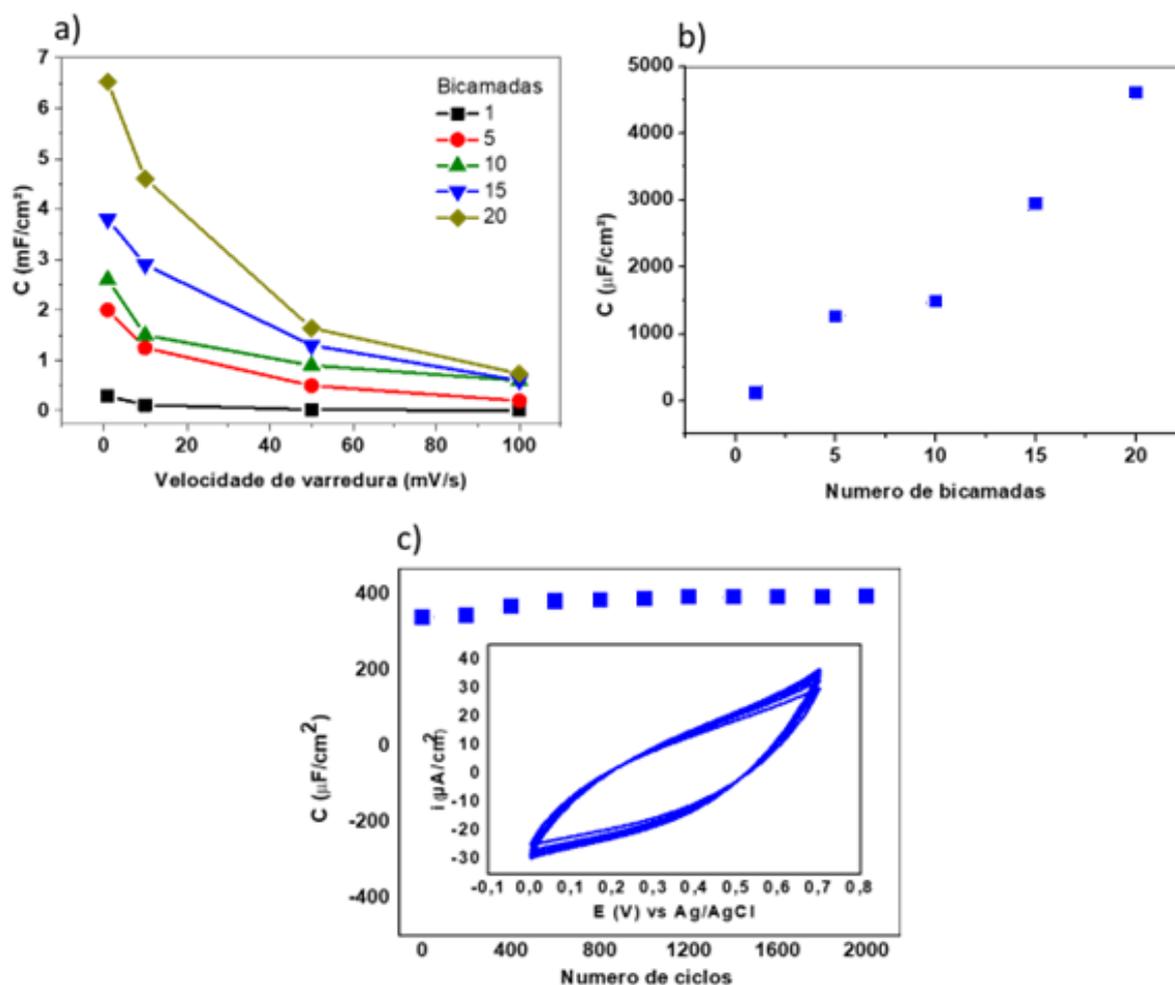
Fonte: Do Autor, 2023.

A Figura 25 a, apresenta uma redução nas capacitâncias para os filmes PAMAM/GO-WO₃, conforme o aumento da velocidade de varredura. Tal efeito era esperado devido à maior dificuldade dos íons em alcançar a superfície do eletrodo em velocidades mais elevadas. Por conseguinte, as unidades utilizadas para expressar as capacitâncias adicionadas a partir das curvas CVs foram em mF/cm², o que é mais apropriado para caracterizar filmes ultrafinos, conforme discutido por KAVITHA, GOPINATH E JOHN (2015) e KWON et al. (2017).

Comparado ao filme de 20 bicamadas PAMAM/GO, o filme de 20 bicamadas PAMAM/GO-WO₃ apresentou uma baixa variação no valor de capacitância entre eles. É importante notar que ambos os filmes exibiram os maiores valores de capacitância por área, atingindo 6,8 mF/cm², quando a velocidade de varredura foi de 1 mV/s. Foi observada uma relação praticamente linear entre os valores

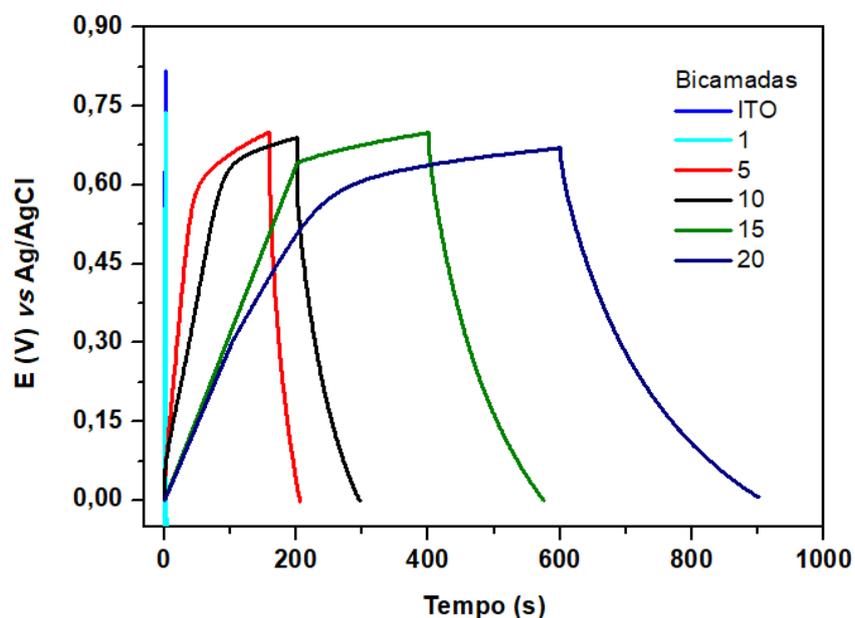
de capacitância por área e o número de bicamadas, conforme mostrado na Figura 25 b. Além disso, os filmes permaneceram estáveis mesmo após 2000 ciclos a uma velocidade de varredura de 100 mV/s, sem apresentar perda da capacitância inicial, como exibido na Figura 25 c. Notou-se um aumento inicial na capacitância, atribuído à liberação gradual dos cátions do eletrólito que estavam inicialmente aprisionados na estrutura, conforme mencionado por DONG et al. (2012) e SHI et al. (2011).

Figura 25- (a) Relação entre a capacitância específica e a velocidade de varredura dos filmes PAMAM/GO-WO₃, (b) relação entre a capacitância e o número de bicamadas em 10 mV/s e (c) Estabilidade do número de ciclos a 100 mV/s. Inset: 2000 CVs a 100 mV/s.



Para calcular a capacitância específica, as massas dos filmes foram determinadas utilizando novamente a microbalança de cristal de quartzo. Os cálculos da massa foram realizados com base em uma média de 15 bicamadas, resultando em um valor de 0,865 microgramas por bicamada. A Figura 26 mostra as curvas de carga e descarga dos filmes PAMAM/GO-WO₃ em diferentes números de bicamadas. Observa-se que o tempo necessário para completar um ciclo de carga-descarga aumentou com crescimento do número de bicamadas. No caso do filme com 20 bicamadas, o tempo de descarga foi de 297 segundos. Ao aplicar a equação (2) em conjunto com as massas determinadas pelas medidas da microbalança de cristal de quartzo, obtivemos uma capacitância de 73,58 F/g. Com base nesses valores, calculamos a densidade de energia como 5 Wh/kg e a potência atingiu 60,61 W/kg. Desta forma, de acordo com o gráfico de Ragone (Figura 2), esses valores de capacitância demonstram que o filme PAMAM/GO-WO₃ se enquadra como um supercapacitor.

Figura 26- Carga e descarga galvanostática dos filmes LbL PAMAM/GO-WO₃ contendo 1,3,5, 10 e 20 bicamadas a uma corrente de $3,0 \times 10^{-6}$ A.



Fonte: Do Autor, 2023.

As capacitâncias obtidas e a estabilidade dos valores são comparáveis e, em alguns casos, superiores aos resultados encontrados em outros estudos

citados na literatura. Por exemplo, FIRAT (2021) alcançou capacitâncias da ordem de 58,3 F/g ao utilizar rGO-WO₃ em solução de ácido sulfúrico como eletrólito, com uma corrente de 1 A/g. Em uma situação semelhante, LIN (2015) observou capacitâncias em torno de 78 F/g ao empregar um eletrodo positivo de trióxido de tungstênio e um eletrodo negativo de grafeno reduzido, operando com uma corrente de 10 A/g.

Em outro estudo mencionado na literatura, WONG (2016) combinou rGO/WO₃ com óxido de tungstênio e grafeno reduzido, utilizando metabissulfato de sódio (Na₂SO₃) como eletrólito empregando a técnica de automontagem (LBL). Nesse caso, o dispositivo apresentou capacitâncias em torno de 85,7 F/g a uma corrente de 0,7 A/g. Em comparação com este trabalho, que também utilizou a mesma técnica, mas com eletrólito e correntes diferentes, obtivemos uma capacitância de 73,58 F/g, mostrando valores de capacitância próximos.

GUPTA (2021) realizou a união de rGO/WO₃, sendo o óxido de tungstênio o eletrodo positivo e o grafeno reduzido o eletrodo negativo. Utilizando ácido sulfúrico como eletrólito, com concentração de 1 molar, e correntes de 1 A/g e 2 mV/s, obteve valores de capacitância de 123 F/g e 457 F/g, respectivamente. PIERETTI (2020), empregando o mesmo eletrólito, desenvolveu compósitos de rGO-WO₃ por meio de uma abordagem de gotejamento, atingindo uma capacitância de 287 F/g com uma corrente de 0,3 A/g.

YUN (2014) desenvolveu um dispositivo utilizando nanofolhas de grafeno como eletrodo negativo e óxido de tungstênio como eletrodo positivo, operando em um sistema com ácido sulfúrico a uma concentração de 1 molar e uma corrente de 0,1 A/g, obtendo uma capacitância de 143,6 F/g.

ASHRAF (2021) e BHOJANE (2022) criaram compósitos (rGO/WO₃) por meio de uma abordagem hidrotérmica utilizando um eletrólito com ácido sulfúrico de concentração 1 molar. Esses compósitos exibiram uma capacitância de 389 F/g a uma corrente de 0,5 A/g e 926 F/g a uma taxa de varredura de 5 mV/s. Já XAVIER (2023) e SAMAL (2018), empregando a mesma síntese, mas com 3 molar de hidróxido de potássio como eletrólito, obtiveram uma capacitância de 382 F/g e 801,6 F/g a uma corrente de 10 mV/s e 4 A/g, respectivamente. Todos esses comparativos se encontram resumidos na Tabela 1.

Tabela 1- Comparativo de sistemas supercapacitores contendo rGO-WO₃.

ARQUITETURA	SÍNTESE	CAPACITÂNCIA	ELETRÓLITO	CONDIÇÕES	ESTABILIDADE	REFERÊNCIA
rGO-WO ₃	eletrodeposição	58.3F/g	1 M H ₂ SO ₄	1 A/g	Não mencionado	FIRAT,2021.
WO ₃ ·H ₂ O/rGO	hidrotérmico leve	78 F/g	1 M H ₂ SO ₄	10 A/ g	97% 900 ciclos	Lin,2015.
rGO/WO ₃	(LBL)	85.7 F/g	1 M Na ₂ SO ₃	0.7 A/g	86% 1000 ciclos	WONG, 2016.
rGO/WO ₃	Hidrotérmico	123F/g	1 M H ₂ SO ₄	1 A/g	92% 2000 ciclos	GUPTA,2021.
Nanofolhas de grafeno-óxido de tungstênio GNS-W	Abordagem de solução fácil	143.6 F/g	1 M H ₂ SO ₄	0.1 A/ g	Não mencionado	Yun,2014.
rGO-WO ₃	dropping	287 F/g	1 M H ₂ SO ₄	0.3 A/ g	70% 3000 ciclos	PIERETTI,2020.
rGO/WO ₃	Hidrotérmico	382 F/g	KOH (3 M)	10 mV/s	85% 10000 ciclos	XAVIER,2023.
HRG//m-WO ₃	Hidrotérmico	389 F/g	1 M H ₂ SO ₄	0.5 A/ g	92 % 5000 ciclos	ASHRAF,2021.
rGO/WO ₃	método químico úmido	457 F/g	1 M H ₂ SO ₄	2 mV/s	94% a 97% (2000 ciclos)	GUPTA,2021.
rGO/WO ₃	Hidrotérmico	801.6 F/g	3 M KOH	4 A/g	75,7% 5000 ciclos	SAMAL, 2018
rGO/WO ₃	Hidrotérmico	926 F/g	1 M H ₂ SO ₄	5 mV/s	82% 2000 ciclos	BHOJANE, SHIRAGE, 2022
rGO/WO ₃	(LBL)	73,58 F/g	KCl (1 M)	100 mV/s	100% 2000 ciclos	Este trabalho

Mesmo apresentando capacitância específica mais alta, os sistemas apontados na Tabela 1 utilizam métodos de processamento diferentes e mais complexos de nanomateriais à base de WO₃ incorporados com óxido de grafeno. Enquanto o nosso estudo concentrou-se em um método simples e direto que apontou para um filme nanoestruturado viável como um potencial nanocompósito a ser utilizado como um supercapacitor para aplicações de armazenamento de energia. A capacitância específica de 73,6 F/g demonstra a capacidade de armazenamento de carga como supercapacitor do sistema LbL PAMAM/GO-WO₃. Além disso, o uso de KCl (1 M) como eletrólito sugere uma boa compatibilidade e condutividade iônica para um desempenho eficaz do eletrodo em um meio neutro. A taxa de varredura de 100 mV/s indica uma resposta rápida às variações de tensão, enquanto a manutenção de 100% da capacidade após 2000 ciclos evidencia sua excelente estabilidade ao longo do

tempo. Essas características, apresentando capacidade de armazenamento com desempenho estável e eficiente, aliadas à estabilidade a longos ciclos, fazem do filme LbL PAMAM/GO-WO₃ um sistema promissor a ser mais explorado em aplicações como eletrodo supercapacitor.

5. CONCLUSÃO

Nanofibras de WO_3 foram incorporadas em GO e junto com o dendrímero PAMAM foram preparados filmes nanoestruturados por meio da técnica de automontagem (*Layer-by-Layer*). As análises espectroscópicas na região do UV-VIS confirmaram a formação dos filmes. A superfície do filme foi analisada por AFM, que revelou a sua morfologia nanoestruturada. As propriedades eletrocapacitivas foram examinadas por meio de voltametria cíclica (CV) e medidas de carga e descarga, revelando filmes com aumento na capacitância por área. Os valores de capacitância obtidos foram de 7,08 mF/cm² e 27,70 F/g para os sistemas de arquitetura PAMAM/GO e PAMAM/GO- WO_3 , respectivamente, a uma corrente de $1,1 \times 10^{-5}$ A e uma taxa de varredura de 100 mV/s. Todos esses sistemas demonstraram excelente estabilidade, mantendo uma retenção capacitiva de 100% ao longo de 2.000 ciclos. Esses resultados apontam para um desempenho relevante em comparação com estudos prévios que empregaram os mesmos materiais, evidenciando o potencial de sistemas nanoestruturados baseados em filmes automontados para aplicação em dispositivos supercapacitores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, Elham et al. Dendrimers: synthesis, applications, and properties. **Nanoscale research letters**, v. 9, p. 1-10, 2014.

ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific reports*, v. 5, 2015.

ABOELAZM, E. et al. Nanoestruturação sinérgica de carboneto de CoNi/óxido de grafeno reduzido derivado de polímeros de coordenação porosos para supercapacitores híbridos de alto desempenho. **Jornal de Armazenamento de Energia**, v. 72, p. 108580, 2023.

ACEVEDO, N. C.; MARANGONI, A. G. Nanostructured Fat Crystal Systems. *Annual Review of Food Science and Technology*, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 71–96, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030713-092400>

ACIK, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. **Nature Materials**, v. 9, n. 10, p. 840, 2010.

Araújo, R. V.; Santos, S.S; Igne, F. E.; Giarolla, J. Novos avanços em aplicações biomédicas gerais de dendrímeros PAMAM. *Molecules* **2018**, 23, 2849. <https://doi.org/10.3390/molecules23112849>

ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. M. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application, *Phys. Chem.*, v. 9, p. 2319-2340, 2007.

ASHRAF, M. et al. A High-Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Tungsten Oxide Nanoplates and Highly Reduced Graphene Oxide Electrodes. *Chemistry—A European Journal*, v. 27, n. 23, p. 6973-6984, 2021.

BECERRIL, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, n. 3, p. 463-470, 2008.

BHOJANE, P.; SHIRAGE, P. M. Facile preparation of hexagonal WO₃ nanopillars and its reduced graphene oxide nanocomposites for high-performance supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, v. 55, p. 105649, 2022.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

C. PENG, J. LANG, S. XUB, X. WANG, Oxygen-enriched activated carbons from pomelo peel in high energy density supercapacitors. *RSC Advances* 4 (2014) 54662-54667.

CAI, Y. *et al.* Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode. *Ceramics International*, v. 40, n. 3, p. 4109-4116, 2014.

CAO, X. *et al.* Preparation of novel 3D graphene networks for supercapacitor applications. **Small**, v. 7, n. 22, p. 3163-3168, 2011.

CAO, Y. *et al.* Lithium vanadate nanowires reduced graphene oxide nanocomposites on titanium foil with super high capacities for lithium-ion batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 210-216, 2017.

CARAMORI, S., *et al.* Efficient Anodically Grown WO₃ for Photoelectrochemical Water Splitting. in EMRS Symposium T on Materials for Solar Hydrogen via Photo-Electrochemical Production held at the EMRS Spring Meeting. 2011. Nice, FRANCE.

CHANG, G. AND M. XU, Research Progress and Potential Application of WO₃ Electrochromic Films, in *Materials Engineering And Technology*. 2014. p. 373-379.

CHEN, L. *et al.* Bacterial-cellulose-derived carbon nanofibers MnO₂ and nitrogen-doped carbon nanofiber electrode materials: an asymmetric supercapacitor with high energy and power density. *Advanced Materials*, v. 25, n. 34, p. 4746-4752, 2013.

CHEN, Q.L., WO₃ concentration-dependent magneto-optical properties of Faraday rotating glasses and glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019. 522.

CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, v. 48, n. 4, p. 1146-1152, 2010.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, v. 6, n. 6, p. 711-723, 2010.

DANG, X.M., *et al.*, WO₃ Inverse Opal Photonic Crystals: Unique Property, Synthetic Methods and Extensive Application. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021. 39(6): p. 1706-1715.

DECHER, G.; LEHR, B.; LOWACK, K.; LVOV, Y.; SCHMITT, J. New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA. *Biosensors & Bioelectronics*, v. 9, n. 9-10, p. 677-684, 1994.

DI VALENTIN, C., WANG, F., PACCHIONI, G. Tungsten oxide in catalysis and photocatalysis: Hints from DFT. *Topics in Catalysis*, 56(15–17), p. 1404–1419, 2013.

DÍAZ, R., J.; DORANTES, G., V.; PÉREZ, B., A.; BALDERAS, L., J. A. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO₃) by resistive heating of a tungsten filament. *Superficies y vacío*, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 12–17, 2008. Disponible en:

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212008000200003&lng=es&nrm=iso

DONG, C.J., et al., A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties. *Journal Of Alloys And Compounds*, 2020. 820.

DONG, J. *et al.* Nickel selenide/reduced graphene oxide nanocomposite as counter electrode for high efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 217-222, 2017.

DONG, X. *et al.* Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three-dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications. *RSC Advances*, v. 2, n. 10, p. 4364-4369, 2012.

DONG, X. *et al.* Layer-by-layer engineered Co–Al hydroxide nanosheets/graphene multilayer films as flexible electrode for supercapacitor. *Langmuir*, v. 28, n. 1, p. 293-298, 2012.

EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 5, p. 270-274, 2008.

FAN, H.T.; XU, X.J.; MA, X.K.; ZHANG, T. Preparation of LaFeO₃ nanofibers by electrospinning for gas sensors with fast response and recovery. *Nanotechnology*, [s. l.], v. 22, n. 11, p. 115502, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/11/115502>

FANG, C., H. WANG, and S.Q. Shi, Research progress of electrochromic performances of WO₃. *Acta Physica Sinica*, 2016. 65(16).

FÁVERO, V. O. *et al.* Layer-by-layer nanostructured supercapacitor electrodes consisting of ZnO nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 9, p. 6719-6728, 2018.

FERNÁNDEZ, M. M. J. *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426-6432, 2010.

FERREIRA, M.; FIORITO, P. A.; OLIVEIRA, O. N., DE TORRESI, S. I. C. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer (LbL) adsorption technique. *Biosensors & Bioelectronics*, v. 19, n. 12, p. 1611-1615, 2004.

FIRAT, Y. E. Pseudocapacitive energy storage properties of rGO-WO₃ electrode synthesized by electrodeposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 133, p. 105938, 2021.

FRANÇA, E. Produção de filmes automontados constituídos por polianilina associados ao exopolissacarídeos fúngico botriosfera. 2007. 58p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós – Graduação em Biotecnologia, Londrina, 2007.

FU, W. *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of magnetically recoverable palladium/reduced graphene oxide nanocomposites and its catalytic applications in cross-coupling reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 83-92, 2017.

GARCÍA, E. C. H.; NICHÓ, M. E.; HU, H.; ALVARADO, T. G.; ALTUZAR, C. P.; CADENAS, P. G.; HERNÁNDEZ, M. D. Effect of Microwave Radiation on the Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) and the Subsequent Photovoltaic Performance of CdS/P3HT Solar Cells. *International Journal of Polymer Science*, [s. l.], v. 2016, p. 1926972, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2016/1926972>

GERAND, B. *et al.* Structural Study of a New Hexagonal Form of Tungsten Trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 29, p. 429-434, 1979.

Gheybi, H., Sattari, S., Soleimani, K. *et al.* Híbridos de grafeno-polímero dendrítico: síntese, propiedades e aplicações. *J IRAN CHEM SOC* **17**, 735–764 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01817-w>

GÓMEZ, N. C. *et al.* Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Letters*, v. 7, n. 11, p. 3499-3503, 2007.

GUPTA, S. P. *et al.* Highly ordered nano-tunnel structure of hydrated tungsten oxide nanorods for superior flexible quasi-solid-state hybrid supercapacitor. *Applied Surface Science*, v. 545, p. 149044, 2021.

GUPTA, S. P. *et al.* High-rate quasi-solid-state hybrid supercapacitor of hierarchical flowers of hydrated tungsten oxide nanosheets. *Electrochimica Acta*, v. 366, p. 137389, 2021.

HAMMOND, P. T. Form and function in multilayer assembly: New applications at the nanoscale. *Adv. Mater.*, v. 16, p. 1271-1293, 2004.

HARISH, K.; MANISHA, P. S. Synthesis and Characterization of MnO₂ Nanoparticles using Co-precipitation Technique. *International Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 3, p. 155-160, 2013.

HO, T. A.; JUN, T.S.; KIM, Y. S. Material and NH₃-sensing properties of polypyrrole-coated tungsten oxide nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s. l.], v. 185, p. 523–529, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513006126>

HOLDER, C. F.; SCHAACK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano*, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>

HONGHONG, R. *et al.* Electrochemical sensors based on electrochemically reduced graphene oxide. *Progress in Chemistry*, v. 28, n. 2-3, p. 337-352, 2016.

Jayakumar, K. et al. Layer-by-layer-assembled AuNPs-decorated first-generation poly(amidoamine) dendrimer with reduced graphene oxide core as highly sensitive biosensing platform with controllable 3D nanoarchitecture for rapid voltammetric analysis of ultratrace DNA hybridization. *ACS Appl. Mater. Inter.* 10, 21541–21555 (2018).

JEON, J.W. SHARMA, R.; MEDURI, P.; AREY, B. W.; SCHAEF, H. T.; LUTKENHAUS, J. L.; LEMMON, J. P.; THALLAPALLY, P. K.; NANDASIRI, M. I., MCGRAIL, B. P.; NUNE, S. K. In Situ One-Step Synthesis of Hierarchical Nitrogen-Doped Porous Carbon for High-Performance Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v.6, p. 7214–7222, 2014.

JEON, J.W.; O'NEAL, J.; SHAO, LIN; LUTKENHAUS, J. L. Charge Storage in Polymer Acid-Doped Polyaniline-Based Layer-by-Layer Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, p. 10127–10136, 2013.

Jiang, W., Wu, L., Duan, J., Yin, H. & Ai, S. Ultrasensitive electrochemiluminescence immunosensor for 5-hydroxymethylcytosine detection based on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles and PAMAM dendrimers. *Biosens. Bioelectron.* 99, 660–666 (2018).

JIANG, X. *et al.* High-performance silicon-organic hybrid solar cells via improving conductivity of PEDOT: PSS with reduced graphene oxide. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 398-404, 2017.

KALANUR, S.S., L.T. DUY, AND H. Seo, Recent Progress in Photoelectrochemical Water Splitting Activity of WO₃ Photoanodes. *Topics in Catalysis*, 2018. 61(9-11): p. 1043-1076.

KAVITHA, M. K.; GOPINATH, P.; JOHN, H. Reduced graphene oxide–ZnO self-assembled films: tailoring the visible light photoconductivity by the intrinsic defect states in ZnO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 22, p. 14647-14655, 2015.

KRÜGER, P.; KOUTIRI, I.; BOURGEOIS, S. First-principles study of hexagonal tungsten trioxide: Nature of lattice distortions and effect of potassium doping. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(22), p. 1–6, 2012.

KULANDAIVALU, S. et al. Energia específica ultra-alta de polipirrol / óxido de grafeno / nanotubo de carbono de paredes múltiplas camada por camada | compósito de polipirrol/óxido de manganês para supercapacitor. **Jornal de Armazenamento de Energia**, v. 101219, 2020.

KWON, S. R. et al. Robust and flexible aramid nanofiber/graphene layer-by-layer electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v.9, n. 20, p. 17125-17135, 2017.

LI, D. et al. Porous CuO/reduced graphene oxide composites synthesized from metal-organic frameworks as anodes for high-performance sodium-ion batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 350-358, 2017.

LI, X.; WEI, B. Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy*, v.2, p. 159-173, 2013.

LITTLEJOHN, S. D. Background theory. In: **Electrical Properties of Graphite Nanoparticles in Silicon**. Springer International Publishing, 2014. p. 5-38.

LIU, L. et al. A detailed investigation on the performance of dye-sensitized solar cells based on reduced graphene oxide-doped TiO₂ photoanode. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 13, p. 8070-8083, 2017.

LIU, P. et al. Reduced graphene oxide-coated mulberry-shaped α -Fe₂O₃ nanoparticles composite as high performance electrode material for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, 2017.

LIU, W.; YAN, X.; XUE, Q. Multilayer hybrid films consisting of alternating graphene and titanium dioxide for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem.*, v. 1, p. 1413, 2013.

LUO, H. *et al.* Copper matrix composites enhanced by silver/reduced graphene oxide hybrids. **Materials Letters**, v. 196, p. 354-357, 2017.

LUTKENHAUS, J. L.; HAMMOND, P. T. Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors. *Soft. Mat.* v. 3, p. 804-816, 2007.

MA, L. *et al.* Hydrothermal preparation and supercapacitive performance of flower-like $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /reduced graphene oxide composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 481, p. 609-615, 2015.

MA, L.; ZHOUA, X.; XUA, L.; XUA, X.; ZHANGA, L.; YEA, C.; LUOA, J.; CHENB, W. Hydrothermal preparation and supercapacitive performance of flower-like $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /reduced graphene oxide composite. Elsevier, 2015.

MATTHEWS, S., Plasma spraying of Al_2O_3 - WO_3 composite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2012. 206(14): p. 3323-3331.

MENG, L.X., *et al.*, Synthesis of WO_3 microfibers and their optical properties. *Ceramics International*, 2017. 43(9): p. 7048-7056.

METIN, Ö. *et al.* Monodisperse Ag/Pd core/shell nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as highly efficient catalysts for the transfer hydrogenation of nitroarenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 498, p. 378-386, 2017.

MIKE, J. F.; LUTKENHAUS, J. L. ELECTROCHEMICALLY ACTIVE POLYMERS FOR Electrochemical Energy Storage: Opportunities and Challenges. *ACS Macro Lett.*, v. 2, p. 839-844, 2013.

MORAIS, P. V. de. **Nanofibras, microflores e nanopartículas de WO_3 sintetizadas via métodos de electrospinning e hidrotérmal aplicadas na detecção dos gases NO_2 , H_2 e CO .** 2021. 140 p. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Unesp, Instituto de Química, Araraquara, 2021.

NAYAK, A. K.; KUMAR DAS, A.; PRADHAN, D. High Performance Solid-State Asymmetric Supercapacitor using Green Synthesized Graphene-WO₃ Nanowires Nanocomposite. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017.

NETO, A. B. S. **ESTUDO AB INITIO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO** Tese (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Faculdade de Ciência e Engenharia de Materiais. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Paulo, 2021.

NGUYEN, T.A.; PARK, S.; KIM, J. B.; KIM, T. K.; SEONG, G. H.; CHOO, J.; KIM, Y. S. Polycrystalline tungsten oxide nanofibers for gas-sensing applications. Sensors and Actuators B: Chemical, [s. l.], v. 160, n. 1, p. 549–554, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511007519>

OLIVEIRA JR., O. N.; IOST, R. M.; SIQUEIRA JR., J. R.; CRESPILO, F. N.; CASELI, L. Nanomaterials for Diagnosis: Challenges and Applications in Smart Devices Based on Molecular Recognition. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 6, p. 14745–14766, 2014.

OLIVEIRA, D. A. et al. Filmes nanoestruturados contendo grafeno e óxidos metálicos para estudo em dispositivos supercapacitores. 2021.

OLIVEIRA, D. A.; LUTKENHAUS, Jodie L.; SIQUEIRA JR, J. R. Construção de filmes nanoestruturados camada por camada combinando nanocompósito reduzido de óxido de grafeno-dióxido de manganês em eletrodos supercapacitores. **Filmes Sólidos Finos**, v. 718, pág. 138483, 2021

OLIVEIRA, D. A.; OLIVEIRA JR., O. N.; SIQUEIRA JR., J. R. Amperometric sensors based on carbon nanotubes in layer-by-layer films. 2017.

PANDE, S.; CROOKS, R. M. Analysis of poly (amidoamine) dendrimer structure by UV-Vis spectroscopy. Langmuir, v. 27, n. 15, p. 9609-9613, 2011.

PIERETTI, J. C. et al. High capacitive rGO/WO₃ nanocomposite: the simplest and fastest route of preparing it. *Applied Nanoscience*, v. 10, p. 165-175, 2020.

ROBINSON, J. T. et al. Reduced graphene oxide molecular sensors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3137-3140, 2008.

SAMAL, R. et al. Facile production of mesoporous WO₃-rGO hybrids for high-performance supercapacitor electrodes: an experimental and computational study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 7, n. 2, p. 2350-2359, 2018.

SAXENA, S. et al. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Applied Physics Letters*, v. 99, n. 1, p. 013104, 2011.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen BT - Kolloidchemie Ein Lehrbuch. In: ZSIGMONDY, R. (Ed.). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. p. 387–409.

SCHILLER, R.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Phase stability and photocatalytic activity of Zr-doped anatase synthesized in miniemulsion. *Nanotechnology*, [s. l.], v. 21, n. 40, p. 405603, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/21/40/405603>

SHAO, L.; JEON, J.W.; LUTKENHAUS, J. L. Polyaniline Nanofiber/Vanadium Pentoxide Sprayed Layer-by-Layer Electrodes for Energy Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 14421-14428, 2014.

SHI, W. et al. Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 10, p. 3422-3427, 2011.

SICILIANO, T.; TEPORE, A.; MICOCCI, G.; SERRA, A.; MANNO, D.; FILIPPO, E. WO₃ gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. *Sensors and*

Actuators B: Chemical, [s. l.], v. 133, n. 1, p. 321–326, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400508001536>

SIQUEIRA JR., J. R. *et al.* Immobilization of biomolecules on nanostructured films for biosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 6, p. 1254-1263, 2010.

SIQUEIRA JR., J. R. *et al.* Processing of electroactive nanostructured films incorporating carbon nanotubes and phthalocyanines for sensing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 9050-9055, 2008.

SIQUEIRA JR., J. R.; CASELI, L.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA JR., O. N. Immobilization of biomolecules on nanostructured films for biosensing. *Biosens. Bioelectron.*, v.25, p. 1254-1263, 2010.

SIQUEIRA, JR., J. R.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA, O. N. Bifunctional electroactive nanostructured membranes. *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 11, p. 2676-2680, 2007.

SRIRAM, S.R., *et al.*, Nanostructured WO₃ based gas sensors: a short review. *Sensor Review*, 2021.

STANKOVICH, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

SURIANI, A. B. *et al.* Electrical enhancement of radiation-vulcanized natural rubber latex added with reduced graphene oxide additives for supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 11, p. 6611-6622, 2017.

TOMALIA, Donald A. *et al.* Uma nova classe de polímeros: macromoléculas starburst-dendríticas. **Polymer journal** , v. 17, n. 1, p. 117-132, 1985.

VIEIRA, N. C. S.; FERNANDES, E. G. R.; FACETO, A. D.; ZUCOLOTTO V.; GUIMARÃES, F. E. G. Nanostructured polyaniline thin films as pH sensing

membranes in FET-based devices. *Sensors and Actuators B – chemical*. 2011. In press.

VILIAN, A. E. *et al.* Pd nanospheres decorated reduced graphene oxide with multi-functions: Highly efficient catalytic reduction and ultrasensitive sensing of hazardous 4-nitrophenol pollutant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, p. 54-62, 2017.

WILLNER, I.; WILLNER, B. Biomolecule-Based Nanomaterials and Nanostructures. *Nano Lett*, v. 10, p. 3805-3815, 2010.

WONG, C. P. P. *et al.* Synthesis of reduced graphene oxide/tungsten trioxide nanocomposite electrode for high electrochemical performance. *Ceramics International*, v. 42, n. 11, p. 13128-13135, 2016.

WU, C. *et al.* Reduced graphene oxide as a dual-functional enhancer wrapped over silicon/porous carbon nanofibers for high-performance lithium-ion battery anodes. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 13, p. 7984-7996, 2017.

XAVIER, J. R. *et al.* Evaluation of reduced graphene oxide/WO₃/WS₂ hybrids for high performance supercapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 947, p. 169483, 2023.

XU, X. *et al.* Walnut shell derived porous carbon for a symmetric all-solid-state supercapacitor. *Applied Surface Science*, v. 411, p. 170-176, 2017.

YANG, P. *et al.* Preparation and application of PANI/N-doped porous carbon under the protection of ZnO for supercapacitor electrode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, n. 10, p. 7333-7342, 2017.

Yang, X.S., Y. Wang, and L. Dong., Microstructure and electrical properties of CeO₂-doped WO₃ ceramics prepared by nanopowders, in *High-Performance Ceramics Iii*, Pts 1 and 2, W. Pan, *et al.*, Editors. 2005. p. 381-384.

YU, G.; XIE, X.; PAN, L.; BAO, Z.; CUI, Y. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, v. 2, p. 213-234, 2013.

ZHANG, J. et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*, v. 46, n. 7, p. 1112-1114, 2010.

ZHANG, Y. *et al.* Self-templated synthesis of nickel silicate hydroxide/reduced graphene oxide composite hollow microspheres as highly stable supercapacitor electrode material. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, n. 1, p. 325, 2017.

ZHI, M.; XIANG, C.; LI, J.; LI, M.; WU, N. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, v. 5, p. 72, 2013.

ZHU, X. *et al.* Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. **ACS Nano**, v. 5, n. 4, p. 33-38, 2011.

7. APÊNDICE.

PUBLICAÇÃO DE RESUMO E TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

Investigation of nanostructured films containing PAMAM, reduced graphene oxide and tungsten oxide for application in supercapacitors

Vanderley Ferreira Gomes Junior¹, Danilo Alves Oliveira², José Roberto Siqueira Junior¹

¹Universidade Federal do Triângulo Mineiro, ²Universidade Federal do Triângulo Mineiro
(Departamento de química)

e-mail: junior.0788@hotmail.com

Supercapacitors are energy storage devices that have attracted attention of researchers due to their unique characteristics, including as high power density, fast charge and discharge rates and long lifetime [1,2]. Different combinations of materials and different ways of arranging them have been the focus of research in recent decades. In this study, we investigated the combination of poly(amidoamine) (PAMAM), reduced graphene oxide (rGO) and tungsten oxide (WO₃) as nanostructured films assembled on conductive substrates of indium tin oxide (ITO) as a supercapacitor electrode for energy storage application. Using the layer-by-layer technique, multilayer films with high capacitance values were found for films containing 20 bilayers. Cyclic voltammetry revealed an areal capacitance of ca. 6.5 mF/cm² at a scan rate of 1 mV/s. The galvanostatic charge-discharge characterization pointed to a discharge time of ca. 300 s at a current of 3 μ A, which permitted reaching a specific capacitance value of 75 F/g, with an energy density of 5 Wh/kg and a power density of 60.6 W/kg. The latter values compared with blank control electrodes without WO₃ exhibited capacitance and energy and power densities 2.5 times lower, demonstrating that the presence of WO₃ was essential to achieve a supercapacitor with improved performance. These findings prove that nanostructured films based on rGO-WO₃ can be employed and expanded for supercapacitors applications.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Brazilian Foundations FAPEMIG (Grants APQ-01464-18 and BPD-00880-22) and CNPq (Grants 437785/2018-1 and 150431/2023-6).

References

- [1] XIAO, H. et al. Journal of Alloys and Compounds, vol. 738, p. 25-31 (2018) [2]
JI, J. et al. ACS Nano, vol. 7, p. 6237-6243 (2013)

