

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Preparação de Eletrodos de Grafeno-Aço para Síntese de polímeros condutores
Bolsista: Camila Brito de Souza
Orientador(a): Emerson Sarmiento Gonçalves
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2015 a julho de 2016

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção e o estudo morfológico, estrutural e elétrico de compósitos produzidos com a união entre o polímero condutor polianilina (PAni) e o grafeno e seus derivados. Busca-se realizar um estudo sobre a interação desses materiais, visto que os mesmos possuem propriedades muito interessantes, e tem despertado enorme interesse na comunidade científica, devido ao amplo campo de aplicações que abrangem. Para o projeto PIBIC apresentado, realizou-se a síntese de óxido de grafite, com posterior tratamento térmico a 400 °C, para obter o rGO. Produzindo-se filmes do compósito (GO/PAni e rGO/PAni), variando-se a concentração de PAni obtida no LCFQ/AMR em solução de GO comercial Sigma Aldrich 4 mg/ml e de rGO 4mg/ml. Os materiais estudados foram submetidos a caracterizações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise de Rede Vetorial (VNA) pela técnica de guia de onda retangular WR90.

1. Introdução

O grafeno é um dos alótropos de carbono, sendo a monocamada constituinte do grafite. Os carbonos desse material possuem hibridização sp^2 , formando uma rede de anéis hexagonais, e um material de apenas duas dimensões. Características que geram propriedades interessantes, como alto módulo de Young, alta condutividade térmica e elétrica, que conferem ao mesmo uma enorme empregabilidade [1,2]. Atualmente, como uma das melhores alternativas para obtenção de grafeno, tem-se o óxido de grafeno reduzido (rGO), o qual possui a mesma estrutura cristalina do grafeno, porém com certas imperfeições devido à alta energia envolvida na retirada dos grupos oxigenados existentes do precursor desse material, que podem ocorrer principalmente por via química ou térmica [3]. Um precursor do grafeno muito importante é o óxido de grafeno (GO), o qual consiste em uma monocamada de carbono com grupos funcionais oxigenados, os quais mudam a hibridização do carbono do grafeno de sp^2 para sp^3 no óxido, formando um material isolante e hidrofílico, e também com propriedades muito interessantes[4]. A polianilina (PAni) é formada pela junção entre

unidades de benzenóides e/ou quinóides, que conferem uma singular capacidade de oxirredução ao material, permitindo diferentes estados de oxidação ao mesmo. Tem-se destacado por ser um material de baixo custo e processo de síntese bastante discutido, além de possuir importantes propriedades como estabilidade térmica, dopagem/desdopagem em ambientes ácidos ou básicos, biocompatibilidade e alta atividade eletroquímica[5]. A produção nacional de dispositivos eletrônicos para indústria aeroespacial ainda é incipiente; a idéia deste projeto aponta para o domínio de tecnologia para essa área estratégica, visando principalmente obtenção de sensores e eletrodos, por meio de estudo de materiais de fronteira, grafeno e seus óxidos, assim designados, cujas pesquisas iniciais foram publicadas em 2004 [6]. Devido à importância que o compósito de Polianilina e Grafeno ou seus similares possuem, o presente trabalho visa produzir filmes com essa composição. Inicialmente, a produção desse material ocorreria por meio eletroquímico, porém algumas dificuldades operacionais ofereceram obstáculos à eletrossíntese de PANi sobre grafeno. Enquanto isso, foi testado um método diferenciado para favorecer as interações entre a PANi quimicamente sintetizada e GO comercial em suspensão aquosa. Através do método de mistura física observou-se interações entre os materiais, porém em análises preliminares não se observou sinais de atividade elétrica importante, partiu-se então para testar o compósito de PANi com estruturas reduzidas de GO (rGO), onde se obteve interações via campo elétrico mais pronunciadas. Nesse sentido, optou-se por inserir no estudo uma análise do óxido de grafeno reduzido, e com isso otimizar as propriedades do compósito estudado e atender a aplicação como filtro eletromagnético, assim como construir em trabalhos futuros um banco de dados para aplicação como eletrodos ou sensores.

3. Materiais e métodos

3.1 Síntese de filmes de GO-PANi e rGO-PANi

Prepararam-se compósitos de Polianilina dopada com Óxido de Grafeno e também com Óxido de grafeno reduzido, com diferentes concentrações de PANi (0%, 25%, 50% ,75% e 100%). Os detalhes da síntese desse compósito podem ser verificados no relatório parcial do projeto.

3.2 Síntese de óxido de grafeno

O método utilizado foi o de Hummers. Primeiramente adicionou-se 7,502 g de grafite, em 99,7 mL de ácido fosfórico, com 900,23 ml de ácido sulfúrico e 45,009 g de permanganato de potássio, permanecendo a solução em agitação magnética por 2 horas. Após 2 dias em

repouso, colocou-se o sistema em banho Maria a 50 °C por 6 horas, sob agitação. A seguir, ainda sob agitação e em banho de gelo, inseriu-se na solução 1005,2 mL de água deionizada a solução, seguido de 22,5 mL de peróxido de hidrogênio. Após uma semana em repouso, iniciou-se a lavagem do material produzido, levando-se o sólido para centrifugar numa programação de 5000 rpm em 30 minutos, ao final de cada uma dessas sessões trocou-se a água e repetiu-se o processo até o sobrenadante atingir pH 3. Levou-se o óxido de grafite para secagem em estufa a vácuo a 40 °C, retirando-se assim a água residual, formando filmes. Para a obtenção do óxido de grafeno reduzido, cortou-se o filme em pedaços menores para que coubessem em um porta-amostra de quartzo cilíndrico, o qual foi levado para o forno EDG cilíndrico para pirolisar a temperatura de 400 °C, com patamar de 15 min, obtendo-se após esse processo um pó escuro.

3.3 Caracterizações do compósito

Além de acompanhar a evolução de morfologia e estrutura por MEV (Zeiss LEO 440) e DRX (Panalytical XPert PRO, sob feixe emitido por cobre a 0,154nm e $0 \leq 2\theta \leq 90^\circ$), analisou-se a funcionalidade por FT-IR (Perkin Elmer SpectrumOne, por modo de transmissão através de pastilhas de KBr). Já o caráter elétrico foi verificado pela técnica de guia de onda retangular WR90, de 8,2 a 12,4 GHz, através de um Analisador Rede Vetorial HP 8510C, sendo que para tal preparou-se amostras com matriz em parafina com espessura de 2,5 mm e concentração de material de 2,85%.

4. Resultados

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio de microscopia eletrônica de varredura, foram obtidas micrografias do Óxido de Grafeno puro e da Polianilina pura para servirem de referência para compreensão das microscopias dos filmes do compósito.

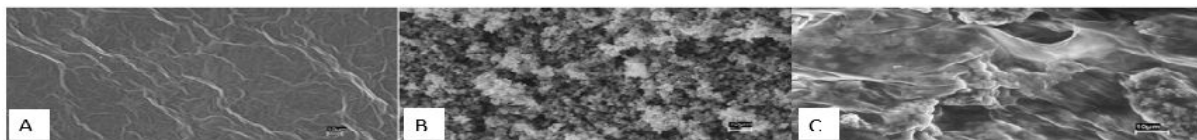


Figura 4.1.1- (A) Óxido de Grafeno (B) Polianilina (C) Compósito PANi/GO 75%

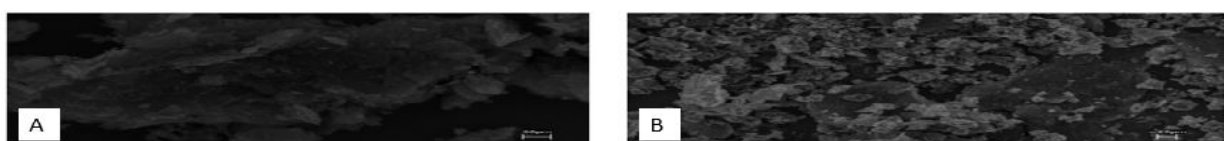


Figura 4.1.2-Micrografias (A) rGO (B) rGO/PANI

Nota-se, pela imagem Figura 4.1.1, que o óxido de grafeno apresenta uma estrutura fibrilar, enquanto a PANi apresenta estrutura granular. Além disso, percebe-se, ao analisar as imagens do compósito formado, que o óxido de grafeno engloba os aglomerados de polianilina, redirecionando estes a aproximada orientação paralela fibrilar que possuía anteriormente. Contudo, deve-se ressaltar que devido as partículas da PANi possuírem tamanhos e formatos diferentes, juntamente com uma distribuição desigual, não é possível, apenas por MEV, afirmar com exatidão qual dos tipos de interações ocorrem, ou são responsáveis pelo comportamento observado. Por esse motivo, foram necessários os ensaios complementares que permitam revelar a interação e a possível formação do compósito. Já as micrografias do óxido de grafeno reduzido e seu compósito estão representadas na Figura 4.1.2, na qual se consegue perceber a existência das camadas de carbono característica do grafeno, porém com aparentes imperfeições na mesma, como já se era esperado devido à grande energia envolvida no tratamento térmico desse material. Além disso, na imagem do compósito rGO/PANi consegue-se perceber a polianilina sobre as camadas de carbono.

4.2 Difração de Raio X (DRX)

Ao analisar o difratograma, observa-se que o Óxido de Grafeno puro apresentou um pico de grande intensidade próximo ao ângulo $2\theta = 8,7^\circ$ (001), enquanto a PANi apresentou picos intensos próximos a $2\theta = 20^\circ$ (100) e $2\theta = 25^\circ$ (110), o que está de acordo com a literatura [7,8]. Através do DRX, consegue-se perceber que o óxido de grafeno é mais cristalino que a PANi, visto que o seu pico é mais estreito no difratograma, o que já havia sido sugerido pelas micrografias. Já para o compósito, nota-se o surgimento de um pico próximo a $2\theta = 11^\circ$, e de um pico mais sutil em $2\theta = 24^\circ$, correspondente a pequeno desvio dos planos (001) e (002), respectivamente. Analisando-se o pico de $2\theta = 11^\circ$, acredita-se que o mesmo se originou de um suave deslocamento do pico característico do óxido de grafeno, devido provavelmente às interações entre os grupos oxigenados e a PANi. Além disso, notou-se que houve uma diminuição na intensidade do pico, o que na literatura [9] é justificado pela queda no percentual de água residual na superfície de GO, indicando que interação entre ambos ainda pode estar associada a quantidade de água disponível. Já a hipótese para o surgimento do pico em $2\theta = 24^\circ$ é de que há intercalação da PANi entre as camadas do óxido de grafeno, o que gera um aumento na distância interplanar e justifica o fato do pico ser largo.

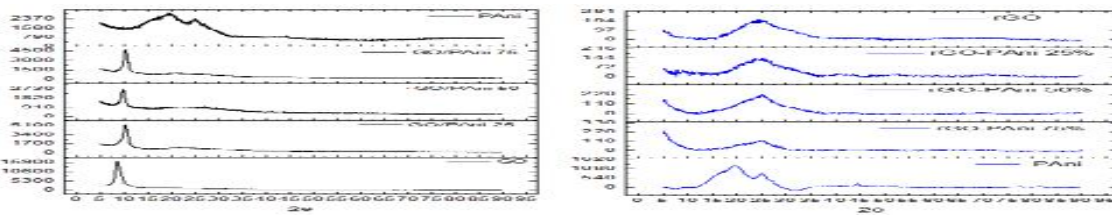


Figura 4.2.1 - Difratoograma(A) composto de PANi/GO (B) rGO/PANi

Já o difratograma do óxido de grafeno reduzido mostra indícios de que se conseguiu obter grafeno com o tratamento térmico realizado, visto que não há presença do pico característico do óxido de grafeno em $2\theta = 10^\circ$ (001), além de que o mesmo apresenta o seu pico mais intenso em aproximadamente $2\theta = 24,59^\circ$ (002), o qual indica uma distância interplanar de $3,6153\text{Å}$, valor que se encontra próximo do encontrado na literatura para o rGO com o mesmo tratamento térmico[10]. Essa distância supera a encontrada para o grafite ($3,348\text{--}3,360\text{Å}$), fato que não é inesperado, visto que as camadas de rGO possuem nanocurvaturas que geram distorções intrínsecas no material, deixando suas camadas mais afastadas[10]. Para o material rGO-PANi observou-se que as curvas permaneceram muito semelhantes ao do rGO puro, havendo um deslocamento do pico típico do rGO para valores próximos de $2\theta = 25^\circ$, indicando que houve uma certa interação entre os materiais.

4.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Ao analisar os espectros do rGO comercial com o rGO 400°C sintetizado (Figura 4.3.1), verificou-se que os materiais analisados apresentaram os mesmos picos, indicando que de fato se conseguiu obter o material desejado, sendo, portanto, adequado para ser utilizado. Já por meio da comparação entre o espectro do óxido de grafeno comercial e do óxido de grafeno reduzido, verificou-se a ausência do pico de 1057 cm^{-1} , o qual se refere ao grupo epóxidos, indicando assim que ocorreu total remoção desses grupos com o tratamento térmico. Enquanto o pico em $3433,6\text{ cm}^{-1}$ mostra que ainda há presença de grupo --OH no material, que advém das hidroxilas existentes no GO, e também das hidroxilas existentes no grupo funcional do ácido carboxílico, porém com menor contribuição da segunda opção, visto que o pico pouco intenso em $1727,8\text{ cm}^{-1}$, característicos do grupo carbonila (--C=O), indica que há mais hidroxilas remanescentes do que grupos carboxílicos. Além disso, deve-se acrescentar que o pico de $1571,83\text{ cm}^{-1}$ e 1471 cm^{-1} mostram que existência da ligação --C=C-- típica de anel aromático, indicando preservação da camada de carbono. O espectro mostra também com os picos $2920,86\text{ cm}^{-1}$ e $2850,91\text{ cm}^{-1}$ a existência da ligação --CH , porém de

carbono com hibridização sp^2 e sp^3 , respectivamente, confirmando que houve partes do carbono que reduziram, além de que é possível perceber pelas intensidades desses picos que a região que reduziu supera a oxigenada no material.

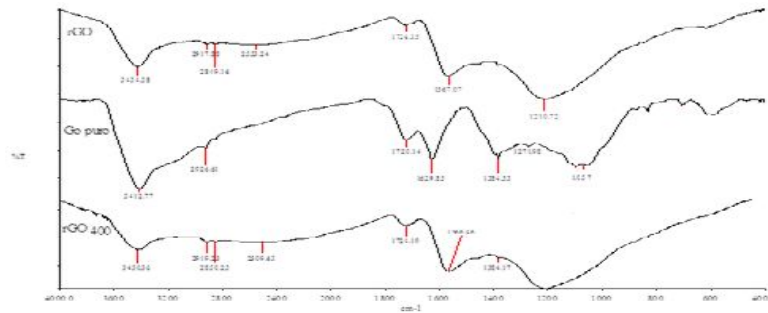


Figura 3.3.1 – Espectro de rGO comercial, GO comercial e rGO 400°C

A utilização da técnica de FT-IR foi necessária para verificar a natureza das ligações e comprovar a formação do compósito GO/PAni e também rGO/PAni.

Analisando-se primeiramente o espectro do óxido de grafeno, nota-se pico em 1720 cm^{-1} , referente a vibração do grupo C=O típico do grupo carbonila, e também do pico em 1630 cm^{-1} , o qual pode ser resultado da vibração do grupo C=C presente nos anéis aromáticos que formam a estrutura do óxido, ou ainda referente a água residual que estava presente no KBr. Já para o espectro da PAni, observou-se picos em 1481 cm^{-1} e 1559 cm^{-1} , característicos da banda C=C , referentes respectivamente as estruturas benzenóides e quinóides desse polímero. Analisando os picos do compósito GO/PAni verificou-se que houve um aumento nos picos de 1720 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , que provavelmente ocorre por dois mecanismos, o primeiro e predominante seria por interação do tipo empacotamento π - π entre os carbonos dos anéis aromáticos do grafeno e a estrutura benzenóide da PAni, visto que o aumento nessa banda indica uma diminuição de elétrons π nos anéis de carbono, já o segundo seria por atração eletrostática do oxigênio carboxílico. Outro fator que reforça a teoria da predominância dessa interação π - π , consiste no fato de haver uma diminuição do grupo benzenóide, como se nota com a queda do pico de 1481 cm^{-1} , associado a um aumento de disponibilidade de elétrons provindo dos empilhamentos de GO, como percebe-se com o aumento do pico de 1559 cm^{-1} . Deve-se acrescentar que desses compósitos o que apresentou uma interação mais eficaz foi o compósito de 50%, visto que esse apresentou maior similaridade com o espectro da PAni, e por isso foi o compósito utilizado para os ensaios subsequentes. Já ao se analisar os picos apresentados pelo compósito rGO/PAni não se nota a

existência dos picos evidentes para o compósito GO/PAni indicando que o mecanismo de interação entre eles é provavelmente diferente. Verifica-se nos espectros que uma parte a esquerda de 1700 cm^{-1} é típico do rGO, enquanto a direita é típica da PAni. Além disso, tem-se que o pico de 1127 cm^{-1} referente aPAni, o qual indica o grau de deslocalização de elétrons, sofre alterações nos espectros dos compósitos, havendo um aumento para o de 25% e uma diminuição para o de 50% e 75%, mostrando que há uma interação entre as ligações π do rGO e a estrutura conjugada da PAni [11].

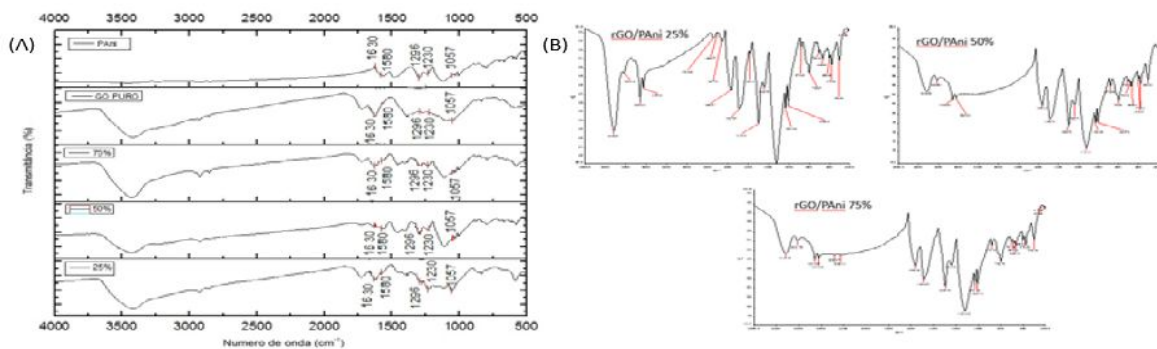


Figura 4.3.2 – Espectros dos compósitos (a)GO/PAni (b) rGO/PAni

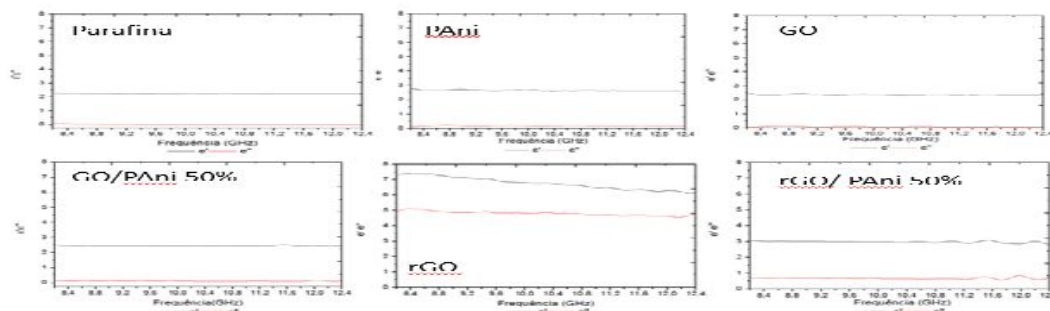
4.4 Análise de Rede Vetorial(VNA)

O comportamento elétrico de materiais pressupõe efeitos de armazenamento ou dissipação de campo elétrico, em sua interação com a matéria. Definem esse comportamento diversos aspectos, desde a estrutura cristalográfica e funcional até suas composições e parâmetros de preparação de amostra, como tamanho de partículas dispersas em meio inerte, espessura de amostra, entre outros. Um material eletricamente ativo consiste naquele em que se pode observar efeitos de dissipação ou armazenamento de energia mais do que a matéria ordinária eletricamente inerte ou o vácuo. Por exemplo, um material absorvedor de radiação eletromagnética deve dissipar imediatamente tudo aquilo que armazena, ou seja, toda a energia que o mesmo recebe deve ser liberada instantaneamente, ao longo da estrutura do material. Pode, entretanto, essa propriedade não ser a desejada para um supercapacitor. Nesse caso, espera-se que tenha capacidade de armazenamento alta, comumente associada a baixa dissipação. Atualizar e manter um banco de dados a esse respeito, em coerência com as propriedades física e químicas do material podem garantir uma vida útil maior do e também uma maior eficiência. Essas características são analisadas por meio da permissividade elétrica do material, o qual é obtido por meio da equação (1), que é constituída pelos parâmetros real e imaginário ϵ' e ϵ'' , os quais representam a capacidade do material em armazenar e dissipar

energia, respectivamente. Logo, quanto mais próximos esses valores, mais próximo é seu comportamento de um circuito RC com impedâncias casadas, ou seja, libera tudo o que recebe de energia, porém com defasagem no domínio do tempo. Além disso, deve-se acrescentar que o parâmetro que for maior nos resultados obtidos, indicará o caráter do material, ou seja, se ele é capacitivo ou resistivo.

$$\epsilon'' = \epsilon' + \epsilon''j(1)$$

Figura 4.4.1 Permissividade (A) Parafina (B)PAni (C) GO (D)GO/PAni 50%(E) rGO 400(F) rGO/PAni



O gráfico (A) da Figura 4.6.1 mostra a permissividade da matriz polimérica de Parafina, na qual a polianilina, o óxido de grafeno, o grafeno reduzido a 400°C e os compósitos foram inseridos para se avaliar a qualidade dielétrica dos mesmos. Percebe-se a partir dos resultados apresentados pela parafina, que a mesma possui resposta padrão a campo elétrico em longo intervalo de frequência [12], indicando, assim, que os resultados obtidos pelos materiais estudados quando os mesmos foram inseridos nessa matriz, correspondem somente a resposta deles ao campo elétrico ao qual foram submetidos. Por meio do gráfico de permissividade obtido para a PAni e para o GO, observa-se que ambos apresentam um resultado quase nulo para ϵ'' , o que já se é esperado para o GO, visto que as suas ligações sp^3 o tornam um material isolante. Além disso, deve-se acrescentar que a PAni apresenta um valor para ϵ' um pouco superior que o do GO, indicando, portanto, que a mesma possui essa característica mais pronunciada. Já para o compósito GO-PAni verificou-se o surgimento de condutividade, visto

que o material passou a apresentar resposta de baixa intensidade em ϵ'' , assim pode-se dizer que houve uma melhora nessa característica quando se compara o compósito com seus materiais isolados. Analisando o óxido de grafeno reduzido a 400 °C, representado na Figura 4.6.1(E), verifica-se que tanto ϵ' quanto ϵ'' apresentaram valores altos e próximos de energia armazenada e liberada, indicando que o material possui boa interação com o campo elétrico, além de que se aproxima um pouco mais de um comportamento de circuito RC com impedâncias casadas, ou seja, o material possui um caráter capacitivo, com uma importante contribuição dissipativa. Com a criação do compósito rGO-PAni, verificou-se que a adição de PAni fez com que o material continuasse apresentando um comportamento de circuito RC, porém com uma eficiência menor, já que houve diminuição tanto do ϵ' quanto ϵ'' , logo o material puro apresentou uma resposta capacitiva melhor que o compósito. Grupos ácidos da dopagem podem interferir na condução ao longo do plano grafênico. Já estabelecendo uma comparação entre os compósitos produzidos percebe-se que ambos mostraram um comportamento RC, contudo o caráter capacitivo foi mais pronunciado para o compósito de rGO do que para o de GO. Deve-se acrescentar ainda que os resultados do Óxido de Grafeno e do Óxido de grafeno reduzido, indicam que apesar de ambos serem materiais capacitivos, esse efeito é mais acompanhado de dissipação (por condução na cadeia) no rGO do que no GO, sendo, portanto, o primeiro mais indicado para aplicações eletrônicas. Ao que parece, o GO serve mais como substrato para obtenção de espécies oxidadas do que como material eletrônico em si.

5. Conclusões

Com os ensaios realizados para o óxido de grafeno reduzido, foi possível verificar que o processo utilizado para a síntese, assim como a etapa térmica empregada foram efetivos, uma vez que se comprovou a obtenção do rGO, porém como um composto intermediário ao grafeno, uma vez que não houve total redução do mesmo, como observou-se com a permanência de grupos oxigenados na estrutura do material.

Para o compósito GO/PAni verificou-se por meio do DRX que houve um deslocamento do pico em $2\theta = 10^\circ$ característico do grafeno oxidado quando adicionado a Polianilina no compósito, devido a interação dos nitrogênios catiônicos da PAni com os grupos epóxi do Grafeno oxidado, o que foi confirmado por meio da caracterização com o FT-IR. Além disso,

foi possível observar por meio das imagens do MEV, que houve uma desorientação do grafeno ao se adicionar a PANi devido as interações intermoleculares que surgiram mostrando que houve uma certa interação entre esses materiais. Assim, devido a interação de natureza química pôde-se comprovar através das técnicas descritas e discutidas acima, a formação do compósito PANi/GO.

Para o rGO/PANi foi possível verificar por MEV uma certa deposição da PANi sobre as folhas de rGO, além disso se averiguou a formação do compósito, visto que o DRX deu indícios de interações entre os materiais, os quais foram confirmados por meio do FT-IR, que indicou uma certa interação entre os elétrons de ligação com a cadeia conjugada da PANi, sendo esse fenômeno mais observado para o compósito de 25%.

Além disso, foi possível verificar pelo ensaio de VNA o caráter elétrico dos materiais analisados, os quais permitiram direcionar os tipos de aplicações que são possíveis para os materiais estudados. Averiguou-se que todos os materiais possuíam caráter capacitivo, contudo alguns com um grau maior que outros. Deve-se acrescentar que dentre todos os materiais, o que apresentou melhor resposta capacitiva foi o rGO, sendo também o seu compósito que apresentou melhor resultado quanto a essa característica.

6. Divulgação dos Resultados

Envio de artigo para publicação no Journal of Aerospace Technology and Management (JATM).
Submissão de artigo para o congresso SAE International 2016. Submissão de resumo para o XV SBPMat

Referências

- [1] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The Rise of Graphene. *Nature Materials*, v. 6, p 183 – 191. 2007.
- [2] NASCIMENTO, J. P. Esfoliação Química do Grafite Natural em Misturas de Solventes Orgânicos: A Obtenção de Grafenos de Poucas Camadas, 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2013.
- [3] DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. From Conception to Realization: An Historical Account of graphene and some perspectives for its future. *Angew.Chem. Int.*, v. 49, p. 9336 – 9345, 2010.
- [4] SHARMA D.; KANCHI S.; SABELAM. I. et al “Insight into the biosensing of graphene oxide: Present and future prospects” *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2):238-261, 2015.
- [5] SONG E.; CHOI J. “Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing” *Nanomaterials* 3:498-523, 2013.
- [6] NOVOSELOV K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICH, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. Two-Dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academic of Sciences of the USA*, v. 102, n. 30 p. 10451-10453, 2005.
- [7] BLANTON, T.N.; MAJUMDAR, D. “Characterization of X-ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force spectroscopy”. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, 116-122, 2013.



- [8] BISCARO, R. S. Obtenção de Tintas Condutoras Utilizando Blendas de Poliuretano e Polianilina Dopada. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Paulo, São José dos Campos, 2002.
- [9] VIRENDRA, S.; DAEHA, J.; LEI ZHAI; SOUMEN, D.; SAIFUL, I. K.; SUDIPTA, S. Graphene based materials: Past, present and future, Progress in Materials Science 56 :1178–1271, 2011.
- [10] JU, H. M.; CHOI, S. H.; HUH, S. H. “X-ray Diffraction PATTERNS OF Thermally-reduced Graphenes” Journal of Korean Physical Society, 57:1649-1652, 2010.
- [11] MITRA, M.; KULSI, C.; CHATTERJEE K. et al. “Reduced graphene oxide-polyaniline composites - Synthesis, characterization and optimization for thermoelectric applications” Royal Society of Chemistry, v. 5, 31039–31048, 2015.
- [12] VON HIPPEL, A. R.; Dielectric Materials and Application., p.358, 1954.