

ALINE SALVIANO ZICA

ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA, DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA E
CARACTERIZAÇÃO DE NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFITE

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL

2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

Z64e
2013

Zica, Aline Salviano, 1987-

Esfoliação eletroquímica, deposição eletroforética e caracterização de nanofolhas de óxido de grafite / Aline Salviano Zica. – Viçosa, MG, 2013.

ix, 39f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Maximiliano Luis Munford.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Eletroquímica. 2. Materiais nanoestruturados. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada. II. Título.

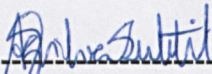
CDD 22. ed. 541.37

ALINE SALVIANO ZICA

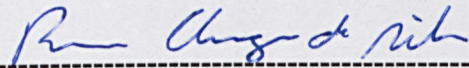
ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA, DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA E
CARACTERIZAÇÃO DE NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFITE

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

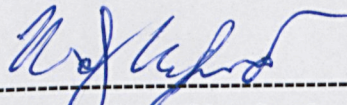
APROVADA: 22 de julho de 2013.



Andreza Germana da S. Subtil



Renê Chagas da Silva



Maximiliano Luis Munford
(Orientador)

*“Não se pode esperar resultados diferentes
fazendo as coisas da mesma forma.”*

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e força para conseguir chegar até aqui.

A minha família, meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional, principalmente minha mãe, pelas orações, pelo carinho e paciência em todos os momentos!

Aos meus amigos de longe, sempre me apoiando, mesmo na minha ausência.

Aos meus amigos da Física: à Marielle, Angélica, Tatiane, Eduardo, Isnard e a todos da sala 204, pelas horas de estudos, conversar, risadas, apoio e por me mostrar que eu era capaz.

As amigas de república, por aguentar meus momentos de stress e pela torcida sempre.

Ao Renan, pelo apoio, carinho e paciência em todos os momentos.

Ao pessoal de LESPA, principalmente a Juliana e Hamilton, pelas ajudas, dicas e por me fazer acreditar que iria dar certo, mesmo quando não parecia dar.

Ao meu orientador Maximiliano, pela ajuda em todos os momentos da minha pesquisa, pelos puxões de orelha e pelas correções.

Ao professor Luciano pela ajuda no RAMAN.

Ao núcleo de microscopia da UFV e da UFSC.

Aos professores e funcionários do departamento de física

À Nacional Grafite e à Blindex Brasil / SA pelo fornecimento dos substratos

À CAPES, FAPEMIG, ao CNPq pelo apoio financeiro e/ou material.

Sumário

Lista de Figuras	vi
Resumo.....	viii
Abstract	ix
1 Introdução	1
1.1 Grafeno	1
1.2 Métodos de obtenção de grafeno	2
1.3 Obtenção de grafeno oxidado.....	3
1.3.1 Esfoliação Eletroquímica	4
1.4 Preparação de filmes finos de grafeno	5
1.4.1 Deposição Eletroforética.....	6
2 Aparato Experimental / Técnicas de Caracterização	8
2.1 Esfoliação Eletroquímica	8
2.2 Deposição Eletroforética	8
2.2.1 Suspensão para Deposição	8
2.2.2 Célula de Deposição.....	8
2.3 Deposição eletroforética – Pulsada x Tensão direta.....	9
2.4 Substratos utilizados para deposição eletroforética.....	9
2.5 Caracterização	10
2.5.1 Espectroscopia RAMAN.....	10
2.5.2 Espectroscopia de Impedância	12
3 Resultados.....	20
3.1 Metodologia para esfoliação eletroquímica de grafite	20
3.2 Deposição eletroforética.....	23
3.3 Caracterização dos depósitos.....	25
3.4 Eletroquímica	29

3.4.1	Efeito do tratamento em ácido acético	31
3.4.2	Medidas de capacitância em diferentes eletrólitos.....	31
3.4.3	Efeito da quantidade de depósito nas medidas de capacitância	32
3.4.4	Medida da capacitância em diferentes potenciais	33
4	Conclusões.....	36
5	Bibliografia.....	38

Lista de Figuras

Figura 1.1: Forma primária de todas as formas do grafite. (a) Fullerenos (0D), (b) nanotubos (1D), (c) empilhados formam o grafite [1].	1
Figura 1.2: Método “Scotch-tape”. (a) e (b) a fita adesiva é utilizada para remover algumas camadas de grafite do material macroscópico; (c) a fita com as camadas de grafite é pressionada sobre um substrato escolhido; (d) algumas camadas de grafite permanecem aderidas ao substrato, após a retirada da fita. [3].	2
Figura 1.3: Estrutura do grafeno oxidado [8].	4
Figura 1.4: Esquema ilustrativo da proposta para esfoliação eletroquímica do grafite; {adaptado [12]}.	5
Figura 1.5: Esquema da deposição eletroforética.	6
Figura 2.1: (a) Minicélula fabricada no laboratório para a utilização da técnica de deposição eletroforética; (b) Contato do eletrodo de trabalho na minicélula.	9
Figura 2.2: Espectro típico de grafeno mostrando as bandas D, G, D', G' [18].	11
Figura 2.3: Espectro Raman de grafeno várias camadas [19].	12
Figura 2.4: Representação da impedância no plano complexo.	13
Figura 2.5: Representação da impedância de um resistor, de uma capacitor e de um indutor no plano complexo.	15
Figura 2.6: Circuito RC paralelo, em série com uma resistência r.	15
Figura 2.7: Nyquist para um circuito RC paralelo em série com r [22].	17
Figura 2.8: Gráfico <i>Bode Magnitude de Z</i> para o circuito equivalente [22].	18
Figura 2.9: Gráfico <i>Bode Fase</i> para o circuito equivalente [22].	18
Figura 2.10: Plano complexo da capacitância (a) sistema de bloqueio e (b) sistema reativo [22].	19
Figura 3.1: Esquema da célula de esfoliação eletroquímica utilizada no presente trabalho.	20
Figura 3.2: Imagem em AFM de um depósito da parte decantada da suspensão.	22
Figura 3.3: Imagem TEM da suspensão da grafite natural esfoliada.	23
Figura 3.4: Imagem em AFM: Depósito obtido com potencial 30V.	24
Figura 3.5: Imagem AFM de um depósito de grafeno sobre Si.	24
Figura 3.6: Imagem em AFM de um depósito sem secar na chapa.	25

Figura 3.7: (a) Imagem de AFM depósito de grafeno oxidado sobre silício; (b)(c)(d) perfil topográfico do depósito sobre o substrato de silício.	26
Figura 3.8: Imagem em MEV do depósito de grafeno sobre silício.	27
Figura 3.9: Espectro Raman do grafeno oxidado depositado sobre silício.	28
Figura 3.10: (a) Imagem AFM depósito de grafeno sobre ITO; (b) Perfil topográfico do	29
Figura 3.11: Amostra obtida com depósito de 10 pulsos: (a) Voltametria Cíclica; (b) diagrama de <i>Nyquist</i> ; (c) <i>Bode Magnitude de Z</i> ; (d) <i>Bode Fase</i> ; (e) Plano complexo da capacitância.	30
Figura 3.12: Plano complexo da capacitância mostrando a diferença entre depósitos sem e com tratamento com ácido acético de uma amostra obtida com 20 pulsos.	31
Figura 3.13: Plano complexo da capacitância mostrando os diferentes eletrólitos utilizados.	32
Figura 3.14: Plano complexo da capacitância mostrando os valores de capacitância dos depósitos obtidos com diferentes quantidades de pulsos.	33
Figura 3.15: Plano complexo da capacitância para um depósito obtido com 20 pulsos, comparação entre os valores de capacitância no potencial zero , potencias positivos e negativos.	34
Figura 3.16: Gráfico do $ C $ em função do potencial, para diferentes depósitos em uma frequência fixa igual a 100 Hz.	35

Resumo

ZICA, Aline Salviano, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013. **Esfoliação Eletroquímica, Deposição Eletroforética e Caracterização de Nanofolhas de Óxido de Grafite.** Orientador: Maximiliano Luís Munford. Coorientadores: Ismael Lima Menezes Sobrinho e Sukarno Olavo Ferreira

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de preparação e de deposição de óxido de grafeno (GO) sobre diferentes substratos. O grafeno foi produzido por meio da esfoliação eletroquímica utilizando como fonte flocos de grafite natural em uma solução de ácido sulfúrico. Após a esfoliação foi realizada uma limpeza e posteriormente a solução foi suspensa em dimetilformamida e adicionado iodo para aferir carga positiva às nanofolhas de grafite. A suspensão foi caracteriza por meio da microscopia de transmissão, o que possibilitou observar o formato e a extensão micrométrica das folhas. Os depósitos das nanofolhas de óxido de grafite foram produzidos por meio da técnica de deposição eletroforética pulsada, na qual a célula utilizada (volume aproximadamente 2ml) foi fabricada durante o presente trabalho. Os parâmetros otimizados para o potencial e a duração do pulso foram de 100V e 5s, respectivamente, e foi mantido o intervalo de 5 s entre os pulsos. Foram utilizados como substrato o semiconductor silício e o ITO (*Indium Tin Oxide*). As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM), espectroscopia RAMAN e espectroscopia de impedância. Nas imagens de AFM, pode-se observar o recobrimento do substrato, assim como as alturas dos flocos de óxido de grafeno (GO) que são em torno de 2 a 6 nm. Os depósitos passaram por um tratamento em ácido acético, para retirar resíduos de carbono amorfo. Ao analisar os depósitos em RAMAN os espectros apresentaram os picos típicos de grafeno, o que levou a concluir que se tratava de multicamadas de óxido de grafeno. A espectroscopia de impedância foi utilizada para a análise do comportamento capacitivo dos depósitos de GO/ITO, possibilitando observar um aumento na capacitância da amostra após o tratamento em ácido acético. Concluiu-se também que a capacitância do depósito aumenta com o aumento da espessura do mesmo e que esta capacitância dependente do potencial de medida, propriedade que pode estar ligada à pseudo capacitância do óxido de grafeno.

Abstract

ZICA, Aline Salviano, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2013. **Electrochemical Exfoliation, Electrophoretic Deposition and Characterization of graphite oxide nanosheets.** Adviser: Maximiliano Luís Munford. Co-advisers: Ismael Lima Menezes Sobrinho and Sukarno Olavo Ferreria

The aim of this study was to develop a method of preparation and deposition of graphene oxide (GO) on different substrates. Graphene was produced by electrochemical exfoliation using as source of natural graphite flakes in a solution of sulfuric acid. After exfoliation was cleaned and then the solution was suspended in dimethylformamide and iodine was added to assess positive charge to the graphite nanosheets. The suspension was characterized by transmission electron microscopy, which allowed to observe the shape and extent of the sheets micrometer. The deposits of graphite oxide nanosheets were produced by the technique of pulsed electrophoretic deposition, in which the used cell (volume about 2 ml) was manufactured in the present study. The optimized parameters for the potential and pulse duration were 100V and 5s, respectively, and the interval between the pulses was 5s. The semiconductor silicon and ITO (Indium Tin Oxide) were used as substrate. The samples were characterized by the techniques of Atomic Force Microscopy (AFM), Raman spectroscopy, and impedance spectroscopy. In the AFM images, we can observe the coating of the substrate as well as the heights of the flakes graphene oxide (GO) which are around 2 to 6 nm. The deposits have undergone a treatment in acetic acid in order to remove residues of amorphous carbon. Analysis the deposits in the Raman showed spectra with the typical peaks of graphene, which led us to conclude that it was multilayer graphene oxide. The impedance spectroscopy was used to analyze the capacitive behavior of the deposits GO / ITO, making it possible to observe an increase in the capacitance of the sample after acetic acid treatment. It was also found that the capacitance increases with increasing deposit thickness and this capacitance also depends on the measuring potential, a property which can be related to pseudo capacitance of graphene oxide

1 Introdução

O objetivo deste trabalho é desenvolver métodos de preparação de suspensões e filmes finos de grafeno a partir de esfoliação eletroquímica e da técnica de deposição eletroforética no laboratório LESPA (Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas, DPF/UFV).

1.1 Grafeno

O grafeno é um cristal bidimensional que consiste de átomos de carbono dispostos numa rede hexagonal. Os átomos de carbono possuem a capacidade de se combinarem de diversas maneiras entre si e com outros átomos para formar vários tipos de moléculas. Esta característica é devido à capacidade de formar orbitais híbridos. A hibridização é um processo pelo qual os orbitais subatômicos se combinam para a formação de novos orbitais de menor energia total. Como o átomo de carbono possui 6 elétrons, no seu estado natural, eles ocupam os níveis de energia $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os três principais tipos de hibridização do carbono (sp , sp^2 e sp^3) dão origem a diferentes materiais.

A hibridização sp^2 corresponde ao grafeno, que é a unidade fundamental na formação das estruturas: do grafite, dos nanotubos de carbono e dos fulerenos, tais estruturas podem ser vista na Figura 1.1

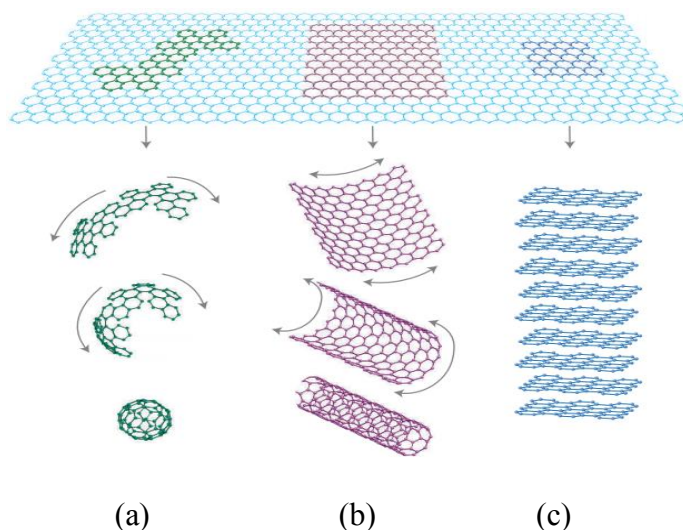


Figura 1.1: Forma primária de todas as formas do grafite. (a) Fulerenos (0D), (b) nanotubos (1D), (c) empilhados formam o grafite [1].

São muitas as características do grafeno, entre elas: excelente condutividade elétrica e resistência mecânica, transparência ótica e boa estabilidade térmica. Tais fatores implicam em diversas aplicações do mesmo, que estão sendo estudadas e desenvolvidas, tais como: transistores de efeito de campo, dispositivos fotovoltaicos, receptores de elétrons e luz absorventes, supercapacitores e sensores.

1.2 Métodos de obtenção de grafeno

Este material vem sendo estudado desde 1859 [2], mas só recentemente foi descoberta uma maneira simples de isolar as folhas de grafenos individuais.

A primeira vez que se conseguiu isolar uma folha de grafeno foi em 2004, por Geim e Novoselov, ganhadores do prêmio Nobel de física em 2010. Eles realizaram uma experiência relativamente simples para obter uma monocamada de grafeno. Nesta experiência, colou-se uma fita adesiva sobre o grafite que depois foi retirada juntamente com algumas camadas deste. Posteriormente, ao colocar esta fita sobre substrato silício e após retirá-la, algumas camadas permaneceram aderidas sobre o substrato. Outra fita foi utilizada para retirar as camadas remanescentes. Este procedimento foi repetido até restar apenas uma monocamada sobre o substrato [1] (Figura 1.2).

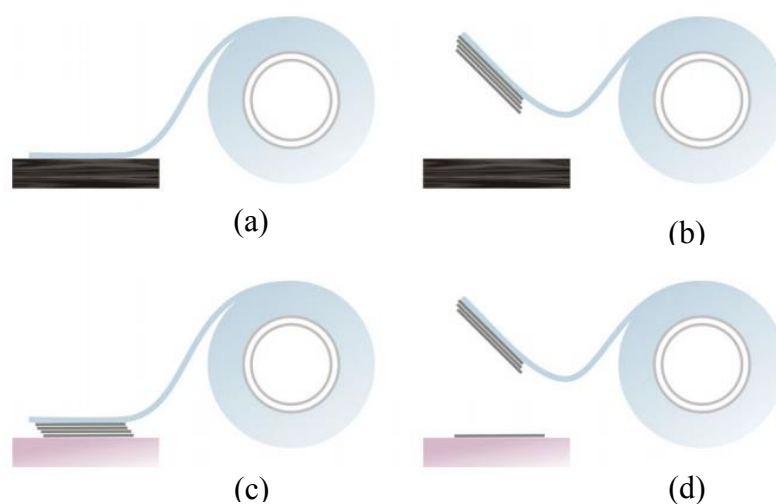


Figura 1.2: Método “Scotch-tape”. (a) e (b) a fita adesiva é utilizada para remover algumas camadas de grafite do material macroscópico; (c) a fita com as camadas de grafite é pressionada sobre um substrato escolhido; (d) algumas camadas de grafite permanecem aderidas ao substrato, após a retirada da fita. [3].

Esta técnica produz grafeno de única camada, porém este procedimento se torna inviável, pois a ordem de tamanho é de microns, deixando assim o resto do substrato descoberto. Uma vez que para várias aplicações do grafeno, é necessário ter um substrato completamente coberto.

Outro método utilizado para a obtenção de grafeno é a deposição química na fase vapor (CVD). Nesta técnica, o grafeno é produzido e crescido diretamente sobre o substrato que deve ser metálico. A produção é realizada a partir de materiais de carbono na fase gasosa [4].

O método inicia-se com a limpeza do aparato que será utilizado. Primeiramente, o substrato metálico é introduzido em um tubo de quartzo, e este é levado ao forno. O substrato é aquecido em uma atmosfera contendo argônio e hidrogênio, podendo ocorrer em pressão atmosférica ou em vácuo. O metal mais utilizado como substrato é o cobre. Após o aquecimento, um gás carbonáceo é injetado no sistema, os gases mais comuns são: etileno e metano. Em uma dada temperatura a molécula do gás é quebrada e se adere ao substrato, formando o grafeno. Após este processo basta resfriar o sistema e retirar o substrato onde o depósito foi formado.

A utilização do grafeno produzido por CVD eventualmente necessita de uma etapa adicional para transferir o grafeno do substrato de crescimento para outro substrato. Este processo de transferência pode danificar a estrutura do grafeno e, em muitos casos, pode ser inviável. Além disto, este procedimento possui algumas restrições como: tamanho das amostras que deve ser compatível com as dimensões do forno e o tipo de substrato a ser utilizado.

Todos os processos citados até agora produzem diretamente o grafeno. Porém existem outros métodos de fabricação indireta, no qual tentam driblar os problemas mencionados anteriormente. Tais técnicas partem do grafite natural e consistem em produzir inicialmente grafeno oxidado (GO) [5,6] e posteriormente promover a redução deste para grafeno [7]. Estes processos são preparados em soluções, o que diminui o risco de manuseio e permitem uma produção em grande escala.

1.3 Obtenção de grafeno oxidado

Primeiramente o grafite é oxidado quimicamente e depois esfoliado formando folhas nanométricas. O óxido de grafite tem uma estrutura semelhante ao do grafite. Porém, o plano de átomos de carbono é fortemente decorado por grupos que contêm

oxigênio. A introdução destes grupos funcionais (Figura 1.3) aumenta o espaçamento interplanar do grafite e também muda a hibridização do carbono oxidado de sp^2 para o tetraédrico sp^3 . Após a oxidação, o grafite oxidado é esfoliado, formando folhas. Se estas folhas separadas possuírem poucas (< 10) ou apenas uma camada de átomos de carbono, elas são chamadas de grafeno oxidado (GO).

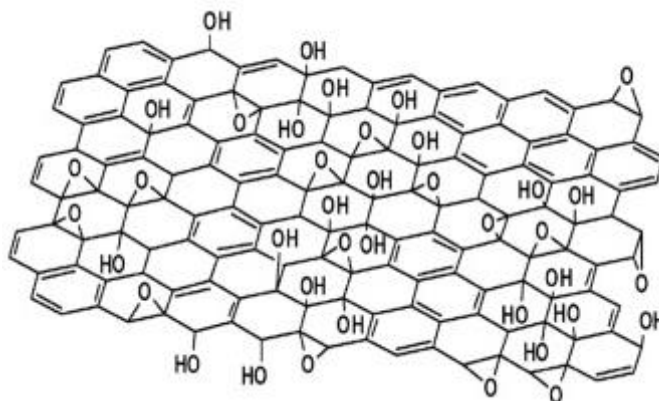


Figura 1.3: Estrutura do grafeno oxidado [8].

O grafite oxidado foi preparado a partir do grafite pela primeira vez por Brodie em 1859 [2], utilizando uma mistura de clorato de potássio e ácido nítrico. Os métodos químicos mais utilizados no presente são a síntese de Brodie original, em que o grafite é oxidada por uma solução de ácido sulfúrico e nítrico com clorato de potássio, e o método de Hummers [9].

O método Hummers é uma abordagem clássica para preparar óxido de grafite e até mesmo grafeno oxidado. Este método é conhecido pela simplicidade operacional, pela taxa de oxidação rápida e alta eficiência, porém exige altas temperaturas e processos químicos longos. O grafite é tratado numa solução de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Normalmente utiliza-se uma etapa adicional para esfoliação do grafite oxidado [10]. Atualmente este método é utilizado com algumas alterações, como utilização de outros ácidos e uso de diferentes temperaturas.

1.3.1 Esfoliação Eletroquímica

A técnica de esfoliação eletroquímica consiste em oxidar, expandir e esfoliar o grafite através de processos eletroquímicos. Um eletrodo de grafite e um contra eletrodo são imersos em uma solução ácida, em seguida aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos. A esfoliação do grafite ocorre através da expansão do

eletrodo de grafite [11-13]. Contudo o exato mecanismo da produção de grafeno através de esfoliação eletroquímica é incerto.

A Figura 1.4 mostra o processo proposto para a explicação do procedimento da esfoliação eletroquímica, utilizando solução ácida com H_2SO_4 [12]. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, como resultado tem-se a tensão na oxidação da água, produzindo hidroxila (OH^\cdot) e os radicais de oxigênio (O^\cdot). Ocorrendo a oxidação ou hidroxilação através destes radicais, iniciando nas pontas e nos contornos dos grãos de grafite que formam o eletrodo de trabalho. Os locais defeituosos nas bordas dos grãos começam a expandir devido a oxidação, o que facilita a intercalação de SO_4^{2-} . Este processo conduz a liberação de gases SO_2 e/ou despolarização do ânion e provoca a expansão da distância interplanar do grafite, formando o grafeno oxidado.

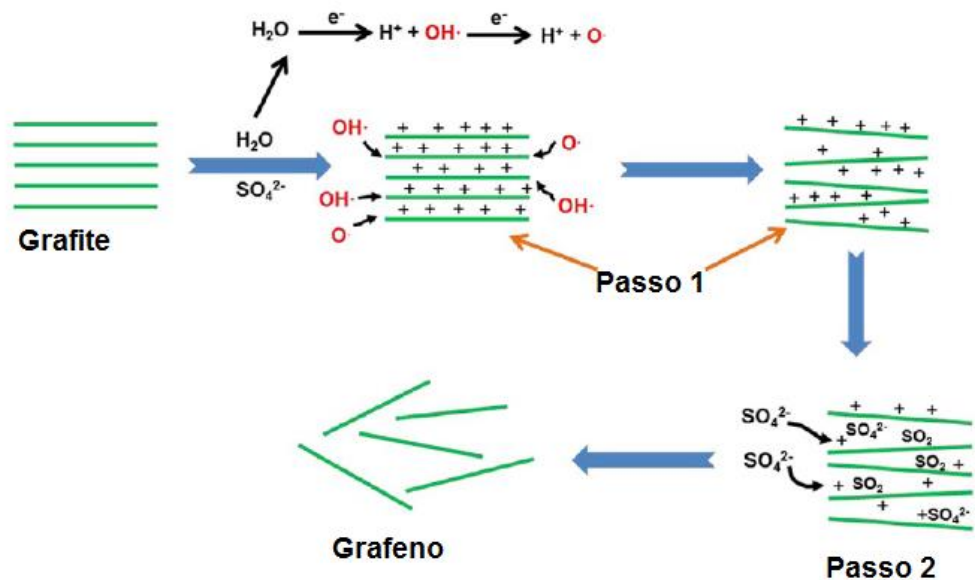


Figura 1.4: Esquema ilustrativo da proposta para esfoliação eletroquímica do grafite; {adaptado [12]}.

1.4 Preparação de filmes finos de grafeno

O grafeno possui uma grande área superficial, o que amplifica propriedades interessantes. Filmes finos de grafeno possuem várias aplicações, uma delas é a utilização de grafeno em supercapacitores, pois estes exibem uma capacitância elevada em comparação com a capacitância convencional dos capacitores atuais [14].

1.4.1 Deposição Eletroforética

A deposição eletroforética (*Electrophoretic Deposition - EPD*) é uma técnica utilizada para recobrimento de superfícies com filmes finos a partir de suspensões.

Para o funcionamento da EPD é necessário dois eletrodos, sendo um de trabalho (substrato) e um contra eletrodo, que deve ser inerte à suspensão utilizada durante a EPD. Para a deposição dos filmes, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, gerando assim um campo elétrico. Este campo deve arrastar as partículas carregadas no sentido do eletrodo de trabalho. Ao colidir no eletrodo, as partículas formam um depósito a partir da compactação sucessiva das mesmas, tal procedimento pode ser observado na (Figura 1.5).

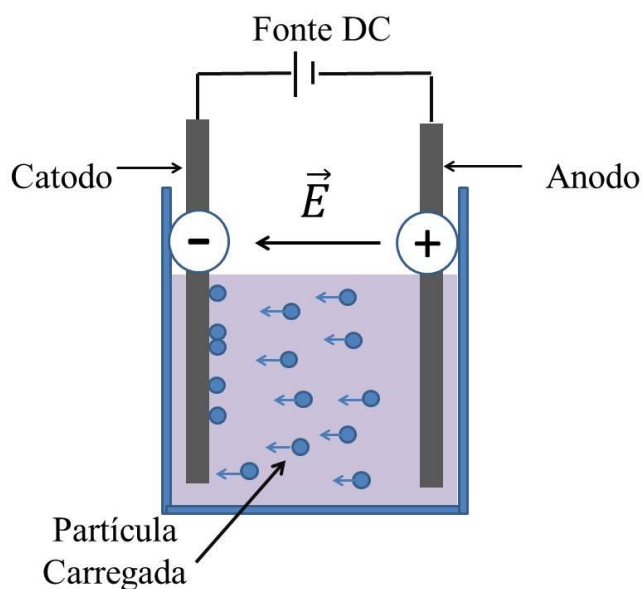


Figura 1.5: Esquema da deposição eletroforética.

Na EPD podem-se ajustar os seguintes parâmetros, para a formação de um depósito uniforme: intensidade do potencial, duração do pulso e dos intervalos entre eles. Com um aparato experimental simples e tempos de depósitos relativamente curtos, pode-se revestir vários tipos de superfícies e produzir depósitos em série.

Deste modo, para que uma partícula possa ser utilizada na EPD, ela deve estar suspensa de forma estável e possuir uma carga efetiva. Estas partículas podem ser polímeros, metais ou cerâmicas, podendo possuir diferentes tamanhos e geometrias. A versatilidade desta técnica se estende a praticamente qualquer morfologia de substrato.

O processo de EPD permite o uso de vários solventes orgânicos e água. Os mais utilizados são: água, etanol, acetona, álcool isopropílico, álcool etílico e dimetilformamida (DMF). Normalmente é empregado um surfactante juntamente com o solvente para ajudar na dispersão das partículas. A direção de migração das partículas depende de quais íons foram aderidos a elas. Portanto devem-se aferir cargas às partículas suspensas quando necessário. Alguns substratos necessariamente devem estar no eletrodo negativo para evitar uma possível oxidação, neste caso as partículas devem possuir carga positiva.

Devido ao potencial relativamente alto, concomitante a EPD, pode ocorrer a eletrólise do solvente, levando a formação de bolhas. A formação destas bolhas atrapalha a uniformidade dos filmes. Durante a formação do depósito, na compactação de camadas, as bolhas bloqueiam o substrato impedindo que as partículas se depositem, ficando assim lugares com pouco depósito. Uma solução para este problema é a utilização de um potencial pulsado. Neste tipo de deposição, utiliza-se um pulso com potencial ligado e um intervalo de tempo desligado entre os pulsos. Este procedimento é necessário para que as bolhas se desfaçam. A intensidade do potencial e o tempo de pulso ligado devem ser suficientes para “arrastar” as partículas até o substrato. A mobilidade eletroforética da partícula utilizada na deposição interfere diretamente no tempo do pulso ligado e este tempo deve ser suficiente para que as partículas difundam através do solvente para chegar ao substrato.

2 Aparato Experimental / Técnicas de Caracterização

Neste capítulo será mostrado todo o aparato experimental e insumos utilizados para a fabricação e deposição das nanofolhas de grafite oxidado, bem como as técnicas de caracterização utilizadas.

2.1 Esfoliação Eletroquímica

Neste trabalho foram utilizados como fonte para a esfoliação eletroquímica, flocos de grafite natural (formato de 1 a 3 mm), cedidos pela empresa Nacional Grafite. O contra eletrodo utilizado foi um fio de platina. A esfoliação foi realizada em ácido sulfúrico (MERCK, 97%). Foi utilizada uma fonte de tensão contínua (DC IMPAC, 3646A SUPPLY POWER DC 0-72V/0-1.5A) para gerar a diferença de potencial entre os eletrodos. A preparação do eletrodo de grafite e os diferentes parâmetros de preparação utilizados no processo de esfoliação serão descritos detalhadamente no Capítulo 3.

2.2 Deposição Eletroforética

2.2.1 Suspensão para Deposição

Neste trabalho foi utilizado a dimetilformamida (DMF, MERK, 99%) como solvente e o álcool povilínico (PVA) como surfactante para melhorar a dispersão. Para aferir carga positiva aos nanoflocos suspensos introduziu-se o iodo (FLUKA, 99,5%), seguindo o procedimento similar ao trabalho realizado anteriormente no LESPÁ [15]. A centrífuga (Nüve, NF800-NF800F, rotação até 4000rpm) foi utilizada na purificação da suspensão.

2.2.2 Célula de Deposição

A realização da EPD se dá em uma célula, que é formada pelo recipiente e os eletrodos. Para a reprodutibilidade do procedimento é necessário que a distância entre os eletrodos seja fixa e estes estejam paralelos entre si.

Como as suspensões utilizadas neste estudo possuem um volume reduzido, houve a necessidade de confeccionar uma célula de EPD compatível a este volume. Esta minicélula foi elaborada e construída em nosso laboratório, conforme ilustrado na Figura 2.1(a), pelo estudante de iniciação científica Hamilton. Os materiais, vidro

e silicone, utilizados na fabricação desta célula foram escolhidos por serem inertes às suspensões utilizadas. Esta célula viabiliza a EPD utilizando 1 a 2 ml de suspensão. A confecção foi realizada da seguinte maneira: as lâminas de vidro foram coladas, porém um pequeno espaço (lugar da suspensão) foi deixado livre, o contra eletrodo de grafite foi fixado durante a construção da célula e os contatos de metal colocados para a conferência do contato quando utilizado o ITO como substrato. Na Figura 2.1(b) tem-se o contato ôhmico de Ga/In, que se fez necessário quando o substrato utilizado foi o semicondutor silício.

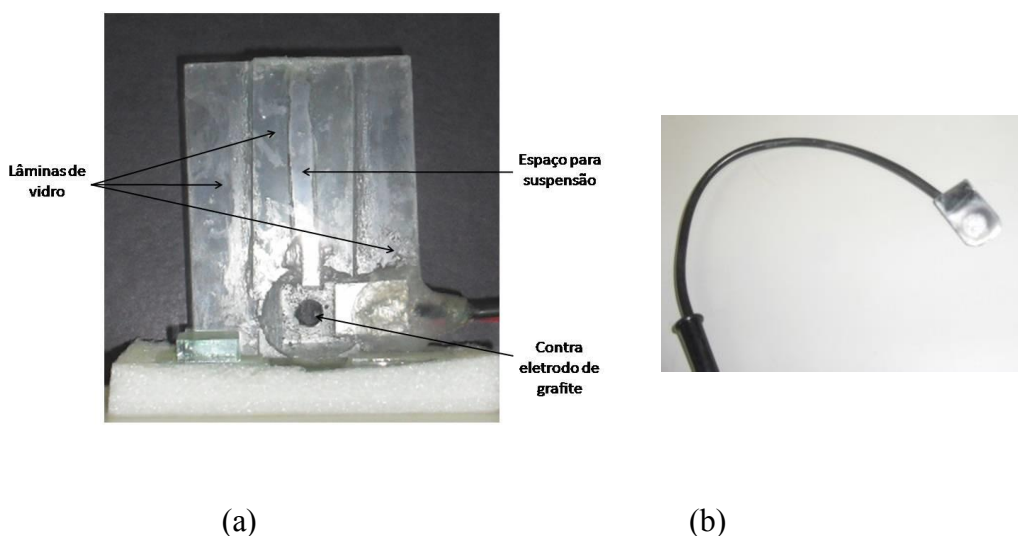


Figura 2.1: (a) Minicélula fabricada no laboratório para a utilização da técnica de deposição eletroforética; (b) Contato do eletrodo de trabalho na minicélula.

2.3 Deposição eletroforética – Pulsada x Tensão direta

Para este tipo de EPD pulsada foi utilizada uma fonte de tensão DC (Source-Metter, KEYTHLEY 2400), controlada por um programa desenvolvido no LESPAs em plataforma LabView, especialmente para este procedimento. Neste programa são definidos os seguintes parâmetros da EPD: a intensidade e duração dos pulsos e o intervalo entre estes.

2.4 Substratos utilizados para deposição eletroforética

Neste trabalho foram utilizados como substrato o silício e o ITO (*Indium Tin Oxide*).

O silício empregado neste trabalho é do tipo n, com orientação cristalina (111) (SUMITOMO SITIX SILICON). Inicialmente o substrato apresentava-se na forma de *waffer* com diâmetro de 10 cm, para a utilização do mesmo ele foi cortado em quadrados de 1 cm de lado. O silício possui uma baixa rugosidade, permitindo a visualização dos depósitos com espessura nanométrica, por meio da técnica de microscopia de força atômica. As amostras de depósitos sobre silício não foram utilizadas na espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS), pois o substrato semiconductor torna a interpretação dos resultados muito mais complexa. Para este tipo de experimento foi utilizado o ITO, pois o grupo já possui experiência na análise dos dados.

O ITO utilizado neste trabalho (fornecido pela Blindex/Brasil AS, resistência superficial de 12-14 ohms/sq.2) foi depositados sobre um vidro de 4 mm de espessura e cortado em quadrados de 2,0 cm de lado. Este substrato é um óxido muito utilizado por possuir uma boa condutividade elétrica e pela transparência ótica, ele possui uma superfície com rugosidade elevada, o que inviabilizou a observação dos depósitos em AFM, porém possui uma alta estabilidade eletroquímica, o que viabiliza a utilização em EIS.

2.5 Caracterização

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) [JEOL JSM-6701F, alta resolução 1nm (30kV) – 2.2n (1.2kV), tensão de aceleração 0.5 a 30kV, magnificação 25x a 650000x, ultra alto vácuo/ UFSC] foi uma técnica muito importante para a caracterização da morfologia micrométrica dos depósitos.

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Zeiss, EM 109, faixa de ampliação 150x a 400000x / NNM / UFV) foi utilizada para caracterizar a suspensão.

A microscopia de força atômica (AFM) [NTEGRA Probe Nanolaboratory da Molecular Devices and Tools for Nanotechnology (NT-MDT)] foi utilizada para caracterizar os depósitos sobre silício.

2.5.1 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN utilizada foi o MicroRaman inVia RENISHAW, equipado com laser 514nm, potência de laser 1 mW, objetiva de 50 X e NA 0,75 spot 1µm. O RAMAN tem sido frequentemente utilizada para caracterizar materiais e estruturas à base de carbono. Esta técnica é útil para a caracterização sp^2 e sp^3 de

grafenos individuais, duplos e multi-camadas, além de ser simples a execução das medidas e exigir pouca preparação da amostra. A técnica tem como objetivo identificar se a estrutura do grafeno é perfeita ou se contém algum tipo de funcionalização e também determinar o número de camadas presentes no material.

A técnica consiste em incidir uma luz monocromática sobre um objeto, esta radiação pode ser espalhada e/ou absorvida. No primeiro caso, o raio de luz pode ser totalmente refletido, ou seja, a luz incidente tem a mesma energia da luz espalhada. E no segundo caso, o raio incidente possui energia diferente que do raio espalhado, então se nomeia espalhamento inelástico ou espalhamento Raman.

As informações deste espalhamento são mostradas em forma de picos em números de onda específicos. Estes picos de intensidade são como as impressões digitais, ou seja, são únicas para cada material.

Para o grafeno tem-se que as características mais importantes e ricas são vistas nas bandas (picos) G e G'. A Figura 2.2 mostra um espectro típico de grafeno camada única. A banda D está localizada no número de onda igual a 1350 cm^{-1} , a banda G 1582 cm^{-1} , D' 1620 cm^{-1} e G' (conhecida também como 2D) 2700 cm^{-1} [16-18].

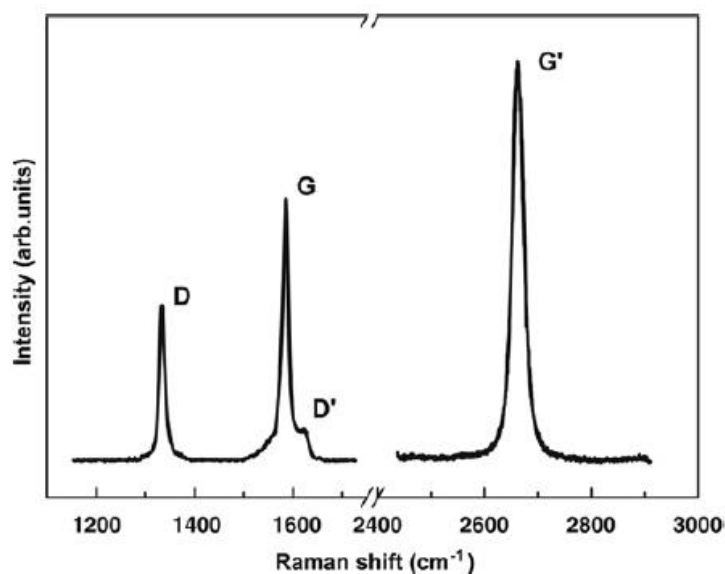


Figura 2.2: Espectro típico de grafeno mostrando as bandas D, G, D', G' [18].

A banda G surge do estiramento da ligação CC em materiais de grafite, e é comum a todos os sistemas de carbono com orbitais sp^2 . Esta banda é altamente sensível aos efeitos de tensão no sistema sp^2 , e assim pode ser usada para sondar as

modificações sobre a superfície plana de grafeno. Se existem algumas impurezas ou cargas superficiais no grafeno, o pico G pode dividir em dois picos, a banda G e a banda D'. A razão principal é que os modos vibracionais das impurezas podem interagir com os modos de fônons extensos de grafeno, resultando na separação observada. A banda D é causada pela estrutura desordenada do grafeno. A presença da desordem no sistema de carbono com hibridização sp^2 resulta em espectros de ressonância de Raman. Todos os tipos de materiais de carbono sp^2 exibem um forte pico no intervalo de $2500-2800\text{ cm}^{-1}$ no espectro Raman (banda G'), esta banda caracteriza um processo de segunda ordem de dois fônons e apresenta uma forte dependência com a frequência da energia do laser de excitação. Além do mais, a banda G' pode ser usada para determinar o número de camadas de grafeno. Isto se dá principalmente porque no grafeno multi-camada, a forma de banda G' é bastante diferente da banda G' do grafeno de camada única (Figura 2.3). As bandas G e G', formam a assinatura de materiais sp^2 de grafite.

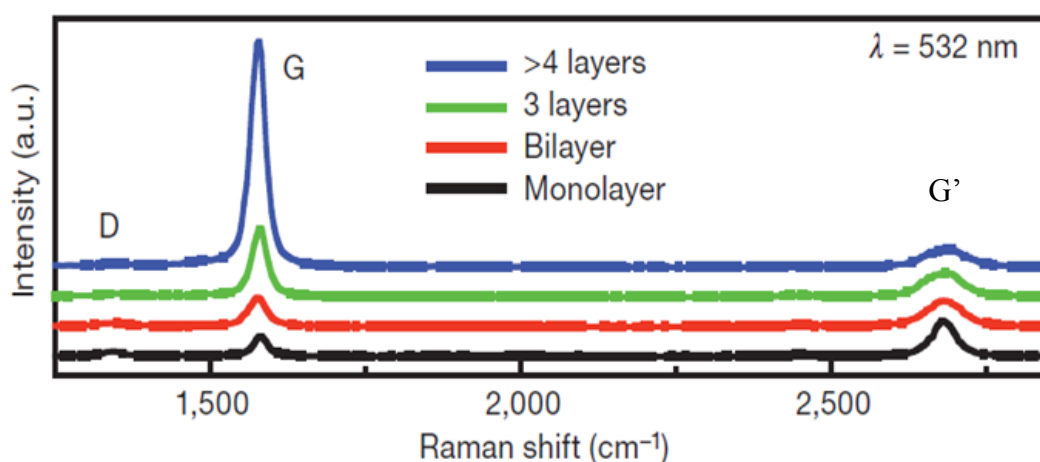


Figura 2.3: Espectro Raman de grafeno várias camadas [19].

2.5.2 Espectroscopia de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância (EIS) é um método eletroquímico, no qual se aplica um potencial em uma célula eletroquímica, por meio de um potenciostato, e a resposta é medida através de uma corrente elétrica, varrendo uma faixa de frequência [20,21]. O resultado é uma série de valores de impedância correspondentes aos valores de frequência, e esta relação denomina-se espectros de impedância (2.1)

$$Z = \frac{E}{I} \quad (2.1)$$

A partir de dados de impedância pode-se explicar através de circuitos elétricos equivalentes o que acontece na interface eletrodo/eletrólito. Os espectros de impedância obtidos podem ser analisados através de circuitos elétricos que são formados por resistências (R), capacitâncias (C) e indutâncias (I).

A impedância Z total de um circuito qualquer é um número complexo que pode ser representado tanto em coordenadas polares quanto em coordenadas cartesianas.

$$Z = |Z|e^{-i\varphi} \text{ (impedância em coordenadas polares)} \quad (2.2)$$

$$Z = Z_{re} + Z_{im} \text{ (impedância em coordenadas cartesianas)} \quad (2.3)$$

Onde:

$|Z|$ = módulo da impedância

φ = diferença de fase entre os sinais senoidais de potencial aplicado E e de resposta em corrente medida I

Z_{re} = parte real da impedância

Z_{im} = parte imaginária da impedância

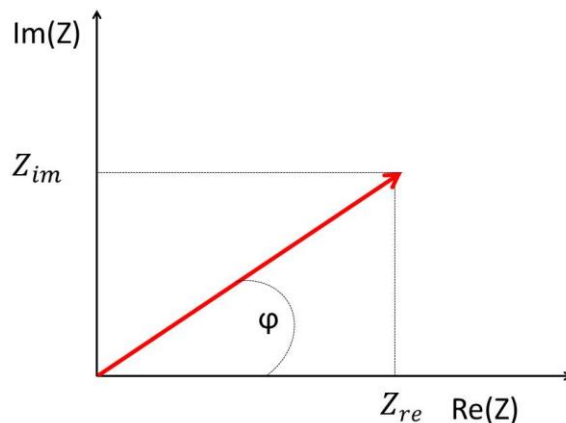


Figura 2.4: Representação da impedância no plano complexo.

De acordo com o diagrama da Figura 2.4, têm-se

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (2.4)$$

ou

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (2.5)$$

E módulo de Z pode ser escrito como:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (2.6)$$

Os dados experimentais (φ , Z_{re} , Z_{im} , Z) medidos em diferentes frequências fornecem espectros de impedância que são representados principalmente pelos diagramas de *Nyquist* e os diagramas de *Bode Magnitude de Z* e *Bode Fase*. O diagrama de *Nyquist* apresenta Z_{im} em função Z_{re} em escala linear (para diferentes frequências), o diagrama de *Bode Magnitude de Z* mostra $|Z|$ em função da frequência, e *Bode Fase* a fase em função da frequência.

As impedâncias de sistemas puramente resistivo, capacitivo e indutivo são respectivamente:

$$Z_R = R \quad (2.7)$$

$$Z_C = -\frac{i}{\omega C} \quad (2.8)$$

$$Z_L = i\omega L \quad (2.9)$$

Conforme mostra a equação (2.4), têm-se que o ângulo de fase φ para o sistema puramente: resistivo $\varphi_r = 0$, capacitivo $\varphi_c = -\pi/2$ e indutivo $\varphi_i = \pi/2$. Tais valores são representados no plano complexo conforme a Figura 2.5.

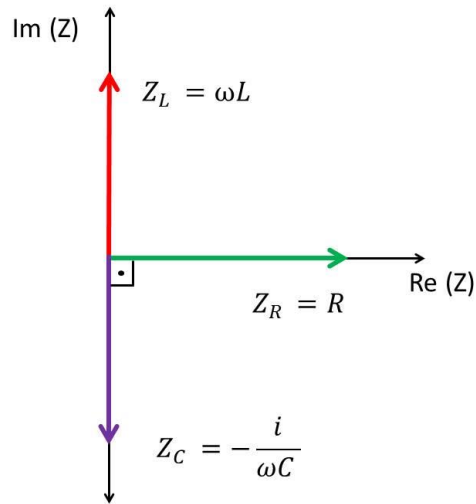


Figura 2.5: Representação da impedância de um resistor, de um capacitor e de um indutor no plano complexo.

No caso da associação de impedâncias em série, a associação resultante é dada por:

$$Z_r = \sum_{i=0}^n Z_n \quad (2.10)$$

Ao se tratar de impedâncias associadas em paralelo, a impedância resultante é:

$$\frac{1}{Z_r} = \sum_{i=0}^n \frac{1}{Z_n} \quad (2.11)$$

Para compreender o tratamento matemático envolvido na análise de impedância, supõe-se um circuito equivalente que pode representar o comportamento de uma célula eletroquímica, composto de uma resistência r em série com um circuito RC em paralelo (Figura 2.6)

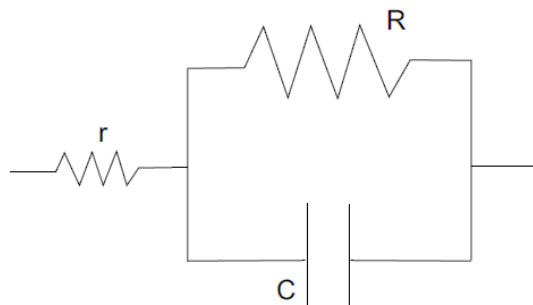


Figura 2.6: Circuito RC paralelo, em série com uma resistência r .

Considerando o circuito mostrado acima, a resistência r representa a resistência do conjunto experimental (incluindo fios e as ligações entre célula de medida e equipamentos). A resistência R representa todos os mecanismos de transferência de carga que flui através da interface eletrodo/eletrólito (pela qual passa uma corrente faradaica), nomeia-se este tipo de sistema como sistema reativo. Enquanto a capacitância C representa todos os mecanismos de armazenamento de carga na interface (atravessada por uma corrente não faradaica), este tipo de sistema denomina-se sistema de bloqueio.

A impedância equivalente de um circuito RC em paralelo, lado direito do circuito apresentado Figura 2.6, é a soma das impedâncias da resistência R e do capacitor C .

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1 + i\omega RC}{R}$$

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.13)$$

A equação (2.13) mostra a impedância do circuito RC.

A impedância total do circuito mostrado na Figura 2.6 é dada pela impedância da resistência r somada à do circuito RC paralelo:

$$Z_{eq} = r + \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.14)$$

Multiplicando-se o denominador e o numerador do segundo termo da equação acima por $(1 - i\omega RC)$, podemos separar a parte real (Z') da parte imaginária (Z''):

$$Z_{eq} = \left[r + \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \right]_{Re} + \left[-\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \right]_{Im} i \quad (2.15)$$

Analisando a equação $Z_{eq} = \left[r + \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \right]_{Re} + \left[-\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \right]_{Im} i$ (2.15), pode-se observar que no limite de corrente contínua, ou seja, quando $\omega \rightarrow 0$, a parte real da impedância tem seu valor finito

máximo igual a $(r + R)$ e a parte imaginária tende a zero. Para baixas frequências este tipo de circuito se comporta como um circuito RC paralelo. A diferença está na faixa de altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) a parte imaginária tende a zero, mas a parte real tende a um valor finito r .

Os valores máximos das partes imaginária e real são, respectivamente, $Im[Z_{eq}]_{máx} = \frac{R}{2}$ e $Re[Z_{eq}]_{máx} = \frac{R}{2} + r$. Deste modo, o gráfico de *Nyquist* é representado por um semicírculo de raio $\frac{R}{2}$, transladado de r no eixo Z_{eq} . A Figura 2.7 mostra o diagrama de *Nyquist* para um circuito deste tipo com uma resistência paralela $R = 100$ ohms, $C = 1\mu\text{F}$ e resistência em série $r = 10$ ohms.

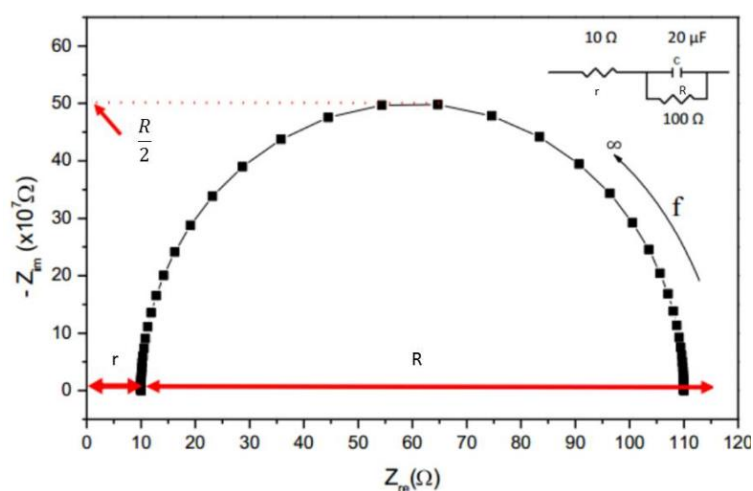


Figura 2.7: Nyquist para um circuito RC paralelo em série com r [22].

A figura 2.8 mostra o gráfico *Bode Magnitude de Z*. Na região onde $|Z_{eq}|$ varia com a frequência, a capacitância C do circuito RC pode ser determinada por $\log(|Z_{eq}|) = -\log(\omega C)$. Nas regiões de baixas e altas frequências, onde $|Z_{eq}|$ é constante, pode-se escrever $\log(|Z_{eq}|) = -\log(r)$ e $\log(|Z_{eq}|) = -\log(R + r)$, respectivamente. Os valores de C , R e r podem ser obtidos diretamente do gráfico de *Bode Magnitude de Z*.

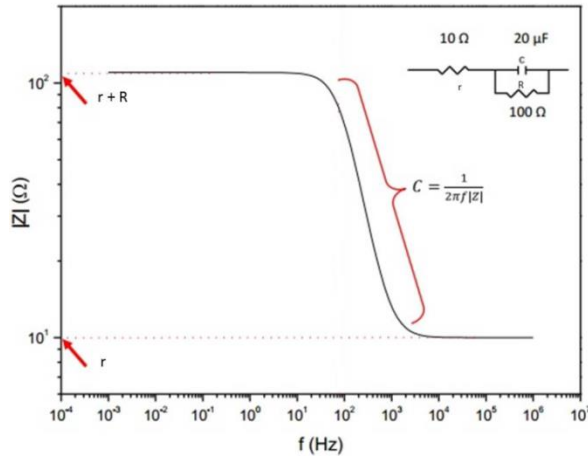


Figura 2.8: Gráfico *Bode Magnitude de Z* para o circuito equivalente [22].

O gráfico *Bode Fase* apresenta a fase φ em função da frequência. Analisando a equação a seguir:

$$\varphi = \arctg \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} = - \frac{\omega RC^2}{\frac{r+R}{\omega} + \omega(RC)^2} \quad (2.16)$$

A Figura 2.9 apresenta o diagrama de *Bode Fase*. Para este tipo de circuito, observa-se que em altas frequências a fase é $\varphi = 0$, sendo considerada uma característica de um resistor, neste caso seria somente a resistência em série r . Depois a fase passa para $-\varphi = 90^\circ$, tendo um comportamento capacitivo, e em baixas frequências retorna para $\varphi = 0$, tendo novamente um comportamento resistivo, porém com a resistência de $(r + R)$. Contudo, analisando a equação (2.16), se pode notar que quando a razão $\frac{R}{r}$ cresce, têm-se $-\varphi_{\text{máx}} = 45^\circ$, ou seja, um comportamento de um circuito RC em série.

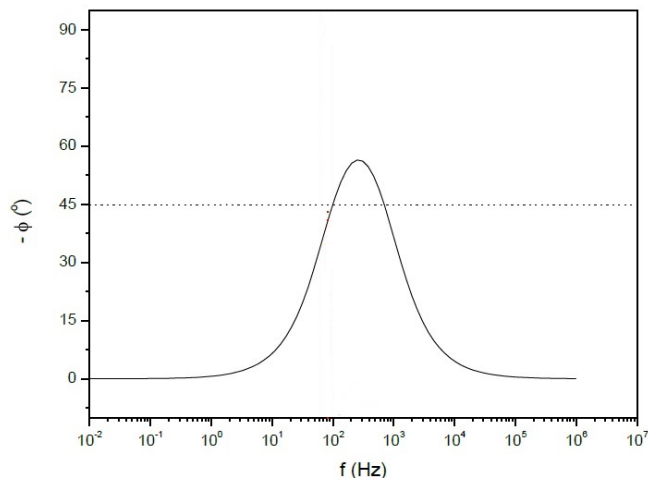


Figura 2.9: Gráfico *Bode Fase* para o circuito equivalente [22].

Considerando o caso da resistência em paralelo R ser muito grande, pode-se fazer a aproximação para um circuito predominantemente capacitivo.

A partir da eq. (2.8) calcula-se a capacitância total:

$$C(\omega, Z_{Im}, Z_{Re}) = -\frac{i}{\omega Z} \quad (2.17)$$

A capacitância total (2.17) (C_{Im}, C_{Re}) é escrita em função das componentes da impedância (Z_{Im}, Z_{Re}). A Figura 2.10 mostra o plano complexo da capacitância.

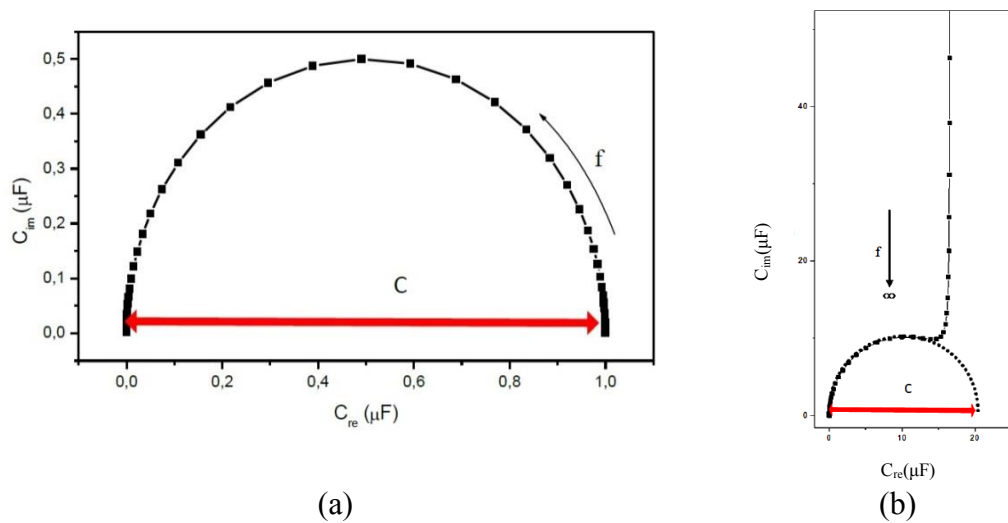


Figura 2.10: Plano complexo da capacitância (a) sistema de bloqueio e (b) sistema reativo [22].

A Figura 2.10 (a) apresenta um sistema de bloqueio, no qual o sistema se comporta como predominantemente capacitivo, passando corrente não faradaica. Já a Figura 2.10 (b) apresenta um exemplo de quando o sistema tem um comportamento diferente para baixas frequências. Neste caso, o sistema deixa de ser capacitivo e passa a ser principalmente resistivo, deixando passar corrente faradaica. Assim, o dispositivo se torna reativo, ou seja, a aproximação de um circuito predominantemente capacitivo não é válida.

3 Resultados

Deve-se relembrar que o objetivo principal deste trabalho é desenvolver um método de produção de grafeno oxidado por meio da esfoliação eletroquímica, e depositá-los via deposição eletroforética. Deste modo, neste capítulo serão apresentados os métodos de produção, deposição e a caracterização destes produtos. Para justificar alguns procedimentos realizados, no decorrer da discussão serão apresentadas algumas imagens de depósitos obtidos. Posteriormente será comentado sobre o procedimento de deposição.

3.1 Metodologia para esfoliação eletroquímica de grafite

Neste trabalho foi utilizada a esfoliação eletroquímica para produzir suspensões de grafeno oxidado. O método foi realizado tomando como ponto de partida o trabalho desenvolvido na referência [11], onde se utilizou um floco de grafite natural como fonte para a esfoliação. Numa célula contendo uma solução de 0,5 M de ácido sulfúrico são imersos dois eletrodos, sendo o floco de grafite o anodo e um fio de platina o catodo, ambos conectados a fonte DC, como mostra a Figura 3.1. Previamente, para preparação deste eletrodo de grafite, o floco é colado em um fio de tungstênio com o auxílio de cola prata. Durante a montagem para a esfoliação deve-se tomar o cuidado para não mergulhar o fio de tungstênio na solução para evitar algum tipo de contaminação.

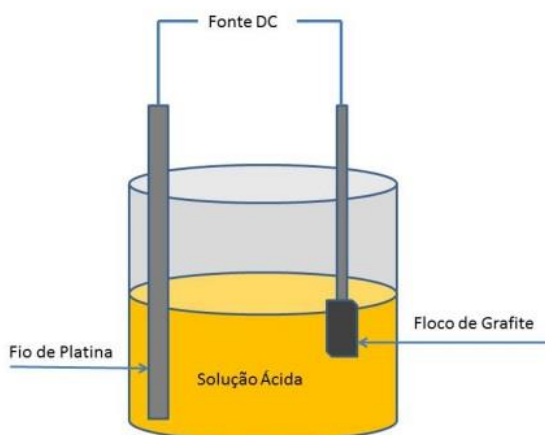


Figura 3.1: Esquema da célula de esfoliação eletroquímica utilizada no presente trabalho.

Os valores dos potenciais aplicados para esfoliação não foram modificados em relação aos utilizados na referência [11]. No eletrodo de grafite foi aplicado um potencial positivo de 1V por 5 minutos, em seguida o potencial foi elevado para 3V. Este potencial foi mantido até a observação de bolhas em ambos os eletrodos e então elevado para 10V. Neste momento o grafite começou a expandir e dissociar-se, espalhando-se pela solução. A aplicação de um potencial positivo ao eletrodo de grafite e a coloração amarronzada do produto final foram fortes indícios de que o material resultante desta esfoliação foi o grafeno oxidado (GO)[11].

Ao final da esfoliação, o material resultante que ficou sobre a superfície da solução foi retirado da solução ácida com a ajuda de uma lâmina de vidro e transferido para um béquer contendo água deionizada (DI). Posteriormente, esta mistura foi levada ao ultrassom e depois evaporada. Este procedimento foi repetido até que obtivesse um aumento do pH, que foi monitorado até atingir um valor de aproximadamente 5 ou 6. Em seguida, o material resultante da lavagem foi suspenso em dimetilformamida (DMF), adicionado PVA e iodo, conforme explicado no capítulo anterior. Após o procedimento a coloração da suspensão mudou de marrom para cinza, indicando uma possível redução do GO [8].

Após a preparação, a suspensão foi mantida em repouso e depois de alguns dias foi observado que ela não era estável, já que havia uma separação de fase na suspensão, ocasionada pela decantação das partículas mais pesadas. Como os resíduos mais densos decantam mais rápido, provavelmente são formados por pedaços micrométricos de grafite que não se desfolharam. Entretanto, pelo fato dos nanoflocos serem extremamente finos, espera-se que a maior quantidade destes esteja na parte sobrenadante. Após esta observação, a suspensão foi dividida em duas partes: decantada (fundo) e sobrenadante. Em seguida, alguns depósitos foram obtidos com a finalidade de investigar as características do material que permanecera em cada uma das partes.

As amostras foram caracterizadas por AFM e, por meio das imagens adquiridas, foi possível observar que a parcela sobrenadante possuía a maior parte do material de interesse. Por serem mais leves, os grafenos oxidados demoram mais para decantar que os resíduos de grafite. Portanto, o material de interesse estava na parte sobrenadante, que depois de armazenada permaneceu estável, não sendo observadas aglomerações no decorrer do tempo. A Figura 3.2 mostra a presença de impurezas nos depósitos obtidos com a parte do fundo da suspensão.

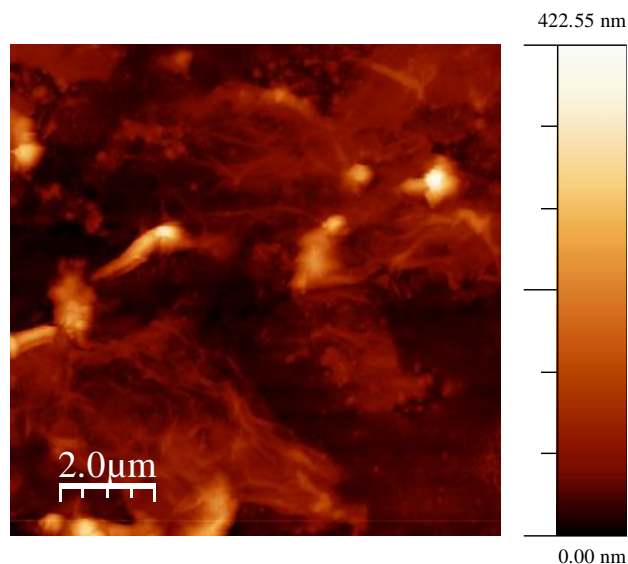


Figura 3.2: Imagem em AFM de um depósito da parte decantada da suspensão.

A técnica de centrifugação foi utilizada para reduzir ainda mais a quantidade de impurezas na suspensão e, principalmente, diminuir drasticamente o tempo de decantação. Foram testadas várias velocidades de rotação (500 a 3500 rpm) e tempo de centrifugação (10 minutos a 1 hora). Os depósitos foram obtidos para investigar qual a melhor rotação e o melhor tempo de centrifugação. Com velocidade de rotação e tempo muito elevados, todo o material decantou. E com velocidade e tempo baixos, a decantação não foi satisfatória, pois houve ainda grande quantidade de resíduos no sobrenadante. O melhor resultado obtido foi com o tempo de 15 minutos de centrifugação e rotação de 1500 rpm. Nos resultados apresentados a seguir será mencionada apenas suspensão, que consiste da parte sobrenadante resultante do processo de centrifugação.

A caracterização do material presente na suspensão foi realizada por meio de microscopia de transmissão. A suspensão foi pingada sobre uma *grid*. Ao analisar esta amostra, foi observado que havia nanofolhas de grafite por toda a extensão da *grid* e que o tamanho das nanofolhas era bem uniforme. A Figura 3.3 mostra uma imagem de TEM, nela se observa que as folhas de GO não são perfeitamente lisas e que elas possuem microns de extensão. O aspecto destas folhas é semelhante ao de uma folha amassada. Mais adiante neste trabalho será mostrado que estas imperfeições são visualizadas no AFM e também interferem nos espectros de RAMAN.

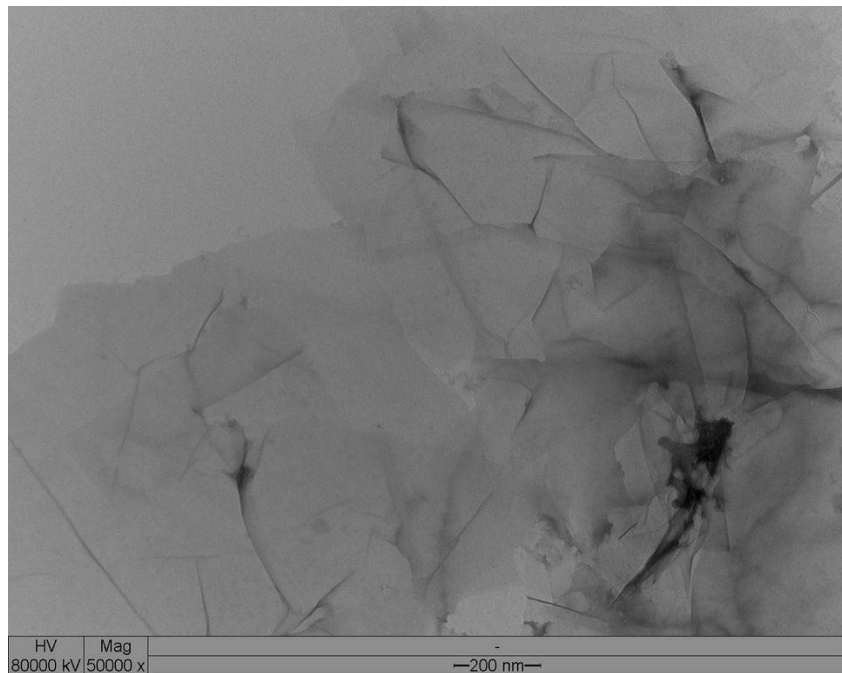


Figura 3.3: Imagem TEM da suspensão da grafite natural esfoliada.

3.2 Deposição eletroforética

Um dos objetivos do grupo é produzir filmes finos uniformes de GO. Neste tópico sobre deposição serão mostrados os efeitos das variações dos parâmetros de EPD, tais como o tempo e intensidade do pulso de potencial aplicado. Para este trabalho o intervalo de tempo entre pulsos foi fixado em 5 segundos para todas as deposições.

A análise de duração do pulso foi realizada concomitante à análise do potencial. Sabe-se, por meio de trabalhos anteriores produzidos em nosso laboratório, que este tempo deve ser pequeno, para evitar a formação de bolhas grandes e consequente comprometimento da uniformidade do depósito. Nos trabalhos de EPD de nanotubos de carbono (produzidos no LESPA), este tempo era extremamente pequeno, da ordem de 0,1s. Com posse destas informações, os primeiros depósitos foram produzidos a partir do tempo de 0,1segundo e com potencial de 30 V.

Analisando os depósitos em AFM, pode-se afirmar que o potencial utilizado igual a 30V e com o tempo de pulso na ordem de 0,1s não foram suficientes para arrastar as nanofolhas até o substrato, pois por meio das imagens foi possível a observação de irregularidade nos depósitos (Figura 3.4). Conseqüentemente, houve a necessidade da investigação do tempo de pulso e potencial ideais, e estes devem ser

suficientes para forçarem as nanofolhas a vencerem a difusão através do solvente até chegarem ao eletrodo. As nanofolhas de grafite possuem uma grande área superficial, por isto elas possuem uma mobilidade eletroforética muito baixa.

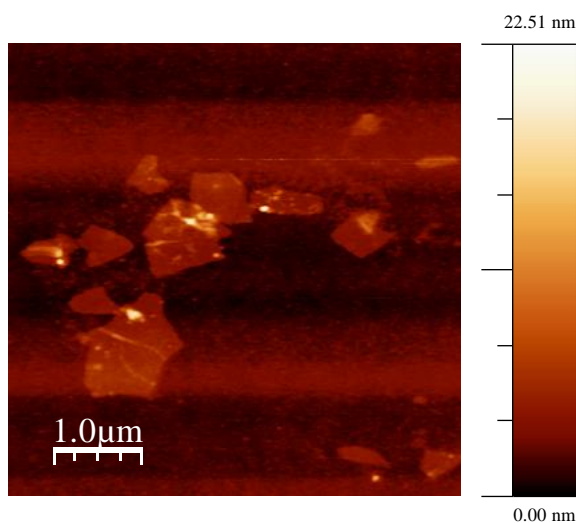


Figura 3.4: Imagem em AFM: Depósito obtido com potencial 30V.

Foram obtidos depósitos com os diferentes potenciais e tempos de pulso. A influência da variação destes parâmetros foi observada através de imagens produzidas por AFM. A duração do pulso foi variada de 0,1 a 10 segundos e a intensidade do potencial de 30V a 100V. O depósito produzido por meio de um tempo muito prolongado (10 segundos) ficou bastante rugoso.

Por meio de uma série de depósitos, pôde-se concluir que o potencial mais intenso (100V) foi o mais satisfatório, pois o substrato ficou mais coberto pelas nanofolhas. O depósito mais uniforme foi obtido com o tempo de pulso igual a 5 segundos e com potencial 100V (Figura 3.5).

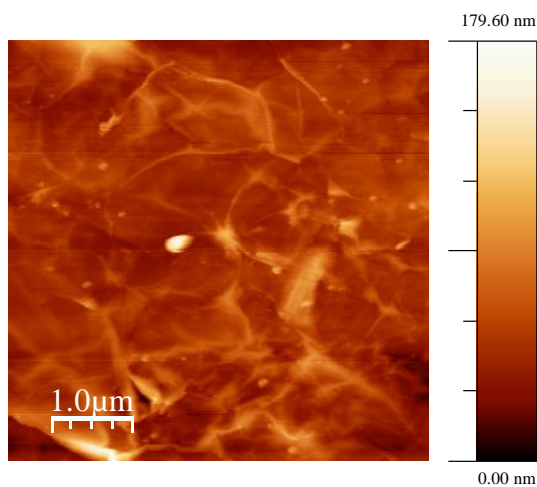


Figura 3.5: Imagem AFM de um depósito de grafeno sobre Si.

3.3 Caracterização dos depósitos

Nos primeiros ensaios de AFM, houve certa dificuldade de se obter as imagens, pois as amostras estavam se comportando como se estivessem “molhadas”. Este problema provavelmente teria sido ocasionado pela não totalidade da secagem das amostras. A Figura 3.6 mostra uma imagem de AFM, onde se observa algumas formas arredondadas, portanto pode-se concluir que estas formas eram provenientes dos resíduos do solvente. Após esta observação, os depósitos foram levados à chapa quente (cerca de 200°C) por 30 minutos para uma secagem completa das amostras, e este procedimento tornou-se padrão. Este método foi vantajoso, pois além de melhorar as imagens das amostras, deixando-as mais planas e com menos resíduos, diminuiu o tempo de produção dos depósitos, pois em temperatura ambiente o solvente utilizado exige cerca de 24 horas para secagem.

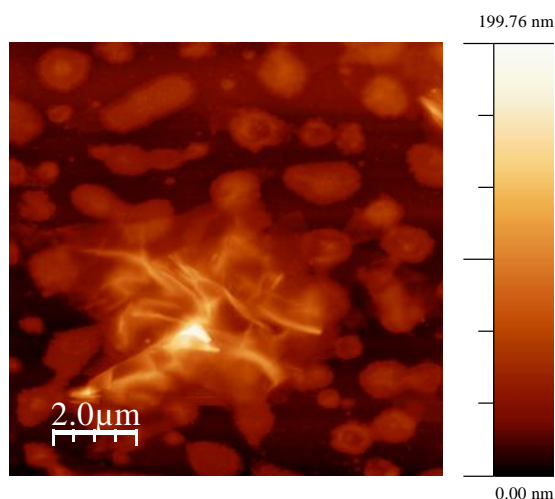
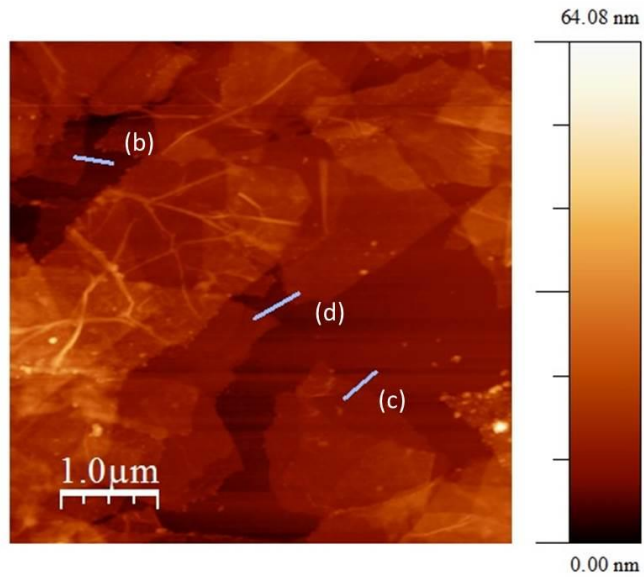
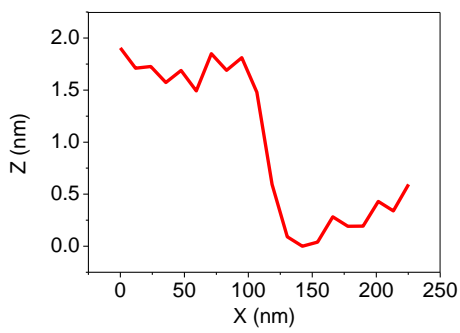


Figura 3.6: Imagem em AFM de um depósito sem secar na chapa.

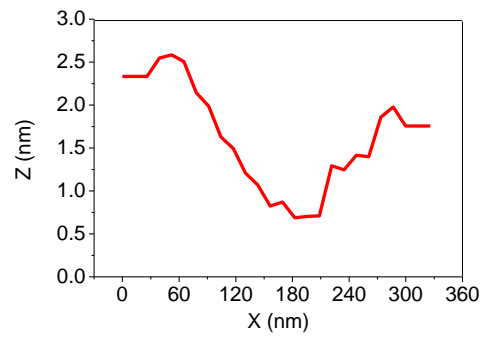
Conforme pode ser vista na Figura 3.7 (a) a obtenção de um depósito uniforme sobre o substrato de silício e na Figura 3.7 (b)(c)(d) mostra as medidas de perfis de altura que indicam a espessura das folhas do material produzido e depositado. Nesta figura, constata-se que os nanoflocos depositados possuem uma altura na ordem de 2 a 6nm. Apesar de não se tratar de monocamadas, conforme a referência [1], estes nanoflocos já podem ser considerados grafenos oxidados.



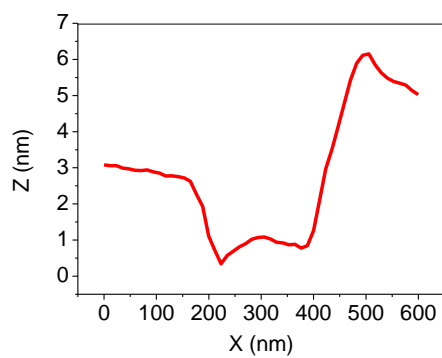
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.7: (a) Imagem de AFM depósito de grafeno oxidado sobre silício; (b)(c)(d) perfil topográfico do depósito sobre o substrato de silício.

As análises em TEM e em AFM dos depósitos sugeriram fortemente a existência de nanofolhas de grafite. Entretanto, ao analisar as medidas de espectroscopia RAMAN, das amostras preparadas do mesmo modo, não foi possível observar nenhum pico com comprimentos de onda relacionados à grafeno, e sim relacionados a carbono amorfo. Porém, analisando as imagens de MEV (Figura 3.8), pode-se observar que sobre as nanofolhas de grafite, havia uma camada de alguma substância que secou juntamente com depósito.

Portanto os sinais de carbono amorfo provavelmente teriam vindos do solvente utilizado que secou sobre o depósito, formando uma camada que “escondeu” o sinal da presença de material grafitico pertencente à família sp^2 . O solvente utilizado na suspensão seria uma possível explicação para a presença desta camada sobre o depósito. No processo de levar a amostra à chapa para secar, ao invés do solvente evaporar, ele teria secado juntamente com o depósito cobrindo os nanoflocos de grafite gerando, assim, um sinal de carbono amorfo.

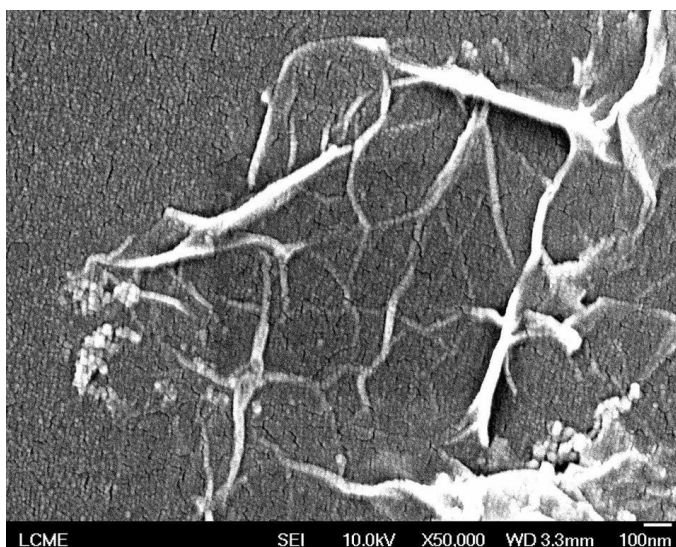
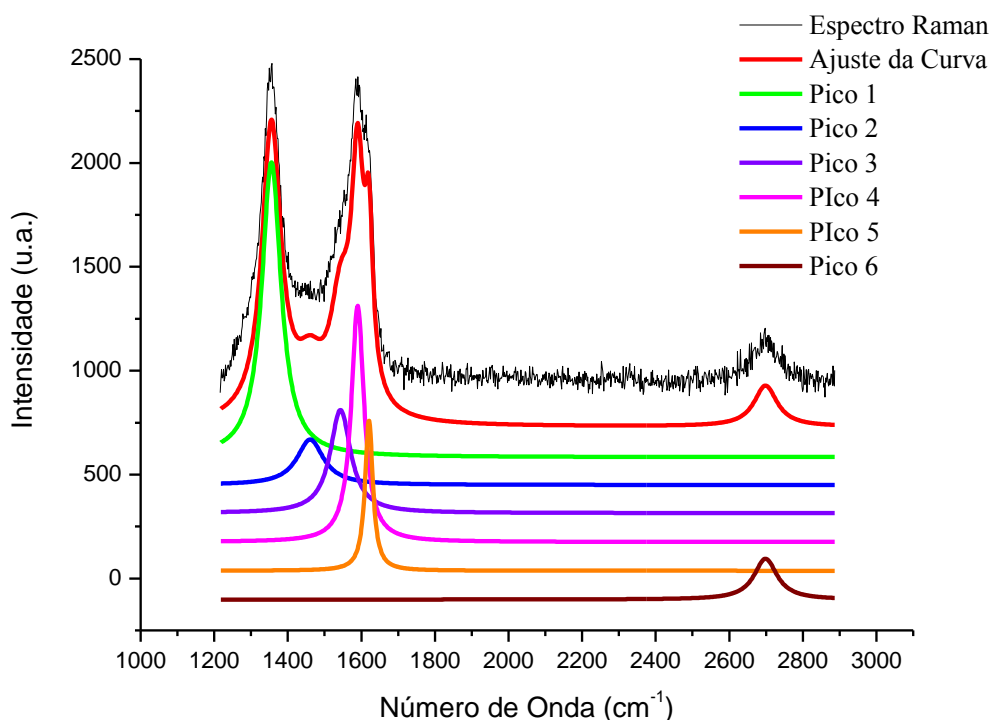


Figura 3.8: Imagem em MEV do depósito de grafeno sobre silício.

Com o intuito de retirar estes resíduos de carbono amorfo do depósito, foi utilizado o ácido acético [23]. Após toda a preparação do depósito, inclusive a parte da chapa térmica, as amostras foram mergulhadas numa mistura de água deionizada (DI) e ácido acético. Foram testadas diferentes concentrações de ácido (1:10,1:5,1:1) e tempos de imersão (10 minutos, 1 hora, 12 horas, 1 dia). Posteriormente a cada “banho”, as amostras foram analisadas em AFM, para comprovar se o depósito não

teria sido retirado. O ácido acético, além de não retirar os depósitos do substrato, melhorou a qualidade das imagens obtidas em AFM. Estas mesmas amostras foram analisadas em RAMAN, resultando na detecção do sinal de multicamadas GO (Figura 3.9). Após várias análises, conclui-se que o melhor resultado, ou seja, que obteve um melhor sinal RAMAN para GO, foi obtido com uma concentração da solução de 1:1 numa imersão com duração de 12 horas.



(b)

Figura 3.9: Espectro Raman do grafeno oxidado depositado sobre silício.

A Figura 3.9 (a) mostra o espectro RAMAN para uma amostra de GO sobre silício. Na Figura 3.9 (b) são apresentadas os ajustes do espectro feito em PeakFit, nesta figura é possível observar os picos que formam a medida do espectro. No espectro se podem notar os picos principais do grafeno. O pico 1 (banda D) que está localizado em 1355 cm^{-1} indica a redução do tamanho das estruturas dos planos em sp^2 , possivelmente devido a oxidação [24]. O pico 2 é desconhecido. O pico 3 em 1543 cm^{-1} indica a presença de estruturas sp^3 [25]. A banda G (pico 4) em 1589 cm^{-1} indica a presença de estrutura sp^2 . A banda D' em 1620 cm^{-1} , apresenta os defeitos das estruturas. E por último a banda G' em 2698 cm^{-1} , que aponta que a amostra possui

várias camadas de grafeno. Analisando todos os picos se pode afirmar a presença de grafeno oxidado multicamadas.

Depois de obter depósitos uniformes de GO sobre o silício, foram utilizados os mesmos parâmetros e processos para obter depósitos sobre ITO. A imagem em AFM [Figura 3.10 (a)] mostra o depósito de GO sobre ITO, e na Figura 3.10 (b) mostra o perfil topográfico, onde se pode observar que o substrato é muito rugoso, o que torna a caracterização via AFM inviável. Por outro lado, este substrato é muito utilizado para análise dos depósitos em espectroscopia de impedância eletroquímica. Adicionalmente, os espectros em RAMAN das amostras de GO sobre ITO são parecidos com os espectros de GO/Si, comprovando que os depósitos sobre os substratos são iguais.

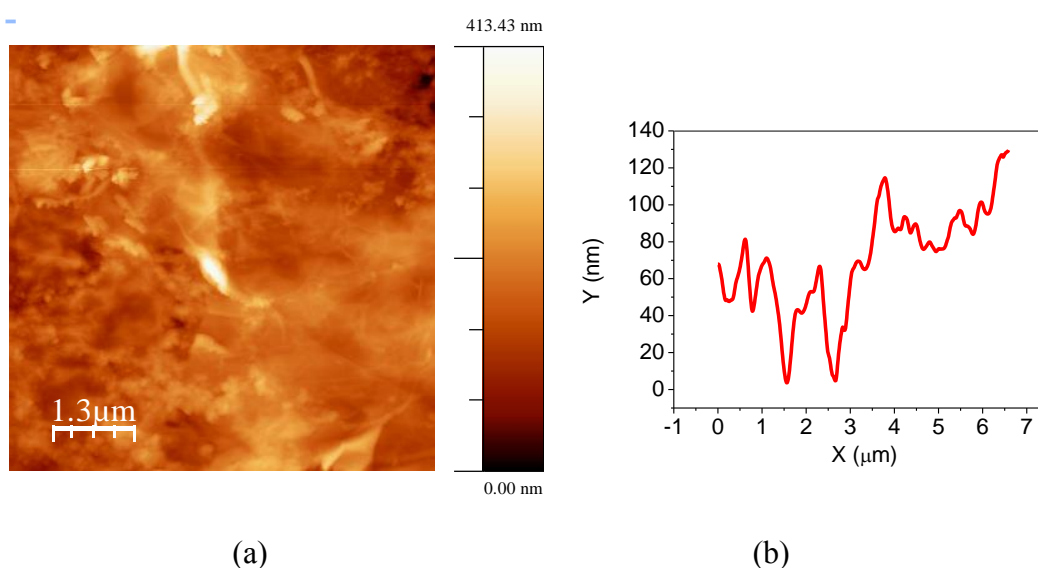


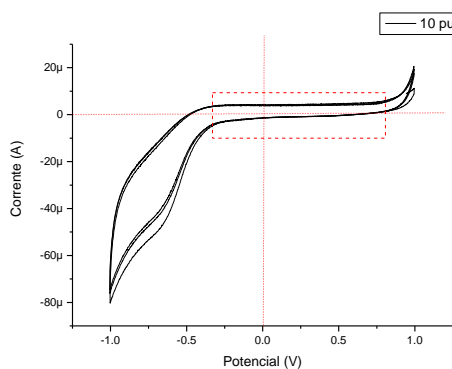
Figura 3.10: (a) Imagem AFM depósito de grafeno sobre ITO; (b) Perfil topográfico do depósito sobre o substrato ITO.

3.4 Eletroquímica

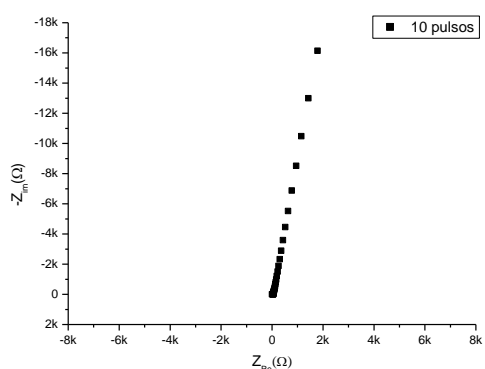
Nesta seção será mostrada a análise do comportamento eletroquímico dos depósitos de GO sobre ITO, através de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância. Os depósitos foram preparados com os mesmos parâmetros mencionados em seções anteriores.

A Figura 3.11 mostra um voltamograma e os diagramas típicos de impedância (*Nyquist*, *Bode Magnitude Z*, *Bode Fase*) para o depósito obtido com 10 pulsos, em solução de NaCl (0,4M). A voltametria [Figura 3.11 (a)] mostra a faixa de potencial onde o GO/ITO possui um comportamento mais capacitivo. O digrama *Nyquist*

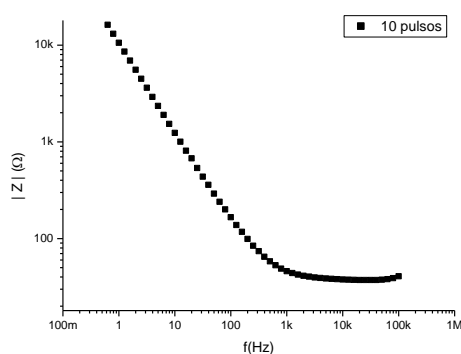
[Figura 3.11 (b)] no limite de baixas frequências apresenta a verticalização do gráfico, mostrando que a resistência em paralelo é muito grande. O diagrama de *Bode Magnitude de Z* [Figura 3.11 (c)] mostra que a resistência em série r pode ser considerada muito pequena ($\sim 50\Omega$). E o diagrama de *Bode Fase* [Figura 3.11 (d)] apresenta que o depósito possui um comportamento bem capacitivo, pois $-\varphi \cong 90^\circ$.



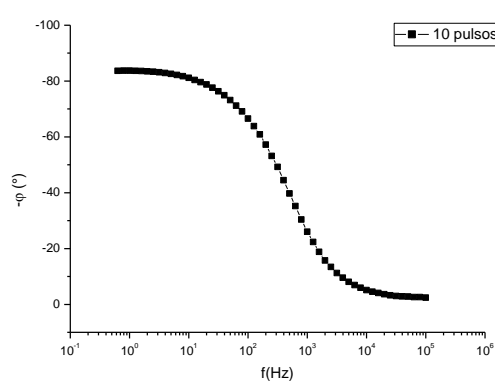
(a)



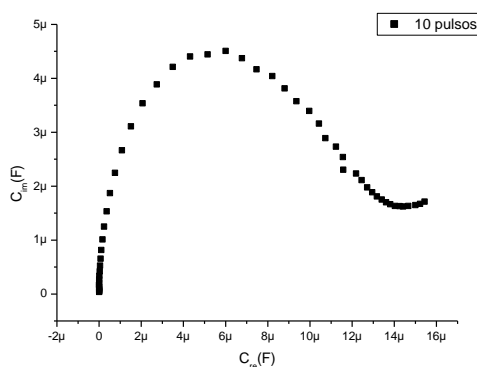
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.11: Amostra obtida com depósito de 10 pulsos: (a) Voltametria Cíclica; (b) diagrama de Nyquist; (c) *Bode Magnitude de Z*; (d) *Bode Fase*; (e) Plano complexo da capacitância.

Por meio destes espectros pode-se propor um circuito equivalente do tipo: resistência r em série com circuito RC paralelo, conforme discutido na introdução. Porém, considerando que a resistência em série r é muito pequena, e a resistência em paralelo é muito grande, pode-se propor um circuito formado simplesmente por um capacitor. Com base nestas informações, os próximos resultados serão apresentados no modelo $C_{im} \times C_{Re}$ [Figura 3.11 (e)], no qual pode-se quantificar a capacitância diretamente, por meio do diâmetro do semicírculo.

3.4.1 Efeito do tratamento em ácido acético

O tratamento dos depósitos com ácido acético também acarretou melhora nas medidas de capacitância via espectroscopia de impedância. O valor da capacitância da amostra tratada apresentou um aumento quando comparado com o depósito sem imersão no ácido. Na Figura 3.12 podem ser vistos os diagramas da mesma amostra, antes e depois do tratamento em ácido acético. Antes a capacitância era aproximadamente $35\mu\text{F}$ e esta mudou para $45\mu\text{F}$. Todas as amostras foram medidas com a solução de NaCl ($0,4\text{M}$ em H_2O).

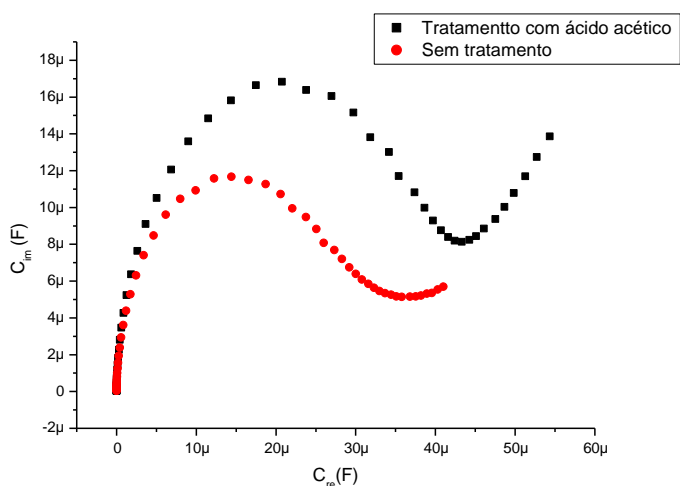


Figura 3.12: Plano complexo da capacitância mostrando a diferença entre depósitos sem e com tratamento com ácido acético de uma amostra obtida com 20 pulsos.

3.4.2 Medidas de capacitância em diferentes eletrólitos

Na medida de capacitância em EIS são utilizados vários tipos de eletrólitos, empregando solventes aquosos e orgânicos. Neste trabalho foram realizados ensaios com eletrólitos distintos a fim de investigar em qual deles as amostras apresentam

maior valor de capacitância. A Figura 3.13 mostra o plano complexo das capacitâncias para a mesma amostra medida em diferentes eletrólitos.

Analisando o gráfico da Figura 3.13 pode-se concluir que o maior valor de capacitância ($\sim 45\mu\text{F}$) foi obtido com o eletrólito aquoso NaCl (0,4M em H_2O), mesmo sendo reativo para frequências mais baixas. O NaClO_4 (0,5M em DMF), possui uma difusão dos íons mais difícil por ser um eletrólito orgânico. Quando utilizado este tipo de eletrólito o sistema torna-se menos reativo, entretanto nele as amostras possuem um valor de capacitância menor quando comparado com outros eletrólitos. O KOH (1M em H_2O) possui uma difusão de íons menor quando comparado com o eletrólito orgânico e o sistema se torna reativo rapidamente. Porém, mesmo possuindo uma concentração maior que o outro eletrólito aquoso utilizado (NaCl), os valores de capacitância medidos tiveram valores mais baixos.

Nas próximas seções os ensaios apresentados foram realizados utilizando o eletrólito NaCl e todos os depósitos foram tratados com ácido acético.

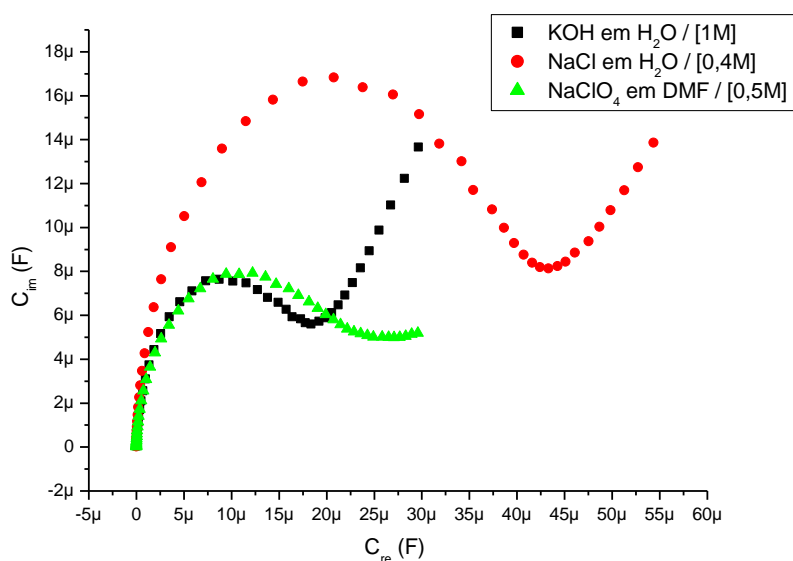


Figura 3.13: Plano complexo da capacitância mostrando os diferentes eletrólitos utilizados.

3.4.3 Efeito da quantidade de depósito nas medidas de capacitância

Foram preparados uma série de depósitos via EPD, com mesma intensidade de potencial, tempo de pulso, porém com quantidade de pulsos diferentes, o que acarreta em quantidades diferentes de GO.

O substrato ITO foi utilizado como uma amostra de referência, e este passou pelo mesmo processo que as outras amostras, ou seja, passou pelo mesmo método de

EPD, com os mesmos parâmetros, porém com uma solução contendo somente DMF, PVA e iodo, como se fosse a mesma suspensão empregada nos depósitos mencionados durante o trabalho, mas sem os GO. Este procedimento foi realizado porque a técnica de EPD pode alterar a superfície do ITO, pois ao aplicar tensão entre os eletrodos, o substrato pode sofrer alguma mudança em sua superfície.

A Figura 3.14 mostra o plano complexo da capacitância para amostras de referência do substrato ITO e para amostras com depósitos obtidos com diferentes quantidades de pulsos de EPD. Analisando o gráfico, pode-se notar que os depósitos de GO sobre ITO possuem uma capacitância maior que somente ITO. Por exemplo, o dispositivo GO/ITO obtido com 20 pulsos possui uma capacitância 10 vezes maior do que somente o substrato de ITO. Tomando como base que os depósitos são extremamente finos (\sim nm) e transparentes, pode-se concluir que estes valores de capacitância estão ligados à grande área superficial dos GO.

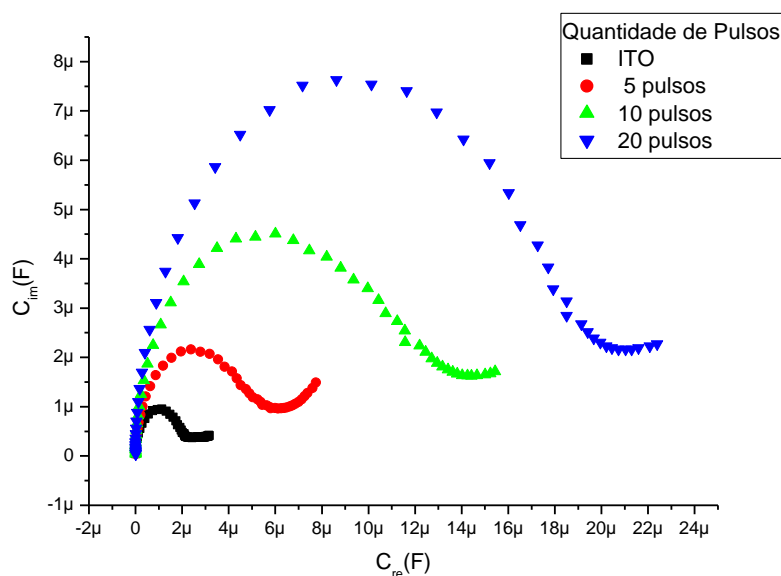


Figura 3.14: Plano complexo da capacitância mostrando os valores de capacitância dos depósitos obtidos com diferentes quantidades de pulsos.

3.4.4 Medida da capacitância em diferentes potenciais

Todos os ensaios de impedância apresentados anteriormente foram realizados no mesmo potencial aplicado ao eletrodo (em relação ao eletrodo de referência). Nesta seção serão apresentados os experimentos realizados empregando potenciais

diferentes. Entretanto, tentando se restringir a faixa de potencial onde os eletrodos possuem um comportamento predominantemente capacitivo.

A Figura 3.15, na amostra obtida com 20 pulsos, mostra que o potencial mais positivo apresenta um valor ($\sim 20\mu\text{F}$) de capacitância bem próximo ao valor obtido no $V = 0$, e que os potenciais mais negativos apresentam valores de capacitância maiores que o valor no potencial zero (em $-0,9\text{ V}$, $C \sim 100\mu\text{F}$). Esse comportamento é típico de uma pseudocapacitância. Fora desta faixa de potencial o depósito deixa de se comportar como um capacitor e se torna um sistema reativo, deixando passar corrente faradaica pela interface eletrodo/eletrólito. A característica pseudocapacitiva pode estar ligada à presença do óxido de grafeno e outros óxidos remanescentes, já que a pseudocapacitância foi observada em compostos óxidos.

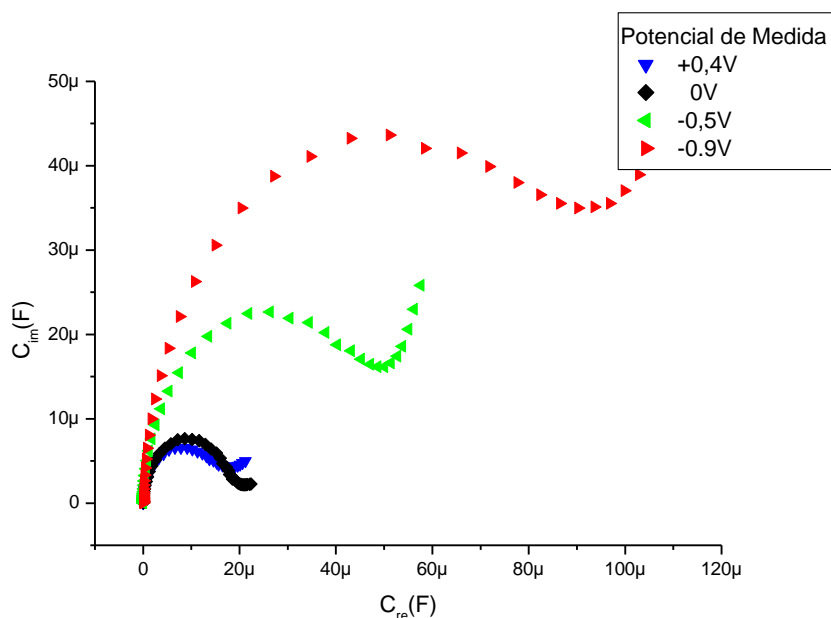


Figura 3.15: Plano complexo da capacitância para um depósito obtido com 20 pulsos, comparação entre os valores de capacitância no potencial zero, potenciais positivos e negativos.

A Figura 3.16 mostra a dependência da capacitância com o potencial, em uma mesma frequência (100Hz), para amostras com quantidades de depósitos diferentes (5, 10 e 20 pulsos). Neste gráfico, pode-se observar que em todos os depósitos a capacitância vai aumentando com a diminuição do potencial. Entretanto, a faixa de potencial que apresenta um comportamento capacitivo varia com a quantidade de depósito. No depósito de 5 pulsos a faixa é menor quando comparada com os outros depósitos mais espessos. Por ser um depósito extremamente fino, ele se torna reativo

rapidamente, nos outros depósitos esta faixa é bem mais extensa. Além do mais, analisando o gráfico da Figura 3.16, nota-se que o aumento da capacitância não é linear, pois em alguns potenciais o módulo da capacitância diminui e na sequência aumenta novamente. Este fato pode estar ligado a alguma oxirredução ao disparo de alguma reação onde ocorre transferência eletrônica (processo faradaico) e conseqüentemente redução na carga acumulada que gera uma diminuição na capacitância.

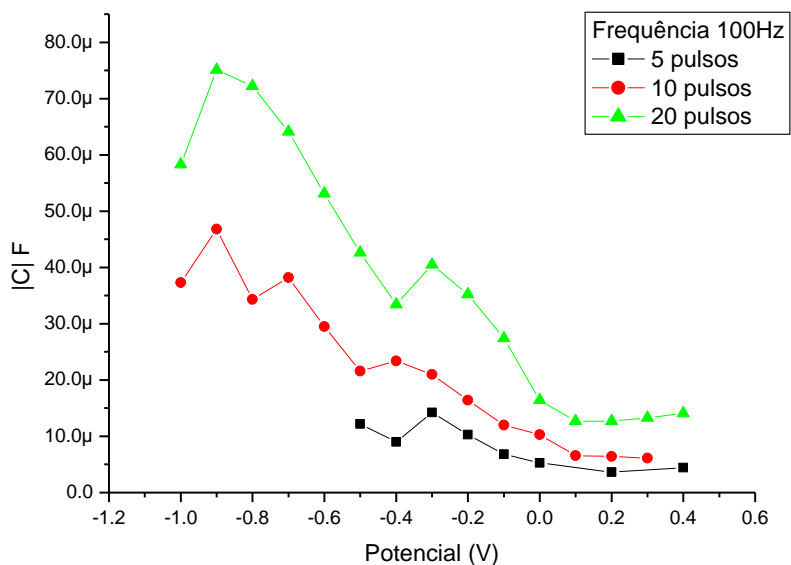


Figura 3.16: Gráfico do $|C|$ em função do potencial, para diferentes depósitos em uma frequência fixa igual a 100 Hz.

4 Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido o método de produção de grafenos oxidados por meio da esfoliação eletroquímica, e de deposição sobre substrato via deposição eletroforética. Os filmes finos produzidos foram depositados sobre substratos de silício e ITO.

Foi utilizada a técnica de EPD pulsada, a intensidade do potencial e o tempo de pulso foram variados para a obtenção de um filme uniforme. O potencial e o tempo de pulso devem ser suficientes para que as nanofolhas de grafite chegassem ao substrato, pois a mobilidade eletroforética do GO é baixa. O depósito mais homogêneo e fechado foi obtido com 100V e pulso de 5 segundos, com um intervalo de 5 segundos entre os pulsos.

Os depósitos sobre silício foram caracterizados em AFM. As imagens obtidas mostram que a espessura das nanofolhas produzidas e depositadas variam de 2 a 6nm podendo assim ser chamadas de grafeno oxidado. A caracterização em RAMAN não apresentou picos referentes a alguma material da família sp^2 . As imagens de MEV mostraram a presença de uma camada que secou sobre as nanofolhas, que provavelmente seriam provenientes do solvente que secou juntamente com o depósito. Uma limpeza foi realizada por meio de uma imersão utilizando uma solução de ácido acético. Várias concentrações e tempos de banho foram testados, e o melhor tratamento foi obtido com uma concentração de 1:1 durante 12 horas. Os resultados desta limpeza foram: mais facilidade na produção das imagens em AFM e aparecimento de sinal de grafeno nos espectros de RAMAN.

O ITO foi utilizado como substrato para espectroscopia eletroquímica de impedância. A EIS foi utilizada para caracterizar a capacitância dos depósitos de GO. Nos ensaios foi possível observar a melhora da capacitância do GO/ITO após o tratamento em ácido acético. As medidas realizadas utilizando o eletrólito NaCl apresentam valores de capacitâncias maiores quando comparado com outros tipos de eletrólitos. O depósito GO/ITO obtido com 20 pulsos possui uma capacitância 10 vezes maior do que a obtida em uma amostra de referência de ITO. E que a capacitância possivelmente é uma pseudocapacitância. Foi observado que a capacitância mudou à medida que o potencial foi variado, indicando uma possível pseudocapacitância do GO.

Na sequência deste projeto, pretende-se avaliar outras esfoliações eletroquímicas: mudando a composição das concentrações e aplicando diferentes potenciais na solução. Além disso, desenvolver uma redução do GO e investigar mais detalhadamente as características capacitivas e pseudocapitivas do GO por meio da EIS.

5 Bibliografia

1. **Geim, A. K. e Novoselov, K.S.**; The rise of graphene; *Nature*; 2007, vol 6, março
2. **Brodie, B.C.**; On the Atomic Weight of Grafite; 1859.
3. **Novoselov, K. S. s.l.**; Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland.; *Reviews of Modern Physics*, 2011, Vol. 83.
4. **Nandamuri G, Roumimov S e Solanki R.** Chemical vapor deposition of graphene films. s.l.; *Nanotechnology*, 2010.
5. **Daniela C. Marcano, et al., et al.** Improved Synthesis of Graphene Oxide. s.l. : *Acsnano*, 2010.
6. **A. Dideykin, et al., et al.** Monolayer graphene from graphite oxide. s.l. : *Elsevier*, 2011.
7. **Boya Dai, et al., et al.** High-Quality Single-Layer Graphene via Reparative Reduction of Graphene Oxide. s.l. : *Nano Res.*, 2011.
8. **Songfeng Pei e Hui-Ming Cheng.** s.l.;The reduction of graphene oxide. : *Elsevier*, 2012, Vol. 50.
9. **Williams . Hummes e richarde . Offeman.;** Preparation of Graphitic Oxide; 1958.
10. **T Chen, et al., et al.** High Throughput Exfoliation of Graphene Oxide from Expanded Graphite with Assistance of Strong Oxidant in Modified Hummers Method. s.l. : *Journal of Physics*, 2009.
11. **Ching-Yuan Su, et al., et al.** s.l; .High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. : *AcsNano*, 2011, Vol. 5. 3.
12. **Khaled Parvez, et al., et al. s.l. ;** Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics. *AscNano*, 2013, Vol. 7.
13. **Seung-Hun Lee, et al., et al.;** Synthesis of graphene nanosheets by the electrolytic exfoliation of graphite and their direct assembly for lithium ion battery anodes. s.l. : *Materials Chemistry and Physics*, 2012. Vol. 135.
14. **Sheng Liu , et al., et al.;** A simple two-step electrochemical synthesis of graphene sheets film on the ITO electrode as supercapacitors. s.l. : *J Appl Electrochem*, 2011.
15. **Franco, Juliana Rodrigues.** ;Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono; *Dissertação de Mestrado*

16. **M. A. Pimenta, et al., et al.**; Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. s.l. : *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007.
17. **A. C. Ferrari, et al., et al.** ;Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. s.l. : *Physical Review Letters*, 2006.
18. **Malard, L.M. , Pimenta, M.A. e Dresselhaus,G.** ;Raman Spectroscopy in Graphene. *Elsevier*, 2009, Vol. 473.
19. **Keun Soo Kim, et al., et al. s.l.** ; Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes.: *Nature*, 2009, Vol. 457.
20. **Macdonald, J. Ross.** Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications; livro
21. **Mark E. Orazem e Bernard Tribollet.** Electrochemical Impedance Spectroscopy, livro
22. **Franco, Juliana Rodrigues.** Preparação e caracterização de nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxidos metálicos para aplicação em supercapacitores. S.l. : *Texto apresentado para qualificação.*
23. **A. A. KHODADADI, et al., et al. s.l.** ; Effect of acetic acid on amorphous carbon removal along a CNT synthesis reactor. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2009, Vol. 11.
24. **Sasha Stankovich, et al., et al.** Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. s.l. : *Elsevier*. Vol. 2007.
25. **A. M. Zaitsev.** Optical Properties of Diamond, livro
26. **Chavez-Valdez, A, Shaffer, M. S. P e Boccaccini, A.R. s.l.** ; Applications of Graphene Electrophoretic Deposition. A Review. *The Journal of Physical Chemistry* , 2013, Vol. 117.
27. **A. C. Ferrari, et al., et al** ;*Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers.* s.l. : *Physical Review Letters*, 2006.