



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ADRIANA SOARES DE CARVALHO

ESTRUTURAS BASEADAS EM N-GRAFENO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM ELETRODOS PARA
SUPERCAPACITORES

Recife

2021

ADRIANA SOARES DE CARVALHO

ESTRUTURAS BASEADAS EM N-GRAFENO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM ELETRODOS PARA
SUPERCAPACITORES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Coorientador: Dr. Rogério Tavares Ribeiro

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

C331e Carvalho, Adriana Soares de
Estruturas baseadas em N-grafeno: síntese, caracterização e aplicação em eletrodos para supercapacitores / Adriana Soares de Carvalho. – 2021.
126 f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndice.

1. Físico-Química. 2. Grafeno. 3. Supercapacitores. 4. Grafeno dopado com nitrogênio. 5. Óxido de grafeno. 6. Redução hidrotermal. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (orientador). II. Título.

541.3

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 119

ADRIANA SOARES DE CARVALHO

ESTRUTURAS BASEADAS EM N-GRAFENO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM ELETRODOS PARA
SUPERCAPACITORES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Aprovada em: 20/08/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)

Departamento de Química Fundamental – UFPE

Prof. André Galembeck (Examinador Interno)

Departamento de Química Fundamental – UFPE

Profa. Fabiana de Carvalho Fim (Examinador Externo)

Departamento de Engenharia de Materiais – UFPB

AGRADECIMENTOS

Ao acaso, por tudo que foi, é e será.

À minha mãe e avó, por serem as mulheres fortes que me inspiraram até hoje.

Ao Bruno, por todo o amor, dedicação, companheirismo, apoio e, principalmente, paciência durante esses anos de mestrado impactados emocionalmente pelos desafios que enfrentamos diante da pandemia de COVID-19. Cada um dos obstáculos serviu como ensinamento e para enxergar um lugar de acolhimento e afeto. Você foi essencial na minha evolução, como pessoa e como profissional, trazendo muita inspiração através de sua trajetória.

Ao Prof. Eduardo, pelo alto nível de conhecimentos científicos passados, por me desafiar sempre que possível com a intenção de extrair o melhor de mim, pela paciência, e por toda atenção dedicada à minha formação.

Ao Rogério, pela parceria de longa data e ensinamentos dentro e fora da academia. Obrigada pela persistência, puxões de orelha e incentivos essenciais nessa etapa da minha formação. E sobretudo pela amizade, que trouxeram momentos e lições valiosas que carregarei comigo eternamente.

Aos amigos que fiz na graduação e que permaneceram comigo: Dayrine, Karla e Otávio. Obrigada por todo o carinho, companheirismo, conselhos, apoio e por me enriquecerem diariamente com suas histórias. Levarei nossa amizade comigo aonde quer que a vida me carregue, mas espero que sempre para perto de vocês.

Ao Grupo de Materiais Inorgânicos e Carbonáceos (GMIC, vulgo Dudu's Club), pela receptividade e contribuições em conjunto, além dos vários risos proporcionados. Agradeço em especial à Simone pelas importantes discussões científicas sobre o tema do trabalho, além dos momentos de escuta e desabafos, tão importantes quanto, no final desse processo. Agradeço também ao meu grupo de origem, finado Laboratório Virtual de Interface Eletroquímica (LVIE), por participarem e contribuírem durante toda minha trajetória acadêmica.

Aos apoios técnicos essenciais, em especial ao Aldebarã, ao Edson (pelos MEVs), às Centrais Analítica do DQF-UFPE (pelos FT-IRs, TGAs e UV-Vis) e Multiusuário do DF-UFPE (pelos DRXs), ao Jefferson/LAC-UFPE (pelos UATR-FT-IRs), à prof^a Ana Cláudia/UACSA (pelos DRXs) e demais que contribuíram nesse trabalho.

Aos órgãos de fomento, CAPES e FACEPE.

*nullius addictus iurare in verba magistri, — quo me cumque rapit
tempestas, deferor hospes.*

Não serei forçado a jurar lealdade às palavras de nenhum mestre —
aonde quer que a tempestade me carregue, chego como convidado.

(Flaccus, c. 21 a.C.)

RESUMO

Grafenos dopados com nitrogênio (N-grafenos) são estruturas bidimensionais que geram grande interesse na área dos dispositivos de energia, pois a presença do nitrogênio (N) promove propriedades importantes na capacidade de armazenamento de carga aos grafenos, como condutividade, reatividade, molhabilidade, área superficial, e porosidade. Esse contexto motivou o desenvolvimento deste trabalho, tendo como objetivo investigar a incorporação de grupos nitrogenados em óxidos de grafeno (GOs) com diferentes graus de oxidação, adotando o método hidrotermal como meio de simultaneamente reduzir e dopar os GOs. Para tal, foram sintetizados GOs variando a proporção de KMnO_4 (agente oxidante) e grafite (precursor), obtendo-se três materiais com graus de oxidação distintos: **GO 0,5**, **GO 1,5** e **GO 3,0**. As proporções de grupos oxigenados atingidas nos GOs foram em torno de 15, 40 e 60% (m/m), respectivamente. Caracterizações estruturais mostram que o **GO 0,5** apresentou características de grafeno turbostrático, um material com propriedades eletrônicas semelhantes às do grafeno. Em uma segunda etapa, os GOs foram reduzidos em meio hidrotérmico a 180 °C, obtendo-se os materiais **rGO 0,5**, **rGO 1,5** e **rGO 3,0**. Para a incorporação de nitrogênio foram utilizadas condições semelhantes, porém com a adição de ureia como fonte de N. Foram obtidos os **N-rGO 0,5**, **N-rGO 1,5** e **N-rGO 3,0**, apresentando teor de N em torno de 2, 7 e 13% (m/m). Os **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5** apresentaram aspecto de pó, enquanto os **rGO 1,5**, **N-rGO 1,5**, **rGO 3,0** e **N-rGO 3,0**, de esponja autossustentável. Após a secagem, os materiais esponjosos perderam 90% do volume inicial. Por esse motivo, apenas os **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5** foram considerados para a produção de eletrodos, visto que as características turbostráticas se mantiveram. Através dos resultados eletroquímicos foi possível analisar a capacitância (C) e efeitos associados às diferentes interfaces estudadas. Foi observado um aumento de 3 vezes nos valores de C com a incorporação de N, além do aumento da molhabilidade, associado à maior rugosidade do eletrodo de **N-rGO 0,5**. Dessa forma, o estudo apresentou uma rota simples e verde para obtenção de N-grafenos turbostráticos promissores na aplicação em supercapacitores.

Palavras-chave: grafeno; supercapacitores; grafeno dopado com nitrogênio; óxido de grafeno; redução hidrotermal.

ABSTRACT

Nitrogen-doped graphenes (N-graphenes) are two-dimensional structures that generate great interest in energy devices, as the presence of nitrogen (N) promotes important properties in the charge storage capacity of graphenes, such as conductivity, reactivity, wettability, surface area, and porosity. This context motivated the development of this work, aiming to investigate the incorporation of nitrogen groups in graphene oxides (GOs) with different degrees of oxidation, adopting the hydrothermal method for reduction and doping the GOs. For this purpose, GOs were synthesized varying the proportion of KMnO_4 (oxidizing agent) and graphite (precursor), obtaining three materials with different degrees of oxidation: **GO 0.5**, **GO 1.5** and **GO 3.0**. The proportions of oxygenated groups reached in the GOs were around 15, 40 and 60 wt%, respectively. Structural characterizations show that **GO 0.5** has characteristics of turbostratic graphene, a material with similar electronics properties to graphene. In a second step, the GOs were reduced in a hydrothermal medium at 180 °C, obtaining the materials **rGO 0.5**, **rGO 1.5** and **rGO 3.0**. For nitrogen incorporation, similar conditions were used, but with the addition of urea as N source. **N-rGO 0.5**, **N-rGO 1.5** and **N-rGO 3.0** were obtained, containing around 2, 7 and 13 wt% of N, respectively. The **rGO 0.5** and **N-rGO 0.5** showed a powdery appearance, while the **rGO 1.5**, **N-rGO 1.5**, **rGO 3.0** and **N-rGO 3.0**, of self-supporting sponge/foam. After drying, the spongy materials lost 90% of their initial volume. For this reason, only the **rGO 0.5** and **N-rGO 0.5** were considered for the production of electrodes, since the turbostratic characteristics were maintained. Through the electrochemical results, it was possible to analyze the capacitance (C) and the effects associated with the different interfaces studied. A 3-fold increase in C values was observed with an incorporation of N, besides an increase in wettability, associated with greater roughness of the **N-rGO 0.5** electrode. Thus, the study presented a simple and green route to obtain promising turbostratic N-graphenes for application in supercapacitors.

Keywords: graphene; supercapacitors; nitrogen-doped graphene; graphene oxide; hydrothermal reduction.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Esquema das principais propriedades do N-grafeno capazes de aprimorar sua aplicação nos supercapacitores. 25
- Figura 2** – Esquema simplificado da síntese dos óxidos de grafeno (GOs) com diferentes graus de oxidação, redução e dopagem com nitrogênio simultânea dos GOs (N-rGOs) e produção de eletrodos. 28
- Figura 3** – Representação da estrutura do grafeno. 29
- Figura 4** – Representação de um fulereno C₆₀, formado por anéis de cinco (pentágono) e seis membros (hexágono). 30
- Figura 5** – Representação dos nanotubos de carbono formado por multicamadas (MWCNTs) e monocamadas (SWCNTs) de grafeno. 31
- Figura 6** – Representação do grafeno e outros alótropos de carbono derivados do grafeno, com diferentes dimensões. 33
- Figura 7** – Ilustração do método “*Scotch-tape*” para clivagem do grafeno: a) a fita adesiva é aderida sob um substrato de grafite, b) removendo poucas camadas de grafeno. Em seguida, c) a fita contendo o material é aderida sob outro substrato e d) removida, restando sob o novo substrato monocamadas de grafeno. 34
- Figura 8** – Representação do grafeno com ondulações simulado pelo método do átomo incorporado modificado (MEAM). 355
- Figura 9** – Representação dos orbitais dos átomos de carbono que constituem a camada de grafeno: três orbitais com hibridização sp^2 no plano, em verde, e os orbitais p_z perpendiculares ao plano, em roxo. 36
- Figura 10** – Representação das ligações σ carbono-carbono de uma unidade hexagonal (favo de mel) do grafeno: a interação dos orbitais com hibridização sp^2 , em verde, e os orbitais p_z perpendiculares à camada de grafeno, em roxo. 37
- Figura 11** – Medidas de ângulo de contato (θ_{CA}) em função da velocidade de centrifugação das suspensões de grafeno para formação de filmes 39

com morfologias distintas. (Inserção: imagens de MEV da morfologia dos filmes de grafeno)

- Figura 12** – Método *Bottom-Up* (BU) para síntese de grafeno: etapas do crescimento epitaxial por Deposição de Vapor Químico (CVD) sobre substrato de cobre. 42
- Figura 13** – Representação dos principais métodos *Top-Down* (TD) para síntese de grafeno: Esfoliação mecânica (pela técnica de moinho de bolas), Esfoliação em fase líquida (bolhas de ar como agente separador) e Química (oxidação-redução). 44
- Figura 14** – Representação da estrutura de óxido de grafeno (GO). 47
- Figura 15** – Esquema do método hidrotermal: a) interior do reator durante o estado de água supercrítica e o b) diagrama de fases da água, desde o ponto de ebulição à pressão ambientes (100 °C à 0,1 MPa, indicado no ponto azul) até o ponto crítico, atingindo o estado supercrítico (região vermelha). 49
- Figura 16** – Distribuição eletrônica nas bandas de condução (π^*) e de valência (π) dos orbitais p_z do grafeno convencional e dopados, tipo-n e tipo-p, indicando as energias de Fermi de cada material. 51
- Figura 17** – Representação da estrutura do N-grafeno: a) diferentes configurações do nitrogênio (carbono em azul) e b) orbitais envolvidos no N-quaternário (orbital p em roxo). 53
- Figura 18** – Esquema dos diferentes tipos de grafenos, baseados na rota sintética e qualidade do material, ilustrando exemplos de aplicações. 55
- Figura 19** – Representação de uma célula de combustível baseada em N-grafeno. 57
- Figura 20** – Representação de uma bateria de íon-lítio (LIB) baseada em N-grafeno e cátodo de LiCoO_2 . 58
- Figura 21** – Representação de um supercapacitor simétrico de placas paralelas baseado em N-grafeno. 59

Figura 22 –	Representação do sistema de sonicação ultrassônica utilizado para esfoliação dos óxidos de grafite (GtO).	63
Figura 23 –	Esquema resumido das etapas de preparação dos eletrodos de trabalho.	66
Figura 24 –	Representação da montagem para medida de condutividade de amostras sólidas em pó.	69
Figura 25 –	Representação da célula eletroquímica adaptada, contendo os três eletrodos imersos em solução eletrolítica 1 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄ .	70
Figura 26 –	Esquema das etapas reacionais da síntese dos óxidos de grafeno (GOs): a) intercalação dos íons HSO ₄ ⁻ (representado em azul escuro) nas camadas da grafite; b) difusão dos agentes oxidantes (representado em verde) para as camadas e formação do óxido de grafite (GtO); c) esfoliação por intercalação de moléculas de água (representado em azul claro) e sonicação, formando uma suspensão de GO, contendo grupos oxigenados desprotonados (representado em vermelho).	72
Figura 27 –	Imagem fotográfica dos GOs em suspensão e após secagem.	73
Figura 28 –	Padrões de DRX da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs). (---/-- - Análise de pico referente ao índice de Miller (0 0 2) e --- Picos principais da grafite, de acordo com o CIF)	74
Figura 29 –	Representação de um cristalito de grafite e os parâmetros que podem ser extraídos a partir da análise de DRX.	76
Figura 30 –	Espectros de UATR-FT-IR da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).	79
Figura 31 –	Espectros de UATR-FT-IR (Cristal de diamante/ZnSe) da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) na região de 2000 a 800 cm ⁻¹ .	80

- Figura 32** – Espectro de FT-IR da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs). ( Região em que ocorre absorção das ligações O-H) 81
- Figura 33** – Espectros de FT-IR da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) na região de 2000 a 800 cm^{-1} . 82
- Figura 34** – Espectros Raman da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) obtido com laser em 671 nm (1,89 eV). (---/--- Análise de pico) 84
- Figura 35** – Tipos de ordenação de camadas de grafeno: a) Bernal, com empilhamento AB, e b) Turbostrático, com rotação aleatória (20°) das camadas. 86
- Figura 36** – a) Análise termogravimétrica (TGA) e b) relação entre perda de massa (% m/m) e proporção KMnO_4 :Grafite da grafite em pó e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs). 87
- Figura 37** – Espectro de Absorção Molecular no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) das suspensões aquosas dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs). (Inserção: aproximação no espectro do **GO 0,5**) 88
- Figura 38** – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs). 90
- Figura 39** – Gráfico de barras do teor em massa (% m/m) de carbono (C) e oxigênio (O) dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) obtido por EDS. 91
- Figura 40** – a) Imagem fotográfica das esponjas de **N-rGO 3,0** após o processo de purificação (à esquerda) e após a secagem no dessecador à vácuo (à direita). b) Mecanismos de reação propostos para a inserção de nitrogênio (N) nos óxidos de grafeno (GOs) sintetizados. 93

- Figura 41** – Padrões de DRX dos óxidos de grafeno (GOs), óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e reduzidos/dopados com nitrogênio (N-rGOs). (---/--- Análise de pico referente ao índice de Miller $(0\ 0\ 2)$ e --- Picos principais da grafite, de acordo com o CIF) 95
- Figura 42** – Espectros de UATR-FT-IR (Cristal de diamante/ZnSe): a) óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e b) reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs) na região de 2000 a 800 cm^{-1} 97
- Figura 43** – Espectro Raman dos a) óxidos de grafeno (GOs), b) óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e c) reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs) obtido com laser em 671 nm (1,89 eV). (---/--- Análise de pico) 99
- Figura 44** – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEVs): a) óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e b) reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs). 102
- Figura 45** – Gráfico de barras do teor em massa (% m/m) de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N): a) óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e b) reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs) obtido por EDS. 103
- Figura 46** – a) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (v) e b) gráfico de $\int_{E_1}^{E_2} j(E)dE$ em função de $2v\Delta E$, oriundos da Equação 7, dos eletrodos compósitos do precursor (**Grafite**) e dos óxidos de grafeno reduzido (**rGO 0,5**) e reduzido e dopado com nitrogênio (**N-rGO 0,5**). Inserção: a) voltamograma do eletrodo de **Grafite** com eixo y expandido. 105
- Figura 47** – Gráfico de capacitância específica (C) normalizada em função de v dos eletrodos compósitos do precursor (**Grafite**) e dos óxidos de grafeno reduzido (**rGO 0,5**) e reduzido e dopado com nitrogênio (**N-rGO 0,5**). Inserção: a) gota de água (5 μL) sobre o eletrodo correspondente. 107

- Figura 48** – Gráficos a) Nyquist, b) Bode, c) capacitância real (C') e d) 109
capacitância imaginária (C'') em função da frequência (f) dos
eletrodos compostos do precursor (**Grafite**) e dos óxidos de
grafeno reduzido (**rGO 0,5**) e reduzido e dopado com nitrogênio
(**N-rGO 0,5**). Inserção: a) gráfico Nyquist expandido para alta f e
c) pontos de intersecção das curvas C' .
- Figura 49** – Padrão de DRX da grafite em pó. (--- Picos apresentados no CIF 123
da plataforma RUFF)
- Figura 50** – Faixa de 1650 a 1850 cm^{-1} do espectro Raman dos materiais **GO** 123
0,5, **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5**.
- Figura 51** – Espectros Raman dos GOs obtidos com laser em 532 nm (2,33 eV). 124
(--- Análise de picos)
- Figura 52** – Imagens das Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEVs) em 124
outras regiões do **N-rGO 0,5** e **N-rGO 3,0**.
- Figura 53** – Imagens da Microscopia de Força Atômica (AFM) dos óxidos de 125
grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).
- Figura 54** – Imagem da Microscopia de Força Atômica (AFM) do **N-rGO 0,5**. 126
- Figura 55** – Voltamograma cíclico com velocidades de varredura (v) de 1000 126
 mV s^{-1} do **GO 0,5** e o valor da capacitância específica (C) extraído.

LISTA DAS TABELAS

Tabela 1 –	Comparação dos principais parâmetros do grafeno e outros materiais*	40
Tabela 2 –	Acrônimos de identificação e proporções utilizadas para os óxidos de grafeno (GOs) com diferentes graus de oxidação.	62
Tabela 3 –	Acrônimos de identificação utilizadas para os controles (rGOs) e óxidos de grafeno reduzidos dopados com nitrogênio (N-rGOs).	64
Tabela 4 –	Parâmetros extraídos dos padrões de DRX da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs): posição 2θ e largura à meia altura (β_{002}) dos picos principais.	75
Tabela 5 –	Parâmetros calculados dos padrões de DRX da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs): distância interplanar (d_{002}), tamanho do cristalito (D) e número de camadas (N_C).	77
Tabela 6 –	Atribuição das bandas dos espectros de UATR-FT-IR e FT-IR da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).	83
Tabela 7 –	Posições (ω) e larguras à meia altura (Γ) das bandas D, G e 2D dos espectros da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) obtido com laser em 671 nm (1,89 eV).	85
Tabela 8 –	Valores de condutividade (ρ^{-1}) da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).	92
Tabela 9 –	Parâmetros calculados dos padrões de DRX dos óxidos de grafeno (GOs) após redução (rGOs) e redução e dopagem com nitrogênio (N-rGOs): distância interplanar (d_{002}), tamanho do cristalito (D), número de camadas (N_C) e largura lateral dos domínios cristalinos (L_{DRX}).	366

- Tabela 10** – Posições (ω) e larguras à meia altura (Γ) das bandas D, G e 2D, 100
razões da intensidade das bandas D e G ($\frac{I_D}{I_G}$) e dimensões lateral de
domínios sp^2 (L_{Raman}) dos óxidos de grafeno (GOs), óxidos de
grafeno reduzidos (rGOs) e reduzidos e dopados com nitrogênio (N-
rGOs) obtidos com laser em 671 nm (1,89 eV).
- Tabela 11** – Dados extraídos por análise de grãos das imagens de AFM dos 125
óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação
(GOs).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	microscopia de Força Atômica (do inglês <i>Atomic Force Microscope</i>)
BLG	bicamada de grafeno (do inglês <i>Bi-Layer Graphene</i>)
BU	de baixo para cima (do inglês <i>Bottom-Up</i>)
CIF	arquivo de informações cristalográficas (do inglês <i>Crystallographic Information File</i>)
CNT	nanotubo de carbono (do inglês <i>Carbon Nanotubes</i>)
CVD	deposição de vapor químico (do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DMF	N,N-dimetilformamida
DRX	difratometria de raios-X
EDL	dupla camada elétrica (do inglês <i>Electric Double Layer</i>)
EDS	espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (do inglês <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
FLG	grafeno de poucas camadas (do inglês <i>Few-Layer Graphene</i>)
FT-IR	espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier-Transform Infrared</i>)
GNP	nanoplasmas de grafeno (do inglês <i>Graphene Nanoplatelets</i>)
GO	óxido de grafeno (do inglês <i>Graphene Oxide</i>)
GtO	óxido de grafite (do inglês <i>Graphite Oxide</i>)
HER	reação de evolução de hidrogênio (do inglês <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
HNO ₃	ácido nítrico
HOPG	grafite pirolítica altamente ordenada (do inglês <i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i>)
ITO	óxido de índio e estanho (do inglês, <i>Indium Tin Oxide</i>)
LIB	bateria de íon-lítio (do inglês <i>Lithium-Ion Battery</i>)
LPE	esfoliação em fase líquida (do inglês <i>Liquid-Phase Exfoliation</i>)

MEAM	método do átomo incorporado modificado (do inglês <i>Modified-Embedded Atom Method</i>)
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MWCNT	nanotubo de carbono de paredes múltiplas (do inglês <i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i>)
N-grafeno	grafeno dopado com nitrogênio
N-rGO	óxido de grafeno reduzido e dopado com nitrogênio
NMP	1-metil-2-pirrolidona
ORR	reação de redução de oxigênio (do inglês <i>Oxygen Reduction Reaction</i>)
PVA	acetato de polivinila (do inglês <i>Polyvinyl Acetate</i>)
PVB	polivinilbutiral
PVDF	fluoreto de polivinidileno (do inglês <i>Polyvinylidene Fluoride</i>)
rGO	óxido de grafeno reduzido (do inglês <i>Reduced Graphene Oxide</i>)
RPM	rotação por minuto
SLG	monocamada de grafeno (do inglês <i>Single Layer Graphene</i>)
SWCNT	nanotubo de carbono de parede única (do inglês <i>Single-Walled Carbon Nanotube</i>)
TB	Ligação Forte (do inglês <i>Tight Binding</i>)
TD	de cima para baixo (do inglês <i>Top-Down</i>)
TGA	análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TLG	tricamada de grafeno (do inglês <i>Tri-Layer Graphene</i>)
UATR-FT-IR	reflectância total atenuada universal no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Universal Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared</i>)
UV-Vis	espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível
VC	voltametria cíclica
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (do inglês <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

$0D$	sem dimensão
$1D$	unidimensional
$2D$	bidimensional
$2D$	banda do espectro Raman
$3D$	tridimensional
A	área do eletrodo
C	capacitância específica
C''	capacitância imaginária
C'	capacitância real
C	carbono
C_{60}	fulereno de 60 carbonos
C_{70}	fulereno de 70 carbonos
D, D^*, D^{**} e D'	bandas do espectro Raman relacionada aos domínios sp^3
D	tamanho do cristalito na direção de empilhamento dos planos $(0\ 0\ 2)$
$d_{0\ 0\ 2}$	distância interplanar relacionada aos planos $(0\ 0\ 2)$
d_{EDL}	distância entre os planos atômicos do eletrodo e íon solvatado
E	potencial
E_Y	módulo de Young
F	frequência
f_o	frequência de corte
G	banda do espectro Raman relacionada aos domínios sp^2
I_D	intensidade da banda D do espectro Raman
I_G	intensidade da banda G do espectro Raman
j	densidade corrente
k	constante de Scherrer

L_{DRX}	tamanho lateral dos cristalitos na direção longitudinal das camadas
L_{Raman}	tamanho lateral dos domínios
N	nitrogênio
N_{AFM}	número de camadas dos materiais estudados determinada por AFM
N_c	número de camadas dos materiais estudados
Q	carga
s	resistência à tração
T	banda do espectro Raman
t	tempo
v	velocidade de varredura
Z''	impedância imaginária
Z'	impedância real
α	transmitância óptica
β	largura à meia altura dos picos do padrão de DRX
2θ	posição dos picos do padrão de DRX
Γ	largura à meia altura das bandas do espectro Raman
δ	modo vibracional do tipo deformação angular
ΔE	diferença de potencial
ϵ_r	permissividade relativa
θ_{CA}	ângulo de contato
κ	condutividade térmica
λ	comprimento de onda
μ	mobilidade eletrônica
ν	modo vibracional do tipo estiramento
ρ^{-1}	condutividade elétrica
τ	constante de tempo
τ_o	tempo de relaxação dielétrica

ϕ

ângulo de fase

ω

posição das bandas do espectro Raman

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVOS	27
2.1	OBJETIVO GERAL	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1	GRAFENO	29
3.1.1	<i>O QUE SÃO GRAFENOS DO PONTO DE VISTA ESTRUTURAL?</i>	29
3.1.2	<i>QUAIS AS PROPRIEDADES DO GRAFENO?</i>	35
3.1.2.1	<i>Propriedades Eletrônicas</i>	35
3.1.2.2	<i>Propriedades Mecânicas</i>	37
3.1.2.3	<i>Propriedades de Superfície</i>	38
3.1.3	<i>COMO PODEMOS OBTER GRAFENO?</i>	41
3.1.3.1	<i>Métodos Bottom-Up (BU)</i>	41
3.1.3.2	<i>Métodos Top-Down (TD)</i>	43
3.2	DOPAGEM DE GRAFENO COM HETEROÁTOMOS	50
3.2.1	<i>QUAIS OS POTENCIAIS DO N-GRAFENO?</i>	52
3.3	APLICAÇÕES DO N-GRAFENO	54
3.3.1	<i>ARMAZENADORES DE ENERGIA</i>	56
3.3.1.1	<i>Células de Combustível</i>	56
3.3.1.2	<i>Baterias de Íon-Lítio (LIBs)</i>	57
3.3.1.3	<i>Supercapacitores</i>	58
4	METODOLOGIA	61
4.1	REAGENTES	61
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61
4.2.1	<i>SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE GRAFENO (GOs)</i>	61
4.2.1.1	<i>Obtenção dos Óxidos de Grafite (GtOs)</i>	61

4.2.1.2	<i>Purificação dos GtOs</i>	62
4.2.1.3	<i>Esfoliação dos GtOs e obtenção dos GOs</i>	63
4.2.2	<i>SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS (rGOs) E REDUZIDOS E DOPADOS COM NITROGÊNIO (N-rGOs)</i>	64
4.2.3	<i>MONTAGEM DOS ELETRODOS DE TRABALHO</i>	65
4.2.3.1	<i>Preparo da Suspensão de Material Ativo</i>	65
4.2.3.2	<i>Preparo da Superfície do Coletor de Elétrons</i>	65
4.2.3.3	<i>Montagem dos Eletrodos de Trabalho</i>	65
4.3	<i>CARACTERIZAÇÕES E INSTRUMENTAÇÃO</i>	66
4.3.1	<i>CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL</i>	66
4.3.1.1	<i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i>	66
4.3.1.2	<i>Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada Universal no Infravermelho com Transformada de Fourier (UATR-FT-IR)</i>	67
4.3.1.3	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FT-IR)</i>	67
4.3.1.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	67
4.3.1.5	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	68
4.3.1.6	<i>Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)</i>	68
4.3.2	<i>CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA</i>	68
4.3.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV-EDS)</i>	68
4.3.3	<i>CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA</i>	68
4.3.4	<i>CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA</i>	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	<i>ANÁLISE DOS ÓXIDOS DE GRAFENO (GOs) SINTETIZADOS</i>	71
5.1.1	<i>DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)</i>	74
5.1.2	<i>ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA UNIVERSAL NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (UATR-FT-IR)</i>	78

5.1.3	<i>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR TRANSMITÂNCIA (FT-IR)</i>	81
5.1.4	<i>ESPECTROSCOPIA RAMAN</i>	83
5.1.5	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</i>	87
5.1.6	<i>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-Vis)</i>	88
5.1.7	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV-EDS)</i>	89
5.1.8	<i>MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE</i>	91
5.2	<i>ANÁLISE DOS ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS (rGOs) E REDUZIDOS/DOPADOS COM NITROGÊNIO (N-rGOs)</i>	92
5.2.1	<i>DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)</i>	94
5.2.2	<i>ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA UNIVERSAL NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (UATR-FT-IR)</i>	97
5.2.3	<i>ESPECTROSCOPIA RAMAN</i>	97
5.2.4	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV-EDS)</i>	101
5.2.5	<i>INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA</i>	104
6	PERSPECTIVAS	111
7	CONCLUSÕES	112
	REFERÊNCIAS	113
	APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES	123

1 INTRODUÇÃO

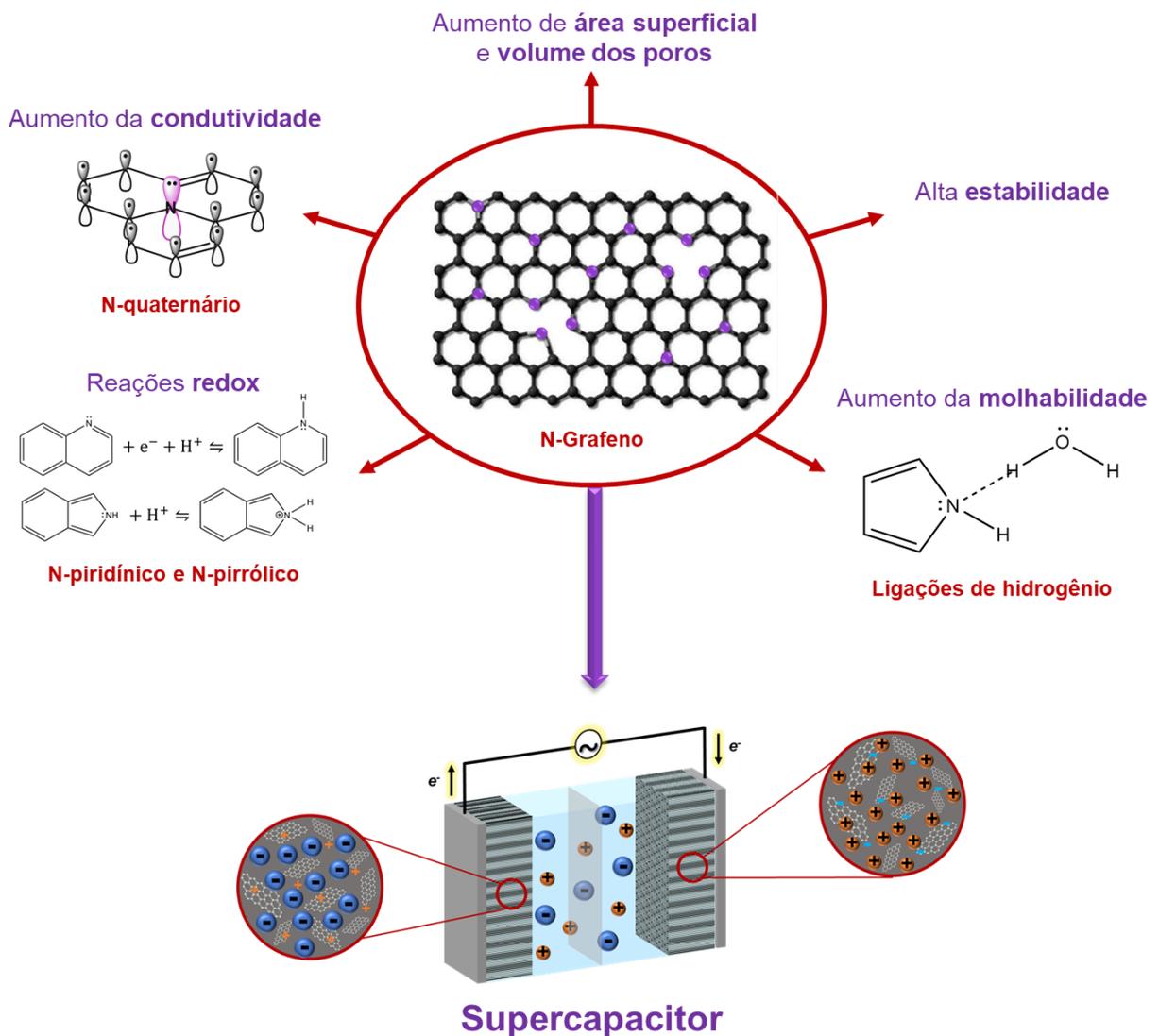
O isolamento do grafeno em 2004, por Novoselov e Geim, foi um momento disruptivo na história da ciência e que lhes rendeu o prêmio Nobel de Física em 2010. Constituído por uma rede bidimensional de carbono com estrutura conhecida como favo de mel, o grafeno se tornou o candidato promissor para substituir o silício (após uma era consolidada na área de dispositivos eletrônicos), devido às possibilidades e perspectivas de aplicações que foram abertas por esse novo material (VAN NOORDEN, 2006; GONG, 2011).

Após esse marco, investigações teóricas e experimentais sobre o grafeno intensificaram, sendo descobertas novas propriedades na área da eletrodinâmica quântica, como o efeito Hall quântico anômalo (NOVOSELOV et al, 2005). Juntamente às propriedades eletrônicas maximizadas, outro campo bastante explorado são as características mecânicas do grafeno, como a alta resistência à tração (CAO et al, 2020). Essa propriedade elegeu o grafeno como o “material mais forte do mundo”. Outras propriedades que tornam o material versátil para atender a demandas modernas diversas incluem elevada flexibilidade, transparência e área superficial (LAMBIN, 2014; BAE et al, 2010; STANKOVICH et al, 2006).

Diversas rotas sintéticas podem ser adotadas para a obtenção do grafeno, tanto baseadas na construção de camadas individuais a partir de moléculas (*Bottom-Up* ou *BU*) quanto por “erosão” de estruturas tridimensionais até atingir camadas bidimensionais de grafeno (*Top-Down* ou *TD*). A última abordagem apresenta maior potencial de escalabilidade, possuindo apelo mais próximo da produção em escala industrial (TOUR, 2014). Essa abordagem utiliza a grafite como material precursor, a fim de separá-la em camadas individuais de grafeno. Dentre os métodos *TD*, a rota de oxidação química da grafite, reportada por Hummers & Offeman em 1958, para obtenção de óxido de grafeno (GO) é a mais explorada e consolidada no mundo. Em uma segunda etapa o GO é reduzido, com o objetivo de remoção dos grupos oxigenados e reconstituição dos domínios sp^2 . Essa redução pode ser realizada por métodos térmicos, químicos, eletroquímicos ou hidrotérmicos. O método hidrotérmico é uma alternativa ambiental e escalável que elimina condições extremas (alta temperatura, toxicidade, etc.) e minimiza a geração de subprodutos na síntese, além de apresentar baixo custo de produção e resultados promissores na obtenção de GOs reduzidos (rGOs). Os rGOs são materiais diferentes do grafeno ideal, com maior densidade de defeitos e grupos oxigenados remanescentes da redução incompleta. Entretanto, esses rGOs ainda apresentam propriedades relevantes e superiores a uma ampla gama de materiais convencionais (KUMAR et al, 2021).

A dopagem estrutural por heteroátomos, como o nitrogênio (N), pode modificar as propriedades eletrônicas e de superfície do grafeno, aprimorando sua condutividade, reatividade, molhabilidade, área superficial e porosidade. Na Figura 1 é ilustrada a estrutura dos grafenos dopados com N (N-grafeno) e uma correlação entre sua composição e suas respectivas propriedades. Essas melhorias otimizam o desempenho e somam novas oportunidades de aplicação aos N-grafeno, como catálise, sensoriamento, dispositivos eletrônicos, e armazenadores de energia (WANG et al, 2014).

Figura 1 – Esquema das principais propriedades do N-grafeno capazes de aprimorar sua aplicação nos supercapacitores.



Fonte: Autoria própria (2021)

Com foco nas aplicações dos N-grafenos em armazenadores de energia, os supercapacitores são dispositivos que vêm recebendo muita atenção e investimento. Esse destaque é em virtude da alta demanda de energia necessária para suportar os elevados consumos energéticos atuais, relativos ao crescimento do uso de equipamentos elétricos e eletrônicos por parte da população mundial e indústrias com filosofia da indústria 4.0. Assim, a aplicação de N-grafenos nos eletrodos aprimora sua capacidade de armazenamento, além de apresentarem alta estabilidade eletroquímica, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos com longa vida útil (FIC et al, 2018).

Nesse contexto, este trabalho tem como finalidade sintetizar e investigar a influência do grau de oxidação de GOs na dopagem com N através do método hidrotermal (N-rGOs), avaliando seus desempenhos em eletrodos de supercapacitores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

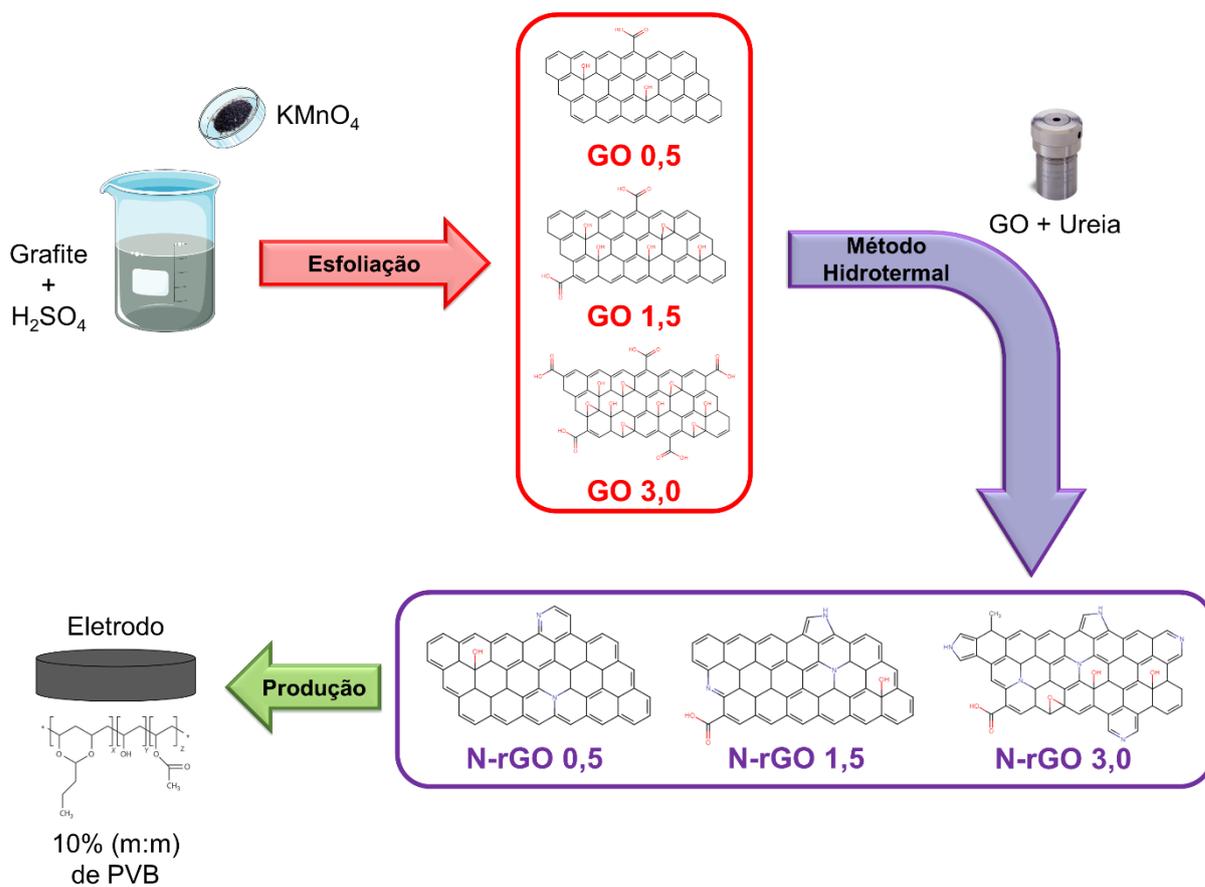
O objetivo geral do trabalho é investigar a influência da densidade de grupos oxigenados dos GOs na sua redução e inserção de nitrogênio por via hidrotermal, através da análise das propriedades estruturais, morfológicas, elementares e do desempenho em eletrodos para supercapacitores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho, resumidos e apresentados na Figura 2, são:

- 1) Sintetizar GOs com diferentes graus de oxidação, variando a proporção KMnO_4 /grafite;
- 2) Reduzir os GOs previamente sintetizados a partir do método hidrotermal para obtenção dos rGOs;
- 3) Reduzir e dopar com nitrogênio os GOs previamente sintetizados a partir do método hidrotermal, utilizando a ureia como fonte de nitrogênio, para obtenção dos N-rGOs;
- 4) Caracterizar os materiais sintetizados quanto aos aspectos estruturais, elementares e morfológicos;
- 5) Produzir eletrodos com os rGOs e N-rGOs sintetizados, utilizando polivinilbutiral (PVB) como agente aglutinante;
- 6) Caracterizar os eletrodos produzidos quanto aos aspectos eletroquímicos, através de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Figura 2 – Esquema simplificado da síntese dos óxidos de grafeno (GOs) com diferentes graus de oxidação, redução e dopagem com nitrogênio simultânea dos GOs (N-rGOs) e produção de eletrodos.



Fonte: Autoria própria (2021)

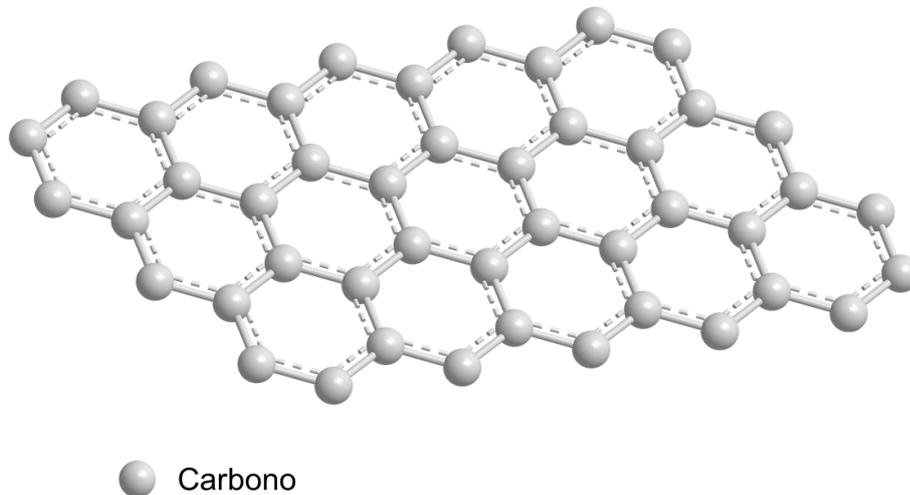
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 GRAFENO

3.1.1 O QUE SÃO GRAFENOS DO PONTO DE VISTA ESTRUTURAL?

Por definição, grafenos são monocamadas individuais, estruturadas bidimensionalmente através de ligações entre átomos de carbono com hibridização sp^2 . Essas estruturas são arrançadas em unidades hexagonais, também conhecidas como “favo de mel” (BOEHM et al, 1994), ou seja, anéis de seis membros em que cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono por uma ligação σ , como ilustrado na Figura 3. Essa organização apresentada promove cristalinidade ao material e formação de nuvens eletrônicas, referentes às ligações π e deslocalização dos elétrons livres dos orbitais p presentes em cada carbono da estrutura (KATSNELSON, 2012). Dessa forma, tais características físicas são responsáveis pelo surgimento de diversas propriedades no grafeno, que serão discutidas posteriormente.

Figura 3 – Representação da estrutura do grafeno.

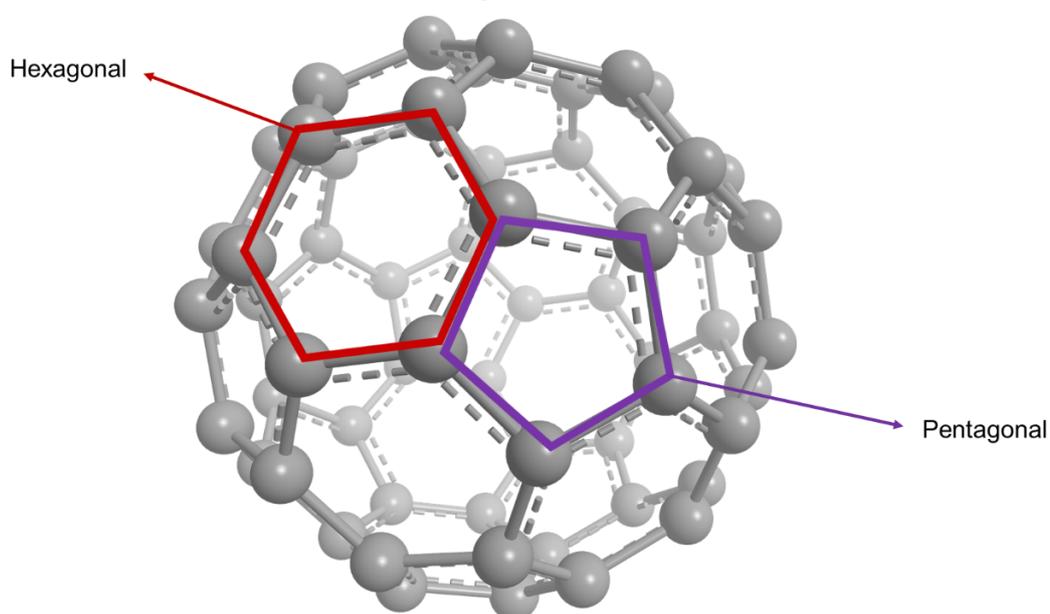


Fonte: Autoria própria (2021)

Por muitos anos acreditou-se que o grafeno não poderia ser obtido experimentalmente. Essa afirmação foi embasada em cálculos teóricos que descreviam que, reduzindo a espessura de um cristal até dimensões consideradas $2D$ com longo alcance, o material se tornaria termodinamicamente instável devido a flutuações térmicas em temperaturas finitas (MERMIN, 1968), havendo decomposição do filme quando atingisse dimensões inferiores a dezenas de

camadas atômicas (VENABLE et al, 1984). Além disso, há a tendência dessas monocamadas formarem dobras, devido à alta energia de ligação das bordas de uma camada plana de grafeno, podendo levar à incorporação de anéis de cinco membros para estabilização da estrutura, como mostra a Figura 4 (KRISHNAN et al, 1997). Considerando esses fenômenos, alguns alótropos do carbono puderam ser sintetizados com quase duas décadas de antecedência em relação aos grafenos.

Figura 4 – Representação de um fulereno C_{60} , formado por anéis de cinco (pentágono) e seis membros (hexágono).



Fonte: Autoria própria (2021)

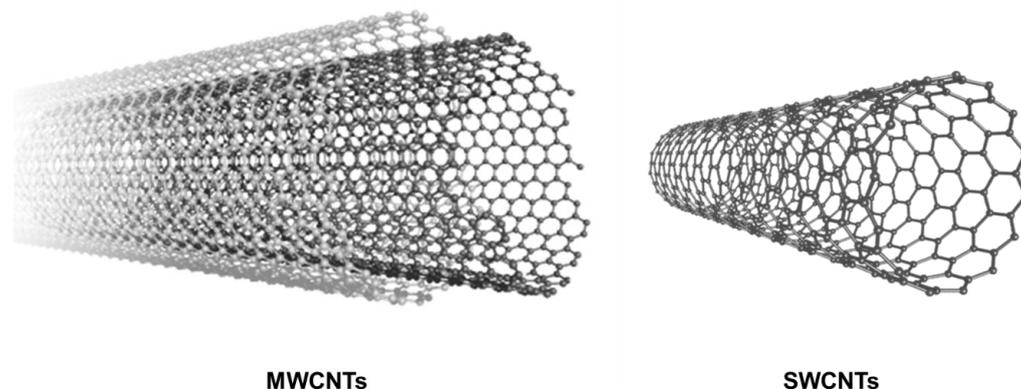
Dentre esses alótropos estão os fulerenos, monocamadas completamente “embrulhadas” de grafeno. Os fulerenos foram previstos por Jones na década de 60, utilizando o pseudônimo de Daedalus na revista *New Scientist* (JONES, 1966), e sintetizados na década de 80 por Rohlfing e colaboradores a partir de vaporização a laser de um substrato de carbono (ROHLFING et al, 1984). Entretanto, o prêmio Nobel de Química referente à sua descoberta foi destinado aos pesquisadores Kroto, Curl e Smalley apenas em 1996 (THE NOBEL PRIZE¹, 2021). Kroto e colaboradores reproduziram a síntese de Rohlfing e identificaram as estruturas, sendo os fulerenos contendo 60 átomos de carbono (C_{60}) os mais estáveis, nomeadas *Buckminsterfullerene*. Esse nome foi dado em homenagem ao arquiteto Richard Buckminster

¹ *The Nobel Prize in Chemistry*

Fuller, pelas semelhanças entre as suas esculturas em forma de geodésias, bolas de futebol e as estruturas descobertas, representadas na Figura 4 (KROTO et al, 1985). Em seguida, foi identificado que fulerenos C_{60} e C_{70} podem também estar presentes na natureza, em forma de fuligem, geradas na combustão de hidrocarbonetos (HOWARD et al, 1991). Recentemente, foram detectados, através do telescópio espacial *Hubble*, fulerenos C_{60} ionizados (CORDINER et al, 2019) no espaço interestelar, comprovando que esse tipo de material é bastante comum na natureza.

Posteriormente, os nanotubos de carbono (CNTs), constituídos por mono- ou multicamadas de carbono sp^2 “enroladas” em torno de um eixo, como apresentado na Figura 5, foram identificados. No editorial de Monthioux e Kuznetsov (2006), foi apresentada uma coletânea histórica de diversos indícios sobre a formação de CNTs, frequentemente chamados de “filamentos de carbono”. Mesmo com diversos indícios de uma possível descoberta prévia dos CNTs, a publicação que trouxe relevância ao tema foi do pesquisador Iijima em 1991, na síntese de CNTs de paredes múltiplas (MWCNTs). O método adotado foi de evaporação por arco elétrico utilizando eletrodo de carbono, semelhante ao procedimento reportado para produção de fulerenos (IIJIMA, 1991). Essa relevância tardia pode ser entendida quando se leva em consideração a evolução temporal das técnicas de caracterização que possibilitaram a compreensão da dimensão nanométrica, tornando factível a comprovação da existência dos CNTs por Iijima (MONTHIOUX & KUZNETSOV, 2006).

Figura 5 – Representação dos nanotubos de carbono formado por multicamadas (MWCNTs) e monocamdas (SWCNTs) de grafeno.

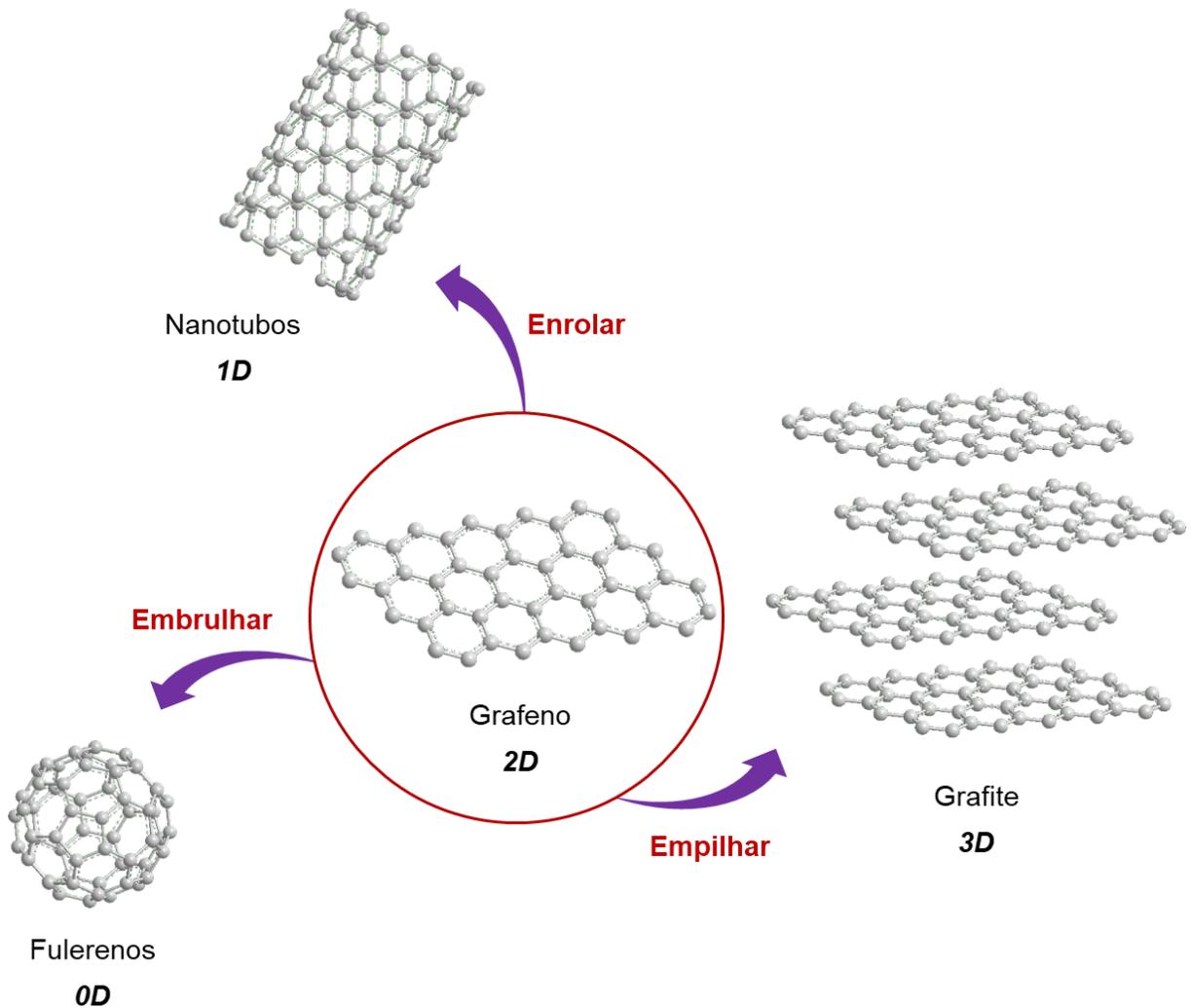


Fonte: Adaptado de Booker & Boysen (2005)

A descoberta dos CNTs de monocamadas, ou CNTs de parede única (SWCNTs), ocorreu dois anos após a dos MWCNTs, sendo possível atribuir os créditos a duas equipes: 1) Ijima e Ichihashi, no Japão (IJIMA & ICHIHASHI, 1993), e 2) Bethune e colaboradores, nos EUA (BETHUNE et al, 1993). As publicações ocorreram na mesma revista quase simultaneamente, com diferença de poucos meses. A obtenção dos SWCNTs após os MWCNTs pode ser explicada pelas limitações físicas expostas anteriormente, a respeito da redução das camadas de carbono sp^2 . Essa condição foi reforçada pelos resultados experimentais reportados, tendo em vista que, na síntese de nanocarbonos por arco elétrico, a formação de SWCNTs é mais rara e ocorre apenas no vapor de carbono gerado no método de descarga de arco. Essa síntese dos SWCNTs ocorreu de maneira acidental em uma tentativa de formação de MWCNTs dopados com metais de transição, sendo utilizado ferro por Ijima e Ichihashi e cobalto por Bethune e colaboradores. Esses metais agiram como catalisadores necessários para formação dos SWCNTs, representados na Figura 5. O novo material atraiu atenção no meio acadêmico, devido às propriedades eletrônicas aprimoradas, oriundas da monocamada de carbono do SWCNT, previstas até o momento da descoberta apenas teoricamente (SAITO et al, 1992; DRESSELHAUS et al, 1995) e, posteriormente, confirmadas experimentalmente (MINTMIRE & WHITE, 1995; KIANG et al, 1995).

Dessa forma, por muitos anos o grafeno foi utilizado apenas como um modelo teórico para explicar as propriedades de outros materiais de carbono já descobertos e de dimensões distintas, por ser considerada a estrutura primária de formação da grafite (3D), dos nanotubos de carbono (1D) e dos fulerenos (0D), ilustradas na Figura 6 (GEIM & NOVOSELOV, 2007). A dimensionalidade dessas estruturas foi determinada considerando a ordem de grandeza em cada uma das três direções.

Figura 6 – Representação do grafeno e outros alótropos de carbono derivados do grafeno, com diferentes dimensões.

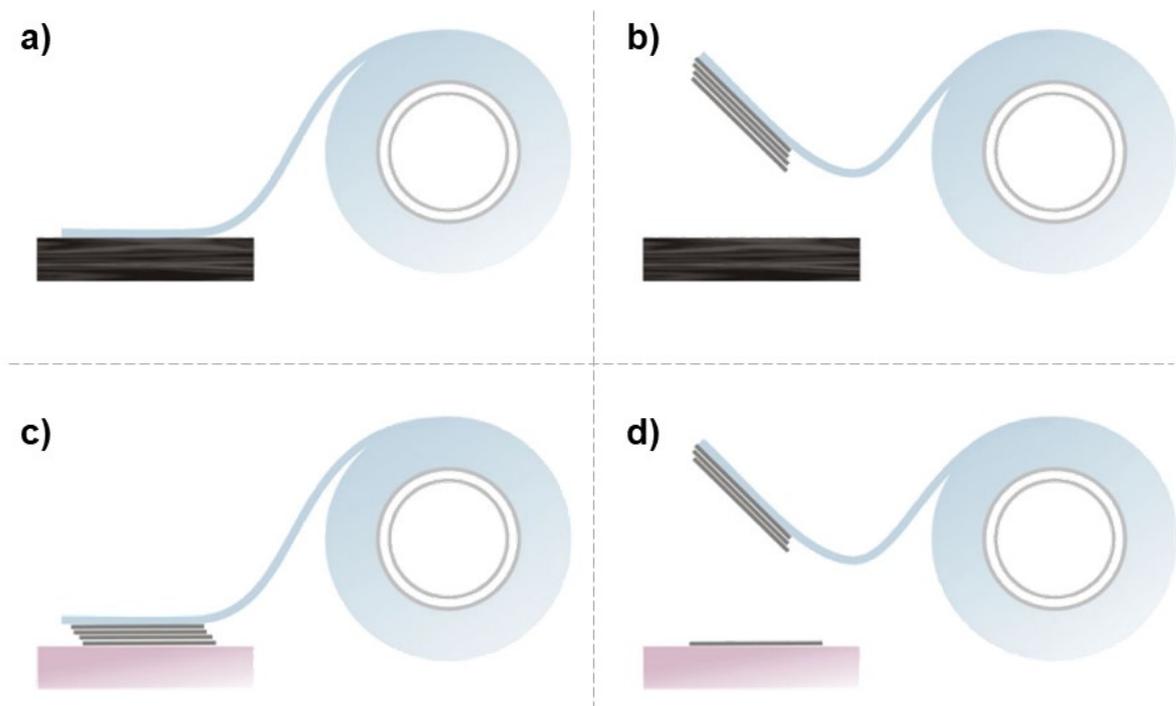


Fonte: Autoria própria (2021)

Entretanto, em 2004, Novoselov, Geim e colaboradores conseguiram isolar monocamadas de grafeno a partir de um processo simples de clivagem micromecânica, também conhecida como método “*Scotch-tape*”, de grafite pirolítica altamente ordenada (HOPG) com uma fita adesiva, como ilustrado na Figura 7 (NOVOSELOV et al., 2004; NOVOSELOV, 2011). Esse trabalho rendeu o prêmio Nobel em 2010 na área da Física (THE NOBEL PRIZE², 2021).

² *The Nobel Prize in Physics*

Figura 7 – Ilustração do método “*Scotch-tape*” para clivagem do grafeno: a) a fita adesiva é aderida sob um substrato de grafite, b) removendo poucas camadas de grafeno. Em seguida, c) a fita contendo o material é aderida sob outro substrato e d) removida, restando sob o novo substrato monocamadas de grafeno.



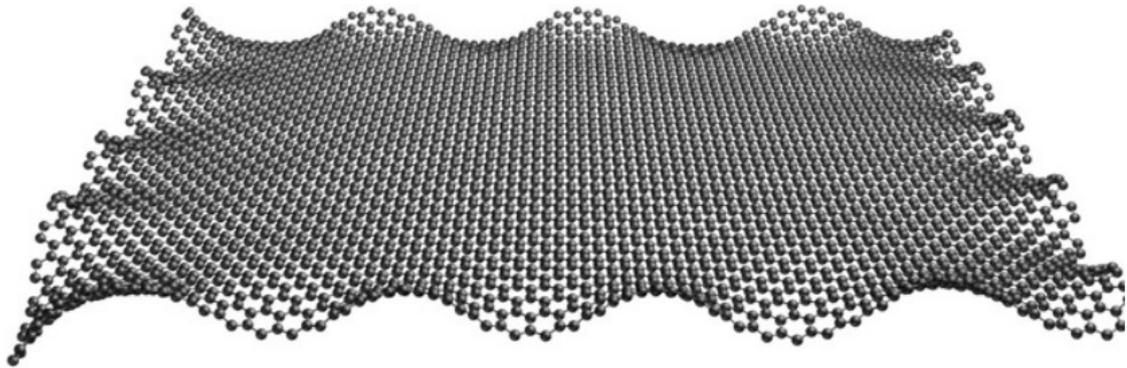
Fonte: Adaptada de Novoselov (2011)

Mas como um material que não deveria existir sob condições ambientes pôde ser isolado de forma estável? A estabilidade das monocamadas de grafeno está intrinsecamente relacionada ao método de obtenção da estrutura. A extração do grafeno a partir de um cristal 3D de grafite, suportado sob um substrato não cristalino (SiO_2) (NOVOSELOV et al., 2004), promove um estado metaestável da monocamada (LANDAU & LIFSHITZ, 1980), minimizando a instabilidade termodinâmica no cristal (MERMIN, 1968; GEIM & NOVOSELOV, 2007). Dessa forma, o método de obtenção do cristal 2D e a forma como é suportado são fatores importantes na estabilização das camadas, evitando degradação ou curvaturas (VENABLE et al, 1984).

Outra consideração diz respeito ao cristal 2D ideal considerado nos cálculos teóricos utilizados para compreender termodinamicamente o grafeno. Meyer e colaboradores (2007) reportaram sobre as rugosidades e dobras espontâneas presentes em grafenos sintéticos, demonstrando que esses defeitos nanométricos tornam possível o isolamento do grafeno e sua existência na forma suspensa, representada na Figura 8. Esses defeitos são provocados principalmente pelos efeitos de bordas, promovendo o aumento da energia elástica e supressão

das vibrações térmicas desses cristais. A obtenção do grafeno na forma suspensa tornou sua aplicação mais próxima da realidade. Além disso, esses defeitos interferem minimamente na bidimensionalidade das monocamadas de grafeno e nas suas propriedades excepcionais.

Figura 8 – Representação do grafeno com ondulações simulado pelo método do átomo incorporado modificado (MEAM).



Fonte: Thompson-Flagg (2009)

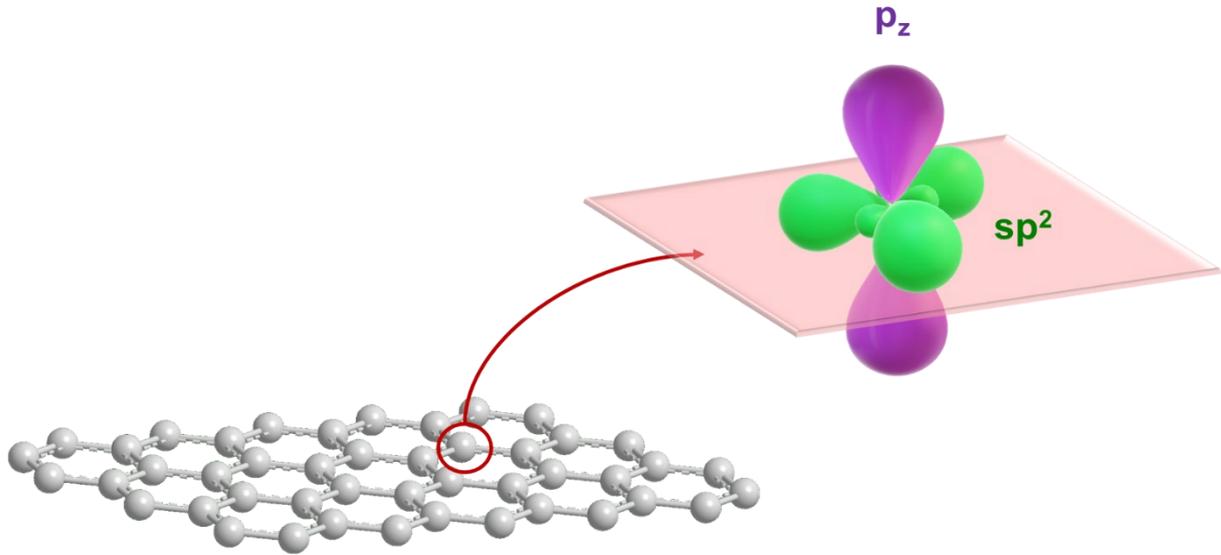
3.1.2 *QUAIS AS PROPRIEDADES DO GRAFENO?*

A estrutura descrita dos cristais de grafeno agrega diversas propriedades devido a sua bidimensionalidade e arranjo atômico. Tais propriedades já haviam sido relatadas em previsões teóricas anteriormente (GONZÁLEZ et al, 1996), sendo a descoberta da forma experimental do grafeno um grande marco no campo da Física de Materiais.

3.1.2.1 *Propriedades Eletrônicas*

Os átomos de carbono que compõem a estrutura do grafeno possuem quatro elétrons na camada de valência, dispondo da distribuição eletrônica $[\text{He}]2s^22p^2$. Esses átomos estão ligados a outros três pela sobreposição dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, originando a hibridização sp^2 , formando ligações planas do tipo σ . O orbital $2p_z$, perpendicular à camada de grafeno, contém um elétron livre contribuindo com as propriedades eletrônicas da rede cristalina de grafeno (CHOI & LEE, 2011). A Figura 9 ilustra a disposição dos orbitais do carbono na rede de grafeno.

Figura 9 – Representação dos orbitais dos átomos de carbono que constituem a camada de grafeno: três orbitais com hibridização sp^2 no plano, em verde, e os orbitais p_z perpendiculares ao plano, em roxo.



Fonte: Autoria Própria (2021)

Os grafenos são classificados como semicondutores de *gap* zero, devido à degenerescência dos orbitais ligante e antiligante, fazendo com que os portadores de carga (buracos ou elétrons) dos grafenos se comportem como as partículas relativísticas sem massa estudadas por Dirac, ou Férmions de Dirac, atingindo, em condições ambiente e sobre substrato de SiO_2 , mobilidade eletrônica (μ) de $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (NOVOSELOV et al, 2005). No caso dos grafenos suspensos, μ se torna ainda mais evidenciada, devido ao material estar livre de cargas retidas. Nesse caso, μ pode chegar a $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 4,2 K, e a aproximadamente $150.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente (DAS SARMA & HWANG, 2013; BOLOTIN et al, 2008). Em comparação, o silício com dopagem tipo-n, principal concorrente do grafeno nas aplicações em transistores, atinge uma mobilidade em torno de $1.500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (MORIN & MAITA, 1954). Essas propriedades são atenuadas com os defeitos presentes no grafeno experimental, como ondulações e enrugamentos comentados anteriormente, provocando alargamento do *band gap* e redução da μ . Além disso, estudos teóricos indicam que o grafeno em multicamadas ($N_C \geq 11$) apresenta *band gap* com uma diferença de apenas 10% em relação à grafite ($\sim 41 \text{ meV}$), sendo considerado um semicondutor (PATOENS & PEETERS, 2006). Defeitos também podem ser adotados intencionalmente, com o intuito de modular essas propriedades (DENG & BERRY, 2016).

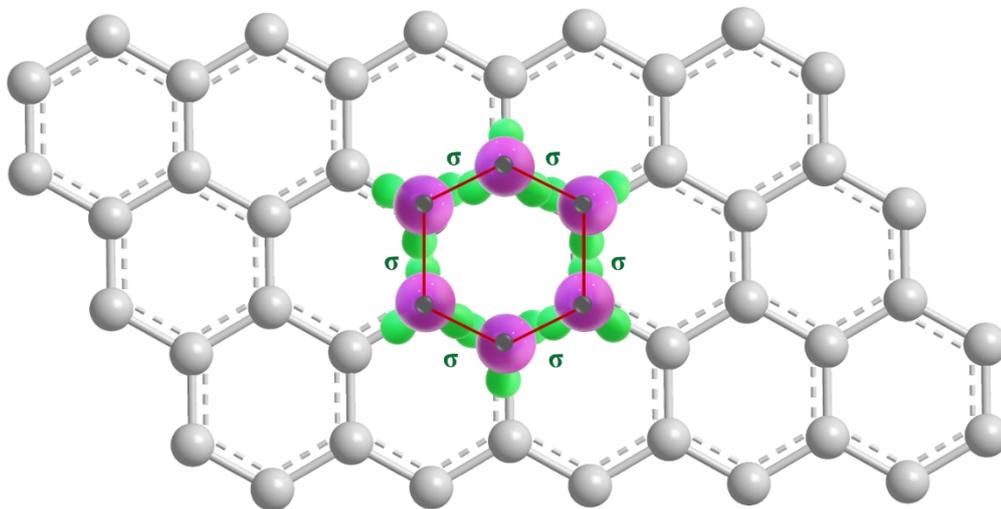
Baseado no modelo de Fang e colaboradores (2015), o grafeno possui condutividade elétrica (ρ^{-1}) de $7,1 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ em condições ambientes, variando com o número de camadas

e com a temperatura. Esse valor é superior aos encontrados para os metais mais condutores conhecidos, como a prata ($6,5 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) e o cobre ($5,9 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) (MATWEB, 2021).

3.1.2.2 Propriedades Mecânicas

Diferente das propriedades eletrônicas, que são oriundas da contribuição dos orbitais p dos carbonos da estrutura, as ligações σ carbono-carbono (Figura 10) são as responsáveis pelas propriedades mecânicas únicas do grafeno. A elevada estabilidade dessas ligações covalentes no plano, com comprimento interatômico curto de aproximadamente $1,42 \text{ \AA}$, promovem uma resistência mecânica mais elevada que para o diamante, composto por ligações sp^3 (YANG et al, 2018). Apesar da alta resistência mecânica, o grafeno é um material extremamente leve, apresentando uma densidade teórica estimada de $0,77 \text{ mg m}^{-2}$ (cerca de 100.000 vezes mais leve que um papel) (ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCE, 2010).

Figura 10 – Representação das ligações σ carbono-carbono de uma unidade hexagonal (favo de mel) do grafeno: a interação dos orbitais com hibridização sp^2 , em verde, e os orbitais p_z perpendiculares à camada de grafeno, em roxo.



Fonte: Autoria Própria (2021)

Foi medido para monocamadas de grafeno sem defeitos um módulo de Young (E_Y) elevado de 1 TPa (LEE et al, 2008). Isso corresponde a uma resistência 100 vezes maior que o aço (ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCE, 2010). Em estudos mais recentes, *in situ* e com amostras reais de grafeno contendo defeitos espontâneos, foi apresentada uma resistência à tração (s) de até 60 GPa, ~ 20 vezes maior que o silício policristalino, com deformação elástica

de 6% (CAO et al, 2020; TSUCHIYA et al, 1998). Essas propriedades motivam as aplicações do grafeno como carga, através da sua incorporação para produzir compósitos reforçados (YOUNG et al, 2012).

Além da alta resistência, o grafeno também apresenta elevada flexibilidade. Esse estudo foi baseado na teoria das placas de Kirchhoff-Love, sendo demonstrada a elasticidade do grafeno através da sua capacidade energética de enrolar (LAMBIN, 2014). No campo dos eletrônicos, essas propriedades são buscadas e adotadas na produção de dispositivos flexíveis, como *displays* (HAN et al, 2017). Espera-se que a demanda por esses dispositivos apresente uma tendência crescente, demonstrando que o grafeno deve ser ainda mais explorado no futuro (AHN & HONG, 2014).

A força elevada de ligação também promove alta estabilidade térmica ao grafeno. A condutividade térmica (κ) obtida, experimentalmente, para o grafeno na forma suspensa foi em torno de $2.000\text{--}4.000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$, semelhante aos valores obtidos para diamante, CNTs e grafite no plano (POP et al, 2012). Isso pode ser compreendido pôr os materiais terem em comum as ligações oriundas dos orbitais com hibridização sp^2 (ASHEGHI et al, 1998).

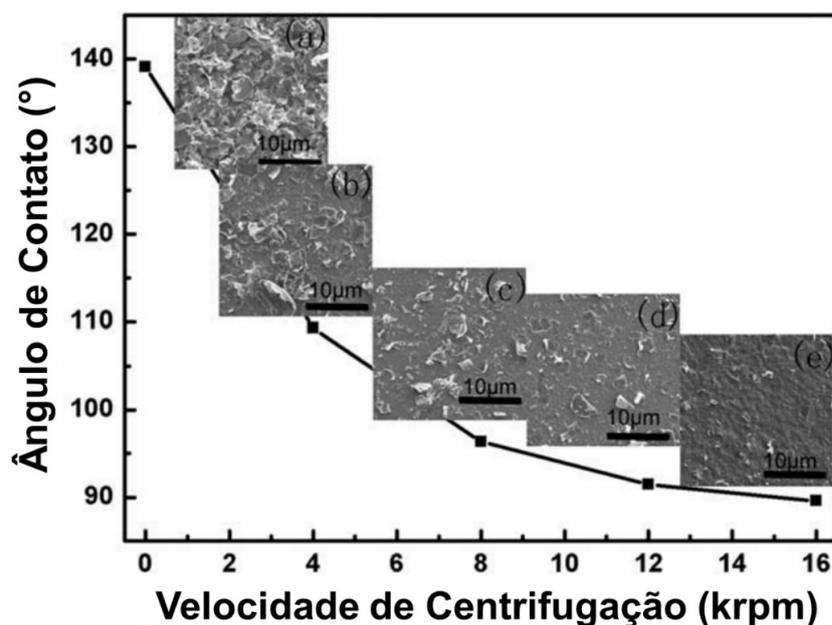
3.1.2.3 Propriedades de Superfície

O grafeno apresenta uma expressiva área superficial específica, tendo em vista sua grande área exposta e densidade reduzida, atingindo um valor teórico de aproximadamente $2.600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (STANKOVICH et al, 2006). Essa área pode ser afetada por diversos fatores estruturais, como defeitos, número de camadas, aglomerações, entre outros, reduzindo a área real para 100 a $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Para estimar esse parâmetro, a técnica de adsorção de N_2 é a mais frequentemente adotada, sendo utilizado o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para simular a fisissorção em multicamadas do gás sobre a superfície de grafenos experimentais (DAI et al, 2015; WU et al, 2009).

A energia de superfície e molhabilidade dos grafenos são características importantes no estudo da sua interação com sólidos e líquidos. Um método prático bastante utilizado na literatura é a medida de ângulo de contato (θ_{CA}), que consiste no ângulo formado entre as interfaces líquido/vapor e superfície analisada (DAI et al, 2015). Estudos teóricos foram realizados previamente, descrevendo o grafeno como altamente hidrofóbico (LEENAERTS et al, 2009). Esse dado corroborou as análises de θ_{CA} para grafenos com mono- ou multicamadas

sobre substrato de SiC, em que foram obtidos valores em torno de 92° (SHIN et al, 2010). Os valores de θ_{CA} são facilmente modulados variando alguns parâmetros, como a natureza do substrato que suporta o grafeno. Quando consiste de menos que seis camadas, o grafeno pode se tornar “transparente” às forças de interação entre o líquido e o substrato, como o vidro, apresentando valores de θ_{CA} diferentes (RAFIEE et al, 2012). Entretanto, o fator que apresentou maior impacto nos resultados de molhabilidade foram a rugosidade das camadas de grafeno. Um estudo analisando diferentes filmes de grafeno, a partir da variação das estruturas presentes na suspensão através do controle da velocidade de centrifugação, demonstrado na Figura 11, apresentou a influência da morfologia nos valores obtidos de θ_{CA} , variando de 90 a 140° (ZHANG et al, 2011). Essa característica é bastante vantajosa, possibilitando ajustar os parâmetros de molhabilidade de superfícies revestidas ou compostas por grafeno de acordo com a necessidade de aplicação. Alterações na composição através de modificações químicas do grafeno também podem ser adotadas para modular as propriedades de molhabilidade, como incorporação de grupos oxigenados por tratamentos com plasma de oxigênio (DAI et al, 2015).

Figura 11 – Medidas de ângulo de contato (θ_{CA}) em função da velocidade de centrifugação das suspensões de grafeno para formação de filmes com morfologias distintas. (Inserção: imagens de MEV da morfologia dos filmes de grafeno)



Fonte: Zhang (2011)

Além das propriedades relacionadas à área e energia superficial atrativas do grafeno, esse material pode apresentar elevada transparência. Uma monocamada de grafeno atinge uma

transmitância óptica (α) de 97,4% da luz visível, superior aos obtidos em eletrodos revestidos por ITO (THIRUMOORTHI & PRAKASH, 2016; HOMOLA et al, 2012), mantendo suas propriedades eletrônicas elevadas. Isso torna o grafeno uma aposta promissora para revestimentos e dispositivos transparentes em diversas áreas da ciência (BAE et al, 2010).

Os parâmetros relacionados às propriedades discutidas e referenciadas acima estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação dos principais parâmetros do grafeno e outros materiais*.

(μ : mobilidade eletrônica; ρ^{-1} : condutividade elétrica; s : resistência à tração; κ : condutividade térmica; α : absorvidade)

Material	μ (cm² V⁻¹ s⁻¹)	ρ^{-1} (S cm⁻¹)	s (GPa)	κ (W m⁻¹ K⁻¹)	α (%)
Grafeno	1,5 x 10 ⁵ (1)	7,1 x 10 ⁵ (4)	60 (7)	2,0-4,0 x 10 ³ (10)	97,7 (11)
Grafite	1,2 x 10 ⁴ (transversal) ⁽²⁾	2,3 x 10 ⁴ (transversal) ⁽²⁾	0,01-0,07 (8)	0,2-2 x 10 ³ (transversal) ⁽¹⁰⁾	-
Diamante	-	-	-	2,2 x 10 ³ (10)	-
Silício	1,5 x 10 ³ (3)	-	2,0-2,8 (9)	150 (10)	-
Cobre	-	5,9 x 10 ⁵ (5)	0,2-0,5 (8)	398 (5)	-
ITO	-	2,5 x 10 ³ (6)	-	-	77-87 (6)

* Todos os dados foram obtidos à temperatura ambiente (300 K).

Fontes:

(1) Das Sarma & Hwang (2013)

(2) Spain (1967)

(3) Morin & Maita (1954)

(4) Fang (2015)

(5) Matweb (2021)

(6) Thirumoorthi & Prakash (2016)

(7) Cao (2020)

(8) Entegris (2013)

(9) Tsuchiya (1998)

(10) Pop (2012)

(11) Royal Swedish Academy of Science (2010)

3.1.3 COMO PODEMOS OBTER GRAFENO?

Apesar da metodologia *Scotch-tape* adotada por Novoselov (2011) para isolar grafeno apresentar um caráter simplificado e inovador, as quantidades obtidas através dessa rota são muito reduzidas, não apresentando viabilidade de escalabilidade. Dessa forma, após a descoberta do grafeno, um grande empenho da comunidade científica foi iniciado para formular rotas sintéticas eficientes e com alto rendimento.

A natureza das rotas influencia na qualidade, e conseqüentemente, nas propriedades dos materiais obtidos. Portanto, fatores como densidade de defeitos e número de camadas, afetam o desempenho do grafeno em diferentes aplicações. De acordo com a literatura, pode-se classificar a qualidade do grafeno quanto ao número de camadas (CHOI & LEE, 2011; KAULING et al, 2018):

- 1) uma (SLGs), duas (BLGs) e três (TLGs) camadas são grafenos de alta qualidade;
- 2) três a dez camadas são grafenos *few-layer* (FLGs), de poucas camadas ou de qualidade intermediária;
- 3) acima de dez camadas e espessura entre 1 e 3 nm são nanoplacas de grafeno (GNPs) ou grafenos de baixa qualidade.

As rotas sintéticas podem ser classificadas em:

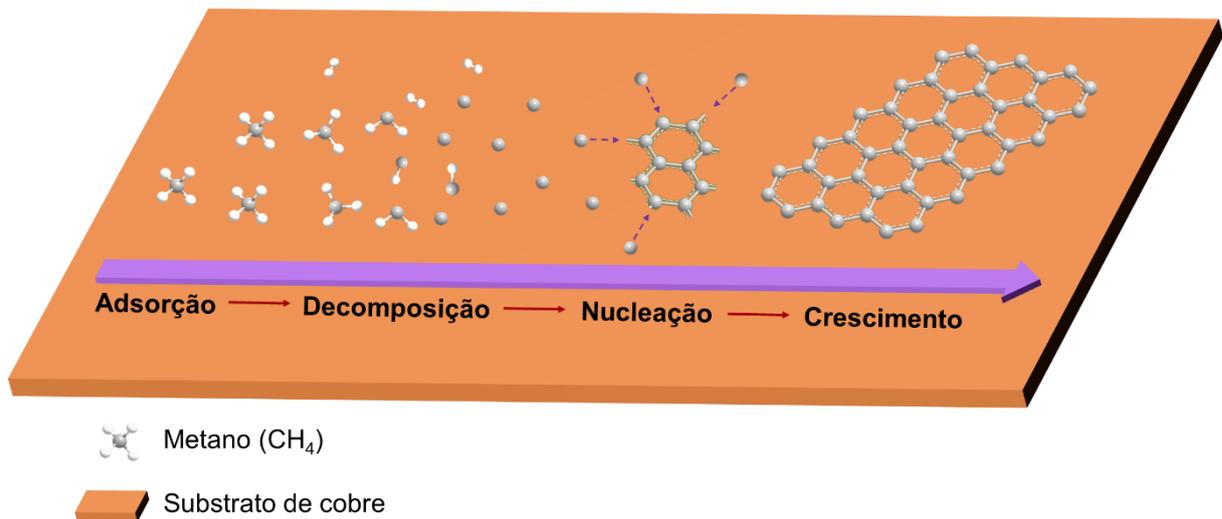
3.1.3.1 Métodos *Bottom-Up* (BU)

Diferente da rota de Novoselov e colaboradores (2004), o grafeno pode ser sintetizado através de abordagens que partem de uma unidade menor para a produção de uma estrutura superior, funcionando como blocos de construção, como representado na Figura 12. Esse processo é observado na natureza, como na evolução de átomos a células, e de células a organismos complexos. Essa forma de organização é termodinamicamente favorável naturalmente, que juntamente a agentes controlados podem formar estruturas moldadas a um interesse específico (TOUR, 2014). Os métodos baseados nesse conceito foram nomeados *Bottom-Up* (BU), em tradução literal “de baixo para cima”.

As unidades utilizadas na síntese dos grafenos através das rotas BU são de dimensões atômicas ou moleculares, atingindo precisão elevada na construção das camadas. Conseqüentemente, as estruturas formadas por essas rotas apresentam uma densidade de

defeitos estruturais significativamente reduzida, assim como se favorece a obtenção de monocamadas ou poucas camadas de grafeno (CAI et al, 2010).

Figura 12 – Método *Bottom-Up* (BU) para síntese de grafeno: etapas do crescimento epitaxial por Deposição de Vapor Químico (CVD) sobre substrato de cobre.



Fonte: Autoria própria (2021)

Desde a década de 60 a técnica de decompor termicamente hidrocarbonetos ou outras fontes de carbono sob substratos metálicos é investigada para formação de camadas gráficas. Essa técnica é conhecida como Deposição de Vapor Químico (CVD), tendo evoluído ao longo dos anos e considerada atualmente a principal rota sintética em escala industrial para síntese de grafeno com elevada área. Dependendo do método adotado, pode-se obter uma escala de metros de deposição do material, e alta qualidade. As etapas do crescimento do grafeno consistem, de forma simplificada, na: 1) saturação do substrato pelo precursor (mais usualmente, metano) em estado gasoso e 2) resfriamento rápido, reduzindo a solubilidade do precursor para favorecer a formação da camada de grafeno (MATTEVI et al, 2011). Esse crescimento é apresentado em mais detalhes na Figura 12. Os substratos de metal de transição monocristalino atuam como catalizadores e influenciam na morfologia (espessura, rugosidade, dobras, etc.) do material sintetizado, sendo níquel, rutênio e cobre os metais mais frequentemente adotados (SEAH et al, 2014).

Entretanto, dentre as limitações da síntese de grafeno por CVD e outros métodos BU, como por decomposição térmica de SiC (TETLOW et al, 2014) ou automontagem com aromáticos (CAI et al, 2010), estão: 1) necessidade de substratos perfeitamente planos para

formação de grafenos do tipo SLG e FLG, 2) alta demanda energética para atingir a temperatura de decomposição do precursor ($\sim 1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e 3) dificuldade de transferência e aplicação de SLG e FLG. Essas características elevam o custo desse tipo de método, considerando uma produção em massa para aplicações em compósitos (MATTEVI et al, 2011).

3.1.3.2 Métodos Top-Down (TD)

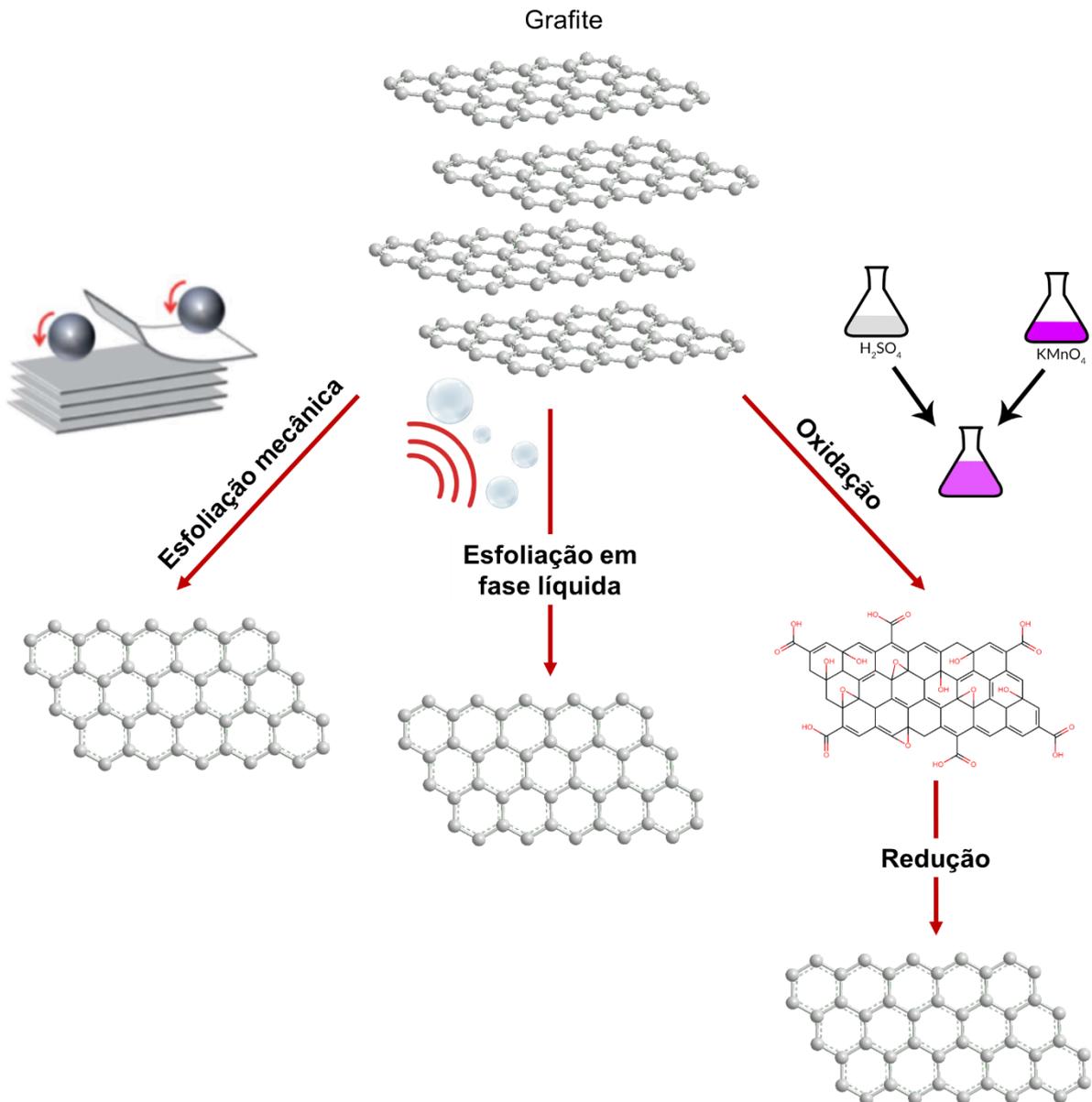
Como forma de contornar a baixa escalabilidade em massa nos métodos BU, vêm sendo buscadas rotas de maior rendimento que tornem o uso de grafeno uma realidade. Nesse viés, as abordagens conhecidas como *Top-Down (TD)*, ou “De cima para baixo”, ganharam espaço e são, atualmente, as principais rotas de produção de grafeno comercial. Esse método consiste em sintetizar um material a partir de uma estrutura precursora complexa, que é reduzida até as dimensões de interesse (TOUR, 2014). Foi baseado nessa ideia que Novoselov e colaboradores (2004) adotaram a técnica *Scotch-tape* (Figura 7), utilizando a grafite como estrutura de partida para isolar grafenos.

Os principais métodos *TD* estudados e aplicados atualmente são apresentados na Figura 13. Esses métodos exploram as interações π - π , um tipo força de Van der Waals, que existe entre as camadas de grafeno do *bulk* de grafite. Essa fraca interação confere à grafite suas propriedades lubrificantes e possibilita a clivagem das camadas através de diversas técnicas, sejam mecânicas, com a incidência de forças externas, ou químicas, em fase líquida (LPE) com o uso de agente separadores ou com a modificação da energia de superfície do grafeno através da inserção de grupos funcionais. Independentemente do tipo de técnica, o objetivo final visa superar as forças de Van der Waals atuantes e dispersar a grafite para obtenção de grafeno (KUMAR et al, 2021).

Baseado na abordagem mecânica, a esfoliação pela técnica *Scotch-tape* possibilitou os primeiros estudos acadêmicos do grafeno de forma acessível. Entretanto, seu rendimento em SLGs são extremamente reduzidos, gerando pouco interesse em ser escalado. Em contraste, a técnica de moagem de bolas para separar as camadas de grafeno da grafite em massa pode ser considerada. Essa técnica, amplamente adotada na metalurgia, assume um balanço entre as forças normais, no eixo perpendicular ao plano, e de cisalhamento, no eixo paralelo ao plano do grafeno (KUMAR et al, 2021). O controle desse balanço é extremamente sensível às forças aplicadas, necessitando atenção para promover a delaminação da grafite e minimizar os danos à estrutura cristalina das camadas de grafeno, devido à alta energia mecânica envolvida no

processo. Esse método de esfoliação mecânica produz grafenos do tipo FLGs, embora com tamanhos laterais reduzidos (CHOI & LEE, 2011).

Figura 13 – Representação dos principais métodos *Top-Down (TD)* para síntese de grafeno: Esfoliação mecânica (pela técnica de moinho de bolas), Esfoliação em fase líquida (bolhas de ar como agente separador) e Química (oxidação-redução).



Fonte: Autoria própria (2021)

O grafeno produzido pelos métodos LPE são superiores aos obtidos pela técnica de moinho de bolas, sendo capaz de produzir grafenos do tipo SLGs a FLGs. Esse foi um dos primeiros métodos utilizando abordagem *TD* para obtenção de grafeno, sendo reportado pela

primeira vez por Hernandez e colaboradores (2008). Esses pesquisadores adotaram a técnica de sonicação, sendo a mais explorada dentre os métodos LPE até hoje. Essa técnica se baseia na interação entre as camadas da grafite e um solvente adequado, e no processo de cavitação, em que ocorre a formação e ruptura de bolhas de ar entre as camadas. A cavitação provoca elevação de pressão e temperatura locais, promovendo a separação das camadas. Porém, essa alta energia local também induz defeitos de borda e buracos no grafeno produzido (KUMAR et al, 2021). Quanto à estabilização das camadas obtidas, isso está relacionado à energia de superfície do solvente escolhido, favorecendo a interação grafeno-solvente. Os solventes 1-metil-2-pirrolidona (NMP) e N,N-dimetilformamida (DMF) são usualmente utilizados em LPE, apresentando energias de superfície muito próximas a do grafeno (em torno de $46,7 \text{ mJ m}^{-2}$) (WANG et al, 2009). Contudo, os métodos LPE apresentam como desvantagem: 1) tamanhos laterais reduzidos (atingido no máximo poucos μm), assim como na esfoliação mecânica, 2) baixo rendimento, em torno de 1 a 30% devido à baixa concentração de saturação dos solventes ($< 10 \text{ mg mL}^{-1}$) e 3) presença de impurezas, oriundas dos solventes orgânicos adotados e outros agentes separadores (surfactantes).

Dentre as abordagens *TD* relatadas, a rota de oxidação-redução é a mais adotada atualmente, devido ao alto rendimento e potencial na produção de grafeno em larga escala. Esse método consiste, resumidamente, na 1) modificação química da grafite, através de agentes oxidantes, 2) dispersão do óxido de grafite (GtO) resultante em solventes apropriados para separar as camadas de óxido de grafeno (GO) e 3) redução do GO para obtenção de óxido de grafeno reduzido (rGO). Quanto à etapa de oxidação, metodologias vêm sendo exploradas desde o século XIX. Brodie (1859), através dos agentes oxidantes clorato de potássio (KClO_3) e ácido nítrico fumegante, extremamente agressivos, produziu um material chamado na época de ácido gráfico, devido às limitações da compreensão do produto formado. Staudenmaier (1898) e Hofmann (1937) adaptaram a rota de Brodie, reduzindo a quantidade de HNO_3 utilizada, reduzindo a geração de gases tóxicos, como NO_2 e N_2O_4 , e tornando a síntese menos perigosa. Cerca de 100 anos após o primeiro relato de síntese de GO, Hummers e Offeman (1958) publicaram a metodologia mais explorada para produção de GOs no mundo (BRISEBOIS & SIAJ, 2020).

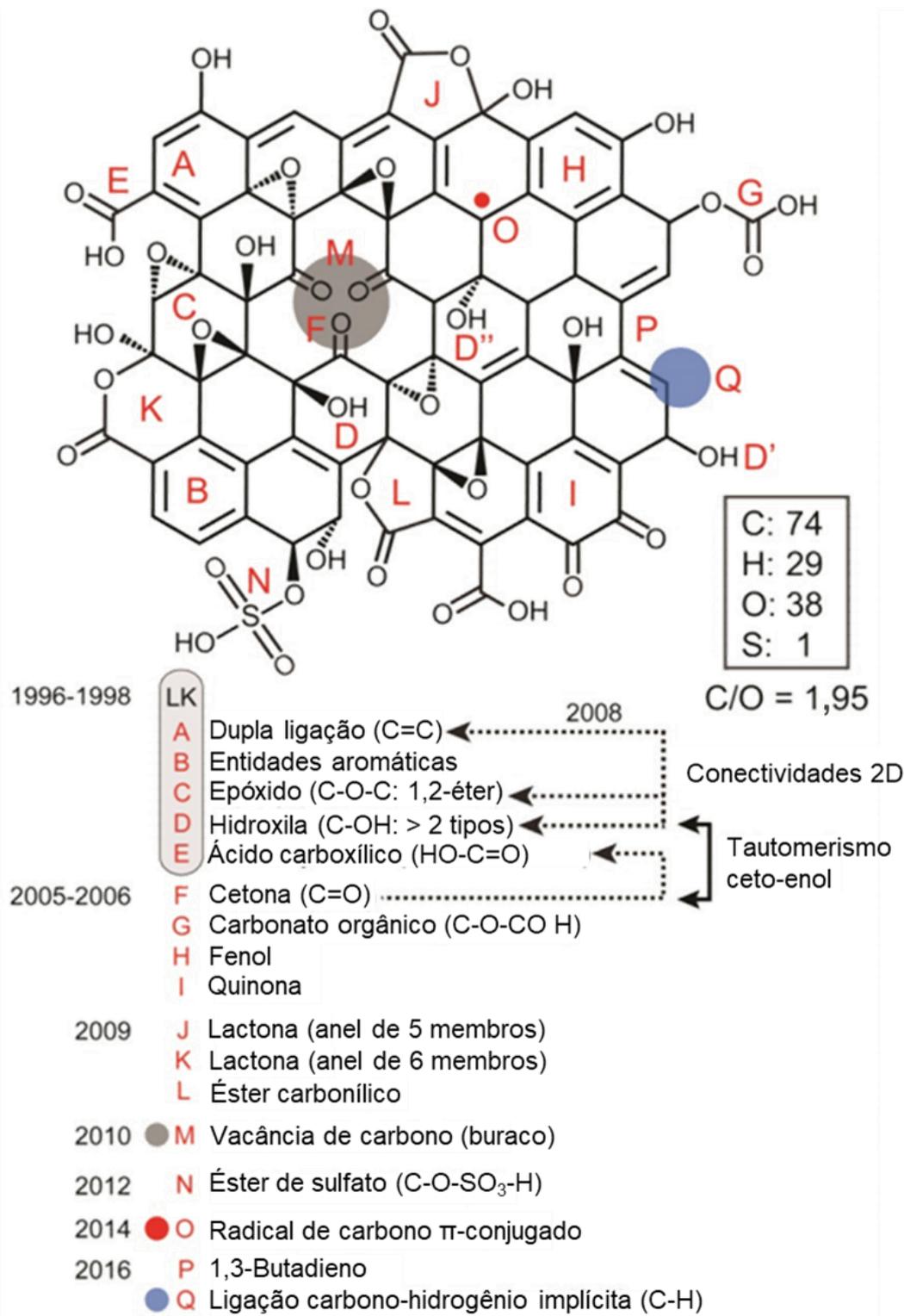
O método de Hummers-Offeman é baseado nos oxidantes permanganato de potássio (KMnO_4), ácido sulfúrico e nitrato de sódio (NaNO_3). Essa rota tornou a síntese mais rápida, reduzindo o processo completo de oxidação de dias para 2h, e segura, tendo em vista a remoção do KClO_3 que gerava o gás tóxico e explosivo ClO_2 . Várias adaptações foram empregadas ao

longo dos anos a fim de tornar o método mais amigável ambientalmente e simples, além da busca por minimizar o número de camadas. Os métodos atuais podem atingir mono- a multicamadas de GO, formando, após a redução, rGOs do tipo SLGs a GNPs (BRISEBOIS & SIAJ, 2020; KUMAR et al, 2021). Neste trabalho, foi utilizado um método de Hummers-Offeman modificado, 1) abolindo o uso NaNO_3 , por, assim como o HNO_3 , gerar os gases NO_2 e N_2O_4 na sua decomposição, e 2) variando a proporção de KMnO_4 e grafite, permitindo o controle do grau de oxidação dos GOs sintetizados.

A Figura 14 descreve os possíveis grupos funcionais oxigenados presentes em camadas de GO. Os principais grupos gerados na estrutura são os carboxílicos (HO-C=O), se concentrando nas bordas, hidroxilas ($-\text{C-OH}$), nas bordas e planos basais, e epóxidos (C-O-C), nos planos basais do GO, previstos no modelo de Lerf-Klinowski (LK) (LERF et al, 1998). Outras modificações também surgem no processo de síntese dos GOs, como a presença de grupos oxigenados não convencionais, por exemplo quinonas e lactonas, e impurezas, atingindo uma razão elementar C/O em torno de 2. Grupos contendo enxofre e mudanças estruturais com o surgimento de anéis de cinco membros e vacâncias também podem ser observados (BRISEBOIS & SIAJ, 2020).

As modificações estruturais no processo de oxidação promovem naturalmente uma expansão e enfraquecimento das interações de Van der Waals entre as camadas que constituem a grafite. Para a completa separação em GO, com espaçamento variando de 0,34 nm (grafite) a 0,90 nm, são adotados métodos de sonicação, semelhantes ao LPE. A água apresenta energia de superfície compatíveis com o GO (em torno de $62,1 \text{ mJ m}^{-2}$), possibilitando boa estabilização e evitando reempilhamento das camadas, além de não apresentarem toxicidade como os solventes utilizados no LPE (WANG et al, 2009). Essas dispersões são utilizadas como precursores para a síntese de grafeno, seguindo técnicas de redução para remoção dos grupos oxigenados e restauração dos domínios sp^2 . As principais rotas de redução dos GOs são: 1) químicas, com o uso de agentes redutores, 2) térmicas, com o recozimento e decomposição de grupos oxigenados, 3) eletroquímicas, aplicando uma voltagem fixa (cronoamperometria), e 4) hidrotérmicas, sob condições de pressão e temperatura elevadas. O produto obtido no fim desse processo é chamado rGO. O rGO, apesar de atingir, quanto ao número de camadas, qualidade de SLGs a GNPs, ainda apresenta grupos oxigenados remanescentes e defeitos estruturais, como buracos e incompleta reconstituição dos domínios sp^2 , se diferenciando estruturalmente do grafeno (KUMAR et al, 2021).

Figura 14 – Representação da estrutura de óxido de grafeno (GO).



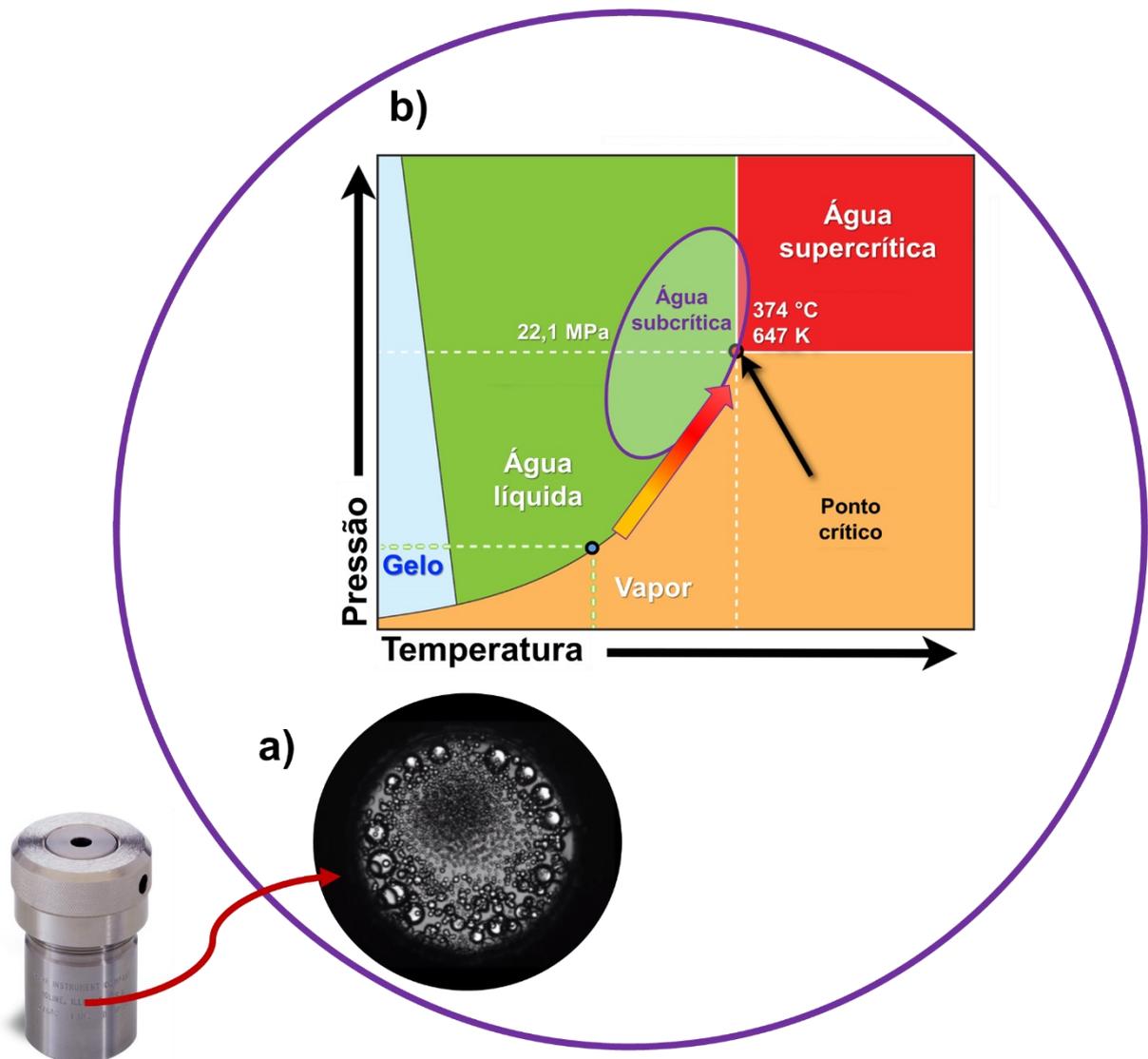
Fonte: Adaptada de Brisebois & Sijaj (2020)

O rGO obtido pelas rotas de redução térmica são as mais convencionais, apresentando boa remoção dos grupos oxigenados. Entretanto, a decomposição térmica gera CO₂ de forma

turbulenta entre as camadas de GO, provocando defeitos e quebras estruturais que danificam os domínios cristalinos, e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas do material obtido. Para uma restauração mais eficiente, temperaturas acima de 500 °C devem ser utilizadas, e materiais com condutividades da ordem de 10^3 S cm^{-1} são obtidos apenas a 1100 °C (WANG et al, 2008). No caso da redução química, diferente da rota térmica, a síntese é realizada em temperaturas abaixo de 100 °C, eliminando a limitação dos altos pontos de fusão dos substratos. A hidrazina (N_2H_4) é um dos principais agentes redutores utilizados nesse tipo de rota, em apenas uma etapa (na própria suspensão de GO) produzindo rGOs com condutividade em torno de 24 S cm^{-1} e $\text{C/O} < 10$ (STANKOVICH et al, 2007). Isso indica uma eficiência de remoção de grupos oxigenados inferior à rota térmica, além de problemas associados ao manuseio da N_2H_4 e dos subprodutos gerados. Agentes redutores mais verdes estão sendo explorados atualmente, porém, enfrentando as mesmas dificuldades sobre a baixa capacidade de reduzir os grupos oxigenados (KUMAR et al, 2021).

A redução eletroquímica foi proposta como uma rota mais acessível e amigável, através do uso de soluções eletrolíticas em meio aquoso. Entretanto, enfrenta obstáculos na produção de eletrodos de GO que suportem uma produção em larga escala. Os métodos de tratamentos hidrotermais se tornaram uma possibilidade promissora como rota de redução e produção de rGOs de qualidade. Nessa rota, um ambiente hidrotérmico, constituído por água, é criado dentro de um reator selado em temperaturas em torno de 200 °C, atingindo condições de pressão extremas. A água desse ambiente, apresentado na Figura 15, se apresenta em um estado subcrítico, que atua como um agente redutor capaz de realizar clivagens heterolíticas das ligações de grupos oxigenados (KUMAR et al, 2021; PEI & CHENG, 2012). Essas vantagens frente a outras rotas, como a utilização de apenas água como meio reacional redutor, condições razoáveis de temperatura e síntese em apenas uma etapa, motivaram a seleção da rota hidrotermal como método de redução dos GOs sintetizados neste trabalho.

Figura 15 – Esquema do método hidrotermal: a) interior do reator durante o estado de água supercrítica e o b) diagrama de fases da água, desde o ponto de ebulição à pressão ambientes (100 °C à 0,1 MPa, indicado no ponto azul) até o ponto crítico, atingindo o estado supercrítico (região vermelha).



Fonte: Baseada em Nasa Science (2014)

Alguns parâmetros podem ser controlados para melhorar a síntese através dessa rota, sendo os principais:

1) Temperatura, havendo estudos que indicam que o estado supercrítico ($> 374 \text{ °C}$) é mais eficiente na produção de rGO, sendo responsável pela reestruturação dos domínios sp^2 e remoção de grupos estáveis, como carbonilas e éteres (MUNGSE et al, 2014);

2) pH, pois através de variações foi constatado que meios básicos produzem rGOs de melhor qualidade, tanto em dimensão lateral quanto em menor rugosidade (BOSCH-NAVARRO et al, 2012);

3) Tempo, com a decomposição gradual dos grupos oxigenados e elevação da razão C/O, (CHOUDHARY et al, 2013); e

4) Concentração, tendo sido demonstrada sua influência na formação de estruturas com morfologias distintas. O aumento da concentração de GO no meio reacional ($> 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$) tornou possível a formação de estruturas 3D de rGO (esponjas/espumas porosas) com propriedades promissoras (XU et al, 2010).

Em resumo, a energia necessária para o isolamento do grafeno em SLGs ou FLGs com o uso dessas técnicas gera defeitos e fragmentação das camadas, reduzindo as dimensões laterais, além da possibilidade de remoção dos grupos oxigenados ser incompleta e ocorrer contaminação pelos agentes químicos adotados. Esses fatores indicam uma desvantagem acentuada da maioria dos métodos *TD* em relação à qualidade dos grafenos obtidos quando comparados aos métodos BU, pois o comprometimento da integridade das estruturas, sem padronização, impacta negativamente as propriedades excepcionais do grafeno ideal (CHOI & LEE, 2011; SHAMS et al, 2015). No entanto, as rotas adotadas dentro dos métodos *TD* são bastante consolidadas, diferente dos sofisticados métodos BU. Além disto, o principal material precursor, a grafite, por ser abundante e de baixo custo, torna tais métodos economicamente viáveis para serem implementados industrialmente. O empenho atual em torno dessas abordagens é focado no aperfeiçoamento e modernização das metodologias, de forma a melhorar a qualidade dos grafenos sintetizados (LIN et al, 2019).

3.2 DOPAGEM DE GRAFENO COM HETEROÁTOMOS

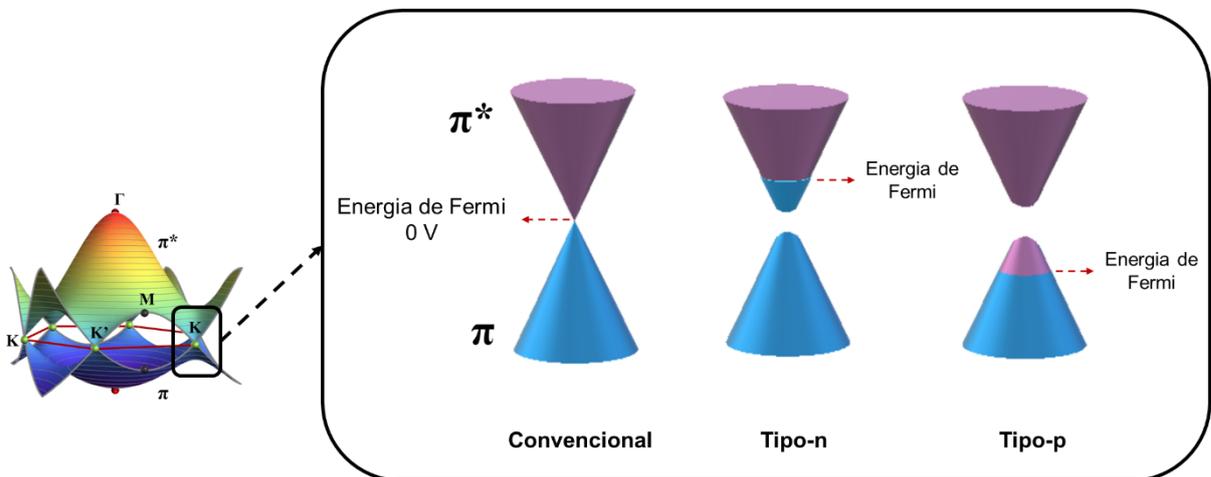
Apesar do grande interesse nas propriedades e aplicações do grafeno em diferentes áreas, há necessidades que não são supridas pelo material. Recentemente, diversas metodologias de modificação da estrutura do grafeno vêm sendo investigadas, com o objetivo de modular as características apresentadas, agregando novas funcionalidades (WANG et al, 2014).

As rotas de modificação dos grafenos podem ser por 1) funcionalização, através da inserção de pequenos grupos ou moléculas complexas na camada, ou 2) dopagem da estrutura por heteroátomos (LIU et al, 2012). A primeira rota é utilizada, na maioria dos casos, para estabilizar e facilitar a dispersão do grafeno em diferentes meios. Esse é um desafio atual, pois poucos solventes apresentam afinidade com o grafeno, além de saturarem em concentrações

muito baixas (faixa de $\mu\text{g mL}^{-1}$) (JOHNSON et al, 2015). Por outro lado, a dopagem por heteroátomos possibilita o ajuste das propriedades físico-químicas intrínsecas ao grafeno modificado, aprimorando seu desempenho em diversas aplicações.

Os grafenos contendo heteroátomos na estrutura sofrem alterações na densidade eletrônica de acordo com a quantidade de elétrons de valência dos átomos inseridos. Dopagens do tipo-n ocorrem com a inserção de átomos doadores, elevando a concentração de elétrons, ou seja, os níveis ocupados próximos da banda de condução. Diferente das dopagens do tipo-p, que ocorrem com a inserção de átomos retiradores, elevando a concentração de buracos ou níveis desocupados na banda de valência. Essas dopagens causam alterações nas bandas de condução (π^*) e de valência (π), respectivamente, variando o *band gap* dos grafenos modificados, como ilustrado na Figura 16. O grafeno convencional, como mencionado anteriormente, exibe *gap zero*, apresentando desproporção de elétrons (azul) e vacâncias (roxo) nas bandas de acordo com o tipo de dopagem. Devido aos defeitos artificiais ocasionados pela inserção de heteroátomos, há o surgimento de níveis dentro das bandas que ocasionam alterações nas propriedades eletrônicas do grafeno (PUTRI et al, 2015).

Figura 16 – Distribuição eletrônica nas bandas de condução (π^*) e de valência (π) dos orbitais p_z do grafeno convencional e dopados, tipo-n e tipo-p, indicando as energias de Fermi de cada material.



Fonte: Baseado em Putri (2015)

Os heteroátomos mais recorrentes na dopagem de grafeno são o enxofre (S), boro (B), fósforo (P) e nitrogênio (N), cada um apresentando características únicas, e gerando propriedades particulares a cada modificação. Além das mudanças em relação à densidade eletrônica, esses heteroátomos podem causar distorções estruturais no grafeno, devido a seus

raios atômicos diferentes do carbono (WANG et al, 2014). Neste trabalho, o N foi escolhido como dopante dos grafenos (N-grafenos) sintetizados.

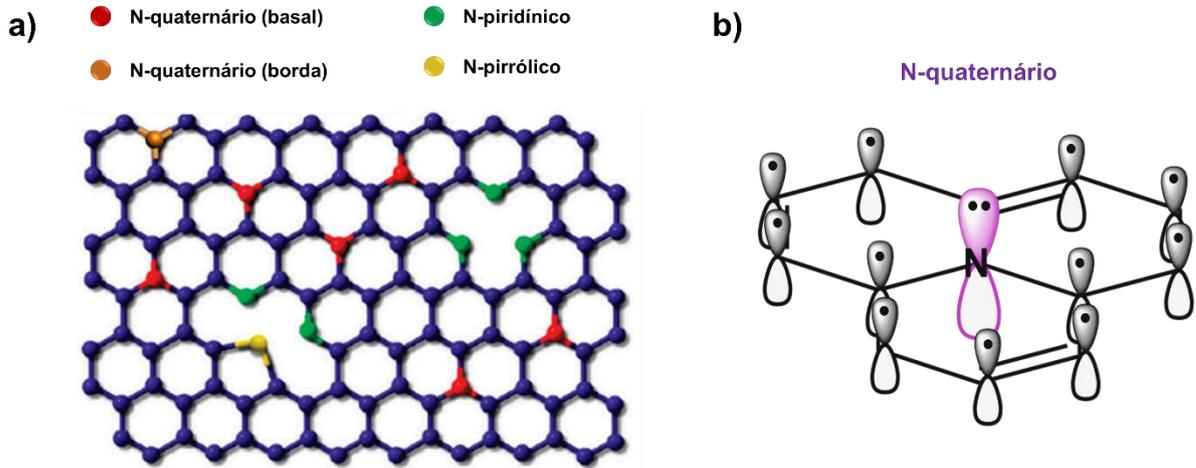
3.2.1 *QUAIS OS POTENCIAIS DO N-GRAFENO?*

O nitrogênio possui distribuição eletrônica $[\text{He}]2s^22p^3$, um elétron a mais que o carbono, e apresenta eletronegatividade superior. Sua inserção na estrutura do grafeno pode ocorrer em diferentes configurações, ilustradas na Figura 17a, sendo as principais: 1) N-quaternário, 2) N-piridínico e 3) N-pirrólico (WANG et al, 2014).

Os N-quaternários podem ocorrer tanto no plano basal quanto nas bordas, ligados a três átomos de carbono, semelhante ao carbono da estrutura original do grafeno (Figura 17b). Por esse motivo, também são conhecidos como N-grafíticos. Além disso, o raio atômico do nitrogênio é semelhante ao do carbono, minimizando as distorções e tornando a estrutura do N-grafeno estável. Essa configuração contribui com o elétron adicional na banda de condução (orbital p), elevando a densidade eletrônica da camada (ROBERTSON & DAVIS, 1995) (Figura 17b). Dessa forma, a inserção de N-quaternários promove uma dopagem do tipo-n e, conseqüentemente, maior condutividade nos N-grafenos em relação aos grafenos convencionais, possibilitando o aprimoramento do desempenho de dispositivos que demandam tal propriedade (WANG et al, 2014; QIU et al, 2011).

Ao contrário dos N-quaternários, que mantêm a integridade da estrutura do N-grafeno, a incorporação dos N-piridínicos, é acompanhada de defeitos, como ilustrado na Figura 17a. Esses defeitos causam rupturas na rede que prejudicam a deslocalização eletrônica (SCHIRO et al, 2012). O N-pirrólico, por sua vez, danifica a estrutura de forma mais acentuada quando incorporado ao grafeno. Dessa forma, mesmo protonado, o N-pirrólico não contribui para a densidade de elétrons no material, prevalecendo as vacâncias criadas, sendo considerado um dopante tipo-p independente do meio. Para contornar o surgimento desses N-pirrólicos, foi observado que o aumento do tempo de síntese favorece os N-quaternários, devido à necessidade de mais energia para sua formação (SUN et al, 2012).

Figura 17 – Representação da estrutura do N-grafeno: a) diferentes configurações do nitrogênio (carbono em azul) e b) orbitais envolvidos no N-quaternário (orbital p em roxo).



Fonte: Baseado em Wei (2009)

As configurações N-piridínico e N-pirrólico possuem caráter básico (receptor de prótons) que promovem alta reatividade aos N-grafenos. Em meio ácido, ocorrem reações de troca de prótons com o nitrogênio, de grande interesse nas aplicações eletroquímicas, como a eletrocatalise. A varredura em uma faixa de potencial específica oferta energia suficiente para favorecer essas reações em um processo de oxirredução ou redox (SUN et al, 2012). Essas propriedades são otimizadas nos meios aquosos, dada a afinidade do N, através de ligações de hidrogênio e aumento da energia de superfície, com a água. A hidrofobicidade reduzida dos N-grafenos, devido à elevado momento de dipolo do nitrogênio quando comparado ao grafeno convencional, ampliaram significativamente as oportunidades de aplicação, principalmente em abordagens de química verde utilizando água como meio reacional (ZHAI et al, 2014; ASHRAF et al, 2016).

As rotas sintéticas dos N-grafenos podem apresentar abordagens de 1) inserção direta dos átomos de nitrogênio ou através de 2) tratamentos pós-síntese do grafeno. A inserção direta é geralmente por metodologias BU, como o CVD, utilizando amônia gasosa (NH_3) juntamente com o precursor de carbono. Essa rota atinge uma incorporação de N de até 9% (m/m). Entretanto, com as mesmas limitações comentadas anteriormente (WEI et al, 2009). Dessa forma, os tratamentos pós-síntese do grafeno são os mais promissores em produção em massa. Recozimento térmico e uso de plasma são rotas capazes de produzir N-grafeno, porém, exigem precauções com manuseio dos equipamentos e elevado custo energético (YADAV & DIXIT, 2017).

Contornando as limitações desses métodos de dopagem, uma alternativa com vantagens expressivas foi reportada por Jiang e colaboradores (2012). A metodologia foi baseada no tratamento hidrotermal, relatado previamente para redução de GOs, porém, com a adição de uma fonte de nitrogênio (NH_3) no meio sub- ou supercrítico. Essa abordagem altamente energética possibilitou os processos de redução do GO e dopagem por N ocorrerem de forma simultânea, apresentando elevada viabilidade de produção de óxidos de grafeno dopados com nitrogênio (N-rGOs). Além dessas vantagens, o método hidrotermal agregou um alto percentual em massa de N ($> 10\%$), superior aos valores obtidos nos métodos BU, e é capaz de formar estruturas altamente porosas, como indicado anteriormente (SUN et al, 2012). Dessa forma, esse método foi selecionado neste trabalho para síntese de N-rGOs, investigando, de acordo com os mecanismos de incorporação de nitrogênio, a influência do grau de oxidação dos GOs precursores na dopagem. A fonte de nitrogênio utilizada foi a ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), de baixo custo e toxicidade, inspirado na rota de Sun e colaboradores (2012).

3.3 APLICAÇÕES DO N-GRAFENO

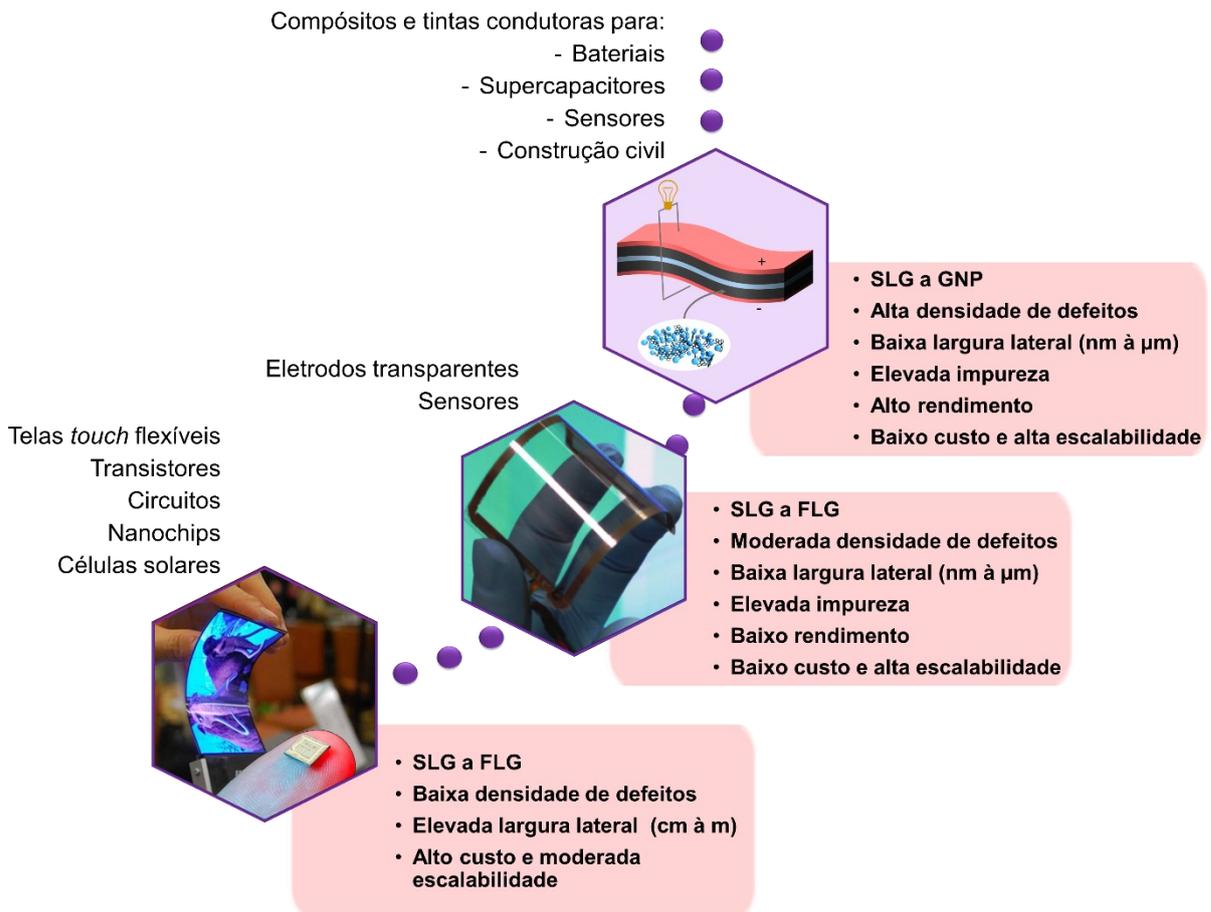
Apesar da relevante descoberta de propriedades únicas no grafeno, como material “mais forte do mundo”, “mais condutor”, entre outros atributos detalhados anteriormente, a ampla gama de possibilidades de aplicação desse material necessitou de maior atenção em relação a sua viabilidade e uma maior clareza nos requisitos necessários para seu uso. Isso se deve ao fato de cada método de produção do grafeno apresentar vantagens e desvantagens, assim como os produtos apresentarem qualidades e características particulares. Dessa forma, Sivudu e Mahajan (2012) realizaram uma análise sistemática sobre as patentes de rotas de produção do grafeno e suas finalidades, resumido na Figura 18.

Nesse trabalho, os autores relatam que:

- 1) SLGs a FLGs com baixa densidade de defeitos e elevada dimensão lateral, como os obtidos pela técnica CVD, são apropriados para aplicações em dispositivos eletrônicos, dada a alta mobilidade eletrônica;
- 2) SLGs a FLGs com moderada densidade de defeitos em suspensões bem dispersas, como na LPE, são pertinentes na montagem de sistemas transparentes e sensíveis;
- 3) SLGs a GNPs com alta densidade de defeitos e diferentes morfologias (pó, esponjas, filmes, etc), obtidos por métodos químicos *TD*, funcionalizando compósitos

aplicados em eletrodos para armazenadores de energia e nas áreas de construção civil, medicina, entre outras.

Figura 18 – Esquema dos diferentes tipos de grafenos, baseados na rota sintética e qualidade do material, ilustrando exemplos de aplicações.



Fonte: Autoria própria (2021)

Esses conceitos se estendem aos N-grafenos, porém, com possibilidades adicionais. A área de catálise, como mencionado anteriormente, usufrui da elevada reatividade desse material, tanto 1) por meio dos sítios nitrogenados, promovendo reações de decomposição e geração de espécies (eletrocatalise), ou 2) pela possibilidade de sintonizar o *band gap*, através do grau e tipo de dopagem, possibilitando a conversão de luz em energia elétrica e, conseqüentemente, promovendo reações eletroquímicas (fotocatalise). Esses processos, sem a necessidade de metais, são adotados em reações de redução de oxigênio (ORR) (LAI et al, 2012), evolução de hidrogênio (HER) (JIA et al, 2011; MAOUCHE et al, 2020) e degradação de contaminantes (KANG et al, 2018), com forte apelo ambiental. Oportunidades também surgiram na área de

sensoriamento, tendo em vista que os átomos de N agem como sítios de ancoragem de agentes de reconhecimento e/ou analito, tanto por adsorção como via reações *crosslinking*, agregando seletividade aos eletrodos de N-grafeno (JAPPOR & KHUDAIR, 2017; LI et al, 2013). Os sensores eletroquímicos também são beneficiados pela alta condutividade desses materiais, elevando a corrente limite dos eletrodos e, conseqüentemente, a sensibilidade dos dispositivos (WANG et al, 2014).

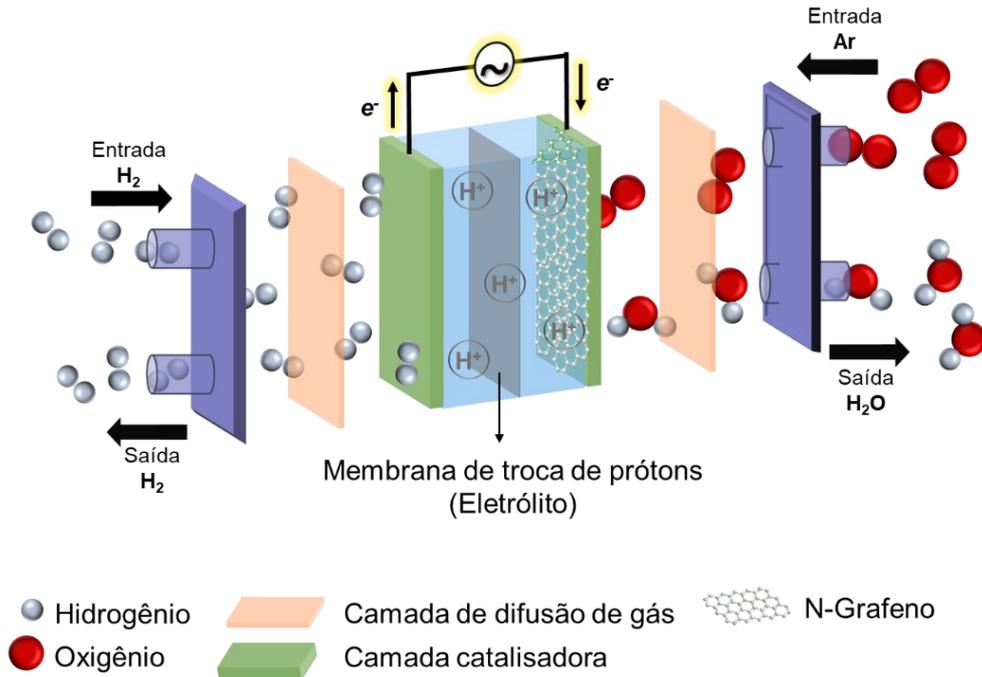
3.3.1 ARMAZENADORES DE ENERGIA

Dentro dessas diversas possibilidades, o potencial dos N-grafenos na área de energia foi explorado com maior foco neste trabalho. Esse material vem sendo adotado como materiais ativos em eletrodos compósitos, aproveitando suas propriedades elétricas, eletroquímicas e de superfície. Abaixo serão abordados alguns exemplos da aplicação do N-grafeno em armazenadores de energia.

3.3.1.1 Células de Combustível

As células de combustível são dispositivos baseados nos elétrons envolvidos em reações eletroquímicas gerando eletricidade. Seu funcionamento consiste, geralmente, na oxidação e redução de hidrogênio gasoso (H_2) e oxigênio (O_2) do ar, respectivamente, gerando água como subproduto, como ilustrado na Figura 19. Por esse motivo, é considerado um conversor de energia sustentável. As espécies envolvidas requerem atividades catalíticas para reação HER e, principalmente, ORR, sendo tradicionalmente realizadas por metais nobres, como platina e paládio. Entretanto, como visto anteriormente, os N-grafenos desempenham essa atividade, reduzindo substancialmente o custo desses dispositivos com eficiência semelhante ou superior às obtidas com metais (LIU et al, 2018).

Figura 19 – Representação de uma célula de combustível baseada em N-grafeno.

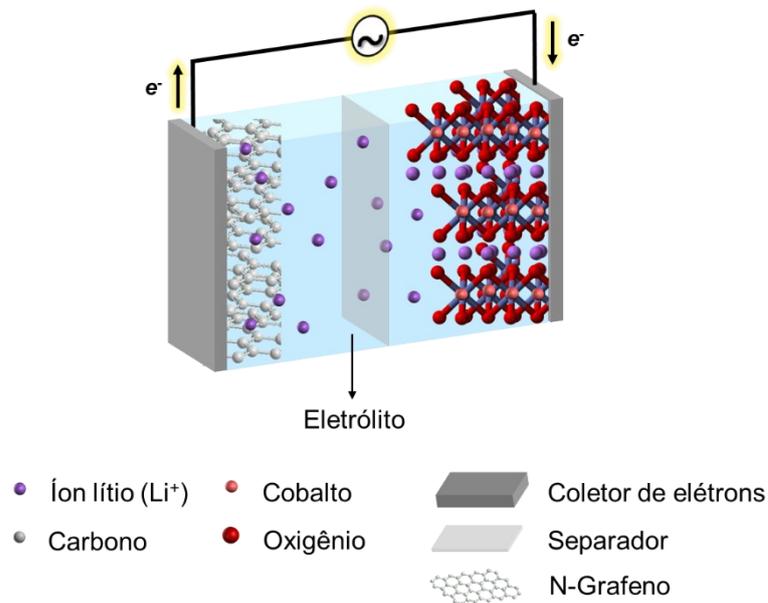


Fonte: Autoria própria (2021)

3.3.1.2 Baterias de Íon-Lítio (LIBs)

As baterias de íon-lítio (LIBs), ilustrada na Figura 20, são os tipos de armazenadores mais utilizados atualmente. Sua aplicação se estende desde eletrônicos, como celulares e *notebooks*, até veículos híbridos e elétricos. Sua capacidade de armazenamento e alta potência pode ser associada ao processo de intercalação de íons lítio (Li^+), extremamente pequenos e de rápida difusão. Por ser baseado em um processo físico, esses dispositivos requerem longos tempos de vida útil, necessitando de materiais com alta estabilidade e reversibilidade eletroquímica. Os N-grafenos apresentaram resultados excelentes de tempo de vida útil, atingindo até 2500 ciclos, enquanto um LIB comercial (Panasonic NCR18650B) chega a apenas 500 ciclos (HUANG et al, 2017). Além disso, o N, principalmente piridínico e pirrólico, apresentam boa interação com o Li^+ , elevando a corrente gerada (MA et al, 2012). Uma dopagem em torno de 2% apresenta uma capacidade de armazenamento cinco vezes maior que o grafeno convencional (WANG et al, 2011). As esponjas de N-grafeno também desempenham papel importante nesses dispositivos, devido à elevada área superficial e porosidade. Essas características promovem a difusão do Li^+ em uma maior área ativa, refletindo na quantidade de energia armazenada (MENG et al, 2015).

Figura 20 – Representação de uma bateria de íon-lítio (LIB) baseada em N-grafeno e cátodo de LiCoO₂.

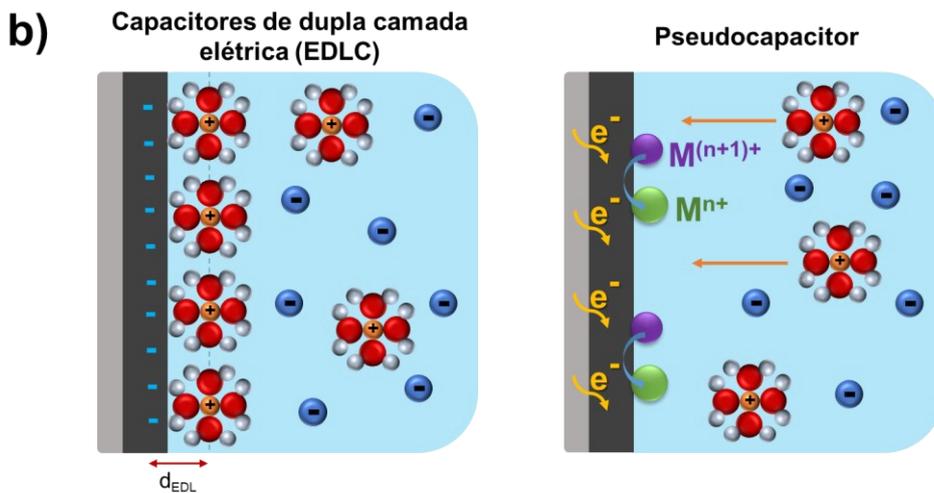
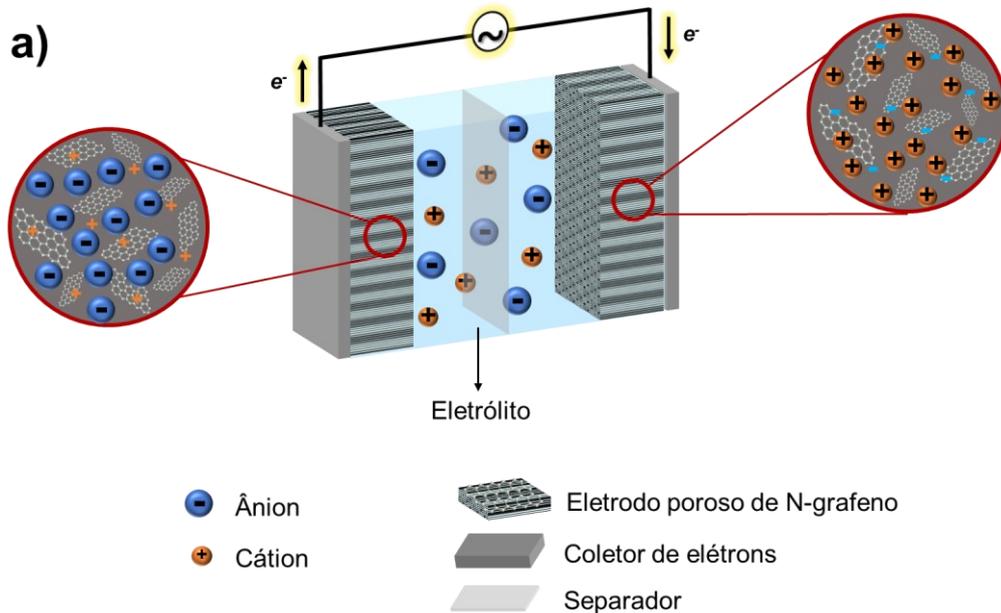


Fonte: Autoria própria (2021)

3.3.1.3 Supercapacitores

Apesar de muitos eletrônicos adotarem LIBs como fonte de energia, o avanço tecnológico desses equipamentos, com cada vez mais funcionalidades, requer maiores densidades de energia e potência. Nesse sentido, os supercapacitores vêm sendo desenvolvidos para suprir as novas demandas do mercado. Supercapacitores são dispositivos eletroquímicos constituídos, basicamente, de dois eletrodos intercalados por um meio eletrolítico, capazes de armazenar carga (Figura 21a). Os mecanismos de armazenamento podem ocorrer através da 1) dupla camada elétrica (EDL), região interfacial composta pelos íons do eletrólito solvatados e eletrodos polarizados, e/ou por 2) reações redox de espécies na superfície do eletrodo, ocasionando correntes faradaicas (KUMAR et al, 2019).

Figura 21 – Representação de um supercapacitor simétrico de placas paralelas baseado em N-grafeno.



Fonte: Autoria própria (2021)

O primeiro mecanismo, representado na Figura 21b, é oriundo de um processo de natureza física capaz de armazenar energia eletrostática no sistema, mensurada pela propriedade de capacitância (C). A capacidade de armazenamento é dependente da 1) área do eletrodo (A), 2) distância entre os planos atômicos do eletrodo e íon solvatado, também chamado de plano externo de Helmholtz (d_{EDL}) e 3) permissividade relativa da EDL (ϵ_r). A relação entre esses parâmetros pode ser descrita pela Equação 1. A capacitância também pode ser definida como a carga armazenada (Q) em um campo elétrico (KÖTZ & CARLEN, 2000).

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d_{EDL}} = \frac{Q}{\Delta E}$$

Equação 1

sendo ϵ_0 a permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) e ΔE a diferença de potencial do campo elétrico.

A rápida velocidade de polarização dos eletrodos torna os processos de carga/descarga extremamente rápidos. Por esse motivo, os supercapacitores EDLC, baseados nesse mecanismo, apresentam potência superior aos dispositivos baseados em reações químicas ou de conversão, como as baterias (KUMAR et al, 2019).

Como é possível observar, a capacitância é diretamente proporcional à área do eletrodo. Esse fator motiva a busca por materiais com área superficial elevada, como o grafeno. Conhecendo o aprimoramento de área e porosidade existentes em N-grafenos, diversos trabalhos vêm explorando seu potencial em supercapacitores EDLC, atingindo valores superiores de capacitância quando comparado com o grafeno convencional (SUN et al, 2012; YUAN et al, 2017).

O segundo mecanismo de armazenamento de energia dos supercapacitores, ilustrado na Figura 21b, é relatado na literatura através do uso de compósitos contendo óxidos de metais de transição e hidróxidos metálicos, que apresentam propriedades redox. Além de eliminar insumos adicionais, os N-grafenos também promovem reações redox *in situ* com a presença dos grupos nitrogenados presentes na estrutura. A corrente gerada nessas reações promove um conceito conhecido como pseudocapacitância, semelhante aos processos que elevam a densidade de carga em baterias. A molhabilidade e a condutividade dos N-grafenos também são fatores determinantes no desempenho dos supercapacitores, favorecendo o uso de eletrólitos aquosos sustentáveis e reduzindo a resistência interna dos eletrodos, respectivamente. Dessa forma, supercapacitores constituídos por N-grafenos apresentam os mecanismos de EDL e pseudocapacitivos atuando conjuntamente (FIC et al, 2018; LI et al, 2019).

Todos os pontos expostos motivaram a exploração dos N-grafenos do tipo N-rGO, aplicados à eletrodos de supercapacitores, para melhor compreensão do material e otimização da sua aplicação.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Todos os reagentes abaixo foram utilizados com grau de pureza atestado pelo respectivo fabricante, sem tratamentos adicionais.

- Grafite em pó com granulometria 20 μm – *Sigma Aldrich*
- Permanganato de potássio P.A. (KMnO_4) – *Reagen Quimibrás*
- Ácido sulfúrico 98,0% – *Synth*
- Peróxido de hidrogênio 30% *low sodium CMOS* (H_2O_2) – *J.T. Baker*
- Ácido clorídrico 37% P.A. (HCl) – *Fmaia*
- Ureia P.A. – *Química Moderna*
- Poli(butiral de vinila-co-álcool vinílico-co-acetato de vinila) (PVB) – MW: 50.000-80.000 g mol^{-1} – *Sigma Aldrich*
- Clorofórmio P.A. – *Qhemis*
- Álcool etílico P.A. – *Química Moderna*
- Álcool etílico hidratado 92,8° INPM (96° GL) – *Santa Cruz*
- Ácido fosfórico 85% *low sodium CMOS* (H_3PO_4) – *J.T. Baker*

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE GRAFENO (GOs)

4.2.1.1 Obtenção dos Óxidos de Grafite (GtOs)

A rota sintética utilizada para obtenção dos GOs foi baseada no trabalho de Krishnamoorthy e colaboradores (2013), sendo esta rota uma modificação do método tradicional Hummers-Offeman (1958).

Foram sintetizados GOs com diferentes graus de oxidação variando a proporção KMnO_4 /grafite (m/m), sendo a grafite o precursor da síntese e o KMnO_4 o agente oxidante. As

proporções utilizadas e os acrônimos de identificação dos GOs com diferentes graus de oxidação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Acrônimos de identificação e proporções utilizadas para os óxidos de grafeno (GOs) com diferentes graus de oxidação.

Acrônimo	Massa de Grafite (g)	Massa de KMnO_4 (g)
GO 0,5	1,0	0,5
GO 1,5	1,0	1,5
GO 3,0	1,0	3,0

Fonte: Autoria Própria (2021)

Desse modo, em um béquer de 250 mL foram adicionados 22,5 mL de H_2SO_4 , utilizando uma proveta de 25 mL, e 1,0 g de grafite em pó. A suspensão foi mantida sob agitação por 2 h, com sistema de agitação magnética. A temperatura da suspensão foi mensurada após as 2 h de agitação (32 °C). Ainda sob agitação, a suspensão foi resfriada à 20 °C e, em sequência, o KMnO_4 foi adicionado gradativamente. Após a dissolução do KMnO_4 , a suspensão foi aquecida à 35 °C e mantida sob agitação por mais 2 h. A velocidade de agitação foi elevada para uma agitação vigorosa, em torno de 1500 RPM, sendo adicionado na suspensão 45 mL de água destilada com uma proveta de 100 mL. A temperatura do meio reacional aumentou para 95 °C devido às reações exotérmicas com a água. Em seguida, foram adicionados 5 mL de H_2O_2 30%, utilizando uma proveta de 25 mL, mantendo a agitação (75 °C). Por fim, foi adicionado 75 mL de água destilada para diluição, utilizando uma proveta de 100 mL, mantendo a suspensão sob agitação por mais 5 min para dispersão do material.

4.2.1.2 Purificação dos GtOs

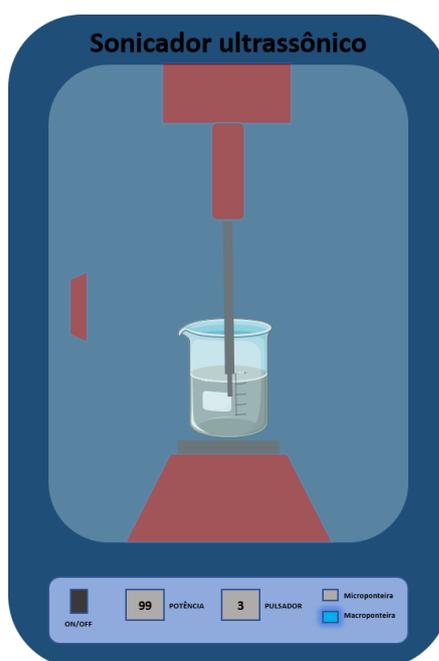
Os produtos das sínteses foram transferidos para tubos de centrifugação (Falcon®) de 50 mL e centrifugados à velocidade de rotação de 6000 RPM (4677 x g) durante 10 minutos. A centrífuga utilizada foi *NOVATECNICA NT 825*. O sobrenadante gerado foi descartado, restando nas paredes e fundo do tubo o óxido de grafite sintetizado. Foi adicionado em cada tubo 20 mL de solução HCl 5%, redispersando o material com auxílio de um agitador *Vortex* para tubos, levando em seguida para centrifugação nas condições já mencionadas. O

sobrenadante foi descartado, adicionando, ainda nessa etapa, água destilada em cada um dos tubos até completar aproximadamente 40 mL, redispersando o material e centrifugando como comentado anteriormente. Essa etapa de lavagem foi repetida até o sobrenadante atingir valores de pH semelhante ao da água destilada utilizada, em torno de 5. O pH dos sobrenadantes foram medidos utilizando papel de pH. Por fim, os óxidos de grafite foram dispersos com água destilada, atingindo o volume final de 80 mL.

4.2.1.3 Esfoliação dos GtOs e obtenção dos GOs

Para esfoliação dos GtOs, a suspensão foi transferida para um béquer de 250 mL e levada a um sonicador de ponteira ultrassônico *ULTRONIQUE Eco-Sonics*, utilizando uma potência de 500 W, frequência de pulso de 20 kHz, ciclo de pulso ON/OFF de 3s ativo/4s passivo e tempo total de esfoliação de 60 min, como mostra a Figura 22. Durante a sonicação, o béquer permaneceu dentro de um banho de gelo para evitar o aquecimento provocado pela transferência de energia mecânica da ponta para a suspensão. As suspensões foram transferidas para recipientes plásticos e armazenados no refrigerador à -18 °C.

Figura 22 – Representação do sistema de sonicação ultrassônica utilizado para esfoliação dos óxidos de grafite (GtO).



Fonte: Autoria Própria (2021)

4.2.2 SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS (rGOs) E REDUZIDOS E DOPADOS COM NITROGÊNIO (N-rGOs)

A síntese dos N-rGOs foi baseada no trabalho de Sun e colaboradores (2012). Nesse trabalho foi adotada uma rota hidrotérmica utilizando a ureia como fonte de nitrogênio para dopagem e, simultaneamente, agente redutor fraco dos GOs. A identificação dos materiais sintetizados seguiu a numeração dos GOs precursores, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Acrônimos de identificação utilizadas para os controles (rGOs) e óxidos de grafeno reduzidos dopados com nitrogênio (N-rGOs).

Precursor	Controle	Produto
GO 0,5	rGO 0,5	N-rGO 0,5
GO 1,5	rGO 1,5	N-rGO 1,5
GO 3,0	rGO 3,0	N-rGO 3,0

Fonte: Autoria Própria (2021)

Dessa forma, em um recipiente de Teflon® (ou politetrafluoretileno) foi transferida a suspensão de GO produzida na etapa anterior e água destilada para obtenção de 1 mg mL⁻¹ de GO. Em seguida, foi adicionada a ureia em uma proporção 300:1 (m/m) de ureia e GO, respectivamente. Essa mistura foi levada para sonicação em banho ultrassônico Unique USC 800 (frequência ultrassônica: 40 kHz; potência ultrassônica: 100 W_{RMS}) por 3 h. Posteriormente, a suspensão obtida foi transferida para reatores de síntese hidrotérmica, seladas com o corpo de aço inoxidável e levadas para estufa à 180 °C por 12 h. Antes da abertura, os reatores permaneceram em repouso à temperatura ambiente para resfriamento. Nas sínteses dos N-rGOs foi utilizada a capacidade em torno de 50% dos reatores, a fim de evitar danos ao recipiente devido à liberação de gases na decomposição da ureia. O produto obtido foi filtrado e lavado em fluxo com água destilada por aproximadamente 5 h, através de um sistema de filtração a vácuo, utilizando membrana de Teflon® com poros de 0,45 µm, até o sobrenadante atingir pH em torno de 5. O material obtido após a lavagem foi levado ao dessecador a vácuo para secagem, por aproximadamente 3 dias.

Também foram sintetizados os controles dos N-rGOs, seguindo as mesmas condições de síntese, porém, sem a adição da ureia. Nesse caso, foi utilizada a capacidade dos reatores em torno de 70%. Esses materiais foram nomeados rGOs, como mostrado na Tabela 3.

4.2.3 MONTAGEM DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho baseados nos materiais sintetizados (GOs, rGOs e N-rGOs) foram montados utilizando um disco de grafite circular com área de $\sim 1 \text{ cm}^2$ e altura de $\sim 0,5 \text{ cm}$ como coletor de elétrons. Como agente aglutinante ou “*binder*” foi selecionado o PVB. A grafite em pó foi adotada como material ativo de controle para montagem dos eletrodos e ajustes dos parâmetros.

4.2.3.1 Preparo da Suspensão de Material Ativo

Inicialmente, em um recipiente de vidro, foram adicionados o material ativo e o PVB na proporção 90:10, respectivamente. Em seguida, utilizando uma pipeta automática de 100-1000 μL , foi adicionado o clorofórmio como solvente para atingir a concentração 15 mg mL^{-1} de massa total (material ativo + PVB) e solvente.

A mistura material ativo + PVB foi sonicada por 30 min utilizando o banho ultrassônico *UNIQUE USC 1400A*. O armazenamento da suspensão foi feito em recipiente fechado à $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ (congelador). A mistura era agitada manualmente sempre que utilizada para redispersão do material ativo e PVB.

4.2.3.2 Preparo da Superfície do Coletor de Elétrons

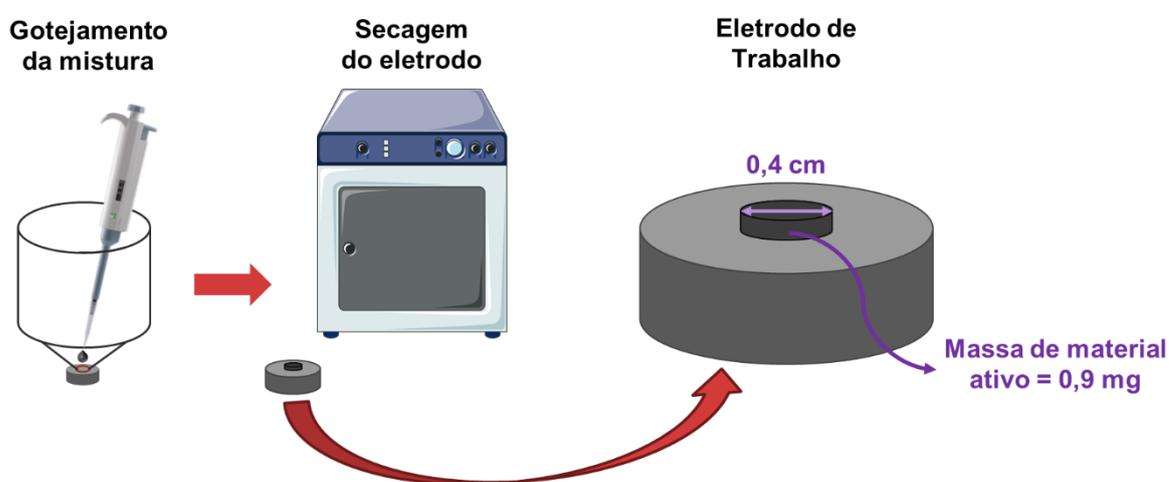
A superfície do disco de grafite foi tratada previamente por polimento em lixa d'água P800 (norma FEPA: granulometria $21,18 \mu\text{m}$) umedecida com água destilada, lavado com água destilada para remoção dos resíduos e, em seguida, com álcool etílico hidratado. O uso do álcool serve para uma secagem mais rápida da superfície. O disco foi levado em uma placa de Petri para a estufa à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para secagem e utilização na próxima etapa.

4.2.3.3 Montagem dos Eletrodos de Trabalho

O disco de grafite, após o tratamento da superfície, foi inserido e fixado em uma célula adaptada, como mostra a Figura 23. A mesma célula foi utilizada nas caracterizações

eletroquímicas. Dentro da célula com disco de grafite, foi gotejado 100 μL da mistura preparada na superfície exposta do disco de grafite na célula, esperando o tempo de secagem do solvente (30 min). Essa etapa de gotejamento e secagem da mistura do material ativo foi repetida, totalizando 200 μL . O eletrodo foi removido cuidadosamente da célula eletroquímica e levado para estufa à 60 °C por 30 min para secagem completa. Dessa forma, a massa final de material ativo em cada eletrodo de trabalho é de 0,9 mg.

Figura 23 – Esquema resumido das etapas de preparação dos eletrodos de trabalho.



Fonte: Autoria Própria (2021)

4.3 CARACTERIZAÇÕES E INSTRUMENTAÇÃO

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.3.1.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

As suspensões de GOs foram liofilizadas para obtenção do material seco e apto para a maior parte das caracterizações. Em seguida, os GOs foram macerados em almofariz de ágata para máxima redução dos grânulos. O equipamento utilizado para analisar esses materiais foi o *RIGAKU SmartLab* acoplado ao detector *D/Tex Ultra 250* em modo contínuo, adotando a faixa de análise 5 a 90°, passo de varredura 0,01° e velocidade de varredura 0,3° min⁻¹.

No caso dos rGOs e N-rGOs, as amostras também foram maceradas como descrito anteriormente. O equipamento utilizado foi o *BRUKER D8 Advance* com detector *LynxEye* em

moto *step*. Os parâmetros da análise foram faixa de análise de 5 a 90°, passo de varredura de 0,01° e tempo de aquisição de 0,5s.

4.3.1.2 Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada Universal no Infravermelho com Transformada de Fourier (UATR-FT-IR)

Os materiais secos e macerados foram analisados no espectrofotômetro *PERKIN ELMER Spectrum 400* com sensor-cristal de diamante/seleneto de zinco (Diamante/ZnSe). A faixa espectral analisada foi de 4000 a 500 cm^{-1} .

4.3.1.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FT-IR)

Os materiais secos e macerados foram analisados no equipamento *BRUKER IFS66* no modo transmitância, utilizando brometo de potássio (KBr) como base para formação de pastilhas. A faixa espectral analisada foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.1.4 Espectroscopia Raman

Os GOs secos e macerados foram analisados no microscópio confocal Raman dispersivo *BRUKER SENTERRA II* com espectrômetro de configuração tipo Czerny-Turner, laser de excitação em 532 nm, detector CCD e lente objetiva de 50x. Os parâmetros adotados na análise foram faixa espectral de 33 a 3700 cm^{-1} , potência do laser de 20 mW, 6 acumulações e tempo de aquisição de 10 s.

Todos os materiais foram também analisados no sistema AFM-Raman *OMEGASCOPE* com espectrômetro *HORIBA iHR320* e laser de excitação em 671 nm. Adotamos na análise a potência do laser em 80% da capacidade total (40 mW), lente objetiva de 100x, grade de difração de 1800 ranhuras por milímetro e abertura da fenda de 500 μm . Os parâmetros da análise dos materiais foram faixa espectral de 800 a 3100 cm^{-1} , 10 acumulações e tempo de aquisição de 10 s.

4.3.1.5 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

Os GOs secos e macerados foram analisados no equipamento *PERKIN ELMER STA 6000* em atmosfera inerte. O meio inerte foi obtido através de fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 30 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10° min⁻¹.

4.3.1.6 *Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)*

As suspensões foram preparadas na proporção 1:2000 da respectiva suspensão do GO e água, e analisadas no equipamento *PERKIN ELMER Lambda 650*. A faixa espectral analisada foi de 190 a 700 nm.

4.3.2 *CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA*

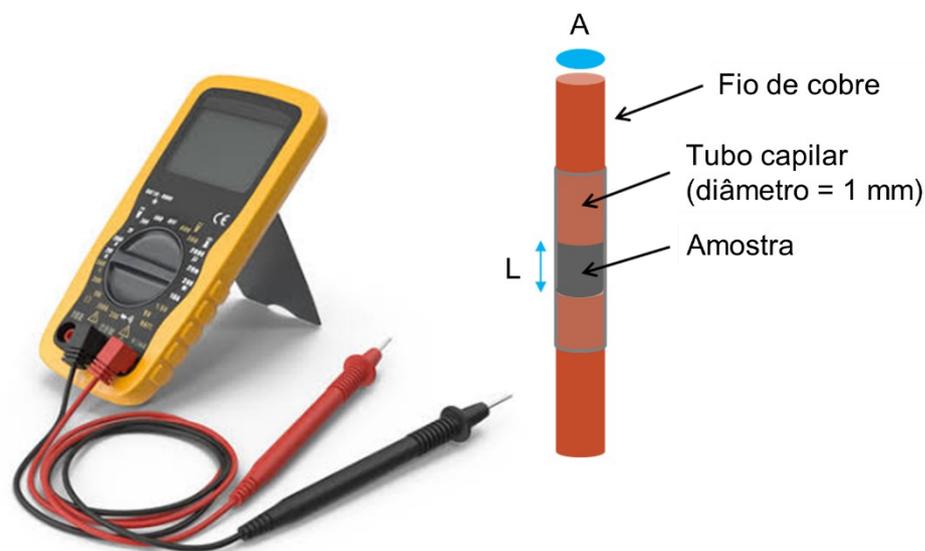
4.3.2.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (MEV-EDS)*

As análises foram realizadas no microscópio *TESCAN MIRA3* e espectrômetro *OXFORD INSTRUMENTS Ultim® Max*. Uma pequena quantidade dos materiais secos e macerados foi imobilizada sobre um porta-amostra adequado (*stubs*) recoberto com fita condutora de carbono. A voltagem de 10 a 20 kV (de acordo com a condutividade na região analisada para melhora de contraste).

4.3.3 *CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA*

Um sistema básico foi construído para as medidas de condutividade dos materiais na forma de pó, apresentado na Figura 24. Nessa montagem, os terminais elétricos foram feitos de fio de cobre de mesmo diâmetro do compartimento para inserção das amostras (tubo capilar) e a prensagem foi realizada de forma manual sem padronização, havendo erros implícitos na medida. Entretanto, a medida pode indicar a ordem de grandeza da condutividade das amostras. O multímetro digital utilizado foi o *MINIPA ET-1002*.

Figura 24 – Representação da montagem para medida de condutividade de amostras sólidas em pó.



Fonte: Autoria própria (2021)

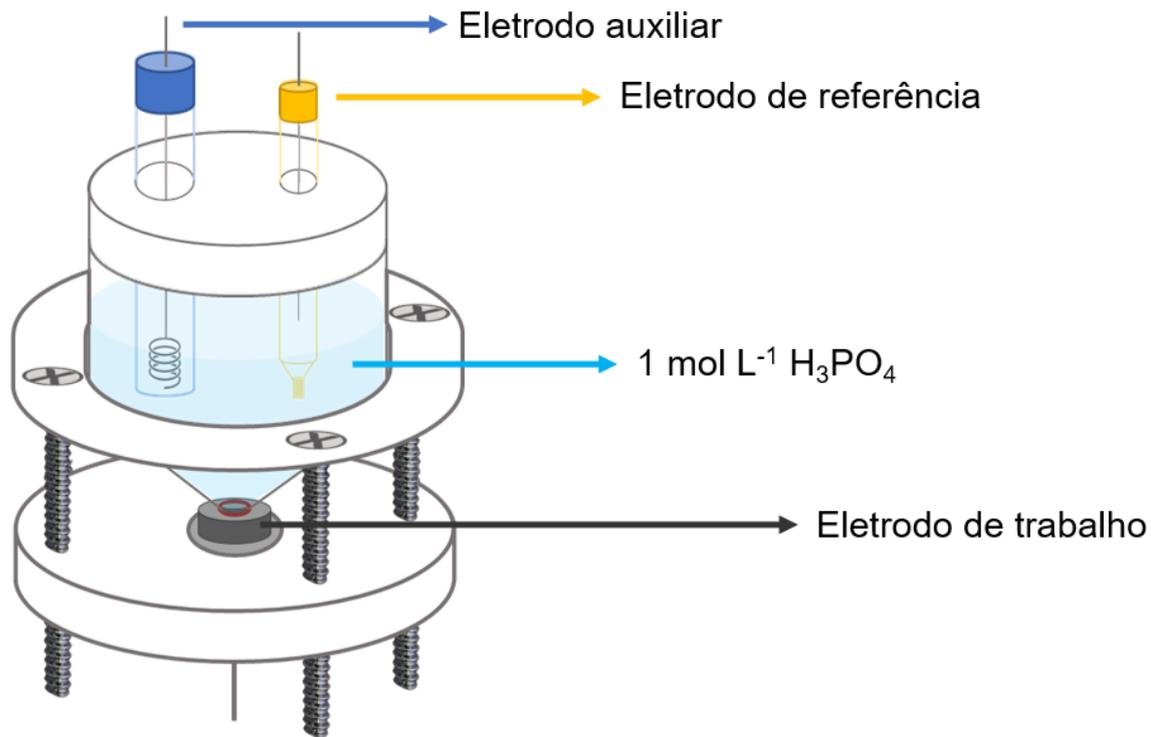
4.3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica adaptada de compartimento único, ilustrada na Figura 25. Nessa célula, foi adotado como: 1) eletrodo de trabalho, os eletrodos montados com os materiais sintetizados, 2) eletrodo auxiliar ou contra-eleto, um fio de platina, e 3) eletrodo de referência, um fio de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em solução 3 mol L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl). O meio reacional foi composto pela solução eletrolítica 1 mol L⁻¹ de ácido fosfórico (H₃PO₄). A área geométrica dos eletrodos de trabalho foi de 0,1 cm². As técnicas adotadas foram:

- 1) Voltametria Cíclica (VC), com variação da velocidade de varredura (ν) de 10, 50, 100, 200, 500 e 1000 mV s⁻¹ e janela de trabalho (ΔE) de -0,2 a 1,0 V;
- 2) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), com perturbação de 10 mV_{rms}, faixa de frequência (f) de 10⁵ a 10⁻¹ Hz e potenciais D.C. de 0,4 V V.

O potenciostato/galvanostato utilizado nas análises foi o *METROHM Autolab PGSTAT128N* interfaciado com o software *NOVA 1.11.2*.

Figura 25 – Representação da célula eletroquímica adaptada, contendo os três eletrodos imersos em solução eletrolítica $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$.



Fonte: Autoria própria (2021)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DOS ÓXIDOS DE GRAFENO (GOs) SINTETIZADOS

Neste trabalho, o método de Hummers-Offeman foi adaptado sem a utilização do NaNO_3 , substituto do ácido nítrico fumegante utilizado em metodologias mais antigas (BRODIE, 1855; STAUDENMAIER, 1898). A eliminação do nitrato de sódio torna a rota mais ambientalmente amigável, pois reduz a liberação de gases tóxicos como NO_2 e N_2O_4 (CHUA & PUMERA, 2014). Esse reagente age, na síntese de GO, como um agente oxidante secundário com maior poder de intercalação, considerando o raio iônico reduzido em relação ao permanganato (CHOWDHUR et al., 2014). Nesse trabalho, a função do NaNO_3 foi substituída pelo uso da sonda ultrassônica, com energia superior aos banhos ultrassônicos convencionais, que pode ser capaz de separar as camadas de GO sem a necessidade de oxidação adicional.

Inicialmente, a grafite em pó sofre um processo de intercalação pelos íons HSO_4^- do ácido sulfúrico concentrado, representado na Figura 26a (DIMIEV et al, 2013). Nessa etapa, há o aumento da distância interplanar entre as camadas da grafite. Esse processo foi o mesmo para as três variações de GOs sintetizados.

A adição do permanganato (MnO_4^-) provocou o surgimento de uma coloração esverdeada no meio reacional. Esta coloração, que fica mais intensa com o aumento da quantidade de KMnO_4 na síntese, pode estar associada à conversão de MnO_4^- em diversas espécies com mesmo estado de oxidação +7. Na literatura, os dois intermediários ditos como prováveis de fazer parte da síntese de GO são MnO_3HSO_4 , a partir da reação de formação descrita na Reação 2a (ROYER, 1961), e Mn_2O_7 , descrita na Reação 2b (KOCH, 1982). Até o momento não há um consenso sobre qual espécie age como oxidante na síntese de GOs.

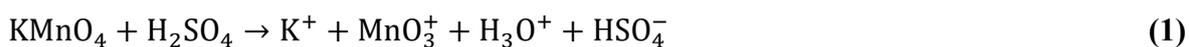
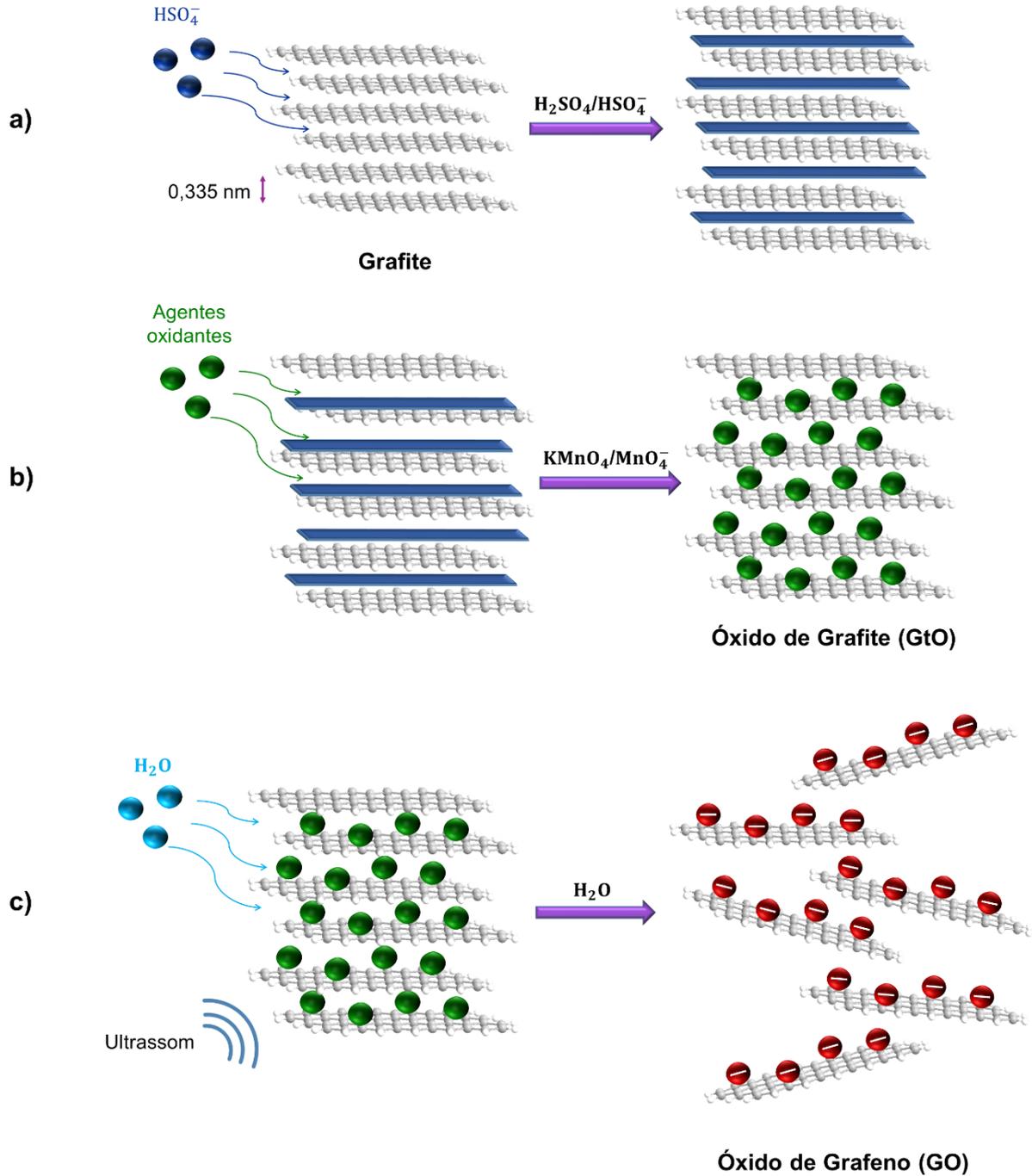


Figura 26 – Esquema das etapas reacionais da síntese dos óxidos de grafeno (GOs): a) intercalação dos íons HSO_4^- (representado em azul escuro) nas camadas da grafite; b) difusão dos agentes oxidantes (representado em verde) para as camadas e formação do óxido de grafite (GtO); c) esfoliação por intercalação de moléculas de água (representado em azul claro) e sonicação, formando uma suspensão de GO, contendo grupos oxigenados desprotonados (representado em vermelho).



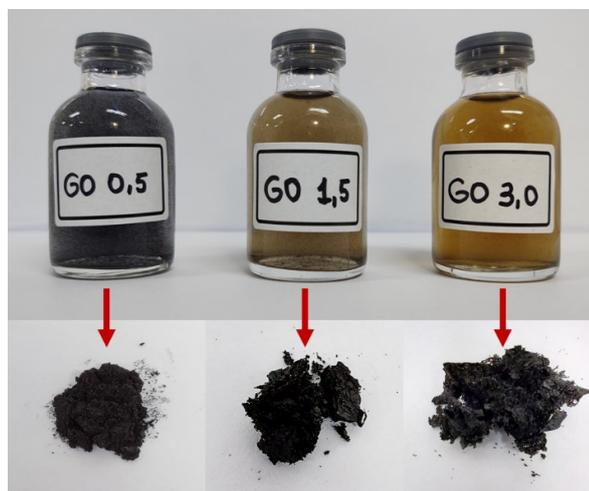
Fonte: Baseado em Dimiev & Tour (2014)

Na Figura 26b é ilustrado o mecanismo proposto por Dimiev e Tour (2014), em que o acesso através da difusão das espécies oxidantes aos planos basais foi facilitado, devido ao maior espaçamento entre as camadas da grafite. Esses agentes oxidantes funcionalizaram as

camadas com grupos oxigenados, como: a) carbonilas, nas bordas e em buracos dentro dos planos basais, b) carboxilas, nas bordas, c) epóxidos, nos planos basais, e d) hidróxidos, nas bordas e planos basais, segundo o modelo bem estabelecido de Lerf-Klinowski e sua atualização ao longo dos anos (LERF et al. 1998; BRISEBOIS & SIAJ, 2020). O material formado nessa etapa é um intermediário do GO chamado óxido de grafite (GtO), pois apesar da intercalação e funcionalização das camadas, o *bulk* cristalino ainda possui certa ordenação semelhante a grafite precursora. O GtO foi purificado com ácido clorídrico diluído e água destilada para que houvesse a dissolução e remoção completa de quaisquer impurezas metálicas oriundas dos sais oxidantes. Ao final do processo de purificação, o sobrenadante apresentou pH em torno de 5, semelhante ao da água destilada utilizada na lavagem. Neste pH os grupos oxigenados inseridos, especificamente as carboxilas, estão desprotonados, pois possuem pKa em torno de 4 (KONKENA, VASUDEVAN, 2012).

Para a preparação do GO, foi adicionada água em excesso no meio reacional, que auxilia na esfoliação devido à interação das moléculas de H₂O entre as camadas do GtO. Quando o ultrassom foi aplicado, além deste processo de intercalação, a energia mecânica e as interações de repulsão eletrostática promoveram a separação das camadas de GO (Figura 26c). Dessa forma, quanto maior o número de sítios oxidados, maior a repulsão entre as camadas de GO, resultando em um maior espaçamento e eficiência de esfoliação das camadas. Ao fim do processo, foi obtida uma suspensão que variava em coloração de acordo com o grau de oxidação dos materiais: do cinza escuro (GO 0,5) ao marrom escuro (GO 3,0), como mostra a Figura 27.

Figura 27 – Imagem fotográfica dos GOs em suspensão e após secagem.

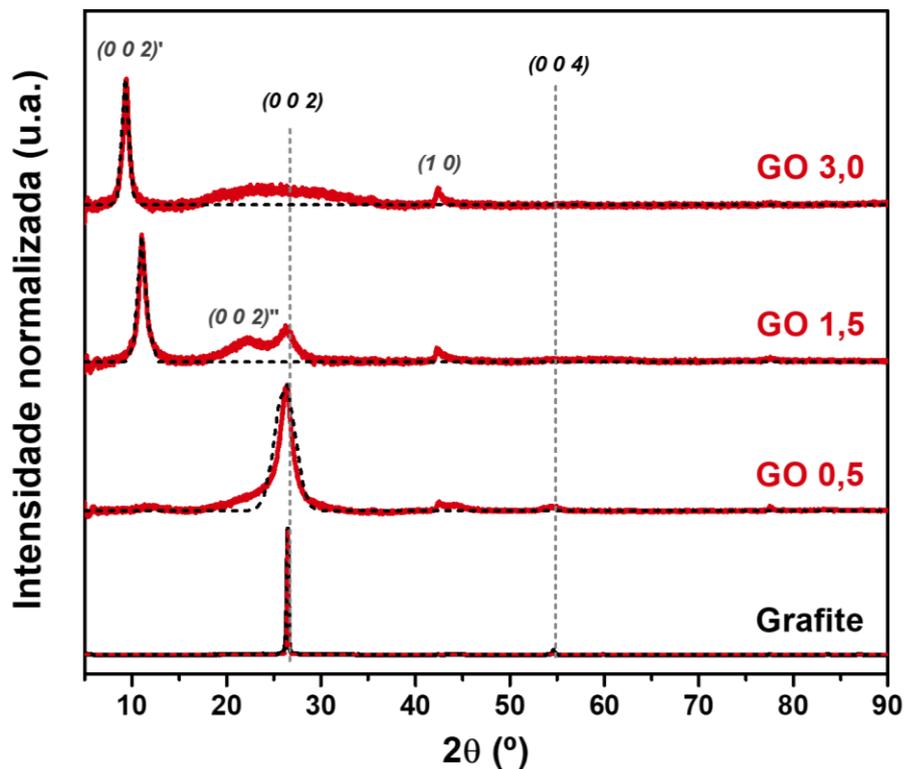


Fonte: Autoria própria (2021)

5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A DRX é uma análise não destrutiva, podendo-se utilizar os materiais analisados em outras caracterizações. Na Figura 28 é apresentado os padrões da grafite precursora e dos GOs sintetizados.

Figura 28 – Padrões de DRX da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs). (---/--- Análise de pico referente ao índice de Miller $(0\ 0\ 2)$ e --- Picos principais da grafite, de acordo com o CIF)



Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com Warren (1941), os índices de Miller dos GOs podem ser do tipo $(0\ 0\ l)$ ou $(h\ k\ 0)$, sendo consideradas estruturas com redes de camadas aleatórias. Os perfis dos picos $(1\ 0)$ em torno de 42° indicam que os materiais sintetizados são constituídos de estruturas desse tipo, sendo possível a extração de informações relacionadas às dimensões laterais dos domínios cristalinos (STOBINSKI et al, 2014). Esse parâmetro experimental será discutido com detalhes posteriormente.

Os picos observados para a grafite e seus respectivos índices de Miller foram analisados em relação ao CIF da plataforma RUFF (DOWNS et al, 1993). Os dados utilizados como referência estão marcados em tracejado cinza para melhor comparação com os dados

experimentais deste trabalho (Figura 28). O índice $(0\ 0\ 2)$, correspondente aos planos na direção de empilhamento das camadas de grafite, apresentaram picos esperado e experimental em posições semelhantes: $2\theta = 26,48^\circ$ e $26,7^\circ$, respectivamente. O pico experimental apresentou intensidade elevada e perfil estreito, indicando a elevada cristalinidade do material. Outros picos de menor intensidade também apareceram no padrão (Apêndice A), como o pico em $2\theta = 54,6^\circ$ referente ao plano $(0\ 0\ 4)$.

Como mostrado na Figura 28, o procedimento adotado para formação de GOs provocou o surgimento de picos em ângulos mais baixos. Esse fenômeno se deve ao aumento da distância interplanar entre as camadas de grafeno oxidadas (STOBINSKI et al, 2014). No caso do **GO 0,5**, o pico $(0\ 0\ 2)$ foi deslocado em menos de 1° e sofreu um alargamento em relação ao pico de referência da grafite, indicando uma amorfização associada à diminuição do número de camadas nos cristalitos do material. As posições dos picos estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros extraídos dos padrões de DRX da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs): posição (2θ) e largura à meia altura ($\beta_{0\ 0\ 2}$) dos picos principais.

Material	$2\theta_{0\ 0\ 2}$ ($^\circ$)	$2\theta_{0\ 0\ 2}$ ($^\circ$)	$\beta_{0\ 0\ 2}$ (rad)
Grafite	-	26,48	0,0034
GO 0,5	-	$26,0 \pm 0,2$	$0,06 \pm 0,01$
GO 1,5	$11,02 \pm 0,06$	$26,42 \pm 0,07$	$0,0188 \pm 0,0003^*$
GO 3,0	$9,2 \pm 0,1$	-	$0,0150 \pm 0,0007^*$

*Dados baseados nos picos $0\ 0\ 2$ '

Fonte: Autoria Própria (2021)

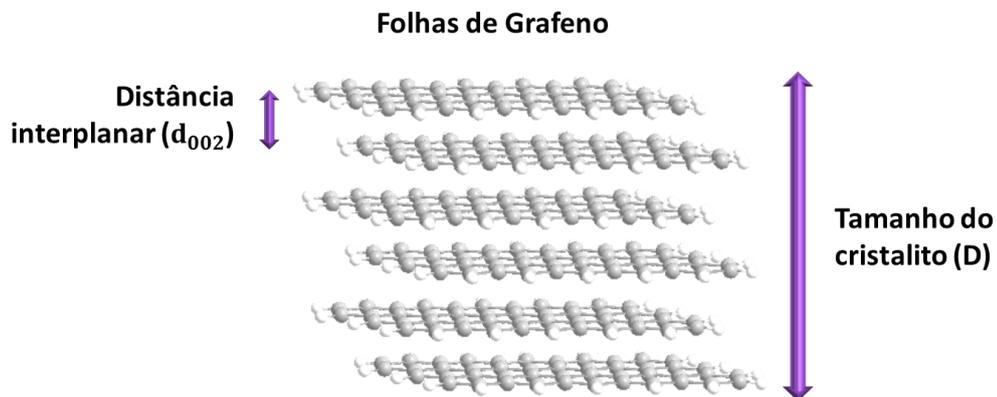
No difratograma do **GO 1,5** surgem dois picos adicionais, além do pico $(0\ 0\ 2)$ apresentar menor intensidade em relação ao analisado no padrão do **GO 0,5**. Dessa forma, o difratograma indica uma mistura de fases no material. O primeiro pico está situado por volta de $2\theta = 10^\circ$, indicando um aumento da distância interplanar entre as camadas do GO em relação ao **GO 0,5**, e perfil estreito e intenso, indicando cristalinidade da nova fase formada. Este pico foi chamado de $(0\ 0\ 2)'$, porém, é conhecido na literatura como $(0\ 0\ 1)$. O segundo pico, por volta de $2\theta = 21^\circ$, possui perfil alargado e de menor intensidade comparado ao $(0\ 0\ 2)'$. Este pico foi chamado aqui de $(0\ 0\ 2)''$ e pode ser interpretado como a formação de uma fase amorfa

no **GO 1,5**, sendo associado a defeitos, dobras, impurezas, formação de domínios com diferentes hibridizações do tipo sp, entre outras desordens (DIMIEV & TOUR, 2014; SHALABY et al, 2015).

Por fim, no padrão do **GO 3,0**, o pico (0 0 2)' é o de maior intensidade, indicando que esta é a fase predominante do material. Os picos (0 0 2) e (0 0 2)'' se tornaram uma banda alargada e indefinida, indicando a perda da fase grafitica.

Dessa forma, partindo para uma investigação quantitativa dos parâmetros analisados que constam na Tabela 4, os picos escolhidos como representativos de cada material foram baseados em suas intensidades relativas, sendo: (0 0 2) para a grafite e o **GO 0,5**, e (0 0 2)' para o **GO 1,5** e o **GO 3,0**. Os parâmetros investigados foram a distância interplanar (d_{002}) entre as camadas, tamanho dos seus cristalitos na direção de empilhamento (D) e número de camadas (N_C) da grafite precursora e dos óxidos de grafeno (GOs) sintetizados, levando em consideração a representação mostrada na Figura 29.

Figura 29 – Representação de um cristalito de grafite e os parâmetros que podem ser extraídos a partir da análise de DRX.



Fonte: Baseado em El-Badawy & El-Desoky (2018)

Para determinar o d_{002} foi aplicada a lei de Bragg (Equação 2), que relaciona o comprimento de onda dos raios-X da linha $K\alpha$ do cobre, ($\lambda_{K\alpha-Cu} = 0,15418$ nm) e seu ângulo de incidência (θ_{002}) na amostra (POPE, 1997).

$$d_{002} = \frac{\lambda_{K\alpha-Cu}}{2 \text{ sen}(\theta_{002})} \tag{Equação 2}$$

O parâmetro D foi determinado a partir da equação de Scherrer (Equação 3), considerando $k = 0,94$ (constante de Scherrer), e β_{002} sendo a largura à meia altura do pico (002) ou $(002)'$ em radianos (SCHERRER, 1918). A equação possui como limites de aplicação mínimo o tamanho da célula unitária do cristal e máximo em torno de 200 nm, variando de acordo com a resolução do equipamento (MIRANDA & SASAKI, 2018).

$$D = \frac{k \lambda_{K\alpha-Cu}}{\beta_{002} \cos(\theta_{002})} \tag{Equação 3}$$

Por fim, a partir do parâmetro d_{002} e D , foi determinado o número de camadas (N_C ; Equação 4) (POPOVA, 2017).

$$N_C = \frac{D}{d_{002}} + 1 \tag{Equação 4}$$

Os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 5. Foi possível observar o aumento dos valores de d_{002} proporcionalmente ao grau de oxidação dos GOs. Dessa forma, quanto maior o número de grupos oxigenados nas camadas de GO, maior a repulsão e, conseqüentemente, o espaçamento interplanar em relação à grafite precursora.

Tabela 5 – Parâmetros calculados dos padrões de DRX da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs): distância interplanar (d_{002}), tamanho do cristalito (D) e número de camadas (N_C).

Material	d_{002} (nm)	D (nm)	N_C
Grafite	0,3366	43,62	131
GO 0,5	0,342 ± 0,002	2,8 ± 0,7	8 ± 1
GO 1,5	0,802 ± 0,005*	7,7 ± 0,1*	10 ± 1*
GO 3,0	0,96 ± 0,01*	9,7 ± 0,5*	10 ± 1*

* Dados baseados nos picos $002'$

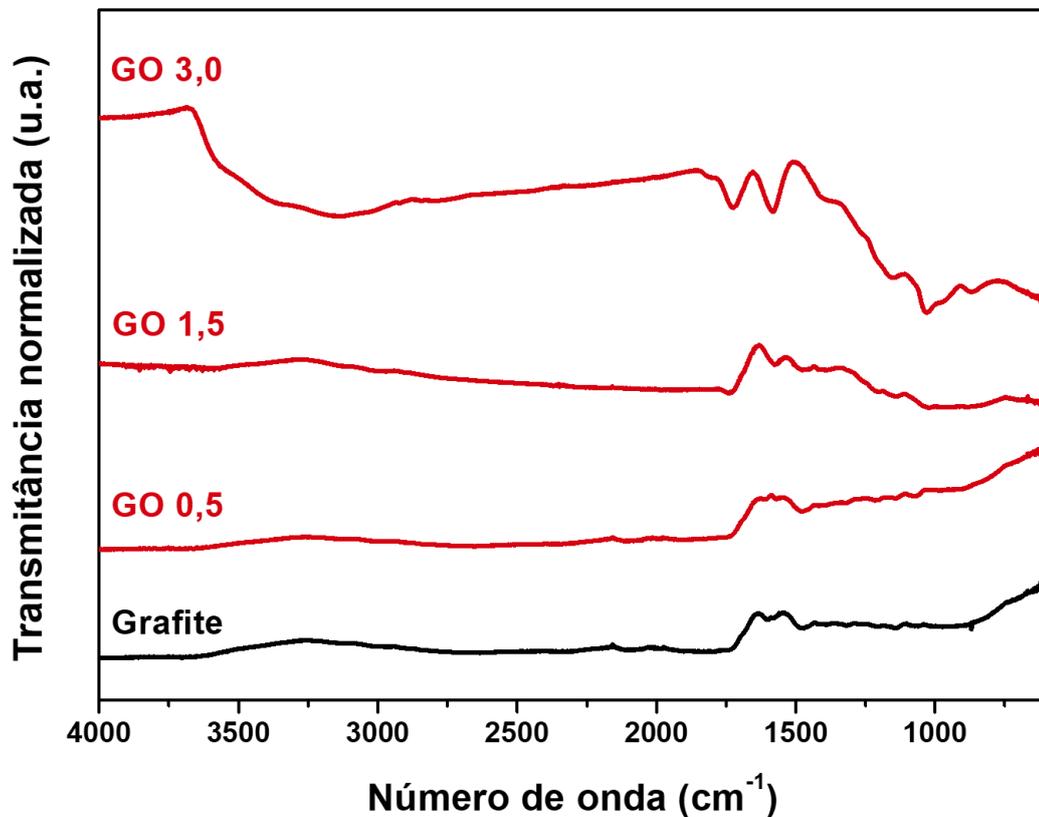
Os valores esperado e experimental de d_{002} para a grafite são 0,335 nm (CHUNG, 2002) e 0,337 nm, respectivamente, indicando que o precursor possui pureza e qualidade ideal para utilização. Analisando os parâmetros extraídos dos padrões do **GO 0,5**, observa-se um pequeno aumento do d_{002} , apontando que a intercalação e separação das camadas foi pouco efetiva. Entretanto, o valor de D indica um desgaste significativo do cristalito, diminuindo cerca de 20 vezes do valor inicial (cristalito de grafite). No caso do **GO 1,5**, há a presença tanto dos picos (002) quanto dos $(002)'$ e $(002)''$, indicando uma mistura de fases com d_{002} próximos da grafite e superiores. Analisando os parâmetros do pico representativo do **GO 1,5**, o aumento da concentração de permanganato no meio (três vezes maior em relação à síntese do **GO 0,5**) provocou um aumento de d_{002} de aproximadamente 2,3 vezes em relação ao material menos oxidado. Na análise do **GO 3,0**, o aumento da concentração de permanganato (duas vezes maior em relação à síntese do **GO 1,5**) provocou um aumento de d_{002} menos expressiva, em torno de 1,2 vezes em relação ao **GO 1,5**. Na Tabela 5 consta uma análise apenas das fases predominantes de cada material.

Quanto aos valores de N_C para os GOs, estatisticamente os três materiais possuem mesmo número de camadas (intervalo de confiança de 90%). Isso indica que o processo de esfoliação com ponta ultrassônica foi capaz de remover o mesmo número de camadas superficiais do cristalito de óxido de grafite para todos os GOs, sendo diferenciados entre si apenas pelo espaçamento entre as camadas restantes. Esse resultado leva a crer que a duração da etapa de oxidação da grafite, ou seja, o tempo para difusão das espécies oxidantes ao interior do *bulk*, não foi suficiente para que as interações π - π entre as camadas fossem completamente quebradas.

5.1.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA UNIVERSAL NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (UATR-FT-IR)

Os espectros de infravermelho (UATR-FT-IR) são apresentados na Figura 30. Essa técnica é capaz de detectar os grupos funcionais presentes na superfície do material, tendo em vista que o feixe infravermelho penetra unidades ou décimos de micrômetros na amostra, auxiliando na elucidação estrutural (BUGAY, 2001).

Figura 30 – Espectros de UATR-FT-IR da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).

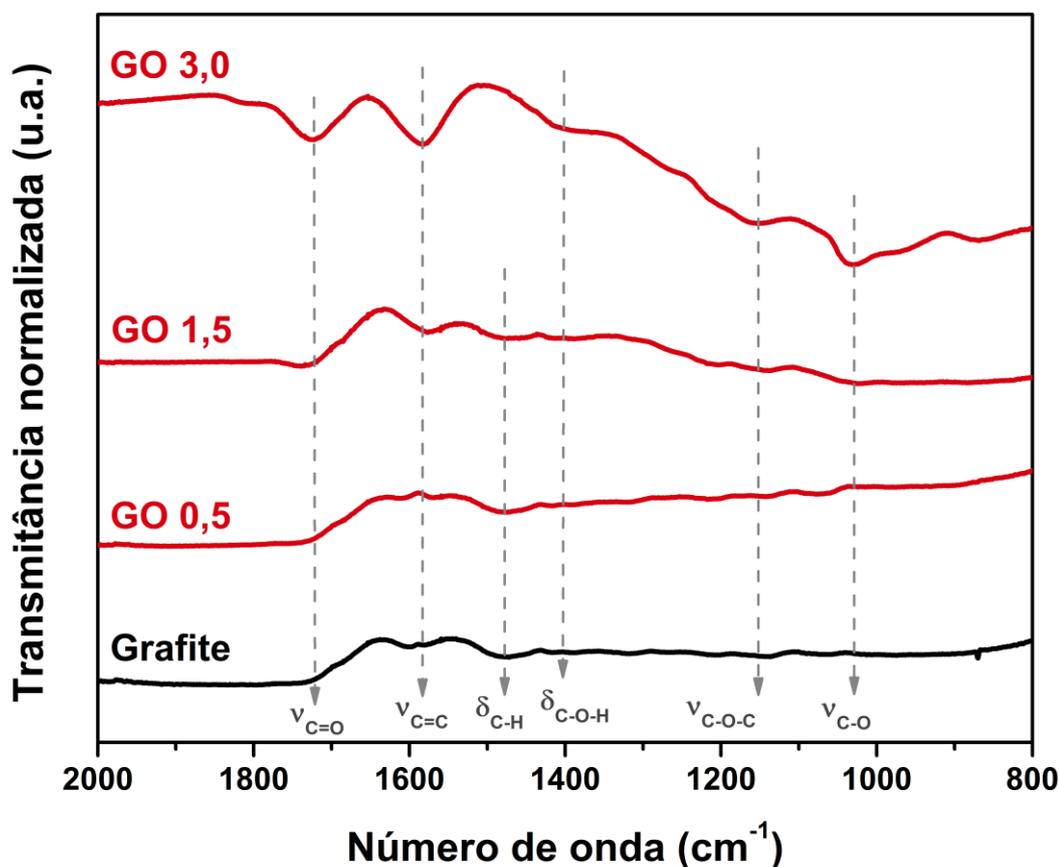


Fonte: Autoria própria (2021)

Entre 3700 e 2700 cm^{-1} é possível observar a presença de uma banda alargada no espectro do **GO 3,0**, associada aos grupos hidroxilas (MERCK, 2021), oriunda de álcoois livres ou estiramentos de ligações inter- e intramoleculares, na superfície. Por ser o material em que foi utilizada maior quantidade de agente oxidante em sua síntese, espera-se que ele tenha maior densidade de grupos oxigenados, tanto no *bulk* quanto superficiais. E conseqüentemente, seja o mais hidrofílico, captando maior teor de umidade do ambiente mesmo que condicionado em dessecador. Assim, além dos grupos oriundos da oxidação, também podem ter sido detectadas moléculas de água adsorvidas na amostra, comprometendo uma análise quantitativa da funcionalização por hidroxilas do GO. Dessa forma, haverá um enfoque na região 1800-1000 cm^{-1} do espectro (Figura 31).

Os espectros obtidos apresentaram perfis semelhantes aos da FT-IR (pastilha de KBr), presente no trabalho de Krishnamoorthy e colaboradores (2013). Isso indica a reprodutibilidade no preparo das sínteses do artigo de referência.

Figura 31 – Espectros de UATR-FT-IR (Cristal de diamante/ZnSe) da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) na região de 2000 a 800 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando os espectros, podem ser identificados aumentos na intensidade das bandas: a) em 1723 cm^{-1} , relacionada aos grupos carboxilas ($\nu_{\text{C=O}}$), b) em 1402 cm^{-1} , relacionada às hidroxilas dos grupos carboxilas ($\delta_{\text{O-H}}$), c) em torno de 1152 cm^{-1} , relacionada aos grupos epóxidos ($\nu_{\text{C-O-C}}$), e d) em 1029 cm^{-1} , relacionada aos grupos éteres ($\nu_{\text{C-O}}$).

Outras duas bandas também podem ser observadas: as bandas da ligação C=C (1583 cm^{-1}), relacionada aos domínios gráfiticos sp^2 do material, e da ligação C-H (1478 cm^{-1}), relacionada à deformação angular (δ) das ligações C-H, formadas pela quebra da aromaticidade do grafite na oxidação (MALAS et al, 2017).

De acordo com a natureza da grafite, espera-se que o precursor e o **GO 0,5** apresentem maiores densidades de ligações C=C. Entretanto, os espectros desses dois materiais indicam o contrário, sendo essas bandas praticamente inexistentes. Isso pode ter sido provocado pela menor razão sinal-ruído referente aos efeitos de amostras escuras e o baixo índice de refração

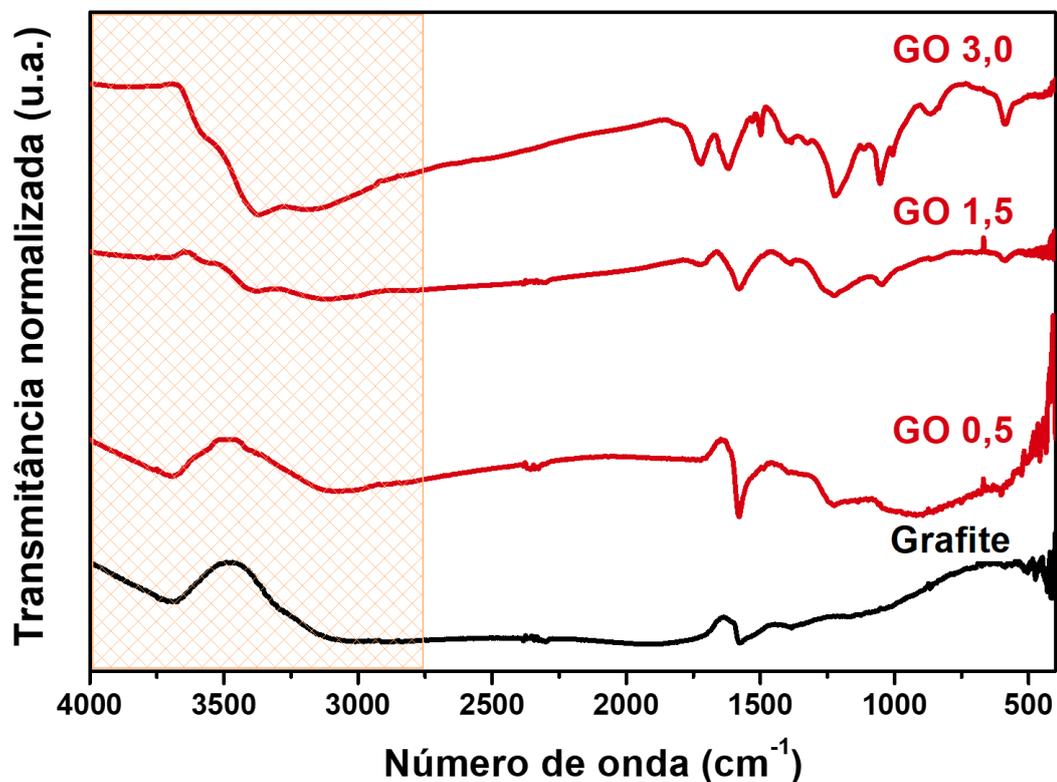
do cristal de diamante (SHIMADZU, 2015). Dessa forma, isso impossibilitou a correlação da intensidade das bandas com a densidade de grupos presentes na superfície da amostra.

5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR TRANSMITÂNCIA (FT-IR)

Como forma de complementar a análise de UATR-FT-IR, também foi adotado o modo FT-IR por transmitância para avaliar o *bulk* das amostras.

Inicialmente foi observado que a leitura dos materiais foi comprometida pela diferença de umidade entre as amostras e o ambiente, resultando em bandas invertidas relacionadas aos ν_{OH} (Figura 32). Dessa forma, a região acima de 2700 cm^{-1} foi desconsiderada da análise, focando na mesma região analisada anteriormente na UATR-FT-IR, $2000\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ (Figura 33).

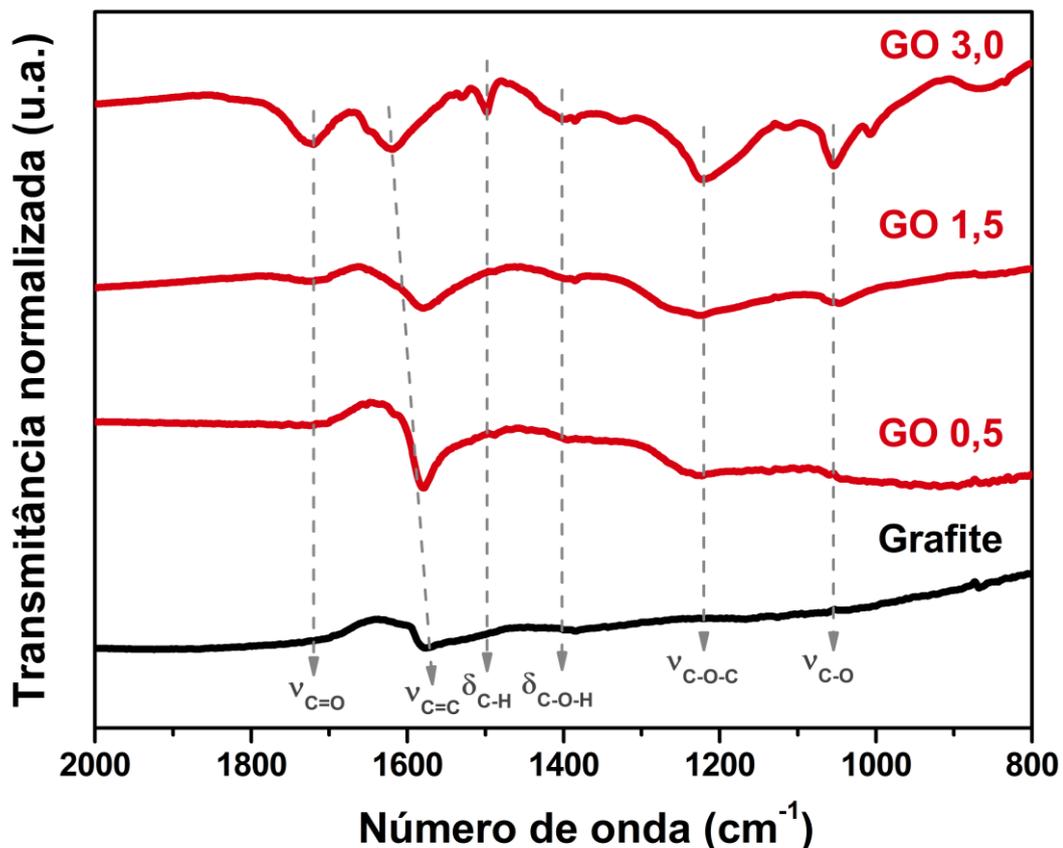
Figura 32 – Espectro de FT-IR da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs). () Região em que ocorre absorção das ligações O-H)



Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando a Figura 33, é possível observar a banda relacionada ao $\nu_{C=C}$ desde o precursor **Grafite** até o **GO 3,0**, com um deslocamento para maiores números de onda (Tabela 6). Esse deslocamento, assim como será apresentado no próximo tópico referente à espectroscopia Raman, pode estar relacionado a maior densidade de defeitos promovidos pelo aumento de grupos oxigenados no material. Esse aumento de defeitos, associados a quebra de ligações C=C, é refletido na presença da δ_{C-H} no **GO 3,0**.

Figura 33 – Espectros de FT-IR da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) na região de 2000 a 800 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria (2021)

Diferente do UATR-FT-IR, os espectros dos GOs obtidos por transmitância apresentam comportamento condizente com as modificações realizadas, com aumento da intensidade das bandas de grupos oxigenados de acordo com o grau de oxidação dos GOs. Esse aumento do grau de oxidação pode ser explicado, do ponto de vista reacional, considerando o Mn_2O_7 como oxidante, Trömel & Russ (1987) indicaram sua capacidade de formar ácidos carboxílicos a baixa temperatura a partir de alcenos. Ou seja, quanto maior a quantidade de KMnO_4 no meio

reacional, maior a densidade de grupos carboxilas nos GOs sintetizados. Para os grupos epóxidos a banda em 1223 cm^{-1} foi observada, podendo ser oriunda da reação entre intermediários do ácido carboxílico, como o ácido peróxi-carboxílico, e duplas ligações de carbono, que sucedem em reações de epoxidação (reação de Prilezhaev) (LI & COREY, 2007). As bandas principais identificadas na FT-IR estão descritas na Tabela 6, apresentando posições próximas às identificadas na UATR-FT-IR.

Tabela 6 – Atribuição das bandas dos espectros de UATR-FT-IR e FT-IR da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).

Número de onda _{UATR-FT-IR} (cm^{-1})	Número de onda _{FT-IR} (cm^{-1})	Ligação Química
1029	1054	C-O (éteres)
1152	1223	C-O-C (epóxido)
1402	1402	C-O-H (hidroxila)
1478	1498 (GO 3,0)	C-H (defeitos)
1583	1576 (Grafite)	C=C (grafítico)
	1579 (GO 0,5)	
	1580 (GO 1,5)	
	1619 (GO 3,0)	
1723	1720	C=O (carboxila)

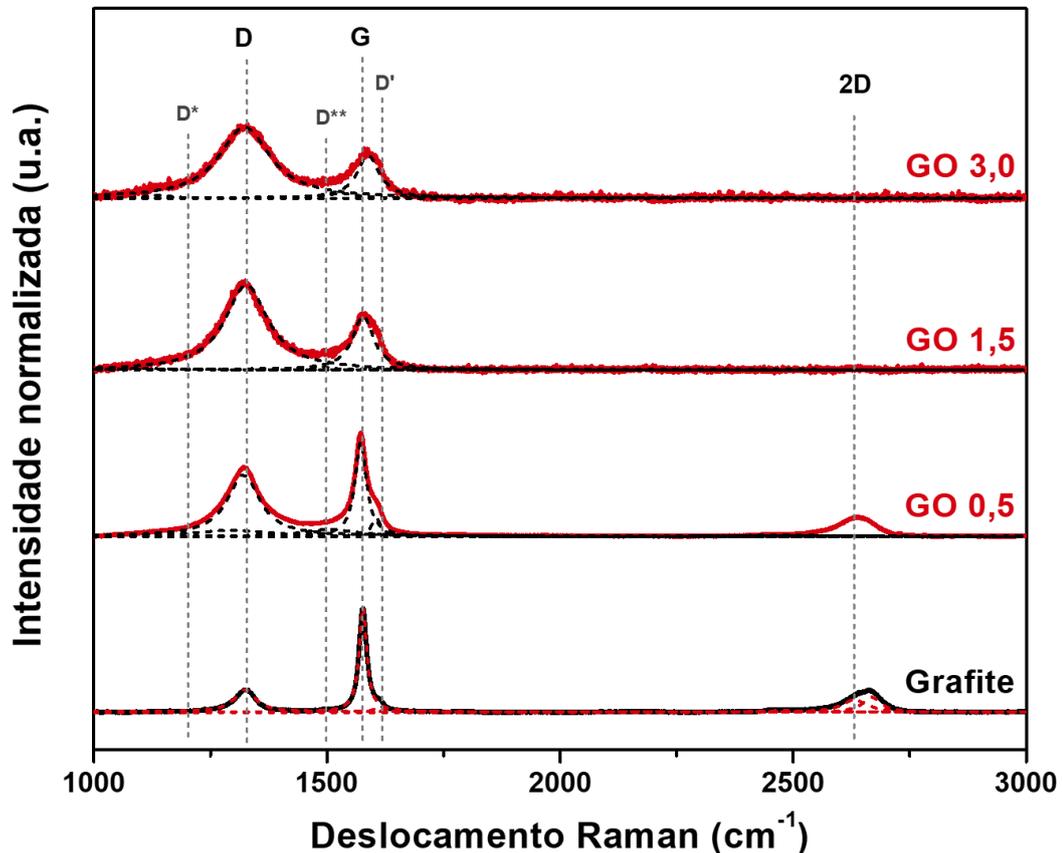
Fonte: A autoria Própria (2021)

5.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de Raman é capaz de obter informações estruturais de materiais através da sua interação com a luz, através do espalhamento inelástico (com transferência de energia) e detecção de modos vibracionais oriundos da polarizabilidade das ligações. Em materiais grafíticos, é observado na literatura a ocorrência do modo vibracional de primeira ordem duplamente degenerado com simetria E_{2g} , relacionado às ligações sp^2 . Esse modo é ativo no Raman e aparece como a banda G em torno de 1582 cm^{-1} . Essa banda aparece com alta

intensidade no espectro da grafite precursora, apresentado na Figura 34, indicando a elevada densidade de orbitais π (FERRARI & BASKO, 2013).

Figura 34 – Espectros Raman da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) obtido com laser em 671 nm (1,89 eV). (---/--- Análise de pico)



Fonte: Autoria própria (2021)

Outra banda com intensidade significativa é referente à presença de defeitos que provocam desordem estrutural e comprometimento da cristalinidade (amorfização). Essa banda ocorre em torno de 1350 cm^{-1} e é conhecida como banda D. A presença de ligações sp^3 , buracos e defeitos de borda provocam o aparecimento da banda D, sendo observada frequentemente devido à dificuldade de obtenção de redes cristalinas perfeitas. Essa banda está relacionada ao modo de segunda ordem referente ao alongamento das ligações C-C, com simetria A_{1g} . Esses dois modos são ativos no IR e no Raman, sendo seus espectros analisados de forma complementar. O sobretom ou banda harmônica da banda D é conhecida atualmente como 2D, aparecendo em torno de 2700 cm^{-1} . A banda 2D (também chamada G') está associada à ordem de empilhamento das camadas de grafeno ao longo do eixo z (perpendicular ao plano). As estimativas das regiões das bandas D, G e 2D foram referentes a espectros obtidos com laser de

514,5 nm ou 2,33 eV (FERRARI & BASKO, 2013), ou seja, de maior energia que os utilizados nas análises deste trabalho (671 nm ou 1,89 eV). As posições das bandas estão relacionadas intimamente com a energia do laser, sendo a banda D a mais sensível, com deslocamento em torno de 50 cm⁻¹/eV como apresentado na Tabela 7. Isso foi comprovado com a análise realizada com a fonte de 532 nm e apresentada no Apêndice A (PIMENTA et al, 2007; PÓCSIK et al, 1998).

Tabela 7 – Posições (ω) e larguras à meia altura (Γ) das bandas D, G e 2D dos espectros da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) obtido com laser em 671 nm (1,89 eV).

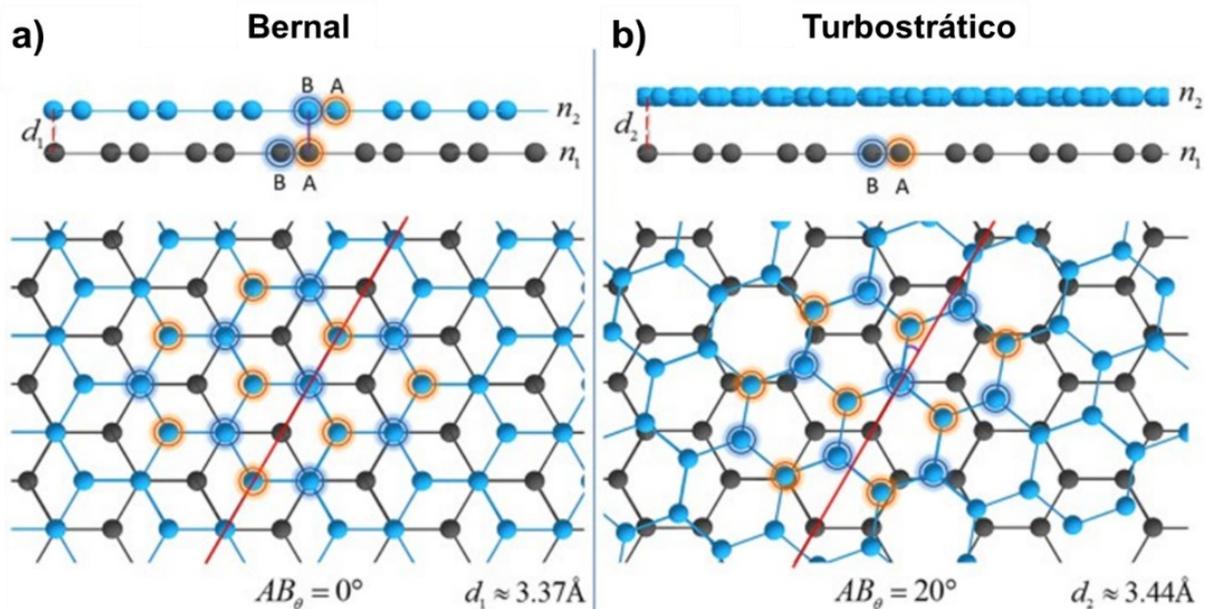
Material	ω_D (cm ⁻¹)	ω_G (cm ⁻¹)	ω_{2D} (cm ⁻¹)	Γ_D (cm ⁻¹)	Γ_G (cm ⁻¹)	Γ_{2D} (cm ⁻¹)
Grafite	1324,3	1577,2	2631,6; 2668,7	52,3	19,8	65,8; 47,8
GO 0,5	1321,2	1572,6	2636,9	83,4	29,6	81,5
GO 1,5	1327,4	1577,5	-	111,6	53,6	-
GO 3,0	1323,3	1588,3	-	133,4	55,9	-

Fonte: Autoria Própria (2021)

Dependendo do número de camadas e grau de desordem estrutural, a banda 2D pode ser composta pela sobreposição de bandas harmônicas oriundas da interação com as camadas de grafeno vizinhas (KANIYOOR & RAMAPRABHU, 2012). Dessa forma, no caso da grafite, GNPs e FLGs, essa característica pode ser observada, como mostrado na Figura 34. A banda 2D da **grafite** é dividida nas bandas chamadas 2D₁ (2631,6 cm⁻¹) e 2D₂ (2668,7 cm⁻¹), sendo a última mais intensa (NEMANICH & SOLIN, 1979; FERRARI, 2007). No caso de grafenos SLGs, essa banda aparece como pico único com largura (Γ_{2D}) em torno de 24 cm⁻¹ (MOREIRA, 2009). A banda 2D do **GO 0,5** foi ajustada com o modelo de Lorentz e apresentou uma banda única, porém, com largura de 81,5 cm⁻¹. Esse alargamento é uma característica típica de grafenos turbostráticos. Enquanto a grafite segue um empilhamento AB (subredes da célula unitária) conhecido como Bernal, o grafeno turbostrático (FLGs ou GNPs) possui rotação aleatória no eixo z. Esse tipo de ordenação é correspondente ao conceito de camadas aleatórias

relatada por Warren (1941), com espaçamento interplanar maior que 0,34 nm e não havendo interação entre os orbitais, como ocorre no empilhamento AB (Figura 35). Com isso, as camadas de grafeno no material se comportam como camadas independentes, ou seja, grafenos SLGs. Esse aspecto foi confirmado em estudos relacionados às propriedades eletrônicas do grafeno turbostrático (LUICAN et al, 2011; SHALLCROSS et al, 2010). Outros modos apareceram no espectro do **GO 0,5** e indicam a obtenção de grafeno turbostrático, como a presença das bandas T, em torno de 1700 e 1800 cm^{-1} , relacionadas ao acoplamento das camadas de grafeno. Essas bandas apresentaram menor intensidade e deslocamento para menor número de onda devido à baixa energia do laser (RAO et al, 2011; GARLOW et al, 2016) (Apêndice A).

Figura 35 – Tipos de ordenação de camadas de grafeno: a) Bernal, com empilhamento AB, e b) Turbostrático, com rotação aleatória (20°) das camadas.



Fonte: Adaptado de Garlow (2016)

Dessa forma, a metodologia adotada de baixa oxidação para obtenção do **GO 0,5** foi capaz de formar grafenos de natureza turbostrática, que vêm ganhando grande atenção atualmente, tendo em vista sua rota ser geralmente de menor custo e mais escalável que a síntese do próprio grafeno, indicando ser um método promissor (LUONG et al, 2020).

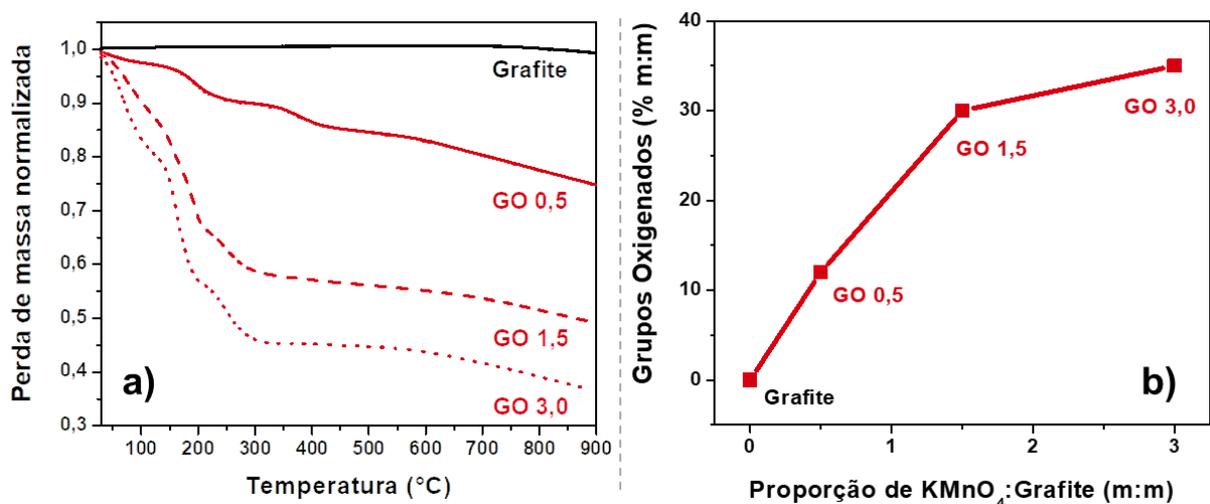
No caso dos **GO 1,5** e **GO 3,0**, a desordem de empilhamento anulou as interações entre camadas, sofrendo alargamento e redução de intensidade da banda 2D não sendo possível sua

visualização. A presença de grupos funcionais e, conseqüentemente, elevação da densidade de ligações sp^3 e redução dos domínios sp^2 a dimensões nanométricas provocaram outras mudanças, como o deslocamento da banda G para maiores números de onda, alargamento das bandas D e G e aumento da intensidade da banda D, detalhadas na Tabela 7 (KUDIN et al, 2008; FENG et al, 2016; FERRARI & ROBERTSON, 2000). Outras bandas harmônicas D (D*, D** e D') com baixa intensidade e sobrepostas também aparecem (KANIYOOR & RAMAPRABHU, 2012).

5.1.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os gráficos de TGA, apresentados na Figura 36a, mostram quatro eventos térmicos nos GOs: 1) 30 a 130 °C, água adsorvida, 2) 130 a 210 °C, grupos oxigenados lábeis (epóxidos e hidroxilas), 3) 210 a 500 °C, grupos oxigenados estáveis (carboxílicos e éteres) e 4) pirólise da rede de grafítica (CHANG et al, 2012). A porcentagem em massa relacionada aos processos de perda dos grupos oxigenados aumenta com o grau de oxidação do GO, como mostra o gráfico da Figura 36b, de 12% m/m para o GO 0,5 a 35% m/m para o GO 3,0. No caso do GO 0,5, a proporção de grupos oxigenados e perfil térmico são semelhantes aos obtidos em rGOs na literatura, oriundos de diferentes rotas de redução (REN et al, 2010).

Figura 36 – a) Análise termogravimétrica (TGA) e b) relação entre perda de massa (% m/m) e proporção $KMnO_4$:Grafite da grafite em pó e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).



Fonte: Autoria própria (2021)

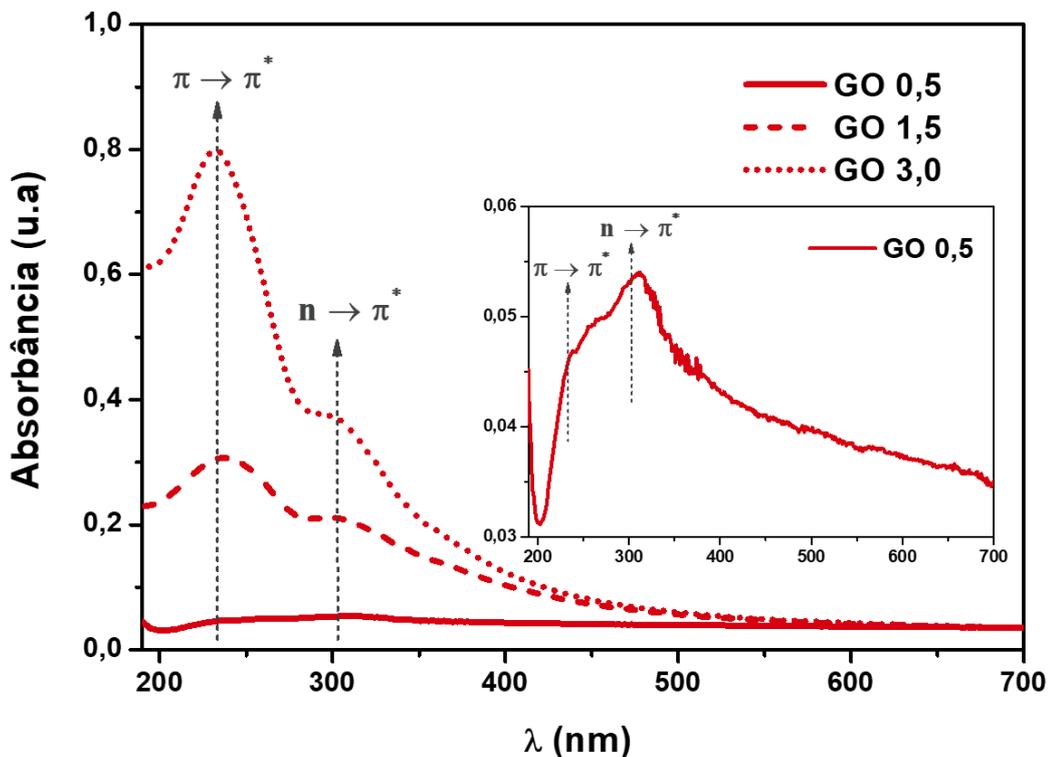
Como indicado nos espectros de FT-IR, o **GO 3,0** apresenta maior densidade de grupos oxigenados e, conseqüentemente, maior molhabilidade e capacidade de adsorver água. Em decorrência disto, mesmo armazenado em dessecador à vácuo, o **GO 3,0** apresentou 7 vezes mais água que o **GO 0,5**.

O gráfico da Figura 36b indica um platô para grafenos mais oxidados que o **GO 3,0**, podendo haver saturação e impossibilidade de incorporação acima de 35 a 40% m/m de grupos oxigenados em GOs a partir da metodologia adotada.

5.1.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS)

As presenças de grupos funcionais nos GOs podem ser identificadas através da espectroscopia no UV-Vis, através da presença de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ em ~ 230 nm e $n \rightarrow \pi^*$ em ~ 300 nm, referentes às ligações duplas C=C e carbonilas (C=O), respectivamente (DIMIEV & EIGLER, 2016). Os espectros dos materiais sintetizados constam na Figura 37.

Figura 37 – Espectro de Absorção Molecular no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) das suspensões aquosas dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs). (Inserção: aproximação no espectro do **GO 0,5**)



Fonte: Aatoria própria (2021)

As carbonilas identificadas são oriundas dos grupos carboxílicos e ésteres da estrutura, e estão presentes em todos os GOs sintetizados. No caso do espectro de **GO 0,5**, as bandas apareceram com baixa intensidade, pois a alta hidrofobicidade do material provocou sua precipitação e redução da concentração da suspensão. Entretanto, é possível notar que quanto menor o grau de oxidação dos GOs, maior o deslocado para maiores λ da banda $\pi \rightarrow \pi^*$, devido ao efeito batocrômico provocado pela conjugação das ligações sp^2 da estrutura (SUMMERFIELD & REID, 2010).

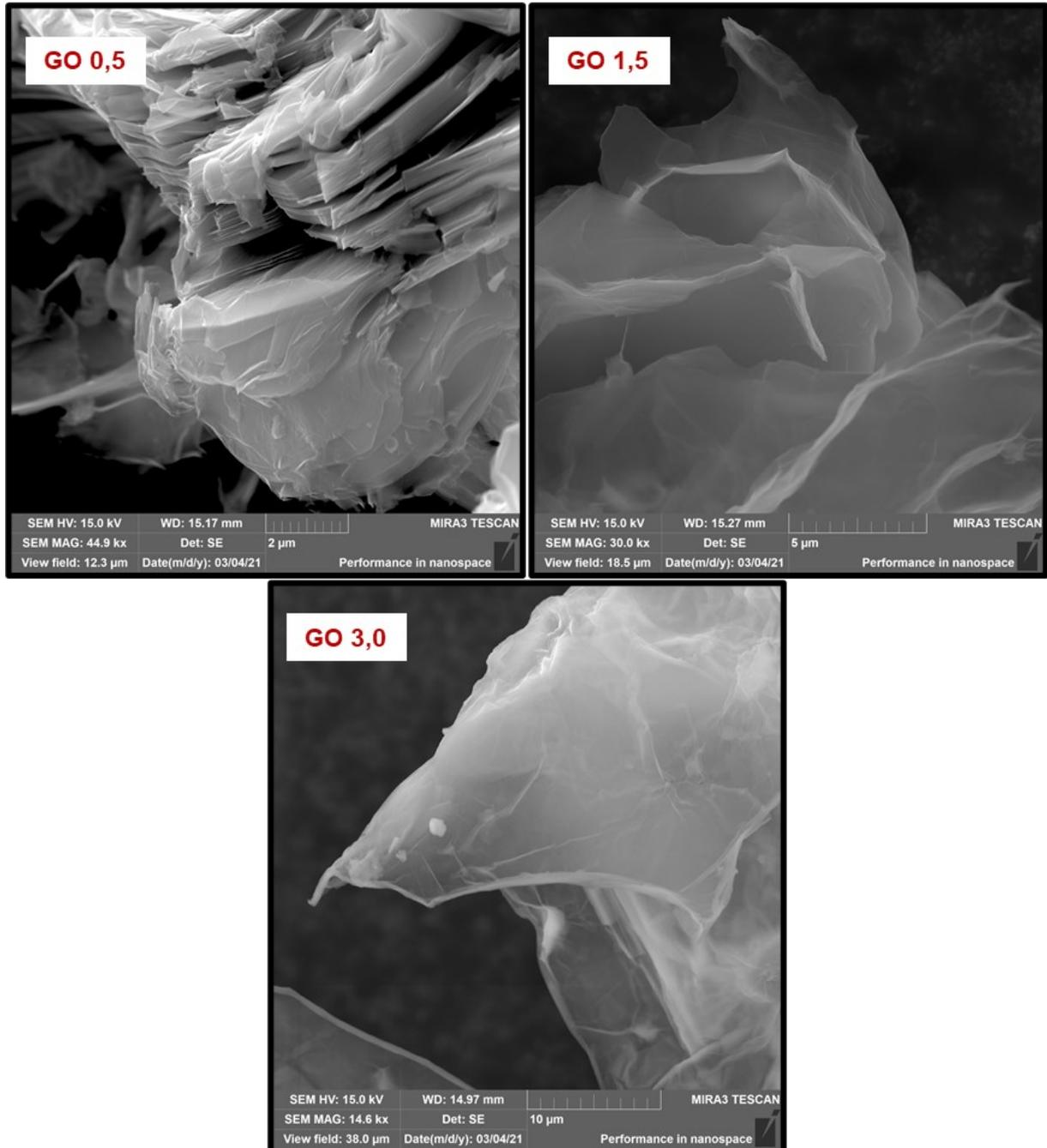
5.1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV-EDS)

Analisando as imagens de MEV dos materiais, apresentadas na Figura 38, é possível correlacionar os resultados de DRX dos materiais com as microscopias. O processo de oxidação e esfoliação do **GO 0,5** foi capaz de elevar o espaçamento (d_{002}) entre as camadas atingindo uma ordenação turbostrática, entretanto, inferior às obtidas nos **GO 1,5** e **GO 3,0**. Dessa forma, as camadas do cristalito de **GO 0,5** apresentaram empilhamento aparente e desordem nas camadas superficiais, referentes ao desgaste promovido na síntese. Já no **GO 1,5**, a separação foi mais eficiente e filmes de poucas camadas podem ser observadas, com elevada quantidade de dobras e bordas indefinidas. O **GO 3,0** apresentou menos dobras, porém, maior rugosidade das camadas. Essa elevação da rugosidade está atrelada à funcionalização das camadas de GO, como observado no estudo dos espectros Raman dos materiais, em que os grupos oxigenados geram defeitos estruturais e, conseqüentemente, deformações (POPOV et al, 2009).

Em paralelo, a análise de EDS também foi realizada, apresentando um percentual em massa dos principais átomos que compõem os GOs: carbono (C) e oxigênio (O). Apesar da técnica ser semiquantitativa, as amostras foram cuidadosamente preparadas para minimizar impurezas e sinais do substrato, tornando os valores mais confiáveis. O teor em massa da composição dos GOs está descrito na Figura 39, em que é possível observar o baixo erro experimental das medidas realizadas ($< \pm 1\%$). Os valores são consistentes com o esperado, havendo um aumento e diminuição de oxigênio e carbono, respectivamente, com o grau de oxidação, atingindo uma razão C/O de 1,5 no **GO 3,0**. Já para o **GO 0,5**, a razão C/O atingiu em torno de 6, equivalente ao encontrado para óxidos de grafeno reduzidos termicamente

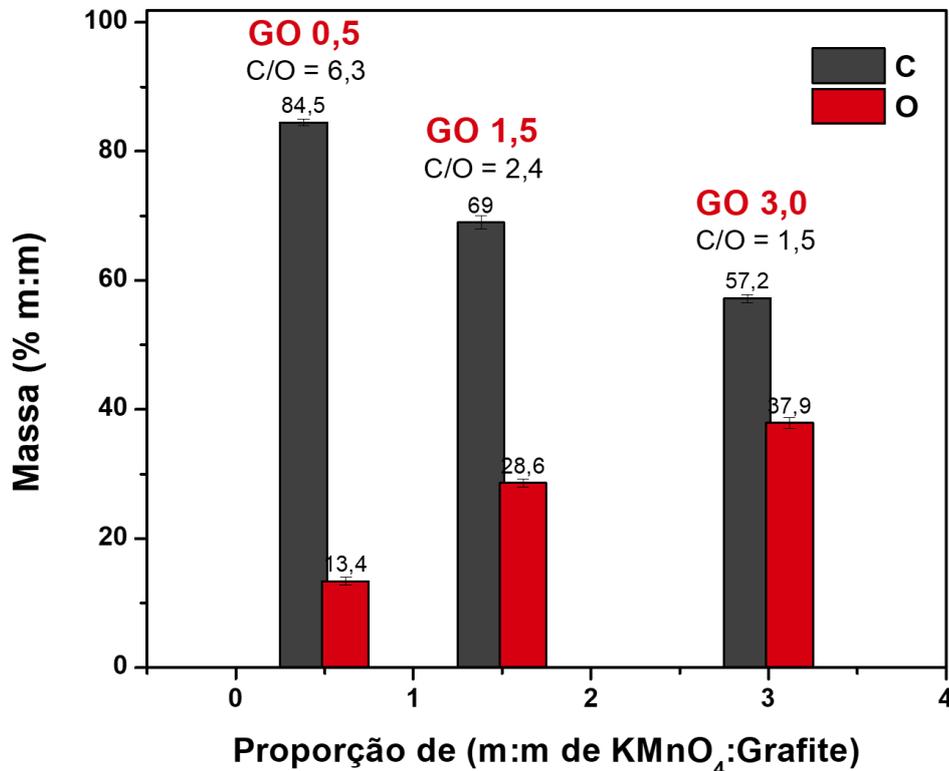
(COMPTON et al, 2011). A razão C/O é compatível com os dados de TGA, com um erro de ~10%, considerando grupos funcionais e água adsorvida nos GOs

Figura 38 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 39 – Gráfico de barras do teor em massa (% m/m) de carbono (C) e oxigênio (O) dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs) obtido por EDS.



Fonte: Autoria própria (2021)

5.1.8 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

Os valores de condutividade mensurados para os materiais sintetizados são apresentados na Tabela 8. Apesar do sistema utilizado para as medidas ser bastante simplificado, a condutividade obtida para a grafite é bastante próxima às observadas na literatura em um sistema padronizado (2120 S m^{-1} à pressão de 5 MPa) (MARINHO et al, 2012). Dessa forma, extrapolando para os demais materiais, o **GO 0,5** apresentou natureza semicondutora enquanto os GOs mais oxidados, isolante. Esses valores condizem com o aumento dos defeitos inseridos nas camadas de GO com a elevação do nível de oxidação, quebrando os domínios sp^2 e, conseqüentemente, a nuvem eletrônica deslocalizada que contribui para a condutividade do material.

Tabela 8 – Valores de condutividade (ρ^{-1}) da grafite em pó (precursor) e dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).

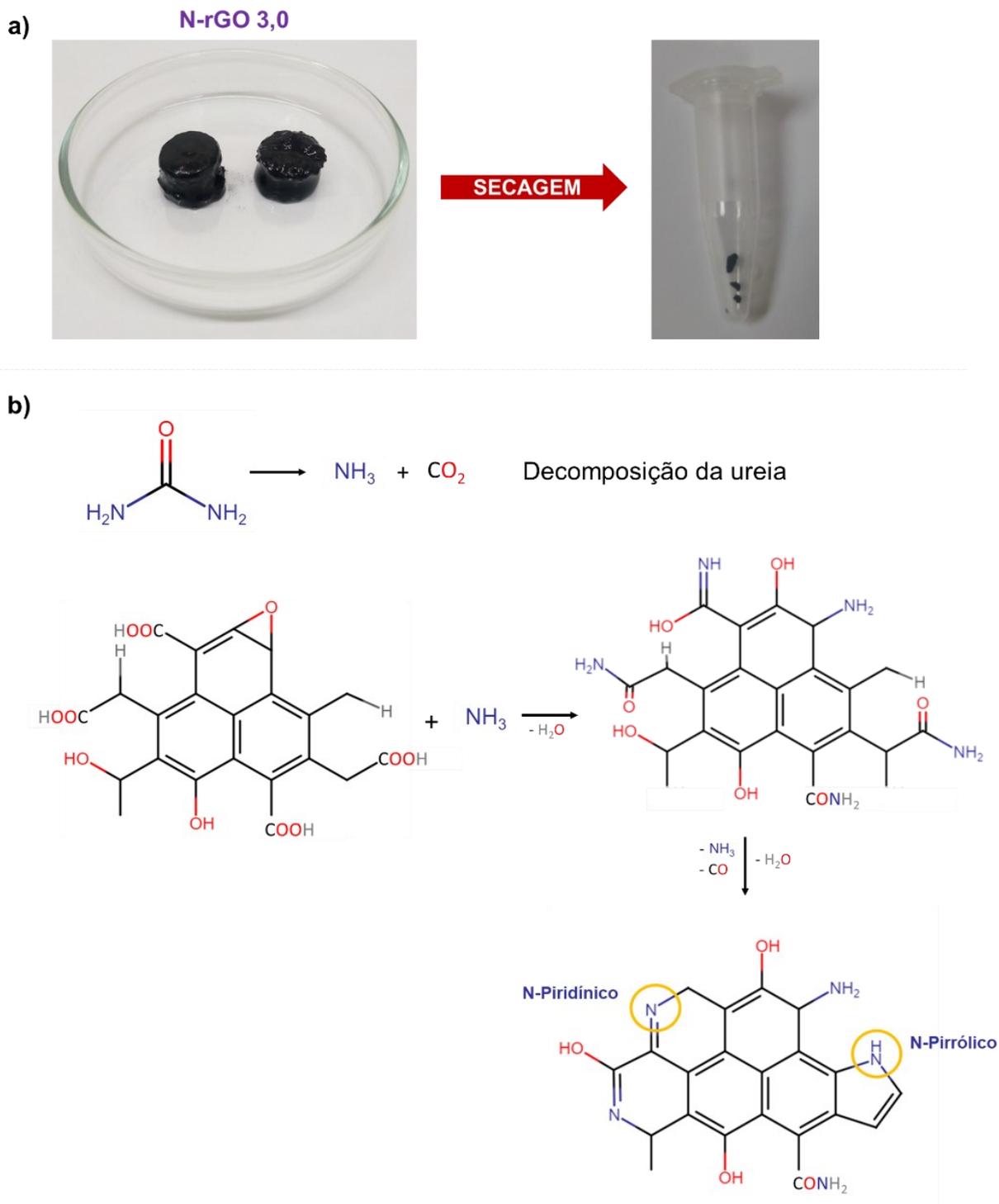
Material	ρ^{-1} (S m⁻¹)
Grafite	2410 ± 193
GO 0,5	671 ± 25
GO 1,5	0,0036 ± 0,0005
GO 3,0	0,0032 ± 0,0008

Fonte: Aatoria Própria (2021)

5.2 ANÁLISE DOS ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS (rGOs) E REDUZIDOS/DOPADOS COM NITROGÊNIO (N-rGOs)

A redução hidrotermal dos GOs em meio subcrítico gerou dois tipos de estruturas: para o **GO 0,5** como precursor, pó, e para o **GO 1,5** e **GO 3,0**, esponjas porosas autossustentáveis (Figura 40a). Essa alteração de estrutura ocorreu tanto no controle, em que o meio redutor era composto apenas por água, quanto na redução e dopagem simultânea, contendo ureia e água no meio redutor. Dessa forma, o pH não interferiu visualmente na formação das estruturas na forma de esponja, tendo em vista que no controle as reações ocorrem em meio levemente ácido (pH ~5 da água destilada) e nas reduções na presença de ureia o meio se torna altamente alcalino. Esse aumento de pH ocorre devido à decomposição da ureia em amônia (NH₃), responsável pela dopagem com N dos materiais. Na Figura 40b estão apresentados os mecanismos propostos por Sun e colaboradores (2012) para as reações de inserção dos grupos nitrogenados na estrutura dos GOs e a remoção de grupos oxigenados. O mecanismo envolve reações de ataque nucleofílico dos grupos amina oriundos da ureia, formando N-pirrólicos e N-piridínicos, e rearranjos de ciclização, formando N-quaternários. Outros grupos nitrogenados são formados, além da presença de grupos oxigenados residuais, como aminas, amidas e piridinas. Dessa forma, supõe-se que quanto maior a quantidade de sítios ativos (grupos oxigenados), maior a reatividade do material e, conseqüentemente, a inserção de grupos nitrogenados. Os subprodutos formados são NH₃ residual, gás carbônico (CO₂) e água, tornando essa rota sintética sustentável e amigável ambientalmente.

Figura 40 – a) Imagem fotográfica das esponjas de **N-rGO 3,0** após o processo de purificação (à esquerda) e após a secagem no dessecador à vácuo (à direita). b) Mecanismos de reação propostos para a inserção de nitrogênio (N) nos óxidos de grafeno (GOs) sintetizados.



Fonte: Adaptado de Sun (2012)

Como comentado anteriormente, a concentração é o fator principal para formação de esponjas, uma rede tridimensional de grafeno autossustentada. Dessa forma, uma hipótese para

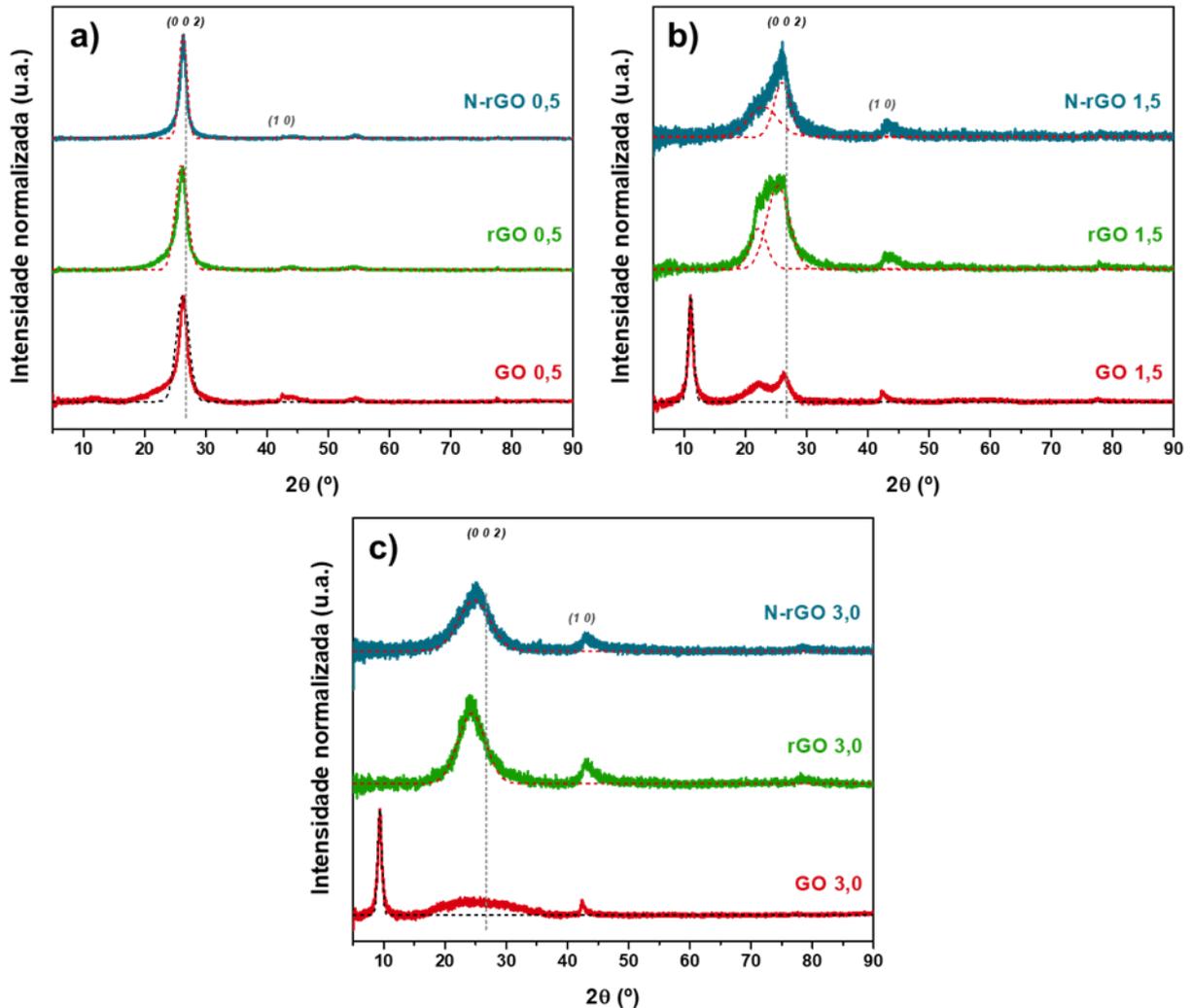
a formação dessas estruturas em GOs mais oxidados é sobre a estabilidade das suspensões no meio aquoso reacional, em que possivelmente, as reações com **GO 0,5**, mais hidrofóbico, não apresentaram concentração acima do limite observado por Xu e colaboradores (2010) para a geração de esponjas. Apesar das vantagens desse tipo de estrutura, o alto custo e a falta de disponibilidade de uma técnica de secagem adequada nessa etapa do trabalho, como a liofilização, não possibilitou a preservação da alta área superficial dos **N-rGO 1,5** e **N-rGO 3,0** (assim como para **rGO 1,5** e **rGO 3,0**). A Figura 40a indica a redução do volume das esponjas, devido ao colapso da estrutura, após a secagem inapropriada utilizada. Dessa forma, os materiais **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5** foram mais explorados.

5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Na Figura 41 estão apresentados os padrões de DRX dos precursores (GOs) e dos produtos da redução (rGOs) e redução com dopagem com nitrogênio simultânea (N-rGOs). É possível analisar, visualmente, que a utilização do método hidrotermal não provocou alterações significativas, quanto à estrutura do cristalito, no **GO 0,5**. Em contrapartida, nos produtos cujos precursores foram os **GO 1,5** e **GO 3,0**, o pico $(0\ 0\ 2)$ foi completamente deslocado para maiores valores de 2θ (em torno de 26°), além de sofrer alargamento.

As Equações 2, 3 e 4 foram aplicadas para obtenção dos parâmetros $d_{0\ 0\ 2}$, D e N_C , respectivamente, dos materiais sintetizados (Tabela 9). Os valores calculados para o **N-rGO 0,5** apresentaram elevação da altura do cristalito, indicando o empilhamento de camadas. O processo contrário ocorre nos **N-rGO 1,5**, **N-rGO 3,0** e os controles, havendo uma redução da quantidade de camadas do cristalito, atingindo em torno de 4 camadas, ou seja, grafenos do tipo FLGs. Dessa forma, apesar da obtenção de estruturas não processáveis na construção de eletrodos, esses materiais apresentam potencial de aplicações em armazenadores de energia.

Figura 41 – Padrões de DRX dos óxidos de grafeno (GOs), óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e reduzidos/dopados com nitrogênio (N-rGOs). (---/--- Análise de pico referente ao índice de Miller $(0\ 0\ 2)$ e --- Picos principais da grafite, de acordo com o CIF)



Fonte: Autoria própria (2021)

Além do $(0\ 0\ 2)$, o pico $(1\ 0)$, referente ao plano longitudinal em relação às camadas, apresentou maior intensidade após a redução hidrotérmal. Como comentado anteriormente, através desse pico, Warren (1941) propôs o cálculo das dimensões laterais de materiais carbonáceos com camadas aleatórias, baseado na equação de Scherrer (Equação 3). Essa relação foi revisada por Lim e colaboradores (2020) para fragmentos de grafeno de diversas formas, sofrendo alterações na constante k e adição de uma constante empírica de 0,16 nm, a fim de obter uma equação universal. Dessa forma, as dimensões laterais (L_{DRX}) dos materiais foram determinadas a partir da equação de Lim-Scherrer (Equação 5), considerando $\beta_{1\ 0}$ a largura à meia altura do pico $(1\ 0)$ em radianos, e apresentadas na Tabela 9.

$$L_{DRX} = \frac{2 \lambda_{K\alpha-Cu}}{\beta_{10} \cos(\theta_{10})} + 0,16 \quad \text{Equação 5}$$

Tabela 9 – Parâmetros calculados dos padrões de DRX dos óxidos de grafeno (GOs) após redução (rGOs) e redução e dopagem com nitrogênio (N-rGOs): distância interplanar (d_{002}), tamanho do cristalito (D), número de camadas (N_C) e largura lateral dos domínios cristalinos (L_{DRX}).

Material	d_{002} (nm)	D (nm)	N_C	L_{DRX} (nm)
GO 0,5	0,342 ± 0,002	2,8 ± 0,7	8 ± 1	16,1
GO 1,5	0,802 ± 0,005	7,7 ± 0,1	10 ± 1	17,1
GO 3,0	0,96 ± 0,01	9,7 ± 0,5	10 ± 1	24,8
rGO 0,5	0,34	3,6	11	5,9
rGO 1,5	0,36	1,4	4	6,1
rGO 3,0	0,37	1,6	5	8,2
N-rGO 0,5	0,34	5,4	16	5,6
N-rGO 1,5	0,36	1,4	4	7,0
N-rGO 3,0	0,36	1,4	4	7,2

Fonte: Autoria Própria (2021)

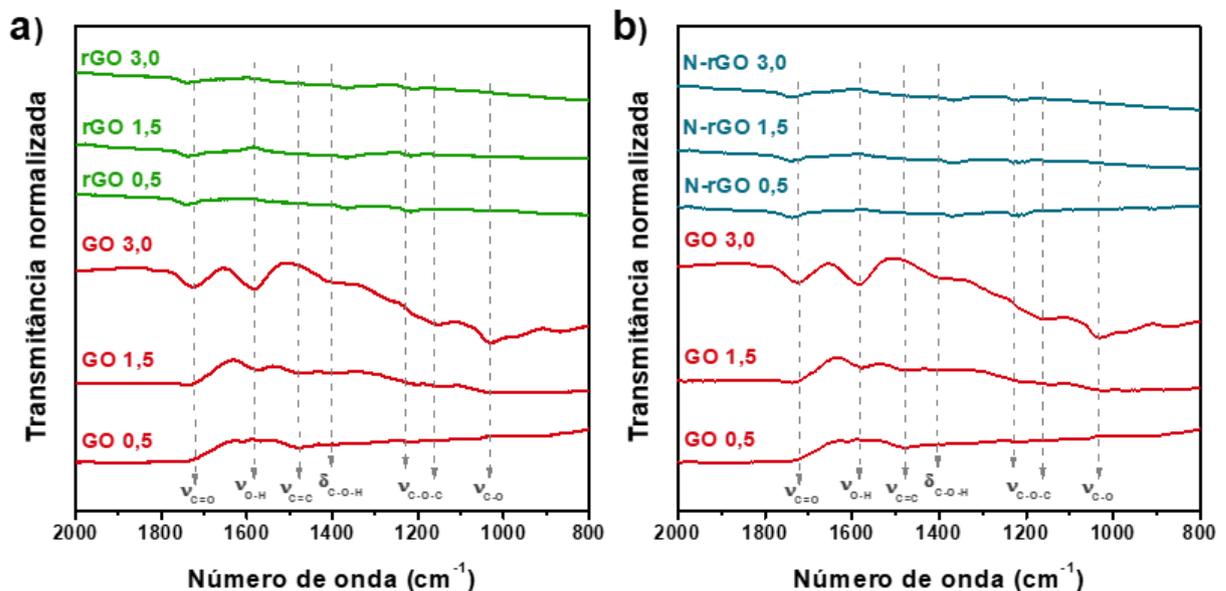
Os valores de D e L_{DRX} apresentaram apenas alguns nanômetros para os rGOs e N-rGOs, indicando a obtenção de cristalitos nanométricos nas três dimensões. Esses dados indicam uma diminuição dos domínios cristalinos no processo de redução dos GOs, que pode ser associada a maior densidade de defeitos que delimitam os cristalitos. Quanto aos valores de d_{002} , a diminuição do espaçamento interplanar dos materiais após o processo de redução indicou que houve uma eficiente remoção dos grupos oxigenados, que provocavam, como discutido anteriormente, a separação entre as camadas de GO.

5.2.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA UNIVERSAL NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (UATR-FT-IR)

A remoção (ou redução) dos grupos oxigenados através do método hidrotermal, indicada anteriormente com a diminuição de d_{002} na análise de DRX, foi confirmada com a UATR-FT-IR, como mostram os espectros da Figura 42. As bandas principais dos espectros dos GOs sofreram redução de intensidade, apresentando indícios da presença de grupos carboxilas residuais. Isso confirma o potencial do método para obtenção de grafenos de alta qualidade e elevada razão C/O.

Entretanto, a técnica demonstrou não ter sensibilidade suficiente para identificar a presença dos grupos nitrogenados incorporados nos N-rGOs, apresentando perfis espectrais muito semelhantes aos dos rGOs.

Figura 42 – Espectros de UATR-FT-IR (Cristal de diamante/ZnSe): a) óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e b) reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs) na região de 2000 a 800 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria (2021)

5.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Analisando os espectros obtidos para os rGOs, apresentados na Figura 43, é possível observar pequenas alterações que indicam mudanças estruturais com a perda de grupos oxigenados. No caso dos N-rGOs também foram observadas mudanças nos espectros,

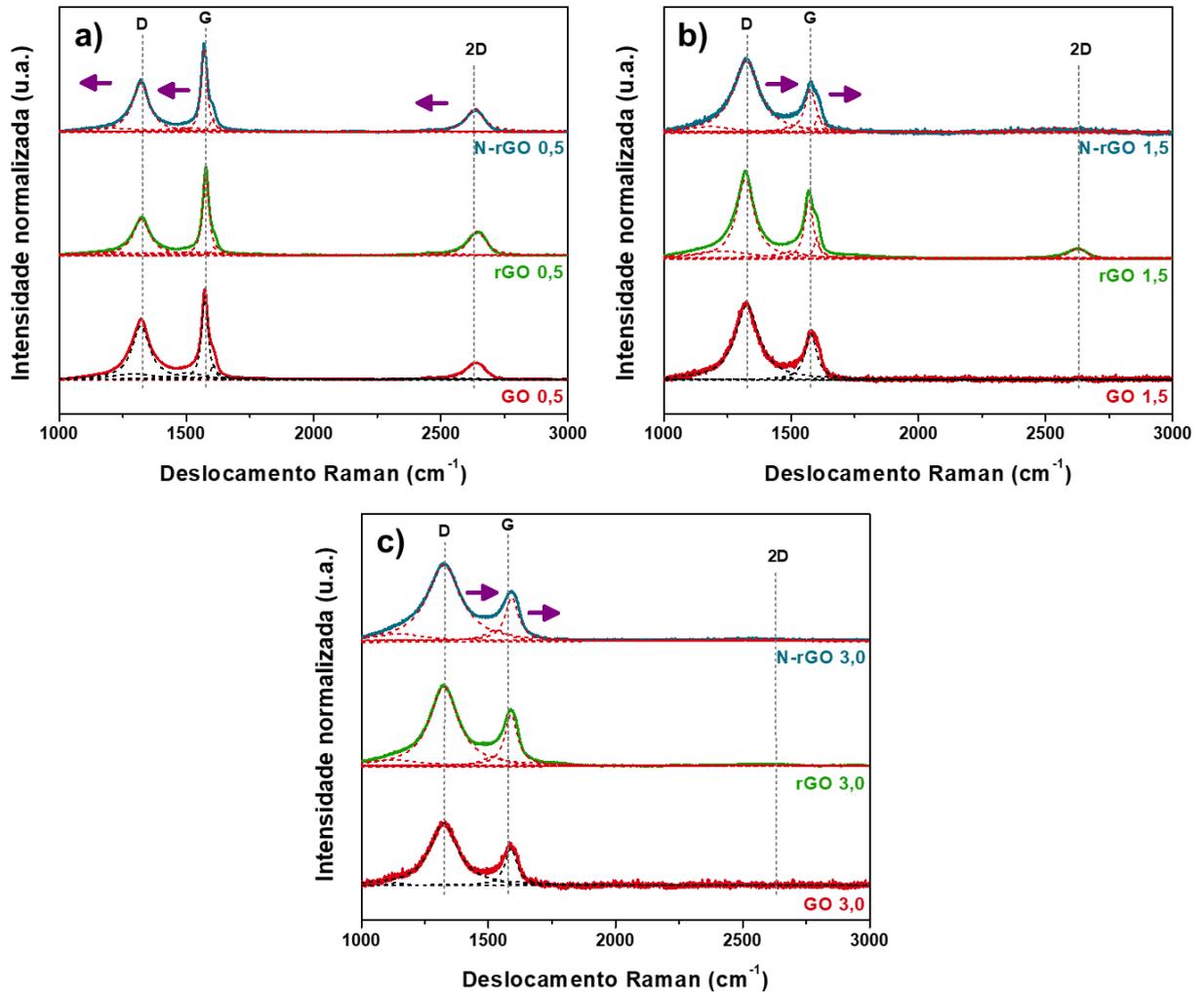
indicando alterações na estrutura decorrente da incorporação de grupos nitrogenados. Essas observações estão descritas nos parâmetros da Tabela 10, extraídos dos espectros.

Como discutido anteriormente, alterações na largura da banda D (Γ_D) são relacionadas à desordem estrutural provocada por defeitos nos materiais. Esse grau de desordem também é refletido na intensidade das bandas D e G, podendo ser mensurado por $\frac{I_D}{I_G}$ (FERRARI & BASKO, 2013). Dessa forma, considerando esses dois parâmetros, **rGO 0,5**, **rGO 1,5**, **rGO 3,0** e **N-rGO 0,5** fazem parte do grupo em que a densidade de defeitos foi minimizada, enquanto **N-rGO 1,5** e **N-rGO 3,0** se tornaram materiais mais desordenados. A hipótese para esse resultado é que, apesar da redução, há uma maior incorporação simultânea de grupos nitrogenados nesses materiais, assim como ocorre na oxidação (DAS et al, 2008), reforçando o mecanismo proposto na Figura 40b.

A dopagem por N também é refletida no deslocamento das bandas D, G e 2D, como mostram as setas em roxo na Figura 43, sendo a banda G mais sensível ao tipo de dopagem. O deslocamento da banda G para menores números de onda corresponde a uma dopagem do tipo-n, enquanto o deslocamento para maiores números de onda, dopagem do tipo-p (DENG et al, 2011). Assim, no **N-rGO 0,5**, nitrogênios com configuração N-quaternário devem ter maior contribuição em massa (% m/m), enquanto nos **N-rGO 1,5** e **N-rGO 3,0**, N-piridínico e N-pirrólico são majoritários.

A contribuição dos grupos nitrogenados com diferentes configurações é frequentemente analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), porém, a técnica possui alto custo e é menos acessível que o Raman (DAS et al, 2008; DENG et al, 2011). Com isso, a utilização do Raman neste trabalho é uma alternativa para a avaliação prévia da dopagem dos materiais.

Figura 43 – Espectro Raman dos a) óxidos de grafeno (GOs), b) óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e c) reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs) obtido com laser em 671 nm (1,89 eV). (---/--- Análise de pico)



Fonte: Autoria própria (2021)

Através do parâmetro $\frac{I_D}{I_G}$ de desordem estrutural, Tuinstra e Koenig (1970) identificaram a sua relação com o inverso da dimensão lateral dos domínios sp^2 (L_{Raman}), ou seja, as regiões compostas por ligações C=C (sp^2) entre os defeitos existentes nos materiais de carbono. Essa relação é válida para as trajetórias de amorfização do grafite à domínios grafíticos nanocristalinos, como ocorre nos materiais deste trabalho (FERRARI & ROBERTSON, 2000). Assim, a equação linearizada em função do comprimento de onda do laser (Equação 6) proposta por Cançado e colaboradores (2006) foi utilizada.

$$L_{Raman} = \frac{(2,4 \times 10^{-10} \text{ nm}^{-3})(671 \text{ nm})^4}{\left(\frac{I_D}{I_G}\right)} \quad \text{Equação 6}$$

Os valores de L_{Raman} estão apresentados na Tabela 10, sendo possível observar que tais dimensões, dos domínios sp^2 , são superiores às obtidas para o cristalito inteiro no DRX. Essa incongruência indica a maior sensibilidade da análise de DRX à policristalinidade desses materiais, apresentando contribuições isoladas dos domínios cristalinos com bordas delimitadas pela presença de defeitos, como dobras, rugas e quebras das camadas (HOLDER & SCHAAK, 2019). A relação desses valores de L_{Raman} com a presença de grupos funcionais é bastante clara, considerando-se o aumento após a redução sem incorporação de grupos nitrogenados, promovendo maiores dimensões de domínios sp^2 reconstituídos para os rGOs (de 75,2 para 113,9 nm na redução de **GO 0,5** à **rGO 0,5**). Já na redução com dopagem, através da incorporação de grupos nitrogenados, os valores de L_{Raman} são inferiores (113,9 nm e 82,7 nm para **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5**, respectivamente). A reconstituição dos domínios sp^2 nos materiais reduzidos (ou reduzidos/dopados) frente aos GOs precursores também é apoiada pela condutividade obtida, sendo $\sim 2000 \text{ S m}^{-1}$ para **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5**.

Tabela 10 – Posições (ω) e larguras à meia altura (Γ) das bandas D, G e 2D, razões da intensidade das bandas D e G ($\frac{I_D}{I_G}$) e dimensões lateral de domínios sp^2 (L_{Raman}) dos óxidos de grafeno (GOs), óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs) obtidos com laser em 671 nm (1,89 eV).

Material	ω_D (cm^{-1})	ω_G (cm^{-1})	ω_{2D} (cm^{-1})	Γ_D (cm^{-1})	Γ_G (cm^{-1})	Γ_{2D} (cm^{-1})	$\frac{I_D}{I_G}$	L_{Raman} (nm)
GO 0,5	1321,2	1572,6	2636,9	83,4	29,6	81,5	0,647	75,2
GO 1,5	1327,4	1577,5	-	111,6	53,6	-	1,59	30,6
GO 3,0	1323,3	1588,3	-	133,4	55,9	-	1,67	29,1
rGO 0,5	1323,5	1576,5	2642,6	78,1	28,1	80,2	0,427	113,9
rGO 1,5	1320,1	1569,8	2624,0	82,3	41,9	80,8	1,33	36,6
rGO 3,0	1324,5	1589,0	-	134,4	59,6	-	1,54	31,6

(Continua)

Tabela 10 – Posições (ω) e larguras à meia altura (Γ) das bandas D, G e 2D, razões da intensidade das bandas D e G ($\frac{I_D}{I_G}$) e dimensões lateral de domínios sp^2 (L_{Raman}) dos óxidos de grafeno (GOs), óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs) obtidos com laser em 671 nm (1,89 eV).

(Continuação)

N-rGO 0,5	1320,2	1570,2	2633,9	77,5	27,7	79,9	0,588	82,7
N-rGO 1,5	1323,7	1575,8	-	122,7	52,4	-	1,68	29,0
N-rGO 3,0	1324,7	1591,7	-	159,3	62,2	-	1,77	27,5

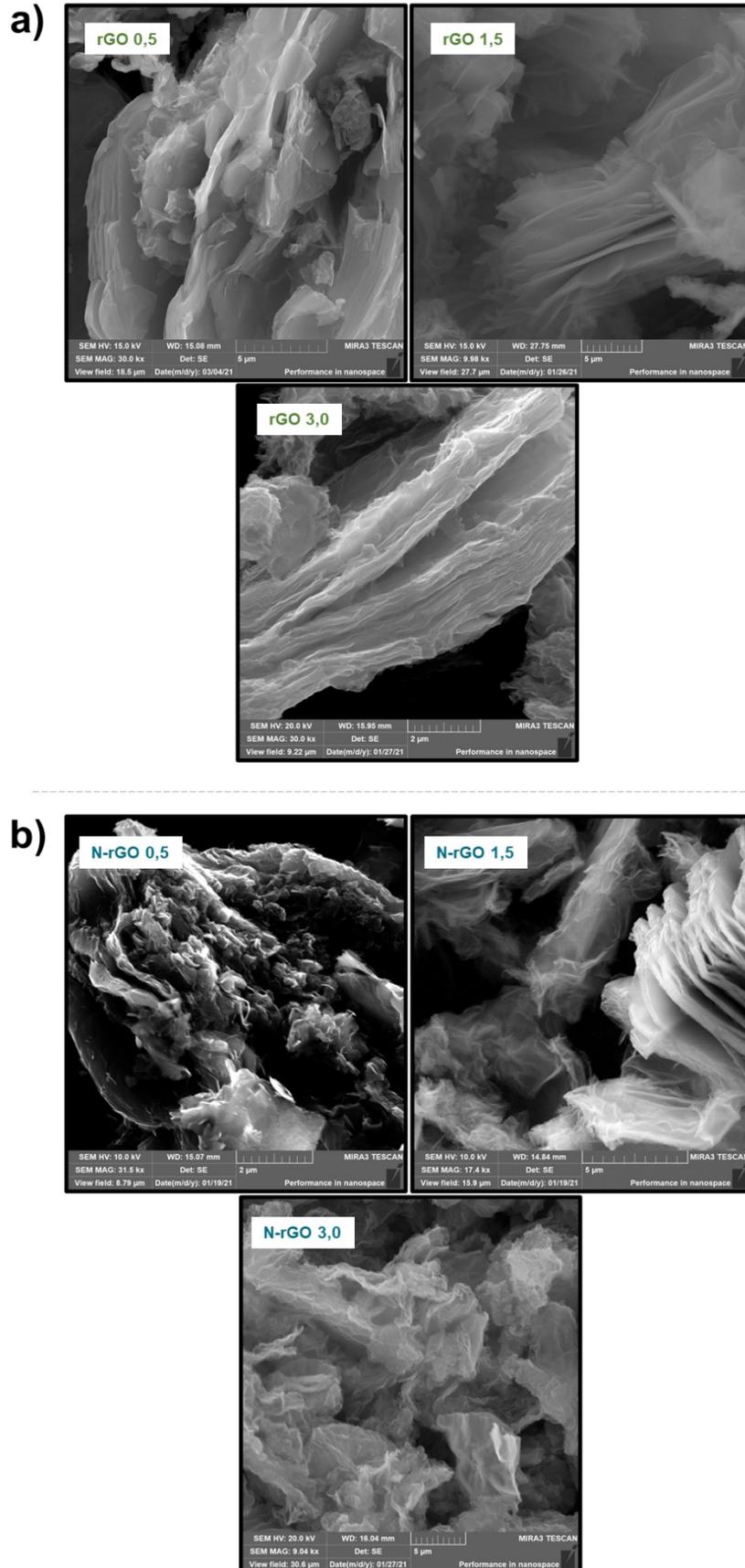
Fonte: Autoria Própria (2021)

Por fim, assim como seu precursor, os **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5** também apresentaram a banda 2D e d_{002} de 0,34 nm, mantendo a natureza turbostrática. Além disso, a análise indicou menor teor de defeitos, que refletem nas propriedades eletrônicas e elétricas desses materiais. Esse dado motivou a proposta de utilização desses materiais em eletrodos para armazenamento de energia, com perspectivas de serem expandidos para outras aplicações.

5.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV-EDS)

Analisando as imagens de MEV da Figura 44, é possível visualizar diferenças na morfologia dos rGOs e N-rGOs. A presença de nitrogênio promoveu maior rugosidade das camadas de grafeno, aumentando a desordem de acordo com o grau de oxidação do seu precursor, de **N-rGO 0,5** à **N-rGO 3,0**. Em contrapartida, nos rGOs é possível identificar camadas mais empilhadas e maior ordenamento. Essas características também foram observadas em regiões do **N-rGO 0,5** e **N-rGO 3,0** (Apêndice A).

Figura 44 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEVs): a) óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e b) reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs).



Fonte: Autoria própria

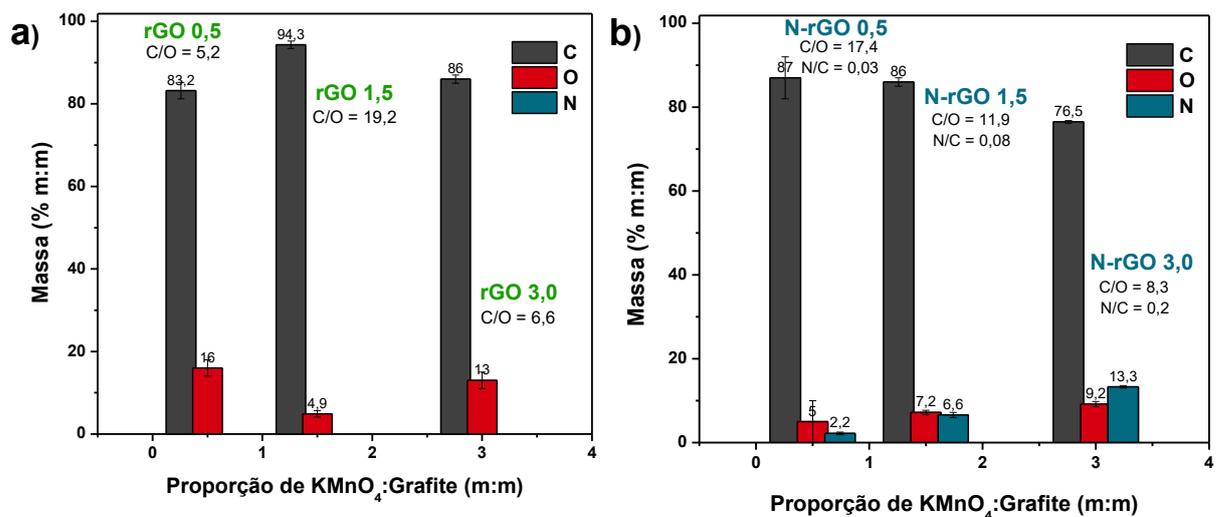
Os valores de massa elementar (% m/m) dos materiais extraídos da EDS estão apresentados na Figura 45. Diferente da UATR-FT-IR, a análise de EDS foi capaz de indicar diretamente a presença de nitrogênio, apresentando aumento do teor de acordo com o grau de oxidação do precursor, como indicado por Raman e mecanismo proposto por Sun e colaboradores (2012). O aumento de densidade de N de **N-rGO 0,5** à **N-rGO 3,0** explica a rugosidade dos materiais, como ocorre nos GOs.

Utilizando o **N-rGO 3,0** como referência de comparação, dado o grau de oxidação do GO precursor e condições metodológicas mais semelhantes ao do autor de referência, é possível identificar a correlação do teor de N (% m/m) atingindo:

- 1) **Sun e colaboradores (2012):** 11,36% (análise elementar CHN) e 10,13% (XPS);
- 2) **Neste trabalho:** 13,3% (EDS).

As razões elementares atingidas para o **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5**, materiais utilizados nos eletrodos, foram de 5,2 e 17,4 para o C/O, respectivamente. Não houve presença de traços de nitrogênio nos rGOs. Já para o **N-rGO 0,5** foi obtida uma razão N/C de 0,03. Considerando apenas o teor de C nos dois materiais, a redução e dopagem simultânea promove uma redução mais eficiente, indicando que a elevação do pH promovido pela decomposição da ureia beneficia esse processo.

Figura 45 – Gráfico de barras do teor em massa (% m/m) de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N): a) óxidos de grafeno reduzidos (rGOs) e b) reduzidos e dopados com nitrogênio (N-rGOs) obtido por EDS.



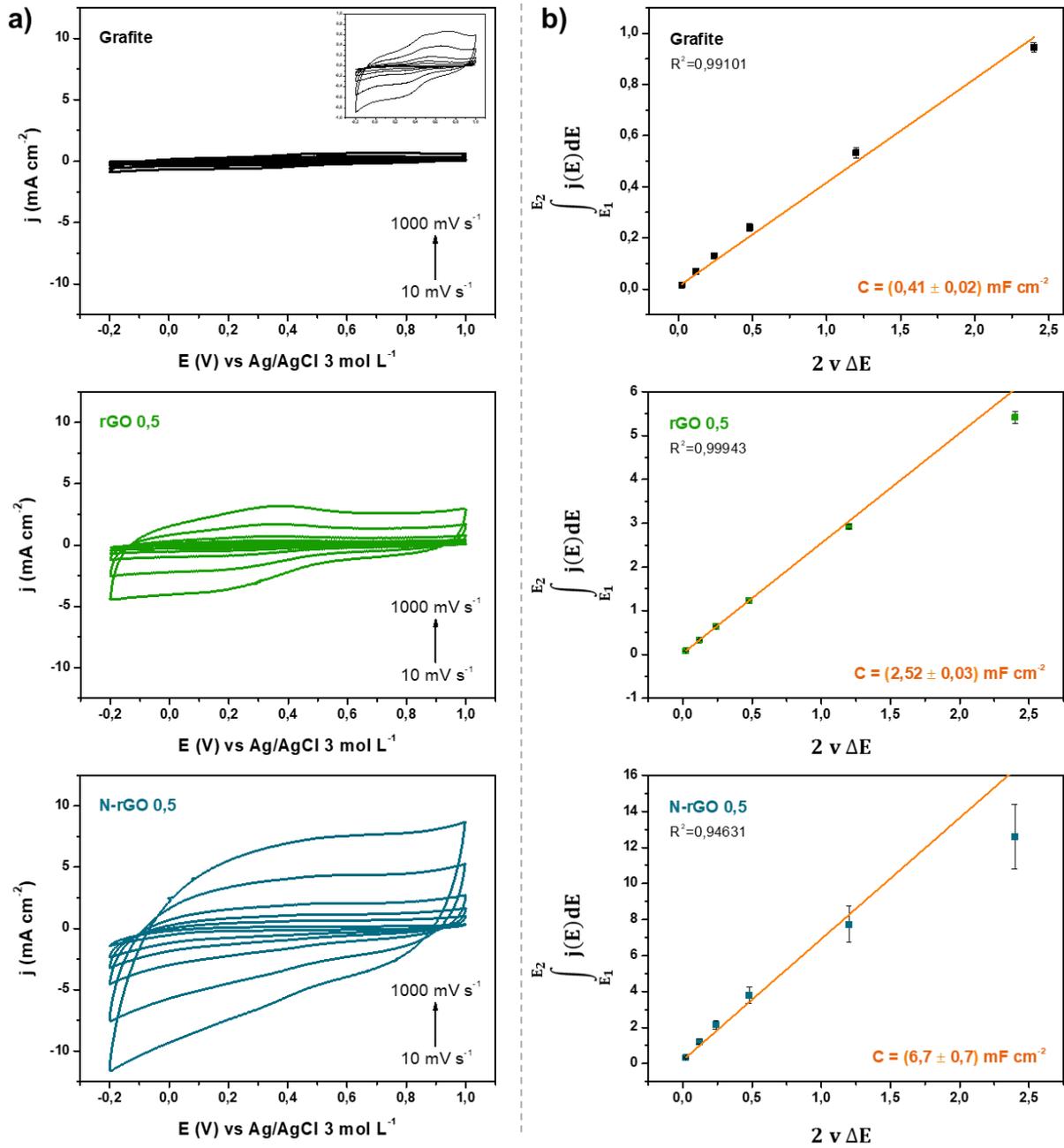
Fonte: Autoria própria (2021)

5.2.5 INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA

O estudo eletroquímico dos eletrodos compósitos foi realizado adotando a grafite precursora como material ativo de referência. A grafite também foi útil na determinação da proporção ideal de material ativo e polímero, chegando ao valor de 90:10 (m/m). Essa proporção foi definida levando em consideração a estabilidade mecânica e de ciclagem voltamétrica dos eletrodos utilizando o mínimo de PVB, de forma que o polímero tenha a menor interferência possível frente as propriedades dos materiais ativos de interesse.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de **Grafite**, **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5** são apresentados na Figura 46a. As VCs foram realizadas em diferentes velocidades, a fim de extrair a capacitância dos eletrodos e analisar os processos de penetração do eletrólito nos poros. Os íons eletrolíticos escolhidos foram o H^+ e PO_4^{3-} , pois são o cátion e o ânion que apresentam maiores condutividades iônicas (207 e $350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente) (SPEIGHT, 2017). Além disso, eletrólitos sólidos baseados em H_3PO_4 e PVA indicaram comportamento e valores capacitivos superiores aos de outros ácidos, bases ou sais na literatura (CHEN et al, 2014). Quanto a análises desses resultados, para o voltamograma do eletrodo de **grafite** é possível observar a presença de dois sistemas redox (par de onda anódica e catódica) em torno de $0,4 \text{ V}$ e $0,7 \text{ V}$. Tais ondas podem ser associados às moléculas orgânicas contendo grupos hidroxilas (-OH) e sulfônicos (-SO₃H) adsorvidas sobre a superfície do eletrodo (SOUZA et al, 2006), além das hidroxilas presentes no PVB. O par de ondas por volta de $0,4 \text{ V}$ também é observado no voltamograma do **rGO 0,5**, além de um alargamento do perfil em relação aos da **grafite** e do **GO 0,5** (Apêndice A), indicando maior acúmulo de carga, como explicado por Vol'fkovich e Serdyuk (2002), que demonstra tal relação para sistemas EDLCs. Com a redução e dopagem simultânea com grupos nitrogenados, foram obtidos valores de corrente em torno de 3 vezes maior (comparação de valores de corrente com mesma velocidade de varredura) para os eletrodos de **N-rGO 0,5** em comparação ao material apenas reduzido. Contudo não foram observadas ondas faradáticas nesses resultados, podendo ser associado à densidade inexpressiva de grupos N-piridínicos e N-pirrólicos. Essa observação é consistente com a análise da espectroscopia Raman, sugerindo a ocorrência majoritária da dopagem tipo-n, ou seja, de N-quaternários não eletroativos.

Figura 46 – a) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (v) e b) gráfico de $\int_{E_1}^{E_2} j(E)dE$ em função de $2v\Delta E$, oriundos da Equação 7, dos eletrodos compostos do precursor (**Grafito**) e dos óxidos de grafeno reduzido (**rGO 0,5**) e reduzido e dopado com nitrogênio (**N-rGO 0,5**). Inserção: a) voltamograma do eletrodo de **Grafito** com eixo y expandido.



Fonte: Autoria própria (2021)

Com ênfase na questão de acúmulo de carga, comentada anteriormente, as capacitâncias específicas (C) foram extraídas dos resultados voltamétricos obtidos (Figura 46a). Para tal, foram usadas a Equação 1 e a definição de j (dq/dt , sendo j a densidade de corrente em termos da área geométrica e dq a carga infinitesimal acumulada na interface). Realizando a integração para determinar o valor de Q (Equação 1), é obtida a Equação 7. Por fim, foram introduzidos

os parâmetros voltamétricos através da definição de velocidade de varredura ($v=dE/dt$) levando às Equações 8a e 8b. Os resultados decorrentes da manipulação dos dados voltamétricos usando a Equação 8a são apresentados na Figura 46b, em que foram determinadas as capacitâncias $(0,41 \pm 0,02)$ mF cm⁻² para a **grafite**, $(2,53 \pm 0,03)$ mF cm⁻² para o **rGO 0,5** e $(6,7 \pm 0,7)$ mF cm⁻² para o **N-rGO 0,5**. Esses resultados podem ser associados à diferença da área superficial dos materiais analisados, assumido que a espessura da interfase não tem grandes alterações uma vez que foram usados mesmo solvente, força iônica e eletrólito. Essa interpretação é consistente com as imagens obtidas por MEV, tendo sido observado uma maior rugosidade para os materiais com nitrogênio incorporado, e possivelmente, maior área superficial.

$$\frac{\frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} j(t) dt}{\Delta E} \quad \text{Equação 7}$$

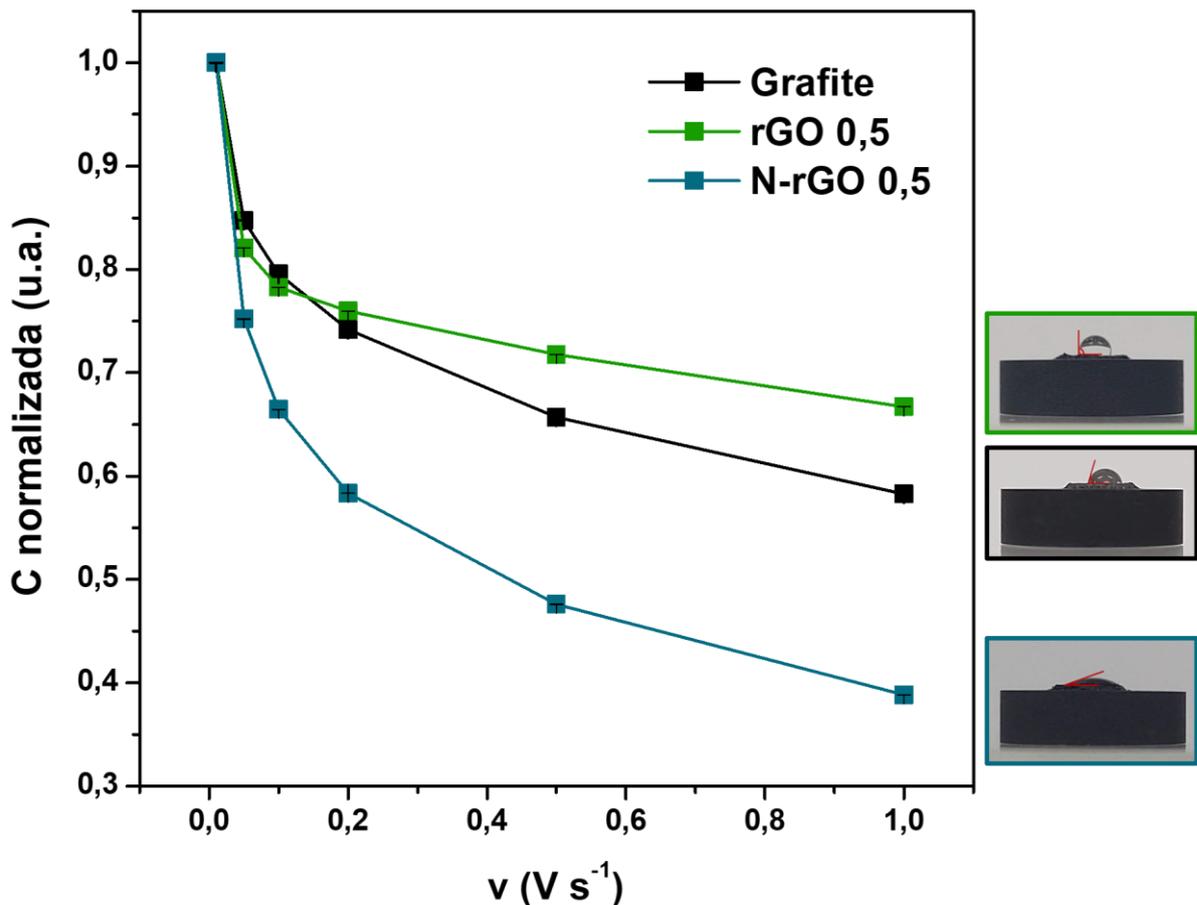
$$\int_{E_1}^{E_2} j(E) dE = C (2 v \Delta E) \quad \text{Equação 8a}$$

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} j(E) dE}{2 v \Delta E} \quad \text{Equação 8b}$$

Outro ponto abordado é a consideração dos grupos funcionais na superfície e os efeitos de penetração dos íons eletrolíticos nos materiais. Segundo estudos apresentados na literatura, o parâmetro “retenção” da capacitância é uma forma de analisar tais efeitos. Esse parâmetro indica a razão entre a quantidade de íons que atinge as diferentes áreas superficiais do eletrodo (representado pela C) em uma escala de tempo maior ($v = 10$ mV s⁻¹) e menor ($v = 1000$ mV s⁻¹), dado que quando maior o tempo, mais íons chegam às interfaces do material (ARUNKUMAR & PAUL, 2017). Assim, quanto maior a retenção, maior a acessibilidade dos íons às interfaces do material, e conseqüentemente, menor a resistência de chegada (ou saída) do eletrólito. Isso pode ser correlacionado ao tamanho dos poros, tendo em vista que para materiais macroporosos os íons não enfrentam resistência significativa (WU et al, 2018). Para realizar interpretações dessa natureza, os resultados da Figura 46a foram manipulados através da Equação 8b e são apresentados na Figura 47. A presença de poros com maiores dimensões

também provocam a redução da quantidade de interfaces ativas e, conseqüentemente, a área superficial e C , como indicado anteriormente (ZHENG et al, 2010). Assim, a retenção atingida pelo eletrodo de **grafite** foi em torno de 58%, enquanto para o eletrodo de **rGO 0,5** foi de 67%. Além dessa hipótese, a redução da acessibilidade dos íons também pode estar relacionada à natureza hidrofóbica do **rGO 0,5**, sendo apresentado na UATR-FT-IR e na EDS baixo teor de grupos funcionais e, conseqüentemente, menores interações de ligação de hidrogênio com o eletrólito em meio aquoso. Essa propriedade de superfície é embasada pela medida realizada de ângulo de contato por queda séssil com água (inserção na Figura 47), sendo $(84,0 \pm 0,2)^\circ$ para a **grafite** e $(97,8 \pm 0,9)^\circ$ para o **rGO 0,5** (ADAMSON et al, 1967).

Figura 47 – Gráfico de capacitância específica (C) normalizada em função de v dos eletrodos compósitos do precursor (**Grafite**) e dos óxidos de grafeno reduzido (**rGO 0,5**) e reduzido e dopado com nitrogênio (**N-rGO 0,5**). Inserção: a) gota de água ($5 \mu\text{L}$) sobre o eletrodo correspondente.



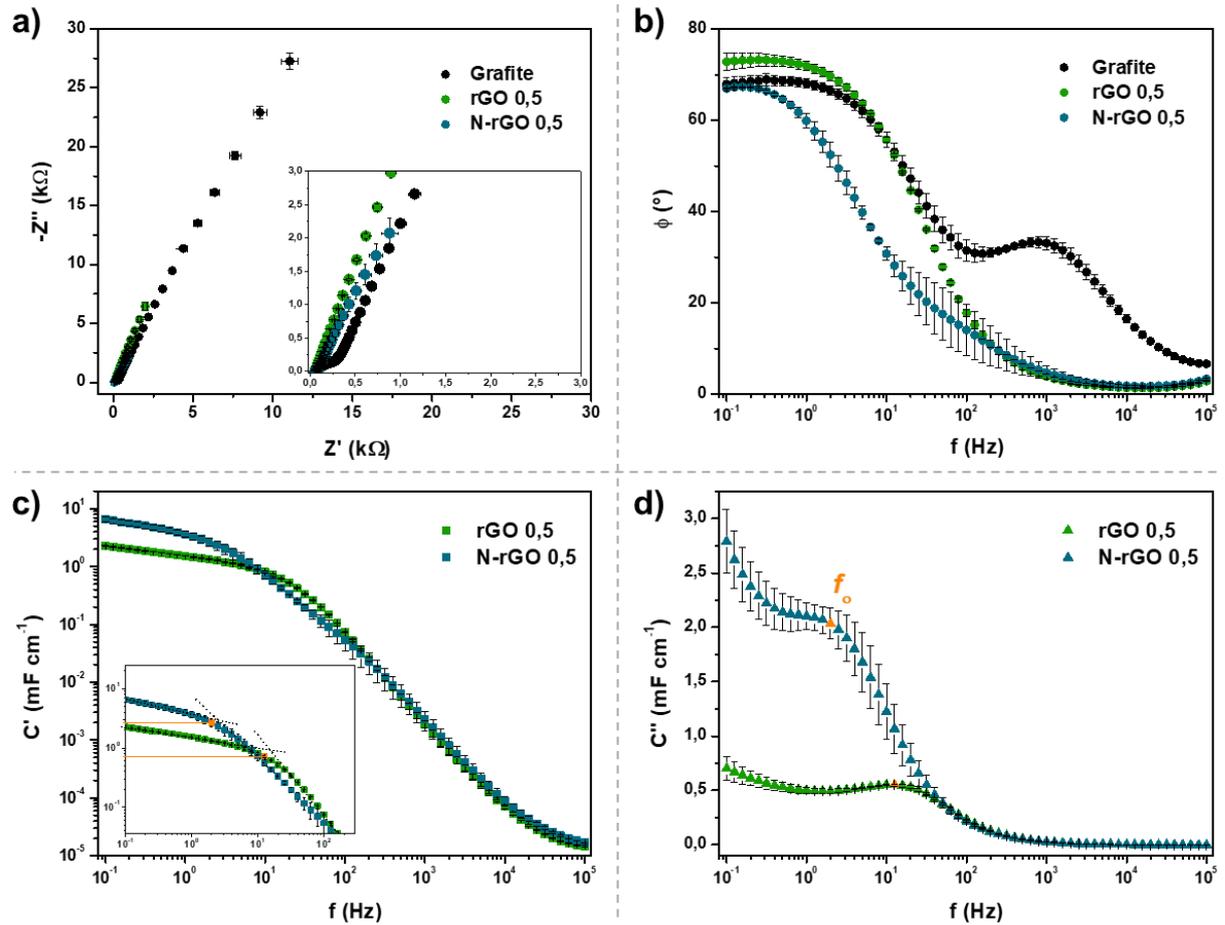
Fonte: Autoria própria (2021)

Partindo para a análise do eletrodo **N-rGO 0,5**, apesar da baixa incorporação de N na estrutura, a presença de grupos nitrogenados e o meio reacional básico promoveram a obtenção

de um material altamente poroso. Essa característica é apresentada nas imagens de MEV, indicando a presença de poros com menores dimensões que o **rGO 0,5**. Com isso, uma baixa retenção foi obtida para o eletrodo de **N-rGO 0,5** (~39%). Isso é refletido na inclinação da curva de voltametria, devido aos efeitos de resistência ôhmica enfrentada pelo eletrólito no acesso aos poros. Diferente do rGO, a acessibilidade dos íons presentes no eletrólito aquoso foi favorecida pela alta hidrofiliabilidade do eletrodo de **N-rGO 0,5**, apresentando ângulo de contato de $(22,7 \pm 0,3)^\circ$. Esse dado é consistente com os resultados apresentados por Zhang e colaboradores (2011) (Figura 11), relacionando a rugosidade de superfícies compostas por grafeno e sua molhabilidade. Por fim, apesar da consistente correlação dos dados voltamétricos e de MEV, para uma análise mais assertiva e direta será necessária a caracterização por porosimetria.

Foram realizados estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de 0,4 V, região em que os sistemas constituídos por **grafite** ou **rGO 0,5** apresentaram processos faradaicos (Figura 46a), mostrados na Figura 48. Nos dados impedimétricos apresentados na representação Nyquist foi observado que os valores de Z' e Z'' para a **grafite** diferem por uma ordem de grandeza ($10^1 \Omega$) dos obtidos para o **rGO 0,5** ($10^0 \Omega$) e duas para o **N-rGO 0,5** ($10^{-1} \Omega$). Esses dados associados aos valores de C extraídos da voltametria cíclica (46b) levam a crer que a capacitância apresenta forte influência sobre a impedância dos sistemas **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5**, enquanto para a **grafite**, há o surgimento de um semicírculo que pode ser atribuído à ocorrência de processos redox envolvendo os seus grupos funcionais, em correlação com os dados voltamétricos (Figura 46a). Essa interpretação é reforçada na análise do gráfico de Bode, em que o ângulo de fase (ϕ) aumenta e forma uma banda na faixa de f de 10^2 a 10^4 Hz apenas para o sistema **grafite**. Nesse contexto, é assumido que os processos faradaicos dos sistemas **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5** são pouco expressivos diante da contribuição capacitiva. Na região de baixa frequência (entre 10^{-1} e 10^1 Hz), o ϕ atinge em torno de 70° e implica na contribuição física da EDL. Segundo Jorcin e colaboradores (2006), o alargamento e valores de ϕ inferiores a 90° podem ser associados à rugosidade da superfície. Essa interpretação se aplica aos sistemas estudados, apoiada pelas análises de MEV (Figura 44).

Figura 48 – Gráficos a) Nyquist, b) Bode, c) capacitância real (C') e d) capacitância imaginária (C'') em função da frequência (f) dos eletrodos compósitos do precursor (**Grafite**) e dos óxidos de grafeno reduzido (**rGO 0,5**) e reduzido e dopado com nitrogênio (**N-rGO 0,5**). Inserção: a) gráfico Nyquist expandido para alta f e c) pontos de intersecção das curvas C' .



Fonte: Autoria própria (2021)

Dentro das considerações levantadas acima sobre efeito capacitivo nos sistemas **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5**, foi considerado um circuito RC em série, constituído pela resistência da solução eletrolítica, R , e a capacitância interfacial, C . Para tal, foram obtidas as capacitâncias reais (C') e imaginárias (C'') usando as Equações 9 e 10, e apresentadas nas Figuras 48c e 48d, respectivamente. Vale comentar que a C' está relacionada a capacitância física do eletrodo em função da frequência, ou seja, a polarização da interface atrelada a uma constante de tempo (τ). Enquanto o C'' representa processos de relaxação da interface, efeitos térmicos, entre outros e que podem ser associados ao tempo de relaxação dielétrica (τ_0), inverso da frequência de corte (f_0) que divide a predominância capacitiva e a resistiva. O valor de τ_0 tem relação direta com o tempo de descarga do sistema (TABERNA et al, 2003).

$$C' = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad \text{Equação 9}$$

$$C'' = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad \text{Equação 10}$$

sendo ω a frequência angular, que corresponde à $\omega = 2\pi f$.

Com isso, é possível observar que C' aumenta no sentido de baixa frequência, devido à penetração dos íons nos poros, formando EDL na interface dos eletrodos de **rGO 0,5** e **N-rGO 0,5**. Extrapolando duas retas, como indicado na Figura 48, encontramos o ponto de intersecção que determina a capacitância real dos sistemas. Os valores foram inferiores ($0,715 \text{ mF cm}^{-2}$ para o **rGO 0,5** e $2,68 \text{ mF cm}^{-2}$ para o **N-rGO 0,5**) aos obtidos na voltametria, porém, o aumento foi proporcional nas duas caracterizações (~ 3 vezes maior para o sistema **N-rGO 0,5**). Quanto à análise de C'' , o sistema **N-rGO 0,5** apresentou valor de τ_0 $\sim 80\%$ maior ($\sim 0,50 \text{ s}$) que para o **rGO 0,5** ($\sim 0,08 \text{ s}$). Esse resultado pode ser correlacionado com os efeitos de poros mencionados anteriormente, que conferem uma maior resistência ôhmica na carga e descarga da EDL, e, conseqüentemente, no tempo de descarga do eletrodo.

6 PERSPECTIVAS

- Utilização das técnicas eletroquímicas galvanostáticas, como a ciclagem (carga/descarga), para medidas reais de capacitância e modelagem dos dados de EIE para o circuito adequado ao sistema, afim de compreender as contribuições existentes;
- Análise de porosimetria e XPS para maior compreensão da área superficial e estrutura dos materiais sintetizados;
- Utilização de diferentes métodos de secagem para o aproveitamento das propriedades das esponjas **N-rGO 1,5** e **N-rGO 3,0** com elevada dopagem de N (assim como para os **rGO 1,5** e **rGO 3,0**), como a liofilização ou sonicação das esponjas pós-purificação para dispersão e formação de produto em pó;
- Estudo aprofundado do potencial do polivinilbutiral (PVB) como aglutinante hidrofílico frente aos polímeros com menor apelo ambiental usualmente adotados na literatura, como o politetrafluoretileno (PTFE) ou o fluoreto de polivinidileno (PVDF), para maior compreensão da sua influência nas propriedades morfológicas e eletroquímicas dos eletrodos;
- Escalonamento da síntese com reatores de maior capacidade volumétrica para investigação da reprodutibilidade e rendimento da rota;
- Emprego dos materiais preparados neste trabalho na construção de sistemas flexíveis com eletrólitos sólidos baseados em células de dois eletrodos ou microsupercapacitores;
- Avaliação dos materiais sintetizados em outros dispositivos de armazenamento de energia, como baterias de íon-lítio (LIBs).

7 CONCLUSÕES

Foram investigados os GOs obtidos de sínteses baseadas no método consolidado de Hummers, variando a proporção do agente oxidante (KMnO_4) e precursor de carbono (grafite em pó comercial). As propriedades dos GOs com baixo grau de oxidação (**GO 0,5**) têm sido pouco exploradas na literatura até o momento, sendo aprofundado nesse trabalho sua caracterização estrutural e correlação com o chamado **grafeno turbostrático**. Essa classe de grafenos se comporta como grafeno SLG, porém, apresentando múltiplas camadas. Dessa forma, o **GO 0,5** se mostrou um bom candidato para aplicações destinadas comumente ao grafeno, devido à simplicidade, pois não requer equipamentos sofisticados, e baixo custo da sua rota quando comparada às utilizadas convencionalmente. Após a redução hidrotérmica, poucas mudanças foram observadas nas caracterizações adotadas para o **rGO 0,5**, exceto pelas condutividades e capacitâncias apresentadas (triplicou do **GO 0,5** para o **rGO 0,5**). Isso indicou que o método hidrotérmico foi capaz de não apenas reduzir os GOs (removeu ~70% dos oxigênios na redução do **GO 3,0** a **rGO 3,0**) como também melhorar as propriedades elétricas e eletroquímicas dos materiais por alterações morfológicas.

Analisando as imagens de MEV e resultados eletroquímicos, a rota hidrotérmica na presença de ureia, produzindo N-rGOs, promoveu a síntese de materiais com poros reduzidos e, conseqüentemente, maior área superficial, se tornando um forte candidato para eletrodos de supercapacitores. Essa rota foi capaz de incorporar alto teor de nitrogênio no **N-rGO 3,0**, havendo um aumento gradual de acordo com o grau de oxidação do precursor. Isso apoia fortemente o mecanismo proposto por Sun e colaboradores (2012), havendo dependência da densidade de grupos nitrogenados inseridos na estrutura com a densidade de grupos oxigenados presentes no precursor. Entretanto, o **N-rGO 1,5** e o **N-rGO 3,0** tiveram sua área superficial reduzida em ~90% pelo método de secagem inadequado (dessecador à vácuo), colapsando a estrutura de esponja formada. Esse fator contribuiu negativamente na capacitância final dos eletrodos formados por esses materiais, apresentando menores valores que o eletrodo de **N-rGO 0,5**. Assim, mesmo com baixa incorporação de N, os resultados eletroquímicos do eletrodo de **N-rGO 0,5** indicaram contribuição da morfologia e dos grupos nitrogenados presentes na capacidade de armazenar carga. Dessa forma, as metodologias investigadas neste trabalho foram capazes de gerar materiais ajustáveis e promissores na aplicação proposta.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W. et al. **Physical chemistry of surfaces**. *New York: Interscience Publishers*, 1967.
- AHN, J. & HONG, B. H. **Graphene for displays that bend**. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 10, p. 737-738, 2014.
- ARUNKUMAR, M. & PAUL, A. **Importance of electrode preparation methodologies in supercapacitor applications**. *ACS Omega*, v. 2, n. 11, p. 8039, 2017.
- ASHEGHI, M. et al. **Temperature-dependent thermal conductivity of single-crystal silicon layers in SOI substrates**. *Journal of Heat Transfer*, v. 120, n. 1, p. 30-36, 1998. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.
- ASHRAF, A. et al. **Doping-induced tunable wettability and adhesion of graphene**. *Nano Letters*, v. 16, n. 7, p. 4708-4712, 2016.
- BAE, S. et al. **Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes**. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 8, p. 574, 2010.
- BAE, S. et al. **Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes**. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 8, p. 574, 2010.
- BETHUNE, D. S. et al. **Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls**. *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 605-607, 1993.
- BOEHM, H. P. et al. **Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994)**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 9, p. 1893-1901, 1994.
- BOLOTIN, K. I. et al. **Ultrahigh electron mobility in suspended graphene**. *Solid State Communications*, v. 146, n. 9-10, p. 351-355, 2008.
- BOOKER, R. D. & BOYSEN, E. **Nanotechnology for dummies**. *John Wiley & Sons*, 2005.
- BOSCH-NAVARRO, C. et al. **Influence of the pH on the synthesis of reduced graphene oxide under hydrothermal conditions**. *Nanoscale*, v. 4, n. 13, p. 3977-3982, 2012.
- BRISEBOIS, P. P. & SIAJ, M. **Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation**. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 5, p. 1517-1547, 2020.
- BRODIE, B. C. **XIII. On the atomic weight of graphite**. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, n. 149, p. 249-259, 1859.
- BRODIE, B. **Note sur un nouveau procédé pour la purification et la désagrégation du graphite**. *Ann. Chim. Phys.*, v. 45, p. 351-353, 1855.
- BUGAY, D. E. **Characterization of the solid-state: spectroscopic techniques**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 48, n. 1, p. 43-65, 2001.
- CAI, J. et al. **Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons**. *Nature*, v. 466, n. 7305, p. 470-473, 2010.
- CANÇADO, L. G. et al. **General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy**. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 16, p. 163106, 2006.

- CAO, K. et al. **Elastic straining of free-standing monolayer graphene.** *Nature Communications*, v. 11, n. 1, p. 1-7, 2020.
- CHANG, B. Y. S. et al. **Facile hydrothermal preparation of titanium dioxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite.** *International Journal of Nanomedicine*, v. 7, p. 3379, 2012.
- CHEN, Q. et al. **Effect of different gel electrolytes on graphene-based solid-state supercapacitors.** *RSC Advances*, v. 4, n. 68, p. 36253-36256, 2014.
- CHOI, W. & LEE, J. **Graphene: synthesis and applications.** *CRC Press*, 2011.
- CHOUHARY, S. et al. **Hydrothermal deoxygenation of graphene oxide: chemical and structural evolution.** *Chemistry—An Asian Journal*, v. 8, n. 9, p. 2070-2078, 2013.
- CHOWDHURY, D. R. et al. **Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis.** *RSC Advances*, v. 4, n. 29, p. 15138-15145, 2014.
- CHUA, C. K. & PUMERA, M. **Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.
- CHUNG, D. D. L. **Review graphite.** *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 8, p. 1475-1489, 2002.
- COMPTON, O. C. et al. **Chemically active reduced graphene oxide with tunable C/O ratios.** *ACS Nano*, v. 5, n. 6, p. 4380-4391, 2011.
- CORDINER, M. A. et al. **Confirming interstellar C₆₀⁺ using the hubble space telescope.** *The Astrophysical Journal Letters*, v. 875, n. 2, p. L28, 2019.
- DAI, J. et al. **Surface properties of graphene: relationship to graphene-polymer composites.** *Rev. Adv. Mater. Sci.*, v. 40, n. 1, p. 60-71, 2015.
- DAS SARMA, S & HWANG, E. H. **Density-dependent electrical conductivity in suspended graphene: Approaching the Dirac point in transport.** *Physical Review B*, v. 87, n. 3, p. 035415, 2013.
- DAS, A. et al. **Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor.** *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 4, p. 210-215, 2008.
- DENG, D. et al. **Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis.** *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 5, p. 1188-1193, 2011.
- DENG, S. & BERRY, V. **Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications.** *Materials Today*, v. 19, n. 4, p. 197-212, 2016.
- DIMIEV, A. M. & EIGLER, S. **Graphene oxide: fundamentals and applications.** *John Wiley & Sons*, 2016.
- DIMIEV, A. M. & TOUR, J. M. **Mechanism of graphene oxide formation.** *ACS nano*, v. 8, n. 3, p. 3060-3068, 2014.
- DIMIEV, A. M. et al. **Direct real-time monitoring of stage transitions in graphite intercalation compounds.** *ACS Nano*, v. 7, n. 3, p. 2773-2780, 2013.
- THE NOBEL PRIZE¹. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/lists/all-nobel-prizes-in-chemistry/>>. Acessado em: 11 mar. 2021.
- THE NOBEL PRIZE². Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/lists/all-nobel-prizes-in-physics/>>. Acessado em: 11 mar. 2021.

- DOWNS, R. T. et al. **Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials.** *American Mineralogist*, v. 78, n. 9-10, p. 1104-1107, 1993.
- DRESSELHAUS, M. S. et al. **Physics of carbon nanotubes.** *Carbon*, v. 33, n. 7, p. 883-891, 1995.
- FANG, X. Y. et al. **Temperature-and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets.** *Physics Letters A*, v. 379, n. 37, p. 2245-2251, 2015.
- FENG, W. et al. **Two-dimensional fluorinated graphene: synthesis, structures, properties and applications.** *Advanced Science*, v. 3, n. 7, p. 1500413, 2016.
- FERRARI, A. C. & BASKO, D. M. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.** *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 235-246, 2013.
- FERRARI, A. C. & ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** *Physical Review B*, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.
- FERRARI, A. C. **Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.** *Solid State Communications*, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, 2007.
- FIC, K. et al. **Sustainable materials for electrochemical capacitors.** *Materials Today*, v. 21, n. 4, p. 437-454, 2018.
- FLACCUS, Q. H. **The Epistles of Horace - Book 1**, c. 21 a.C.
- GARLOW, J. A. et al. **Large-area growth of turbostratic graphene on Ni (111) via physical vapor deposition.** *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2016.
- Gavryushin, V. **Graphene Brillouin Zone and Electronic Energy Dispersion.** *Wolfram Demonstrations Project*. Acessado em: <http://demonstrations.wolfram.com/GrapheneBrillouinZoneAndElectronicEnergyDispersion/>. Publicado em: 7 mar. 2011. Acessado em: 24 mar. 2021.
- GEIM, A. K. & NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene.** *Nature Materials*, v. 6, p. 183, 2007.
- GONG, J. R. **Graphene: Synthesis, Characterization, Properties and Applications.** *BoD-Books on Demand*, 2011.
- GONZÁLEZ, J. et al. **Unconventional quasiparticle lifetime in graphite.** *Physical review letters*, v. 77, n. 17, p. 3589, 1996.
- HALDANE, F. D. M. **Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the " parity anomaly".** *Physical Review Letters*, v. 61, n. 18, p. 2015, 1988.
- HAN, T. et al. **Graphene-based flexible electronic devices.** *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 118, p. 1-43, 2017.
- HERNANDEZ, Yenny et al. **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite.** *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 9, p. 563-568, 2008.
- HOFMANN, U. & KÖNIG, E. **Untersuchungen über graphitoxyd.** *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 234, n. 4, p. 311-336, 1937.

- HOLDER, C. F. & SCHAAK, R. E. **Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials.** 2019.
- HOMOLA, T. et al. **Atmospheric pressure diffuse plasma in ambient air for ITO surface cleaning.** *Applied Surface Science*, v. 258, n. 18, p. 7135-7139, 2012.
- HOWARD, J. B. et al. **Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames.** *Nature*, v. 352, n. 6331, p. 139-141, 1991.
- HUANG, Y. et al. **Bipolar nitrogen-doped graphene frameworks as high-performance cathodes for lithium ion batteries.** *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 4, p. 1588-1594, 2017.
- HUGHES, T. V.; CHAMBERS, C. R. **405480.** *US Patent*, 1889.
- HUMMERS JR, W. S. & OFFEMAN, R. E. **Preparation of graphitic oxide.** *Journal of The American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- IJIMA, S. & ICHIHASHI, T. **Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.** *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.
- IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** *Nature*. v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- IR Spectrum Table & Chart,** *Merck.* Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. Acessado em: 07 jun. 2021.
- JAPPOR, H. R. & KHUDAIR, S. A. M. **Electronic properties of adsorption of CO, CO₂, NH₃, NO, NO₂ and SO₂ on nitrogen doped graphene for gas sensor applications.** *Sensor Letters*, v. 15, n. 5, p. 432-439, 2017.
- JIA, L. et al. **Highly durable N-doped graphene/CdS nanocomposites with enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light irradiation.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 23, p. 11466-11473, 2011.
- JIANG, B. et al. **Highly concentrated, stable nitrogen-doped graphene for supercapacitors: Simultaneous doping and reduction.** *Applied Surface Science*, v. 258, n. 8, p. 3438-3443, 2012.
- JOHNSON, D. W. et al. **A manufacturing perspective on graphene dispersions.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 20, n. 5-6, p. 367-382, 2015.
- JONES, D. E. H. **Hollow molecules.** *New Scientist*, n. 32, p. 245, 1966.
- JORCIN, J. et al. **CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy.** *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 8-9, p. 1473-1479, 2006.
- KANG, J. et al. **Catalytic degradation of antibiotics by metal-free catalysis over nitrogen-doped graphene.** *Catalysis Today*, 2018.
- KANIYOOR, A. & RAMAPRABHU, S. A **Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene.** *Aip Advances*, v. 2, n. 3, p. 032183, 2012.
- KATSNELSON, M. I. **Graphene: carbon in two dimensions.** *Cambridge University Press*, 2012.
- KAULING, A. P. et al. **The worldwide graphene flake production.** *Advanced Materials*, v. 30, n. 44, p. 1803784, 2018.
- KIANG, C. H. et al. **Carbon nanotubes with single-layer walls.** *Carbon*, v. 33, n. 7, p. 903-914, 1995.

- KOCH, K. R. **Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide.** *Journal of Chemical Education*, v. 59, n. 11, p. 973, 1982.
- KONKENA, B. & VASUDEVAN, S. **Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through p K a measurements.** *The journal of physical chemistry letters*, v. 3, n. 7, p. 867-872, 2012.
- KÖTZ, R. & CARLEN, M. J. E. A. **Principles and applications of electrochemical capacitors.** *Electrochimica acta*, v. 45, n. 15-16, p. 2483-2498, 2000.
- KRISHNAN, A. et al. **Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces.** *Nature*, v. 388, n. 6641, p. 451-454, 1997.
- KROTO, H. W. et al. **C₆₀: Buckminsterfullerene.** *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
- KUDIN, K. N. et al. **Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets.** *Nano Letters*, v. 8, n. 1, p. 36-41, 2008.
- KUMAR, N. et al. **Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review.** *FlatChem*, p. 100224, 2021.
- KUMAR, Y. et al. **Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 23, n. 3, p. 667-692, 2019.
- LAI, L. et al. **Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction.** *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 7, p. 7936-7942, 2012.
- LAMBIN, P. **Elastic properties and stability of physisorbed graphene.** *Applied Sciences*, v. 4, n. 2, p. 282-304, 2014.
- LANDAU, L. D. & LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics. Part I.** Pergamon Press, Oxford, 1980.
- LEE, C. et al. **Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.** *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.
- LEENAERTS, O. et al. **Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory.** *Physical Review B*, v. 79, n. 23, p. 235440, 2009.
- LERF, A. et al. **Structure of graphite oxide revisited.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.
- LI, H. et al. **Electrochemical immunosensor with N-doped graphene-modified electrode for label-free detection of the breast cancer biomarker CA 15-3.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 43, p. 25-29, 2013.
- LI, J. J. & COREY, E. J. **Name Reactions of Functional Group Transformations.** John Wiley & Sons, 2007.
- LI, Y. et al. **Facile synthesis of nitrogen-doped carbon materials with hierarchical porous structures for high-performance supercapacitors in both acidic and alkaline electrolytes.** *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 21, p. 13154-13163, 2019.
- LIM, D. J. et al. **Universal Scherrer equation for graphene fragments.** *Carbon*, v. 162, p. 475-480, 2020.

- LIN, L. et al. **Synthesis challenges for graphene industry.** *Nature Materials*, v. 18, n. 6, p. 520-524, 2019.
- LIU, J. et al. **Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 25, p. 12435-12452, 2012.
- LIU, L. et al. **N-doped porous carbon nanosheets as pH-universal ORR electrocatalyst in various fuel cell devices.** *Nano Energy*, v. 49, p. 393-402, 2018.
- LUICAN, A. et al. **Single-layer behavior and its breakdown in twisted graphene layers.** *Physical Review Letters*, v. 106, n. 12, p. 126802, 2011.
- LUONG, D. X. et al. **Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis.** *Nature*, v. 577, n. 7792, p. 647-651, 2020.
- MA, C. et al. **Nitrogen-doped graphene nanosheets as anode materials for lithium ion batteries: a first-principles study.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 18, p. 8911-8915, 2012.
- MALAS, A. et al. **Effect of the GO reduction method on the dielectric properties, electrical conductivity and crystalline behavior of PEO/rGO nanocomposites.** *Polymers*, v. 9, n. 11, p. 613, 2017.
- MAOUCHE, C. et al. **A 3D nitrogen-doped graphene aerogel for enhanced visible-light photocatalytic pollutant degradation and hydrogen evolution.** *RSC Advances*, v. 10, n. 21, p. 12423-12431, 2020.
- MARINHO, B. et al. **Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder.** *Powder Technology*, v. 221, p. 351-358, 2012.
- MATTEVI, C. et al. **A review of chemical vapour deposition of graphene on copper.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 10, p. 3324-3334, 2011.
- MatWeb: Online Materials Information Resource.** Disponível em: <http://www.matweb.com/>. Acessado em: 06 mai. 2021.
- MENG, J. et al. **Nitrogen-doped graphene aerogels as anode materials for lithium-ion battery: Assembly and electrochemical properties.** *Materials Letters*, v. 160, p. 392-396, 2015.
- MERMIN, N. D. **Crystalline order in two dimensions.** *Physical Review*, v. 176, n. 1, p. 250, 1968.
- MEYER, J. C. et al. **The structure of suspended graphene sheets.** *Nature*, v. 446, n. 7131, p. 60-63, 2007.
- MINTMIRE, J. W. & WHITE, C. T. **Electronic and structural properties of carbon nanotubes.** *Carbon*, v. 33, n. 7, p. 893-902, 1995.
- MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M. **The limit of application of the Scherrer equation.** *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, v. 74, n. 1, p. 54-65, 2018.
- MONTHIOUX, M. & KUZNETSOV, V. L. **Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?** *Carbon*, v. 44, n. 9, p. 1621-1623, 2006.
- MOREIRA, L. M. **Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions.** Tese (Doutorado em Física), *Universidade Federal de Minas Gerais*, 2009.

- MORIN, F. J. & MAITA, J. P. **Electrical properties of silicon containing arsenic and boron.** *Physical Review*, v. 96, n. 1, p. 28, 1954.
- MUNGSE, H. P. et al. **Hydrothermal deoxygenation of graphene oxide in sub-and supercritical water.** *Rsc Advances*, v. 4, n. 43, p. 22589-22595, 2014.
- NEMANICH, R. J. & SOLIN, S. A. **First-and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite.** *Physical Review B*, v. 20, n. 2, p. 392, 1979.
- NOVOSELOV, K. S. et al. **Electric field effect in atomically thin carbon films.** *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- NOVOSELOV, K. S. et al. **Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.** *Nature*, v. 438, n. 7065, p. 197-200, 2005.
- NOVOSELOV, K. S. **Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland.** *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 3, p. 837, 2011.
- PAREDES, J. I. et al. **Graphene oxide dispersions in organic solvents.** *Langmuir*, v. 24, n. 19, p. 10560-10564, 2008.
- PARTOENS, B. & PEETERS, F. M. **From graphene to graphite: Electronic structure around the K point.** *Physical Review B*, v. 74, n. 7, p. 075404, 2006.
- PEI, S. & CHENG, H. **The reduction of graphene oxide.** *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012.
- PHILLIPS, T. **Starting Fire With Water.** *Nasa Science: Share The Science*, 2014. Disponível em: https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2014/10jan_firewater/. Acessado em: 23 mai. 2021.
- PIMENTA, M. A. et al. **Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 11, p. 1276-1290, 2007.
- PÓCSIK, I. et al. **Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 227, p. 1083-1086, 1998.
- POP, E. et al. **Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications.** *MRS Bulletin*, v. 37, n. 12, p. 1273-1281, 2012.
- POPE, C. G. **X-ray diffraction and the Bragg equation.** *Journal of chemical education*, v. 74, n. 1, p. 129, 1997.
- POPOV, V. N. et al. **Resonant Raman spectra of graphene with point defects.** *Carbon*, v. 47, n. 10, p. 2448-2455, 2009.
- POPOVA, A. N. **Crystallographic analysis of graphite by X-ray diffraction.** *Coke and Chemistry*, v. 60, n. 9, p. 361-365, 2017.
- PUTRI, L. K. et al. **Heteroatom doped graphene in photocatalysis: a review.** *Applied Surface Science*, v. 358, p. 2-14, 2015.
- QIU, Y. et al. **High performance supercapacitors based on highly conductive nitrogen-doped graphene sheets.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 27, p. 12554-12558, 2011.
- RAFIEE, J. et al. **Wetting transparency of graphene.** *Nature Materials*, v. 11, n. 3, p. 217-222, 2012.
- RAO, R. et al. **Effects of layer stacking on the combination Raman modes in graphene.** *Acs Nano*, v. 5, n. 3, p. 1594-1599, 2011.

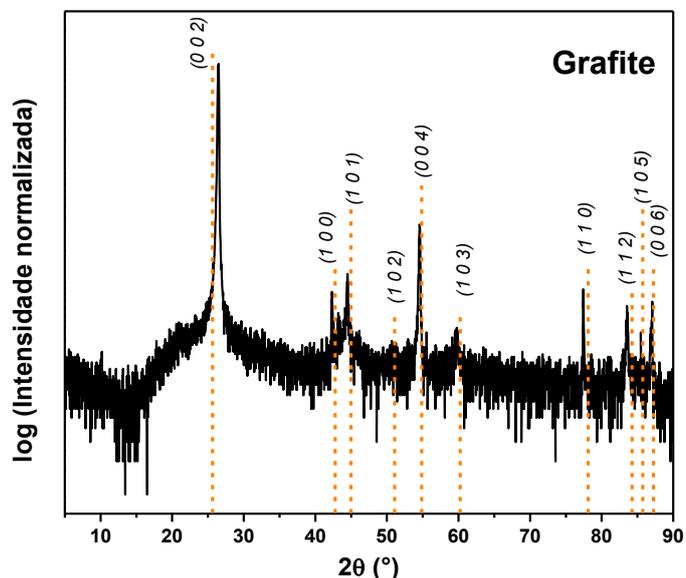
- REN, P. et al. **Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate.** *Nanotechnology*, v. 22, n. 5, p. 055705, 2010.
- ROBERTSON, J. & DAVIS, C. A. **Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon.** *Diamond and Related Materials*, v. 4, n. 4, p. 441-444, 1995.
- ROHLFING, E. A. et al. **Production and characterization of supersonic carbon cluster beams.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 7, p. 3322-3330, 1984.
- ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCE. **Scientific Background On The Nobel Prize In Physics 2010: Graphene.** 2010.
- ROYER, D. J. **Evidence for the existence of the permanganyl ion in sulphuric acid solutions of potassium permanganate.** *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 17, n. 1-2, p. 159-167, 1961.
- SAITO, R. et al. **Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀.** *Physical Review B*, v. 46, n. 3, p. 1804, 1992.
- SCHERRER, P. **Göttinger nachrichten math. Phys**, v. 2, p. 98-100, 1918.
- SCHIRO, T. et al. **Connecting dopant bond type with electronic structure in N-doped graphene.** *Nano Letters*, v. 12, n. 8, p. 4025-4031, 2012.
- SEAH, C. et al. **Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals.** *Carbon*, v. 70, p. 1-21, 2014.
- SHALABY, A. et al. **Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy.** *Bulgarian Chemical Communications*, v. 47, n. 1, p. 291-295, 2015.
- SHALLCROSS, S. et al. **Electronic structure of turbostratic graphene.** *Physical Review B*, v. 81, n. 16, p. 165105, 2010.
- SHAMS, S. S. et al. **Graphene synthesis: a Review.** *Materials Science-Poland*, v. 33, n. 3, p. 566-578, 2015.
- SHIMADZU CORPORATION. **Spectral Characteristics Dependent on ATR Crystal Selection - Differences in Properties (Shape, Hardness, Refractive Index) According to Sample.** Nota de aplicação, nº A485, mar. 2015.
- SHIN, Y. J. et al. **Surface-energy engineering of graphene.** *Langmuir*, v. 26, n. 6, p. 3798-3802, 2010.
- SIVUDU, K. S. & MAHAJAN, Y. **Mass production of high quality graphene: An analysis of worldwide patents.** *Nanowerk*, 2012. Disponível em: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=25744.php>. Acessado em: 25 mai. 2021.
- SOUSA, E. R. de et al. **Graphite electrodes modified by 8-hydroxyquinolines and its application for the determination of copper in trace levels.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 1, p. 177-183, 2006.
- SPAIN, I. L. et al. **Electronic properties of well oriented graphite.** *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 262, n. 1128, p. 345-386, 1967.
- SPEIGHT, J. G. **Lange's handbook of chemistry.** McGraw-Hill Education, 2017.
- SPROULE, A. **Thomas A. Edison: The World's Greatest Inventor.** Blackbirch Press, Incorporated, 2000.

- STANKOVICH, S. et al. **Graphene-based composite materials.** *Nature*, v. 442, n. 7100, p. 282-286, 2006.
- STANKOVICH, S. et al. **Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.** *Carbon*, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.
- STAUDENMAIER, L. **Verfahren zur darstellung der graphitsäure.** *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, v. 31, n. 2, p. 1481-1487, 1898.
- STOBINSKI, L. et al. **Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 195, p. 145-154, 2014.
- SUMMERFIELD, S. & REID, H. **Introduction to Molecular Spectroscopy.** *Loughborough University*, 2010.
- SUN, L. et al. **Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage.** *Rsc Advances*, v. 2, n. 10, p. 4498-4506, 2012.
- TABERNA, P. L. et al. **Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors.** *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, n. 3, p. A292, 2003.
- TETLOW, H. et al. **Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment.** *Physics Reports*, v. 542, n. 3, p. 195-295, 2014.
- THIRUMOORTHY, M. & PRAKASH, J. T. J. **Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique.** *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 4, n. 1, p. 124-132, 2016.
- THOMPSON-FLAGG, R. C. et al. **Rippling of graphene.** *EPL (Europhysics Letters)*, v. 85, n. 4, p. 46002, 2009.
- TOUR, J. M. **Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics.** *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 163-171, 2014.
- TRÖMEL, M. & RUSS, M. **Dimanganese heptoxide for the selective oxidation of organic substrates.** *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 26, n. 10, p. 1007-1009, 1987.
- TSUCHIYA, T. et al. **Specimen size effect on tensile strength of surface-micromachined polycrystalline silicon thin films.** *Journal of Microelectromechanical Systems*, v. 7, n. 1, p. 106-113, 1998.
- TUINSTRA, F. & KOENIG, J. L. **Raman spectrum of graphite.** *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.
- VAN NOORDEN, R. **Moving towards a graphene world.** *Nature* v. 442, p. 228-229, 2006.
- VENABLE, J. A. et al. **Nucleation and growth of thin film.** *Reports on Progress in Physics*, v. 47, n. 4, p. 399-459, 1984.
- VOL'FKOVICH, Y. M. & SERDYUK, T. M. **Electrochemical capacitors.** *Russian journal of electrochemistry*, v. 38, n. 9, p. 935-959, 2002.
- WANG, H. et al. **Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 14, p. 5430-5434, 2011.

- WANG, S et al. **Wettability and surface free energy of graphene films.** *Langmuir*, v. 25, n. 18, p. 11078-11081, 2009.
- WANG, X. et al. **Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 20, p. 7067-7098, 2014.
- WANG, X. et al. **Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells.** *Nano Letters*, v. 8, n. 1, p. 323-327, 2008.
- WARREN, B. E. **X-ray diffraction in random layer lattices.** *Physical Review*, v. 59, n. 9, p. 693, 1941.
- WEI, D. et al. **Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties.** *Nano Letters*, v. 9, n. 5, p. 1752-1758, 2009.
- WU, T. et al. **Few-layer graphene sheet-passivated porous silicon toward excellent electrochemical double-layer supercapacitor electrode.** *Nanoscale Research Letters*, v. 13, n. 1, p. 1-9, 2018.
- WU, Z. et al. **Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation.** *ACS Nano*, v. 3, n. 2, p. 411-417, 2009.
- XU, Y. et al. **Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process.** *ACS Nano*, v. 4, n. 7, p. 4324-4330, 2010.
- YADAV, R. & DIXIT, C. K. **Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review.** *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 2, n. 2, p. 141-149, 2017.
- YANG, G. et al. **Structure of graphene and its disorders: a review.** *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 19, n. 1, p. 613-648, 2018.
- YOUNG, R. J. et al. **The mechanics of graphene nanocomposites: a review.** *Composites Science and Technology*, v. 72, n. 12, p. 1459-1476, 2012.
- YUAN, W. et al. **Mesoporous nitrogen-doped graphene aerogels with enhanced rate capability towards high performance supercapacitors.** *Ceramics International*, v. 43, n. 15, p. 11563-11568, 2017.
- ZHAI, P. et al. **High Electrocatalytic and Wettable Nitrogen-Doped Microwave-Exfoliated Graphene Nanosheets as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells.** *Small*, v. 10, n. 16, p. 3347-3353, 2014.
- ZHANG, X. et al. **Highly hydrophobic and adhesive performance of graphene films.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 33, p. 12251-12258, 2011.
- ZHENG, C. et al. **Cooperation of micro-and meso-porous carbon electrode materials in electric double-layer capacitors.** *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 13, p. 4406-4409, 2010.

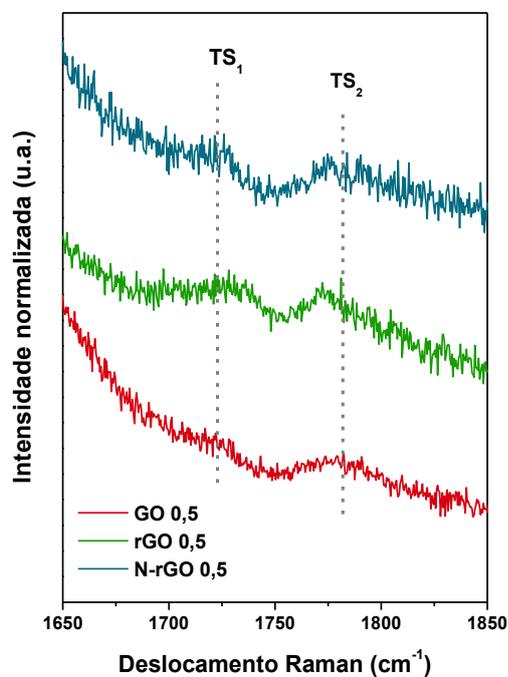
APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES

Figura 49 – Padrão de DRX da grafite em pó. (— Picos apresentados no CIF da plataforma RUFF³)



Fonte: Autoria própria (2021)

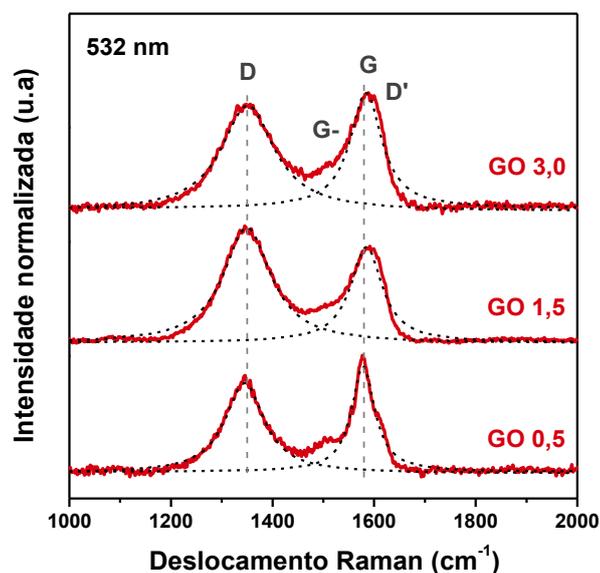
Figura 50 – Faixa de 1650 a 1850 cm^{-1} do espectro Raman dos materiais GO 0,5, rGO 0,5 e N-rGO 0,5.



Fonte: Autoria própria

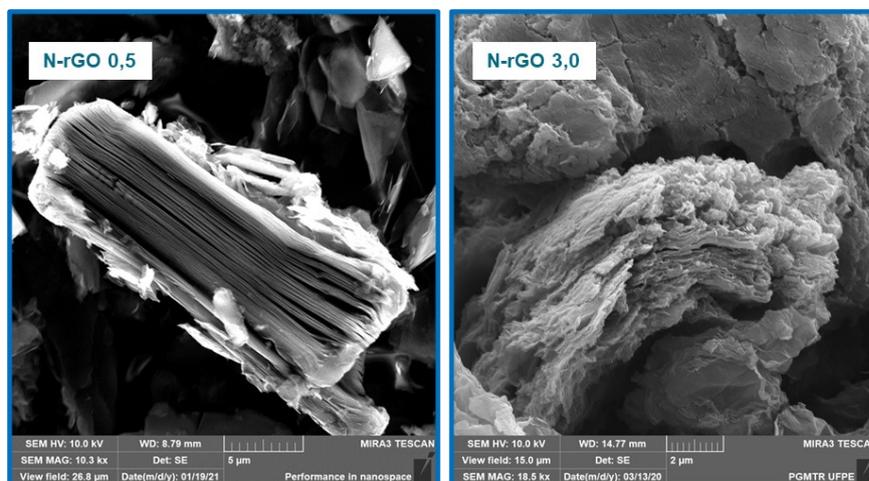
³ DOWNS, R. T. et al. Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. *American Mineralogist*, v. 78, n. 9-10, p. 1104-1107, 1993.

Figura 51– Espectros Raman dos GOs obtidos com laser em 532 nm (2,33 eV). (— Análise de picos)



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 52 – Imagens das Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEVs) em outras regiões do N-rGO 0,5 e N-rGO 3,0.



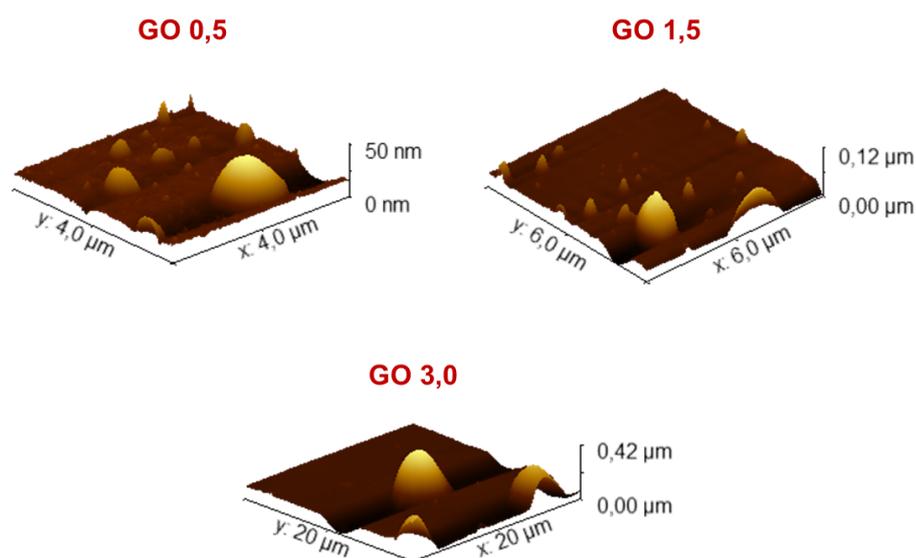
Fonte: Autoria própria (2021)

ANÁLISE PRELIMINAR DA MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O microscópio *AIST-NT SmartSPM* do sistema AFM-Raman *OMEGASCOPE* foi utilizado nas análises de AFM. As amostras foram preparadas na forma de suspensão diluída e gotejadas sobre substrato plano de mica e secas na estufa à 60 °C. O software de acesso livre *GWYDDION* foi utilizado para tratamento e extração de dados.

A rugosidade média do substrato de mica utilizado foi mensurada, atingindo (4 ± 1) pm. Isso indicou uma superfície adequada para a análise, tendo em vista que a grandeza das amostras seja estimada na ordem de nanômetros. A Figura A5 apresenta as imagens de AFM obtidas para os GOs sintetizados e a Tabela A1 apresenta os dados extraídos da análise de grãos. A análise de AFM superestima os valores encontrados no DRX, indicando números de camadas (N_{AFM}) elevados. Esse último parâmetro foi calculado baseado na Equação 4, considerando o valor de d_{002} e altura obtida na microscopia. A superestimação da quantidade de camadas de GO pode ocorrer devido à interação dos materiais com o solvente utilizado, formando aglomerados, além do forte indício da ocorrência de artefatos.

Figura 53 – Imagens da Microscopia de Força Atômica (AFM) dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).



Fonte: Autoria própria (2021)

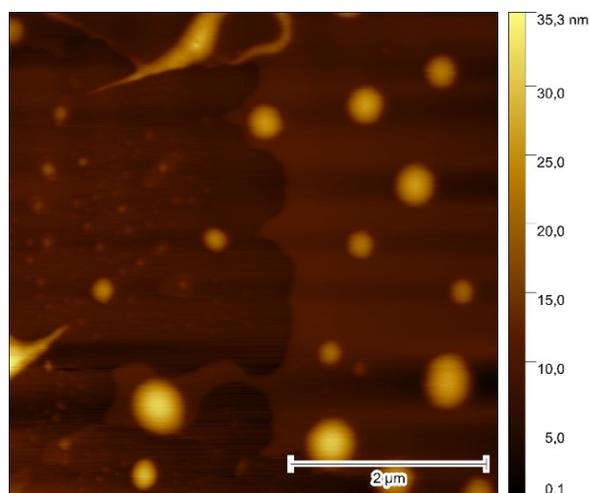
Tabela 11 – Dados extraídos por análise de grãos das imagens de AFM dos óxidos de grafeno sintetizados em diferentes graus de oxidação (GOs).

Material	Altura Média (nm)	Largura Média (nm)	N_{AFM}
GO 0,5	20	50-120	59
GO 1,5	45	90-140	57
GO 3,0	120	370-430	129

Fonte: Autoria própria

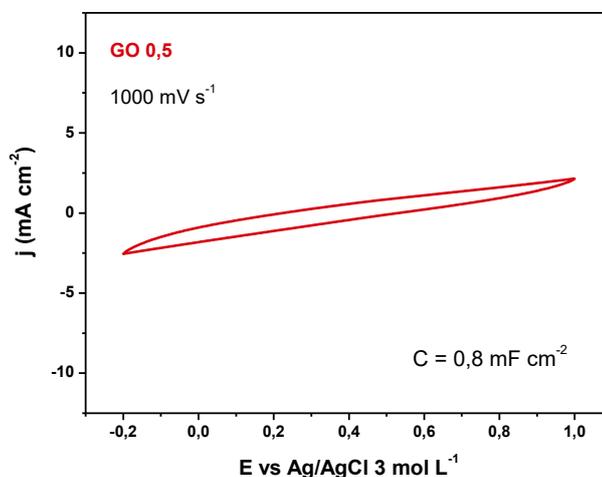
Assim como no Raman, os valores de L_{DRX} são subestimados em relação às dimensões encontradas na análise das imagens de AFM tanto para os GOs ($\sim 10^2$ nm) quanto para o N-rGO 0,5 (130-200 nm), assim como a altura D do cristalito. A altura obtida na análise de grãos, comparando os dados do GO 0,5, o N-rGO 0,5 sofreu uma pequena diminuição na altura (de 20 para 18 nm) e N_{AFM} (de 59 para 54), indicando uma natureza de grafenos do tipo GNP. Um estudo mais completo variando os solventes utilizados no preparo das suspensões nas análises de AFM pode ser realizado, com o intuito de eliminar efeitos de aglomeração de partículas e obter dados mais precisos.

Figura 54 – Imagem da Microscopia de Força Atômica (AFM) do N-rGO 0,5.



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 55 – Voltamograma cíclico com velocidades de varredura (ν) de 1000 mV s^{-1} do GO 0,5 e o valor da capacitância específica (C) extraído.



Fonte: Autoria própria (2021)