# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

# LUCAS LODOVICO DE CARVALHO

# Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno.

Versão Corrigida da Dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 06/06/2014

# LUCAS LODOVICO DE CARVALHO

# Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto M. Torresi

São Paulo

2014



# "Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno"

# LUCAS LODOVICO DE CARVALHO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo IQ - USP

Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima IQSC - USP

> SÃO PAULO 06 de agosto de 2014

### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Torresi e a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Susana I. C. Torresi, pelos anos de orientação e aconselhamento.

A Dr.<sup>a</sup> Tânia M. Benedetti, por me introduzir ao Laboratório de Materiais Eletroativos.

Ao Prof. Dr. José M. Rosolen e Dr.<sup>a</sup> Elaine Y. Matsubara, pela ajuda com as amostras de grafeno.

Dr. Vinicius Gonçales e Dr.<sup>a</sup> Tânia M. Benedetti pela ajuda com obtenção de imagens de MEV e AFM.

A todos os outros membros do LME e companheiros do IQ-USP, pelos anos de amizade e auxílio acadêmico, em especial ao Dr. Vitor L. Martins, por estar sempre ao meu lado.

A FAPESP pelo apoio financeiro, processo 2011/16078-3.

Aos familiares e amigos de outras datas, pelo apoio pessoal.

### **RESUMO**

Lodovico, L. **Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno.** 2014. 79p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A demanda crescente por meios de armazenar eficientemente energia elétrica tem incentivado a busca de materiais que melhorem o desempenho específico de dispositivos armazenadores de carga elétrica. Dentre os materiais a base de carbono, destaca-se o grafeno e seus derivados como tendo grande potencial para aumentar o desempenho de tais. Nesse trabalho, estudam-se duas abordagens para a imobilização de grafeno sobre condutores metálicos e o efeito que essas tem na eletroquímica dos sistemas. De maneira geral, evitou-se a utilização de polímeros como aglutinantes na construção de eletrodos, visto que esses podem interferir negativamente na eletroquímica do sistema (além de não serem condutores elétricos, não têm nenhum benefício em relação a aumento de capacitância do eletrodo). As metodologias estudadas podem ser separadas em duas categorias, sendo essas a de eletrodos obtidos por deposição eletroforética de derivados de grafeno e imobilização de grafeno sobre condutores metálicos pelo uso de camadas orgânicas, que servem de ponto de ancoragem para os derivados de grafeno. Os eletrodos foram então caracterizados eletroquimicamente, visando principalmente seu uso em capacitores eletroquímicos. Dentre as técnicas utilizadas para tal, destacam-se o uso de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, além de técnicas não eletroquímicas como espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microbalança de cristal de quartzo. De modo geral, podese observar que a deposição eletroforética é uma maneira simples de obter eletrodos modificados, e apresenta alta reprodutibilidade. O fato de não possuírem outros compostos químicos que não o grafeno, além de serem altamente rugosos, mostrou que esses eletrodos tem desempenho capacitivo muito bom, sendo o método de obtenção do grafeno e a maneira escolhida para deposição diretamente responsáveis pela morfologia obtida. A construção de eletrodos pela ancoragem de grafeno foi feita com base na (eletro)química de sais de diazônio, que se mostrou bastante promissora quanto a capacidade de se obter uma ligação química estável entre as folhas de grafeno e o metal. A alta reatividade dos sais de diazônio, no entanto, se mostrou danosa a eletroquímica do grafeno, sendo que tais eletrodos não apresentaram nenhuma característica que justificasse seu uso em capacitores eletroquímicos. Assim, os avanços e desafios restantes em relação a essas abordagens na construção capacitores eletroquímicos com alto desempenho específico encontram-se aqui detalhados.

Palavras-chave: Grafeno, supercapacitor, EDLC, diazônio, QCM, EPD.

### ABSTRACT

Lodovico, L. **Construction and electrochemical characterization of grapheme-based electrodes.** 2014. 79p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The increasing demand for efficient electrical energy storage devices has pushed research towards materials with potential to increase the specific performance of such devices. Among the carbon-based materials, one that has been heavily studied as a potential candidate to accomplish such feat is graphene and its chemical derivatives. In this work, two methodologies to accomplish graphene immobilization over metallic current collectors are approached, as well as the effects that such approaches have on the electrochemistry of the resulting electrodes. As a general guideline, the usage of polymeric binders as ways of keeping good mechanical stability are avoided, due to their tendency to negatively impact the system's electrochemistry (not only they're normally electrical insulators, they also don't usually possess any intrinsic electroactivity that could enhance the electrode's capacitance). The methodologies in study can be separated into two categories, namely, electrophoretic deposition and usage of organic molecules as anchoring points to attach graphene sheets to the surface. Such electrodes were characterized by a number of electrochemical technics, most prominently cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in the group of electrochemical technics, and Raman spectroscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and quartz crystal microbalance in the group of non-electrochemical technics. Electrophoretic deposition of graphene is proved to be a very straightforward and reproducible way to obtain modified electrodes. Since no chemical compound other than the graphene derivatives are necessary, and that the final electrodes have very rough surfaces, such electrodes have very high capacitance, and those characteristics are direct consequence of the chosen method. Anchoring graphene derivatives on the surface of metallic conductors by the (electro)-chemistry of diazonium salts is shown to be a promising method to achieve strongly bound graphene sheets to a surface. The high reactivity of diazonium salts, though, hampers the electrochemical activity of graphene. and no electrodes suitable to be used in electrochemical capacitors were obtained. In summary, the advances and remaining challenges towards the use of such methodologies in the construction of electrochemical capacitors are presented here.

Keywords: Graphene, supercapacitor, EDLC, diazonium, QCM, EPD.

## LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

- AFM Microscopia de força atômica
- BMMITFSI Bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio
- CA Cronoamperometria
- CP Cronopotenciometria
- EDLC Capacitor eletroquímico de dupla camada
- EIS Espectroscopia de impedância eletroquímica
- EPD Deposição eletroforética
- E-QCM Microbalança de cristal de quartzo com módulo eletroquímico
- eRGO Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente
- GO Óxido de Grafeno
- LI Líquido Iônico
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- QCM Microbalança de cristal de quartzo
- RGO Óxido de grafeno reduzido
- VC Voltametria cíclica

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Esquematização de um capacitor de placas paralelas. A é a área de cada
face das placas, d é a distância entre placas e Ë é o campo elétrico, ou seja, a diferença
de potencial aplicada ( $\Delta E$ ), através do dielétrico por sua espessura 16
Figura 1.1.2. Gráfico de Rangone, relacionando energia específica e potência específica.
Reproduzido de <sup>3</sup> 18
Figura 1.1.3. Esquematização de um EDLC, demonstrando a montagem do dispositivo
(mais a cima), superfície porosa do eletrodo a base de carbono, interagindo com o
eletrólito (meio) e distribuição de diferença de potencial ao longo do dispositivo (mais
abaixo). O dispositivo pode ser imaginado como dois capacitores, um formado no ânodo
(C1) e um formado no cátodo (C2), ligados em série, com capacitância equivalente
1CT = 1C1 + 1C2. Reproduzido de <sup>9</sup> 18
Figura 3.2.1. Perfil de potencial (A) e corrente (B) versus tempo em voltametria cíclica.
(C) Voltamograma cíclico mostrando o perfil de corrente versus potencial 27
Figura 3.2.2. Cristal piezoelétrico em repouso (A) e após aplicação de tensão elétrica
(B), mostrando uma deformação mecânica 30
Figura 4.1.1. Voltamogramas cíclicos de Au/eRGO em 4 mmol $L^{-1}$ [Fe(CN)6] <sup>4-</sup>
$/[Fe(CN)6]^{3-}(A) e 4 mmol L^{-1} Fc/Fc^{+}(B) a 40 mV s^{-1} após redução de 5, 10, 30, 60 e 120$
minutos (escala de cinza, o aumento de tempos de redução está indicado pela seta). O
voltamograma tracejado representa o eletrodo não modificado 35
Figura 4.1.2. Voltametria de eletrodo de Au (cinza) e Au/eRGO (preto) em BMMITFSI e
$Na_2SO_4 \ 1 \ mol \ L^{-1}$ (inset). Os eletrodos foram reduzidos por 120 minutos 36
Figura 4.1.3. Imagens de MEV do eletrodo Au/eRGO a diferentes magnificações. Barras
de escala representam: A) 10 μm, B) 1 μm e C) 100 nm 37

Figura 4.1.4. Imagens de MEV do eletrodo Au/GO a diferentes magnificações. Barras de escala representam 1 µm.\_\_\_\_\_ 38 Figura 4.1.5. Espectros Raman de Au/GO (cinza) e Au/eRGO (preto), obtido pela redução por 120 minutos. Espectros obtidos com excitação a 633 nm e 5 acumulações.

41

Figura 4.1.6. Ângulos de contato de água com Au (a), Au/GO (b) e Au/eRGO (c). Os ângulos estão mostrados na própira figura. \_\_\_\_\_ 42 Figura 4.1.7. Voltametria de células simétricas de Au/eRGO em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol  $L^{-1}$  (A) e BMMIITFSI (B). A seta na escala de cinza (inset, figura A) indica o aumento de velocidades de varredura, de 10, 20, 50, 100 e 200 mV s<sup>-1</sup>. A voltametria tracejada corresponde a um ciclo do eletrodo não modificado a 200 mV s<sup>-1</sup>.\_\_\_\_\_ 43 Figura 4.1.8. Primeiro ciclo de carga/descarga das células simétricas de Au/eRGO em  $Na_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$  (A) e BMMITFSI (B) e teste de estabilidade de carga/descarga das células simétricas de Au/eRGO em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol  $L^{-1}$  (C) e BMMITFSI (D) a diferentes densidades de correntes. A seta na escala de cinza representa o aumento de densidade de corrente, sendo os valores de 5, 10, 15 e 20  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. \_\_\_\_\_ 44 Figura 4.1.9. Gráfico de Nynquist dos espectros de EIS obtidos para ambos os sistemas a diferentes potenciais. Cada ponto indica uma nova década, indo de 10<sup>-1</sup> Hz (impedâncias maiores) a 10<sup>5</sup> Hz (impedâncias menores). \_\_\_\_\_ 46 Figura 4.1.10. Gráfico de Bode dos espectros de EIS para células simétricas em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (A) e BMMITFSI (B) a 0V e representação do circuito elétrico utilizado para ajustar os espectros (inset). Os pontos são os dados experimentais e as linhas são o melhor ajuste.\_\_\_\_\_ 47

Figura 4.2.1. Superior: massa depositada sobre eletrodo de Pt por tempo de experimento, acompanhado por QCM. Inferior: Voltamograma (linhas) e massogramas (linha e círculo) do primeiro ao sexto ciclo (escala de cinza, no sentido indicado). Experimentos realizados em fenilenodiamina 5 mmol  $L^{-1}$  e  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ .\_\_\_\_\_\_ 52 Figura 4.2.2. (A)Massa depositada sobre eletrodo de Cu/Pt por tempo de experimento, acompanhado por QCM, em solução de 4-nitroanilina (preto) e p-fenilenodiamina (cinza). (B)Voltamograma e (C) massograma de solução de 4-nitroanilina (linha cheia) e p-fenilenodiamina (linha pontilhada), do primeiro ao quinto ciclo (indicado na figura). Experimentos realizados em uma solução 5 mmol  $L^{-1}$  do derivado de anilina (4nitroanilina ou p-fenilenodiamina) em 100 mmol  $L^{-1}$  de NaNO<sub>3</sub> e 50 mmol  $L^{-1}$  de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Figura 4.2.3. Massa sobre um eletrodo de Pt antes da modificação, após formação da camada de p-fenilamina (vide Figura 4.2.1, primeiro degrau) e após deposição de GO (Esquema 4.2.1A) e 1000 ciclos de voltametria em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (preto). Os experimentos em cinza e cinza claro são experimentos controle, em que não houve adição de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (cinza escuro) ou GO e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (cinza claro). \_\_\_\_\_\_\_\_57 Figura 4.2.4. Imagens de microscópio óptico de RGO sobre camada de pPhNH<sub>2</sub> obtido segundo Esquema 4.2.1A e espectros Raman obtidos sobre local indicado (centro da cruz). Comprimento de onda da radiação excitante: 633 nm. \_\_\_\_\_\_\_58 Figura 4.2.5. Voltametrias cíclicas em solução de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> (A) e [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3.44/</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> (B) na presença (preto) e ausência (vermelho) de RGO durante a modificação. Linha cheia: eletrodo limpo; linha tracejada: com camada de pPh-NH<sub>2</sub>; linha pontilhada: após 1000 ciclos de VC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. \_\_\_\_\_\_\_ 59 Figura 4.2.6. Espectro de infravermelho de RGO (cinza) e modRGO (preto). No espectro está indicado a banda referente ao estiramento C-N de amina ligada a um grupo arila.

62

Figura 4.2.8. Imagem de AFM em modo contato de modRGO e perfil de altura na região
indicada pela linha (painel superior). As setas (painel inferior) representam a mesma
localização espacial que as cruzes (painel superior) 63
Figura 4.2.9. Imagem de AFM de modo contato para amostra de GO 64
Figura 4.2.10. Cronoamperograma da deposição de mod $RGO$ 1 mg m $L^{-1}$ sobre eletrodo
de Cu/Pt em solução de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0,1 mol $L^{-1}$ e H <sup>+</sup> 0,1 mol $L^{-1}$ (preto). Experimentos controles
foram feitos na ausência de modRGO (azul) ou na ausência de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (vermelho) 65
Figura 4.2.11. Massa de um eletrodo de Pt acompanhada por QCM durante a deposição
de Cu <sup>2+</sup> a corrente constante e dissolução a potencial constante do depósito formado.
Entre os dois experimentos foi realizado o experimento visto na Figura 4.2.10. Preto:
presença de mod $RGO$ 1 mg m $L^{-1}$ e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0,1 mol $L^{-1}$ ; Azul: presença de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0,1 mol $L^{-1}$ ;
Vermelho: presença de modRGO 1 mg mL <sup>-1</sup> 66
Figura 4.2.12. VCs em $Fe^{2+}$ 5 mmol $L^{-1}$ (superior) e $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 5 mmol $L^{-1}$ (inferior) em
eletrodo de QCM após a retirada de cobre (ver Figura 4.2.11) com (preto) e sem
(vermelho) mod RGO depositado a 40 mV s <sup>-1</sup> . O voltamograma azul foi obtido no eletrodo
modificado com 0,1 mol $L^{-1}$ de HClO <sub>4</sub> (eletrólito suporte dos experimentos anteriores).
68

Esquema 3.3.1. Deposição de GO sobre um eletrodo de ouro formando Au/GO e redução eletroquímica do mesmo, gerando Au/eRGO. \_\_\_\_\_\_ 27 Esquema 4.1.1. Variação do potencial elétrico (azul) em uma solução entre duas placas paralelas a medida que um material isolante (amarelo) é depositado, com constante dielétrica ɛ1 menor do que a solução de deposição. O painel da esquerda representa o início da deposição, o da direita após um tempo arbitrário em que a deposição ainda ocorre. Vx = diferença de potencial elétrico ao longo de dx, dx = largura de uma certafase (x = 1 se refere ao material isolante, x = 2 a solução de deposição). Cada fase éconsiderada como um capacitor de placas paralelas. Os valores de campo elétrico (E,E1 e E2) podem ser visualizados como a inclinação das retas representando o potencial $elétrico.________36$ Esquema 4.2.1. Representação de duas metodologias estudadas para a modificação de

um substrato (S) com folhas de RGO pela química de sais de diazônio. \_\_\_\_\_ 47 Esquema 4.2.2. Esquema do mecanismo de formação de ligação covalente entre substrato e um radical arila, formado pela redução eletroquímica de uma molécula de arildiazônio. \_\_\_\_\_ 49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1.	Valores dos	componentes	do	circuito	elétrico	vistos	na	Figura	4.1.10	) para

tode	os os	potenciais	utilizados						18
------	-------	------------	------------	--	--	--	--	--	----

# SUMÁRIO

1.	Introdução	
2.	Objetivos	
3.	Materiais e Métodos	
4.	Resultados e Discussão	
	4.1. Deposição Eletroforética	
	4.2. Modificação com camadas orgânicas	50
5.	Conclusões	69
6.	Referências	
7.	Súmula curricular	77

### 1. Introdução

De maneira geral, a busca por dispositivos de maior eficiência para o armazenamento de energia elétrica aumentou nos últimos anos, alavancadas principalmente pela busca de alternativas para motores a combustão interna em automóveis<sup>1</sup>. Dentre os dispositivos de fornecimento de corrente elétrica contínua pode-se citar três tipos principais: baterias, capacitores e células a combustível. Esses dispositivos podem ser classificados quanto a energia específica e potência específica, isso é, a energia armazenada no dispositivo por quantidade de massa e a potência fornecida pelo dispositivo por quantidade de massa, respectivamente<sup>2</sup>. Assim, células a combustível são dispositivos que possuem alta energia específica, da ordem de 200-1000 Wh kg<sup>-1</sup>, a troco de potência específica, da ordem de 5-100 W kg<sup>-1</sup>. Baterias possuem energia específica um pouco menor, da ordem de 10-200 Wh kg<sup>-1</sup>, com potência específica pouco maior, da ordem de 10-300 W kg<sup>-1</sup>. Capacitores possuem energia específica muito baixa, de 0,01-0,05 Wh kg<sup>-1</sup>, mas com potência específica extraordinariamente alta, da ordem de 10<sup>4</sup>-10<sup>7</sup> W kg<sup>-1 3</sup>. Tamanha diferença nos valores de potência específica está ligada ao método pelo qual os elétrons são fornecidos aos condutores eletrônicos. Em baterias e células a combustível dependem de reações químicas<sup>2</sup>, sendo que a cinética de transferência de carga dessas reações limitam a máxima potência específica desses dispositivos. Em capacitores armazenam energia fisicamente, isso é, as cargas são geradas e armazenadas através da polarização do dispositivo mediante aplicação de um campo elétrico externo<sup>4</sup> e libera-se energia pela despolarização do dispositivo fornecendo corrente a um circuito elétrico.

A análise das equações que governam e explicam o comportamento de capacitores, além de elucidarem observações experimentais, fornecem a base teórica para a busca de melhorias e consequentemente avanços na área de capacitores. Isto posto, pode-se classificar a capacitância como sendo a carga armazenada em um dispositivo normalizada pela diferença de potencial aplicada<sup>5</sup>:

$$C = \frac{Q}{\Delta E}$$
 [Eq. 1.1]

onde Q é a carga, em C, C é a capacitância, em F, e  $\Delta E$  é a diferença de potencial, em V. Em um capacitor de placas paralelas (Figura 4.1.1), a capacitância é função da área do eletrodo e da distância entre as placas, segundo:



Figura 4.1.1. Esquematização de um capacitor de placas paralelas. A é a área de cada face das placas, d é a distância entre placas e E é o campo elétrico, ou seja, a diferença de potencial aplicada (ΔE), através do dielétrico por sua espessura.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}$$
 [Eq. 1.2.]

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo, 8,85.10<sup>-12</sup> C V<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_r$  é a permissividade relativa do meio, sendo 1 para o vácuo, A é a área da placa, em m<sup>2</sup>, e d é a distância entre placas, em m. Combinando as equações 1.1 e 1.2, tem-se que:

$$Q = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \Delta E$$
 [Eq. 1.3.]

Assim, a carga armazenada em um capacitor é diretamente proporcional a área do capacitor e a diferença de potencial do sistema, e inversamente proporcional a distância entre placas. Roozeboom et al.<sup>6</sup>, por exemplo, melhoraram o desempenho de capacitores de placas paralelas a base de Si pela corrosão eletroquímica dos eletrodos, a fim de criar uma superfície macroporosa, aumentando a área efetiva do sistema. O uso de um dielétrico do tipo SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N4/SiO<sub>2</sub> de alta permissividade junto com uma superfície macroporosa permitiu a

obtenção de capacitâncias específicas da ordem de 100 nF mm<sup>-2</sup> até 100 vezes maior do que em superfícies planas. A energia armazenada em um dispositivo desse tipo é função da diferença de potencial e da capacitância segundo:

$$E = \frac{C(\Delta E)^2}{2}$$
 [Eq. 1.4.]

que, quando combinada com a equação 1.3 fica:

$$E = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} (\Delta E)^2$$
 [Eq. 1.5.]

Pela equação 1.5, pode-se observar que, para aumentar a energia armazenada em um capacitor, três fatores principais podem ser trabalhados: a área do capacitor, citada anteriormente, a diferença de potencial do dispositivo, limitada pelo material do dielétrico, e a distância entre placas. Em capacitores comuns, entretanto, dois fatores principais limitam a capacitância, sendo elas a dificuldade de se trabalhar com separações pequenas, e a baixa área específica de materiais massivos<sup>7</sup>.

Capacitores de dupla-camada eletroquímica (EDLCs, na sigla em inglês) ou supercapacitores oferecem uma alternativa simples para o problema de baixa energia específica encontrado em capacitores convencionais, e oferecendo potências específicas maiores do que baterias, preenchendo o vazio esses, em termos de energia e potência específica (vide Figura 1.1.2). Nesses sistemas, energia é armazenada na dupla-camada eletroquímica formada quando um par de eletrodos imersos em um eletrólito são polarizados<sup>8</sup>(Figura 1.1.3). EDLCs costumam ser idealizados como micro-capacitores de placas paralelas<sup>9</sup>, se comportando segundo as equações previamente determinadas (eqs. 1.1-5).



Figura 1.1.2. Gráfico de Rangone, relacionando energia específica e potência específica. Reproduzido

de<sup>3</sup>.



Figura 1.1.3. Esquematização de um EDLC, demonstrando a montagem do dispositivo (mais a cima), superfície porosa do eletrodo a base de carbono, interagindo com o eletrólito (meio) e distribuição de

diferença de potencial ao longo do dispositivo (mais abaixo). O dispositivo pode ser imaginado como dois capacitores, um formado no ânodo (C1) e um formado no cátodo (C2), ligados em série, com

capacitância equivalente 
$$\frac{1}{c_T} = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2}$$
. Reproduzido de <sup>9</sup>.

Na Figura 1.1.2, três dos quatro dispositivos apresentados são dispositivos eletroquímicos, visto que esses apresentam um eletrólito em contato com o eletrodo, sendo eles supercapacitores, baterias e células a combustível, como citado anteriormente. A distinção entre essas três categorias de dispositivos eletroquímicos é feita principalmente pela maneira como a energia é armazenada. Em células a combustível, energia é armazenada na forma de um combustível volátil (como H<sub>2</sub> ou MeOH) e oxigênio atmosférico, e a oxidação do primeiro, e redução do segundo sobre eletrodos fisicamente separados leva a diferenças de potencial e geração de energia $^{10-12}$ . Dessa forma, as altas energias específicas observadas se devem a alta utilização de materiais com alta carga específica (H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> por exemplo), porém com necessidade de haver mudanca de fase (gasoso para aquoso). Da mesma maneira, o armazenamento de energia em baterias é feito de maneira química, com a diferença de que os reagentes se encontram imobilizados sobre o eletrodo<sup>13–15</sup>. Diferentes tipos de baterias secundárias foram desenvolvidos ao longo dos anos, sendo as mais comumente encontradas no mercado as de chumbo-ácido<sup>16</sup>, níquel-hidreto metálico<sup>17</sup> ou íon lítio<sup>18,19</sup>. Baterias possuem uma potência específica superior a de células a combustível devido ao fato de os reagentes já se encontrarem sobre o eletrodo e não haver troca de fase (uma exceção a esse caso seriam baterias de Li-ar, mas que possuem problemas relacionados justamente a utilização de oxigênio como agente oxidante<sup>19</sup> e estão longe de serem comercializadas), mas possuem cinética de transferência de carga lenta, impedindo o desenvolvimento de grandes potências específicas. Capacitores eletroquímicos, por outro lado, possuem potências específicas maiores, e podem ser divididos em duas subcategorias, sendo elas capacitores de dupla camada eletroquímica (baseados principalmente em derivados de materiais carbonáceos como eletrodo) e pseudo-capacitores

(baseado em óxidos de metais de transição ou polímeros condutores como eletrodos)<sup>20,21</sup>. Capacitores de dupla camada são o principal foco desse trabalho, e serão discutidos mais a fundo a seguir. Pseudo-capacitores são capacitores em que há processos faradaicos ocorrendo no eletrodo, similar ao que ocorre em baterias. Isso faz com que a energia específica desses seja maior do que EDLCs, mas menores que baterias, e tendências inversas em relação a potência específica. É necessário ressaltar, no entanto, que baterias e pseudo-capacitores são dispositivos eletroquimicamente distintos, apesar de quimicamente muito parecidos. No caso de pseudocapacitores, os óxidos de metais de transição utilizados são eletricamente condutores, e há a intercalação de um cátion (normalmente prótons) quando um potencial suficientemente negativo é aplicado (de maneira que haja a redução do centro metálico do óxido). Os óxidos utilizados sofrem uma série de processos redox<sup>20,22</sup>, que faz com que a corrente fornecida seja constante ao longo de todo o potencial de trabalho do material. Em baterias há também processos redox ocorrendo no material do eletrodo (que muitas vezes é composto de óxido de metal de transição), mas esse processo ocorre em apenas uma etapa, de maneira que materiais de baterias apresentam potencial e corrente constantes. Como demonstrado por Simon et al.<sup>23</sup>, um material pode ser erroneamente considerado apropriado para um capacitor eletroquímico devido a sua preparação em escala nanométrica, que leva a um perfil de potencial retilíneo com a carga do dispositivo, aspecto relacionado a um perfil puramente capacitivo. Essa característica se deve, no entanto, a menor distância que o cátion intercalante precisa se difundir no interior do óxido, sendo que em materiais maciços as diferenças ficam mais claras (há um platô de potencial no caso de materiais de bateria enquanto o perfil de capacitores permanece inalterado).

Em EDLCs, a família de materiais mais utilizada é a de materiais de carbono com alta área específica<sup>20</sup>. A maior energia específica em relação a capacitores convencionais se deve ao uso de um eletrólito líquido (em vez de um de um dielétrico sólido), que facilmente acessa

os poros do material e leva a uma maior área eletroativa. Ainda assim, apesar de haver contato dos eletrodos com um eletrólito, não há processos faradaicos ocorrendo na superfície do eletrodo (não há troca de elétrons entre eletrodo e eletrólito) como no caso de baterias ou células a combustível, o que explica as maiores potências específicas, visto que a cinética lenta de transferência eletrônica em eletrodos é responsável pela menor potência específica normalmente obtida. O uso de eletrólito em capacitores eletroquímicos se faz necessário porque, quando ocorre a polarização dos eletrodos, a carga que é acumulada na superfície do material é compensada por íons de carga oposta que formam a dupla camada elétrica, que forma um segundo plano de carga e gera o armazenamento de energia elétrica (Figura 1.1.3). Em EDLCs, a distância d entre os planos carregados (Figura 4.1.1, Eq. 1.2, 1.3 e 1.5) é do tamanho da dupla camada elétrica, da ordem do comprimento de Debye<sup>24</sup>. Assim, tem-se que dos três fatores que afetam diretamente a capacitância de um dispositivo, dois podem ser trabalhados pela busca de um eletrólito adequado, sendo eles a diferenca de potencial (que é limitada pela estabilidade eletroquímica desse) e a espessura da dupla camada, e um fator é diretamente relacionado ao eletrodo, sendo esse a área interfacial com o eletrólito. No sentido de maximizar a área do eletrodo, materiais condutores com altas áreas específicas são desejáveis, e dentre eles se destacam os materiais a base de carbono como carvão ativo e xerogéis <sup>8,9,25</sup>, nanotubos de carbono ou carbono mesoporoso, os quais podem ter áreas específicas de até 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1 9</sup>, e, ultimamente, grafeno<sup>26</sup>. A escolha de um material adequado para construção do eletrodo de um EDLC precisa levar em conta outros aspectos que não só a área específica do material. Um desses é que toda a área possua contato elétrico com o coletor de carga, garantindo máxima utilização da área disponível. Outro aspecto é que diferentes tamanhos de poros nos materiais acarretam em diferentes capacidades específica<sup>27,28</sup>, devido a presença de microporos, que não são facilmente acessados pelo eletrólito, e podem levar a uma capacitância específica menor do que a capacitância teórica<sup>9,27</sup>.

Dessa maneira, grafeno e seus derivados vêm sendo utilizados para a construção de materiais de eletrodo<sup>29</sup>. Grafeno pode ser idealizado como uma folha bidimensional (2D), visto que possui apenas um átomo de carbono de espessura, na qual os átomos de carbonos com hibridização sp<sup>2</sup> estão distribuídos em forma de hexágonos, com uma extensa nuvem eletrônica formada de elétrons  $\pi$  conjugados. O grande interesse por esse material se deve principalmente a sua alta condutividade elétrica, advinda da alta mobilidade dos portadores de carga<sup>30</sup>, alta condutividade térmica<sup>31</sup>, resistência mecânica<sup>32</sup> e área superficial específica, da ordem de 2600 m<sup>2</sup> g<sup>-1 33</sup>. A grande área superficial intrínseca do grafeno, comparável as maiores áreas superficiais obtidas para materiais a base de carbono<sup>9</sup>, além de condutividade elétrica intrínseca o torna ideal para aplicações em supercapacitores.

Estendendo a discussão sobre morfologia do eletrodo para o uso de grafeno e seus derivados, o aumento da massa depositada sobre um eletrodo pode levar ao empilhamento das folhas (planas) de grafeno, acarretando na diminuição da capacidade específica do dispositivo, caso que não ocorre quando as mesmas têm sua morfologia otimizada para uma forma em que não ocorre empilhamento<sup>34</sup>. Outra maneira que se mostrou eficiente em diminuir o problema de empilhamento é a utilização de estruturas tridimensionais (3D) de grafeno, como hidrogéis<sup>35,36</sup>, espumas de grafeno<sup>37,38</sup>, uso de *templates* macroscópicos<sup>39</sup>, uso de outros nanomateriais como espaçadores<sup>40,41</sup> e até mesmo modificando grafeno com espaçadores moleculares<sup>42</sup>.

No sentido de otimizar a morfologia de um eletrodo modificado com grafeno, dois métodos foram estudados nesse trabalho: deposição eletroforética (EPD) de óxido de grafeno e a utilização de uma âncora molecular, baseada na química de sais de diazônio, que podem ligar covalentemente folhas de grafeno a um eletrodo metálico.

A técnica de EPD se baseia na aplicação de uma diferença de potencial elétrico em uma solução contendo partículas carregadas, as quais migrarão para o eletrodo com carga oposta a

sua carga superficial, devido a atração elétrica entre esses dois componentes<sup>43</sup>, sendo ela aplicável a uma gama de materiais em suspensão e diferentes substratos.

Algumas das vantagens que essa técnica apresenta são alta reprodutibilidade e melhor imobilização do depósito em relação a *drop casting*<sup>44</sup> e automontagem camada-por-camada<sup>45</sup>, por exemplo. Em relação a essa última, há ainda a vantagem de não se utilizar nenhum outro material para contrapor o material eletroativo o que melhora o desempenho gravimétrico do dispositivo. Outro método comumente utilizado para a imobilização de derivados de grafeno sobre eletrodos que possui o mesmo problema em potencial é a utilização de aglutinantes para imobilizar folhas de derivados de grafeno<sup>1,4,8,46–48</sup>, em que normalmente o aglutinante consiste de um polímero eletricamente isolante, que pode piorar o desempenho eletroquímico do dispositivo, além de não ser dada a devida atenção a morfologia do eletrodo ao fim do processo de modificação, o que pode levar ao reempilhamento das folhas de grafeno e subsequente diminuição do desempenho<sup>34</sup>.

A deposição eletroforética de grafeno só é possível caso esse seja modificado de modo a obter cargas superficiais<sup>49</sup>, caso semelhante a nanotubos de carbono<sup>50</sup>, visto que ambos são compostos majoritariamente de uma rede cristalina de carbonos  $sp^2$ . Uma das maneiras mais práticas de se obter grandes quantidades de grafeno é pela oxidação de grafite a óxido de grafite e esfoliação em solvente adequado para se obter óxido de grafeno<sup>51,52</sup>, sendo que esse óxido é facilmente convertido a grafeno (ou, mais precisamente, a óxido de grafeno reduzido) pela redução química ou eletroquímica do material. Convenientemente, óxido de grafeno possui diversos grupos funcionais, dentro os quais ácidos carboxílicos, que conferem uma carga negativa as folhas, tornando esse um candidato ideal para deposição eletroforética.

Outra metodologia existente para a imobilização de nanomateriais sobre uma superfície é pela formação de uma camada orgânica automontada<sup>53–55</sup>, método que pode ser utilizado para

imobilizar derivados de grafeno<sup>56</sup> pela reação de grupos funcionais na superfície da camada com grupos funcionais presentes no óxido de grafeno.

Em relação a ligação dessas a superfície do eletrodo, diversas abordagens existem<sup>53</sup>, levando em conta as interações especificas dos grupos funcionais na molécula orgânica e da composição química da superfície do material de interesse. Do ponto de vista de capacitores eletroquímicos, dois aspectos que devem ser considerados são a estabilidade da camada formada e a versatilidade da formação da camada em relação a composição química da superfície.

Assim sendo, a formação de camadas orgânicas sobre uma superfície baseada na química de sais de diazônio é uma das melhores maneiras de realizar a imobilização de nanomateriais, visto que esses sais podem formar camadas orgânicas sobre diversas superfícies, tanto metálicas, semi-metálicas ou mesmo carbônicas<sup>57</sup>, além de possuírem maior estabilidade do que camadas de organotióis<sup>58</sup>, por exemplo, o que se deve a forte ligação covalente que essas formam com o material da superfície.

Em suma, tendo em vista a crescente demanda por dispositivos que armazenem energia elétrica e que possuam alta densidade de energia e potência, pretendeu-se, nesse trabalho, estudar maneiras alternativas aos métodos comumente utilizados no preparo de eletrodos para capacitores eletroquímicos. Para tanto, são utilizados materiais derivados do grafeno como materiais ativos, que apresentam grande potencialidade para uso em dispositivos eletroquímicos, e o efeito que diferentes métodos de obtenção de eletrodo têm sobre a eletroquímica do sistema é observado.

#### 2. Objetivos

Nesse trabalho, será analisada a viabilidade de se construir eletrodos a base de derivados de grafeno para aplicação em capacitores eletroquímicos sem o uso de polímeros aglutinantes. Para tanto duas metodologias diferentes são usadas:  Deposição eletroforética de óxido de grafeno, em que apenas um componente (óxido de grafeno) é necessário;

 Imobilização de grafeno sobre camadas orgânicas, que fazem as vezes de ancoras moleculares.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Materiais utilizados

Sulfato de sódio, acetato de sódio, nitrito de sódio, nitrato de sódio, ferrocianeto de potássio, ferricianeto de potássio, ácido ferrocenocarboxílico (FcCarb), dihidrogenofosfato de sódio, sulfato de cobre, 4-nitroanilina (Sigma-Aldrich, Brasil), cloreto de hexaminrutênio(III) (Alpha-Aesar, E.U.A.), ácido acético, ácido sulfúrico, etanol e álcool isopropílico (Labsynth, Brasil), bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMITFSI, Iolitec,Alemanha) foram utilizados como recebidos. p-Fenilenodiamina (Merck, Brasil) foi recristalizada em etanol até que um sólido branco fosse obtido. Membrana microporosa Celgard 2400 foi utilizada como separador nos experimentos com células simétricas. Amostras de óxido de grafeno (GO) concedidas pelo professor Maurício Rosolen.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em Autolab PGSTAT 30 (Eco Chemie, Holanda). Experimentos de microbalança realizados com sistema QCM-D (Q-Sense, Suécia). Ângulo de contato das amostras medidos adicionando-se 5 µL de água deionizada no substrato e analisando-as com GBX Instrumentation Scientifique acoplado com uma camera Nikon-PixeLINK. As imagens foram tratadas com *software* CorelDRAW (Corel). Experimentos de RAMAN acoplados a microscópio óptico realizados em Renishaw inVia Raman equipado com um detector CCD e acoplado a um microscópio Leica(BTH2). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em FESEM JSM-7401F, JEOL, com detector LEI, e tensão de aceleração descrito nas próprias imagens, em kV.

Eletrodos comerciais de ouro (CHI, E.U.A.) e feitos a partir de placas de ouros (Sigma-Aldrich, Brasil) foram limpos lixando-os em flanela embebida em alumina (Labsynth, Brasil) de granulação 0,05  $\mu$ m, e enxaguados por imersão em água e etanol por 10 minutos em banho ultrassônico. Eletrodos de platina sobre quartzo para microbalança (Q-Sense, Suécia) foram imersos em água e solução 50/50 (v/v) de isopropanol/água por 15 minutos. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados com eletrodo auxiliar de platina, e eletrodo de referência Ag/AgCl, NaCl 3 mol L<sup>-1</sup> comercial.

Imagens de AFM foram obtidas no modo contato, sobre superfície de mica recém destacada, utilizando 71  $\mu$ L cm<sup>-2</sup> de uma solução 0,05 mg mL<sup>-1</sup> do derivado de grafeno.

3.2. Técnicas utilizadas

As técnicas aqui utilizadas para caracterizar os eletrodos construídos serão brevemente explicadas abaixo.

Voltametria cíclica é uma técnica de perturbação<sup>59</sup>, em que o potencial de um eletrodo é variado com o tempo na forma de ondas triangulares, e a corrente que passa pelo sistema é então registrada, e os resultados do experimentos são fornecidos na forma de corrente versus potencial.



Figura 4.12.1. Perfil de potencial (A) e corrente (B) versus tempo em voltametria cíclica. (C) Voltamograma cíclico mostrando o perfil de corrente versus potencial.

A Figura 4.12.1 mostra o programa de perturbação de potencial, e a resposta na forma de corrente elétrica ao longo do tempo, bem como o voltamograma (corrente versus potencial). Do ponto de vista de análise de um analito de interesse, a técnica permite obter informações cinéticas e termodinâmicas, como coeficiente de difusão, constante de transferência eletrônica heterogênea e potencial padrão do par redox, por exemplo<sup>59</sup>, bem como possíveis processos químicos que ocorrem com o analito concomitantemente com os processos redox<sup>60</sup>, tornando essa uma ferramenta bastante versátil para estudos eletroquímicos. Do ponto de vista de

eletrodos para capacitores eletroquímicos, é possível estudar a capacitância do eletrodo pela medição das correntes capacitivas que também estão presentes no experimento<sup>24</sup> (não estão mostradas na Figura 4.12.1), além de permitir observar se o voltamograma possui picos referentes a processos faradaicos (indicando que o material possui tendências de pseudo-capacitor), além de permitir observar qual a estabilidade eletroquímica do solvente sobre esse material, maximizando a energia e estabilidade do dispositivo ao longo do tempo.

Cronoamperometria é uma técnica em que, ao contrário da voltametria, mantém-se o potencial aplicado constante ao longo do tempo enquanto mede-se as correntes que passam pelo sistema. Essa técnica também permite obter informações como coeficiente de difusão da espécie em estudo. Nesse trabalho, cronoamperometria foi utilizada para aplicar um potencial em que o processo de interesse (redução do óxido de grafeno ou de sais de diazônio, por exemplo) ocorra, e esses podem ser acompanhado pela mudança de corrente que se observa ao longo do tempo.

Cronopotenciometria é uma técnica irmã da cronoamperometria, mas na qual uma corrente constante é aplicada no sistema e observa-se o desenvolvimento do potencial ao longo do tempo. Quando se faz a análise de um eletrodo com aplicação em dispositivos armazenadores de carga, essa técnica se demonstra particularmente útil por permitir estudar como o dispositivo se comporta em condições em que carga é retirada a taxas constantes, situação próxima a normalmente encontrada quando o dispositivo é utilizado em aplicações reais.

Uma última técnica que permite obter informações relativas a processos capacitivos e faradaicos em um eletrodo é a espectroscopia de impedância eletroquímica. Nessa, a corrente ou potencial aplicado em um sistema é variado sinusoidalmente e a resposta (potencial ou corrente, respectivamente) é analisada em relação a amplitude e ângulo de fase relativo ao sinal de perturbação. A amplitude do sinal de corrente, por exemplo, em função da amplitude do

sinal de potencial que é aplicado no sistema permite obter o valor de impedância elétrica total do sistema, que é a medida de quanto um sistema se opõe a passagem de corrente quando um potencial elétrico alternado é aplicado (resistência elétrica é a impedância de um sistema quando o potencial elétrico aplicado é contínuo, isso é, f = -0). A impedância de um sistema pode ser expressa matematicamente como um vetor composto de dois termos perpendiculares, sendo esses a impedância real e imaginária:

$$Z_t = Z_r - i Z_{im}$$
 [Eq. 1.6]

A impedância real ( $Z_r$ ) representa o componente com ângulo de fase 0° (mesma fase que o sinal de perturbação), e a impedância imaginária ( $Z_{im}$ ) o componente com ângulo de fase deslocado em 90° em relação ao sinal de perturbação. Dessa maneira, qualquer sinal terá o ângulo de fase entre 0 (comportamento puramente real) e 90° (puramente imaginário).

Alguns dos processos de sistemas eletroquímicos apresentam comportamento em que apenas impedância real está presente, como a transferência eletrônica heterogênea ou a resistência própria do eletrólito, enquanto outros processos são puramente imaginários, como o carregamento da dupla camada elétrica, e há ainda processos que apresentam ambos os componentes, como a impedância devido a difusão das espécies eletroativas até o eletrodo. É importante ressaltar que, em um sistema eletroquímico real há uma combinação de processos, sendo que cada um desses pode ser representado por um componente eletrônico em um circuito eletrônico equivalente. Dessa maneira, é possível obter informações qualitativas (quais os tipos de processo que estão acontecendo no eletrodo) e quantitativas (magnitude das impedâncias referentes a esse) simulando o espectro de impedância de um dado circuito e comparando-o com o espectro obtido experimentalmente.

Das técnicas não eletroquímicas utilizadas, deve-se ressaltar a de microbalança de cristal de quartzo. Nessa, um cristal de quartzo atua como ressonador, aplicando-se um potencial

elétrico alternado da ordem de vibração (modo de cisalhamento) do cristal, que entra em ressonância mecânica devido ao efeito piezoelétrico (Figura 3.2.2).



Figura 3.2.2. Cristal piezoelétrico em repouso (A) e após aplicação de tensão elétrica (B), mostrando uma deformação mecânica.

Pelo fato de o cristal possuir uma frequência de ressonância específica, tem-se que é possível acompanhar a variação de massa sobre um sensor desse tipo devido a variação de frequência de ressonância que essa gera, em analogia a um pendulo. Para tanto, é possível utilizar a equação de Sauerbrey para depósitos homogêneos e rígidos sobre o sensor (Eq. 1.7).

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m_s \qquad [Eq. 1.7]$$

em que  $\Delta f$  é a variação de frequência (em Hz) causada quando um massa específica (em g cm<sup>-2</sup>) é depositada sobre o sensor (o sinal negativo implica que um aumento de massa acarreta na diminuição da frequência de ressonância),  $\rho_q$  é a densidade do quartzo, 2,648 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_q$  é o modo de cisalhamento do quartzo, 2,947 10<sup>11</sup> g cm<sup>-1</sup> s<sup>-2</sup>, e f<sub>0</sub> é a frequência fundamental do quartzo, em torno de 5 MHz. Sensores de quartzo utilizados dessa maneira são recobertos com um metal sobre o qual é aplicado o potencial alternado que fará com que o sensor entre em ressonância. Essa superfície metálica também pode ser utilizada como eletrodo de trabalho mem uma célula eletroquímica convencional, permitindo os experimentos de E-QCM, em que a massa do eletrodo é acompanhada quando se realiza um determinado experimento eletroquímico no sistema.

#### 3.3. Procedimentos experimentais

Deposição eletroforética (EPD) foi realizada em eletrodos comerciais ou discos de ouro *homemade*, distanciando-se o eletrodo de trabalho e auxiliar aproximadamente 1 cm. Uma fonte de tensão direta foi ligada aos eletrodos (pólo positivo no eletrodo de trabalho, pólo negativo no eletrodo auxiliar), aplicando um valor de tensão suficiente para que o campo elétrico entre os eletrodos fosse de 30 V cm<sup>-1</sup> por 30 minutos.



Esquema 3.3.1. Deposição de GO sobre um eletrodo de ouro formando Au/GO e redução eletroquímica do mesmo, gerando Au/eRGO.

A redução do óxido de grafeno foi realizada por cronoamperometria em ácido sulfúrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> a -0,5 V vs. Ag/AgCl, NaCl 3M, empregando-se o eletrodo modificado como eletrodo de trabalho, por tempos variados (ver corpo do texto). O eletrodo antes e depois de cada etapa de modificação foi utilizado para os experimentos de ângulo de contato, MEV, espectroscopia Raman e eletroquímica em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> e em solução de ácido ferrocenocarboxílico 2,0 mmol L<sup>-1</sup> em NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

Eletrodos em disco com 8mm de diâmetro foram utilizados para os experimentos em células simétricas, em que dois eletrodos foram modificados com RGO e pressionados um contra o outro, com as faces modificadas uma em direção a outra, e com separador de papel de filtro embebido em eletrólito aquoso ou membrana polimérica embebida em líquido iônico entre eles. Sobre essas células foram realizados experimentos de VC, cronopotenciometria (carga e descarga a taxas fixas) e EIS.

A preparação *in situ* de sais de diazônio foi feita dissolvendo-se p-fenilenodiamina em  $H_2SO_4 \ 1 \ mol \ L^{-1}$  até obter-se uma solução 5 mmol  $L^{-1}$  desse. A solução foi borbulhada com  $N_2$  e a ela foram adicionados 100 µL de uma solução 0,5 mol  $L^{-1}$  de NaNO<sub>2</sub>, a qual se torna amarelo-escura. A solução foi utilizada como eletrólito em célula eletroquímica para QCM (EQCM). Após a deposição da camada de p-fenilamina (pPhNH<sub>2</sub>), os eletrodos de Pt destinados a modificação sem NO<sub>2</sub><sup>--</sup> foram transferido para cela aberta da QCM e sobre esses adicionados 1 mL de suspensão 1 mg mL<sup>-1</sup> de GO em água por 1 hora, lavados e submetidos a 1000 ciclos de voltametria cíclica (VC) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol  $L^{-1}$ . Eletrodos modificados com NO<sub>2</sub><sup>--</sup> foram transferidos para cela aberta de gCM-D, imersos por 10 minutos em solução 5,0 mmol  $L^{-1}$  de GO em água por 1 hora, lavados e submetidos a 1 mg mL<sup>-1</sup> de GO em água por 1 ng mL<sup>-1</sup> de GO em água por 1 mg mL<sup>-1</sup> de GO em água por 1 hora, lavados e submetidos a 1000 ciclos de VC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol  $L^{-1}$ . Eletrodos não modificados com GO foram lavados após a deposição da camada e submetidos a 1000 ciclos de VC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol  $L^{-1}$ . Eletrodos não modificados com GO foram lavados após a deposição da camada e submetidos a 1000 ciclos de VC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol  $L^{-1}$ .

medida em cela aberta, sob ar, antes e depois da deposição da camada, e depois dos 1000 ciclos xde VC, assim como a resposta eletroquímica frente a duas sondas (solução de  $[Ru(NH3)_6]^{3+}$  5,0 mmol L<sup>-1</sup> em AcOH/AcONa 0,5 mol L<sup>-1</sup> e  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  5,0 mmol L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>) nessas mesmas etapas. Ao final do processo, os eletrodos foram examinados por espectroscopia Raman e microscopia óptica.

A modificação com sais de diazônio também foi realizada pela formação de nitrito *in situ*, obtido da redução de nitrato eletroquimicamente. A redução ocorre preferencialmente sobre superfícies de cobre<sup>61,62</sup>, de maneira que uma camada de cobre foi depositada eletroquimicamente, a partir de uma solução de CuSO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> aplicando-se uma densidade de corrente constante de -770  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> por 600 s, formando eletrodos de Cu/Pt. Eletrodos de Cu/Pt foram subsequentemente modificados com derivados de anilina (4-nitroanilina ou p-fenilenodiamina), em uma solução 5 mmol L<sup>-1</sup> do derivado de anilina em 100 mmol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> e 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a qual foi submetida a voltametria cíclica.

A modificação de grafeno para a inserção de grupos anilina foi realizada pela pré redução de GO a pRGO pela diluição de GO em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> até a concentração de 1 mg mL<sup>-1</sup>, e adição de 1,5 g de Al em folha. A solução reagiu por 24 horas, até que não houvesse mais Al visível, e o precipitado (pRGO) separado por filtração. 100 mg de pRGO foram então supensos em 100 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, a qual foram adicionados 450 mg (4,2 mmol) de p-fenilenodiamina e 287 mg (4,2 mmol) de NaNO<sub>2</sub>. A mistura reagiu por 8 horas, após as quais foi filtrada, o pH neutralizado com NaOH, e a água removida por rotoevaporação, sobrando um sólido marrom. Ao sólido foi adicionado etanol absoluto (~200 mL), formando uma solução marrom e um precipitado esbranquiçado. O precipitado foi filtrado e a solução rotoevaporada, sobrando um sólido negro. O sólido final foi seco em estufa a vácuo a 60°C e caracterizado por

infravermelho, análise elementar e espectroscopia Raman, verificando que se tratava de RGO modificado com grupos anilina (modRGO).

ModRGO foi depositado sobre eletrodo de QCM pela mesma técnica que realizada anteriormente, na qual cobre foi depositado a partir de CuSO<sub>4</sub> sobre um eletrodo de Pt, e a modificação foi feita sobre esse com uma solução de 1 mg mL<sup>-1</sup> de mod RGO em 100 mmol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> e 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mantida a -0,5 V vs. Ag/AgCl, NaCl 3 mol L<sup>-1</sup> por 5 horas. Para comparação, o mesmo experimento foi repetido na ausência de NaNO<sub>3</sub> ou modRGO. Após o experimento, a camada de cobre foi retirada pela aplicação de 0,5V vs. Ag/AgCl, NaCl 3 mol L<sup>-1</sup> por 15 minutos.

#### 4. Resultados e Discussão

#### 4.1. Deposição Eletroforética

A deposição eletroforética de óxido de grafeno (GO) ocorre facilmente, visto que esse possui grupos residuais negativos em sua superfície, migrando para o polo positivo. Inicialmente um eletrodo de ouro foi utilizado como substrato para a deposição de GO, e o eletrodo modificado, Au/GO, foi então submetido a redução eletroquímica por tempos variados a fim de se observar o efeito que o tempo de redução tem sobre a eletroquímica dos depósitos obtidos, sendo essa caracterizada por VC de duas sondas eletroquímicas, os pares  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ / $[Fe(CN)_6]^{4-}$  e Fc/Fc<sup>+</sup> (Figura 4.1.1)



Figura 4.1.1. Voltamogramas cíclicos de Au/eRGO em 4 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)6]<sup>4-</sup>/[Fe(CN)6]<sup>3-</sup> (A) e 4 mmol L<sup>-1</sup> Fc/Fc<sup>+</sup> (B) a 40 mV s<sup>-1</sup> após redução de 5, 10, 30, 60 e 120 minutos (escala de cinza, o aumento de tempos de redução está indicado pela seta). O voltamograma tracejado representa o eletrodo não modificado.

O GO, como já é conhecido na literatura<sup>63</sup>, é um material pouco condutor, e a modificação com GO de um eletrodo o deixa passivado. No entanto, GO pode ser facilmente reduzido a RGO eletroquimicamente, sendo que apenas 5 minutos de redução são suficientes para se observar um aumento considerável nas correntes de pico de oxidação e redução dos pares selecionados. O aumento do tempo de redução leva apenas a um pequeno auumento na resposta de corrente, provavelmente devido a redução de funcionalidades orgânicas mais difíceis de reduzir<sup>64</sup>.

Da mesma maneira que é possível observar um aumento das correntes faradaicas para o sistema Au/eRGO em relação ao eletrodo de Au não modificado na presença de pares redox, é possível observar um aumento de corrente capacitiva quando a voltametria é realizada apenas no eletrólito suporte (Figura 4.1.2).



Figura 4.1.2. Voltametria de eletrodo de Au (cinza) e Au/eRGO (preto) em BMMITFSI e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (*inset*). Os eletrodos foram reduzidos por 120 minutos.

A Figura 4.1.2 mostra que o eletrodo modificado com RGO possui correntes capacitivas maiores do que o eletrodo não modificado, de acordo com o que é visto na Figura 4.1.1 Também é possível observar picos faradaicos que não estavam presentes no eletrodo não modificado, indicando que o RGO depositado retém um pouco de atividade eletroquímica (oxidação e redução do próprio material). As observações da Figura 4.1.1 e Figura 4.1.2 permitem inferir que a modificação de um eletrodo com GO leva a um aumento da área superficial do mesmo, o que se deve a uma grande rugosidade do material depositado, como visto abaixo.


Figura 4.1.3. Imagens de MEV do eletrodo Au/eRGO a diferentes magnificações. Barras de escala representam: A) 10 µm, B) 1 µm e C) 100 nm.

A Figura 4.1.3 mostra imagens em diferentes magnificações do depósito obtido. Na imagem é possível observar que algumas folhas estão presentes, mas não são a estrutura dominante do depósito, sendo esta os grânulos visíveis na Figura 4.1.3c. Imagens de MEV do eletrodo modificado com GO apresenta morfologia idêntica (Figura 4.1.4).



Figura 4.1.4. Imagens de MEV do eletrodo Au/GO a diferentes magnificações. Barras de escala representam 1 µm.

As imagens da Figura 4.1.4 não possuem um aumento tão grande quanto os da Figura 4.1.3 devido a natureza eletricamente isolante do material, mas mostram que a tendência geral se mantém, *i.e.*, folhas são visíveis, mas não são a estruturas predominantes.

Resultados similares em relação a morfologia do depósito já foram observados pelo grupo de Pumera *et al.* <sup>65</sup>, em que o tamanho lateral do grafite utilizado para se obter as amostras de RGO foi variado. Para RGOs obtidos a partir de grafite com tamanho lateral da ordem de 50 nm não é possível observar claramente as folhas, obtendo-se uma amostra sem morfologia definida, como as visíveis acima, indicando que a deposição eletroforética de GO leva a imobilização preferencial de partículas pequenas.

A deposição de partículas pequenas em detrimento a partículas maiores pode ser explicado pelo mecanismo de EPD de partículas eletricamente isolantes, como discutido por Sarkar e Nicholson <sup>66</sup>, quando o experimento é conduzido no modo de potencial constante: ao serem depositadas, as partículas isolantes funcionam como material dielétrico, e atenuam o campo elétrico presente no interior da solução, como visto no Esquema 4.1.1. Como consequência, ao decorrer do experimento, as partículas com maior mobilidade passam a serem depositadas em detrimento de partículas com menor mobilidade, sendo uma maior mobilidade relacionada com uma maior razão carga/massa. No caso de GO, as cargas encontram-se principalmente nas bordas das folhas, e são devidas a grupo carboxílicos desprotonados<sup>52</sup>. Dessa maneira quanto menor o tamanho da folha, maior a quantidade de grupos carboxílicos por massa de material e maior a relação carga/massa. Assim, tem-se que a imobilização de GO por EPD leva a seleção de folhas menores, o que explica os resultados observados por MEV (Figura 4.1.3 e Figura 4.1.4), confirmando que as folhas maiores, se presentes, estão em menor proporção em relação a folhas menores.



Esquema 4.1.1. Variação do potencial elétrico (azul) em uma solução entre duas placas paralelas a medida que um material isolante (amarelo) é depositado, com constante dielétrica  $\varepsilon_1$  menor do que a solução de deposição. O painel da esquerda representa o início da deposição, o da direita após um tempo arbitrário em que a deposição ainda ocorre. V<sub>x</sub> = diferença de potencial elétrico ao longo de d<sub>x</sub>, d<sub>x</sub> = largura de uma certa fase (x = 1 se refere ao material isolante, x = 2 a solução de deposição). Cada fase é considerada como um capacitor de placas paralelas. Os valores de campo elétrico (E, E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>)

podem ser visualizados como a inclinação das retas representando o potencial elétrico.

Os eletrodos modificados também foram estudados por espectroscopia Raman, como visto na Figura 4.1.5, que pode confirmar que o material depositados realmente se trata de um derivado de grafeno.



Figura 4.1.5. Espectros Raman de Au/GO (cinza) e Au/eRGO (preto), obtido pela redução por 120 minutos. Espectros obtidos com excitação a 633 nm e 5 acumulações.

É possível observar na Figura 4.1.5 bandas características de materiais derivados de grafeno, sendo elas a banda D em 1338 cm<sup>-1</sup>, atribuída aos defeitos na rede cristalina presentes nas folhas de grafeno e seus derivados, G em 1600 cm<sup>-1</sup>, atribuído a vibrações de estiramento das ligações C=C (carbonos  $sp^2$ ), 2D em 2668 cm<sup>-1</sup>, vibração de segunda ordem da banda D, e S3 em 2927 cm<sup>-1</sup>, relacionada a segunda ordem da combinação D-G<sup>67</sup>. A relação das bandas D/G mudou de 1,21 na amostra de Au/GO para 1,67 na amostra de Au/eRGO, indicando um aumento de tamanho dos domínios grafíticos, ou seja, um aumento do grau de redução da amostra<sup>68</sup>.

A redução do GO e consequente recuperação da rede cristalina das folhas de RGO afetam também a hidrofobicidade do material.



Figura 4.1.6. Ângulos de contato de água com Au (a), Au/GO (b) e Au/eRGO (c). Os ângulos estão mostrados na própira figura.

A Figura 4.1.6 mostra o efeito da modificação no grau de contato com água do eletrodo de Au. O eletrodo Au/GO possui um ângulo de contato muito baixo, devido principalmente a abundância de grupos oxigênios hidrofílicos na superfície do material. A redução do óxido leva a uma drástica redução no número de grupos funcionais contendo oxigênio (hidrofílicos), o que por sua vez leva a um aumento do ângulo de contato da amostra. Vale ressaltar que, apesar de o ângulo ter aumentado consideravelmente, o valor ainda é menor do que 90°, isso é, a superfície ainda é hidrofílica, ainda que menos do que o óxido, indicando que alguns grupos funcionais permanecem no material mesmo após a redução extensiva.

Todos os resultados acima indicam que o eletrodo Au/eRGO é um bom candidato para a montagem de capacitores eletroquímicos. Para testar o desempenho dos eletrodos de Au/eRGO em capacitores eletroquímicos, foram montadas células simétricas pressionando os dois eletrodos um contra o outro, com um separador embebido no eletrólito desejado entre eles.



Figura 4.1.7. Voltametria de células simétricas de Au/eRGO em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (A) e BMMIITFSI
(B). A seta na escala de cinza (*inset*, figura A) indica o aumento de velocidades de varredura, de 10,
20, 50, 100 e 200 mV s<sup>-1</sup>. A voltametria tracejada corresponde a um ciclo do eletrodo não modificado a 200 mV s<sup>-1</sup>.

A Figura 4.1.7 mostra o perfil voltamétrico de duas células simétricas construídas com base em dois eletrólitos diferentes, nomeadamente Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 1 mol L<sup>-1</sup> e BMMITFSI. É possível observar na Figura 4.1.7a um óbvio aumento nas correntes capacitivas para o sistema modificado com RGO (ciclos preto e tracejado). O mesmo resultado é observado qualitativamente para outras velocidade de varredura e para o sistema montado com BMMITFSI, não mostrados aqui. Além disso, há a presença de picos faradaicos no eletrólito aquoso, indicando que o eRGO possui alguns grupos residuais eletroativos em sua superfície. O fato de picos similares não estarem presentes no eletrólito a base de LI se deve ao fato de que reação envolvendo esses grupos ocorrem na presença de prótons<sup>69</sup>, que não são tão disponíveis nesse meio em relação ao meio aquoso. Os sistemas também foram estudados por cronopotenciometria a fim de se calcular a capacitância para diferentes correntes de carga/descarga, bem como para testar a estabilidade ao longo de 500 ciclos de carga/descarga.



Figura 4.1.8. Primeiro ciclo de carga/descarga das células simétricas de Au/eRGO em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol
L<sup>-1</sup> (A) e BMMITFSI (B) e teste de estabilidade de carga/descarga das células simétricas de Au/eRGO
em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (C) e BMMITFSI (D) a diferentes densidades de correntes. A seta na escala de cinza representa o aumento de densidade de corrente, sendo os valores de 5, 10, 15 e 20 µA cm<sup>-2</sup>.

A Figura 4.1.8 mostra o primeiro ciclo para cada corrente de carga/descarga (A, B), e a capacitância de carga ao longo da ciclagem (C, D). É possível notar na Figura 4.1.8 A/B que o perfil se assemelha a um triângulo, indicando que a maior parte da carga é armazenada na dupla camada elétrica, *i.e.*, não há muita influência de processos faradaicos (pseudo-capaciância) nos processos de carga/descarga.

Na Figura 4.1.8 C/D é possível notar que, principalmente no caso do eletrólito aquoso, há uma queda abrupta de capacitância nos primeiros 50 ciclos, seguido de uma maior estabilidade no decorrer dos outros ciclos. No caso do dispositivo a base de BMMITFSI, fica ainda evidente uma grande diferença para os ciclos a 15  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> em relação aos outros. Isso se deve ao fato de que, cronologicamente, esse foi o primeiro experimento realizado no dispositivo, o que indica que após um período de ambientação, a capacitância do dispositivo permanece constante, indicando uma maior estabilidade nesse eletrólito em relação ao eletrólito aquoso.

Os capacitores eletroquímicos foram submetidos a EIS a fim de melhor caracterizá-los em relação aos processos eletroquímicos que estão ocorrendo.



Figura 4.1.9. Gráfico de Nynquist dos espectros de EIS obtidos para ambos os sistemas a diferentes potenciais. Cada ponto indica uma nova década, indo de 10<sup>-1</sup> Hz (impedâncias maiores) a 10<sup>5</sup> Hz (impedâncias menores).

A Figura 4.1.9 mostra o gráfico de Nynquist dos dois sistemas a diferentes potenciais aplicados. É possível notar que mesmo a diferentes potenciais os espectros são similares (para um mesmo sistema), e se apresentam como um CPE, visto que a impedância imaginária é maior do que a impedância real, ainda que não possua um ângulo tão próximo de 90°.

Uma análise quantitativa do sistema foi realizada ajustando-se um circuito elétrico equivalente aos espectros obtidos.



Figura 4.1.10. Gráfico de Bode dos espectros de EIS para células simétricas em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (A)
e BMMITFSI (B) a 0V e representação do circuito elétrico utilizado para ajustar os espectros (*inset*).
Os pontos são os dados experimentais e as linhas são o melhor ajuste.

A Figura 4.1.10 mostra o gráfico de Bode para os mesmos sistemas, bem como o circuito equivalente que melhor se ajusta aos espectros. É possível notar que há uma diferença em relação aos circuitos elétricos utilizados, que será explicado mais adiante, mas que ambos se ajustam bem aos resultados obtidos.

Tabela 4.1.1. Valores dos componentes do circuito elétrico vistos na Figura 4.1.10 para todos os potenciais utilizados.

	Componentes							
	E / V	<b>D1</b> / O	D2 (10	TT 1105		Y <sub>0,Q2</sub> /		$Y_{0,W}$ / 10 <sup>-5</sup>
Eletrolito		$RI/\Omega$	$R2 / k\Omega$	$Y_{0,Q1} / 10^{-5}$	**	10 <sup>-5</sup> an O-	**	$a^{1/2} \mathbf{O}^{-1} am^{-1}$
		$cm^2$	$cm^2$	$s^{n} O^{-1} cm^{-2*}$	IIQ1	10 8 22	IIQ2	s sz cin
		CIII	CIII	5 <u>5</u> <del>C</del> III		$^{1} \text{ cm}^{-2*}$		2***
Na-SO4	0,0	46,7±0,5	0,14±0,02	18±4	0,60±0,02	4,52±0,03	0,752±0,004	-
1102304	0.2	50.2.0.5	0.04+0.02	12.2	0.61:0.02	2.04+0.02	0.775.0.004	
$1.0 \text{ mol } L^{-1}$	0,3	50,3±0,5	$0,24\pm0,03$	12±2	0,61±0,02	3,94±0,03	0,775±0,004	-
1,0 mor <b>L</b>	0,5	53,2±0,6	0,20±0,03	12 <b>±</b> 2	0,63±0,02	3,80±0,03	0,762±0,005	-
BMMITFSI	0,0	72,4±0,2	1,1±0,2	0,82±0,05	0,876±0,006	8,0±0,5	$0,95\pm0,03$	3,6±0,2
	0,5	73,9±0,3	1,1±0,2	1,00±0,08	0,87±0,01	6±1	0,83±0,04	5,2±0,9
	1,0	74,6±0,4	1,2±0,3	1,1±0,1	0,87±0,02	6±1	0,82±0,06	5±1

<sup>\*</sup>Define o valor análogo a capacitância para um CPE. Impedância imaginária de um CPE é

dado por  $Z_{CPE} = (j Y_0 \omega^n)^{-1}$ . As unidades dependem do valore de n (ver <sup>\*\*</sup>).

\*\*valor de n do componente QX.

<sup>\*\*\*</sup> $Z_{w,total} = 2^{1/2} (Y_{0,w} \omega^{1/2})^{-1}$ 

Os valores utilizados nos ajustes de cada componente na Figura 4.1.10 estão presentes na Tabela 4.1.1. É possível notar algumas características importantes a respeito do sistema. Em primeiro lugar, a resistência da solução aparenta ser maior do que valores reportados na literatura<sup>70</sup>, mas ainda estão na mesma ordem de grandeza (a diferença nos valores está ligada provavelmente a diferentes montagens). Outro fato observado é o de que, no caso de Q1, os

valores de Y<sub>0</sub> e n mudam muito de um eletrólito para outro, enquanto os valores de Y<sub>0</sub> e n para Q2 permanecem relativamente constante. Da mesma maneira que Q1, os valores de R1 e R2 são dependentes do eletrólito utilizado. Por último, o elemento de Warburg, um CPE com fase de 45° que está relacionado a impedância relativa a difusão de espécies eletroativas a superfície do eletrodo só está presente no caso do LI. Os melhores ajustes foram obtidos com CPEs em detrimento a capacitores devido a natureza do dispositivo, visto que em um capacitor eletroquímico, especialmente em um que o eletrodo se trata de um filme rugoso, há heterogeneidades na superfície do eletrodo (diferentes composições químicas, diferentes porosidades, etc.) que geram uma dispersão na constante de tempo relacionada a cada processo (em alguns locais o carregamento da dupla camada se dá de maneira mais rápida do que em outros, por exemplo). Essa dispersão faz com que o comportamento desse tipo de capacitor se afaste do comportamento de um capacitor ideal, e, eletronicamente, pode ser descrito por um  $CPE^{71}$ .

Todas essas observações permitem um melhor entendimento do sistema em estudo. Os diferentes valores de  $Y_0$  e n de Q1 para cada eletrólito indicam que esse CPE está relacionado a dupla camada elétrica. Isso explica por que  $Y_0$ , que seria o equivalente a capacitância de um CPE é maior para eletrólitos aquosos do que para LIs, como visto na Figura 4.1.8C/D. Também é possível concluir a partir dos valores de n para os dois eletrólitos que, no caso de meio aquoso, há uma maior dispersão de constantes de tempo do que no caso de IL. Uma possível razão para isso é que o eletrólito aquoso interage tanto com a rede cristalina do RGO quanto com a parte defeituosa, rica em grupos funcionais polares, e a diferença drástica na natureza química dessas duas regiões levam ao menor valor de n observado, enquanto o líquido iônico, que possui uma maior afinidade pela rede cristalina<sup>72,73</sup>, interage majoritariamente com essa região em detrimento as regiões defeituosas, levando a uma menor dispersão na constante de tempo (e um maior valor de n) e menor valor de Y<sub>0</sub>.

Os valores de R1 aumentam do eletrólito aquoso para LI devido a menor condutividade do segundo. Ainda assim, os valores de R1 são muito maiores do que valores de esperados segundo a literatura, como dito anteriormente. Isso pode ocorrer se R1 for, em realidade, a soma de duas resistências em série, uma referente a condutividade da solução e outra referente a condutividade do filme. Como mencionado anteriormente, a redução de GO para eRGO acontece em presença de prótons. Como na EPD várias camadas podem estar depositadas uma sobre as outras, seria de se esperar que apenas a camada de GO mais externas se reduziriam a RGO, enquanto as mais internas, que não possuem contato com o eletrólito, continuariam na forma de GO, que é eletricamente isolante. Essa hipótese também explica o fato de haver um segundo CPE, que teria origem na separação de cargas dentro do próprio filme, e dessa maneira não é afetado pela mudança de eletrólito.

Os valores de R2 (resistência de transferência de carga em processos faradaicos) e W podem ser explicados com base na Figura 4.1.7, onde é possível observar que processos faradaicos são observados somente em meio aquoso, indicando que água participa da reação. A maior disponibilidade de moléculas de água para reagirem com o material explica o fato de  $Z_w$  ~ 0 em meio aquoso, pois o reagente é o próprio solvente e não precisa se difundir do seio da solução até a superfície do eletrodo. No caso do LI, a maior resistência de transferência de carga se deve ao fato de que, ainda que o LI tenha água, essa não está livre e homogeneamente distribuída, mas em pequenos *clusters* ao longo líquido <sup>74</sup>, o que também da origem ao elemento de Warburg observado.

## 4.2. Modificação com camadas orgânicas.

Como discutido na Introdução, a imobilização de grafeno sobre um eletrodo pode ser feita pelo uso de uma camada orgânica depositada sobre o eletrodo que reaja com as folhas do material, formando ligações covalentes com esse.



Esquema 4.2.1. Representação de duas metodologias estudadas para a modificação de um substrato (S) com folhas de RGO pela química de sais de diazônio.

O Esquema 4.2.1 mostra duas possíveis abordagens para o uso de sais de diazônio como modificadores, sendo elas a modificação da superfície do eletrodo com o sal de diazônio de interesse e consequente modificação com grafeno (A), ou a modificação de RGO com o sal para a formação de RGO modificado (modRGO) e utilização dessas espécies para modificação da superfície do eletrodo (B).

A primeira abordagem testada foi a de modificar o eletrodo com a camada orgânica antes da modificação com grafeno, visto a camada assim formada pode ser utilizada com diversos tipos de materiais<sup>75</sup>.



Figura 4.2.1. Superior: massa depositada sobre eletrodo de Pt por tempo de experimento, acompanhado por QCM. Inferior: Voltamograma (linhas) e massogramas (linha e círculo) do primeiro ao sexto ciclo (escala de cinza, no sentido indicado). Experimentos realizados em fenilenodiamina 5 mmol  $L^{-1}$  e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol  $L^{-1}$ .

A Figura 4.2.1A mostra a massa depositada ao longo de um experimento, onde é possível observar seis degraus, um para cada ciclo de VC realizado. A Figura 4.2.1B mostra o voltamograma cíclico e a taxa de variação de massa em função do potencial.

Uma primeira observação da Figura 4.2.1A mostra que a massa de grupos fenilamina depositada é da ordem de 290 ng cm<sup>-2</sup>, ou, considerando uma cobertura máxima de grupos fenila na superfície do eletrodo da ordem de 1,2.10<sup>-9</sup> mol cm<sup>-2 76</sup>, tem-se que o depósito consiste de aproximadamente 2,5 camadas. O crescimento de multicamadas sobre um eletrodo modificado com sal de diazônio de fenilenodiamina já foram demonstrados pelo grupo de Bélanger <sup>77</sup>, e se deve a capacidade do sal de diazônio e do radical eletroquimicamente formado (Esquema 4.2.2) de reagirem com a camada já depositada <sup>78</sup>.



Esquema 4.2.2. Esquema do mecanismo de formação de ligação covalente entre substrato e um radical arila, formado pela redução eletroquímica de uma molécula de arildiazônio.

Além disso, não há uma diminuição dos valores de correntes na Figura 4.2.1B ao longo dos ciclos, diferente do que é normalmente observado quando se tem uma camada homogênea sobre a superfície do eletrodo <sup>57</sup>, indicado que há buracos na camada formada. Como a anexação da camada orgânica ao eletrodo ocorre por meio da reação presente no Esquema 4.2.2, em que há um passo eletroquímico, a presença de buracos indica que a formação de radicais continua a ocorrer, e esses reagem preferencialmente com a camada e não com a superfície do eletrodo, o que explica tanto a heterogeneidade da camada quanto o fato de ela continuar a crescer ao longo dos ciclos, ainda que numa taxa menor.

Para evitar que o sal de diazônio reaja com si mesmo (quimicamente) ou com a camada já formada (química e eletroquimicamente), é possível gerar o nitrito eletroquimicamente na superfície de um eletrodo de cobre a partir da redução de nitrato <sup>62</sup>. Em teoria, é possível evitar dessa maneira reações laterais do sal de diazônio, uma vez que formação desse ocorre na superfície do eletrodo, onde há nitrito disponível, sendo prontamente reduzido ao radical, visto que a redução a nitrito ocorre em potenciais mais negativos que a redução do sal de diazônio ao radical correspondente <sup>61</sup>, não tendo tempo de difundir para longe do eletrodo. Além disso, essa metodologia tem o benefício extra de que, uma vez que uma área está recoberta, não há mais a formação de nitrito nos arredores, e não há mais sal de diazônio disponível para se depositar, garantindo um depósito mais uniforme.



Figura 4.2.2. (A)Massa depositada sobre eletrodo de Cu/Pt por tempo de experimento, acompanhado por QCM, em solução de 4-nitroanilina (preto) e p-fenilenodiamina (cinza). (B)Voltamograma e (C) massograma de solução de 4-nitroanilina (linha cheia) e p-fenilenodiamina (linha pontilhada), do primeiro ao quinto ciclo (indicado na figura). Experimentos realizados em uma solução 5 mmol L<sup>-1</sup> do derivado de anilina (4-nitroanilina ou p-fenilenodiamina) em 100 mmol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> e 50 mmol L<sup>-1</sup>

A Figura 4.2.2 mostra a deposição de dois derivados de anilina sobre um eletrodo de cobre na presença de íons nitrato. A Figura 4.2.2A mostra uma grande diferença entre o depósito de fenilenodiamina e nitroanilina nessas condições: enquanto a deposição de grupos nitrofenila acontece majoritariamente no primeiro ciclo, evidenciado pelo grande acréscimo de massa no primeiro degrau, muito maior do que nos ciclos decorrentes, o mesmo não é observado no caso dos grupos aminofenila, em que o aumento de massa não fica claro como no primeiro caso, ainda que seja possível observar degraus parecidos ao caso anterior.

A diminuição da massa quando há fenilenodiamina, ao invés de um aumento como no caso do experimento na presença de nitroanilina, se deve a oxidação química do cobre pelos íons nitrato. Essa reação acontece em ambos os casos enquanto não se aplica nenhum potencial (não mostrado aqui), mas quando o experimento é feito em presença de nitroanilina, a corrosão do eletrodo para tão logo o experimento começa, enquanto no caso de fenilenodiamina a corrosão química acontece até potenciais da ordem de -0.4 V vs. Ag/AgCl, NaCl 3M, como evidenciado pela Figura 4.2.2B, em que o primeiro ciclo para ambos os casos são quantitativamente diferentes até para potenciais acima de -0,4V, e se igualam para potenciais inferiores a esse. As diferenças nos valores de corrente nesse caso pode ser explicada pela formação de complexos de Cu<sup>2+</sup> gerados na oxidação química com a fenilenodiamina<sup>79</sup>, tornando a corrosão favorecida mesmo a potenciais mais negativos do que no caso da nitroanilina.

A Figura 4.2.2B ainda mostra que, assim como dito anteriormente, a camada de nitrofenila formada é bastante uniforme, evidenciado pelos valores menos negativos de corrente ao longo dos ciclos (o eletrodo está bem recoberto). Da mesma maneira, é possível observar um menor valor da taxa de aumento de massa na Figura 4.2.2C, para os ciclos posteriores ao primeiro, em acordo com a tendência observada para os valores de corrente.

No caso da p-fenilenodiamina, observa-se a mesma tendência que a vista na Figura 4.2.1B, em que os valores de corrente não se alteram com o número de ciclos, indicando que, novamente, não há um recobrimento muito homogêneo sobre o eletrodo. Além disso, as falhas na camada levam a exposição do cobre ao eletrodo mesmo depois do primeiro ciclo, o que leva a tendência observada de que a corrosão ocorre mesmo após a camada já começar a se depositar.

No caso da Figura 4.2.2C, não é possível discernir o processo de anexação da camada orgânica e de corrosão do cobre, sendo a taxa de variação de massa observada uma contribuição dos dois processos.

Os resultados obtidos a cima indicam que, apesar de a presença de grupos amina ser interessante do ponto de vista de que esses grupos podem reagir com outros materiais de interesse, sua deposição a partir de sal de diazônio derivados de fenilenodiamina sobre eletrodos metálicos não é muito viável, no sentido de que fornece eletrodos com cobertura heterogênea e com multicamadas, o que é prejudicial para a eletroquímica dos materiais depositados sobre ela devido a maior distância desses ao eletrodo<sup>80</sup>.

Ainda assim, a imobilização de RGO segundo o Esquema 4.2.1A foi testada com a modificação obtida na Figura 4.2.1 (seis ciclos de voltametria em solução de  $H_2N-Ph-N_2^+$  5 mmol L<sup>-1</sup>).



Figura 4.2.3. Massa sobre um eletrodo de Pt antes da modificação, após formação da camada de p-fenilamina (vide Figura 4.2.1. Superior: massa depositada sobre eletrodo de Pt por tempo de experimento, acompanhado por QCM. Inferior: Voltamograma (linhas) e massogramas (linha e círculo) do primeiro ao sexto ciclo (escala de cinza, no sentido indicado). Experimentos realizados em fenilenodiamina 5 mmol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.e após deposição de GO (Esquema 4.2.1A) e 1000 ciclos de voltametria em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (preto). Os experimentos em cinza e cinza claro são experimentos controle, em que não houve adição de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (cinza escuro) ou GO e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (cinza claro).

A Figura 4.2.3 mostra a massa da camada depositada (em todos os experimentos em torno de 600 ng cm<sup>-2</sup>), bem como a massa depois da modificação e/ou 1000 ciclos de voltametria em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. É possível notar um aumento de massa em todos os casos, mesmo quando não há imobilização de RGO, provavelmente devido a absorção do eletrólito pela camada. Da mesma maneira, a simples adição de GO, sem nitrito para que haja a formação de grupos diazônio, leva a um aumento de massa, indicando que algumas folhas de RGO ficam aderidas a camada sem ligações covalentes. Ainda assim, todos os aumentos de massa observados são inferiores ao caso quando há a formação de grupos diazônio, indicando que há mais folhas ligadas a camada, e que essas são ligadas de maneira forte o suficiente para suportar ciclos extensivos de voltametria.



Figura 4.2.4. Imagens de microscópio óptico de RGO sobre camada de pPhNH<sub>2</sub> obtido segundo Esquema 4.2.1A e espectros Raman obtidos sobre local indicado (centro da cruz). Comprimento de onda da radiação excitante: 633 nm.

A Figura 4.2.4 mostra imagens de microscopia óptica e os espectros Raman obtidos em locais distintos da amostra. Os espectros Raman confirmam que as estruturas realmente se tratam de RGO, apresentando as mesmas bandas que são vistas na Figura 4.1.5, e, como discutido na seção anterior, são característicos de óxido de grafeno reduzidos. As imagens de microscopia indicam que, como observado anteriormente, a camada não é homogeneamente distribuída sobre o eletrodo, e há um espaçamento considerável entre as folhas visíveis. Além disso, o fato de as folhas estarem visíveis, além de haver variação na tonalidade das folhas observadas, sugere que o depósito é composto de múltiplas folhas empilhadas.



Figura 4.2.5. Voltametrias cíclicas em solução de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> (A) e [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-/</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> (B) na presença (preto) e ausência (vermelho) de RGO durante a modificação. Linha cheia: eletrodo limpo; linha tracejada: com camada de pPh-NH<sub>2</sub>; linha pontilhada: após 1000 ciclos de VC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 4.2.5 mostra o voltamograma cíclico de duas sondas eletroquímicas após cada etapa de modificação. É possível notar que a modificação com grupos fenilamina leva a uma menor corrente de pico catódico e anódico em relação ao eletrodo não modificado para ambos os casos, indicando que a camada depositada bloqueou o eletrodo parcialmente, como já observado anteriormente. Após 1000 ciclos em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, é possível notar que, tanto para o caso em que há RGO quanto quando não há, há um aumento de corrente e pico anódico e catódico. O fato de esse aumento acontecer em ambos os casos indica que ele está relacionado a alguma mudança na própria camada de fenilamina durante a ciclagem. Isso pode ser

observado também na Figura 4.2.3, em que a exposição ao eletrólito da camada sem RGO leva a um aumento de massa da mesma. Os dois resultados acima indicam que, quando exposta ao eletrólito, a camada absorve-o, o que leva ao aumento de massa visto na Figura 4.2.3 e ao aumento de corrente na Figura 4.2.5, sendo esse último causado pela penetração do eletrólito contendo a sonda eletroquímica na camada, processo que é facilitado por já haver eletrólito absorvido nessa.

Em suma, é possível observar que, se a modificação for realizada da maneira que é vista no Esquema 4.2.1A, não se forma uma monocamada, e não há nenhuma mudança na eletroquímica do sistema, diferente do que foi observado na seção 4.1 (Figura 4.1.1 por exemplo). No entanto, é possível notar que a imobilização realizada dessa maneira possui uma ótima resistência física, resistindo 1000 ciclos de voltametria sem se alterar, o que é fruto das ligações covalentes que são formadas entre o eletrodo e a camada, e entre a camada e o derivado de grafeno<sup>58</sup>.

A formação de multicamadas é algo que se observa comumente quando a modificação da superfície com sais de arildiazônio é feita eletroquimicamente<sup>77</sup>, mas pode ser evitada se a imobilização for feita quimicamente<sup>81</sup>. A modificação química sobre metais facilmente oxidáveis, como ferro, pode ser realizada dessa maneira, devido ao baixo potencial de circuito aberto (OCP) desses <sup>82</sup>, mas o mesmo não é possível sobre platina ou ouro, materiais com valores de OCP muito altos. A reação entre materiais de carbono e sais de diazônio é possível, no entanto, e já foi demonstrado para derivados de grafeno<sup>63,83</sup>. Assim, é possível realizar a modificação de um eletrodo pelo método apresentado no Esquema 4.2.1B, em que RGO é derivado com o sal de diazônio a fim de formar o RGO modificado (modRGO), que possui grupos fenilamina em seu plano basal, e esses grupos podem, a princípio, formar sais de diazônio e serem imobilizados sobre o eletrodo.

Na primeira etapa, RGO parcialmente reduzido foi modificado com sal de diazônio formado *in situ* pela reação de fenilenodiamina com o um equivalente de nitrito de sódio.



Figura 4.2.6. Espectro de infravermelho de RGO (cinza) e modRGO (preto). No espectro está indicado a banda referente ao estiramento C-N de amina ligada a um grupo arila.

A Figura 4.2.6 mostra os espectros de infravermelho antes e após a modificação. É possível ver, como indicado na figura, que há um pico referente ao estiramento do grupo amina ligado ao grupo fenila, comprovando que a modificação ocorreu, e que há grupos aminas expostos na superfície do modRGO, o que é importante para a próxima etapa, em que esses grupos formarão sais de diazônio e serão eletroquimicamente reduzidos.



Figura 4.2.7. Espectro Raman de modRGO. Comprimento de onda de excitação: 633 nm.

A Figura 4.2.7 mostra o espectro Raman de modRGO, no qual se observa que os picos D e G, como na Figura 4.1.5 por exemplo, típicos de materiais de carbono, estão mascarados pela presença de outros picos devido a modificação química, ou até completamente ausentes, o que é típico de materiais a base de carbono altamente desordenados<sup>84</sup>. A desordem, nesse caso, vem da introdução de defeitos no plano cristalino do RGO pela modificação química<sup>85</sup>. De qualquer maneira, é possível observar que a modificação<sup>85</sup> introduz uma grande quantidade de defeitos no plano cristalino, o que é prejudicial para a eletroquímica do material, diminuindo a condutividade desse<sup>63</sup>.



Figura 4.2.8. Imagem de AFM em modo contato de modRGO e perfil de altura na região indicada pela linha (painel superior). As setas (painel inferior) representam a mesma localização espacial que as cruzes (painel superior).

A Figura 4.2.8 mostra uma imagem representativa de AFM no modo contato de modRGO, juntamente com o perfil de altura de uma folha. A altura obtida é semelhante a outros

derivados de grafeno modificados de maneira similar<sup>83</sup>. Entretanto, o tamanho lateral de cada folha é muito inferior aos valores apresentados na literatura.



Figura 4.2.9. Imagem de AFM de modo contato para amostra de GO.

A Figura 4.2.9 mostra uma imagem de AFM da amostra de GO do qual a modificação foi feita. É possível notar que há folhas com tamanho lateral muito maior do que na amostra de modRGO (Figura 4.2.8), além de haver uma maior distribuição de tamanhos das folhas, enquanto modRGO possui uma distribuição menor de tamanhos, com folhas da ordem de 400-500 nm de lado. A etapa de modificação química está, aparentemente, levando a uma seleção das folhas, dando preferência a tamanhos menores, o que leva a diferença observada nas Figura 4.2.8 e Figura 4.2.9. Essa diferença pode ser causada pela diferença de solubilidade entre folhas maiores e menores. No caso, folhas menores, por possuírem uma relação perímetro/área maior, possuem mais grupos funcionais polares (presentes nas bordas da folha) do que as folhas maiores, sendo assim mais solúveis em água, especialmente após a redução química. Após a modificação, modRGO foi imobilizado sobre um eletrodo metálico cronoamperometria. Para evitar que os grupos diazônio formados na superfície de modRGO reajam entre si e com outras folhas de modRGO, a modificação foi feita de maneira similar ao experimento apresentado na Figura 4.2.2, em que o eletrodo havia sido modificado com um depósito de cobre previamente a modificação, e a imobilização ocorre pela formação de nitrito na superfície do eletrodo e reação desse com modRGO.



Figura 4.2.10. Cronoamperograma da deposição de modRGO 1 mg mL<sup>-1</sup> sobre eletrodo de Cu/Pt em solução de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e H<sup>+</sup> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (preto). Experimentos controles foram feitos na ausência de modRGO (azul) ou na ausência de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (vermelho).

A Figura 4.2.10 mostra as densidades de corrente para o experimento de modificação da superfície com modRGO, bem como experimentos controle sem um dos componentes em solução (sem NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou sem modRGO). A presença de modRGO leva a uma diminuição considerável da densidade de corrente em relação ao experimento em que esse está presente, indicando que a redução de nitrato é impedida, provavelmente devido ao bloqueio da superfície de cobre pela camada de grafeno, o que também explica a densidade de corrente ser menor do que o caso em que apenas modRGO está presente, em que a reação de redução ocorrendo é

outra (provavelmente  $O_2$  que se dissolve durante o tempo de experimento ou redução de H<sup>+</sup> presentes no meio ácido).

Após a modificação, o cobre depositado sobre o eletrodo foi removido eletroquimicamente, e a variação de massa de cobre acompanhada por EQCM, e comparada a massa previamente depositada.



Figura 4.2.11. Massa de um eletrodo de Pt acompanhada por QCM durante a deposição de Cu<sup>2+</sup> a corrente constante e dissolução a potencial constante do depósito formado. Entre os dois experimentos foi realizado o experimento visto na Figura 4.2.10. Preto: presença de modRGO 1 mg mL<sup>-1</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Azul: presença de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Vermelho: presença de modRGO 1 mg mL<sup>-1</sup>.

A Figura 4.2.11 mostra a massa de cobre depositada por cronopotenciometria (taxa de deposição constante) e a dissolução eletroquímica pela aplicação de um potencial constante. É possível notar que em ambos os casos em que apenas um dos componentes está presente (isso é, na ausência de modRGO ou nitrato) toda a massa de cobre depositada é removida pela

oxidação, e apenas quando ambos os componentes estão presentes há uma proteção a oxidação do depósito de cobre, evidenciando que a camada de RGO foi imobilizada sobre cobre, oferecendo uma proteção a sua oxidação. O fato de isso somente ser observado quando ambos os componentes estão presentes mostra que a reação ocorreu como mostrado no Esquema 4.2.1, em que a folha de RGO possui grupos aminos em sua ponta, que reagem com o nitrito formado pela redução eletroquímica de nitrato, formando um grupo diazônio que é posteriormente reduzido.

Em relação ao método anterior, em que a camada de fenilamina é depositada diretamente sobre o eletrodo antes da modificação com RGO, a metodologia acima, em que as folhas são modificadas antes da imobilização, o segundo apresenta a vantagem de que o número de grupos fenil entre o eletrodo e as folhas de RGO é controlado pela modificação química realizada previamente. No caso, tem-se que a altura média de um grupo fenilamina é de aproximadamente 0,66 nm<sup>82</sup>, o que, pela Figura 4.2.8, implica em uma camada de grupos fenilamina em cada lado da folha de grafeno.

O estudo eletroquímico dos eletrodos modificados não foi possível, no entanto, visto que a presença de cobre residual no eletrodo é suficiente para mascarar o sinal eletroquímico das sondas utilizadas.



E / V vs. Ag/AgCl, NaCl 3M

Figura 4.2.12. VCs em Fe<sup>2+</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> (superior) e [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> (inferior) em eletrodo de
QCM após a retirada de cobre (ver Figura 4.2.11) com (preto) e sem (vermelho) modRGO depositado
a 40 mV s<sup>-1</sup>. O voltamograma azul foi obtido no eletrodo modificado com 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub>
(eletrólito suporte dos experimentos anteriores).

A Figura 4.2.12 mostra a voltametria cíclica de duas sondas eletroquímicas em eletrodos como e sem RGO, e nota-se que quando RGO está presente, apenas os picos referentes a oxidação e redução do cobre são observados (como é possível notar quando somente o eletrólito suporte está presente), e não é possível observar os picos referentes a sonda em questão. Essa supressão dos picos pode ser tanto um efeito da presença de cobre, visto que a redução de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup> ocorre a potencias mais positivos do que a oxidação das duas sondas, i.e., Cu<sup>2+</sup> formado pela oxidação do cobre depositado pode estar reagindo com a sonda em solução e suprimindo seu sinal, ou pode ser referente a uma diminuição da condutividade elétrica das folhas, visto

que a introdução de defeitos na rede cristalina das folhas de RGO leva a uma diminuição da condutividade dessas<sup>63</sup>.

## 5. Conclusões

A construção de eletrodos modificados com derivados de grafeno foi possível de duas maneiras diferentes. Em comum, ambas as técnicas utilizam folhas de grafeno derivadas quimicamente para a modificação, visto que o tratamento químico permite a manipulação dessas em solução, processo com menor custo em relação a outros métodos como esfoliação mecânica ou deposição química a vapor. A derivatização química apresenta um potencial problema em relação a grafenos pristinos, que é a perda da estrutura cristalina, responsável pelas propriedades que tornaram grafeno atrativo em primeiro lugar.

A primeira técnica utilizada foi a de deposição eletroforética, que tira proveito das cargas superficiais do óxido de grafeno para realizar a deposição. Essa estratégia se mostrou bem mais simples, uma vez que a obtenção de óxido de grafeno é uma das maneiras mais fáceis, e por isso utilizada, de se esfoliar grafite e obter folhas de grafeno, e a própria técnica de EPD é uma maneira direta de se depositar o material, não apresentando nenhuma grande complicação experimental. Dos experimentos realizados, é possível notar que os depósitos assim obtidos selecionam as folhas de menor tamanho, o que resulta em um depósito intrinsicamente rugoso. Ainda assim, o depósito obtido se mostrou bastante resistente a ciclagem em eletrólitos aquoso e orgânico, sendo que esse último apresenta a maior energia específica em um dispositivo simétrico devido a maior estabilidade eletroquímica, ainda que a capacidade específica seja menor. Também foi possível observar que uma parte da capacitância é devido a separação de cargas no próprio depósito, que leva a um aumento da capacidade específica do dispositivo, ainda que com algum aumento de resistência interna, levando a um maior armazenamento de energia. Um dos pontos fracos dessa técnica é que ela permite a deposição de camadas delgadas

apenas, devido a natureza isolante do óxido de grafeno, e de que se cria um eletrodo rugoso, mas não poroso.

A utilização sais de diazônio como pontos de ancoragem de derivados de grafeno apresenta uma outra maneira de se controlar a morfologia do eletrodo, em que as moléculas orgânicas cumprem tanto o papel de imobilizador quanto de espaçadores, garantindo que não haja empilhamento das camadas de grafeno e contribuindo para a obtenção de um eletrodo poroso. A modificação o dessa maneira também apresenta uma boa resistência física, além de oferecer um grande controle quanto ao espaçamento entre as camadas, ainda que isso só possa ser feito pela modificação química do grafeno antes da deposição, visto que a formação de monocamadas a partir de sais de diazônio é dificultada pela tendência desses de reagirem entre si e formarem multicamadas, o que torna necessário uma etapa química a mais, que deve ser cuidadosamente controlada para que não haja a total destruição da rede cristalina das folhas de grafeno.

## 6. Referências

- Zhang, K.; Ang, B. T.; Zhang, L. L.; Zhao, X. S.; Wu, J. Pyrolyzed Graphene Oxide/resorcinol-Formaldehyde Resin Composites as High-Performance Supercapacitor Electrodes. J. Mater. Chem. 2011, 21, 2663.
- (2) Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.; van Schalkwijk, W. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377.
- (3) Kötz, R.; Carlen, M. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2483–2498.
- (4) Liu, C.; Yu, Z.; Neff, D.; Zhamu, A.; Jang, B. Z. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Lett.* **2010**, 4863–4868.
- (5) Halper, M.; Ellenbogen, J. Supercapacitors: A Brief Overview. *MITRE Nanosyst. Gr. Publ.* **2006**.

- Roozeboom, F.; Elfrink, R.; Verhoeven, J.; van den Meerakher, J.; Holthuysen, F. High-Value MOS Capacitor Arrays in Ultradeep Trenches in Silicon. *Microelectron. Eng.* 2000, *53*, 581–584.
- (7) Jayalakshmi, M.; Balasubramanian, K. Simple Capacitors to Supercapacitors-an Overview. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 1196–1217.
- (8) Vivekchand, S. R. C.; Rout, C. S.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, a.; Rao, C. N. R. Graphene-Based Electrochemical Supercapacitors. *J. Chem. Sci.* **2008**, *120*, 9–13.
- (9) Zhang, L. L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2520–2531.
- (10) Badwal, S. P. S.; Foger, K. Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceram. Int.* **1996**, *22*, 257–265.
- (11) Cheng, X.; Shi, Z.; Glass, N.; Zhang, L.; Zhang, J.; Song, D.; Liu, Z.-S.; Wang, H.; Shen, J. A Review of PEM Hydrogen Fuel Cell Contamination: Impacts, Mechanisms, and Mitigation. J. Power Sources 2007, 165, 739–756.
- (12) Steele, B. C.; Heinzel, a. Materials for Fuel-Cell Technologies. *Nature* **2001**, *414*, 345–352.
- (13) Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Ma, X.; Ceder, G.; Kang, K. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. Adv. Energy Mater. 2012, 2, 710–721.
- (14) Wagner, R.; Preschitschek, N.; Passerini, S.; Leker, J.; Winter, M. Current Research Trends and Prospects among the Various Materials and Designs Used in Lithium-Based Batteries. J. Appl. Electrochem. 2013, 43, 481–496.
- (15) Bresser, D.; Passerini, S.; Scrosati, B. Recent Progress and Remaining Challenges in Sulfur-Based Lithium Secondary Batteries--a Review. *Chem. Commun. (Camb).* 2013, 49, 10545–10562.
- (16) Bullock, K. R. Lead/acid Batteries. J. Power Sources 1994, 51, 1–17.
- (17) Ovshinsky, S. R.; Fetcenko, M. a; Ross, J. A Nickel Metal Hydride Battery for Electric Vehicles. *Science* **1993**, *260*, 176–181.
- (18) Kim, G. T.; Jeong, S. S.; Joost, M.; Rocca, E.; Winter, M.; Passerini, S.; Balducci, a. Use of Natural Binders and Ionic Liquid Electrolytes for Greener and Safer Lithium-Ion Batteries. J. Power Sources 2011, 196, 2187–2194.
- (19) Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3243.
- (20) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.

- (21) Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; Zhang, L. Progress of Electrochemical Capacitor Electrode Materials: A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, *34*, 4889–4899.
- (22) Conway, B. E. Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1539.
- (23) Simon, P.; Gogotsi, Y.; Dunn, B. Materials Science. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science* **2014**, *343*, 1210–1211.
- (24) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley, 2001.
- (25) Frackowiak, E. Supercapacitors Based on Carbon Materials and Ionic Liquids. J. Braz. Chem. Soc. 2006, 17, 1074–1082.
- (26) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* 2007, *6*, 183–191.
- (27) Qu, D.; Shi, H. Studies of Activated Carbons Used in Double-Layer Capacitors. J. *Power Sources* **1998**, *74*, 99–107.
- (28) Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2730–2731.
- (29) Chen, J.; Li, C.; Shi, G. Graphene Materials for Electrochemical Capacitors. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 1244–1253.
- (30) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Commun.* 2008, 146, 351–355.
- (31) Balandin, A. a; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* 2008, 8, 902– 907.
- (32) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- (33) Lewandowski, A.; Galinski, M. Practical and Theoretical Limits for Electrochemical Double-Layer Capacitors. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 822–828.
- (34) Luo, J.; Jang, H. D.; Huang, J. Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1464–1471.
- (35) Xu, Y.; Sheng, K.; Li, C.; Shi, G. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4324–4330.
- (36) Xu, Y.; Lin, Z.; Huang, X.; Liu, Y.; Huang, Y.; Duan, X. Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional Graphene Hydrogel Films. ACS Nano 2013, 7, 4042–4049.
- (37) Cao, X.; Shi, Y.; Shi, W.; Lu, G.; Huang, X.; Yan, Q.; Zhang, Q.; Zhang, H.
   Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications. *Small* 2011, 7, 3163–3168.
- (38) Dong, X.-C.; Xu, H.; Wang, X.-W.; Huang, Y.-X.; Chan-Park, M. B.; Zhang, H.; Wang, L.-H.; Huang, W.; Chen, P. 3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection. ACS Nano 2012, 6, 3206–3213.
- (39) Choi, B. G.; Yang, M.; Hong, W. H.; Choi, J. W.; Huh, Y. S. 3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4020–4028.
- (40) Zhu, C.; Guo, S.; Zhai, Y.; Dong, S. Layer-by-Layer Self-Assembly for Constructing a Graphene/platinum Nanoparticle Three-Dimensional Hybrid Nanostructure Using Ionic Liquid as a Linker. *Langmuir* 2010, 26, 7614–7618.
- (41) Huang, Z.; Zhang, B.; Oh, S.; Zheng, Q.; Lin, X.; Yousefi, N.; Kim, J. Self-Assembled Reduced Graphene Oxide/carbon Nanotube Thin Films as Electrodes for Supercapacitors. J. Mater. Chem. 2012, 22, 3591.
- (42) Lee, J. H.; Park, N.; Kim, B. G.; Jung, D. S.; Im, K.; Hur, J.; Choi, J. W. Restacking-Inhibited 3D Reduced Graphene Oxide for High Performance Supercapacitor Electrodes. ACS Nano 2013.
- (43) Besra, L.; Liu, M. A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 1–61.
- (44) Menezes, W. G.; Reis, D. M.; Benedetti, T. M.; Oliveira, M. M.; Soares, J. F.; Torresi, R. M.; Zarbin, A. J. G. V2O5 Nanoparticles Obtained from a Synthetic Bariandite-like Vanadium Oxide: Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior in an Ionic Liquid. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, *337*, 586–593.
- (45) Vidotti, M.; Córdoba de Torresi, S. I. Electrostatic Layer-by-Layer and Electrophoretic Depositions as Methods for Electrochromic Nanoparticle Immobilization. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 2800–2804.
- (46) Kim, T. Y.; Lee, H. W.; Stoller, M.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S.; Suh, K. S. High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic Liquid)-Modified Graphene Electrodes. ACS Nano 2011, 5, 436–442.
- (47) Chen, Y.; Zhang, X.; Zhang, D.; Yu, P.; Ma, Y. High Performance Supercapacitors Based on Reduced Graphene Oxide in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes. *Carbon N. Y.* 2011, 49, 573–580.

- (48) Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W.; Ferreira, P. J.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Cychosz, K. a; Thommes, M.; et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* **2011**, *332*, 1537–1541.
- (49) Chavez-Valdez, A.; Shaffer, M. S. P.; Boccaccini, a R. Applications of Graphene Electrophoretic Deposition. A Review. J. Phys. Chem. B 2012.
- (50) Boccaccini, A. R.; Cho, J.; Roether, J. a.; Thomas, B. J. C.; Jane Minay, E.; Shaffer, M. S. P. Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes. *Carbon N. Y.* 2006, 44, 3149–3160.
- (51) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924.
- (52) Chen, D.; Feng, H.; Li, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6027–6053.
- (53) Love, J. C.; Estroff, L. a; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* 2005, 105, 1103–1169.
- (54) Le Saux, G.; Ciampi, S.; Gaus, K.; Gooding, J. J. Electrochemical Behavior of Gold Colloidal Alkyl Modified Silicon Surfaces. ACS Appl. Mater. Interfaces 2009, 1, 2477– 2483.
- (55) Gooding, J. J.; Alam, M. T.; Barfidokht, A.; Carter, L. Nanoparticle Mediated Electron Transfer Across Organic Layers: From Current Understanding to Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *25*, 418–426.
- (56) Gómez-Anquela, C.; Revenga-Parra, M.; Abad, J. M.; Marín, a. G.; Pau, J. L.; Pariente, F.; Piqueras, J.; Lorenzo, E. Electrografting of N',N'-Dimethylphenothiazin-5-Ium-3,7-Diamine (Azure A) Diazonium Salt Forming Electrocatalytic Organic Films on Gold or Graphene Oxide Gold Hybrid Electrodes. *Electrochim. Acta* **2014**, *116*, 59–68.
- (57) Bernard, M.; Chaussé, A.; Cabet-Deliry, E.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-Ul, C. Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chem. Mater.* 2003, 15, 3450–3462.
- (58) Liu, G.; Luais, E.; Gooding, J. J. The Fabrication of Stable Gold Nanoparticle-Modified Interfaces for Electrochemistry. *Langmuir* **2011**, *27*, 4176–4183.
- (59) Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351–1355.
- (60) Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.

- (61) Shul, G.; Parent, R.; Mosqueda, H. a; Bélanger, D. Localized in Situ Generation of Diazonium Cations by Electrocatalytic Formation of a Diazotization Reagent. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1468–1473.
- (62) Bouzek, K.; Paidar, M.; Sadílková, A.; Bergmann, H. Electrochemical Reduction of Nitrate in Weakly Alkaline Solutions. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 1185–1193.
- (63) Liu, J.; Wang, R.; Cui, L.; Tang, J.; Liu, Z.; Kong, Q.; Yang, W.; Gooding, J. Using Molecular Level Modification To Tune the Conductivity of Graphene Papers. J. Phys. Chem. C 2012, 116, 17939–17946.
- (64) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.;
  Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* 2007, *45*, 1558–1565.
- (65) Chee, S. Y.; Poh, H. L.; Chua, C. K.; Šaněk, F.; Sofer, Z.; Pumera, M. Influence of Parent Graphite Particle Size on the Electrochemistry of Thermally Reduced Graphene Oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12794–12799.
- (66) Sarkar, P.; Nicholson, P. S. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1987–2002.
- (67) Wang, H.; Robinson, J. T.; Li, X.; Dai, H. Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 9910–9911.
- (68) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron– phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47–57.
- (69) Pham, V. H.; Pham, H. D.; Dang, T. T.; Hur, S. H.; Kim, E. J.; Kong, B. S.; Kim, S.; Chung, J. S. Chemical Reduction of an Aqueous Suspension of Graphene Oxide by Nascent Hydrogen. J. Mater. Chem. 2012, 22, 10530.
- (70) Hsu, Y.-K.; Chen, Y.-C.; Lin, Y.-G.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H. High-Cell-Voltage Supercapacitor of Carbon Nanotube/carbon Cloth Operating in Neutral Aqueous Solution. J. Mater. Chem. 2012, 22, 3383.
- (71) Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; 2008; pp. 233–236.
- (72) Fukushima, T.; Aida, T. Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes. *Chemistry* **2007**, *13*, 5048–5058.
- (73) Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2003, *300*, 2072–2074.
- (74) Martins, V. L.; Nicolau, B. G.; Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. The Influence of the Water Content on the Structure and Physicochemical Properties of an Ionic Liquid and Its Li+ Mixture. J. Phys. Chem. B 2013, 117, 8782–8792.

- (75) Liu, G.; Böcking, T.; Gooding, J. J. Diazonium Salts: Stable Monolayers on Gold Electrodes for Sensing Applications. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *600*, 335–344.
- (76) Liu, Y.; McCreery, R. L. Reactions of Organic Monolayers on Carbon Surfaces Observed with Unenhanced Raman Spectroscopy. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 11254–11259.
- (77) Lyskawa, J.; Bélanger, D. Direct Modification of a Gold Electrode with Aminophenyl Groups by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Aminophenyl Monodiazonium Cations. *Chem. Mater.* 2006, 18, 4755–4763.
- (78) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* 2005, *34*, 429–439.
- (79) Le Cocq, A.; Gizdavic-Nikolaidis, M. R.; Easteal, A. J.; Bowmaker, G. a. Reactions of Aniline with Copper(II) Compounds in Relation to the Formation of Copper-Polyaniline Composites. *Aust. J. Chem.* 2012, 65, 723.
- (80) Chou, A.; Eggers, P. K.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J. Self-Assembled Carbon Nanotube Electrode Arrays: Effect of Length of the Linker between Nanotubes and Electrode. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 3203–3211.
- (81) Toupin, M.; Bélanger, D. Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations. *Langmuir* **2008**, *24*, 1910–1917.
- (82) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-Ul, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chem. Mater.* 2005, 17, 491–501.
- (83) Si, Y.; Samulski, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679–1682.
- (84) Dresselhaus, M. S.; Jorio, a; Souza Filho, a G.; Saito, R. Defect Characterization in Graphene and Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368*, 5355–5377.
- (85) Koehler, F. M.; Jacobsen, A.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Stark, W. J. Selective Chemical Modification of Graphene Surfaces: Distinction between Single- and Bilayer Graphene. *Small* 2010, *6*, 1125–1130.

## 7. Súmula curricular

## DADOS PESSOAIS

Lucas Lodovico de Carvalho

Nascido a 03 de Janeiro de 1990, São Paulo, SP - Brasil

EDUCAÇÃO

Ensino médio: Colégio Palmares (2005-2007)

Graduação: Bacharelado em Química, Instituto de Química – USP (2008-2011)

## OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, FAPESP, 2012-2014

ARTIGOS PUBLICADOS

(1) Torresi, R. M.; Lodovico, L.; Benedetti, T. M.; Alcântara, M. R.; Debiemme-Chouvy,

C.; Deslouis, C. Convective Mass Transport in Ionic Liquids Studied by Electrochemical and Electrohydrodynamic Impedance Spectroscopy. Electrochim. Acta 2013, 93, 32–43.

(2) Lodovico, L.; Martins, V. L.; Benedetti, T. M.; Torresi, R. M. Electrochemical

Behavior of Iron and Magnesium in Ionic Liquids. J. Braz. Chem. Soc. 2013, 25, 460–468.