UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

NATALIA MENDES SANCHES

ELETROQUÍMICA E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO GRAFENO EM BICAMADA ON-CHIP

NATALIA MENDES SANCHES

ELETROQUÍMICA E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO GRAFENO EM BICAMADA ON-CHIP

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP) como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências exatas com ênfase em físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Transler
Data: 07/08/2020

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Sanches, Natalia Mendes

Eletroquímica e propriedades estruturais do grafeno em bicamada on-chip / Natalia Mendes Sanches. - São Carlos, 2020. 86 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho Coorientador: Prof. Dr. Ayaz Hassan

1. Grafeno. 2. Grafeno bicamada. 3. Oxidação eletroquímica, 4. Defeitos, 5. Transferência de elétrons. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



DEDICATÓRIA

Aos meus pais pelo amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelos privilégios que me permitiram chegar até aqui.

Aos meus pais Valéria Mendes dos Santos Sanches e Marcelo Sanches, que são a alavanca de todas as minhas conquistas.

Ao meu namorado Leonardo Gonçalves Shimura, que sempre me acolhe com um abraço carinhoso nos momentos de crise.

Ao meu orientador Frank Nelson Crespilho, por acreditar em mim, me dando a oportunidade de participar de um grupo extremamente profissional e competente. E, também, por ser presente e encorajador.

Aos companheiros de laboratório Graziela Cristina Sedenho, Lucyano Jefferson Alves de Macedo e Ayaz Hassan pelas incessantes discussões sobre grafeno.

Ao meu amigo Iago de Assis Modenez, que fez essa caminhada tão difícil ser bem mais leve.

A todos os outros colegas do Grupo de Bioeletroquímica e Interfaces José Guilherme Martins Siqueira, João Carlos Perbone de Souza, Luana Cristina Italiano Faria, Bruno Roberto Rossi, Isabela Mattioli, José Eduardo dos Santos Clarindo, Thiago Bertaglia, Giovana Rossi Mendes e Gabriel Lemes da Silva pelas risadas e infinitos cafés tomados juntos.

Às colegas de apartamento Graziela Silva Rezende, Laís Monique Mendes Salles, Pollyana Garcia, Amanda Britto Hain e Thalita Raquel Pereira de Oliveira, vocês foram fundamentais para o meu crescimento longe dos meus pais.

Às minhas amigas de Araraquara Jéssica Carolina de Oliveira Nunes, Gabriela Mendes Garcia, Karine Cardoso dos Santos, Giulia Polinário e Yasmine Luíse Visin, pelas palavras de apoio.

A todos os amigos que a UNESP me deu, Maicon Douglas de Oliveira Souza, Luana Alves, Daniela Vassalo Pereira, Matheus da Silva Salgado dos Santos, Rafaela Pereira, Vanessa Camargo, Thaís Rodrigues Arroio, entre tantos outros que acrescentaram momentos de felicidade à minha trajetória.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida (Processo nº 33837/2018-1).

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), pela infraestrutura que garantiu a realização deste projeto.

A Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do IQSC-USP, principalmente ao funcionário Márcio de Paula pela colaboração com a confecção dos substratos de Si/SiO₂.

Aos professores Salete Linhares Queiroz, Fernanda Canduri, Sérgio Antônio Spinola Machado e Carla Cristina Schmitt Cavalheiro do IQSC-USP pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas da pós-graduação.

Ao Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM) pelo uso da linha IR1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrontron (LNLS) para os experimentos de s-SNOM. Em especial ao Francisco Carlos Barbosa Maia pelo auxílio.

EPÍGRAFE

"Tenho o privilégio de não saber quase tudo. E isso explica o resto." Manoel de Barros.

RESUMO

Até 2004, quando os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester conseguiram isolar pela primeira vez na história uma única folha de grafeno, ¹ acreditava-se ser impossível isolar um material tão fino. Apesar de sua espessura ser igual a de um átomo de carbono, quando o grafeno é transferido para uma plataforma de óxido de silício (SiO₂) produz-se um contrate de cores entre ambos, capaz de ser observado por microscopia óptica. Estas descobertas, proporcionaram uma revolução para a ciência de materiais e atualmente, o grafeno é um dos alótropos de carbono mais estudados para a produção de dispositivos eletrônicos.²⁻⁷ Este material apresenta uma taxa de transferência de elétrons (TE) vertical (fora do plano, eixo-z) lenta, o que limita sua aplicação em dispositivos eletroquímicos. 4 Introduzir defeitos no grafeno aumenta a velocidade de TE vertical;⁵ no entanto, a condutividade elétrica balística no plano (eixo-xy) fica prejudicada. Isto motivou a proposta desta dissertação de mestrado, onde se apresenta um novo tipo de eletrodo composto por duas folhas de grafeno-CVD (do inglês chemical vapor deposition) empilhadas e transferidas para um substrato (*microchip*) de silício recoberto com óxido de silício (Si/SiO₂). Estrategicamente, defeitos extrínsecos (grupos oxigenados) foram introduzidos na folha de grafeno superior através de oxidação eletroquímica em ácido nítrico (HNO₃). Este eletrodo foi denominado grafeno bicamada oxidado (GBO). Postula-se que o eletrodo GBO possa manter a alta condutividade elétrica, através da folha de grafeno em contato com o substrato, todavia, com alta taxa de TE no eixo-z, devido as modificações na folha superior. Comparando as propriedades estruturais e eletroquímicas do eletrodo GBO com os eletrodos de grafeno monocamada prístino (GMP), grafeno bicamada prístino (GBP) e grafeno monocamada oxidado (GMO), determinou-se através de espectroscopia Raman que este, juntamente com o eletrodo GMO apresenta densidade de defeitos cem vezes maior que os eletrodos GMP e GBP. Estes estudos, juntamente com resultados de área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA do inglês eletrochemical surface area) mostraram que no eletrodo GBO, a folha superior protege a camada inferior, onde a atividade plasmônica observada por microscopia de varredura de campo próximo (s-SNOM) mostra possível preservação da rede de carbonos sp². A eletroquímica deste eletrodo com sonda redox [Fe(CN)₆]⁴-/[Fe(CN)₆]³- dissolvida apresenta pares redox quase-reversíveis definidos em aproximadamente 0,2 V por voltametria cíclica e menor resistência de TE vertical ($R_{ct} = 0.86 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Estudos eletroquímicos com sonda redox de ferroceno adsorvida nos eletrodos, apresentaram maior constante heterogênea de TE (k^0) (1,5) s⁻¹) para o eletrodo GBO. Assim, sabendo-se que os parâmetros cinéticos para a TE melhoraram expressivamente para GBO e, que, uma das folhas mantém sua rede de carbonos sp² preservada, propõe-se o uso de GBO para futuro estudos de aplicação em dispositivos eletroquímicos.

Palavras chaves: grafeno, grafeno bicamada, oxidação eletroquímica, defeitos, transferência de elétrons.

ABSTRACT

Until 2004, when researchers Andre Geim and Konstantin Novoselov from the University of Manchester managed to isolate a single sheet of graphene for the first time in history, it was believed that it was impossible to isolate such a thin material. Although its thickness is equal to that of a carbon atom, when graphene is transferred to a silicon oxide platform (SiO₂), a color contrast occurs between them, capable of being observed by optical microscopy. These discoveries, provided a revolution for materials science and currently, graphene is one of the most studied carbon allotropes for the production of electronic devices.²⁻⁷ This material has a vertical (off-plane) electron transfer rate (TE), z-axis) slow, which limits its application in electrochemical devices. 4 Introducing defects in graphene increases the velocity of vertical TE;⁵ however, the ballistic electrical conductivity in the plane (x-axis) is impaired. This motivated the proposal for this master's dissertation, which presents a new type of electrode composed of two sheets of graphene-CVD (from the chemical chemical deposition) stacked and transferred to a silicon substrate (microchip) covered with silicon oxide (Si/SiO₂). Strategically, extrinsic defects (oxygenated groups) were introduced in the upper graphene sheet through electrochemical oxidation in nitric acid (HNO₃). This electrode was called oxidized bilayer graphene (GBO). It is postulated that the GBO electrode can maintain high electrical conductivity, through the graphene sheet in contact with the substrate, however, with a high rate of TE on the z-axis, due to changes in the top sheet. Comparing the structural and electrochemical properties of the GBO electrode with the pristine monolayer graphene (GMP), pristine bilayer graphene (GBP) and oxidized monolayer graphene (GMO) electrodes, it was determined by Raman spectroscopy that this, together with the GMO electrode, presents defect density a hundred times higher than the GMP and GBP electrodes. These studies, together with results from electrochemical surface area (ECSA) showed that in the GBO electrode, the upper sheet protects the lower layer, where the plasmon activity observed by near-field scanning microscopy (s-SNOM) shows possible preservation of the sp² carbon network. The electrochemistry of this electrode with redox probe $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ dissolved has quasi-reversible redox pairs defined at approximately 0.2 V by cyclic voltammetry and lower resistance of vertical TE ($R_{ct} = 0.86 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Electrochemical studies with a ferrocene redox probe adsorbed on the electrodes showed a higher heterogeneous TE constant (k^0 1.5 s⁻¹) for the GBO electrode. Thus, knowing that the kinetic parameters for TE have improved significantly for GBO and that one of the leaves maintains its sp² carbon network preserved, it is proposed to use GBO for future application studies in electrochemical devices.

Key words: graphene, bilayer graphene, electrochemical oxidation, defects, electron transfer, graphene devices on-chip.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do grafeno, com representação simplificada das ligações entre os átomos de carbono no plano basal. Destaque a direita para a célula unitária do grafeno (losango verde com dois átomos de carbono, A e B), representação do espaço real com vetores unitários a_1 e a_2 e do espaço recíproco com os vetores b_1 e b_2 , primeira zona de Brillouin (Γ) e pontos de alta simetria centro (M) e vértices (K e K')
Figura 2 – Representação da dispersão dos elétrons π do grafeno na zona de Brillouin. Destaque a direita para os cones de Dirac com dispersão de energia no ponto K
Figura 3 – Métodos de obtenção do grafeno (a) exfoliação mecânica (b) exfoliação química (c) CVD
Figura 4 – (a) Grafeno bicamada em configuração Bernal/AB. (b) Célula unitária do grafeno bicamada Bernal (ligações na camada inferior A ₁ -B ₁ são indicadas por linhas tracejadas e na camada inferior A ₂ -B ₂ por linhas sólidas). (c) Grafeno bicamada com configuração AA 26
Figura 5 – Defeitos em grafeno monocamada (a) defeito de Stone Wale, (b) defeito de vacância, (c) defeito por átomo de carbono externo ou heteroátomos e (d) defeito de impureza substitucional ou dopagem química
Figura 6 – Fluxograma do procedimento experimental para a produção e caracterização dos eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO
Figura 7 – Processo esquemático da obtenção do contato elétrico de Ti/Pt (10 nm/20 nm) no substrato de Si/SiO ₂ .
Figura 8 - Grafeno-CVD cortado manualmente com tesoura nas dimensões de 0,4 cm×0,6 cm
Figura 9 – Célula utilizada no procedimento de e- <i>etching</i> , sendo (1) eletrodo de grafeno, (2) eletrodo de Ag/AgCl _{sat} e (3) contra-eletrodo de Pt. Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L ⁻¹ 36
Figura 10 – Representação esquemática do procedimento experimental para a produção dos eletrodos GMP: (I) Recobrimento do grafeno-CVD com PE e remoção do Cu com solução <i>etching</i> , (II) transferência do grafeno/PE para substrato de Si/SiO ₂ e remoção do PE com tolueno, (III) tratamento térmico (<i>annealing</i>), isolamento do contato elétrico com resina de nitrocelulose e e- <i>etching</i>
Figura 11 – Remoção da resina com acetona e adição da segunda camada de grafeno repetindo os procedimentos demonstrados na Figura 10
Figura 12 – Célula utilizada no procedimento de oxidação eletroquímica dos eletrodos GMP e GBP
Figura 13 – Esquema simplificado da técnica de microespectroscopia Raman
Figura 14 – Esquema experimental do s-SNOM utilizando luz Síncrontron

Figura 15 –Voltamogramas cíclicos obtidos em HCl 0,1 mol L ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹ durante o processo de remoção eletroquímica do Cu residual (e- <i>etching</i>) nos eletrodos (a) GMP (b) GBP. (c) Fotografia de um eletrodo de grafeno em substrato de Si/SiO ₂ com destaque à direita para a região com grafeno transferido. (d) Voltamogramas obtidos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ à 50 mV s ⁻¹ após e- <i>ecthing</i>
Figura 16 – Imagens de microscopia óptica dos eletrodos (a) GMP (b) GMO (c) GBP e (d) GBO obtidas com lente de 15 vezes de aumento. Cada retângulo representa uma imagem microscópica coletada sequencialmente com resolução de 96 dpi
Figura 17 – Imagens de AFM com representação gráfica da espessura média das folhas de grafeno na região de fronteira (a) 1G/SiO ₂ no eletrodo GMP, (b) 1G/SiO ₂ no eletrodo GMO, (c) 1G/2G no eletrodo GBP e (d) 1G/2G no eletrodo GBO
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s ⁻¹ na ausência e presença de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ /[Fe(CN) ₆] ³⁻ 1,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ para os eletrodos (a) GMP, GBP, (b) GMO e GBO. Destaque no canto inferior direito para os voltamogramas cíclicos dos mesmos eletrodos na ausência de sonda redox
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}1,0\times10^{-3}$ mol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (25 mV s ⁻¹ à 1 V s ⁻¹) para os eletrodos (a) GMO e (b) GBO. Relação entre $j_{p,a}$ e $j_{p,c}$ e $v^{1/2}$ para os eletrodos (c) GMO e (d) GBO.
Figura 20 – Gráfico de ΔE_p vs velocidade de varredura para os eletrodos GMO e GBO 51
Figura 21 – (a) Diagramas de Nyquist obtidos em solução de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ /[Fe(CN) ₆] ³⁻ 1,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO. Representação dos circuitos equivalentes dos eletrodos (b) GMP e GBP, (c) GBO e (d) GMO
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (a) GMP, (b) GMO, (c) GBP e (d) GBO em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (25 a 100 mV s ⁻¹) 55
Figura 23 – (a) Relação de Δi vs ν para os eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO. (b) Gráfico de colunas comparando os valores de ECSA determinados para os eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO
Figura 24 – Espectro Raman dos eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO obtidos com laser de comprimento de onda de 532 nm (2,33 eV)
Figura 25 – Imagens de microscopia óptica das regiões dos eletrodos de grafeno onde foi realizado o mapeamento Raman (a) GMP (c) GMO (e) GBP (g) GBO. Mapas vermelhos (I_D) nas mesmas regiões dos eletrodos de grafeno observadas nas imagens de microscopia óptica (b) GMP (d) GMO (f) GBP (h) GBO
Figura 26 – Relação <i>I</i> D/ <i>I</i> G vs <i>L</i> D para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO 60
Figura 27 – Relação $R_{\rm ct}$ vs $n_{\rm D}$
Figura 28 – Imagem de s-SNOM e espectro de nano-FTIR da região de fronteira entre (a/e) 1G/SiO ₂ no eletrodo GMP (b/f) 1G/SiO ₂ no eletrodo GMO (c/g) 1G/2G no eletrodo GBP (d/h) 1G/2G no eletrodo GBO

Figura 29 – Ilustração esquemática baseada nas referências 126-128. (a) Estrutura de sanduíche da molécula de ferroceno
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ dos eletrodos (a) GMP (b) GBP (c) GMO (d) GBO antes e após adsorção de moléculas de ferroceno
Figura 31 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos (a) GMP, (b) GBP, (c) GMP e (d) GBO modificados com ferroceno. Relação entre $j_{p,a}$ e $j_{p,c}$ vs velocidade de varredura para os eletrodos (e) GMP, (f) GBP, (h) GMO e (i) GBO. Relação entre η_a e η_a vs log ν para os eletrodos (i) GMP, (j) GBP, (k) GMO e (l) GBO.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes e materiais utilizados nos procedimentos experimentais
Tabela 2 – Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais
Tabela 3 – Condições utilizadas para deposição do contato elétrico (Ti/Pt) nos substratos de Si/SiO ₂
Tabela 4 – Espessura das camadas de grafeno nos eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO determinadas através da análise das imagens topográficas da Figura 17
Tabela 5 – Valores de densidade de corrente nos potenciais de -0,2 V e 0,6 V para a reação com $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ utilizando os eletrodos GMP e GBP baseados nos voltamogramas cíclicos da Figura 18a
Tabela 6 – Valores de densidade de corrente de pico para a reação com $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ utilizando os eletrodos GMO e GBO baseados nos voltamogramas cíclicos da Figura 18b49
Tabela 7 – Valores de $R_{\rm ct}$ determinados para a reação com $[{\rm Fe}({\rm CN})_6]^{4-}/[{\rm Fe}({\rm CN})_6]^{3-}$ utilizando os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO baseados nos diagramas de Nyquist da Figura 21 53
Tabela 8 – Valores de deslocamento Raman e intensidade para as bandas D, G, D' e G' observadas nos espectros Raman dos eletrodos de GMP, GBP, GMO e GBP baseados na Figura 24
Tabela 9 – Valores de I_D/I_G , L_D e n_D determinados para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO a partir das equações 7 e 8
Tabela 10 – Valores das intensidades da banda <i>v</i> Si-O observadas em SiO ₂ , 1G em SiO ₂ e 2G em SiO ₂ nos eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO
Tabela 11 – Valores de k^0 para a reação com ferroceno utilizando os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO a partir da aplicação do método de Laviron

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Cálculo dos vetores unitários a_1 e a_2	22
Equação 2 – Cálculo dos vetores unitários b_1 e b_2	22
Equação 3 – Reação de oxirredução do [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	48
Equação 4 – Equação de Randles Sevicik	50
Equação 5 – Capacitância da dupla camada elétrica ($C_{ m dc}$)	54
Equação 6 – Área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA)	55
Equação 7 – Distância média entre defeitos ($L_{\rm D}$)	60
Equação 8 – Número de defeitos (n _D)	61
Equação 9 – Reação de oxirredução do ferroceno	66
Equação 10 – Potência formal (E^0)	69
Equação 11 – Sobrepotencial (η)	69
Equação 12 – Equação para determinar o coeficiente de elétrons (α)	69
Equação 13 – Equação para determinar 1-α	69
Equação 14 – Constante de TE (k^0)	69
Equação 15 – Constante de TE (k^0)	69

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

AFM Microscopia de força atômica (do inglês *atomic force microscopy*)

Ag/AgCl_{sat} Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata em solução de KCl saturado

CCD Detector multicanais (do inglês *charge coupled deviser*)

CPE Elemento de fase constante (do inglês *constant phase element*)

CVD Deposição química em fase vapor (do inglês *chemical vapor deposition*)

ECSA Área superficial eletroquimicamente ativa (do inglês *electrochemically active*

surface área)

EIE Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nano-FTIR Nanoespectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês

Fourier-transform infrared nanospectroscopy)

FWHM Largura à meia altura (do inglês *full-width at half-maximum*)

GBO Eletrodo de grafeno bicamada oxidado

GBP Eletrodo de grafeno bicamada prístino

GMO Eletrodo de grafeno monocamada oxidado

GMP Eletrodo de grafeno monocamada prístino

HOPG Grafite pirolítico altamente ordenado (do inglês highly ordered pyrolytic

graphite).

MCT Detector monoelementar de mercúrio-cádmio-zinco

OCP Potencial de circuito aberto (do inglês *open circuit potencial*)

Si/SiO₂ Substrato de silício recoberto com óxido de silício

s-SNOM Microscopia de varredura de campo próximo (do inglês near-field scanning

optical microscopy)

TE Transferência de elétrons

VC Voltametria cíclica

W Impedância de Warburg

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Coeficiente de transferência de elétrons
a_1	Vetor unitário 1 da célula de grafeno no espaço real
a_2	Vetor unitário 2 da célula de grafeno no espaço real
b_1	Vetor unitário 1 da célula de grafeno no espaço recíproco
b_2	Vetor unitário 2 da célula de grafeno no espaço recíproco
CA	Coeficiente angular
C	Concentração das espécies na solução eletrolítica
C_{A}	Parâmetro relacionado a área eletroativa
$C_{ m dc}$	Capacitância da dupla camada elétrica
$C_{ m e}$	Capacitância específica
C_{S}	Parâmetro relacionado a área defeituosa
D	Coeficiente de difusão das espécies em solução
E	Potencial
E^0 ,	Potencial formal
$E_{ m p}$	Potencial de pico
$E_{\mathrm{p,a}}$	Potencial de pico anódico
$E_{ m p,c}$	Potencial de pico catódico
F	Constante de Faraday
i	Corrente
$i_{ m a}$	Corrente capacitiva anódica
$i_{ m c}$	Corrente capacitiva catódica
$I_{ m D}$	Intensidade da banda D
$I_{ m G}$	Intensidade da banda G
į	Densidade de corrente
$\dot{i}_{ m p}$	Densidade de corrente de pico
$j_{ m p,a}$	Densidade de corrente de pico anódica
$\dot{j}_{ m p,c}$	Densidade de corrente de pico catódica
k^0	Constante heterogênea de transferência de carga
$L_{ m D}$	Distância média entre defeitos
η	Sobrepotencial
$\eta_{ m a}$	Sobrepotencial anódico
ης	Sobrepotencial catódico

 $\eta_{\rm c}$

n Número de elétrons

*n*_D Número de defeitos

r_a Raio da área que circunda os defeitos

R Constante universal dos gases ideais

 $R_{\rm ct}$ Resistência a transferência de carga

Resistência do eletrólito

r_s Raio da área estruturalmente desordena

T Temperatura

v Velocidade de varredura

v_a Velocidade de varredura em que o sobrepotencial anódico é zero

v_c Velocidade de varredura em que o sobrepotencial catódico é zero

W Impedância de Warburg

Z' Impedância real

-Z" Impedância imaginária

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Grafeno: estrutura e propriedades	21
2.2 Obtenção do grafeno com grandes áreas	24
2.3 Grafeno bicamada: estrutura e propriedades	26
2.4 Influência dos defeitos nas propriedades do grafeno	28
3 OBJETIVO	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Fluxograma do procedimento experimental	32
4.2 Materiais e Equipamentos	33
4.3 Eletrodos de grafeno monocamada e bicamada prístinos	34
4.3.1 Obtenção do substrato de Si/SiO ₂ com contato elétrico de Titânio/Platina	34
4.3.2 Transferência do grafeno para o substrato de Si/SiO ₂	35
4.3.3 Transferência da segunda camada de grafeno para o substrato de SiO ₂	37
4.4 Oxidação eletroquímica do grafeno	38
4.5 Microscopia óptica	38
4.6 Experimentos eletroquímicos	39
4.7 Microespectroscopia Raman	39
4.8 Microscopia de força atômica (AFM), microscopia de varredura de campo próximo	o (s-
SNOM) e nanoespectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (nano-FTIR)	41
4 RESULTADOS	43
5.1 Remoção eletroquímica do Cu residual	43
5.2 Comparação óptica dos eletrodos de grafeno prístinos e oxidados	44
5.3 Eletroquímica com hexacianoferrato de potássio	47
5.4 Área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA)	54
5.5 Correlação entre defeitos e as propriedades eletroquímicas	56
5.6 Atividade plasmônica do grafeno	62
5.7 Eletroquímica do grafeno com ferroceno adsorvido	66
6 DISCUSSÃO	71
7 CONCLUSÃO	73
8 REFERÊNCIAS	74

9 TRABALHOS DIVULGADOS DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO	. 85
9.1 Apresentação em congressos	. 85
9.2 Publicações em periódicos	. 85
9.3 Trabalhos premiados e destacados	. 85

1 INTRODUÇÃO

Em eletroquímica existe uma extensa área de estudo em eletródica, destacadamente com a utilização de materiais de carbono, com foco em eletroquímica fundamental e tecnológica. Em termos de aplicação, cita-se a eletroanálise com sensores e biossensores, eletro e bioeletrocatálise molecular, conversão e estocagem de energia, bioeletroquímica, entre outros. ¹⁻⁷ O Grupo de Bioeletroquímica e Interfaces do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) tem se interessado em materiais de carbono, especialmente no grafeno, devido a sua alta condutividade elétrica e bidimensionalidade, abrindo novas possibilidade em estudos fundamentais com uma superfície modelo de interface eletrificada. Isso possibilita um controle mais "fino" com amostras mais "limpas" para aplicações em sensores, biossensores, baterias orgânicas e biodispositvos integrados *on-chip*. ^{6,7}

O grafeno possui desempenho eletroquímico diferenciado se comparado a outros tipos de eletrodos de carbono tridimensionais como o carbono vítreo, grafite e nanotubos de carbono.^{1,2} Por exemplo, os portadores de carga no grafeno podem sofrer variação na mobilidade por influência de um eletrólito ou por efeito de campo exercido pelas cargas do eletrólito. Já o grafeno bicamada compartilha algumas propriedades físicas com o grafeno monocamada, como a alta mobilidade de elétrons e estabilidade mecânica.³ Todavia, as propriedades eletroquímicas do grafeno bicamada ainda não são muito destacadas na literatura.

Apesar das diversas pesquisas realizadas com o grafeno, principalmente àquelas que discutem suas características relevantes no campo da eletroquímica, existe um consenso entre os pesquisadores da área que o grafeno prístino possui lenta taxa de TE no eixo-z, devido à baixa quantidade de defeitos em sua estrutura de carbonos sp².⁴⁻⁷ Neste contexto, já existem estudos que relatam a reação de grafeno com ácidos como um método de inserção de defeitos, metodologia esta que possui baixo custo, controle reacional, simplicidade e possibilidade de escalonamento. A modificação estrutural do grafeno por meio da produção de diferentes tipos de defeitos tem se mostrado eficaz na resposta eletroquímica de corrente oriunda de processos faradaicos que ocorrem verticalmente ao plano do eletrodo.⁵

O Grupo de Bioeletroquímica e Interfaces mostrou que é possível transferir folhas de grafeno-CVD para microchips de silício e aplicá-las em eletroquímica de dispositivo único (*single device*).^{6,7} Além da aplicação, mostrou-se que o grafeno-CVD deve passar por um processo de limpeza química e eletroquímica, denominado *etching* eletroquímica (e-*etching*). Quando livre de impurezas, o grafeno parece não ser um bom material para o uso em eletroquímica de processos faradaicos que ocorrem verticalmente ao plano eletrodo.⁶

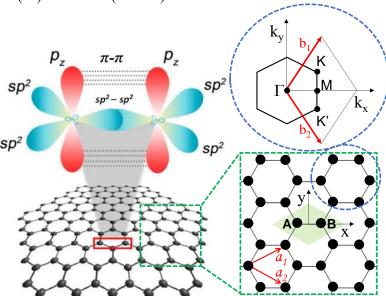
Esta dissertação de mestrado apresenta um estudo de novos eletrodos com grafeno monocamada e bicamada. Destaca-se o desenvolvimento de plataformas eletródicas bidimensionais com bicamadas monoatômicas de grafeno-CVD em substratos de SiO2. Utilizou-se o conceito de bicamada paralelas de grafeno, sendo a camada inferior coletora de carga e a superior uma plataforma de funcionalização. Investigou-se as diferenças nas propriedades eletroquímicas da bicamada de grafeno comparando-as com as observadas para monocamada, utilizando técnicas como VC e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para além disso, submeteu-se os eletrodos monocamada e bicamada de grafeno prístinos a oxidação eletroquímica em HNO₃, para a produção de grupos oxigenados (defeitos) e determinou-se que a geração de defeitos na estrutura sp² melhora a cinética de TE significativamente. As propriedades estruturais foram estudadas por microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM), microespectroscopia Raman e s-SNOM. Como resultado, verificou-se que a adição de grupos oxigenados no grafeno monocamada e bicamada melhora as propriedades de TE e que o empilhamento de duas camadas de grafeno permite que a folha de grafeno superior seja oxidada ao mesmo tempo que protege a camada inferior. Assim, a camada de grafeno inferior mantem seus carbonos sp² intactos, sendo uma boa plataforma coletora de elétrons e a superior se torna um plano fácil de funcionalizar.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Grafeno: estrutura e propriedades

O grafeno é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) (1997) como uma única camada de carbonos com hibridização sp² ligados covalentemente, formando uma rede hexagonal plana (treliça em favo de mel) bidimensional.⁸ Entretanto, o grafeno possui duas regiões estruturais diferentes, o plano basal e o plano de borda.⁹ O plano basal é formado por cada átomo de carbono realizando três ligações fortes com ângulos de 120° através de orbitais híbridos sp² (2s, 2p_x e 2p_y), que se encontram no plano xy, para três elétrons de valência. Uma quarta ligação pi para um elétron de valência é formada pela sobreposição de orbitais 2p_z puros, ortogonais ao plano da folha, como mostrado na Figura 1. Esta característica do grafeno proporciona a deslocalização de seus elétrons por toda a sua extensão.³

Figura 1 – Estrutura do grafeno, com representação simplificada das ligações entre os átomos de carbono no plano basal. Destaque a direita para a célula unitária do grafeno (losango verde com dois átomos de carbono, A e B), representação do espaço real com vetores unitários a_1 e a_2 e do espaço recíproco com os vetores b_1 e b_2 , primeira zona de Brillouin (Γ) e pontos de alta simetria centro (M) e vértices (K e K').



Fonte: Adaptado de SUVARNAPHAET, P.; PECHPRASARN, S. *Sensors*, 17 (10), p. 3, 2017. Opyrith (2020) by CC BY. http://dx.doi.org/10.3390/s17102161.

A estrutura cristalina do grafeno é uma rede de Bravais triangular que apresenta dois átomos de carbono por célula unitária delimitados por dois vetores unitários a_1 e a_2 definidos pela Equação 1. Em que é a distância entre carbonos (\approx 1,42 Å).^{3,11}

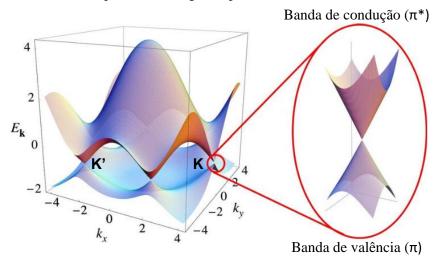
$$a_1 = \frac{a}{2}(3,\sqrt{3}); \ a_2 = \frac{a}{2}(3,-\sqrt{3})$$
 (1)

Partindo do espaço real, a célula unitária do grafeno é a primeira zona de Brillouin (Γ), que é delimitada no espaço recíproco pelos vetores b_1 e b_2 de acordo com a Equação 2.¹¹

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}); \ b_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3})$$
 (2)

A estrutura eletrônica do grafeno é comumente explicada através do método de *Tight Binding*, que utiliza a combinação linear de orbitais atômicos entre átomos de carbonos vizinhos. Este método se baseia na compreensão matemática dos orbitais p_z não hibridizados, que se ligam fracamente e permitem a deslocalização dos elétrons pela folha de grafeno. A Figura 2 representa a primeira zona de Brillouin.

Figura 2 – Representação da dispersão dos elétrons π do grafeno na zona de Brillouin. Destaque a direita para os cones de Dirac com dispersão de energia no ponto K.



Fonte: Adaptado com permissão de CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F., PERES, N. M. R; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. *Reviews of Modern Physics*, 81 (1), p. 113, 2009. Copyright (2020) by American Physical Society. http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109.

Os cones apresentados na amplificação da Figura 2 são as bandas de condução (cone superior) e de valência (cone inferior) que se tocam nos pontos de alta simetria (K e K') fazendo

com que o grafeno se torne um semicondutor com *band gap* zero. Este formato de cone característico das bandas de condução e de valência é responsável pelas propriedades eletrônicas do grafeno. As funções de ondas dos elétrons são consideradas como uma combinação linear de orbitais atômicos, em que o elétron de um átomo de carbono pode saltar para o átomo de carbono vizinho.¹¹

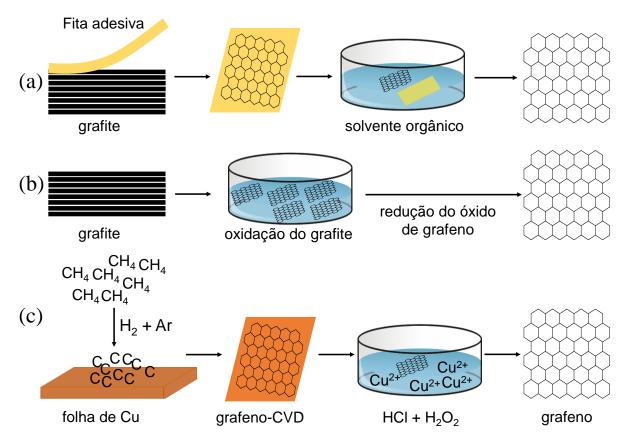
A borda do grafeno é formada por uma linha grafítica defeituosa, com átomos de carbono com diferentes hibridizações ligados a outros átomos, formando grupos hidroxil, carbonil ou carboxil. Por conta disto, espera-se que as propriedades eletrônicas e eletroquímicas do grafeno sejam distintas no plano basal e no plano de borda. 9

Devido a sua alta gama de potencialidades o grafeno desperta enorme interesse para aplicações em eletrônicos e eletrodos para dispositivos bioeletroquímicos. ¹⁴ Classificado como um semicondutor, 15 possui a espessura de apenas um átomo de carbono e por conta de sua estrutura ressonante apresenta uma alta mobilidade de portadores de carga de 200000 cm² V⁻¹ s⁻¹, com uma densidade de elétrons de aproximadamente 2×10¹¹ cm⁻², ¹⁶ o que promove uma cinética favorável de TE.¹⁷ Além disso, o grafeno tem extensa área de superfície específica (1310 m² g⁻¹), ¹⁸ transparência óptica (97,7%), ¹⁹ alta condutividade térmica (5000 W m⁻¹ K⁻¹), ²⁰ boa resistência mecânica (42 N m⁻¹), flexibilidade.²¹ permeabilidade e hidrofilicidade controláveis, ^{22,23} é passível de funcionalização e de fácil produção, ²⁴ capaz de adsorver moléculas de DNA de fita simples²⁵ e possui excelente estabilidade eletroquímica.⁹ Diversos trabalhos têm mostrado estudos que envolvem o grafeno com resultados promissores na produção de super-capacitores, 26-28 células solares transparentes, 29,30 eletrodos flexíveis transparentes para dispositivos fotovoltaicos, 31,32 biossensores, 33,34 transistores de efeito de campo, ³⁵ dispositivos biométicos multifuncionais ³⁶ e eletrodos em nanoescala. ^{37,38} Entretanto, muitos trabalhos apresentados não mostram uma metodologia padronizada para a produção de folhas de grafeno livres de defeitos e impurezas. Estes fatores são relevantes, pois interferem diretamente na propriedade de transferência de carga do grafeno.³⁹ Além disso, grande parte destes trabalhos não utilizam o grafeno prístino, mas o grafeno funcionalizado, quimicamente modificado ou dopado, 7,25,40-43 o que não garante dizer se a transferência de carga está relacionada intrinsicamente ao grafeno. Por outro lado, existem autores mostrando que apesar de sua alta condutividade elétrica bidimensional, devido as ligações sp² conjugadas, a TE do grafeno no eixo z é lenta. 22,44 Além disso, o grafeno apresenta baixa reatividade, por conta da densidade de estados eletrônicos baixa e a falta de grupos funcionais e sítios ativos para o acoplamento e adsorção de outras moléculas. 45,46 Wang e colaboradores (2020) relataram em seu trabalho mais recente uma junção de diversas obras científicas sobre o grafeno dopado com diferentes substâncias. Eles explanam que o grafeno transfere elétrons mais facilmente para fora de sua rede quando dopados. Esta condição abre caminho para a realização de estudos com maior profundidade e foco nas propriedades eletroquímicas intrínsecas deste material.

2.2 Obtenção do grafeno com grandes áreas

Os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester, no ano de 2004, foram os primeiros a isolarem uma única folha de grafeno, utilizando o método de exfoliação mecânica com fita adesiva, o qual consiste na separação sequencial de camada por camada dos planos de grafeno que compõem o grafite. Em seguida, a fita é submersa em solvente orgânico e o grafeno se solta e permanece na interface solvente/ar, podendo ser transferido para um substrato sólido, 1 como na Figura 3a. Esta técnica possui como vantagens a simplicidade do método e o baixo custo, entretanto, apresenta pouca reprodutibilidade e pode produzir defeitos estruturais na folha. 24

Figura 3 – Métodos de obtenção do grafeno (a) exfoliação mecânica (b) exfoliação química (c) CVD.



Fonte: Autoria própria.

Para eletroquímica do grafeno, é interessante obter grandes áreas de maneira reprodutível. Atualmente, duas técnicas de produção de grafeno são comumente utilizadas: a exfoliação química^{47,48} e a CVD.⁴⁹ No primeiro caso, o grafite é submerso em solução oxidante que oxida as folhas de grafeno, separando-as. Em seguida, as folhas de óxido passam por um processo químico, sendo reduzidas a grafeno, como na Figura 3b. A exfoliação química é um método simples e de alta reprodutibilidade, entretanto a possibilidade de se produzir defeitos irreversíveis no grafeno é aumentada.^{50,51} Pelo método CVD, o grafeno é produzido pela estratégia *bottom-up* de nanofabricação, em que o metano é submetido a alta temperatura em atmosfera de argônio (Ar) e hidrogênio (H₂). A degradação térmica do metano produz átomos de carbonos livres que se depositam organizadamente sobre a superfície de um catalisador metálico formando uma folha de carbono monoatômica^{52,53} (Figura 3c).

O método de CVD em catalisador de Cu apresenta-se como uma técnica eficaz para preparar grafeno com longas áreas, boa uniformidade e boa qualidade (baixa quantidade de defeitos). 54-56 Entre todos os métodos desenvolvidos para a produção de grafeno, atualmente, o CVD é dos mais utilizado. Entretanto, existem limitações na produção de dispositivos eletroquímicos que utilizem o grafeno-CVD. 57 Isto porque os metais utilizados como catalisadores podem contaminar o grafeno e interferir em suas propriedades eletrônicas e eletroquímicas. 58 Desta forma, torna-se uma necessidade a transferência do grafeno destas plataformas metálicas para substratos sólidos que não interfiram na resposta eletroquímica do grafeno e a utilização de processos de limpeza efetivos para a remoção total de metal (catalisador) remanescente. 6

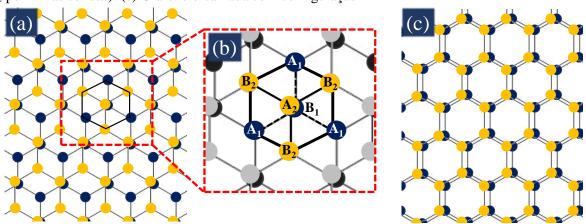
Para realização da transferência do grafeno do catalisador para outras plataformas, podem ser utilizados diferentes polímeros orgânicos, tais como polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PE) e polidimetilsiloxano (PDMS), como suporte intermediário para o grafeno.⁵⁹ Neste processo, uma camada de polímero é depositada no grafeno-CVD, que se adere a este com facilidade. Em seguida, o metal no qual o grafeno está suportado é oxidado quimicamente em solução ácida de ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂).⁶⁰ Em seguida, o grafeno gravado no polímero é depositado manualmente em um substrato que se fixa a ele por forças de van der Waals.⁶¹ Neste caso, é necessário que a adesão do grafeno no novo suporte seja mais efetiva que no polímero, assim este é transferido sem risco de quebras e o polímero pode ser removido com solvente orgânico. O substrato de Si/SiO₂ é muito utilizado como plataforma de transferência do grafeno. Neste tipo de suporte, o grafeno resiste a diferentes tratamentos químicos sem que a folha perca adesão. ⁶²

Após todos estes procedimentos, é possível que o grafeno ainda apresente contaminação de componentes metálicos. Diante deste problema, em 2014, Iost et al. desenvolveu uma metodologia para a remoção de Cu do grafeno-CVD. Este novo método é chamado de e-*etching*. A remoção do Cu residual é realizada em solução de ácido clorídrico (HCl) aplicando uma variação de potencial entre -1,0 V e 1,0 V por VC. Quando o Cu é submetido a este procedimento, ele se oxida e o grafeno fica livre de impurezas metálicas proveniente deste metal. Desta forma, é possível produzir um dispositivo através da transferência de grafeno-CVD para plataformas de Si/SiO₂ com baixa quantidade de defeitos e impurezas para estudos eletrônicos e eletroquímicos eficazes e confiáveis.

2.3 Grafeno bicamada: estrutura e propriedades

No grafeno bicamada, as camadas de grafeno superior e inferior se ligam através de interações de interações de van der Waals. Como no grafite, a distância entre camadas é de 3,35 Å. Na maioria das vezes, as camadas de grafeno possuem empilhamento Bernal, também chamado de empilhamento AB. Neste tipo de estrutura, os átomos de carbono A da folha 2 (folha de grafeno superior) estão exatamente dispostos acima dos átomos de carbono B da folha 1 (folha de grafeno inferior). Os átomos de carbono B da folha 2 se localizam no centro do hexágono formado pela configuração de átomos de carbono da folha 1,64-66 como na Figura 4a. Esta configuração de empilhamento produz uma célula unitária de quatro átomos, sendo um átomo de cada uma das sub-redes A₁, B₁, A₂ e B₂, resultando em quatro bandas eletrônicas,67.68 como representado na Figura 4b.

Figura 4 – (a) Grafeno bicamada em configuração Bernal/AB. (b) Célula unitária do grafeno bicamada Bernal (ligações na camada inferior A₁-B₁ são indicadas por linhas tracejadas e na camada inferior A₂-B₂ por linhas sólidas). (c) Grafeno bicamada com configuração AA.



Fonte: Autoria própria.

Uma forma alternativa de empilhamento chamada de AA também pode ser observada em grafeno bicamada, como mostra a Figura 4c. Neste caso, os átomos de carbono A da folha 2 estão alinhados com os átomos de carbono A da folha 1 e os átomos de carbono B da folha 2 estão alinhados com os átomos de carbono B da folha 1.⁶⁹

O grafeno bicamada compartilha algumas propriedades físicas com o grafeno monocamada, como a alta mobilidade de elétrons e a excelente estabilidade mecânica.³ Porém, o empilhamento de folhas de grafeno pode alterar consideravelmente as propriedades eletrônicas com relação a uma única camada.¹¹ Este material se comporta como um semimetal, sendo que ao se aplicar um campo elétrico perpendicular as camadas, ele passa a se comportar como um semicondutor com intervalo de bandas ajustável, criando uma diferença de potencial entre as camadas. O que o torna superior em relação ao grafeno monocamada que possui um intervalo de *band gap* fixo em zero.^{1,70-73} Este ajuste também pode ser criado através de dopagem química, desordem de arestas e deformação.⁷³ O intervalo de bandas ajustável, juntamente com a alta mobilidade eletrônica e a simplicidade das técnicas de fabricação, abre a possibilidade de muitas aplicações de grafeno bicamada na construção de dispositivos.

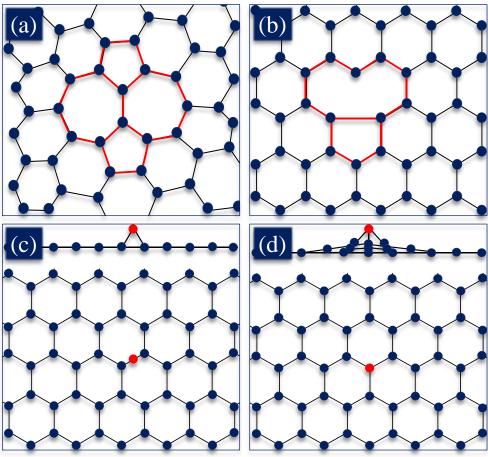
Existem inúmeros estudos, principalmente na área de física que relatam as propriedades eletrônicas distintas do grafeno bicamada, entretanto, pouco se sabe sobre a resposta eletroquímica deste material. Um dos poucos trabalhos dedicados a eletroquímica do grafeno bicamada foi publicado em 2014 por Brownson e colaboradores, ⁷⁴ comparando as propriedades eletroquímicas de eletrodos de grafeno-CVD em monocamada prístino, bicamada defeituoso (defeitos provenientes do método de produção) e poucas camadas (até quatro camadas de grafeno empilhadas) em substrato de Si/SiO2 com o eletrodo de grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG, do inglês highly ordered pyrolytic graphite). Os autores relataram que o grafeno monocamada exibe cinética lenta de TE heterogênea com as sondas redox de ferrocianeto de potássio (II), cloreto de hexaammina-rutênio (III) e N, N, N', N'-N'-tetrametilpara-fenilenodiamina (TMPD), quando comparado com os outros eletrodos de grafeno estudados. Este cenário revelou que o aumento do número de camadas de grafeno resulta em propriedades eletroquímicas aprimoradas, pois os planos de borda são a origem predominante da rápida cinética de TE no plano z em materiais grafíticos. As baixas taxas de TE vertical nos eletrodos de grafeno monocamada prístino estão provavelmente relacionadas a estrutura sp² predominante do plano basal, com poucos locais de plano de borda. No caso do eletrodo de grafeno com poucas camadas e HOPG, existe uma cobertura global de locais de planos de borda eletroquimicamente reativos, portanto, exibem desempenhos eletroquímicos superiores aos do grafeno monocamada. O mesmo pode ser falado do grafeno bicamada, já que este possui uma

concentração elevada de defeitos, o que lhe garante mais locais com plano de borda em relação ao grafeno monocamada prístino.⁷⁴ Todavia, são poucos os trabalhos que se aprofundam no estudo das propriedades eletroquímicas do grafeno bicamada, tornando-se necessário novos estudos que compreendam esta área da eletroquímica de grafeno.

2.4 Influência dos defeitos nas propriedades do grafeno

A modificação de materiais bidimensionais através da adição de defeitos na estrutura cristalina influencia em suas propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas e mecânicas. 75 Apesar de o grafeno apresentar uma estrutura com propriedades de TE excelente, quando comparado com outros materiais utilizados na produção de dispositivos eletrônicos, para a área de eletroquímica, a indução de defeitos na rede cristalina é necessária para se obter efetividade na troca de elétrons entre o grafeno e espécies redox. ⁷⁶ Quando a ordem cristalina é perturbada e não existe a presença de heteroátomos, os defeitos são chamados de intrínsecos. A presença de heteroátomos classifica as imperfeições como defeitos extrínsecos. ⁷⁷ O grafeno pode apresentar diferentes tipos de defeitos, alguns mais comuns são: (1) defeito de Stone Wale, ⁷⁸ em que a capacidade única que o grafeno tem de se reconstruir, pode distorcer sua rede de forma nãohexagonal e não envolve a retirada ou a adição de átomos externos (Figura 5a); (2) defeito de vacância, ⁷⁹ neste caso, um átomo da rede se ausenta e por questões geométricas os átomos aos arredores do carbono ausente se distorcem para manter as ligações químicas promovendo uma distorção de Jahn Teller (Figura 5b); (3) defeito por átomo externo de carbono, 80 em que a mudança de hibridização de um átomo de carbono da rede do grafeno ocorre pela interação com um átomo de carbono externo, esta nova ligação ocorre com o carbono externo acima da rede como uma ponte (Figura 5c); (4) defeito por heteroátomos, 81 em que átomos diferentes do carbono também podem se ligar ao grafeno; se a nova ligação formada for por interação de van der Waals ocorre uma fisiorsorção (adsorção física) e se ocorrer por ligação covalente, a quimiorsorção (adsorção química) (Figura 5c); (5) defeito por impureza substitucional ou dopagem química, 82 em que heteroátomos podem substituir átomos de carbono na rede do grafeno (Figura 5d). Quando o dopante possui um elétron de valência a mais que o carbono, ele é capaz de injetar elétrons, e quando possui um elétron a menos, ele pode injetar buracos. Em ambos os casos, as propriedades de transferência de carga podem ser melhoradas.

Figura 5 – Defeitos em grafeno monocamada (a) defeito de Stone Wale, (b) defeito de vacância, (c) defeito por átomo de carbono externo ou heteroátomos e (d) defeito de impureza substitucional ou dopagem química.



Fonte: Autoria própria.

A densidade eletrônica que circunda os defeitos altera drasticamente a condutividade elétrica, isto porque defeitos por átomos contaminantes, por exemplo, alteram a estrutura eletrônica. Ligações fracas de átomos na rede defeituosa afetam a condutividade térmica e a resistência mecânica. Todos os possíveis tipos de defeitos promovem a dispersão das ondas de elétrons e podem mudar a sua trajetória.⁷⁷

No caso do grafeno bicamada, é possível que existam defeitos independentes em cada folha, e também ligações covalentes entre elas, adicionalmente à interação de van der Waals que mantem as duas camadas unidas. Um outro defeito comum observado em grafeno bicamada é o "spiro intersticial", em que o átomo da ponte entre as duas folhas é coordenado quatro vezes. Estes defeitos são importantes para entender a morfologia das camadas de grafeno empilhadas. A adição de defeitos controlada pode ser utilizada como estratégia para o desenvolvimento de dispositivos mais sofisticados com propriedades além das conhecidas do grafeno prístino.

Existem diferentes estratégias para introduzir defeitos no grafeno. Na fabricação de grafeno em larga escala, em sistemas de crescimento com diferentes núcleos, como no grafeno CVD, é comum a presença de defeitos. So Outra maneira utilizada para produzir defeitos no grafeno é a irradiação de partículas ou íons, que é capaz de gerar defeitos pontuais. Por este método, existe a capacidade de produzir defeitos de vacância, deslocando um átomo de carbono da rede. Ao ser expelido, este átomo pode se conectar a folha em outro local, formando uma ligação covalente, mudando a hibridização dos outros carbonos daquela região. A maneira mais comum para a modificação do grafeno é por meio de métodos químicos. A oxidação do grafeno é a modificação química mais eficiente e mais utilizada atualmente e pode ser realizada com HNO3 ou sulfúrico (H₂SO₄) em temperatura ambiente. Desta forma, é possível introduzir grupos funcionais que contenham oxigênio, como hidroxilas e carbonilas. A estrutura aromática do grafeno, com grupos funcionais que possuem oxigênio, apresenta TE no eixo z melhorada com relação ao grafeno prístino, além de ser uma superfície possível de funcionalizar por meio de reações de acoplamento covalente ou empilhamento não-covalente com biomoléculas como enzimas e o DNA. 42.88

3 OBJETIVO

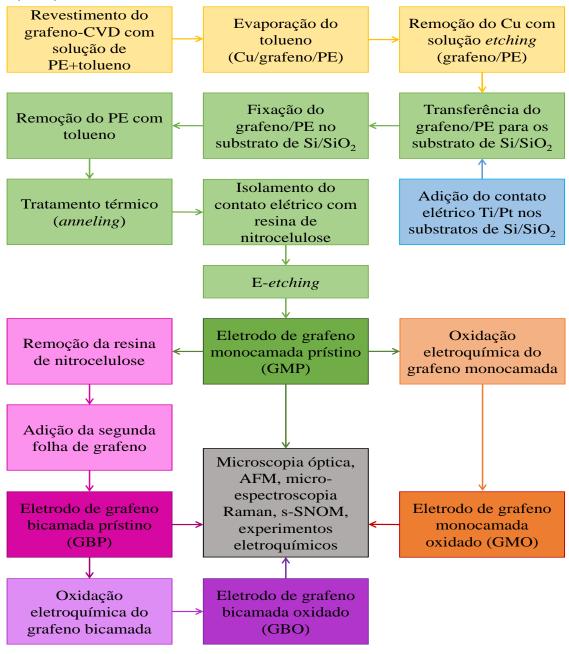
Realizar a transferência do grafeno-CVD para substratos de Si/SiO₂ para a produção de eletrodos de grafeno monocamada e bicamada prístinos e oxidados *on-chip*. Investigar e comparar as propriedades eletroquímicas de ambos com sonda redox e com adsorção de moléculas na superfície do eletrodo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Fluxograma do procedimento experimental

A Figura 6 apresenta um fluxograma resumindo as principais etapas de preparação e caracterização dos eletrodos de grafeno monocamada prístino (GMP), bicamada prístino (GBP), monocamada oxidado (GMO) e bicamada oxidado (GBO).

Figura 6 – Fluxograma do procedimento experimental para a produção e caracterização dos eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO.



Fonte: Autoria própria.

4.2 Materiais e Equipamentos

Os reagentes, materiais e equipamentos utilizados neste trabalho estão listados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Reagentes e materiais utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagente/material	Procedência
Acetona	Qhemis [®]
Ácido clorídrico (HCl) 37%	Fluka [®]
Ácido nítrico (HNO ₃) 65 %	Sigma Aldrich®
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 97-99%	Sigma Aldrich®
Álcool etílico (etanol)	Synth [®]
Álcool isopropílico (isopropanol)	Vetec [®]
Alvo de platina (Pt), 54 mm×0,1 mm	Electron Microscopy Sciences®
Alvo de titânio (Ti), 54 mm×0,1mm	Electron Microscopy Sciences®
Argônio (Ar)	Linde®
Cloreto de potássio (KCl)	Synth [®]
Ferroceno	Aldrich®
Hexacianoferrato (II) de potássio (K ₄ [Fe(CN) ₆])	Aldrich®
Hexacianoferrato (III) de potássio (K ₃ [Fe(CN) ₆].H ₂ O)	Sigma Aldrich®
Grafeno-CVD em folha de Cu	Graphene Supermarker®
Nitrogênio (N ₂)	Air Products®
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) (32%)	Vetec [®]
Poliestireno (PE) (MM = 10 000 g mol ⁻¹)	Aldrich [®]
Resina de nitrocelulose	Cosmed®
Substrato de Si/SiO ₂ (90 nm)	Graphene Supermarker®
Tolueno	Sigma Aldrich®

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 – Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

Fabricante
Kasvi®
Horiba [®]
Nova ética [®]
$\mathrm{EDG}^{\scriptscriptstyle{(\! R \!)}}$
BAL-TEC®
Bruker [®]
Neaspec [®]
Metrohm Autolab®

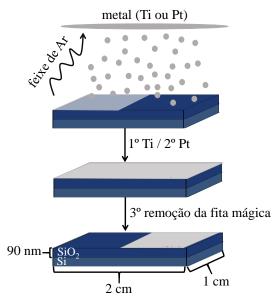
Fonte: Autoria própria.

4.3 Eletrodos de grafeno monocamada e bicamada prístinos

4.3.1 Obtenção do substrato de Si/SiO₂ com contato elétrico de Titânio/Platina

Obtiveram-se os substratos de Si recobertos com 90 nm de SiO₂ da empresa Graphene Supermarket[®]. Os substratos foram cortados em pequenos *chips* de 2,0 cm×1,0 cm. Em seguida, realizou-se a adição do contato elétrico pela deposição de dois metais, primeiro titânio (Ti) e sobre o Ti uma camada de platina (Pt), com espessuras de 10 e 20 nm, respectivamente. Para isto, os substratos foram dispostos na parte inferior de uma câmara com alto vácuo. Na parte superior da câmara, logo acima dos substratos, localiza-se um alvo do metal escolhido para a deposição. Um feixe de argônio (Ar) ionizado com elétrons foi emitido na direção do metal, que ao ser incidido deposita seus átomos nas plataformas de Si/SiO₂ como na Figura 7. Para delimitar a área na qual foi feita a deposição, utilizou-se fita mágica.

Figura 7 – Processo esquemático da obtenção do contato elétrico de Ti/Pt (10 nm/20 nm) no substrato de Si/SiO₂.



Fonte: Autoria própria.

O equipamento utilizado foi um *Coating system* BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) que se encontra instalado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP). O técnico Márcio de Paula foi responsável pela realização do procedimento experimental. As condições usadas para a deposição do Ti e da Pt estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições utilizadas para deposição do contato elétrico (Ti/Pt) nos substratos de Si/SiO₂.

Metal	Pressão na Câmara	Corrente	Taxa de deposição
	(mbar)	(mA)	(nm s ⁻¹)
Ti	$5,00 \times 10^{-3}$	50	0,210
Pt	$2,00 \times 10^{-2}$	50	0,980

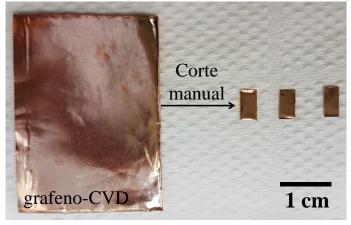
Fonte: Autoria própria.

Após a deposição dos filmes metálicos, os substratos de Si/SiO₂ foram limpos em solução piranha na proporção 3:1 (v/v) de H₂SO₄ 97-99%: H₂O₂ 32% por 15 min. Em seguida, lavaram-se os substratos com água ultrapura, álcool isopropílico e água ultrapura novamente. Para finalizar, secaram-se os substratos com fluxo de gás nitrogênio (N₂).

4.3.2 Transferência do grafeno para o substrato de Si/SiO₂

A folha de grafeno-CVD suportada em Cu foi cortada, com auxílio de uma tesoura, em amostras de 0,4 cm×0,6 cm, de acordo com o esquema da Figura 8. Em seguida, adicionaramse 10 μL de solução de PE (5,0 mg mL⁻¹ em tolueno) na superfície do grafeno-CVD. Colocaram-se as folhas em estufa a 70 °C por 15 min. Removeu-se o suporte metálico de Cu utilizando uma solução contendo água deionizada, HCl 37% e H₂O₂ 32% na proporção de 16:5:1 (v/v/v), respectivamente. O Cu/grafeno/PE foi adicionado na interface desta solução, de forma que o Cu ficasse em contato com líquido, sob agitação mecânica a 35 rpm em 25 °C. Observou-se a remoção da folha de Cu pelo desaparecimento da cor característica do Cu metálico. Em seguida, lavou-se o grafeno/PE com água deionizada.

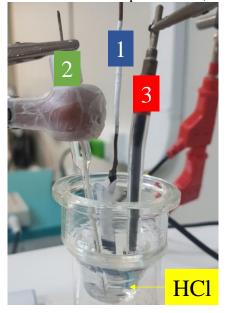
Figura 8 - Grafeno-CVD cortado manualmente com tesoura nas dimensões de 0,4 cm×0,6 cm.



Fonte: Autoria própria.

Realizou-se a transferência do grafeno/PE submergindo os substratos de Si/SiO2 no recipiente onde se encontrava o grafeno/PE com água. Para isso, posicionaram-se os substratos de Si/SiO₂ logo abaixo do grafeno/PE, de forma que quando fossem retirados do recipiente carregassem em sua superfície o grafeno/PE. Manualmente, ajustou-se o grafeno/PE no centro da interface SiO₂ e Pt. Secaram-se os substratos com grafeno/PE sobre o Si/SiO₂ a 90 °C por 15 min. Em seguida, mergulharam-se os mesmos em tolueno e permaneceram sob agitação mecânica a 90 rpm em condições ambientes até dissolução total do PE. Então, secaram-se os substratos com grafeno com fluxo de gás N2. Para melhorar a fixação do grafeno no substrato Si/SiO₂ e remover impurezas orgânicas, submeteram-se os eletrodos a tratamento térmico (annealing) em forno de 585 °C em atmosfera de Ar por 1 min. Em seguida, para isolar o contato elétrico, adicionou-se uma camada de resina de nitrocelulose sobre a posição da interface SiO₂/Pt. Removeu-se possíveis resíduos de Cu do eletrodo de grafeno por e-etching.⁶ Para isto, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho (eletrodo de grafeno), eletrodo de referência (eletrodo de prata/cloreto de prata em cloreto de potássio saturado, Ag/AgCl_{sat}) e contra-eletrodo de Pt. Como eletrólito, utilizou-se HCl 0,1 mol L⁻¹. O eletrodo foi submetido a 16 ciclos de potencial de -1,0 a 1,0 V a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (Figura 9).

Figura 9 – Célula utilizada no procedimento de e-*etching*, sendo (1) eletrodo de grafeno, (2) eletrodo de Ag/AgCl_{sat} e (3) contra-eletrodo de Pt. Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L⁻¹.

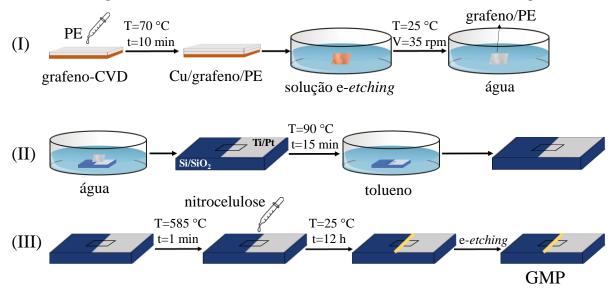


Fonte: Autoria própria.

Para este procedimento, utilizou-se um potenciostato μAUTOLABIII/FRA2 da Metrohm Autolab[®]. A remoção do Cu foi monitorada através dos voltamogramas obtidos no

software NOVA. Posteriormente, estes dados foram tratados no programa Origin. A Figura 10 sumariza o procedimento experimental realizado para a produção dos eletrodos GMP.

Figura 10 – Representação esquemática do procedimento experimental para a produção dos eletrodos GMP: (I) Recobrimento do grafeno-CVD com PE e remoção do Cu com solução *etching*, (II) transferência do grafeno/PE para substrato de Si/SiO₂ e remoção do PE com tolueno, (III) tratamento térmico (*annealing*), isolamento do contato elétrico com resina de nitrocelulose e e-*etching*.

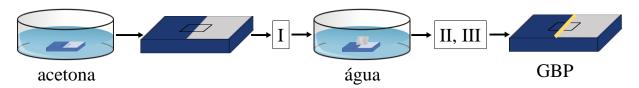


Fonte: Autoria própria.

4.3.3 Transferência da segunda camada de grafeno para o substrato de SiO₂

Construiu-se eletrodos GBP a partir de eletrodos GMP obtidos conforme descrito anteriormente. Inicialmente, removeu-se a resina de nitrocelulose submergindo o eletrodo GMP em acetona. Evaporou-se a acetona residual na superfície do eletrodo utilizando fluxo de gás N₂. Adicionou-se uma segunda folha de grafeno logo acima da primeira, repetindo-se todas as etapas descritas no subitem 4.3.2 dos materiais e métodos. A Figura 11 mostra a produção dos eletrodos GBP.

Figura 11 – Remoção da resina com acetona e adição da segunda camada de grafeno repetindo os procedimentos demonstrados na Figura 10.

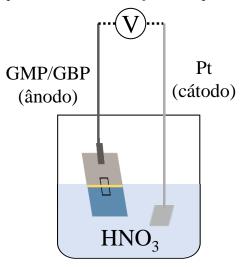


Fonte: Autoria própria.

4.4 Oxidação eletroquímica do grafeno

Para inserir defeitos por oxidação eletroquímica nos eletrodos GMP e GBP, utilizou-se uma célula eletroquímica de dois eletrodos, sendo o eletrodo de grafeno o ânodo conectado ao potenciostato μAUTOLABIII/FRA2 da Metrohm Autolab[®] como eletrodo de trabalho e o eletrodo de Pt o cátodo conectado como contra-eletrodo em curto circuito com o a conexão do eletrodo de referência. Aplicou-se uma diferença de potencial de 2,0 V por 500 s entre os dois eletrodos imersos em solução de HNO₃ 2,0 mol L⁻¹, como mostrado na Figura 12. Em seguida, lavaram-se os eletrodos oxidados com água ultrapura e secaram-se com fluxo de gás N₂.

Figura 12 – Célula utilizada no procedimento de oxidação eletroquímica dos eletrodos GMP e GBP.



Fonte: Autoria própria.

4.5 Microscopia óptica

Utilizou-se um microscópio Hyperion 3000 da Bruker® com lente objetiva de 15 vezes de aumento, pertencente ao Grupo de Bioeletroquímica e Interfaces do IQSC-USP. A microscopia óptica foi empregada para diferenciar a aparência das folhas de grafeno no substrato de Si/SiO₂ antes e após oxidação eletroquímica. A partir das imagens microscópicas a área geométrica dos eletrodos de grafeno foi calculada utilizando o software IMAGE J. A áreas geométricas para estes eletrodos mostraram-se sempre próximas de 0,1 cm².

4.6 Experimentos eletroquímicos

O estudo eletroquímico foi realizado por VC e EIE para verificar como a adição de uma segunda camada de grafeno e a oxidação dos eletrodos de grafeno prístino podem interferir nos processos de transferência de carga em sonda redox dissolvida no eletrólito e adsorvida no eletrodo. Para isso, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o eletrodo de grafeno, o eletrodo de referência de Ag/AgCl_{sat} e o contraeletrodo um fio de Pt (mesmo utilizada no procedimento de e-*etching*, Figura 9). Como eletrólito suporte utilizou-se uma solução de cloreto de potássio (KCl) 0,1 mol L⁻¹ e, como sonda redox dissolvida no eletrólito, uma mistura equimolar de 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ de $K_3[Fe(CN)_6]$ e $K_4[Fe(CN)_6]$. Na mesma sonda, experimentos de EIE foram realizados para determinar os valores de transferência a resistência de carga (R_{ct}) no intervalo de frequência de 10^5 a 0,1 Hz, com pulsos de 5,00 mV em potencial de circuito aberto (OCP \approx 0,23 V). Foram obtidos diagramas de Nyquist para cada eletrodo juntamente com a simulação dos circuitos equivalentes.

Como sonda redox adsorvida adicionou-se um filme fino de ferroceno na superfície dos eletrodos de grafeno. Para isso, aproximadamente 6 μ L de solução de ferroceno (5 mg em 1 mL de etanol) foi gotejada no eletrodo, esperou-se até a evaporação completa do etanol e montou-se uma nova célula de três eletrodos, utilizando KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Com os resultados deste experimento, calculou-se a constante heterogênea de transferência de elétrons (k^0) através do método de Laviron. O equipamento usado para todas as análises foi um potenciostato μ AUTOLAB III/FRA 2 da Metrohm Autolab[®] conectado ao software NOVA. O NOVA também foi utilizado para obter as simulações dos circuitos equivalentes. Os dados de VC e os espectros de EIE foram tratados no programa ORIGIN.

4.7 Microespectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica comumente utilizada para a investigação de espécies químicas apolares em que um momento de dipolo pode ser induzido. Um feixe de radiação monocromática no comprimento de onda da luz visível, ultravioleta ou infravermelha próxima é incidido na amostra e interage com a nuvem eletrônica do material analisado, polarizando-o. Uma fração da radiação é refletida, outra porção é absorvida na forma de calor e o restante é espalhado. Este fenômeno é chamado de espalhamento Raman. A diferença de frequência entre a radiação incidente e a dispersa é característica das vibrações das ligações

atômicas polarizadas. O espectrômetro Raman detecta esta diferença de energia e produz um espectro de intensidade de radiação dispersa em função de sua energia (expressa em número de onda/deslocamento Raman). A espectroscopia Raman acoplada a um microscópio é muito útil, pois permite a obtenção de espectros de alta resolução em questão de segundos com laser de baixa potência e a possibilidade de se mapear uma grande área da amostra. ⁸⁹ A Figura 13 mostra resumidamente o modo de operação de um microespectrômetro Raman.

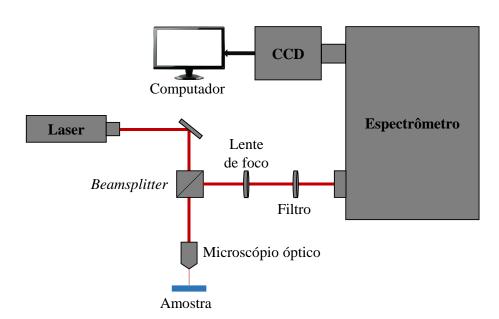


Figura 13 – Esquema simplificado da técnica de microespectroscopia Raman.

Fonte: Autoria própria.

Primeiramente, um laser de luz monocromática passa por um divisor de feixe (beamsplitter) e é direcionado até a amostra por uma lente objetiva do microscópio óptico. Esta mesma lenta que focaliza a radiação incidida, também coleta a radiação espalhada, que passa novamente pelo beamsplitter, em seguida por uma lente de foco e por um último um filtro até ser coletada pelo espectrômetro Raman que possui um detector multicanais (CCD, do inglês charge coupled deviser). O CCD fornece as informações necessárias para o computador produzir o espectro Raman.

Os experimentos de microespectroscopia Raman foram conduzidos pela doutoranda Graziela Cristina Sedenho em um espectrômetro Raman Horiba Multiline (LabRam Evolution)[®] com laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm (2,33 eV) instalado no *Center for Nanoscale Systems of Harvard University*. Uma lente objetiva de 100 vezes de aumento foi usada para focalizar em regiões microscópicas para obter espectros com uma resolução espacial de 361 nm. Para cada eletrodo de grafeno prístino e oxidado, realizou-se um

mapeamento Raman. Utilizando o software LabSpec 6, diversos espectros foram coletados em diferentes pontos de cada região mapeada. Os espectros Raman para os eletrodos de grafeno, que serão apresentados mais à frente, são representativos destes pontos.

4.8 Microscopia de força atômica (AFM), microscopia de varredura de campo próximo (s-SNOM) e nanoespectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (nano-FTIR)

A principal técnica utilizada na caracterização da atividade plasmônica é a microscopia óptica de varredura de campo próximo (s-SNOM, do inglês near-field scanning optical microscope). Esta baseia-se no acoplamento de um microscópio de força atômica (AFM, do inglês atomic force microscopy) e a nanoespectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier-transform infrared nanospectroscopy). 90 A técnica de AFM é utilizada para caracterização de superfícies. Basicamente, uma ponta de diamante varre a superfície do material, e as forças de atração e repulsão entre os átomos superficiais e a ponta geram sinais elétricos que são detectados pelo equipamento e convertidos no computador em uma imagem topográfica. 91 Já a nano-FTIR é comumente utilizada para caracterização química, sendo capaz de determinar grupos funcionais em uma amostra que possuem espécies com momento de dipolo. As ligações entre átomos vibram com uma frequência na mesma faixa de frequência da radiação infravermelha. Portanto, quando um composto é irradiado por luz infravermelha, as ligações absorvem uma parte da radiação que possui a mesma frequência que a sua vibração e o restante é transmitido pela amostra. A radiação transmitida é detectada pelo equipamento e um espectro de transmitância em função do comprimento de onda é produzido. Cada grupo funcional pode apresentar uma ou mais bandas características no espectro de absorção.89

Na técnica de s-SNOM um feixe de radiação infravermelha é focalizada na ponteira de um AFM, a qual fará a varredura de uma amostra. Uma imagem topográfica é produzida pelo AFM, enquanto que uma parte do feixe de luz é absorvido e retroespalhado pela superfície da amostra, formando simultaneamente uma outra imagem espectral da amplitude/intensidade de campo próximo dos plásmons do grafeno. A imagem de s-SNOM é formada devido a capacidade que os plásmons de superfície do grafeno têm de confinar a radiação infravermelha. Além disso, é possível realizar um mapeamento por nano-FTIR, obtendo assim diferentes espectros em partes específicas da amostra com bandas caraterísticas destes plásmons. Desta forma, também é possível identificar em que pontos a atividade plasmônica é

intensificada. ⁹⁴ Os experimentos de AFM, s-SNOM e nano-FTIR foram realizados em um Microscópio NeaSNOM da Neaspec® locado na linha IR1 do Laboratório de Luz Síncrontron (LNLS) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas-SP. A Figura 14 mostra os aparatos experimentais do equipamento de s-SNOM utilizando luz síncrontron como fonte de radiação infravermelha.

Figura 14 – Esquema experimental do s-SNOM utilizando luz Síncrontron.

Fonte: Adaptado de FREITAS, R. O.; DENEKE, C.; MAIA, F. C. B.; MEDEIROS, H. G.; MORENO, T.; DUMAS, P.; PETROFF, Y.; HARRY WESTFAHL, H. Low-aberration beamline optics for synchrotron infrared nanospectroscopy. *Optics express*, 26 (9), p. 11245, 2018.⁹⁴ Copyrith (2020) by The Optical Society. http://dx.doi.org/10.1364/OE.26.011238.

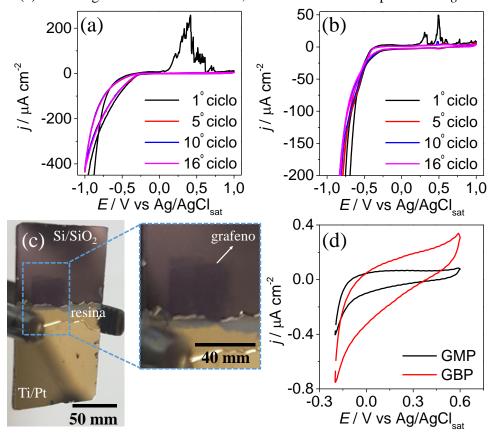
A radiação infravermelha foi focalizada em um interferômetro contendo um beamsplitter de ZnSe, que realiza a divisão do feixe de infravermelho, que em seguida é incidido em um cantilever de AFM produzido com uma liga de platina e paládio. A radiação retroespalhada pela superfície é direcionada para um detector monoelementar de mercúrio-cádmio-telúrio (MCT) com faixa espectral de 7000-500 cm⁻¹. Realizou-se a varredura das amostras em uma frequência aproximada de 300 kHzm, produzindo imagens topográficas nas interfaces grafeno monocamada/SiO₂ puro e grafeno bicamada/grafeno monocamada nos eletrodos prístinos e oxidados, a uma velocidade de varredura de 5 μm s⁻¹. Juntamente com estas, também foram obtidas imagens de s-SNOM, resultantes da interação dos plásmons de superfície do grafeno com a radiação infravermelha. Espectros de infravermelho foram obtidos nas mesmas interfaces. O programa Gwyddion foi utilizado para o tratamento das imagens topográficas e de s-SNOM e ORIGIN para tratar os espectros de infravermelho.

4 RESULTADOS

5.1 Remoção eletroquímica do Cu residual

O grafeno-CVD utilizado neste estudo foi produzido em catalisador de Cu. Sabe-se que impurezas, como metais e óxidos de metais, influenciam na resposta eletroquímica do grafeno. Para assegurar a remoção completa de espécies remanescentes da folha metálica utilizada como suporte do grafeno-CVD, o grafeno em substrato de Si/SiO₂ foi submetido a um procedimento denominado e-*etching*. Através dos voltamogramas gerados durante o e-*etching* foi possível verificar a remoção do Cu residual. As Figuras 15a e 15b apresentam os voltamogramas obtidos em HCl 0,1 mol L-1 a 100 mV s-1 durante a remoção do Cu para os eletrodos GMP e GBP, respectivamente. Sendo *j* a densidade de corrente (corrente (*i*) dividida pela área geométrica do grafeno) em função do potencial (*E*) aplicado ao sistema.

Figura 15 –Voltamogramas cíclicos obtidos em HCl 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV s⁻¹ durante o processo de remoção eletroquímica do Cu residual (e-*etching*) nos eletrodos (a) GMP (b) GBP. (c) Fotografia de um eletrodo de grafeno em substrato de Si/SiO₂ com destaque à direita para a região com grafeno transferido. (d) Voltamogramas obtidos em KCl 0,1 mol L⁻¹ à 50 mV s⁻¹ após e-*ecthing*.



Fonte: Autoria própria.

No primeiro ciclo de potencial (Figuras 15a e 15b), observam-se processos de oxidação na região de 0,4 V até 0,7 V, referentes a oxidação do Cu metálico ao íon Cu²⁺. No 5° ciclo verifica-se uma drástica diminuição na densidade de corrente de oxidação e ao final dos 16 ciclos não se observa mais a presença desta corrente, mostrando que o procedimento realizado foi capaz de remover todo resíduo metálico das folhas de grafeno.

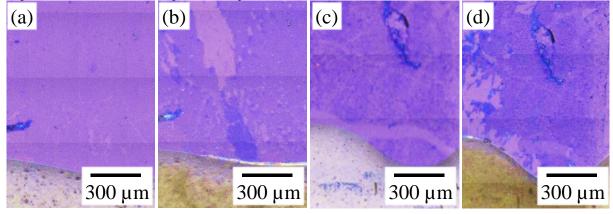
A Figura 15c mostra uma imagem de uma folha de grafeno no substrato de Si/SiO₂ após o e-*etching*. A área mais escura corresponde ao SiO₂, a área metalizada ao contato elétrico de Ti/Pt delimitado com resina de nitrocelulose, de forma que nos experimentos eletroquímicos somente a área com grafeno depositado em SiO₂ fique em contato com o eletrólito. Na superfície do SiO₂ é possível visualizar o grafeno transferido. A Figura 15d apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrodos GMP e GBP em solução eletrolítica de KCl 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ após o e-*etching*. Na faixa de potencial observada, não é visualizado resposta eletroquímica característica de interferentes metálicos, confirmando que o processo de e-*etching* foi efetivo.

5.2 Comparação óptica dos eletrodos de grafeno prístinos e oxidados

A princípio, para observar se a folha de grafeno foi transferida com sucesso para o substrato de Si/SiO₂ utilizou-se um microscópio óptico. Para além disso, verificou-se se a oxidação eletroquímica produziu deformações na folha de grafeno dos eletrodos. A Figura 16a mostra a imagem microscópica do eletrodo GMP que possui uma monocamada de grafeno flat, sem deformações. Após a oxidação eletroquímica do eletrodo GMP (agora nomeado de GMO) surgem buracos/planos de borda não vistos anteriormente (Figura 16b). Estes planos de borda são perceptíveis devido ao contraste de cores entre o substrato (violeta claro) e a folha de grafeno (violeta escuro). No eletrodo GBP (Figura 16c), observa-se que duas camadas de grafeno exibem uma cor de violeta mais intenso na microscopia óptica, assim é possível diferenciar as monocamadas de grafeno das bicamadas. O eletrodo GBP possui mais planos de borda perceptíveis pela microscopia do que o eletrodo GMP. Como os eletrodos prístinos não foram submetidos a nenhum processo após sua produção, é provável que os planos de borda, nestes casos, se formam no momento da transferência do grafeno para o substrato de Si/SiO₂. A folha de grafeno possui a espessura de apenas um átomo e os eletrodos produzidos são de longa área (≈ 0,1 cm) a partir de processos totalmente manuais, portanto é difícil controlar o surgimento de deformações. Principalmente, na preparação do eletrodo GBP, pois o

procedimento é realizado duas vezes. Após a oxidação eletroquímica do eletrodo GBP, novos planos de borda são observados (Figura 16d).

Figura 16 – Imagens de microscopia óptica dos eletrodos (a) GMP (b) GMO (c) GBP e (d) GBO obtidas com lente de 15 vezes de aumento. Cada retângulo representa uma imagem microscópica coletada sequencialmente com resolução de 96 dpi.



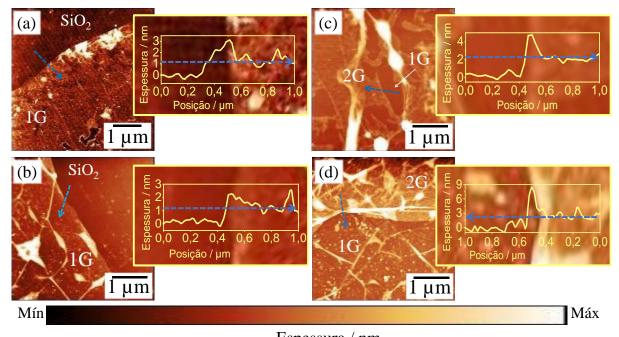
Fonte: Autoria própria.

Os planos de borda no grafeno podem apresentar defeitos de diferentes tipos como deformação da cadeia (defeito de Stone Wale), dopagem, vacância ou mudança na hibridização dos carbonos. Bendivid e colaboradores (2018) relataram a produção de defeitos em eletrodos de grafeno utilizando oxidação eletroquímica com HNO₃ e dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). Combinando análises de espectroscopia Raman e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, eles demonstraram um aumento de grupos funcionais oxigenados como C-O-C, C-O-H e C=O, mostrando uma alta concentração de defeitos por carbonos sp³ ligados a heteroátomos de oxigênio. Acredita-se que este estudo possa ser a resposta para os tipos de defeitos observados nos eletrodos GMO e GBO.⁴²

Os eletrodos de grafeno GMP, GMO, GBP e GBO também foram caracterizados por AFM. A técnica de AFM possibilita determinar a espessura do grafeno no substrato, podendo diferenciar os eletrodos monocamada e bicamada. As Figuras 17a e 17b mostram imagens de AFM obtidas em regiões de fronteira entre o substrato SiO₂ e a monocamada de grafeno (1G) nos eletrodos GMP e GMO, respectivamente. É possível identificar a monocamada de grafeno através do contraste de cores com o substrato. O substrato de Si/SiO₂ apresenta uma cor mais escura que a monocamada de grafeno, por estar mais longe da ponteira do AFM. Além disso, observa-se que o substrato é uma superfície lisa, sem deformações, diferente do que se pode ver na monocamada. São estas diferenças na superfície do material que a ponteira do AFM é capaz de detectar e formar uma imagem topográfica que distingue o grafeno do SiO₂. As Figuras

17c e 17d mostram a região de fronteira entre a monocamada de grafeno e a bicamada de grafeno (2G) nos eletrodos GBP e GBO, nesta ordem.

Figura 17 – Imagens de AFM com representação gráfica da espessura média das folhas de grafeno na região de fronteira (a) 1G/SiO₂ no eletrodo GMP, (b) 1G/SiO₂ no eletrodo GMO, (c) 1G/2G no eletrodo GBP e (d) 1G/2G no eletrodo GBO.



Espessura / nm

Fonte: Autoria própria.

A bicamada de grafeno também é identificada pelo contraste de cores na interface com a camada de grafeno inferior. Nos eletrodos monocamada e bicamada podem ser observadas bolhas (manchas brancas). Na transferência do grafeno de grande área, além de ser difícil controlar a produção de planos de borda, este processo também pode formar bolhas, provavelmente porque o grafeno não se adere completamente ao substrato em determinados pontos. No caso dos eletrodos GMO e GBO, a quantidade de defeitos é maior e são formados pela oxidação eletroquímica. Submeter os eletrodos a métodos químicos também pode produzir bolhas entre as camadas e o substrato devido aos gases que são gerados durante o procedimento. Através das imagens topográficas obtidas em AFM (tracejado azul), a espessura das camadas de grafeno em cada eletrodo foram determinadas e os gráficos produzidos encontram-se nas Figuras 17a, 17b, 17c e 17d para os eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO respectivamente. Os valores estão relatados na Tabela 4.

Tabela 4 – Espessura das camadas de grafeno nos eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO determinadas através da análise das imagens topográficas da Figura 17.

Eletrodos	Altura das camadas de grafeno / nm
GMP	$1,1 \pm 0,1$
GMO	$1,3 \pm 0,3$
GBP	$2,1 \pm 0,4$
GBO	$2,0 \pm 0,5$

Fonte: Autoria própria.

Sabe-se que o grafeno é formado por uma única folha de átomos de carbono e a princípio espera-se que a espessura destas folhas seja drasticamente menor do que o observado. Através de cálculos teóricos a espessura do grafeno foi estipulada em ≈ 0.34 nm. Entretanto, quando se determina este valor experimentalmente existem variáveis que podem afetar o resultado. O principal fator, quando se estuda grafeno em substrato de Si/SiO₂ é a distância entre o grafeno e o substrato, devido as interações de Van der Waals. Na análise de AFM, esta distância é somada a espessura do grafeno, aumentando significativamente este valor em relação ao teórico. Outros fatores importantes que podem afetar os resultados são moléculas contaminantes adsorvidas, dobras na folha, defeitos provenientes do processo de crescimento do grafeno-CVD ou produzidos pelos procedimentos ao qual o grafeno foi submetido. A distância entre a ponteira do AFM e a amostra também pode gerar um deslocamento de até 0,33 nm. 96,97 Considerando todos os fatores, a espessura de uma monocamada pode apresentar valores de até 1,0 nm.^{39,98} Para o grafeno bicamada, além dos fatores mencionados, a distância entre as camadas envolvendo as interações de van der Waals é outra condição a ser considerado. resultando em espessuras de aproximadamente 2,0 nm,97 corroborando com os resultados observados.

5.3 Eletroquímica com hexacianoferrato de potássio

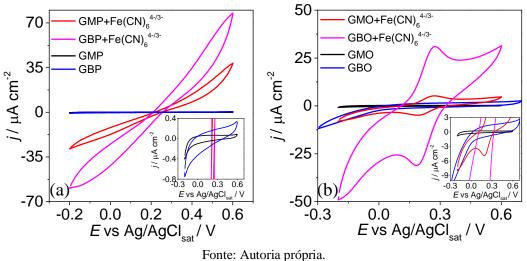
O mecanismo de TE no par redox [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ depende da densidade dos estados eletrônicos, mas também da estrutura atômica de superfície. Estudos com estruturas grafíticas demonstraram que melhoras na cinética de TE ocorreram com o surgimento de defeitos nos planos de borda, ⁹⁹⁻¹⁰¹ propondo que a cinética de TE possa ser um indicador eficaz da densidade de defeitos nos planos de borda. Desta forma, investigou-se o comportamento eletroquímico dos eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO por VC em 0,1 mol L⁻¹ de KCl na

ausência e na presença de $1,0\times10^{-3}$ mol L⁻¹ de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ para averiguar mudanças no desempenho eletroquímico. A reação eletroquímica está descrita na Equação 3.

$$Fe(CN)_6^{4-}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}_{(aq)} + e^{-}_{(aq)}$$
 (3)

A Figura 18a apresenta os voltamogramas cíclicos para os eletrodos GMP e GBP na ausência e na presença dos íons $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$. Como esperado, na ausência da sonda redox, observa-se um perfil voltamétrico capacitivo para ambos eletrodos. Na presença da sonda redox, observam-se correntes de oxidação e redução, no entanto, sem a presença de picos redox, característicos para o sistema $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$. Assim, a reação eletroquímica corresponde a um processo lento.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s⁻¹ na ausência e presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ para os eletrodos (a) GMP, GBP, (b) GMO e GBO. Destaque no canto inferior direito para os voltamogramas cíclicos dos mesmos eletrodos na ausência de sonda redox.



No grafeno, as ligações π são formadas por um orbital p ortogonal ao plano que se sobrepõe lateralmente com o orbital p do carbono vizinho. Os orbitais p de todos os carbonos da molécula estão sobrepostos e isto permite que os elétrons compartilhados entre estes orbitais se desloquem no plano. Portanto, a estrutura do grafeno é eficaz para transferir carga no seu plano, o que caracteriza a condutividade eletrônica. Por outro lado, sendo estas ligações estáveis, os elétrons do grafeno não são transferidos com facilidade para a sonda redox (eixo z), resultando em uma alta resistência à transferência de carga. Resultados semelhantes foram relatados para os eletrodos de grafeno monocamada. Os valores de densidade de corrente para ambos os eletrodos são comparados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de densidade de corrente nos potenciais de -0,2 V e 0,6 V para a reação com $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ utilizando os eletrodos GMP e GBP baseados nos voltamogramas cíclicos da Figura 18a.

Eletrodos	$j / \mu A \text{ cm}^{-2} (E = -0.2 \text{ V})$	$j / \mu A \text{ cm}^{-2} (E = 0.6 \text{ V})$
GMP	$-32,2\pm0,1$	43,3±0,3
GBP	$-53,5\pm0,7$	69,4±0,3

Fonte: Autoria própria.

Os voltamogramas cíclicos da Figura 18a mostram correntes faradaicas para a reação de oxidação e redução da sonda redox no eletrodo GBP quase duas vezes maiores quando comparadas com GMP. Isto pode ocorrer devido a fatores, como maior densidade de planos de borda no eletrodo GBP ou fatores cinéticos provenientes de propriedades intrínsecas da bicamada de grafeno. No entanto, como não há a presença de picos de correntes, supõe-se que os defeitos não contribuam significativamente para o aumento de corrente. Estes resultados concordam com a resposta eletroquímica lenta de materiais como HOPG ou grafite pirolítico de plano basal (BPPG do inglês *basal-plane pyrolytic grafite*). 102,103

Na Figura 18b, um par redox quase-reversível é observado em $E_{\rm p,a}=0.27~{\rm V}$ e $E_{\rm p,c}=0.19~{\rm V}$, para o eletrodo GMO e também para o eletrodo GBO, indicando uma melhora na atividade eletroquímica. Este resultado pode estar relacionado com o aumento dos planos de borda nos eletrodos GMO e GBO, como será discutido mais a diante. ^{7, 14} Os valores de densidade de corrente de pico anódico ($j_{\rm p,a}$) e catódico ($j_{\rm p,c}$) utilizando GMO e GBO eletrodos estão relatadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de densidade de corrente de pico para a reação com $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ utilizando os eletrodos GMO e GBO baseados nos voltamogramas cíclicos da Figura 18b.

Eletrodos	$j_{ m p,a}$ / $\mu{ m A~cm^{-2}}$	$j_{ m p,c}$ / $\mu{ m A~cm^{-2}}$
GMO	$5,2\pm0,1$	$-4,9\pm0,1$
GBO	$24,2\pm0,1$	$-32,3\pm0,8$

Fonte: Autoria própria.

O voltamograma cíclico para o eletrodo GBO, mostrado na Figura 18b, apresenta densidades de corrente de pico, para a reação de oxidação e redução da sonda redox, por volta de seis vezes maiores quando comparadas com o eletrodo GMO. Este resultado pode estar relacionado com os mesmos fatores relatados anteriormente para o eletrodo GBP, como maior quantidades de planos de borda e efeito cinético.

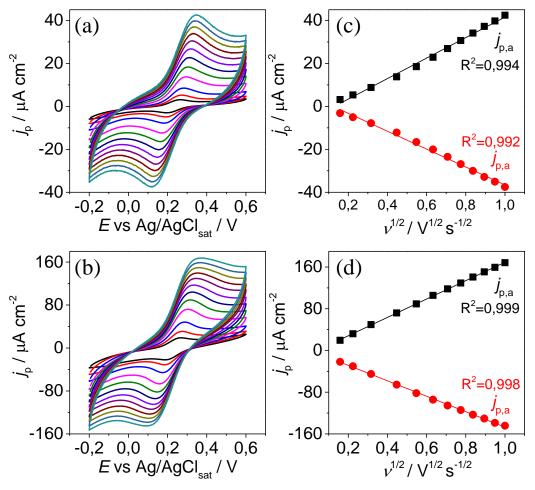
Estudando a reação dos eletrodos GMO e GBO com a sonda redox [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ em diferentes velocidades de varredura (25 mV s⁻¹ a 1 V s⁻¹) (Figura 19a e 19b), observou-se uma relação linear (Figura 19b e 19c) para as densidades de corrente de pico

anódica e catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (*v*). Este perfil está de acordo com a equação de Randless Sevcik (Equação 4), descrevendo uma reação eletroquímica controlada por difusão. ¹⁰⁴

$$j_p = -2.69 \times 10^5 n^{3/2} C D^{1/2} v^{1/2} \tag{4}$$

Sendo, j_p a densidade de corrente de pico, n o número de elétrons transferidos na reação redox, C a concentração das espécies em solução, D o coeficiente de difusão das espécies em solução e v a velocidade de varredura. A reversibilidade da reação redox que ocorre na superfície dos eletrodos GMO e GBO foi comparada com base nos valores de separação pico $(\Delta E_p = |E_{p,a} - E_{p,c}|)$, sendo estes obtidos nos respectivos voltamogramas cíclicos da Figura 19a e 19b. Os valores de ΔE_p são comparados na Figura 20.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (25 mV s⁻¹ à 1 V s⁻¹) para os eletrodos (a) GMO e (b) GBO. Relação entre $j_{p,a}$ e $j_{p,c}$ e $v^{1/2}$ para os eletrodos (c) GMO e (d) GBO.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 20 mostra que para as velocidades de varredura $0,025 \text{ V s}^{-1}$ e $0,05 \text{ V s}^{-1}$ os eletrodos GMO e GBO apresentam valores de ΔE_p muito próximos do valor ideal $(59 \text{ mV} / \text{n})^{102}$ para reações eletroquímicas reversíveis. Estes resultados demonstram que os eletrodos GMO e GBO possuem propriedades de TE semelhantes.

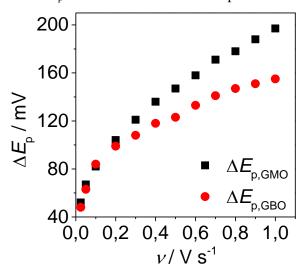


Figura 20 – Gráfico de ΔE_p vs velocidade de varredura para os eletrodos GMO e GBO.

Fonte: Autoria própria.

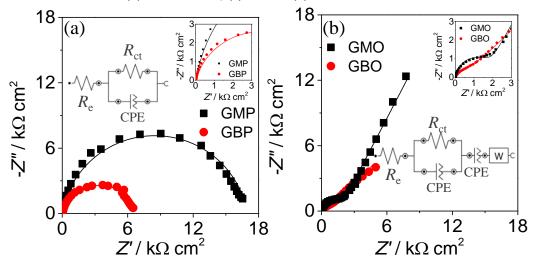
A partir da velocidade de varredura 0.1 V s^{-1} os valores de ΔE_p vão se distanciando do ideal, demonstrando que quanto maior a velocidade de varredura, menos reversível é a reação de TE entre os eletrodos e a sonda redox. Observa-se que, após a velocidade de varredura 0.2 V s^{-1} , os valores de ΔE_p para os voltamogramas do eletrodo GMO são ainda maiores em comparação com os valores obtidos para a reação do eletrodo GBO. Isto indica que a reação do eletrodo GMO é mais lenta quando comparada com o GBO. Este resultado sugere que o eletrodo GBO possui cinética de TE vertical melhorada em relação ao eletrodo GMO.

Utilizando a mesma célula eletroquímica e sonda redox, realizaram-se experimentos de EIE com os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO. A EIE é uma técnica que auxilia na investigação de possíveis mudanças na resistência de transferência de carga (R_{ct}) do eletrodo na presença de uma sonda redox. O desempenho dos eletrodos com base no EIE depende das propriedades de superfície do material utilizado. Em resumo, uma interface (eletrodo/solução) pode ser comparada com uma combinação de elementos (resistência, capacitor e indutor) que constituem um circuito elétrico. A impedância é dada por um número complexo e pode ser representada por vetores que assumem componentes reais e imaginários. O diagrama de

Nyquist é um gráfico muito utilizado para representar a impedância de um sistema eletroquímico. No eixo x encontra-se a impedância real (Z') que corresponde a resistência ôhmica e no eixo y a impedância imaginária (-Z'') que abrange os valores de termos indutivos e capacitivos. 106 Os diagramas de Nyquist para os eletrodos GMP e GBP são mostrado na Figura 21a e para os eletrodos GMO e GBO são na Figura 21b. As impedâncias real e imaginária foram multiplicadas pela área geométrica de cada eletrodo. Ao lado direito dos espectros encontramse os circuitos equivalentes correspondentes aos sistemas eletroquímicos analisados

Para interpretação dos resultados, o diagrama de Nyquist pode ser dividido em três regiões. A primeira região é a de altas frequências e corresponde a resistência do eletrólito (R_e). A resistência de um corpo é capacidade que ele tem de se opor a passagem de corrente. A R_e é a resistência do fluxo de corrente através dos íons na solução eletrolítica. No espectro do diagrama de Nyquist, esta região antecede o semicírculo. A segunda região é a de frequências intermediárias, está relacionada com a R_{ct} e aparece como um semicírculo no diagrama. A R_{ct} é a resistência na TE que ocorre na interface do eletrodo com a sonda redox, sendo este o valor de principal interesse neste experimento. A terceira região é a de baixas frequências, apresentase como uma reta após o semicírculo e compreende o transporte de massa pela solução (difusão). Em processos majoritariamente difusionais, o transporte de massa é a etapa limitante da velocidade. 107

Figura 21 – (a) Diagramas de Nyquist obtidos em solução de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO. Representação dos circuitos equivalentes dos eletrodos (b) GMP e GBP, (c) GBO e (d) GMO.



Fonte: Autoria própria.

Nos diagramas de Nyquist obtidos com os eletrodos GMP e GBP (Figura 21a), observase semicírculos com diâmetros maiores (quando comparados com os semicírculos observados para os eletrodos GMO e GBO), indicando maior $R_{\rm ct}$. Isto sugere que as propriedades eletroquímicas dos eletrodos de grafeno prístinos são controladas, principalmente, pela capacitância de dupla camada elétrica, como também observados nos voltamogramas cíclicos utilizando estes eletrodos. Entretanto, com GMO e GBO (Figura 21b), o perfil do diagrama de Nyquist muda, sendo observados semicírculos com $R_{\rm ct}$ menores. Portanto, ocorre uma alteração no comportamento eletroquímico, provavelmente devido a presença de planos de bordas. Conclui-se, preliminarmente, que a combinação da adição de uma segunda camada de grafeno e o tratamento por oxidação eletroquímica influenciam a cinética de TE da sonda redox com a superfície eletródica.

Para os eletrodos prístinos, um circuito foi simulado utilizando dois componentes de resistência em série, sendo a segunda resistência em paralelo com um elemento de fase constante (CPE do inglês constant phase element). Em um circuito, a resistência é um dispositivo que se opõe a passagem de corrente. A primeira resistência simula a R_e e a segunda simula a $R_{\rm ct}$. Para modelar a dupla camada elétrica que se estabelece na interface eletrodo/solução, adiciona-se ao circuito equivalente um capacitor, um dispositivo capaz de armazenar carga e energia elétrica. Entretanto, em uma célula real, os eletrodos podem ter uma superfície irregular e porosa que causam uma perturbação da densidade de corrente, produzindo irregularidades na dupla camada elétrica. Deste modo, a curva simulada para circuito equivalente com o CPE¹⁰⁸ no lugar de um capacitor ideal produz melhor resultado, com valores mais próximos aos obtidos experimentalmente. Para o eletrodo GMO e GBO simulou-se um circuito que apresenta todos os componentes do circuito simulado para os eletrodos prístinos com a adição de uma impedância de Warburg (W) e mais um elemento de CPE em série com o $R_{\rm ct}$. O elemento W é comumente utilizado para modelar o processo de difusão iônica, que neste caso não são aparentes nos espectros dos eletrodos prístinos. 107 Os valores de R_{ct} determinados para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de R_{ct} determinados para a reação com $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ utilizando os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO baseados nos diagramas de Nyquist da Figura 21.

Eletrodos	$R_{\rm ct}({\rm k}\Omega~{\rm cm}^2)$
GMP	17,0
GBP	6,83
GMO	1,50
GBO	0,86

Fonte: Autoria própria.

Comparando os resultados obtidos, o eletrodo GBP apresenta R_{ct} (6,83 k Ω cm²) dez vezes menor que o eletrodo GMP (17,0 k Ω cm²). Após a oxidação eletroquímica do eletrodo

monocamada (GMO), o valor de R_{ct} caiu em onze vezes (1,50 k Ω cm⁻²) e o eletrodo bicamada após a oxidação (GBO) melhorou seu R_{ct} em oito vezes (0,86 0 k Ω cm²). Entende-se que quanto menor o valor de R_{ct} , melhor a cinética de TE que ocorre entre a superfície do eletrodo e a sonda redox. Portanto, espera-se que os eletrodos com menor R_{ct} sejam melhores do ponto de vista cinético. Estes resultados corroboram com os resultados de voltametrias cíclicas para os mesmo eletrodos. A adição de uma segunda camada de grafeno não diminui a $R_{\rm ct}$ de forma significativa, isto é observado no perfil do espectro de impedância e nos voltamogramas sem pares redox definidos. Entretanto, após a oxidação, os eletrodos GMO e GBO apresentam um perfil no diagrama de Nyquist que mostra mudança na atividade eletroquímica e pares redox definidos na voltametria cíclica, indicando que a densidade de defeitos é inversamente proporcional ao $R_{\rm ct}$. Um fato importante a ser mencionado é que, como nos experimentos de voltametria, os experimentos de EIE foram conduzidos em triplicata, determinando-se a R_{ct} para cada eletrodo. A R_{ct} é afetada fortemente pelas modificações na superfície do eletrodo, portanto cada eletrodo apresenta um valor de R_{ct} característico. Entretanto, os perfis voltamétricos e os diagramas de Nyquist são reprodutíveis antes e após a oxidação eletroquímica e em todos os casos a oxidação eletroquímica reduziu os valores de R_{ct} em mais de 70%.

5.4 Área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA)

Determinou-se a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês electrochemically active surface area) dos eletrodos de grafeno prístinos (GMP e GBP) e oxidados (GMO e GBO) por meio do calcula da capacitância da dupla camada elétrica $(C_{dc})^{109,110}$ da interface eletrodo/solução. Para isto, os eletrodos foram submetidos a VC em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹, no intervalo de potencial de 0,0 V à 0,5 V, onde não se observa nenhum processo faradaico, em diferentes velocidades de varredura (25 a 100 mV s⁻¹). A diferença entre as correntes capacitivas anódica (i_a) e catódica (i_c) ($\Delta i = i_a - i_c$) foi determinada para os eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO no potencial de 0,25 V como mostra a Figura 22.

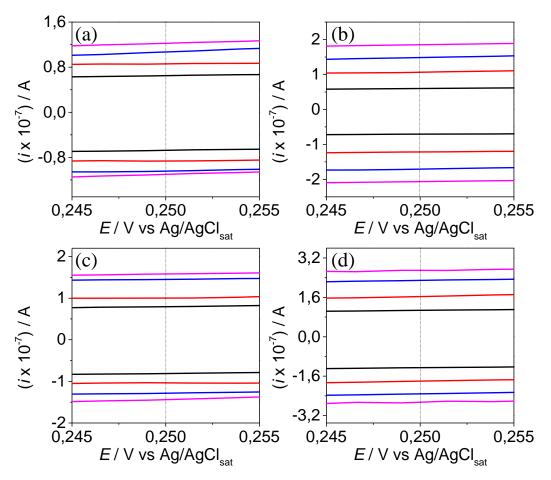
A relação de Δi com a velocidade de varredura é apresentada no gráfico da Figura 23a e mostra uma curva linear. Os coeficientes angulares das retas obtidas foram divididos por dois para determinar a $C_{\rm dc}$ de cada eletrodo de acordo com a Equação 5.¹¹⁰

$$C_{\rm dc} = \frac{1}{2} \frac{\partial (i_{\rm a} - i_{\rm c})}{\partial (v)} \tag{5}$$

A ECSA foi estimada dividindo o valor de $C_{\rm dc}$ pela capacitância específica ($C_{\rm e}$) para superfície plana de carbono em eletrólito aquoso ($16~\mu F~{\rm cm}^{-2}$) para superfície plana de carbono em eletrólito aquoso 107 como na Equação 6.

$$C_{\rm e} = \frac{c_{\rm dc}}{ECSA} \to ECSA = \frac{c_{\rm dc}}{c_{\rm e}}$$
 (6)

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (a) GMP, (b) GMO, (c) GBP e (d) GBO em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (25 a 100 mV s⁻¹).

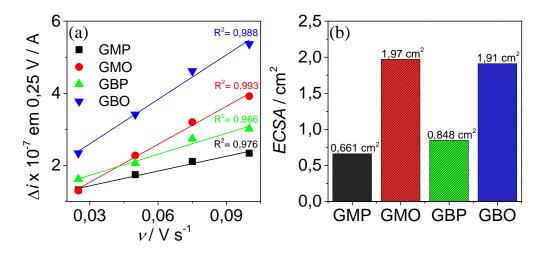


Fonte: Autoria própria.

Os valores de ECSA são comparados em gráfico de colunas na Figura 23b. Os valores são próximos para os eletrodos GMP e GBP. Após a oxidação, a ECSA para ambos dobra de valor, mostrando que os eletrodos prístinos possuem menores densidade de defeitos, como esperado. A oxidação eletroquímica é capaz de romper as ligações entre átomos de carbono em certos pontos da folha de grafeno. Quando isso acontece, a hibridização do carbono pode ser modificada para sp³, formando grupos oxigenados. Estes grupos são defeitos na estrutura do grafeno e podem ser categorizados como defeitos extrínsecos. Estudos recentes mostram que

grupos oxigenados em eletrodos a base de carbono servem como um "hot spot" para troca de elétrons¹¹¹ e, os dados aqui apresentados, também coadunam com essa possibilidade. De todo modo, o tratamento oxidativo interfere no valor de ECSA. Estudos em andamento no nosso Grupo utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) sugerem a presença de grupos oxigenados, fato esse já observado nos tratamentos ácidos.^{87,42}

Figura 23 – (a) Relação de Δi vs ν para os eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO. (b) Gráfico de colunas comparando os valores de ECSA determinados para os eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO.



Fonte: Autoria própria.

A pequena diferença entre os valores de ECSA entre os eletrodos GMP e GBP mostra que a quantidade de defeitos entre esses eletrodos é similar. Portanto, a maior densidade de corrente observada na VC e o menor valor de $R_{\rm ct}$ não está relacionado apenas com os planos de borda, mas com a cinética de TE melhorada para o eletrodo bicamada. O mesmo é verificado para os eletrodos oxidados, GMO e GBO. Além disto, pode-se deduzir que a oxidação ocorre majoritariamente na camada de grafeno superior, protegendo a camada inferior. Assim, determinar a ECSA é importante, pois estes valores mostram qual eletrodo apresenta mais sítios ativos, que são essenciais para as reações de transferência de carga. Estes resultados corroboram com os estudos de VC e EIE em sonda redox de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, que mostraram a TE mais rápida com os eletrodos oxidados em comparação com os eletrodos prístinos.

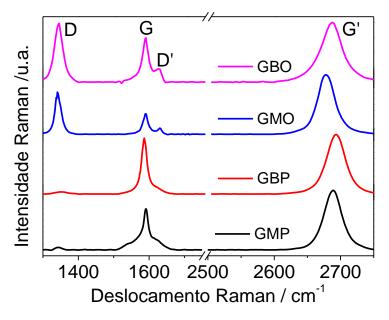
5.5 Correlação entre defeitos e as propriedades eletroquímicas

Com microscópio óptico acoplado a um espectrômetro Raman foi realizado mapeamento de uma área específica de cada eletrodo (GMP, GBP, GMO e GBO). Uma imagem

microscópica foi obtida de cada amostra e espectros Raman foram coletados em vários pontos dentro desta região. Os espectros apresentados são representativos de todos esses pontos. Materiais grafíticos possuem um espectro Raman particular e pode ser observado na Figura 24 para os eletrodos estudados.

Nos espectros dos eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO, observam-se quatro principais bandas, denominadas D, D', G e G'. 112,113 Materiais grafíticos formados unicamente por carbono sp², apresentam apenas as bandas G e G', porém quando estes possuem defeitos em sua estrutura (carbonos sp³), as bandas D e D' surgem em seu espectro, sendo a intensidade da banda D diretamente proporcional a quantidade de defeitos. 114 Os valores de deslocamento Raman e intensidades das bandas estão relatados na Tabela 8.

Figura 24 – Espectro Raman dos eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO obtidos com laser de comprimento de onda de 532 nm (2,33 eV).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Valores de deslocamento Raman e intensidade para as bandas D, G, D' e G' observadas nos espectros Raman dos eletrodos de GMP, GBP, GMO e GBP baseados na Figura 24.

	Deslocamento Raman / cm ⁻¹			Inter	nsidade I	Raman /	u.a.	
Eletrodos	D	G	D'	G'	D	G	D'	G'
GMP	1343	1591	1622	2688	0,040	0,690	0,182	1,00
GBP	1350	1580	1620	2692	0,035	0,940	0,120	1,00
GMO	1340	1585	1624	2676	0,709	0,340	0,107	1,00
GBO	1345	1583	1622	2686	0,990	0,742	0,239	1,00

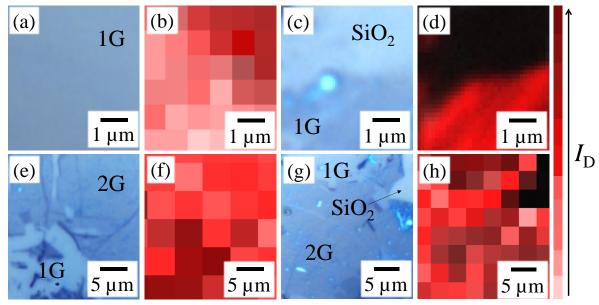
Fonte: Autoria própria.

Nos espectros da Figura 24, observa-se um deslocamento sutil da banda G para menores números de onda nos espectros dos eletrodos GBP (1580 cm⁻¹) e GBO (1583 cm⁻¹) em relação a banda G nos espectros dos eletrodos GMP (1591 cm⁻¹) e GMO (1585 cm⁻¹). Percebe-se, também, que a banda G nos espectros dos eletrodos GBP (0,940) e GBO (0,742) são mais intensas que nos espectros dos eletrodos GMP (0,690) e GMO (0,340). A banda G do grafeno é classificada como de primeira ordem, sendo um modo vibracional que compreende as ligações dos carbonos sp². A banda G é sensíveil ao número de camadas de grafeno. Quanto mais camadas de grafeno, menor o valor de deslocamento Raman e mais intensa se apresenta a banda G. 3,113-116 Para além disso, determinou-se a largura total à meia altura (FWHM, full-width at half-maximum) para a banda G'. Os valores observados foram de 32 cm⁻¹ para GMP, 41 cm⁻¹ para GBP, 31 cm⁻¹ para GMO e 41 cm⁻¹ para GBO. Os valores obtidos são muito próximos dos valores esperados (30 cm⁻¹ para grafeno monocamada e ≈ 40 cm⁻¹ para grafeno bicamada)^{120,121} e que juntamente com as características da banda G, confirmam que os sistemas estudados são formados por grafeno monocamada e bicamada. Os eletrodos GMP e GBP apresentam bandas D e D' sutis. Isto demonstra que mesmo os eletrodos nos quais defeitos não foram induzidos, existe uma concentração, mesmo que baixa. As bandas D e D' compreendem as ligações sp³ realizadas pelos átomos de carbono do grafeno e grupos como oxigênio, hidroxil, carboxil, entre outros. Quando se observa os espectros dos eletrodos GMO e GBO, a banda D apresenta alta intensidade, comprovando o aumento de defeitos nos eletrodos oxidados em relação aos prístinos. A distribuição espacial dos defeitos no grafeno pode ser melhor visualizada através da Figura 25.

As Figuras 25a, 25c, 25e e 25g apresenta as imagens de microscopia óptica obtidas na mesma região de cada eletrodo onde foi realizado o mapeamento Raman. Os mapas das Figuras 25b, 25d, 25f e 25h foram produzidos através da integração da banda D. A intensidade do vermelho nos mapas é proporcional a intensidade da banda D (I_D).

Observa-se na microscopia óptica do eletrodo GMP (Figura 25a) que não há defeitos aparentes. No mapa vermelho (Figura 25b) existem alguns pontos mais claros, que indicam maior quantidade de estruturas com hibridização sp 2 e alguns pontos vermelhos mais intensos, indicando que nesta região a I_D é maior, sugerindo que a presença de carbonos com hibridização sp 3 é maior nestes locais.

Figura 25 – Imagens de microscopia óptica das regiões dos eletrodos de grafeno onde foi realizado o mapeamento Raman (a) GMP (c) GMO (e) GBP (g) GBO. Mapas vermelhos (I_D) nas mesmas regiões dos eletrodos de grafeno observadas nas imagens de microscopia óptica (b) GMP (d) GMO (f) GBP (h) GBO.



Fonte: Autoria própria.

Para o eletrodo GMO, na região analisada, também não é possível observar defeitos aparentes, entretanto, no mapa vermelho (Figura 25d) a região está recoberta por um vermelho intenso o que demonstra alta I_D nesta região. No caso dos eletrodos GBP (Figura 25e) e GBO (Figura 25g) é possível observar três regiões: S, 1G e 2G. O grafeno bicamada apresenta defeitos aparentes nas imagens microscópicas, que expõem o substrato e a camada inferior. No mapa vermelho, o eletrodo GBO (Figura 25h) apresenta mais pontos com tonalidades de vermelho intenso, isso demonstra que o eletrodo GBO possui mais locais em que a banda D é predominante em comparação com o eletrodo GBP (Figura 25f). Por meio do mapeamento é possível visualizar melhor o que já é observado nos espectros. Estes resultados mostram que o eletrodo GMP e GBP apesar de serem prístinos apresentam banda D, mesmo que sutil, e nos mapas vermelhos, pontos onde essa banda é mais intensa. Ou seja, existem defeitos nestes eletrodos, espalhados de forma não homogênea. Já os eletrodos GMO e GBO, os mapas vermelhos possuem mais pontos com alta intensidade de banda D, confirmando a maior densidade de defeitos nos eletrodos oxidados.

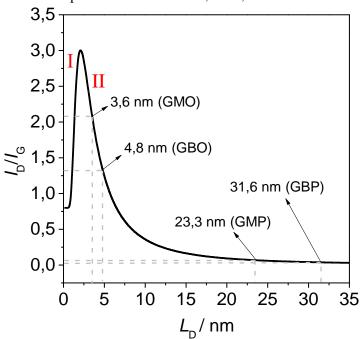
A relação entre a intensidades dessas bandas D e G (I_D/I_G) é um parâmetro amplamente utilizado para quantificar o grau de desordem em materiais de carbono.⁷ Macedo et al. (2018),⁷ baseando-se em autores como Lucchese et al. (2010),¹¹⁹ relata a quantificação de defeitos em

monocamada de grafeno funcionalizado covalentemente e relaciona I_D/I_G com a distância média entre defeitos (L_D) por meio da Equação 7.

$$\frac{I_D}{I_G} = C_A \cdot \frac{r_a^2 - r_s^2}{r_a^2 - 2r_s^2} \left[\exp\left(\frac{-\pi \cdot r_s^2}{L_D^2}\right) - \exp\left(\frac{-\pi (r_a^2 - r_s^2)}{L_D^2}\right) \right] + C_S \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi \cdot r_s^2}{L_D^2}\right) \right]$$
(7)

Sendo C_A e C_S parâmetros relacionados o valor de I_D/I_G máxima (elemento da matriz de acoplamento elétron-fônon entre os pontos Γ e K da rede de átomos de carbono) e a área defeituosa, respectivamente. r_A é o raio da área que circunda o defeito e r_S o raio da área estruturalmente desordenada. Os valores para estas constantes são estabelecidos de acordo com o laser utilizado para as análises Raman. Para o laser de 532 nm (2,33 eV) esses valores são: $C_A = 5$, $C_S = 0.8$, $r_A = 1.8$ nm e $r_S = 1$ nm. Para determinação do número de defeitos, primeiramente, os valores de I_D/I_G foram calculados para todos os eletrodos, em seguida, partindo da Equação 7, valores entre 0,1 e 35 nm foram sugeridos para L_D afim de produzir um gráfico de I_D/I_G em função de L_D , que está representado na Figura 24.

Figura 26 – Relação ID/IG vs LD para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO.



Fonte: Autoria própria.

Para os eletrodos GMO e GBO dois valores de L_D foram obtidos através do gráfico da Figura 26. Este gráfico apresenta dois estágios possíveis para estruturas de carbono. O primeiro

estágio (I) encontra-se do lado esquerdo do pico e é referente as estruturas de carbono amorfas, em que o $L_{\rm D}$ possui valores menores, indicando que existem muitos defeitos no grafeno e característica de estruturas desordenadas. O segundo estágio (II) está ao lado direito do pico. Valores de $L_{\rm D}$ maiores são característicos de carbono cristalino, pois apresentam baixa quantidade de defeitos. O grafeno é cristalino, sendo assim, os valores de $L_{\rm D}$ utilizados para a quantificação de defeitos são os obtidos do lado direito do pico. Determinados os valores de $L_{\rm D}$ é possível calcular a quantidade de defeitos ($n_{\rm D}$) nos eletrodos de grafeno a partir da Equação 8.

$$n_{\rm D}({\rm cm}^{-2}) = \frac{10^{14}}{\pi L_{\rm D}^2}$$
 (8)

Os valores de $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ e resultados de $L_{\rm D}$ e $n_{\rm D}$ para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO estão na Tabela 9.

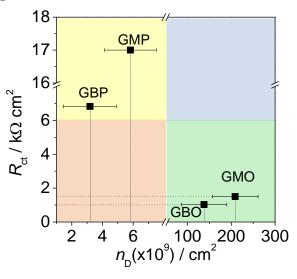
Tabela 9 – Valores de I_D/I_G , L_D e n_D determinados para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO a partir das equações 7 e 8.

, O.			
Eletrodos	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$	$L_{\rm D}(\rm nm)$	$n_{\rm D} (\times 10^{10} {\rm cm}^{-2})$
GMP	0,06	23,30	$5,86 \pm 1,68$
GBP	0,04	31,60	$3,19 \pm 1,73$
GMO	2,07	3,60	$209,00 \pm 0,05$
GBO	1,33	4,80	$138,00 \pm 0,09$

Fonte: Autoria própria.

Os eletrodos GMP e GBP apresentam uma quantidade de defeitos na ordem de 10^{10} cm⁻². Quando oxidados, os mesmos eletrodos apresentam uma quantidade de defeitos na ordem de 10^{12} cm⁻², aumentando a quantidade de defeitos após a oxidação em aproximadamente 100 vezes. Com os resultados dos estudos de caracterização dos materiais e propriedades eletroquímicas, foi feita uma correlação entre os valores de R_{ct} e densidade de defeitos, como mostra a Figura 27.

Figura 27 – Relação $R_{\rm ct}$ vs $n_{\rm D}$.



Fonte: Autoria própria.

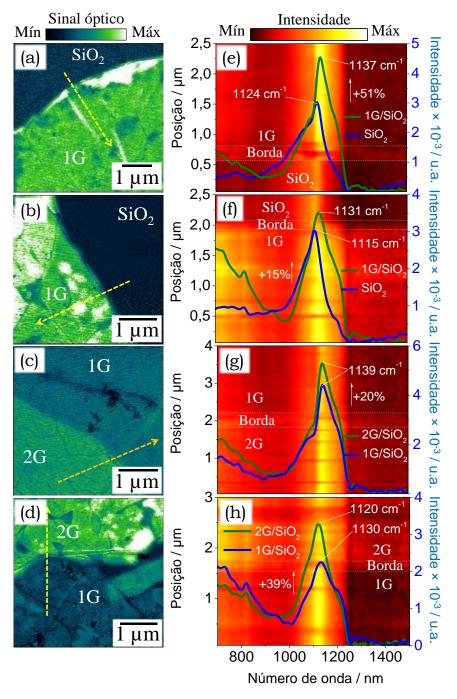
Para os eletrodos que possuem maior concentração de defeitos (GMO e GBO), os valores de R_{ct} diminuem por um fator maior que cinco em comparação com eletrodos prístinos (GMP e GBP), o que significa que a concentração de defeitos é inversamente proporcional ao R_{ct} . Estes resultados sugerem que para produzir eletrodos de grafeno com uma velocidade de transferência de carga rápida é necessário incorporar defeitos nos eletrodos, o que diminui suficientemente o valor do R_{ct} e melhora a atividade eletroquímica, indispensável para o desenvolvimento de um eletrodo sensível.

5.6 Atividade plasmônica do grafeno

Plásmons são oscilações coletivas de elétrons livres, e são considerados como quase-partículas, uma vez que suas oscilações podem ser quantizáveis. 90 Os plásmons confinados na superfície de um condutor ou semicondutor que interagem fortemente com a luz são chamados de plásmons de superfície. 122 O estudo dos plásmons de grafeno é de particular interesse, devido à sua taxa de amortecimento potencialmente baixa e a capacidade de confinamento em regiões muito pequenas. 123 A atividade plasmônica no grafeno pode ser controlada eletrostaticamente ou por dopagem química. 124 Esta área de estudo é importante para compreender as características da folha de grafeno, isso porque a modificação estrutural do grafeno pode alterar drasticamente o comportamento dos plásmons. 125 Os plásmons apresentam uma resposta particular no infravermelho, onde os campos eletromagnéticos dos plásmons do grafeno exibem confinamentos espaciais diferenciados, principalmente na região do infravermelho médio. 93

Diante disto, a nano-espectroscopia de infravermelho (nano-FTIR) é de grande importância no estudo de plásmons. Imagens de s-SNOM, apresentadas na Figura 28, foram coletadas nos eletrodos GMP (Figura 28a) e GMO (Figura 28b) na região de fronteira entre o grafeno e o SiO₂ e nos eletrodos GBP (Figura 28c) e GBO (Figura 28d) entre a monocamada de a bicamada de grafeno.

Figura 28 – Imagem de s-SNOM e espectro de nano-FTIR da região de fronteira entre (a/e) 1G/SiO₂ no eletrodo GMP (b/f) 1G/SiO₂ no eletrodo GMO (c/g) 1G/2G no eletrodo GBP (d/h) 1G/2G no eletrodo GBO.



Fonte: Autoria própria.

Analisando as imagens de s-SNOM, observa-se que uma única folha de grafeno apresenta maior resposta óptica (aumento no sinal da intensidade de amplitude) em comparação ao substrato de SiO₂ e que duas folhas de grafeno empilhadas mostram maior resposta óptica em relação a uma única folha, tanto para folhas prístinas quanto para folhas oxidadas. Este fenômeno ocorre devido a capacidade que os plásmons de superfície do grafeno possuem em confinar radiação infravermelha. A resposta óptica melhorada para o grafeno bicamada, indica maior capacidade de confinamento, que pode estar relacionada a maior quantidade de plásmons de superfície e ao acoplamento polaritônico mais eficaz entre os plásmons do grafeno e os fônons de baixa frequência do SiO₂.90,93,123-125 Para confirmar esta hipótese, coletarem-se espectros de nano-FTIR em uma varredura linear nas mesmas regiões de fronteira observadas nas imagens de s-SNOM (seta amarela tracejada). Dois gráficos foram produzidos, posição da amostra vs número de onda e intensidade vs número de onda.

Observando o gráfico de posição do eletrodo GMP (Figura 28e), no número de onda de aproximadamente 1120 cm⁻¹ a amostra apresenta maior sinal de intensidade de amplitude (faixa amarela), que se inicia na região onde há apenas o substrato, sofre um leve aumento na região de borda e no plano basal do grafeno a intensidade aumenta ainda mais. Este sinal observado em 1120 cm⁻¹ compreende os fônons de baixa frequência do estiramento vSi-O que quando acoplados com os plásmons do grafeno, aumentam a intensidade de amplitude que é observada na imagem de s-SNOM (Figura 28a) e no gráfico de posição vs número de onda (Figura 28e). Sabe-se que as bordas do grafeno apresentam uma maior densidade de defeitos em comparação com o plano basal, que pode acarretar em um acoplamento polaritônico menos eficaz dos plásmons do grafeno com os fônons do SiO₂ nessa região. Quando analisa-se o gráfico de intensidade pelo número de onda, a banda vSi-O é observado no espectro do SiO₂ e no espectro do grafeno (depositado em SiO₂) sendo que e a intensidade para o grafeno depositado é 51% maior, comprovando a eficácia do acoplamento fónon-plásmon. No eletrodo GMO (Figura 28f) o aumento desta banda para o grafeno depositado em relação a banda do SiO₂ puro é de 15% (Figura 28f).

Para os eletrodos GBP (Figura 28g) e GBO (Figura 28h) observa-se o mesmo perfil de aumento para a intensidade de amplitude. Na região da monocamada existe um sinal maior do que o observado apenas no SiO₂, na região de borda entre a folha inferior e superior de grafeno a intensidade de amplitude aumenta e no plano basal do grafeno bicamada essa intensidade é superior. Analisando a banda vSi-O, no espectro da bicamada no GBP apresenta esta banda 20% mais intensa em relação a mesma para a monocamada. Este aumento também ocorre para as duas folhas no eletrodo GBO em relação a uma única folha, que apresenta esta banda com

intensidade 39% maior. Estes resultados mostram que o acoplamento de fônons de SiO₂ aos plásmons do grafeno bicamada é melhorado em relação a monocamada. Os valores de intensidade da banda vSi-O para cada região relatada estão demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores das intensidades da banda vSi-O observadas em SiO₂, 1G em SiO₂ e 2G em SiO₂ nos eletrodos GMP, GMO, GBP e GBO.

	Banda vSi-O / u.a.			
Eletrodo	SiO_2	1G/SiO ₂	2G/SiO ₂	
GMP	3,02	4,57	-	
GMO	3,04	3,54	-	
GBP	-	4,45	5,34	
GBO		2,26	3,27	

Fonte: Autoria prória.

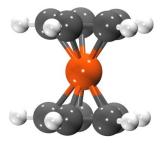
Observando as intensidades de amplitude da banda vSi-O no grafeno, percebe-se que nos eletrodos oxidados os valores diminuem. Entre o eletrodo GMP (4,57) e GMO (3,54), a intensidade da banda vSi-O é menor no GMO, o mesmo é visto para os eletrodos GBP (4,45) e GBO (3,27). Como na região de borda, que é mais defeituosa, os eletrodos oxidados apresentam um acoplamento polaritônico menos eficaz. O acoplamento polaritônico está relacionado com a rede de carbonos sp² do grafeno, que apresentam uma condutividade eletrônica elevada, devido ao deslocamento dos elétrons pertencentes a nuvem pi. A adição de defeitos interrompe o fluxo de elétrons e consequentemente diminui a atividade plasmônica.

Quando estas quatro amostras diferentes são comparadas (GMP, GMO, GBP e GBO), observamos que a intensidade da banda vSi-O para o grafeno cristalino de monocamada e bicamada prístinos é maior que os nos eletrodos oxidados. Estes resultados confirmam que a modificação do grafeno monocamada e bicamada por oxidação eletroquímica promove de fato defeitos nos eletrodos como observado na microespectroscopia Raman e que estes defeitos atuam na atividade plasmônica, diminuindo sua efetividade, pois rompem a rede hexagonal de carbonos sp² do grafeno. Todavia, a oxidação majoritária na camada superior no eletrodo GBO, permite que este dispositivo mantenha atividade plasmônica (mesmo que diminuída), devido a presença do grafeno inferior com uma rede carbonos que apresenta boa condutividade eletrônica. Com esta estratégia, obtém-se uma nanoestrutura que combina uma superfície modificada para processos melhorados de TE e ainda mantém o transporte eletrônico de grafeno no plano na camada inferior.

5.7 Eletroquímica do grafeno com ferroceno adsorvido

Estudou-se a cinética de TE nos eletrodos prístinos (GMP e GBP) e oxidados (GMO e GBO) com moléculas de ferroceno adsorvidas. O ferroceno é um composto organometálico, em que dois anéis de ciclopentadienil estão dispostos em lados opostos de um átomo de Fe (II) com seis elétrons-d que se ligam igualmente a todos os átomos de carbono dos anéis. Esta estrutura do ferroceno é chamada de sanduíche (Figura 29). 126

Figura 29 – Ilustração esquemática baseada nas referências 126-128. (a) Estrutura de sanduíche da molécula de ferroceno.



Fonte: Autoria própria.

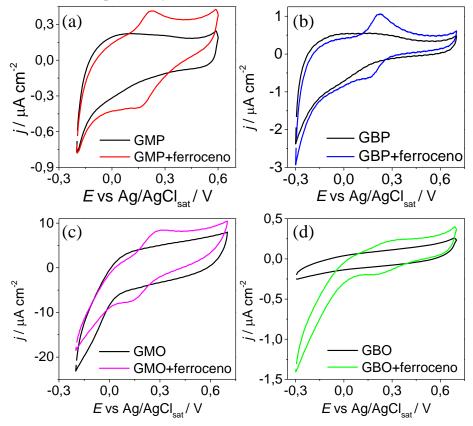
Este organometálico é uma sonda redox muito utilizada devido a suas várias propriedades como reversibilidade, regeneração com baixo potencial e geração de estados redox estáveis que podem ser facilmente controlados. O ferroceno possui boa estabilidade térmica que surge da conjugação de suas ligações pi presentes nos anéis aromáticos. 127,128 O grafeno possui uma superfície sensível para a adsorção de moléculas de ferroceno, que ocorrem por interações de van der Waals, 126 sendo então um bom candidato para estudar a TE na interface do grafeno com moléculas de ferroceno adsorvidas. A reação de oxirredução do ferroceno é mostrada na Equação 9.

$$[Fe(C_5H_5)_2] \rightleftarrows [Fe(C_5H_5)_2]^+ + e^-$$
 (9)

Resumidamente, para o preparo dos eletrodos, adicionou-se uma gota de aproximadamente 6 μ L de ferroceno dissolvido em etanol (5,0 g L⁻¹) na superfície GMP, GBP, GMO e GBO. Após a evaporação completa do etanol, submeteu-se os eletrodos a sucessivos ciclos voltamétricos em KCl 0,1 mol L⁻¹ até a estabilização das correntes de oxidação e redução,

indicando a dissolução das moléculas de ferroceno fracamente adsorvidas. Os voltamogramas cíclicos são mostrados na Figuras 30 para os eletrodos citados.

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos a 50 mV s⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ dos eletrodos (a) GMP (b) GBP (c) GMO (d) GBO antes e após adsorção de moléculas de ferroceno.



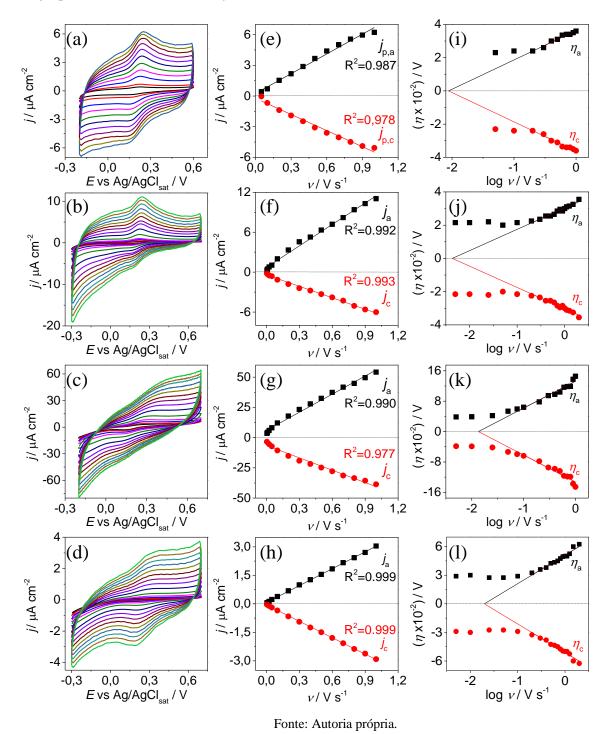
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 30 observa-se que na ausência de ferroceno, os voltamogramas cíclicos apresentam um perfil capacitivo. Com a adsorção do ferroceno, pares redox quase-reversíveis, atribuídos a oxidação e redução da sonda redox, são observados nos voltamogramas cíclicos para todos os eletrodos analisados. Estes resultados se diferem daqueles obtidos com sonda redox [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ em solução. Propõe-se, então, que a superfície do grafeno é mais suscetível a troca de elétrons com espécies adsorvidas. Observe-se que o eletrodo GMO apresenta maior densidade de corrente de pico seguido do eletrodo GBP, GBO e por último o eletrodo GMP. Estes valores podem estar relacionados com a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície de cada eletrodo e não necessariamente com a cinética de TE.

Voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes velocidades de varredura (5 mV s⁻¹ a 2 V s⁻¹), nas mesmas condições anteriores, e uma relação linear para as densidades de corrente de pico catódica e anódica em função da velocidade de varredura foram observadas

para as reações dos eletrodos de grafeno prístinos e oxidados, indicando que as reações de oxirredução ocorrem com a sonda redox adsorvida. Estes resultados são mostrados na Figura 31.

Figura 31– Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos (a) GMP, (b) GBP, (c) GMP e (d) GBO modificados com ferroceno. Relação entre $j_{p,a}$ e $j_{p,c}$ vs velocidade de varredura para os eletrodos (e) GMP, (f) GBP, (h) GMO e (i) GBO. Relação entre η_a e η_a vs log ν para os eletrodos (i) GMP, (j) GBP, (k) GMO e (l) GBO.



Determinou-se as constantes heterogêneas de transferência de carga (k^0) para cada reação utilizando o Método de Laviron. Este método se baseia na abordagem de Butler-Volmer e os dados necessários para este tratamento são os valores de $E_{\rm p,a}$ e $E_{\rm p,c}$ em diferentes velocidades de varredura, que foram coletados a partir dos voltamogramas da Figura 31.

Partindo-se dos valores de $E_{\rm p,a}$ e $E_{\rm p,c}$, determinou-se o potencial formal ($E^{0'}$) da reação redox através da Equação 10 e o sobrepotencial anódico ($\eta_{\rm a}$) e catódico ($\eta_{\rm c}$) pela Equação 11 para diferentes velocidades de varredura. 130

$$E^{0'} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \tag{10}$$

$$\eta = E_p - E^{0\prime} \tag{11}$$

A relação η vs log v é apresentada nos gráficos das Figuras 31i, 31j, 31k e 311 para os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO, nesta ordem. Observa-se um patamar constante em baixos valores de velocidade de varredura, conforme aumenta-se estes valores percebe-se um aumento linear do η_a e uma diminuição linear nas mesmas proporção do η_c . Obteve-se o coeficiente angular (*CA*) de ambas as retas e determinou-se o coeficiente de TE (α) a partir da Equação 12 ou 1- α através da Equação 13.¹³⁰

$$CA_{(\eta_c \, vs \, log \, v)} = \frac{-2,3RT}{\alpha nF} \tag{12}$$

$$CA_{(\eta_a \ vs \ log \ v)} = \frac{-2,3RT}{(1-\alpha)nF}$$
 (13)

Conhecendo o valor de α pode-se determinar $k^{0\ 130}$ pela Equação 14 ou com o valor de 1- α pela Equação 15.

$$k^0 = \frac{\alpha n F v_c}{RT} \tag{14}$$

$$k^0 = \frac{(1-\alpha)nFv_a}{RT} \tag{15}$$

Sendo v_a e v_c o valor do antilogaritmo do ponto em que $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$ se encontram no eixo x (log v), respectivamente, n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de

Faraday, R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura absoluta. O valor de k^0 foi determinado para cada eletrodo de acordo com os gráficos da Figura 29 estão relatados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de k^0 para a reação com ferroceno utilizando os eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO a partir da aplicação do método de Laviron.

Eletrodos	k^0 / s^{-1}
GMP	1,1
GBP	0,8
GMO	0,4
GBO	1,5

Fonte: Autoria própria.

Os valores de k^0 determinados para os eletrodos GMP e GBP são bastante semelhantes, 1,1 s⁻¹ e 0,8 s⁻¹, respectivamente. Este resultado pode estar relacionado com o fato de que estes eletrodos apresentam ECSA e n_D também semelhantes. Após a oxidação do eletrodo GMP o valor de k^0 diminui em aproximadamente três vezes (de 1,1 s⁻¹ para 0,4 s⁻¹). Entretanto, quando o eletrodo GBP é oxidado o valor de k^0 aumenta em aproximadamente o dobro, de 0,8 s⁻¹ para 1,5 s⁻¹. No caso do eletrodo GBO, a interação entre as folhas de grafeno empilhadas e a densidade de grupos oxigenados elevada resultam em uma cinética de TE vertical melhorada, que não é observada no eletrodo GMO. Estes resultados mostram que para reações de troca de elétrons com moléculas adsorvidas, o eletrodo GBO é o que apresenta melhor cinética de TE vertical, possuindo maior potencial para prosseguir com os estudos para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

6 DISCUSSÃO

O procedimento empregado na preparação dos eletrodos GMP e GBP, possibilitou a produção de eletrodos em plataformas *on-chip* com uma quantidade de defeitos pouco significativa. O e*-etching* foi capaz de retirar os resíduos de Cu provenientes do grafeno-CVD, evitando a presença de interferentes eletroquímicos, garantindo a confiabilidade dos resultados obtidos posteriormente.

Os estudos eletroquímicos por VC e EIE em solução de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ mostraram que o eletrodo GMP não apresenta par redox definido e possui alta resistência a transferência de carga ($R_{ct} = 17.0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Quando adicionada uma segunda camada de grafeno o R_{ct} diminuiu em aproximadamente três vezes ($R_{ct} = 6.83 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), entretanto, o voltamograma para o eletrodo GBP também não apresentou picos redox no intervalo de potencial de -0,3 a +0,6V. Por outro lado, observaram-se pares redox definidos nos voltamogramas dos eletrodos oxidados (GMO e GBO). O eletrodo GMO apresentou R_{ct} de 1,50 k Ω cm² e o GBO de 0,86 k Ω cm², uma diminuição de aproximadamente onze vezes para a monocamada e oito vezes para a bicamada após a oxidação. Essa diminuição nos valores de R_{ct} é resultado da melhora no desempenho eletroquímico dos eletrodos de grafeno após a oxidação. A produção de planos de borda resultam em alta densidade de estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, aumentando a reatividade eletroquímica para a sonda redox utilizada.

Os experimentos para determinar a ECSA mostrou que eletrodos de grafeno GMP (ECSA = 0.661 cm^2) e GBP (ECSA = 0.848 cm^2) apresentam ECSA menores quando comparados aos eletrodos GMO (ECSA = 1.97 cm^2) e GBO (ECSA = 1.91 cm^2). Estes resultados indicam que oxidação eletroquímica ocorre majoritariamente na camada superior no eletrodo GBO. Para além disso, corroboram com os resultados de VC e EIE, pois eletrodos com maior ECSA apresentam mais sítios ativos para trocas de elétrons e assim devem apresentar um R_{ct} pequeno.

Por meio da microespectroscopia Raman, obtiveram-se espectros para os quatro eletrodos (GMP, GBP, GMO e GBO) os quais apresentam as quatro principais bandas (D, G, D' e G') características de materiais grafíticos. Estudando a relação I_D/I_G quantificou-se a concentração de defeitos nos eletrodos e observou-se que os eletrodos oxidados apresentam 100 vezes mais defeitos que os prístinos ($n_{D,GMP} = 5.86 \pm 1.38 \times 10^{10}$ cm⁻², $n_{D,GBP} = 3.19 \pm 1.73 \times 10^{10}$ cm⁻², $n_{D,GMO} = 2.09 \pm 0.05 \times 10^{12}$ cm⁻², $n_{D,GBO} = 1.38 \pm 0.09 \times 10^{12}$ cm⁻²). A influência dos defeitos nos eletrodos GMP, GBP, GMO e GBO foram demonstradas através da comparação dos valores de n_D e R_{ct} , e percebeu-se que, apesar de os eletrodos prístinos apresentarem

defeitos, a concentração observada é insuficiente para melhorar a performance eletroquímica, evidenciada pelos altos valores de $R_{\rm ct}$. Entretanto, após a oxidação eletroquímica, ocorre uma diminuição drástica nestes valores que podem ser observadas nas respostas das VCs.

Imagens de s-SNOM e espectros de infravermelho mostraram que a atividade plasmônica no grafeno bicamada é maior que no grafeno monocamada. A produção de defeitos diminui a atividade plasmônica nos dois casos, pois rompe com a estrutura de carbonos sp².

Por fim, a adsorção de moléculas de ferroceno foi analisada nos eletrodos de grafeno. Pares redox bem definidos foram observados para as reações em todos os eletrodos, demonstrando que os eletrodos de grafeno são mais sensíveis a reações de troca de elétrons com sonda redox adsorvida. Realizou-se o estudo destas reações em diferentes velocidades de varredura e, utilizando o método de Laviron, determinou-se os valores de k^0 para cada reação com os diferentes eletrodos. Os resultados apresentaram os valores de k^0 muito próximos para os eletrodos GMP e GBP ($k^0_{\rm GMP}=1,1~{\rm s}^{-1},\,k^0_{\rm GBP}=0,8~{\rm s}^{-1}$), demonstrando uma cinética de TE similar. A oxidação do grafeno monocamada diminui o valor de k^0 ($k^0_{\rm GMO}=0,4~{\rm s}^{-1}$). Já a oxidação do grafeno bicamada aumenta o valor de k^0 em aproximadamente duas vezes ($k^0_{\rm GBO}=1,5~{\rm s}^{-1}$).

7 CONCLUSÃO

Concluiu-se que a oxidação eletroquímica em HNO3 dos eletrodos prístinos melhorou a cinética de TE entre o grafeno e a sonda redox Fe(CN)₆⁴-/Fe(CN)₆³-, pois os eletrodos GMO e GBO apresentaram maior taxa de TE no plano z com menores R_{ct}s. Constatou-se também que os valores de R_{ct} são inversamente proporcionais a concentração de defeitos nos eletrodos. Os eletrodos que apresentaram mais defeitos (GMO e GBO) possuem um R_{ct} menor, pois nos planos de borda existem defeitos extrínsecos, carbonos sp³ ligados a grupos oxigenados, que são eletroquimicamente ativos para trocarem elétrons com as sondas redox em solução e adsorvidas. Os maiores valores de ECSA mostraram que os eletrodos GMO e GBO possuem maior densidade de sítios ativos, corroborando com a espectroscopia Raman. Os experimentos de s-SNOM e espectros de nano-FTIR mostraram que a oxidação eletroquímica diminui a atividade plasmônica dos eletrodos de grafeno. Para o eletrodo GBO acredita-se que a oxidação eletroquímica atinge majoritariamente a camada superior, mantendo a folha de grafeno inferior protegida. Isto faz com que a folha inferior tenha poucos defeitos, mantendo sua boa condução elétrica e a camada superior tenha grupos oxigenados, ideais para o acoplamento de outras moléculas e mais reativos para reações eletroquímicas. Os estudos com sonda redox adsorvida/ferroceno também mostraram taxa de TE mais rápida no plano z do grafeno bicamada após a oxidação (GBO), sendo que o k^0 aumentou em quase duas vezes após a oxidação. Portanto, acredita-se que o eletrodo GBO seja um candidato promissor para prosseguir com os estudos para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

8 REFERÊNCIAS

- [1] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, Washington, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [2] OHTA, T.; BOSTWICK, A.; SEYLLER, T.; HORN, K.; ROTENBERG, E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. **Science**, Washington, v. 313, n. 5789, p. 951-954, 2006.
- [3] ABERGEL, D. S. L.; APALKOV, V.; BERASHEVICH, J.; ZIEGLER, K.; CHAKRABORTY, T. Properties of graphene: a theoretical perspective. **Advances in Physics**, Abingdon, v. 59, n. 4, p. 261-482, 2010.
- [4] VALOTA, A. T.; KINLOCH, I. A.; NOVOSELOV, K. S.; CASIRAGHI, C.; ECKMANN, A.; HILL, E. W.; DRYFE, R. A. W. Electrochemical behavior of monolayer and bilayer graphene. **ACS Nano**, Washington, v. 5, n. 11, p. 8809-8815, 2011.
- [5] COLEMAN, V. A.; KNUT, R.; KARLS, O.; GRENNBERG, H.; JANSSON, U.; QUINLAN, R.; HOLLOWAY, B. C.; SANYAL, B.; ERLKSSON, O. Defect formation in graphene nanosheets by acid treatment: an X-ray absorption spectroscopy and density functional theory study. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 41, n. 6, p. 1-4, 2008.
- [6] IOST, R. M.; CRESPILHO, F. N.; ZUCCARO, L.; YU, H. K.; WODTKE, A. M.; KERN, K.; BALASUBRAMANIAN, K. Enhancing the electrochemical and electronic performance of CVD-grown graphene by minimizing trace metal impurities. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 1, p. 20702-074, 2014.
- [7] MACEDO, L. J. A.; LIMA, F. C. D. A.; AMORIM, R. G.; FREITAS, R. O.; YADAV, A.; IOST, R. M.; BALASUBRAMANIANE, K.; CRESPILHO, F. N. Interplay of non-uniform charge distribution on the electrochemical modification of graphene. **Nanoscale**, Cambridge, v. 10, n. 31, p. 15048-15057, 2018.
- [8] IUPAC COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY THE GOLD BOOK. **Graphene layer**. Oxford: IUPAC, 1997. Disponível em: http://goldbook.iupac.org/html/G/G02683.html. Acesso em: 01 mar 2019.
- [9] YUAN, W.; ZHOU, Y.; LI, Y.; LI, C.; PENG, H.; ZHANG, J.; LIU, Z.; DAI, L.; SHI, G. The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a single-layer graphene sheet. **Scientific Reports**, London, v. 3, n. 2248, p. 1-7, 2013.
- [10] SUVARNAPHAET, P.; PECHPRASARN, S. Graphene-based materials for biosensors: A Review. **Sensors**, Basel, v. 17, n. 10, p. 1-24, 2017.
- [11] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F., PERES, N. M. R; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, College Park, v. 81, n. 1, p. 109-162, 2009.

- [12] DAVIES, T. J.; HYDE, M. E.; COMPTON, R. G. Nanotrench arrays reveal insight into graphite electrochemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 44, n. 32, p. 5121-5126, 2005.
- [13] PUMERA, M.; AMBROSI, A.; BONANNI, A.; CHNG, E. L. K.; POH, H. L. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. **TrAC Trends Analitical Chemistry**, Amsterdam, v. 29, n. 9, p. 954-965, 2010.
- [14] MACEDO, L. J. A.; IOST, R. M.; HASSAN, A.; BALASUBRAMANIANE, K.; CRESPILHO, F. N. Bioelectronics and interfaces using monolayer graphene. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 1, p. 31–59, 2019.
- [15] JABLAN, M.; BULJAN, H.; SOLJAČIĆ, M. Plasmonics in graphene at infrared frequencies. **Physical Review**, College Park, v. 80, n. 24, p. 1–7, 2009.
- [16] BOLOTIN, K.; SIKES, K. J.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G.; HONE, J.; KIM, P.; STORMER, H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 146, p. 351-355, 2008.
- [17] TANG, L.; WANG, Y.; LI, Y.; FENG, H.; LU, J.; LI, J. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 19, n. 17, p. 2782-2789, 2009.
- [18] CHEN, J.; HAN, Y.; KONG, X.; DENG, X.; PARK, H. J.; GUO, Y.; JIN, S.; QI, Z.; LEE, Z.; QIAO, Z.; RUOFF, R. S.; JI, H. The origin of improved electrical double-layer capacitance by inclusion of topological defects and dopants in graphene for supercapacitors. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 55, p. 13822–13827, 2016.
- [19] SHEEHY, D.; SCHMALIAN, J. Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant. **Physical Review B,** College Park, v. 80, n. 19, p. 1–4, 2009.
- [20] BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; LAU, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, Washington, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- [21] LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, Washington, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- [22] GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **Science**, Washington, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009.
- [23] NOVOSELOV, K. S. Graphene: materials in the flatland (Nobel Lecture). **Angewandre Chemie International Edition**, Weinheim, v. 50, n. 31, 6986–7002, 2011.
- [24] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, London, v. 6, p. 183–191, 2007.

- [25] WANG, Y.; LI, Z.; WANG, J.; LI, J.; LIN, Y. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. **Trends in Biotechnology**, Kidlington, v. 29, n. 5, p. 205–212, 2011.
- [26] STOLLER, M. D.; PARK, S.; ZHU, Y.; AN, J.; RUOFF, R. S. Graphene-based ultracapacitors. **Nano Letters**, Washington, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2008.
- [27] WANG, Y.; SHI, Z.; HUANG, Y.; MA, Y.; WANG, C.; CHEN, M.; CHEN, Y. Supercapacitor devices based on graphene materials. **The Journal of Physical Chemistry C,** Washington, v. 113, n. 30, p. 13103-13107, 2009.
- [28] ZHANG, L. L.; ZHOU; R.; ZHAO, X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. **Journal of Material Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 29, p. 5983-5992, 2010.
- [29] WU, J.; BECERRIL, H. A.; BAO, Z.; LIU, Z.; CHEN, Y.; PEUMANS, P. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 92, n. 26, p. 1-3, 2008.
- [30] HECHT, D. S.; HU, L.; IRVIN, G. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 23, n. 13, p. 1482–1513, 2011
- [31] RAO, C. N. R.; SOOD, A. K., SUBRAHMANYAM, K. S.; GOVINDARAJ, A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. **Angewandte International Edition Chemie**, Weinheim, v. 48, n. 42, p. 7752-7777, 2009.
- [32] SHEN, J.; ZHU, Y.; YANG, X.; LI, C. Graphene quantum dots: emergent nano lights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. **Chemical communications**, Cambridge, v. 48, n. 31, p. 3686-3699, 2012.
- [33] SCHEDIN, F.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; HILL, E. W.; BLAKE, P.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature Materials**, London, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007.
- [34] BALASUBRAMANIAN, K.; KERN, K. Label-free electrical biodetection using carbon nanostructures. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 26, n. 8, 1154–1175, 2014.
- [35] CAMPOS, R.; BORME, J.; GUERREIRO, J. R.; MACHADO JR., G.; CERQUEIRA, M. F.; PETROVYKH, D. Y.; ALPUIM, P. Attomolar label-free detection of DNA hybridization with electrolyte-gated graphene field-effect transistors. **ACS Sensors**, Washington, v. 4, n. 2, p. 286-293, 2019.
- [36] NOVOSELOV, K. S.; CASTRO NETO, A. H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. **Physica Scripta**, Bristol, p.1-6, 2012.
- [37] LI, W.; TAN, C.; LOWE, M. A.; ABRUÑA, H. D.; RALPH, D. C. Electrochemistry of individual monolayer graphene seets. **ACS Nano**, Washington, v. 5, n. 3, p. 2264-2270, 2011.

- [38] ZHANG, Y. Y.; GU, Y. T. Mechanical properties of graphene: effects of layer number, temperature and isotope. **Computational Materials Science**, Amsterdam, v. 71, p.197–200, 2013.
- [39] IOST, R. M.; CRESPILHO, F. N.; KERN, K.; BALASUBRAMANIAN, K. A primary battery-on-a-chip using monolayer graphene. **Nanotechnology**, Bristol, v. 27, n. 29, p. 1–8, 2016.
- [40] WANG, Y.; SHAO, J.; MATSON, D. W.; LI, J.; LIN, Y. Nitrogen-doped graphene and its biosensing. **ACS Nano**, Washington, v. 4, n. 4, p. 1790–1798, 2010.
- [41] LOSURDO, M.; GIANGREGORIO, M. M.; CAPEZZUTO, P.; BRUNO, G. Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 16, n. 46, 20836–20843, 2011.
- [42] BENVIDI, A.; SAUCEDO, N.M.; RAMMANI, P.; VILLARREAL, C.; MULCHANDANI, A.; TEZERJANI, M. D.; JAHANBANI, S. Electro-oxidized monolayer CVD graphene film transducer for ultrasensitive impedimetric DNA biosensor. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 30, p. 1791-1800, 2018.
- [43] WANG, L.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Will any crap we put into graphene increase its electrocatalytic effect? **ACS Nano**, Washington, v. 14, n. 1, p. 21-25, 2020.
- [44] LI, G.; LUICAN, A.; DOS SANTOS, J. M. B. L.; CASTRO NETO, A. H.; REINA, A.; KONG, J.; ANDREI, E. Y. Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers. **Nature Physics**, London, v. 6, n. 2, p. 109-113, 2009.
- [45] SINGH, P.; CAMPIDELLI, S.; GIORDANI, S.; BONIFAZI, D.; BIANCO, A.; PRATO, M. Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 38, n. 8, p. 2214–2230, 2009.
- [46] LIU, M.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; GAO, Y.; GAO, T.; MA, D.; JI, Q.; ZHANG, Y.; LI, C.; LIU, Z. Thinning segregated graphene layers on high carbon solubility substrates of rhodium foils by tuning the quenching process. **ACS Nano**, Washington, v. 6, n. 12, p. 10581–10589, 2012.
- [47] MACEDO, L. J. A. Microespectroscopia IR para o estudo de folhas de grafeno funcionalizadas e eletroquímica *in-situ*. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.
- [48] EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparente and flexible eletronic material. **Nature Nanotechnology**, London, v. 3, n. 5, p. 270-274, 2008.
- [49] YU, H. K.; BALASUBRAMANIAN, K.; KIM, K.; LEE, J. L.,; MAITTI, M.; ROPES, C.; KRIEG, J.; KERN, K.; WODTKE, A. M. Chemical vapor deposition of graphene on a "peeled-off" epitaxial Cu (111) foil: a simple approach to improved proprieties. **ACS Nano**, Washington, v. 8, n. 8, p. 8636–8643, 2014.

- [50] 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.**, New York, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.
- [51] DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R.S. The chemistry of graphene oxide, **Chemical Society Review**, Cambridge, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.
- [52] LI, X.; CAI, W. W.; AN, J. H.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D. X.; PINER, R.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E.; BANERJEE, S. K.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils. **Science**, Washington, v. 324, n. 5932, p. 1312–1314, 2009.
- [53] YANG, W.; RATINAC, K. R.; RINGER, S. P.; THORDARSON, P.; GOODING, J. J.; BRAET, F. Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 49, n. 12, p. 2114–2138, 2010.
- [54] LIU, W.; LI, H.; XU, C.; KHATAMI, Y.; BANERJE, K. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. **Carbon**, Kidlington, v. 49, n. 13, p. 4122–4130, 2011.
- [55] ZHOU, H.; YU, W. J.; LIU, L.; CHENG, R.; CHEN, Y.; HUANG, X.; LIU, Y.; WANG, Y.; HUANG, Y.; DUAN, X. Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene. **Nature Communications**, London, v. 4, p. 1–8, 2013.
- [56] DONG, J.; WANG, H.; PENG, H.; LIU, Z.; ZHANG, K.; DING, F. Formation mechanism of overlaping grain boundaries in graphene chemical vapor deposition growth. **Chemical Science**, Washigton, v. 8, n. 3, p. 2209-2214, 2017.
- [57] CHEN, J. H.; JANG, C.; XIAO, S. D.; ISHIGAMI, M.; FUHER, M. S. Intrinsic and extrincic performance limits of graphene devices on SiO₂. **Nature Nanotechnoly**, London, v. 3, n.4, p. 206–209, 2008.
- [58] SLJUKIC, B.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Iron oxide particles are the active sites for hydrogen peroxide sensing at multiwalled carbono nanotube modified electrodes. **Nano Letters**, Washington, v. 6, n. 7, p. 1556–1558, 2006.
- [59] SONG, J.; KAM, F. Y.; PNG, R. Q.; SEAH, W. L.; ZHOU, J. M.; LIM, G. K.; HO, P. K. H.; CHAU, L. L. A general method for transfering graphene onto soft surfaces. **Nature Nanotechnology**, London, v. 8, n. 5, p. 356–362, 2013.
- [60] LAVIN-LOPEZ, M. P.; VALVERDE, J. L.; GARRIDO, A.; SANCHEZ-SILVA, L.; MARTINEZ, P.; ROMERO-IZQUIERDO, A. A novel etching to transfer CVD-grow graphene from copper to arbitrary substrates. **Chemistry Physics Letters**, Amsterdam, v. 614, n. 4, p. 89–94, 2014.
- [61] REINA, A.; JIA, X. T.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H. B.; BULOVIC, V.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. Large área, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. **Nano Letters**, Washington, v. 9, n. 1, p. 30–35, 2009.

- [62] KANG, J.; SHIN, D.; BAEA, S.; HONG, B. H. Graphene transfer: key for applications. **Nanoscale**, Cambridge, v. 4, n. 18, p. 5527–5537, 2012.
- [63] BJÖRKMAN, T.; GULANS, A.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NIEMINEN, R. M. Van der Waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations. **Physical Review Letters**, College Park, v. 108, n. 23, p. 1–5, 2012.
- [64] VUONG, A.; TREVETHAN, T.; LATHAM, C. D.; EWELS, C. P.; ERBAHAR, D.; BRIDDON, P. R.; RAYSON, M. J.; HEGGIE, M. I. Interlayer vacancy defects in AA-stacked bilayer graphene: density functional theory predictions, **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 29, n. 15, p. 1-9, 2017.
- [65] PANDEY, H.; AGUIRRE-MORALES, J, -D.; KATARIA, S.; FREGONESE, S.; PASSI, V.; IANNAZZO, M.; ZIMMER, T.; ALARCON, E.; LEMME, M. C. Enhanced intrinsic voltage gain in artificially stacked bilayer CVD graphene field effect transistors. **Annalen der Physik**, Weinheim, v. 529, n. 11, p. 1-9, 2017.
- [66] VALOTA, A. T.; TOTH, P. S.; KIM, Y. -J.; HONG, B. H.; KINLOCH, I. A.; NOVOSELOV, K. S.; HILLE, E. W.; DRYFE, R. A. W. Electrochemical investigation of chemical vapour depositionmonolayer and bilayer graphene on the microscale. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 110, p. 9-15, 2013.
- [67] MCCANN, E.; FAL'KO, V. I. Landau-level degeneracy and quantum Hall effect in a graphite bilayer. **Physical Review Letters**, College Park, v. 96, n. 8, p. 1-5, 2006.
- [68] OOSTINGA, J. B.; HEERSCHE, H. B.; LIU, X.; MORPURGO, A. F.; VANDERSYPEN, L. M. K. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. **Nature Materials**, London, v. 7, n. 2, p. 151–157, 2008.
- [69] MATSUI, F.; EGUCHI, R.; NISHIYAMA, S.; IZUMI, M.; UESUGI, E.; GOTO, H.; MATSUSHITA, T.; SUGITA, K.; DAIMON, H.; HAMAMOTO, Y.; HAMADA, I.; MORIKAWA, Y.; KUBOZONO, Y. Photoelectron holographic atomic arrangement imaging of gleaved bimetal-intercalated graphite superconductor surface. **Scientific Reports**, London, v. 6, p. 1–10, 2016.
- [70] XIA, F.; FARMER, D. B.; LIN, Y.; AVOURIS, P. H. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature. **Nano Letters**, Washington, v. 10, n. 2, 10, p. 715–718, 2010.
- [71] CASTRO, E. V.; NOVOSELOV, K. S.; MOROZOV, S. V.; PERES N. M.; DOS SANTOS, J. M.; NILSSON J.; GUINEA F.; GEIM, A. K.; NETO, A. H. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. **Physical Review Letters**, College Park, v. 99, n. 21, p. 21-4, 2007.
- [72] ZHOU, S. Y.; GWEON, G. -H.; FEDOROV, A. V.; FIRST, P. N.; DE HEER, W. A.; LEE, D. -H.; GUINEA, F.; CASTRO NETO A. H.; LANZARA, A. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. **Nature Materials**, London, v. 6, p. 770–775, 2007.

- [73] MOHAMMADI, S.; KHOEINI, F.; ESMAILPOUR, M.; KHALKHALI, M. Investigation of electrical properties in AB-stacked bilayer graphene-DNA nanostructures. **Superlattices and Microstructures**, Amsterdam, v. 130, p. 182-193, 2019.
- [74] BROWNSON, D. A., VAREY, S. A., HUSSAIN, F., HAIGH, S. J., BANCOS, C.E. Electrochemical properties of CVD grown pristine graphene: monolayer- vs. quasi-graphene. **Nanoscale**, Cambrige, v. 6, n. 3, p. 1607-1621, 2014.
- [75] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8 ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 703 p.
- [76] BANKS, C. E.; DAVIES, T. J.; WIDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. **Chemical Communications**, Cambridge, n. 7, p. 829–841, 2004.
- [77] BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. K. Structural Defects in Graphene. **ACS Nano**, Washington, v. 5, n. 1, p. 26-41, 2011.
- [78] STONE, A. J.; WALES, D. J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 26, n. 15-16, p. 501–503, 1986.
- [79] MEYER, J. C.; KISIELOWSKI, C.; ERNI, R.; ROSSELL, M. D.; CROMMIE, M. F.; ZETTL, A. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. **Nano Letters**, Washington, v. 8, n. 11, p. 3582–3586, 2008.
- [80] LEHTINEN, P. O.; FOSTER, A. S.; AYUELA, A.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NORDLUND, K.; R. M; NIEMINEN, R. M. Magnetic properties and diffusion of adatoms on a graphene sheet. **Physical Review Letters**, College Park, v. 91, n. 1, p. 1-4, 2003.
- [81] BANHART, F. Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials. **Nanoscale**, Cambridge, n.1, p. 201–213, 2009.
- [82] NEMEC, N.; TOMA'NEK, D.; CUNIBERTI, G. Contact dependence of carrier injection in carbon nanotubes: An Ab Initio Study. **Physical Review Letters**, College Park, v. 96, n. 7, p. 1-4, 2006.
- [83] EL-BARBARY, A. A.; TELLING, R. H.; EWELS, C. P.; HEGGIE, M. I.; BRIDDON, P. R. Structure and energetics of the vacancy in graphite. **Physical Review B**, College Park, v. 68, n. 14, p. 1-7, 2003.
- [84] CRUZ-SILVA, E.; BOTELLO-ME´NDEZ, A. R.; BARNETT, Z. M.; JIA, X.; DRESSELHAUS, M. S.; TERRONES, H.; TERRONES, M.; SUMPTER, B. G.; MEUNIER, V. Controlling edge morphology in graphene layers using electron irradiation: from sharp atomic edges to coalesced layers forming loops. **Physical Review Letters**, College Park, v. 105, n. 4, p. 1-4, 2010.
- [85] KIM, K. S.; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, J.-H.; KIM, P.; CHOI, J.-Y.; HONG, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, London, v. 457, p. 706–710, 2009.

- [86] HASHIMOTO, A.; SUENAGA, K.; GLOTER, A.; URITA, K.; IIJIMA, S. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. **Nature**, London, v. 430, p. 870–873, 2004.
- [87] BAGRI, A.; MATTEVI, C.; ACIK, M.; CHABAL, Y. J.; CHHOWALLA, M.; SHENOY, V. B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chemistry**, London, v. 2, p. 581–587, 2010.
- [88] DUBUISSON, E.; YANG, Z.; LOH, K. P. Optimizing label-free DNA electrical detection on graphene platform. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 83, n. 7, p. 2452–2460, 2011.
- [89] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2 ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008. 276p.
- [90] BARCELOS, I. D.; CADORE, A. R.; CAMPOS, L. C.; MALACHIAS, A.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; MAIA, F. C. B.; FREITAS, R.; DENEKE, C. Graphene/h-BN plasmon—phonon coupling and plasmon delocalization observed by infrared nano-spectroscopy. **Nanoscale**, Cambridge, n. 27, p. 11620-11625, 2013.
- [91] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. H. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, College Park, v. 56, n. 9, p. 930–933, 1986.
- [92] HARTSCHUH, A. Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy, **Angewandte International Edition Chemie**, Weinheim, v. 47, n. 43, p. 8178–8191, 2008.
- [93] RODRIGO, D.; LIMAJ, O.; JANNER, D.; ETEZADI, D.; ABAJO, F. J. G.; PRUNERI, V.; ALTUG, H. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene. **Applied Physics**, Heidelberg, v. 349, n. 6244, p. 165-168, 2015.
- [94] FREITAS, R. O.; DENEKE, C.; MAIA, F. C. B.; MEDEIROS, H. G.; MORENO, T.; DUMAS, P.; PETROFF, Y.; HARRY WESTFAHL, H. Low-aberration beamline optics for synchrotron infrared nanospectroscopy. **Optics express**, Washington v. 26, n. 9, p. 11238-11249, 2018.
- [95] STOLYAROVA, E.; STOLYAROV, D.; BOLOTIN, K.; RYU, S.; LIU, L.; RIM, K. T.; KLIMA, M.; HYBERTSEN, M. POGORELSKY, I.; PAVLISHIN, I.; KUSCHE, K.; HONE, J.; KIM, P.; H. L. STORMER, H. L.; YAKIMENKO, O. V.; FLYNN, G. Observation of graphene bubbles and effective mass transport under graphene films. **Nano Leteers**, Washington, v. 9, n. 1, p. 332-337, 2009.
- [96] MEYER, J. C.; GEIM, A. K.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; ROTH, S. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, London, v. 446, p. 60-63, 2007.
- [97] YAO, Y.; REN, L.; GAO, S.; LI, S. Histogram method for reliable thickness measurements of graphene films using atomic force microscopy (AFM). **Journal of Materials Science & Technology**, Amsterdã, v. 33, n. 8, p. 815-820, 2017.

- [98] FEI, Z.; ANDREEV, G. O.; BAO, W.; ZHANG, L. M.; MCLEOD, A. S.; WANG, C.; STEWART, M. K.; ZHAO, Z.; DOMINGUEZ, G.; THIEMENS, M.; FOGLER, M. M.; TAUBER, M. J.; CASTRO-NETO, A. H.; LAU, C. N.; KEILMANN, F.; BASOV, D. N. Infravermelho nanoscopia de Dirac plasmons no grafeno-SiO₂ interface. **Nano Letters**, Washington, v. 11, n. 11, p. 4701-4705, 2011.
- [99] PEREIRA, A. R.; DE SOUZA, J. C. P.; IOST, R. M.; FERNANDA C.P.F. SALES, F. C. P. F.; CRESPILHO, F. N. Application of carbon fibers to flexible enzyme electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdã, v. 780, p. 396-406, 2016.
- [100] DAVIES, T. J.; HYDE, M. E.; COMPTON, R. G. Nanotrench arrays reveal insight into graphite electrochemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 44, n. 32, p. 5121-5126, 2005.
- [101] McCreery, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 108, n. 7, p. 2646-2687, 2008.
- [102] BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E.. The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects, **Physical Chemistry Chemical Physics**, Washigton, v. 14, n. 23, p. 8264–8281, 2012.
- [1013] AMBROSI, A.; BONANNI, A.; PUMERA, M. Electrochemistry of folded graphene edges, **Nanoscale**, Cambrigde, v. 3, n. 5, p. 2256–2260, 2011.
- [104] BRETT, A. N.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica:** princípios, métodos e aplicações. 5 ed. New York: Oxford University Press, 1993. 472p.
- [105] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy:** theory, experiment, and applications, 2 ed., New York: John Wiley & Sons, 2005, p. 616.
- [106] RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Uso da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista Ibracon de Estrutura e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529-546, 2015.
- [107] CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.
- [108] KIM, C. -H.; PYUN, S. -I.; KIM, J. –H. An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbono electrode with edge and basal orientations. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 48, n. 23, p. 3455-3463, 2003.
- [109] YOON, Y.; YAN, B.; SURENDRANATH, Y. Suppressing ion transfer enables versatile measurements of electrochemical surface area for intrinsic activity comparisons. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 140, n. 7, 2397–2400, 2017.
- [110] KHALID, M.; HASSAN, A.; HONORATO, A. M. B.; CRESPILHO, F. N.; VARELA, H. Nano-flocks of bimetallic organic framework for efficient hydrogen evolution Electrocatalysis. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 54, p. 11048–11051, 2018.

- [111] SEDENHO, G. C.; PORCELLINIS, D.; JING, Y.; KERR, E.; MEIJA-MENDOZA, L. M.; VÁZQUEZ-MAYAGOITIA, A.; ASPURU-GUZIK, A.; GORDON, R. G.; CRESPILHO, F. N.; AZIZ, M. J. Effect of molecular structure of quinones and carbon electrode surfaces on the interfacial electron transfer process. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, v. 3, n. 2, p. 1933,01943, 2020.
- [102] FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, College Park, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
- [113] PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; SAITO. R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 9, n. 11, p. 1276–1291, 2007.
- [114] JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; CANÇADO, L. G.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B. Measuring disorder in graphene with raman spectroscopy. *In:* MIKHAILOV, S. **Physics and applications of graphene:** experiments. London: Intech Open, 2011. Disponível em: https://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/measuring-disorder-in-graphene-with-raman-spectroscopy. Acesso em: 04 jun. 2019.
- [115] DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G.; SAITO. R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A:** mathematical, physical and engineering sciences. London, v. 368, n. 1932, p. 5355–5377, 2010.
- [116] NI, Z.; WANG, Y.; YU, T.; SHEN, Z. Raman spectroscopy and imaging of graphene. **Nano Research**, Beijing, v. 1, n. 4, p. 273–291, 2008.
- [117] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, London, v. 8, n. 4, p. 235–46, 2013.
- [118] EIGLER, S. Graphene synthesis. *In:* NAZARPOUR, S. **Graphene technology:** from laboratory to fabrication. New York: John Wiley & Sons, 2016. p. 19-61.
- [119] LUCCHESE, M. M.; STAVALE, F.; FERREIRA, E. H. M.; VILANI, C.; MOUTINHO, M. V. O.; CAPAZ, R. B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. **Carbon**, Nova York, v. 48, p. 1592–1597, 2010.
- [120] CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; MARTINS, E. H.; STAVALE, F.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B.; MOUTINHO, M. V. O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T. S.; FERRARI, A. C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, Washington, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.
- [121] CHILDRES, I.; JAUREGUI, A.; PARK, W.; CAO, H.; CHEN, Y. P. Raman spectroscopy of graphene and related materials. *In:* JANG, J. I. **New developments in photon and materials research**. New York: Nova Science Publishers, 2013. p. 403-418.

- [122] ZENG, S.; XIA YU, X.; LAW, W. -C.; ZHANG, Y.; HU, R.; DINH, X. -Q.; HOE, H. -P.; YONG, K. -T. Size dependence of Au NP-enhanced surface plasmon resonance based on differential phase measurement. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 176, p. 1128-1133, 2013.
- [123] YAN, H.; LOW, T.; ZHU, W.; WU, Y.; FREITAG, M.; LI, X.; GUINEA, F.; AVOURIS, P.; XIA, F. Damping pathways of mid-infrared plásmons in graphene nanostructures. **Nature Photonics**, London, v. 7, n. 5, p. 394–399, 2013.
- [124] MAK, K. F.; SFEIR, M. Y.; WU, Y.; LUI, C. H.; MISEWICH, J. A.; HEINZ, T. F. Measurement of the optical conductivity of graphene. **Physical Review Letters**, College Park, v. 101, n. 19, p. 1-4, 2008.
- [125] ZHOU, W.; LEE, J.; NANDA, J.; PANTELIDES, S. T.; PENNYCOOK, S. J.; IDROBO, J. -C. Atomically localized plasmon enhancement in monolayer graphene. **Nature Nanotechnology**, London, v. 7, p. 161-165, 2012.
- [126] AVINASH, M. B.; SUBRAHMANYAM, K. S.; SUNDARAYYA, Y.; GOVINDARAJU, T. Covalent modification and exfoliation of graphene oxide using ferrocene. **Nanoscale**, Washigton, v. 2, n. 9, p. 1762-1766, 2010.
- [127] HATAKEYAMA, Y, R.; KANEKO, T.; IZUMIDA, T.; OKADA T.; AND T KATO T. Synthesis and electronic properties of ferrocene-filled double-walled carbon nanotubes. **Nanotechnology**, Bristol, v. 17, n. 16, p. 4143-4147, 2006.
- [128] ADHIKARI, A.; ORAON, R.; TIWARI, S. K.; JENA, N. K.; LEE, J. H.; KIM, N. H.; NAYAK, G. C. Polyaniline-Stabilized Intertwined Network-like Ferrocene/Graphene Nanoarchitecture for Supercapacitor Application, **Chemistry na Asian Journal**, Weinheim, v. 12, n. 8, p. 900-909, 2017.
- [129] CLUFF, K. J.; BLÜMEL, J. Adsorption of ferrocene on carbon nanotubes, graphene, and activated carbon. **Organometallics**, Washigton, v. 35, n. 23, p. 3939-3948, 2016.
- [130] LUZ, R. A. S; CRESPILHO, F. N. Gold Nanoparticle-mediated electron transfer of cytochrome c on a self-assembled surface. **Journal Name**, Cambridge, v. 6, n. 67, p. 62585-62593, 2016.

9 TRABALHOS DIVULGADOS DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO

9.1 Apresentação em congressos

SANCHES, N. M.; HASSAN, A.; MACEDO, L. J. A.; SEDENHO, G. C.; CRESPILHO, F. N. Electrochemical properties of van der Waals surfaces composed by bilayer-graphene. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Ribeirão Preto-SP, 2019.

9.2 Publicações em periódicos

SANCHES, N. M.; HASSAN, A.; MATTIOLI, I. A; MACEDO, L. J. A; SEDENHO, G. C.; CRESPILHO, F. N. Electrochemical properties of van der Waals surfaces composed by bilayer-graphene. Em processo de escrita.

MATTIOLI, I. A.; HASSAN, A.; <u>SANCHES, N. M.</u>; VIEIRA, N. C. S.; CRESPILHO, F. N. Graphene-based electrical-electrochemical vertical devices for on drop sub-attomolar DNA detection. Em processo de submissão.

9.3 Trabalhos premiados e destacados

SANCHES, N. M.; A. HASSAN, A.; MACEDO, L. J. A.; SEDENHO, G. C.; CRESPILHO, F. N. Electrochemical properties of van der Waals surfaces composed by bilayer-graphene. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroqualítica. Ribeirão Preto-SP, 2019.