

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS E NANOTECNOLOGIA

NEI CARLOS OLIVEIRA SOUSA

**ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE GRAFITE NATURAL COM
ELETRÓLITO MULTIFUNCIONAL PARA OBTENÇÃO DE
ESTRUTURAS DE GRAFENO**

São Paulo

2018

NEI CARLOS OLIVEIRA SOUSA

**ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE GRAFITE NATURAL COM
ELETRÓLITO MULTIFUNCIONAL PARA OBTENÇÃO DE
ESTRUTURAS DE GRAFENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Jairo José Pedrotti

São Paulo

2018

S725e

Sousa, Nei Carlos Oliveira

Esfoliação eletroquímica de grafite natural com eletrólito multifuncional para obtenção de estruturas de grafeno. / Nei Carlos Oliveira Sousa – São Paulo, 2018.

86 f.: il.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie - São Paulo, 2018.

Orientador: Jairo José Pedrotti.

Bibliografia: f. 78 - 86.

1. Esfoliação eletroquímica. 2. Grafita. 3. Eletrólito multifuncional. 4. Grafeno. 5. Dispositivos de armazenamento de carga. I. Pedrotti, Jairo José, *orientador*. II. Título.

CDD 620.5

**ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE GRAFITE NATURAL COM
ELETRÓLITO MULTIFUNCIONAL PARA OBTENÇÃO DE
ESTRUTURAS DE GRAFENO**

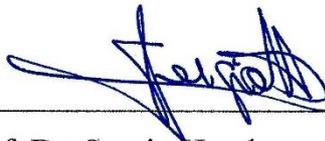
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

Aprovado em 17 de agosto de 2018.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Jairo José Pedrotti - Orientador
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Sergio Humberto Domingues
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Dr. Hélio Ribeiro
Universidade Federal de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

À minha esposa Antônia Cláudia G. da Costa que sempre me apoiou e auxiliou na jornada.

À minha família, a minha mãe Cecília do R. O. Sousa e aos meus irmãos, principalmente minha irmã Elisângela O. Sousa que passa por um momento delicado da vida que sempre me apoiou e auxiliou com conselhos e força nesta jornada.

Ao meu orientador Professor Dr. Jairo J. Pedrotti, pela orientação, dedicação incansável, oportunidade, aprendizagem, confiança e paciência.

Ao Prof. Dr. Sergio H. Domingues pelas sugestões, colaboração e aceitar participar da banca de defesa deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hélio Ribeiro pelas sugestões e aceitar participar da banca de defesa deste trabalho.

Aos Professores, Dra. Márcia Guekezian, Dra. Anamaria A. D. Pereira, Dr. Edgard A. Ferreira e Dra. Paulete Romoff, pela força, conselhos e incentivo.

Aos meus amigos, Gustavo A. Lorga, Ítalo R. Machado, Valeria S. Marangoni, Danilo Nagaoka, Pablo A. R. Muñoz, Eduarda I. Castro, Welisson V. de Oliveira, Giane Higino, Anna P. G. Fontenele e Marcos A. dos Santos. Essas pessoas contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e minha aprendizagem.

Aos funcionários e amigos, Brunelly L. Bittencourt, Debora M. Morita, Emerson T. de Sousa, Amarildo Soares, Rui C. A. Chaves, Sílvio C. de Souza, Adriano A. Ferreira, Jakson S. Silva, Maria L. L. Crespo, Abner C. Neto, Luiz H. Silveira, Ederson E. da Silva, Edson A. L. da Silva e Kleber M. de Sousa. Essas ajudaram no desenvolvimento do trabalho, incentivaram e apoiaram.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie e ao Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologias - MackGraphe.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota”

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

O grafite é um precursor abundante e de baixo custo para produção de materiais de grafeno e derivados que incluem grafeno monocamada, de poucas ou de várias camadas, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Para a obtenção de grafeno a partir do grafite, há a necessidade de superar as forças de van der Waals que mantêm as folhas de carbono unidas na estrutura tridimensional do grafite. Entre os diversos métodos usados na esfoliação de grafite em solução, os métodos de esfoliação eletroquímica e, em particular os processos anódicos de esfoliação oferecem várias características atraentes entre elas, simplicidade e segurança de operação, baixo custo, rapidez na produção (≤ 120 minutos), são pouco agressivos ao meio ambiente e oferecem a possibilidade de produzir grafeno em escala. Uma desvantagem são os processos de oxidação que ocorrem na superfície do eletrodo de grafite e que podem inserir defeitos nas folhas de grafeno e ou grupamentos químicos nas nanoestruturas.

Nesta dissertação, descreve-se procedimentos simples e rápidos (≤ 60 min) de obtenção de estruturas de grafeno através da esfoliação eletroquímica anódica de eletrodos de grafita sob corrente controlada e uso de eletrólito multifuncional. As estruturas de grafita (área ~ 60 mm²) foram esfoliadas em duas condições galvanostáticas: 10 e 50 mA em meio de eletrólitos contendo sulfato de sódio e tampão fosfato, pH 9,0 na ausência e na presença de sulfito de sódio, utilizado para inibir os processos oxidativos na grafita. A caracterização do material por microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e UV-Vis indicou a produção de folhas de grafeno com poucas camadas ($N \leq 5$) e tamanho lateral que variou de 5 a 30 μ m. O rendimento do processo de esfoliação aumentou com o incremento da concentração de sulfato de sódio e com a corrente de intercalação, enquanto a densidade de defeitos não variou significativamente entre os diferentes materiais produzidos. Com a adição de sulfito de sódio ao eletrólito, a densidade de defeitos nas folhas de grafeno aumentou significativamente. Os diferentes materiais de grafeno produzidos sob corrente de 50 mA foram usados na preparação de estruturas tridimensionais para avaliação da capacitância específica (CE) por voltametria cíclica. Os valores de CE foram significativamente elevados e variaram de 357,1 F g⁻¹ em eletrólito de Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ a 2.913,2 F g⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ sob varredura de 1,0 mV s⁻¹. Os materiais que mostraram valores mais elevados de CE foram obtidos em eletrólitos contendo sulfito, indicando a potencialidade para aplicação em dispositivos de armazenamento de carga.

Palavras-Chave: Esfoliação eletroquímica, grafita, eletrólito multifuncional, grafeno, dispositivos de armazenamento de carga.

ABSTRACT

The graphite is an abundant and low-cost precursor for production of graphene materials that include single-layer, few-layer and multi-layers graphene sheets, graphene oxide and reduced graphene oxide. For graphene production from graphite, it is necessary to overcome the van der Waals forces which maintain the carbon nanosheets together in the graphite. Among the several methods used in liquid phase graphite exfoliation, the electrochemical exfoliation methods and, in particular, the anodic exfoliation offers diverse some attractive characteristics such as easy and safety operation, low cost, fast production (≤ 120 minutes), environmentally friendly and suitable for graphene mass production. A disadvantage concerning the anodic exfoliation is related to the oxidation of the carbon lattice which can insert defects or functional groups in the graphene sheets.

In this work are described simple and fast procedures (≤ 60 min) for graphene production by using anodic electrochemical exfoliation of graphite electrodes under controlled current and a multifunctional electrolyte. The graphite flakes (area ~ 60 mm²) were exfoliated in two galvanostatic conditions: 10 and 50 mA in electrolytes containing sodium sulfate and phosphate buffer, pH 9.0 and with and without sodium sulfite, utilized to prevent oxidation processes at the graphite electrode. The material characterization by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and UV-Vis indicated the production of graphene nanosheets with few layers ($N \leq 5$) and lateral size ranging between 5 and 30 μm , typically. The graphene yield increases when increase the sodium sulfate concentration and the intercalation current, while the defect density of graphene does not change significantly among different exfoliated materials. With the addition of sodium sulfite in the electrolyte, the defect density of graphene sheets increased significantly. The different materials produced with current of 50 mA were used to prepare three-dimensional graphene structures in order to evaluate the specific capacitance (SC) by cyclic voltammetry. The specific capacitance values were significantly elevated and ranged from 357.1 F g⁻¹ in 1.0 mol L⁻¹ Na₂SO₄ electrolyte to 2,913.2 F g⁻¹ in 1.0 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 1.0 mV s⁻¹ scan rate. The materials with higher values of SC were obtained in sulfite-containing electrolytes, indicating their potentialities for application in energy storage devices.

Keywords: Electrochemical exfoliation, graphite, multifunctional electrolyte, graphene, energy storage devices.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representações esquemática das ligações entre carbono das folhas de grafeno (A) e (B) a representação da característica morfológica da estrutura.
- Figura 2 – Representação esquemática do arranjo experimental utilizado para a esfoliação eletroquímica anódica (A) e catódica (B).
- Figura 3 – (A) Representação esquemática da célula montada para esfoliação eletroquímica, com três eletrodos (grafita, mini eletrodo de referência Ag/AgCl (ER) e grafite pirolítico (CE)); (B) Foto da célula eletroquímica.
- Figura 4 – Detalhes da célula eletroquímica usada para medidas de capacitância e ciclos de carga-descarga (A). Peças de acrílico (a) e (c); contato elétrico do eletrodo de trabalho (b); cabeçote da célula (d); contra eletrodo de Pt (e); eletrodo de referência Ag/AgCl (f); eletrodo de trabalho (g); Foto digital da célula eletroquímica (B)
- Figura 5 – Etapas do procedimento experimental para obtenção do material de grafeno por esfoliação eletroquímica.
- Figura 6 – Diagrama com identificação das amostras efetuado na primeira e segunda etapa do desenvolvimento do trabalho.
- Figura 7 – Detalhes de um eletrodo preparado a partir de dispersões das amostras para as medidas de capacitância dos materiais esfoliados.
- Figura 8 – Ilustração esquemática do processo de esfoliação eletroquímica anódica do grafite.
- Figura 9 – (A) Floco de grafita antes da esfoliação; (B), após finalização do processo eletroquímico; (C) dispersão do material esfoliado em meio aquoso.
- Figura 10 – Identificação dos pontos estudados em cada amostra. Ponto (a) refere-se filme formado na interface ar-solução e (b) o material disperso em solução. No detalhe, a visão do filme de material de carbono formado na superfície da solução.
- Figura 11 – Imagens da superfície do eletrodo de grafita antes do processo de esfoliação.
- Figura 12 – Imagens das bordas do eletrodo de grafita após esfoliação eletroquímica.
- Figura 13 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de GFA10.
- Figura 14 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de GFB10.

- Figura 15 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de GFA50.
- Figura 16 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de GFB50.
- Figura 17 – Espectros eletrônicos do material disperso em água obtidos com amostras de GFA10, GFB10, GFA50 e GFB50.
- Figura 18 – Curva analítica preparada a partir de uma dispersão de grafeno de poucas camadas em meio de NMP. $\lambda = 660$ nm.
- Figura 19 – Espectro Raman da grafita usado como material de partida nas esfoliações eletroquímicas (A). No destaque a banda 2D ampliada (B).
- Figura 20 – Espectros Raman dos filmes interfaciais obtidos com solução de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (A) e 100 mmol L^{-1} (B) e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Corrente: 10 mA. O destaque interno mostra a deconvolução da banda 2D do espectro.
- Figura 21 – Espectros Raman dos materiais em suspensão obtidos com solução de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (A) e 100 mmol L^{-1} (B) e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Corrente: 10 mA. O destaque interno mostra a deconvolução da banda 2D do espectro.
- Figura 22 – Espectros Raman dos filmes interfaciais obtidos com solução de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (E) e 100 mmol L^{-1} (F) e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Corrente: 50 mA. O destaque interno mostra a deconvolução da banda 2D do espectro.
- Figura 23 – Espectros Raman dos materiais em suspensão obtidos com solução de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (G) e 100 mmol L^{-1} (H) e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Corrente: 50 mA. O destaque interno mostra a deconvolução da banda 2D do espectro.
- Figura 24 – Imagens de AFM do material em suspensão obtidos de amostras de GFA50 (A) e GFB50 (B).
- Figura 25 – Histogramas da altura das amostras de GFA50 (A) e GFB50 (B) produzidas pela esfoliação eletroquímica da grafita.
- Figura 26 – Curvas de análise térmica das amostras GFA50 (A) GFB50 (B) em atmosfera de ar-sintético de 25 a 1000°C. Grafita (a – d); Material esfoliado (b – e); Derivada primeira das curvas termogravimétricas, DTGs (c – f).
- Figura 27 – Voltamogramas cíclicos de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2,0 mmol L^{-1} em meio de KCl 0,10 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura obtidos com eletrodos de carbono vítreo antes (A) e após a modificação (B) com estruturas de grafeno obtidas por esfoliação eletroquímica do grafite.
- Figura 28 – Voltamogramas cíclicos de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2,0 mmol L^{-1} em KCl 0,10 mol L^{-1} obtidos com eletrodos de carbono vítreo antes e após modificação da superfície com material de filme interfacial (a-b) e com

material em suspensão (c-d) de GFA10 e GFB10. Varredura de potencial: 20 mVs⁻¹.

- Figura 29 – Voltamogramas cíclicos de K₃[Fe(CN)₆] 2,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ obtidos com eletrodos de carbono vítreo antes e após modificação com material de filme interfacial (a-b) e com material em suspensão (c-d) de GFA50 e GFB50. Varredura de potencial: 20 mVs⁻¹.
- Figura 30 – Ilustração esquemática do processo de esfoliação eletroquímica anódica do grafite com a adição do íon sulfito.
- Figura 31 – Diagrama de distribuição das espécies de enxofre (IV) em função do pH.
- Figura 32 – Micrografias de MEV obtidas de grafita esfoliada sob corrente de 50 mA em eletrólito contendo de Na₂SO₄ 10 mmol L⁻¹, Na₂SO₃ 5,0 mmol L⁻¹ e tampão fosfato, pH 9,0.
- Figura 33 – Micrografias de MEV obtidas de grafita esfoliada sob corrente de 50 mA em eletrólito contendo de Na₂SO₄ 100 mmol L⁻¹, Na₂SO₃ 50,0 mmol L⁻¹ e tampão fosfato, pH 9,0.
- Figura 34 – Os espectros eletrônicos de dispersões obtidas de esfoliações eletroquímicas da grafita sob corrente de 50 mA em eletrólitos sem (GFA50 e GFB50) e com adição de sulfito de sódio (GFC50 e GFD50).
- Figura 35 – Espectros Raman dos filmes interfaciais obtidos de amostras de GFC50 (A) e GFD50 (B). No destaque a banda 2D do espectro ampliada.
- Figura 36 – Espectros Raman dos materiais em suspensão obtidos de dispersões de GFC50 (A) e GFD50 (B). No destaque observa-se a banda 2D do espectro ampliada.
- Figura 37 – Espectros Raman de uma amostra de material em suspensão de GFD50 com as bandas D, G e D' deconvoluídas.
- Figura 38 – Imagens de AFM de amostra de material em suspensão de GFC50 (A) e GFD50 (B) sobre substrato de mica.
- Figura 39 – Histogramas da altura das amostras de GFC50 (A) e GFD50 (B) produzidas pela esfoliação eletroquímica da grafita.
- Figura 40 – Curvas de análise térmica das amostras GFC50 (A) GFD50 (B) em atmosfera de ar-sintético de 25 a 1000°C. a-d) Grafita; b-e) Amostras de material esfoliado; c-f) Derivada primeira das curvas termogravimétricas, DTGs.
- Figura 41 – Voltamogramas cíclicos de K₃[Fe(CN)₆] 2,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ medidos com eletrodos de carbono sem e com modificação de filme interfacial (a-b) e com material em suspensão (c-

d) preparados com GFC50 e GFD50. Varredura de potencial: 20 mV s^{-1} .

- Figura 42 – Ilustração da distribuição de cargas do eletrólito de um capacitor antes (A) e após (B) processo de carga do dispositivo, com a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução.
- Figura 43 – Processo de eletroadsorção (A) e dessorção de íons (B) em uma célula de desionização capacitiva usada em processo de dessalinização de águas.
- Figura 44 – Circuito RC equivalente de uma célula eletroquímica simples (sem ocorrência de transferência de carga).
- Figura 45 – Voltamogramas cíclicos de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos com folhas de grafite (curva em preto) e após sua modificação com GFA50 (a), GFB50 (b), GFC50 (c) e FGD50 (d) sob varredura de 20 mV s^{-1} .
- Figura 46 – Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes velocidades de varredura ($1\text{-}300 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodos de GFA50 (A) e GFB50 (B) em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura ($2\text{--}50 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodos de GFA50 (A) e o perfil dos valores de CE de GFA50 (B) em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 48 – Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes velocidades de varredura ($1\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodos de GFA50 (A) e GFC50 (B) em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 49 – Perfil da variação capacitância específica de um eletrodo de GFD50 obtido por voltametria cíclica em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (A). Os voltamogramas ciclos obtidos a cada centena de ciclos estão apresentados em (B). Varredura de potencial: 50 mV s^{-1}

LISTA DE TABELA

- Tabela 1 – Valores de absorvância e concentração de grafeno encontradas nas amostras de grafite esfoliado sob corrente de 10 e 50 mA em meio de Na_2SO_4 e tampão fosfato, pH 9,0.
- Tabela 2 – Densidade de defeitos (I_D/I_G) e número de camadas calculadas nas amostras do filme interfacial através dos espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 532 \text{ nm}$).
- Tabela 3 – Densidade de defeitos (I_D/I_G) e número de camadas calculadas nas amostras de material em suspensão através dos espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 532 \text{ nm}$).
- Tabela 4 – Área efetiva do eletrodo de carbono vítreo modificado (cm^2) com amostras de material esfoliado.
- Tabela 5 – Valores de absorvância e concentração de grafeno encontradas nas amostras de grafite esfoliado sob corrente de 10 e 50 mA em meio de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ e tampão fosfato, pH 9,0.
- Tabela 6 – Densidade de defeitos (I_D/I_G) estimadas nas amostras do filme interfacial e material disperso através dos espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 532 \text{ nm}$).
- Tabela 7 – Valores de capacitância específica de diferentes materiais de grafeno obtidos por voltametria cíclica com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .
- Tabela 8 – Capacitância específica de diferentes materiais de grafeno produzidos por esfoliação eletroquímica de blocos de grafite natural.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Grafeno	16
1.2 Esfoliação Eletroquímica do Grafite.....	17
1.2.1 Esfoliação catódica	18
1.2.2 Esfoliação anódica.....	20
2. OBJETIVO GERAL	24
2.1 Objetivos Específicos	24
2.2 Justificativa	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 Soluções e Reagentes	26
3.2 Instrumentação.....	26
3.3 Procedimento.....	28
3.4 Identificação do Material Esfoliado	29
3.5 Técnicas de Caracterização	29
3.5.1 Espectroscopia eletrônica UV-Vis	30
3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
3.5.3 Espectroscopia Raman	31
3.5.4 Microscopia de força atômica (AFM).....	31
3.5.5 Análise termogravimétrica (TGA)	31
3.5.6 Análise eletroquímica por voltametria cíclica.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Esfoliação eletroquímica da grafita em eletrólito de sulfato de sódio e tampão fosfato, pH 9,0	33
4.1.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
4.1.2 Medidas de espectroscopia eletrônica UV-Vis	39

4.1.3 Medidas de espectroscopia Raman	42
4.1.4 Análise de microscopia de força atômica (AFM)	47
4.1.5 Medidas de análise térmica.....	48
4.1.6 Avaliação eletroquímica dos materiais por voltametria cíclica	50
4.2 Esfoliação Eletroquímica da grafita em eletrólito multifuncional contendo sulfato e sulfito de sódio em tampão fosfato, pH 9,0.....	55
4.2.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
4.2.2 Medidas de Espectroscopia eletrônica no UV-Vis.....	59
4.2.3 Medidas de espectroscopia Raman	61
4.2.4 Análise de microscopia de força atômica (AFM)	63
4.2.5 Medidas de análise térmica.....	65
4.2.6 Avaliação eletroquímica dos materiais por voltametria cíclica	66
4.3 Aplicação dos materiais em dispositivos de armazenamento de carga.....	68
5 CONCLUSÃO.....	76
REFERÊNCIAS.....	78

1. INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais tem experimentado um rápido desenvolvimento nos últimos anos. Este progresso, decorrente do desenvolvimento de novos materiais tem provocado impactos significativos na qualidade de vida da sociedade moderna. Algumas dessas melhorias podem ser observadas no avanço das telecomunicações, no desenvolvimento de computadores mais leves e com maior velocidade de resposta, em materiais com maior resistência mecânica e melhores características térmicas usadas na construção civil, na confecção de tecidos com propriedades bactericidas e fungicidas e em baterias de menor tamanho, maior densidade de energia e com maior capacidade de ciclos de carga e de descarga (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

Entre os novos materiais, os nanomateriais têm despertado grande interesse em tempos recentes. As razões que motivam este grande interesse são as atrativas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, térmicas e catalíticas que esses materiais apresentam em relação aos seus correlatos em escala macrométrica, pois suas propriedades estão diretamente relacionadas ao seu tamanho (ATKINS, 2010). Elevada resistência mecânica, excelente condutividade térmica, baixa resistência elétrica e acentuada área superficial são algumas das características dos nanomateriais (MARTINS e TRINDADE, 2012).

Desde o isolamento do grafeno em 2004 obtido por esfoliação mecânica do grafite com auxílio de uma fita adesiva (*scotch tape*) e a sua caracterização, o interesse pelos materiais bidimensionais (2D) aumentou significativamente. O grafeno é constituído de uma camada de átomos de carbono sp^2 arranjados em uma estrutura hexagonal (NOVOSELOV, 2004). As características únicas do material que incluem as excelentes propriedades físicas e químicas, como alta mobilidade de elétrons, alta resistência mecânica, elasticidade e condutividade térmica atraíram grande atenção da comunidade científica mundial (SHINDE *et al.*, 2016).

De uma forma geral, duas abordagens básicas têm sido adotadas para a síntese de grafeno e de nanomateriais. A primeira delas parte do material precursor em macroescala para alcançar o material em nanoescala, por exemplo, o grafeno obtido de *flake* de grafite esfoliado mecanicamente, denominada de *top-down* (de cima para baixo). A segunda abordagem, chamada de *bottom-up* (de baixo para cima) visa a construção de objetos maiores a partir do controle do arranjo de seus componentes de menor escala, que muitas vezes são átomos ou moléculas (ATKINS, 2010). O crescimento de folhas de grafeno sobre um substrato metálico como o cobre, que se utiliza de uma fonte de carbono como gás metano, etanol e entre outros,

conhecido como método deposição química a vapor (CVD) é um exemplo da técnica *bottom-up*.

O crescente interesse no uso do grafeno em novas aplicações e a limitação de produzir o material em escala pelo método de esfoliação mecânica para atender as novas demandas, exigiu da comunidade científica o desenvolvimento de novos processos de síntese. Dentre os principais métodos propostos na literatura para a produção do material 2D, os métodos *bottom-up* de crescimento epitaxial em carbeto de silício (SiC) ou em metal e deposição química a vapor (CVD) possibilitam a produção de estruturas de grafeno com elevada qualidade, mas o custo de produção é elevado e não permitem a produção em larga escala.

Por outro lado, os métodos *top-down* em meio líquido que incluem a oxidação do grafite, com formação do óxido de grafeno (GO) e redução química para obtenção de óxido de grafeno reduzido (rGO), esfoliação química direta do grafite com uso de ultrassom ou forças de cisalhamento (DU, JIANG e ZHU, 2013) (NIU *et al.*, 2016) e a esfoliação eletroquímica obtida pela aplicação de um potencial ou sinal de corrente sobre um eletrodo de grafite oferecem comparativamente baixo custo e permitem a produção de grafeno e seus derivados em larga escala. (WHITENER e SHEEHAN, 2014).

Dentre os métodos *top-down*, aqueles baseados na síntese química do óxido de grafite são usualmente mais morosos pois demandam várias etapas de operação - parte delas realizadas em meio de agentes oxidantes e de redutores fortes, que introduzem defeitos e dopagem na estrutura do grafeno. A incidência de grupamentos oxigenados na estrutura do GO e do rGO combinados com defeitos como vacâncias, estruturas pentagonais e heptagonais devido ao processo de redução, impurezas adsorvidas à estrutura influenciam nas propriedades do material e limitam o uso do material para algumas aplicações (ZHU *et al.*, 2010).

Estruturas de grafeno livres de defeitos obtidas da esfoliação do grafite em meio líquido podem ser alcançadas com o uso de ondas de ultrassom em banho ou com auxílio de ponteiras em meio de solventes orgânicos ou de líquidos iônicos (HERNANDEZ *et al.*, 2008) (NIU *et al.*, 2016). A remoção completa dos solventes das nanoestruturas muitas vezes não é tarefa simples e a predominância de grafeno multicamadas (comumente entre 4-8 camadas) em lugar de grafeno com poucas camadas (inferior a 4) são alguns inconvenientes do processo (HERNANDEZ *et al.*, 2008).

Os métodos eletroquímicos, por sua vez, realizam a esfoliação direta do grafite, são relativamente rápidos, de baixo custo e de um modo geral empregam eletrólitos que são pouco agressivos ao meio ambiente (PARVEZ *et al.*, 2014). Adicionalmente, permitem a obtenção de grafeno com poucas camadas com uma qualidade estrutural superior ao do rGO. Entretanto os

processos eletroquímicos na abordagem anódica produz estruturas de grafeno com grau de oxidação embora relativamente baixo se comparado ao método de oxidação química. Em métodos de esfoliação eletroquímica catódica obtém-se estruturas preservadas, entretanto são processos que requer tempo superior a 10 h e a utilização assistida de ultrassom para obter materiais com poucas camadas.

Os processos de esfoliação eletroquímica utilizam um sinal de corrente ou de potencial para inserir íons do eletrólito entre as folhas de grafeno na estrutura do grafite (eletrodo de trabalho) para romper as forças de van der Waals que mantém coesas as folhas de grafeno no grafite, e liberar as estruturas de grafeno para se dispersar no eletrólito (XIA *et al.*, 2014).

Neste trabalho descreve-se o desenvolvimento e avaliação de procedimentos eletroquímicos de esfoliação anódica da grafita que utiliza um eletrólito multifuncional que emprega íons sulfato (SO_4^{2-}) e monohidrogenofostato (HPO_4^{2-}) como agentes intercalantes em meio tamponado, pH 9,0 e sinais de corrente controlada de 10 e 50 mA para obtenção de estruturas de grafeno. Para minimizar a oxidação da grafita por espécies reativas de oxigênio geradas durante a eletrólise de moléculas de água, propõe-se de modo inovador o uso de íons sulfito (SO_3^{2-}) na composição do eletrólito. O agente redutor atua para reduzir a concentração de radicais $\text{OH}\cdot$ nas vizinhanças do eletrodo de grafite para minimizar a oxidação das estruturas de grafeno produzidas. As estruturas de material esfoliado foram caracterizadas por diferentes técnicas de microscopia, espectroscopia, análise térmica e técnicas eletroquímicas e aplicadas na construção de eletrodos para sistemas de armazenamento de carga.

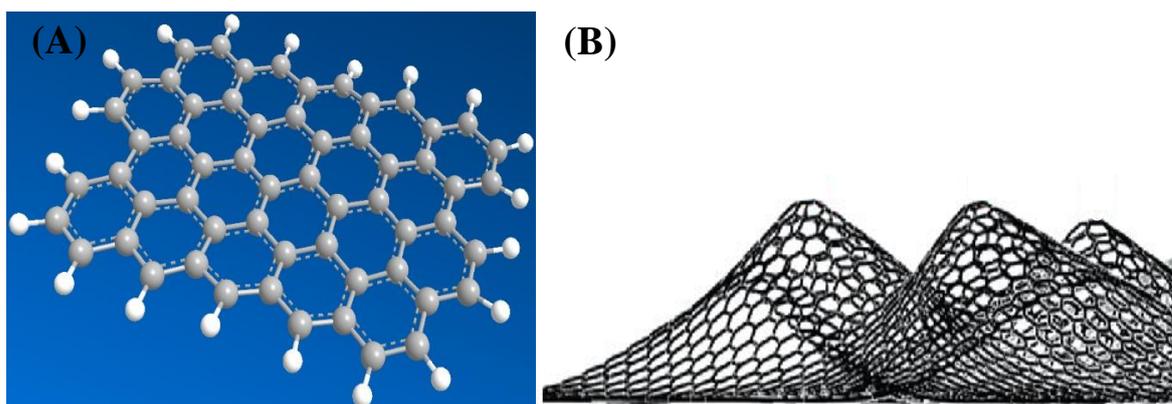
1.1 Grafeno

O grafeno é uma nanoestrutura alótropa de carbono, promissora, que tem se destacado por ser um material constituído por uma única camada de átomos de carbono, com ligações hibridizadas sp^2 (STANKOVICH *et al.*, 2006) (GEIM e NOVOSELOV, 2007). Características as quais tem atraído o interesse da comunidade científica, por apresentar excelentes propriedades físicas e químicas, com elevada área de superfície ($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), excelente condutividade térmica, condutividade elétrica e elevada resistência mecânica (XIA *et al.*, 2013).

Cálculos teóricos sobre as propriedades do grafeno iniciaram na década de 40, com o trabalho pioneiro de Philip Wallace sobre o comportamento eletrônico do grafite, o que fez despertar interesse no grafeno. Mas foi somente em 2004 com os trabalhos de Novoselov *et al.*, e Zhang *et al.* e com relatos de suas propriedades únicas que as atenções se voltaram definitivamente para o material. Em 2010, Geim e Novoselov foram agraciados com o Prêmio

Nobel de Física pelas experiências inovadoras em relação ao grafeno (ZHANG *et al.*, 2013) (BROWNSON e BANKS, 2014) (ZHONG *et al.*, 2017). A figura 1 mostra uma representação esquemática das ligações de carbono nas folhas de grafeno.

Figura 1 – Representações esquemática das ligações entre carbono das folhas de grafeno (A) e (B) a representação da característica morfológica da estrutura.



Fonte: Elaborado pelo autor

Fonte: LIU e YAKOBSON, 2010

Muito embora o grafeno seja definido como uma única camada de átomos de carbono que está disposto em uma estrutura hexagonal conforme é ilustrada na figura 1. A sua estrutura atômica também é observada em outros compostos a base de carbono tal como: estrutura empilhada do grafite, fulerenos e nanotubos de carbono. A configuração eletrônica do carbono é $1s^2, 2s^2$ e $2p^2$, com quatro elétrons na camada de valência. Entretanto para as ligações químicas carbono-carbono há hibridização dos orbitais, gerados pela superposição do orbital $2s$ com orbitais de $2p_x$ e $2p_y$, as quais formam ligações planares conhecidas como ligações σ , localizadas entre os três átomos de carbono vizinhos mais próximos na rede hexagonal, a qual atribui-se a maior parte da energia de ligação e pelas propriedades elásticas da folha de grafeno. Os orbitais de $2p_z$ apresentam orientação de simetria π e é a sobreposição desses estados orbitais entre átomos vizinhos que confere um importante papel nas propriedades eletrônicas do grafeno (CHOI e LEE, 2012).

1.2 Esfoliação Eletroquímica do Grafite

Os métodos eletroquímicos têm provocado significativo impacto na indústria química e de materiais desde o início do século XIX, com o aumento na produtividade e melhoria na qualidade dos produtos, tornando materiais caros como ouro e platina mais acessíveis

economicamente e convertendo o alumínio em uma *commodity*. Entre as diversas aplicações da eletroquímica destacam-se a extração de metais, síntese de produtos químicos como cloratos, percloratos, peróxidos, cromatos e dióxido de manganês, processos de tratamento anticorrosivos de carrocerias de veículos automotores e sensores de oxigênio para motores a combustão (WENDT e KREYSA, 1999).

De uma maneira geral, as técnicas eletroquímicas destacam-se pelo baixo custo, simplicidade de operação e versatilidade, atrativos para aplicações em diversos processos, entre eles a preparação de nanomateriais, como o grafeno (YU *et al.*, 2015).

Desde a metade do século XX, os métodos eletroquímicos são convencionalmente usados na preparação de compostos de grafite intercalado (GICs) (MCDONNELL *et al.*, 1951) (BOTTOMLEY *et al.*, 1964) (RÜDORFF *et al.*, 1963). Mais recentemente, esta estratégia também passou a ser explorada para a síntese de grafeno (LIU *et al.*, 2008) (GUO *et al.*, 2009) (WANG *et al.*, 2009). Nos processos eletroquímicos utiliza-se um eletrólito e a aplicação de um sinal de potencial ou corrente elétrica para provocar a expansão das estruturas lamelares do grafite (PARVEZ *et al.*, 2015). Entre os métodos de obtenção de grafeno por esfoliação em fase líquida, a esfoliação eletroquímica é considerada uma técnica ambientalmente atrativa, pois utiliza, de uma forma geral, eletrólitos pouco agressivos (BOSE *et al.* 2014). Em geral, essa rota permite obter folhas de grafeno com tamanho lateral relativamente grande ($> 10 \mu\text{m}$), que apresentam excelente condutividade elétrica. (PARVEZ *et al.*, 2014). Diversos tipos de eletrólitos tem sido empregados na esfoliação eletroquímica do grafite, entre eles eletrólitos orgânicos, líquidos iônicos (LIU *et al.*, 2008) (LU *et al.*, 2009), soluções aquosas de ácidos, sais de sulfatos e de haletos combinados com surfactantes (LIU *et al.*, 2013) (MUNUERA *et al.*, 2017). A esfoliação eletroquímica divide-se em dois processos, de acordo com a polaridade do eletrodo de trabalho: processo anódico ou catódico.

1.2.1 Esfoliação catódica

Esfoliações eletroquímicas utilizando eletrólitos em solventes orgânicos apresentam a vantagem de uma ampla janela de potencial. Quando se utilizam estes eletrólitos, o eletrodo de grafite atua como cátodo atraindo os cátions do eletrólito que irão intercalar e expandir as camadas de grafite do eletrodo, consumindo um tempo relativamente elevado, pois na maioria dos casos, combina etapa de sonicação prolongada ($> 10 \text{ h}$) ou outros tratamentos hifenizados para obter estruturas de grafeno com poucas camadas (YANG *et al.*, 2015). A aplicação de um potencial negativo previne oxidação em excesso, preservando a estrutura do grafeno.

Normalmente utiliza-se valores de potenciais relativamente elevados (superior a 10 V) para o processo de esfoliação.

A condutividade elétrica dos compostos de grafite intercalado (GICs) com íons de lítio tem sido empregada em eletrodos de baterias, devido a característica do lítio ser inserido entre as folhas de grafeno que formam o grafite (ABDELKADER *et al.*, 2015). Utilizando essa abordagem, Zeng *et al.* propuseram um processo universal de litificação para obter monocamadas de nanomateriais por intercalação catódica em duas etapas, de diferentes materiais, como grafite, dissulfeto de molibdênio (MoS_2), dissulfeto de zircônio (ZrS_2), dissulfeto de tungstênio (WS_2), dissulfeto de titânio (TiS_2) e dissulfeto de tântalo (TaS_2) (ZENG *et al.*, 2011). Entre os solventes orgânicos comumente utilizados para dispersar os sais de lítio ou de alquilamônio estão o dimetil sulfoxido (DMSO), 1-metil-2-pirrolidona (NMP), acetonitrila (ACN), dimetilformamida (DMF), carbonato de propileno e carbonato de etileno. A utilização de solventes orgânicos também ajuda manter as folhas de grafeno dispersas (ABDELKADER *et al.*, 2014) (SHIH *et al.*, 2010).

A boa condutividade em ampla faixa de temperatura e o baixo ponto de fusão faz com que o carbonato de propileno seja um bom solvente para a intercalação íons de lítio para formar um composto de co-intercalação de grafite ternário. A diferença de reatividade eletroquímica do carbonato de propileno na superfície do grafite em comparação com carbonato de etileno e carbonatos acíclicos, provoca um significativo estresse entre as camadas no limite de grão das intercalações de grafite, levando a esfoliação eletroquímica do grafite (WANG *et al.*, 2011). O comportamento destrutivo de Li^+ / carbonato de propileno em direção ao grafite é uma reação indesejada para aplicações de armazenamento de carga, como em baterias a base de lítio, pois resulta na perda de capacidade de armazenamento reversível do lítio. Entretanto, a aplicação do complexo de Li^+ / carbonato de propileno foi explorada na esfoliação de alto rendimento de grafite para produzir grafeno (WANG *et al.*, 2011) (SHI *et al.*, 2018).

A cinética de intercalação de íons de lítio em direção ao grafite ocorre de forma lenta. Alguns trabalhos tentam acelerar esse processo com o uso de sal fundido de lítio com hidróxido de lítio (LiOH) para intercalar o lítio na rede do grafite pelo processo de eletrólise, forçando um estresse mecânico na estrutura lamelar que leva a sua expansão. O uso subsequente de água desionizada e sonicação conduz a esfoliação do grafite em folhas de grafeno (HUANG *et al.*, 2012).

O uso do cloreto de sódio (NaCl) em meio a DMSO e acetato de tionina, para formar um complexo de Na^+ /DMSO foi proposto no trabalho de Zhou e colaboradores para intercalar na estrutura de grafite, promovendo a formação de composto de grafite intercalado ternário

($\text{Na}^+(\text{DMSO})_y\text{C}_n^-$) através de aplicação de potencial de 5V. O estresse provocado na estrutura do grafite pela intercalação do Na^+/DMSO expande o grafite e com auxílio de ultrassom, as folhas de grafeno são liberadas e estabilizadas pelo acetato de tionina em solução (ZHOU *et al.*, 2013).

Os líquidos iônicos também formam um grupo importante de eletrólitos não aquosos. Porém, para esses compostos há a necessidade de uma quantidade mínima de água para favorecer a interação entre a eletrólise da água e a intercalação de íons no processo de esfoliação. Alguns líquidos iônicos apresentam dupla funcionalidade, como líquidos iônicos baseados em grupamentos imidazólicos que oferecem oportunidades de esfoliação e funcionalização *in situ* do grafeno. O teor de água em líquidos iônicos também pode influenciar nos materiais esfoliados; teor maior de 10% produz grafeno oxidado e menor que 10% para grafeno funcionalizado (PARVEZ *et al.*, 2015). Uma dificuldade associada ao uso de líquidos iônicos como eletrólitos é a remoção do solvente das estruturas esfoliadas, limitando algumas aplicações.

1.2.2 Esfoliação anódica

Eletrólitos aquosos são certamente bastante atrativos devido a disponibilidade e a sustentabilidade natural com o uso de água como solvente. Em sistemas aquosos usualmente ácidos, sais inorgânicos e bases são utilizados como eletrólitos. Neste caso, o grafite é empregado como ânodo, atraindo espécies aniônicas para intercalar e forçar a expansão entre as camadas de grafeno que compõe o grafite. Entretanto os processos eletroquímicos envolvidos com uso de sistema aquosos contribuem para formação de ligações C – O (PARVEZ *et al.*, 2015). As esfoliações eletroquímicas anódica direta de grafite em eletrólitos aquosos geram funcionalizações por grupamentos oxigenados nas estruturas obtidas. No entanto, nessa abordagem o material gerado apresenta menor teor de oxigênios funcionalizados nas estruturas o que confere menor resistência elétrica de folha e comportamento mais próximos ao grafeno do que óxido de grafeno (CAO *et al.*, 2017).

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é utilizado em métodos não-eletroquímicos para formar compostos de grafite intercalado (GICs) (ANG *et al.*, 2009) (METROT e FISCHER, 1981). Diferentes concentrações de ácido sulfúrico têm sido estudadas para o processo de intercalação do grafite (BECK, KROHN e KAISER, 1982) (LEE *et al.*, 2009). Su *et al.* propuseram o uso de H_2SO_4 como eletrólito para obter folhas de grafeno com tamanho lateral superior $> 30 \mu\text{m}$ como forma de reduzir resistência de filmes de grafeno a $210 \Omega/\square$. Uma vantagem do uso do

H_2SO_4 é o seu baixo potencial de redução, em comparação com outros eletrólitos em meio ácido (SU *et al.*, 2011) (SHINDE *et al.*, 2016). Com emprego de solução de H_2SO_4 100 mmol L^{-1} , Shukla e Mir apresentaram duas rotas de intercalação com íon bissulfato (HSO_4^-), que possibilita a obtenção de flocos de grafeno com três a quatro camadas. O estudo ainda mostra que o uso de diferentes abordagens para esfoliação eletroquímica (potenciostática e galvanostática) com a mesma concentração de eletrólito levam a obtenção de materiais distintos (MIR e SHUKLA, 2018).

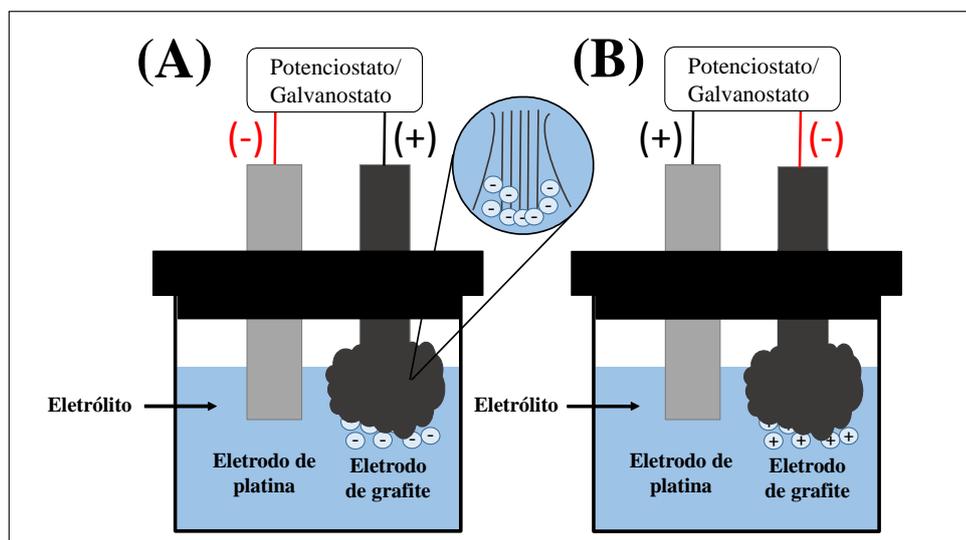
Entre as estratégias adotadas para obter folhas de grafeno menos oxidadas estão a adoção de eletrólitos com pH próximo de 7,0, sais inorgânicos e adição de agentes redutores. Entre os mais utilizados, estão os sais de sulfato, tal como, sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de potássio (K_2SO_4) (PARVEZ *et al.*, 2014). Além do uso de ácidos e sais inorgânicos, o uso de bases, também tem sido explorado como um sistema eletrolítico alternativo para obtenção de grafeno com estrutura preservada e poucas camadas (WANG *et al.*, 2017). O uso de haletos de sódio investigado por Munuera *et al.* possibilitou obter materiais com poucas camadas de grafeno. Neste trabalho observa-se que grau de oxidação pode ser limitado, dependendo do eletrodo de grafite e a concentração do eletrólito escolhido para o processo de esfoliação (MUNUERA *et al.*, 2017). Há também trabalhos que exploram o uso de poli-surfactantes e aplicações de baixos potenciais ($< 5\text{V}$) no processo de esfoliação. Entretanto, o uso de surfactantes podem ocasionar funcionalizações irreversíveis nas folhas de grafeno (PARVEZ *et al.*, 2015).

O processo de esfoliação eletroquímica anódica do grafite pode ser entendido através de reações eletroquímicas que ocorrem durante o processo de esfoliação com a passagem de corrente entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo e assumir que sem essa prerrogativa não seria possível a esfoliação. A aplicação do potencial na célula eletroquímica, induz reações de eletrolise no eletrodo de trabalho, gerando espécies oxidantes como radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), oxigênio radical ($\text{O}_2\cdot^-$), peróxido de oxigênio (H_2O_2) e ozônio (O_3). As espécies oxidantes geradas são atraídas para o ânodo, rompendo as ligações π na hibridização sp^2 , nos limites de grãos e em ligações incompletas localizadas bordas da estrutura do grafite facilitando a intercalação de espécies aniônicas, isto é, com carga negativa como o anión sulfato (SO_4^{2-}), que aumenta a distância entre os planos, das folhas de grafeno que forma o grafite, levando a esfoliação do material (XIA *et al.*, 2013) (JOSEPH e ANAPPARA, 2017).

Outra abordagem está relacionada ao modo de funcionamento da célula eletroquímica: sob corrente ou potencial controlado (BOSE *et al.* 2014). Conforme já destacado, a esfoliação catódica do grafite visa evitar a oxidação da estrutura, obtendo materiais com baixo dano no

plano basal. Comparando o processo eletroquímico anódico e catódico, verifica-se que o tratamento anódico apresenta maior eficiência de intercalação e expansão, mas resulta em mais danos a ligações sp^2 do grafeno. Entre os métodos de esfoliação eletroquímica, a esfoliação anódica de grafite é a mais comum devido à sua alta eficiência de esfoliação. A produção de grafeno baseada em esfoliação anódica, tem sido relatado como um método simples e rápido. Alguns estudos sugerem o uso de baixas tensões ($< +2,5$ V) iniciais para intercalar espécies entre as camadas do grafite e uma tensão alternada posterior (+10 V e -10 V), para esfoliar o grafite com maior eficiência. Os elevados valores de potenciais ($> +10$ V) também contribuem para ativar e oxidar as folhas de grafeno, fazendo com que a grafite se dissocie rapidamente em flocos pequenos. Aplica-se potenciais negativos (-10V) posteriormente para reduzir os grupos funcionais ancorados. Em geral obtém-se folhas de grafeno com tamanho lateral que variam de 2 a 30 μm (YU *et al.*, 2015). Uma alternativa, é a avaliação de eletrólitos capazes de minimizar os processos de oxidação, inerentes ao processo de esfoliação anódica. A figura 2 ilustra uma representação esquemática do arranjo instrumental utilizado para a esfoliação eletroquímica anódica (A) e catódica (B).

Figura 2 - Representação esquemática do arranjo experimental utilizado para a esfoliação eletroquímica anódica (A) e catódica (B).



Fonte: Elaborado pelo autor

Uma das estratégias adotadas para evitar a oxidação das estruturas de grafeno no processo de esfoliação eletroquímica anódica é o uso de agentes redutores. Yang *et al.* propõem o uso de reagentes como ácido ascórbico, ácido gálico, monohidrato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),

boro-hidreto de sódio (NaBH_4) e iodeto de hidrogênio (HI) em meio aquoso. Por esse método obtêm-se folhas de grafeno com mobilidade de elétrons da ordem de $405 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (YANG *et al.*, 2015), em processos que não empregam agentes redutores obtém-se valor de $17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SU *et al.*, 2011).

2. OBJETIVO GERAL

Desenvolver processos simples e rápidos de exfoliação eletroquímica da grafita para preparação de estruturas de grafeno visando aplicações em dispositivos eletroquímicos de energia e sensores.

2.1 Objetivos Específicos

- Obter estruturas de grafeno através de esfoliação eletroquímica da grafita;
- Avaliar a influência da composição e da concentração do eletrólito bem como do sinal de corrente aplicada sobre as características do material esfoliado;
- Caracterizar os aspectos morfológicos e estruturais do material esfoliado;
- Avaliar as potencialidades dos novos materiais na preparação de eletrodos para dispositivos de armazenamento de carga.

2.2 Justificativa

O grafeno e suas estruturas derivativas têm despertado significativo interesse desde o seu isolamento obtido por esfoliação mecânica do grafite no início dos anos 2.000. As características únicas do novo material estimularam imediatamente a atenção para aplicações em diferentes áreas, incluindo a eletrônica e fotônica, energia (conversão e estocagem), compósitos, catálise e biomedicina. No entanto, a limitação de rendimento do processo de esfoliação mecânica para a síntese deste material exigiu da comunidade científica o desenvolvimento de novas rotas de sua produção para atender as inúmeras demandas. Dentre os processos de síntese, os métodos de esfoliação em fase líquida assumiram destaque, e entre eles o método de Hummers (HUMMERS e OFFEMAN, 1958) que se baseia na oxidação do grafite em meio ácido para obtenção do óxido de grafite, seguida de uma etapa de esfoliação para a produção do óxido de grafeno ganhou ampla popularidade. Entre as razões que justificam esta preferência estão a simplicidade do processo de produção, o relativo baixo custo e a possibilidade de produzir grande quantidade de material com poucas camadas - óxido de grafeno reduzido, (rGO) obtido por redução do óxido de grafeno. De outro lado, a incorporação de grupos funcionais oxigenados e a introdução de defeitos estruturais decorrentes do processo de oxidação são fatores que limitam a sua ampla aplicação. Adicionalmente, o longo intervalo de tempo consumido para a produção do material – normalmente são necessárias mais de 24

horas para a obtenção do produto final e a grande quantidade de resíduos químicos produzidos nas diferentes etapas do processo são algumas desvantagens do processo.

Métodos simples, rápidos, de baixo custo e que possibilitam efetuar o controle das características estruturais do material produzido combinados com baixa geração de resíduos químicos são muito atrativos. Dentro deste contexto, destacam-se os processos eletroquímicos de esfoliação da grafita ou de grafite que consistem na aplicação de um potencial ou de um sinal de corrente numa célula eletroquímica construída de um eletrodo de grafita ou grafite como eletrodo de trabalho e de um contra-eletrodo de material inerte em meio de um eletrólito contendo um agente intercalante. Os íons induzem uma expansão da distância entre as camadas do grafite, e em consequência, facilitam o processo de esfoliação e obtenção de estruturas de grafeno.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Soluções e Reagentes

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água desionizada (resistividade > 18.2 M Ω cm) obtida com sistema de purificação Smart Park Millipore. Os sais de K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , H_3C_2OONa , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , KCl e ácidos H_3C_2OOH e H_2SO_4 obtidos da Merck foram usados para preparação de soluções tampão, em eletrólitos no processo de esfoliação e eletrólitos de suporte para as medidas voltamétricas. O sal de ferricianeto de potássio $K_3[Fe(CN)_4]$ (Merck) foi empregado para preparar as soluções analíticas utilizadas nos experimentos voltamétricos. Acetona, H_6C_3O (Synth) foi usada para limpeza de material. Os flocos de grafita com dimensões próximas de $10 \times 7 \times 0,2$ mm foram obtidos de doação da Companhia Nacional de Grafite LTDA e usados como eletrodos de trabalho nos processos de esfoliação eletroquímica.

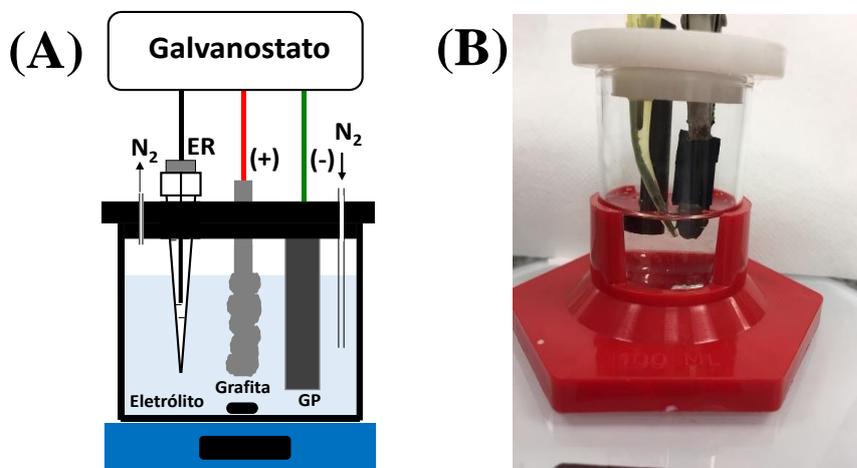
3.2 Instrumentação

Todas as medições eletroquímicas foram feitas com potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab modelo PGSTAT 12 controlado por *software* NOVA versão 1.11.

As esfoliações da grafita foram realizadas em célula eletroquímica constituída de um tubo de ensaio com 2,4 cm de diâmetro interno e 5 cm de altura, sustentado por um suporte plástico, conforme ilustra a figura 3. No cabeçote da célula foram feitos cinco orifícios de diferentes diâmetros. Três deles servem para posicionar o eletrodo de trabalho (foco de grafita), o eletrodo auxiliar (bastão de grafite pirolítico) e um mini eletrodo de referência de $Ag/AgCl$ (PEDROTTI *et al.*, 1996). Os outros dois orifícios (d.i. = 1,0 mm) são usados para posicionar os tubos de teflon de entrada e saída de fluxo de N_2 .

As medições de capacitância dos eletrodos preparados com material esfoliado foram realizadas com a célula eletroquímica. A célula consiste de duas peças de acrílico (a e c) que compõe a parte superior e inferior do dispositivo. Sobre o bloco de acrílico A ($48 \times 40 \times 40$ mm) foi feito um orifício central com diâmetro de 15 mm e 37 mm de extensão. Um orifício com 1,5 mm de diâmetro e 3 mm de extensão transpassa o bloco de acrílico na sua extremidade inferior. Sobre o topo do orifício central foi fixado uma peça de silicone que atua como cabeçote da célula, provida de dois orifícios, um deles na forma cônica para a inserção do eletrodo de referência de $Ag/AgCl$ e outro tubular para o posicionamento do eletrodo auxiliar de platina.

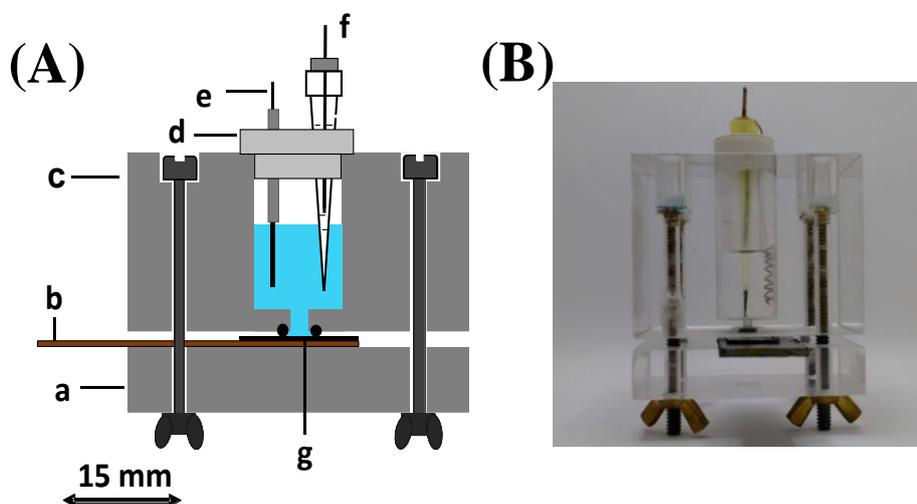
Figura 3 – (A) Representação esquemática da célula confeccionada para esfoliação eletroquímica, com três eletrodos (grafita, mini eletrodo de referência Ag/AgCl (ER) e grafite pirolítico (CE)); (B) Foto da célula eletroquímica.



Fonte: Elaborado pelo autor

O volume interno da célula é da ordem de 4,0 mL. O eletrodo de trabalho foi fixado sob pressão entre as peças de acrílicos com auxílio de quatro parafusos de latão de 3,4 mm de diâmetro. A célula eletroquímica utilizada nas medidas de capacitância está ilustrada na figura 4. Para definir a área geométrica do eletrodo de trabalho e evitar o vazamento de eletrólito da célula, um anel de borracha com diâmetro interno de 2 mm foi inserido base da peça de acrílico A.

Figura 4 – Detalhes da célula eletroquímica usada para medidas de capacitância e ciclos de carga-descarga (A). Peças de acrílico (a) e (c); contato elétrico do eletrodo de trabalho (b); cabeçote da célula (d); contra eletrodo de Pt (e); eletrodo de referência Ag/AgCl (f); eletrodo de trabalho (g); Foto digital da célula eletroquímica (B)



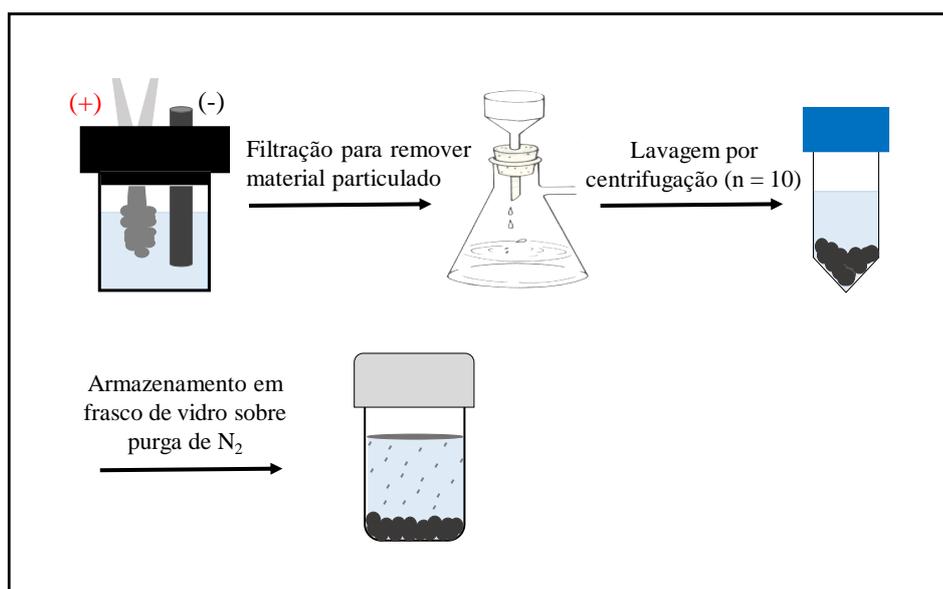
Fonte: Elaborado pelo autor

3.3 Procedimento

Placas de grafita com massas que variaram entre 7-20 mg foram usados como eletrodos de trabalho. O volume de eletrólito utilizado na célula eletroquímica foi de 10 mL. Antes da aplicação do sinal de corrente, a solução eletrolítica, mantida sob agitação de 300 rpm, foi desgaseificada durante 5 minutos através de borbulhamento de N_2 , sob vazão de 5 mL min^{-1} . Finalizada esta etapa, o tubo de teflon (0,5 mm de d.i.) usado para levar o fluxo de N_2 até o fundo da solução foi suspenso e mantido pouco acima do nível do eletrólito, para assegurar o fluxo de gás inerte sobre a solução e evitar a sua recontaminação pelo O_2 atmosférico. Na sequência, um sinal de corrente controlada de 10 ou 50 mA foi aplicado em intervalo de tempo que variou de 20 a 60 minutos.

Finalizada a esfoliação eletroquímica, a suspensão do material de carbono produzida foi filtrada e submetida a sucessivas etapas de lavagem seguida de centrifugação para remoção de sais do eletrólito. Para tanto, utilizou-se tubos *Falcon* (12 mL) e centrífuga sob rotação de 4.000 rpm. O conteúdo iônico das três últimas frações de águas de lavagem foi monitorado por medidas de condutividade. Ao término da lavagem, a condutividade do sobrenadante apresentou valores inferiores a $4.0 \mu\text{S cm}^{-1}$. A figura 5 apresenta um diagrama das etapas realizadas no processo de esfoliação.

Figura 5 – Etapas do procedimento experimental para obtenção do material de grafeno por esfoliação eletroquímica

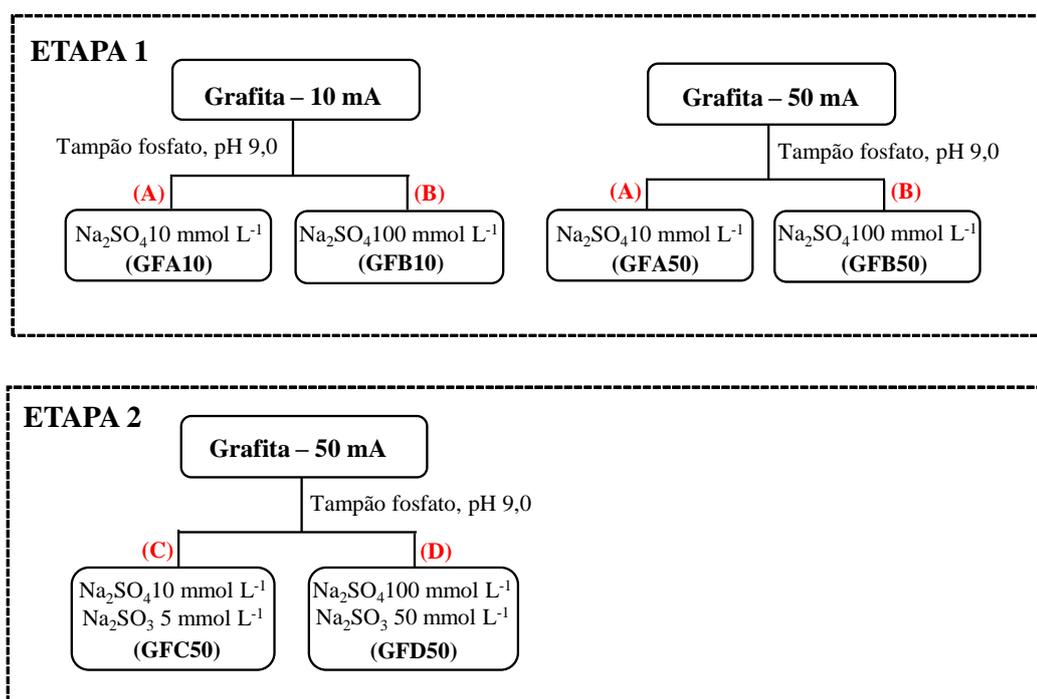


Fonte: Elaborado pelo autor

3.4 Identificação do Material Esfoliado

As amostras produzidas foram identificadas de acordo com a concentração de sulfato de sódio usada no eletrólito e do valor de corrente empregado no processo eletroquímico. Nos processos de esfoliação empregou-se eletrólitos contendo uma solução tampão de fosfato, pH 9,0 e Na_2SO_4 na primeira etapa do trabalho e na segunda etapa, soluções contendo Na_2SO_4 e Na_2SO_3 combinada com tampão fosfato. Desta forma, adotou-se a sigla GF para grafita e “A” para as concentrações de Na_2SO_4 0,010 mol L⁻¹ e “B” para 0,10 mol L⁻¹ e as correntes aplicadas a cada material. Assim, a amostra GFA10 foi obtida por esfoliação da grafita, em meio de Na_2SO_4 0,010 mol L⁻¹ e corrente de 10 mA de corrente. Na presença de Na_2SO_3 5 mmol L⁻¹ e 50 mmol L⁻¹ as amostras receberam um prefixo GFC e GFD, respectivamente, antes do número que identifica o sinal de corrente usado na esfoliação eletroquímica. A figura 6 mostra a representação esquemática da identificação das amostras.

Figura 6 – Diagrama com identificação das amostras efetuado na primeira e segunda etapa do desenvolvimento do trabalho.



3.5 Técnicas de Caracterização

O material de partida e as amostras produzidas por esfoliação eletroquímica da grafita foram caracterizados por espectroscopia eletrônica no UV-Vis, microscopia eletrônica de

varredura (MEV), espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM), análise termogravimétrica (TGA), e medidas eletroquímica por voltametria cíclica e cronopotenciometria.

3.5.1 Espectroscopia eletrônica UV-Vis

Todos os espectros de absorção dos materiais esfoliados foram obtidos com espectrofotômetro Thermo Fischer Scientific, modelo Genesys 10S. Para tanto, as suspensões dos materiais esfoliados, previamente tratados (item 3.3) foram transferidas diretamente para cubetas de quartzo com percurso ótico de 1,0 cm para as determinações analíticas. As dispersões aquosas obtidas com esfoliações da grafita sob corrente de 50 mA foram previamente diluídas de 10 vezes em água deionizada antes das medidas espectrofotométricas.

A curva analítica para a quantificação do material de grafeno foi preparada com padrões obtidos de material esfoliado sob corrente de 50 mA, com Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} e tampão fosfato, pH 9,0. Para este procedimento utilizou-se um liofilizador (Thermo, modelo Micro Modulo – 115) para secar material e obtenção de uma massa de material conhecida (3,45 mg), que foi dispersa em N-metil-2-pirrolidona (NMP), para ajustar a concentração da solução padrão em 1 mg. mL^{-1} . A partir desta solução estoque foram feitas diluições em balões volumétricos de 5,0 mL nas concentrações de 5, 10, 20, 40, 80 e 160 $\mu\text{g mL}^{-1}$. As medidas de absorvância foram realizadas com cubetas de quartzo com 1,0 cm de percurso ótico, no comprimento de onda de 660 nm. (LOTYA *et al.*, 2009) (SU *et al.*, 2014) (PUNITH KUMAR; NIDHI e SRIVASTAVA, 2015)

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas com um microscópio da marca JEOL modelo JSM-7800F e com microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca Hitachi modelo TM-3000. As imagens foram tomadas com 100x, 1000x, 10000x e 80000x de magnificação. A energia do feixe de elétrons foram de 5, 15 e 30 kV com detector de feixe de elétrons. As amostras foram preparadas pela deposição do material sobre substrato de Si/SiO₂ e folhas de grafite.

3.5.3 Espectroscopia Raman

As medidas de Raman foram realizadas com espectrômetro e microscópio Raman Witec modelo Alpha 300R, laser com comprimento de onda 532 nm e lentes de aumento de 10x 50x e 100x. Para cada amostra foram obtidos 10 espectros sob potência de 1 mW. As amostras foram preparadas por *drop casting* e transferência por contato (filme interfacial) sobre substratos de SiO₂. A Espectroscopia Raman foi usada para avaliação das características dos materiais com estrutura cristalina como grafeno, que apresentam diferentes espalhamentos de luz em relação à forma empilhada como o grafite ou com os grupos funcionais e ou defeitos nas estruturas.

3.5.4 Microscopia de força atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas com microscópio Bruker, modelo Dimension Icon, com utilização de *probes* Rtespa de silício sob o modo ScanAsyst Air. As imagens foram tratadas com auxílio do software Gwyddion-2.47. Todas as amostras foram dispersas em dimetilformamida (DMF), seguida de centrifugação por 60 minutos a 4.000 rpm. Na sequência, uma alíquota de 50 µL de amostra foi transferida para um substrato de mica por deposição líquida, seguida de etapa de secagem a temperatura ambiente em dessecador por 24 h. O processo secagem foi finalizado com a exposição da amostra em estufa a 100 °C por mais 2 horas.

3.5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

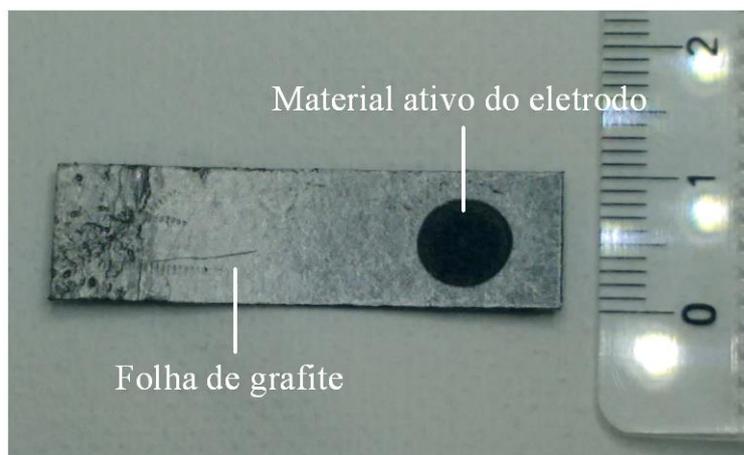
As análises térmicas foram feitas com equipamento TA Instruments modelo SDT Q600 a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. As amostras com massas que variaram entre 1,0 e 2,5 mg foram aquecidas de 25 a 1000 °C em atmosfera de ar sintético sob vazão de 100 mL.min⁻¹. Para essas análises, o material disperso em meio aquoso foi coletado em membrana de Nylon com porosidade de 0,22 µm e sistema de filtração a vácuo. Na sequência, as amostras foram secas a temperatura ambiente e mantidas em dessecador a vácuo por 24 horas antes das determinações analíticas, realizadas em cadinho de alumina.

3.5.6 Análise eletroquímica por voltametria cíclica

As medições eletroquímicas foram feitas com potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab modelo PGSTAT 12 controlado por *software* NOVA versão 1.11.

Para esse estudo utilizou-se um eletrodo de carbono vítreo ($A = 0,020 \text{ cm}^2$) como substrato e o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{3/4-}$ como sistema eletroquímico em meio de $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, usado como eletrólito de suporte. Estes eletrodos foram modificados por *drop casting* ($2 \mu\text{L}$ da dispersão) ou por contato físico quando os filmes interfaciais foram usados. As medições de capacitância e a estabilidade de resposta dos materiais foram avaliadas em meio de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodos preparados sobre substrato de folha de grafite, modificadas por *drop casting* com adições sequenciais de três alíquotas de $50 \mu\text{L}$ de dispersão da amostra em água, seguidos de etapa de secagem a temperatura ambiente. Ao término destas etapas, os eletrodos foram transferidos para um dessecador, onde permaneceram sob vácuo por 24 horas, para remoção completa do solvente. Uma imagem típica dos eletrodos preparados e avaliados nos estudos de eletroadsorção é mostrado na figura 7.

Figura 7 – Detalhes de um eletrodo preparado a partir de dispersões das amostras para as medidas de capacitância dos materiais esfoliados.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira delas envolveu a esfoliação eletroquímica da grafita em eletrólito de Na_2SO_4 nas concentrações de 10 e 100 mmol L^{-1} e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} , pH 9,0 sob corrente de 10 e 50 mA. Na segunda etapa, adições de 5 mmol L^{-1} e 50 mmol L^{-1} de sulfito de sódio foram feitas ao eletrólito contendo 10 e 100 mmol L^{-1} de Na_2SO_4 , respectivamente, e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} , pH 9,0 visando avaliar a influência de agente redutor sobre as estruturas grafeno esfoliadas. Os resultados destes estudos estão descritos a seguir.

4.1 Esfoliação eletroquímica da grafita em eletrólito de sulfato de sódio e tampão fosfato, pH 9,0

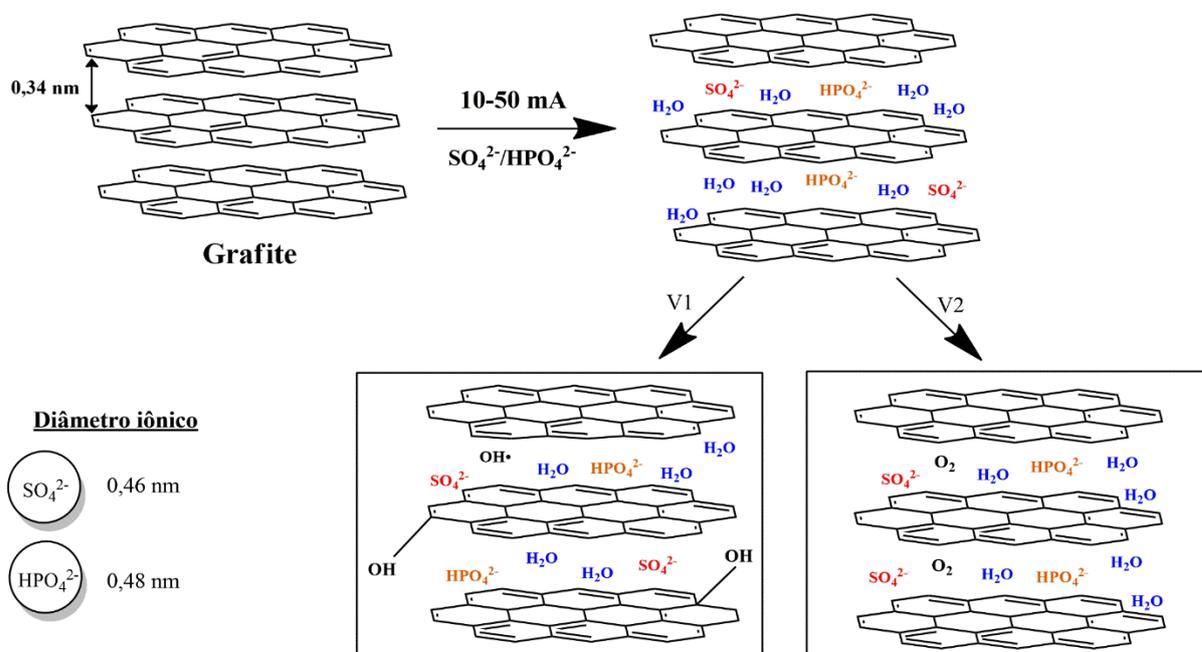
Em meio aquoso, soluções de H_2SO_4 de diferentes concentrações têm sido frequentemente utilizadas como eletrólitos em processos anódicos de esfoliação eletroquímica de grafite (LIU *et al.*, 2013) (PARVEZ *et al.*, 2013). A acidez elevada destes eletrólitos, no entanto, induz reações de oxidação no eletrodo de grafite que promovem a inserção de uma grande quantidade de defeitos e de grupamentos oxigenados nas nanoestruturas do material esfoliado. Outros eletrólitos que utilizam ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e ácido perclórico (HClO_4) também têm sido utilizados para esfoliação eletroquímica, mas os resultados são similares aos obtidos com eletrólitos de H_2SO_4 (LIU *et al.*, 2013) (ABDELKADER, KINLOCH e DRYFE, 2014). Para contornar estes inconvenientes, diversas estratégias foram adotadas por diferentes grupos incluindo a adição de bases ao eletrólito para aumentar o pH do meio (SU *et al.*, 2011) e o uso de diferentes tipos sais inorgânicos e orgânicos (PARVEZ *et al.*, 2014).

Neste trabalho, soluções aquosas de sulfato de sódio em meio de tampão fosfato contendo predominantemente HPO_4^{2-} foram investigadas para a esfoliação eletroquímica anódica da grafita. Os ânions SO_4^{2-} ($r_{\text{iônico}} = 0,23 \text{ nm}$) e HPO_4^{2-} ($r_{\text{iônico}} = 0,24 \text{ nm}$) (MARCUS, 1988) atuam como intercalantes, enfraquecendo as ligações entre as camadas de carbono espaçadas de 0,34 nm dentro da rede cristalina do grafite. O processo de esfoliação anódica envolve, essencialmente, dois processos:

- a) Expansão das camadas de grafite, que inicia pelas bordas, através do ataque de radicais hidroxila e de oxigênio que se formam pela oxidação de moléculas de água no ânodo.
- b) Inserção dos ânions entre as camadas de carbono e separação (esfoliação) das camadas grafíticas.

A figura 8 ilustra o processo de esfoliação do eletrodo de grafite com aplicação de corrente constante em meio de Na_2SO_4 e tampão fosfato pH 9,0.

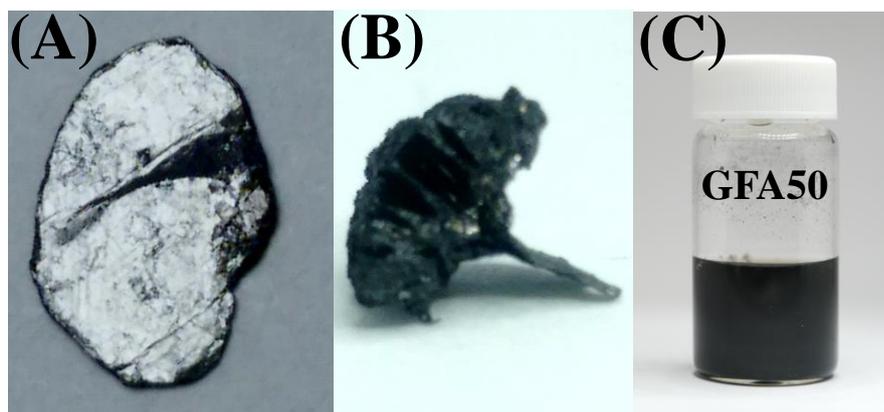
Figura 8 – Ilustração esquemática do processo de esfoliação eletroquímica anódica do grafite.



Fonte: Elaborado pelo autor

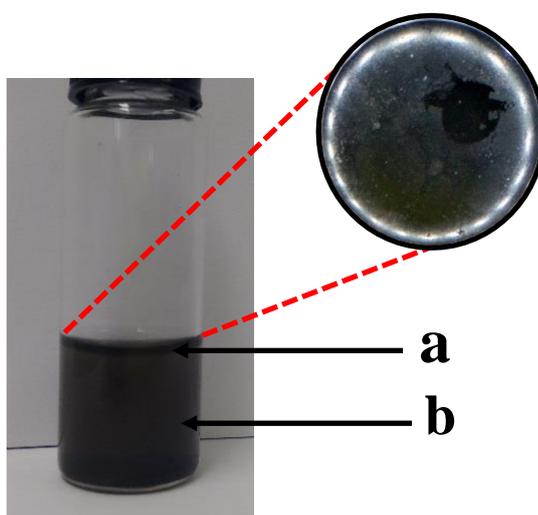
A figura 9 ilustra o aspecto típico de um eletrodo de grafita antes (A) e após etapa de esfoliação eletroquímica (B). A inspeção visual da grafita após a etapa de esfoliação mostra a significativa expansão do eletrodo sobre durante o processo eletroquímico, enquanto a porção da grafita não exposta a solução aquosa é preservada. O aspecto do material de carbono disperso na solução eletrolítica pode ser observado na Fig. 9 C.

Figura 9 – (A) Floco de grafita antes da esfoliação; (B), após finalização do processo eletroquímico; (C) dispersão do material esfoliado em meio aquoso.



Ao término do processo de esfoliação eletroquímica, observou-se em todas as soluções amostras a formação de um filme na interface solução-ar, visto em destaque na figura 10. Diante disso, optou-se por avaliar, em cada solução amostra, as características das estruturas de carbono presentes no filme interfacial e no material disperso em solução, identificados na figura 10.

Figura 10 – Identificação dos pontos estudados em cada amostra. Ponto (a) refere-se filme formado na interface ar-solução e (b) o material disperso em solução. No detalhe, a visão do filme de material de carbono formado na superfície da solução.

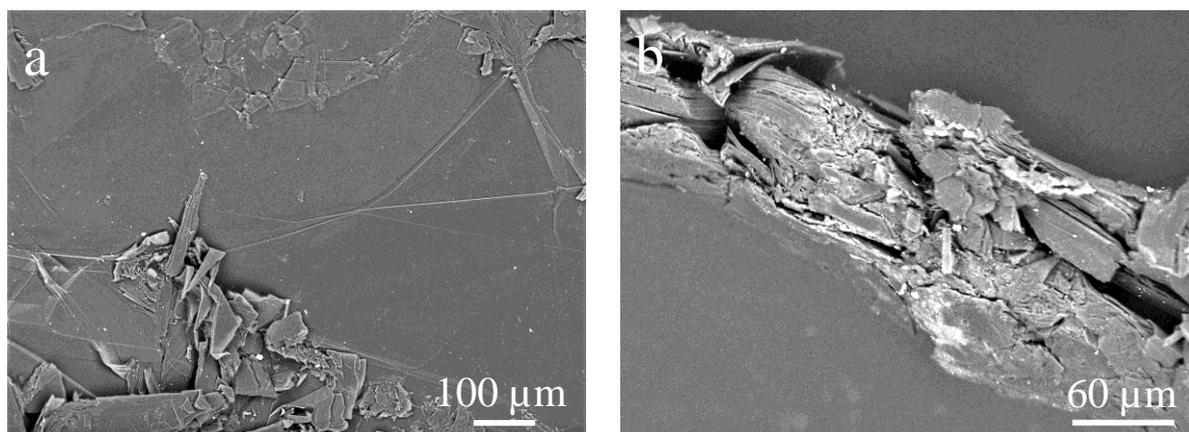


Experimentalmente, instantes após o início da aplicação do sinal de corrente, observa-se a expansão do eletrodo de trabalho em contato com a solução eletrolítica. Essa solução, que é inicialmente incolor, inicia um processo de escurecimento com o tempo de esfoliação devido ao destacamento ou delaminação de pequenos fragmentos do material do eletrodo de trabalho para o meio líquido.

4.1.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

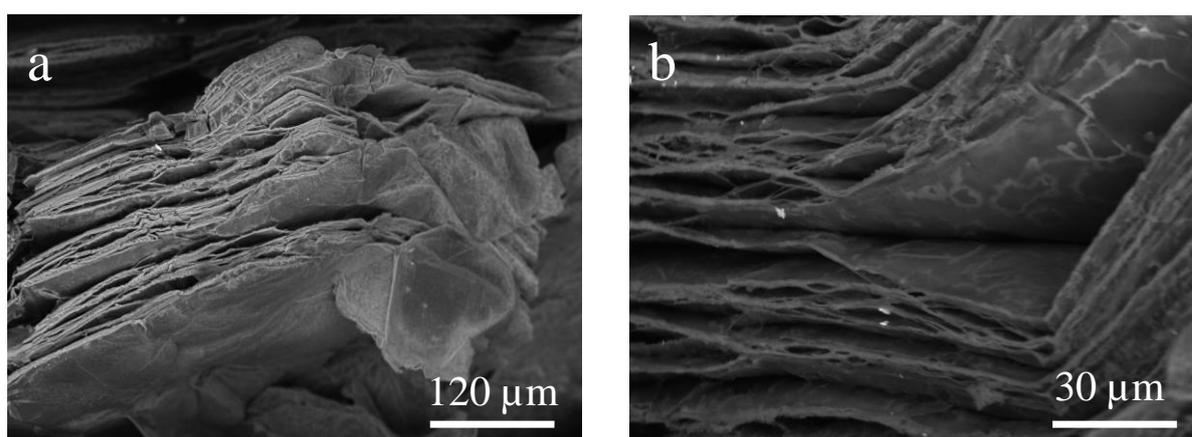
A microscopia eletrônica de varredura foi a ferramenta analítica utilizada neste trabalho para a avaliação da superfície topográfica do eletrodo de grafita antes e após a exposição do eletrodo ao processo de esfoliação eletroquímica. As imagens de SEM da superfície basal do material de partida estão apresentadas na figura 11 a – b. Observa-se uma superfície plana em regiões com dimensões de dezenas de micrometros e falhas com dobras e empilhamento irregular em regiões próximas das bordas.

Figura 11 – Imagens da superfície do eletrodo de grafita antes do processo de esfoliação.



Após a esfoliação eletroquímica, observa-se a expansão do material do eletrodo carbono devido ao provável processo de intercalação dos ânions do eletrólito entre as camadas de carbono e o surgimento de cavidades nas estruturas resultante do desprendimento de fragmentos de grafite das estruturas clivadas, como pode ser visto na figura 12 a – b. O aspecto sanfonado observado do material esfoliado sob corrente controlada não difere significativamente de estruturas de grafite esfoliadas em processos eletroquímicos conduzidos sob potencial controlado (MUNUERA *et al.*, 2017) (MUNUERA *et al.*, 2015). Uma inspeção mais detalhada da micrografia entre as estruturas expandidas (Fig.12b) permite visualizar regiões de esfoliação de fragmentos mais finos com tamanho lateral que varia de ~ 5 a 30 μm .

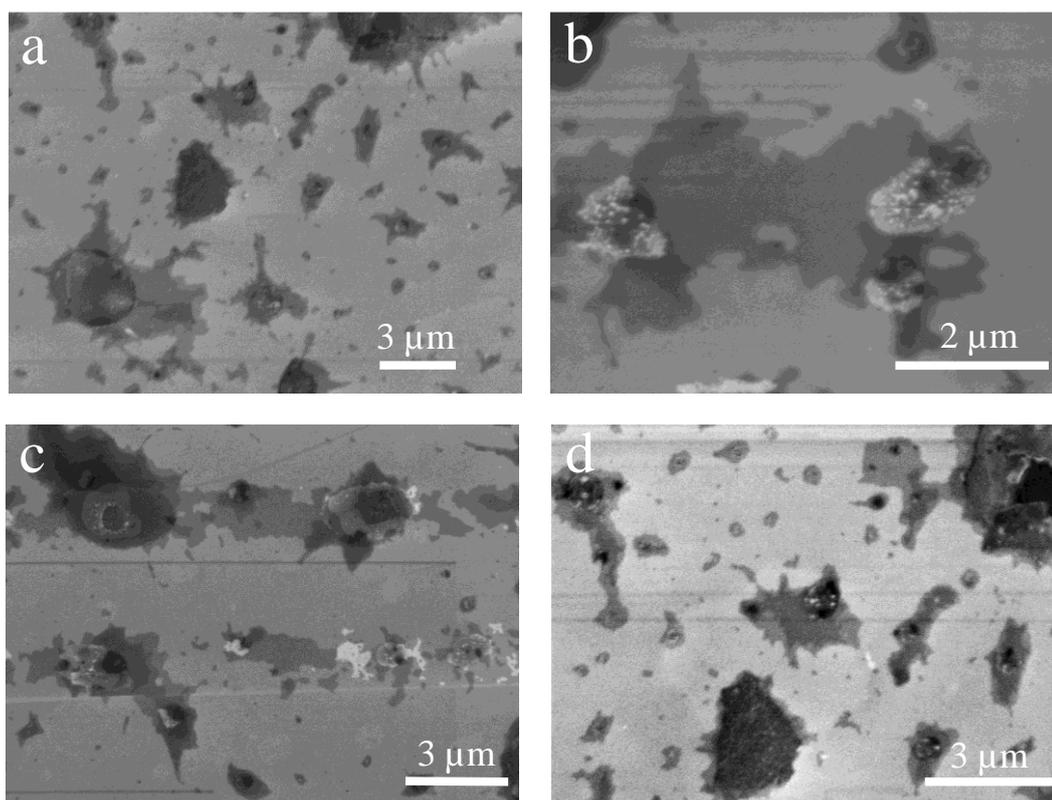
Figura 12 – Imagens das bordas do eletrodo de grafita após esfoliação eletroquímica.



As figuras 13 e 14 ilustram imagens de MEV dos materiais gráfiticos esfoliados com corrente de 10 mA com eletrólitos de Na_2SO_4 10 e 100 mmol L^{-1} e tampão fosfato, pH 9,0. Observam-se estruturas com tamanho lateral que variam de 1 a 10 μm , pontos de

empilhamentos, regiões finas e pontos de enrugamento nas estruturas (figuras 13 a – d). Observa-se também flocos com formas poligonais irregulares nas figuras 13 b – c. (MUNUERA *et al.*, 2016).

Figura 13 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de GFA10.



Com aumento da concentração do eletrólito Na_2SO_4 para 100 mmol L^{-1} , não se observa muitas alterações morfológicas nas estruturas grafíticas obtidas. Verifica-se apenas maior quantidade de flocos com tamanho lateral $> 3 \mu\text{m}$ nas imagens obtidas como pode ser observado na figura 14. Como observado nas imagens da figura 13 é possível verificar também pontos de empilhamento, enrugamento e estruturas poligonais irregulares nas imagens c, b e d da figura 14. Verifica-se que durante o processo de esfoliação o aumento da concentração proporciona uma expansão mais rápida do eletrodo de grafite que levar a uma maior delaminação do eletrodo devido a esse processo observa-se materiais com mais empilhamentos.

As micrografias do material grafítico obtidos da esfoliação da grafita com corrente de 50 mA em meio de Na_2SO_4 10 e 100 mmol L^{-1} e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} são apresentadas nas figuras 15 e 16.

Figura 14 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de GFB10.

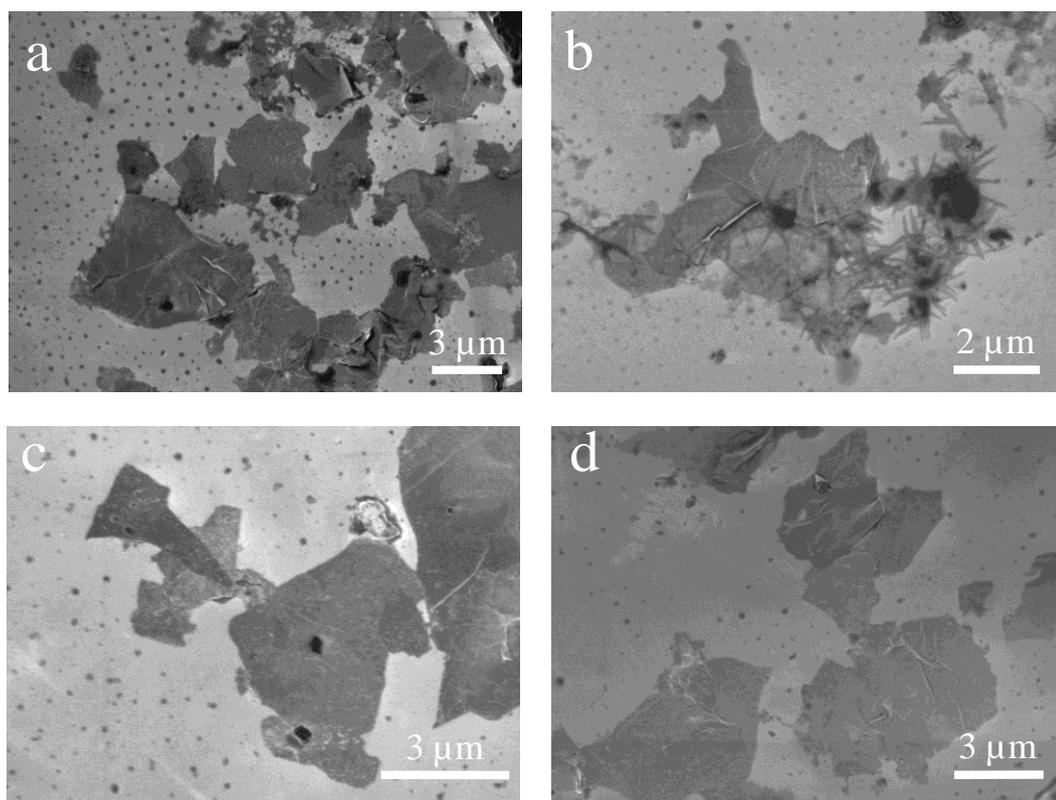


Figura 15 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de GFA50.

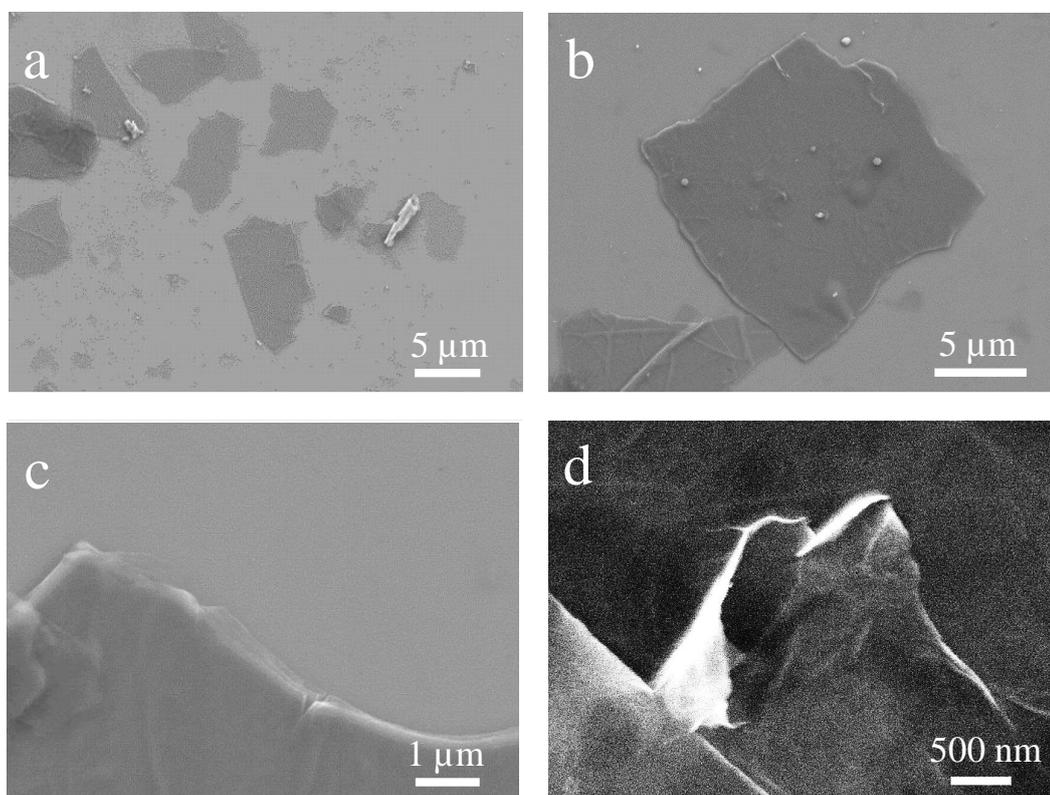
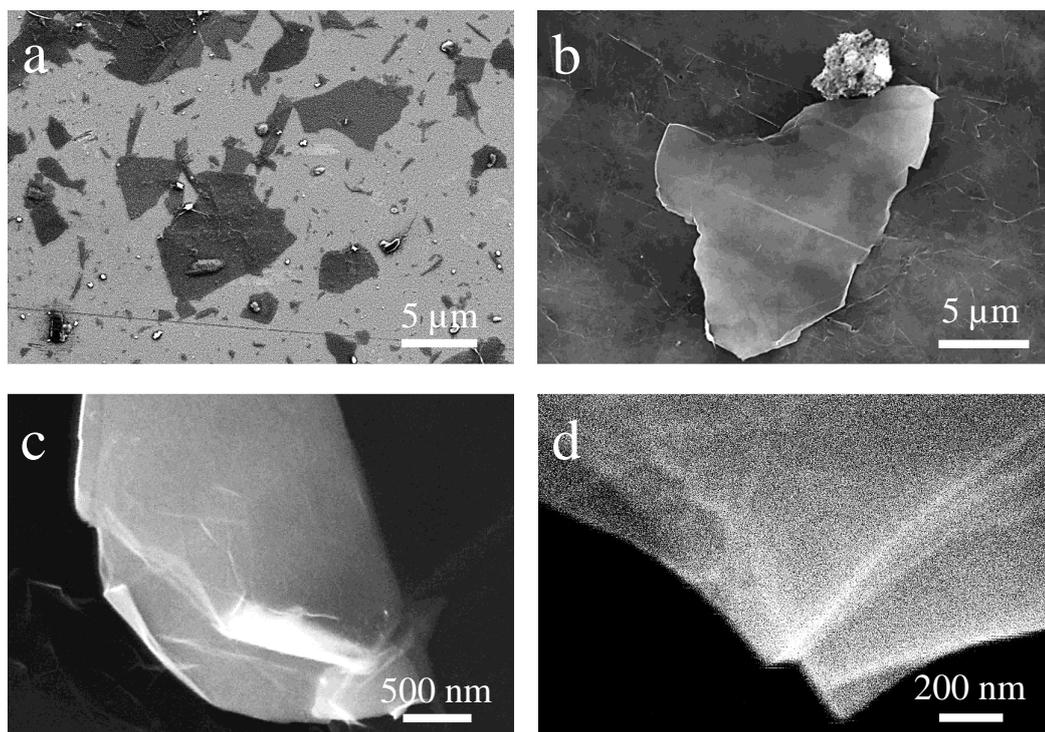


Figura 16 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de GFB50.



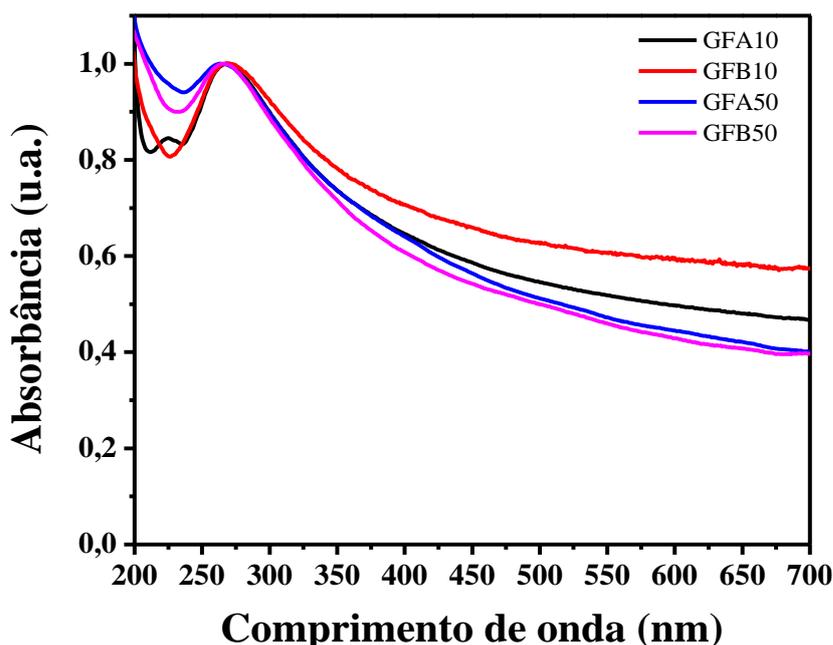
Observa-se que o material esfoliado apresenta, predominantemente, folhas de material com tamanho lateral $>5 \mu\text{m}$, com enrugamento nas estruturas. As imagens mostram também formas poligonais irregulares, orientadas aleatoriamente, consistente com estruturas gráficas camadas de empilhamento. (MUNUERA *et al.*, 2016). Importante destacar, que o perfil das amostras representa o resultado do processo de esfoliação direta de grafite, sem um tratamento posterior das amostras através de esfoliação induzida por vibração, usualmente feita em banho de ultrassom, para obter dispersões com estruturas de carbono mais finas (PUNITH KUMAR; NIDHI e SRIVASTAVA, 2015) (MUNUERA *et al.*, 2016).

4.1.2 Medidas de espectroscopia eletrônica UV-Vis

Espectros eletrônicos de absorção no UV-Vis são uma ferramenta valiosa para distinguir estruturas de grafeno e óxido de grafeno (GO) os quais se diferem, fundamentalmente pela presença de grupamentos oxigenados (carboxílicos, hidroxílicos, epóxi e etc.) nas estruturas de carbono. Os espectros de absorção molecular representativos das diferentes amostras obtidas pelo processo de esfoliação eletroquímica são apresentados na figura 17. Observa-se em todos os registros uma banda com máximo de absorção, $\lambda_{\text{máx}}$ próximo de 270 nm, atribuído a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C=C nos anéis aromáticos de grafeno, associado com um sinal

significativo de absorbância no intervalo de 300 a 800 nm, um indicativo da predominância de estruturas de grafeno em todas as amostras esfoliadas. A ausência de uma banda de absorção em torno de 230 nm, característica do óxido de grafeno confirma a predominância de estruturas de grafeno não oxidadas nas amostras esfoliadas (LI *et al.*, 2008) (FERNANDEZ-MERINO *et al.*, 2010).

Fig. 17. Espectros eletrônicos do material disperso em água obtidos com amostras de GFA10, GFB10, GFA50 e GFB50.



Espectros similares a estes foram obtidos com amostras de folhas de grafeno e de óxido de grafeno reduzido em suspensão e são conhecidos por revelar a presença de material grafítico possuindo domínios estendidos acoplados eletronicamente (MUNUERA *et al.*, 2016) (PUNITH KUMAR; NIDHI e SRIVASTAVA, 2015) (GUARDIA *et al.*, 2015) (LI *et al.*, 2008). A intensidade da banda de absorção, indica, também que a concentração de grafeno em suspensão aumenta com o incremento da concentração do eletrólito e com sinal de corrente empregado.

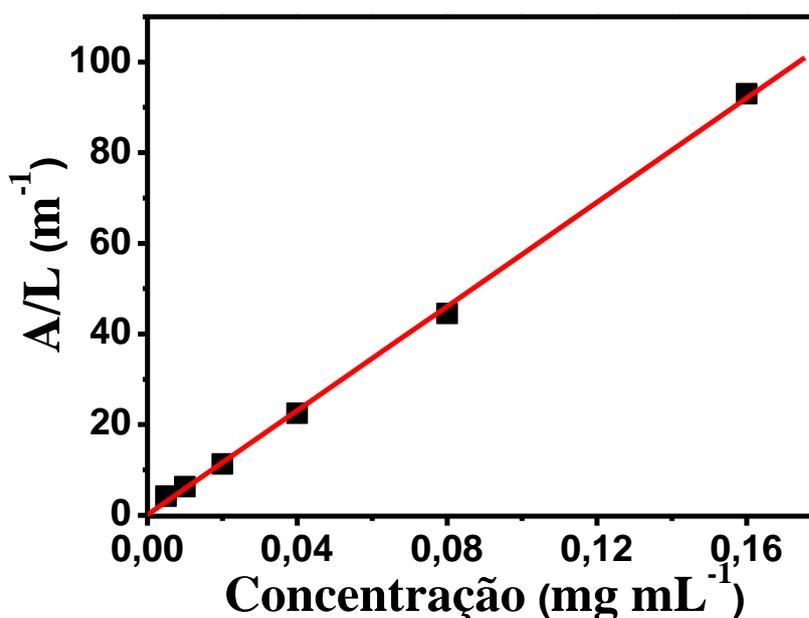
Para avaliar a concentração de grafeno produzido durante as diferentes esfoliações de grafite, a absorvidade (a) do material foi determinada experimentalmente através de medidas de absorbância em 660 nm. O comprimento de onda de 660 nm é usualmente adotado para evitar a interferência de solventes orgânicos, especialmente aqueles que contêm na estrutura grupamentos com ligações C=C e C=O, que absorvem significativamente no intervalo de 200-300 nm (HERNANDEZ *et al.*, 2008) (SU *et al.*, 2014) (AYÁN-VARELA *et al.*, 2014) (PUNITH KUMAR, NIDHI e SRIVASTAVA, 2015).

As concentrações de material produzido foram determinadas através de uma curva analítica que obedece a Lei de Lambert-Beer (Eq. 1):

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (\text{equação 1})$$

Onde a absorvância (A) é proporcional a concentração (c) de material disperso em solução, ao percurso ótico (b) e a absorvidade (a) do material. Uma curva analítica obtida com dispersão de material em meio de N-metil pirolidona, NMP na faixa de concentração de 5, 10, 20, 40, 80 e 160 $\mu\text{g mL}^{-1}$ está apresentada na Fig. 18.

Figura 18 - Curva analítica preparada a partir de uma dispersão de grafeno de poucas camadas em meio de NMP. $\lambda = 660 \text{ nm}$.



O gráfico mostra que os sinais de absorvância por unidade de comprimento da célula em $\lambda = 660 \text{ nm}$ aumentam linearmente com a concentração de grafeno e o ajuste da reta aos dados experimentais por regressão linear permitiu determinar o coeficiente linear = 0,134, a absorvidade = $574,6 \text{ mL mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ e o coeficiente de correção ($r^2 = 0,999$). O baixo valor do intercepto da reta ao eixo A/L (coeficiente linear = 0,134) é um indicativo da ausência de interferentes significativos na determinação analítica do material bidimensional.

Este valor de absorvidade foi empregado na equação de Lambert-Beer para estimar as concentrações de grafeno nas dispersões amostras obtidas da esfoliação eletroquímica da

grafita. Os resultados destas determinações efetuadas em triplicata são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Valores de absorvância e concentração de grafeno encontradas nas amostras de grafite esfoliado sob corrente de 10 e 50 mA em meio de Na₂SO₄ e tampão fosfato, pH 9,0.

Materiais	Abs. ± dp^a	Concentração^b, mg mL⁻¹	Quantidade, µg A⁻¹ s⁻¹
GFA10	0,155 ± 0,001	0,03 ± 0,01	0,83
GFB10	0,546 ± 0,001	0,09 ± 0,01	2,50
GFA50	0,705 ± 0,005	1,23 ± 0,01	13,7
GFB50	0,538 ± 0,004	0,94 ± 0,01	15,7

^a valor médio de três medidas;

^b Concentração de grafeno corrigida pelo fator de diluição

Os resultados demonstram que a quantidade de material produzido é significativa e que o rendimento aumenta com aumento da concentração de Na₂SO₄ e com o sinal de corrente empregado. As quantidades de grafeno produzidas nos curtos intervalos de tempo demonstram a potencialidade do processo para produção do material em escala. Na condição em que se assegura maior produtividade (GFB50), é possível produzir 56,5 mg de estruturas de grafeno/hora.

4.1.3 Medidas de espectroscopia Raman

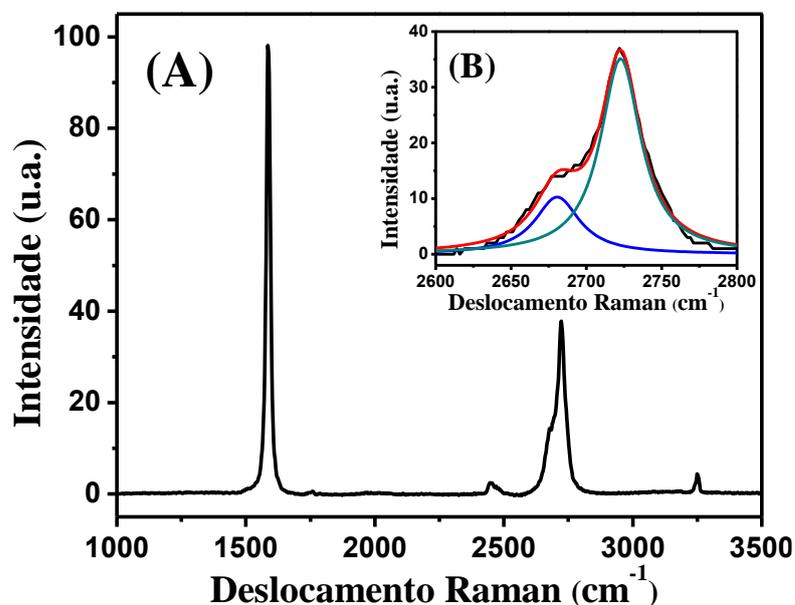
A espectroscopia Raman é uma técnica valiosa na caracterização física e química de materiais de carbono, incluindo as estruturas tridimensionais (3D) de diamante e grafite, grafeno (2D), nanotubos de carbono (1D) e fulerenos (0D) (FERRARI, 2007) (WU *et al*, 2018). A técnica oferece diversos atrativos para estas aplicações incluindo a rapidez de análise sem destruição da amostra, elevada resolução e sensibilidade a ligações covalentes simétricas com pouco ou nenhum momento de dipolo. Dentro deste contexto, ligações carbono-carbono que compõe estes materiais se adequam perfeitamente a este critério e fornecem informações significativas sobre as suas estruturas.

De uma maneira geral, os materiais de grafite apresentam cinco bandas espectrais características que estão diretamente relacionadas com a frequência vibracional específica de uma ligação dentro da estrutura de carbono, são elas: bandas D, G, D', D+G, e G' (ou 2D).

Baseado nestas informações, empregou-se a espectroscopia Raman como ferramenta analítica para avaliar a qualidade estrutural dos materiais de carbono presente nas amostras produzidas pelo processo de esfoliação eletroquímica da grafita. Inicialmente, o material de

partida foi avaliado e um espectro Raman do material do eletrodo de trabalho, usado como referência, é ilustrado na figura 19.

Figura 19 - Espectro Raman da grafita usado como material de partida nas esfoliações eletroquímicas (A). No destaque a banda 2D ampliada (B).



Desta forma, a posição dessas bandas, o formato e a intensidade dos sinais de pico fornecem informações importantes na análise das estruturas e propriedades eletrônicas dos materiais baseados em grafeno (FERRARI, 2007) (WU *et al.*, 2014). Na faixa espectral de 1.100 – 1.700 cm^{-1} , usualmente se observam três picos com diferentes intensidades relativas, dependendo das características da amostra: uma banda G intensa localizada próxima a 1.582 cm^{-1} , que é a única banda presente em materiais de grafite/grafeno completamente isentos de defeitos, enquanto as duas outras bandas que estão relacionadas aos defeitos na estrutura, D e D', aparecem próximo de 1.350 e 1.620 cm^{-1} , respectivamente. Na região que se estende de 2.300 a 3.300 cm^{-1} , a banda predominante denominada de G' (ou 2D) localiza-se ao redor de 2.700 cm^{-1} . O formato assimétrico desta banda é uma característica da presença de materiais grafíticos não esfoliados de elevada qualidade (FERRARI, 2007).

O sinal de intensidade (unidades arbitrárias, u.a.) foi normalizado pelo sinal de pico de maior intensidade. O espectro mostra entre 1.000 - 1.750 cm^{-1} uma única banda de elevada intensidade em 1.582 cm^{-1} (banda G), resultante dos modos de estiramento das ligações duplas entre os átomos de carbono sp^2 na estrutura do material (NI *et al.* 2008), sugerindo que o material de grafite baixa concentraçõe defeitos.

Entre 2.300-3.300 cm^{-1} , observa-se a banda 2D dominante, ao redor de 2.700 cm^{-1} . Essa banda na forma assimétrica é indicativa da elevada qualidade do grafite usada como material

de eletrodo, conforme documentado previamente (FERRARI, 2007) (WU *et al.*, 2014). Quantitativamente, a qualidade estrutural dos materiais gráfiticos pode ser avaliada através da quantidade de defeitos presentes nas estruturas. Um parâmetro usualmente adotado para avaliação desta figura de mérito é a estimativa da razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) do espectro Raman (MALARD *et al.*, 2009). A determinação deste parâmetro na grafita usada como material de partida apresentou valor de $I_D/I_G = 0,05$, o que confirma a elevada qualidade do material gráfitico utilizado.

As características estruturais dos materiais nas amostras de grafite esfoliadas eletroquimicamente são apresentadas a seguir. Os espectros Raman representativos das estruturas predominantes (> 60%) em cada amostra são mostrados nas figuras 20, 21, 22 e 23.

Na região espectral de $1.100 - 1.700 \text{ cm}^{-1}$ observa-se, predominantemente, dois picos característicos em 1.350 cm^{-1} em 1.580 cm^{-1} , associados as bandas D, G e D', respectivamente. A banda D, de baixa intensidade relativa, é indicativa de elevada qualidade e baixa quantidade de defeitos nos materiais produzidos. De uma maneira geral, a banda centrada em 1.350 cm^{-1} (banda D) está associada a desordem na estrutura de carbono, falhas na rede cristalina e efeitos de borda das ligações sp^2 na estrutura do grafite. Da banda G, situada em torno de 1.580 cm^{-1} , é possível extrair informações sobre o grau de grafitação da amostra e a extensão do empilhamento (RAO; MATTE e SUBRAHMANYAM, 2013).

Entre $2.300-3.300 \text{ nm}$, a banda 2D - predominante em torno de 2.700 cm^{-1} - está relacionada diretamente à organização estrutural no plano bidimensional do grafeno (RAO; MATTE e SUBRAHMANYAM, 2013).

Figura 20 – Espectros Raman dos filmes interfaciais obtidos com solução de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (A) e 100 mmol L^{-1} (B) e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Corrente: 10 mA . O destaque interno mostra a deconvolução da banda 2D do espectro.

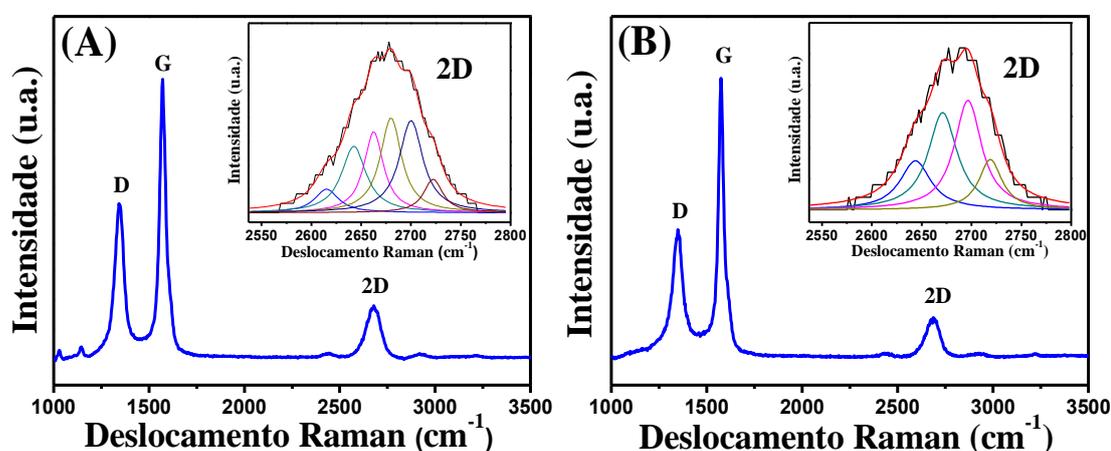


Figura 21 – Espectros Raman dos materiais em suspensão obtidos com solução de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (A) e 100 mmol L^{-1} (B) e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Corrente: 10 mA . O destaque interno mostra à deconvolução da banda 2D do espectro.

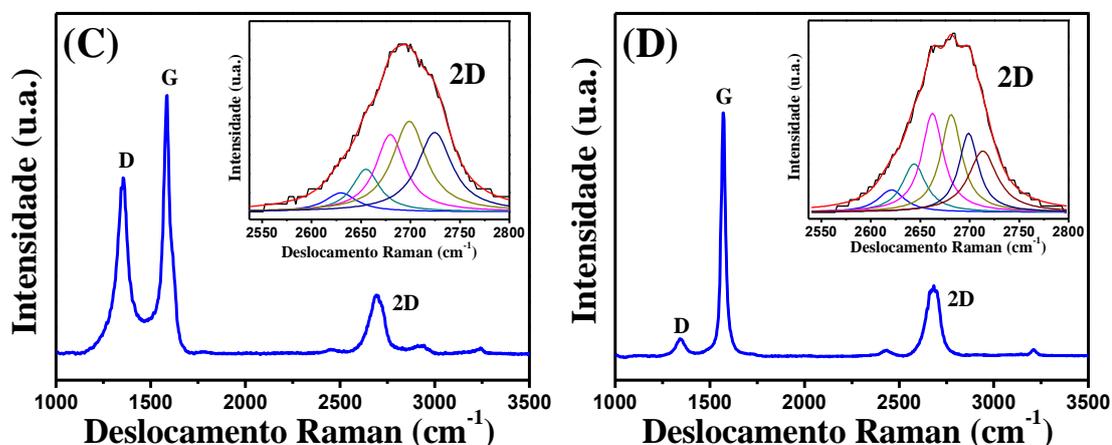


Figura 22 – Espectros Raman dos filmes interfaciais obtidos com solução de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (E) e 100 mmol L^{-1} (F) e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Corrente: 50 mA . O destaque interno mostra à deconvolução da banda 2D do espectro.

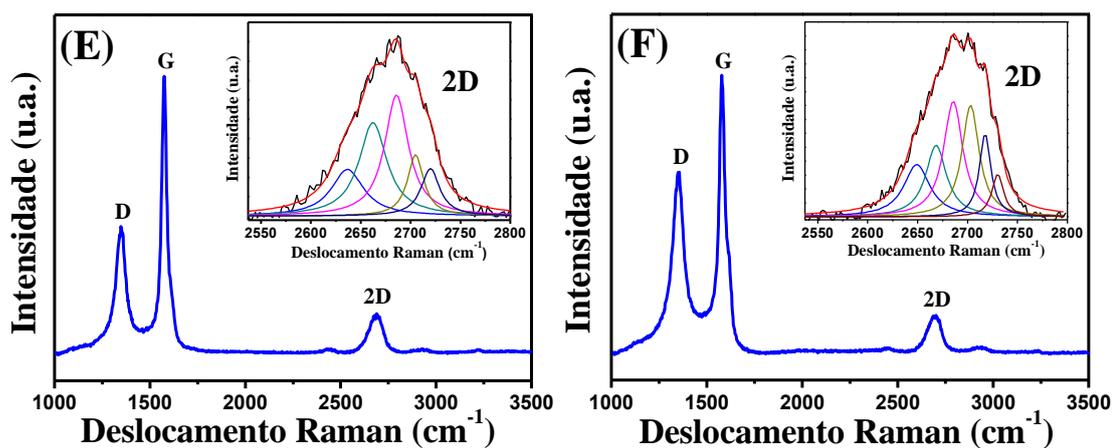
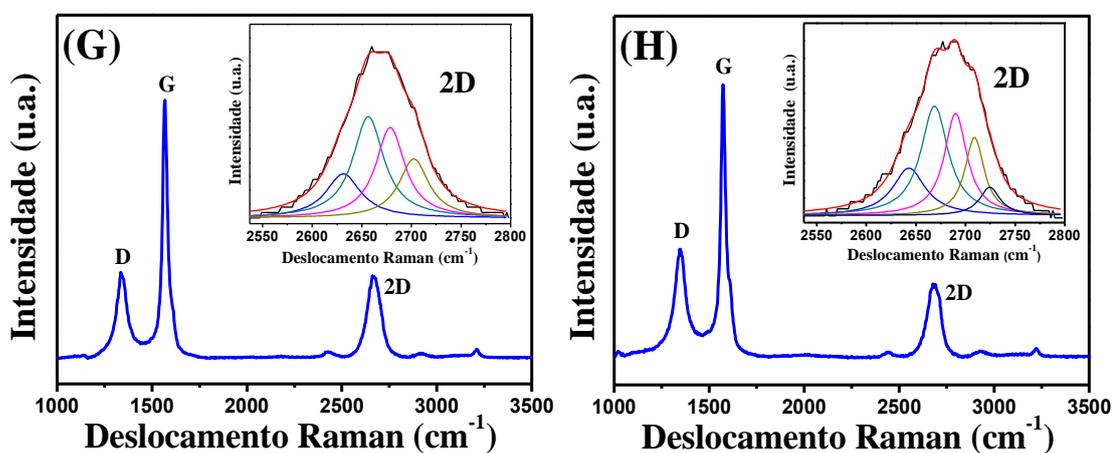


Figura 23 – Espectros Raman dos materiais em suspensão obtidos com solução de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (G) e 100 mmol L^{-1} (H) e tampão fosfato 10 mmol L^{-1} . Corrente: 50 mA . O destaque interno mostra à deconvolução da banda 2D do espectro.



O conjunto dos espectros mostra uma leve mudança na posição do sinal de pico da banda 2D para um menor número de onda na comparação da posição da banda do grafite (Fig. 19), associada à sua forma simétrica e com considerável intensidade no sinal analítico, indicativos da presença de grafeno com poucas camadas nas amostras esfoliadas.

A estimativa da densidade de defeitos nas estruturas esfoliadas foi determinada pela relação da intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) nos espectros Raman. Os resultados destas determinações são mostrados na tabela 2 e 3. Os valores indicados representam a média de 10 diferentes espectros avaliados para cada amostra. As tabelas também mostram o número de camadas de grafeno estimado nas amostras de GFA10, GFB10, GFA50 e GFB50 através da largura à meia altura (FWHM – do inglês *full-width at half maximum*) da banda 2D deconvoluída, conforme descrito previamente (FERRARI e BASKO, 2013) (HAO *et al.* 2010).

Tabela 2. Densidade de defeitos (I_D/I_G) e número de camadas calculadas nas amostras do filme interfacial através dos espectros Raman ($\lambda_{excitação} = 532$ nm).

Material	I_D/I_G ^a	Nº de camadas
GFA10	0,713	3 - 4
GFB10	0,705	4 - 5
GFA50	0,435	4 - 5
GFB50	0,893	4 - 5

^a Número de espectro tratados = 10

Tabela 3. Densidade de defeitos (I_D/I_G) e número de camadas calculadas nas amostras de material em suspensão através dos espectros Raman ($\lambda_{excitação} = 532$ nm).

Material	I_D/I_G ^a	Nº de camadas
GFA10	0,698	4 - 5
GFB10	0,688	4 - 5
GFA50	0,769	4 - 5
GFB50	0,949	4 - 5

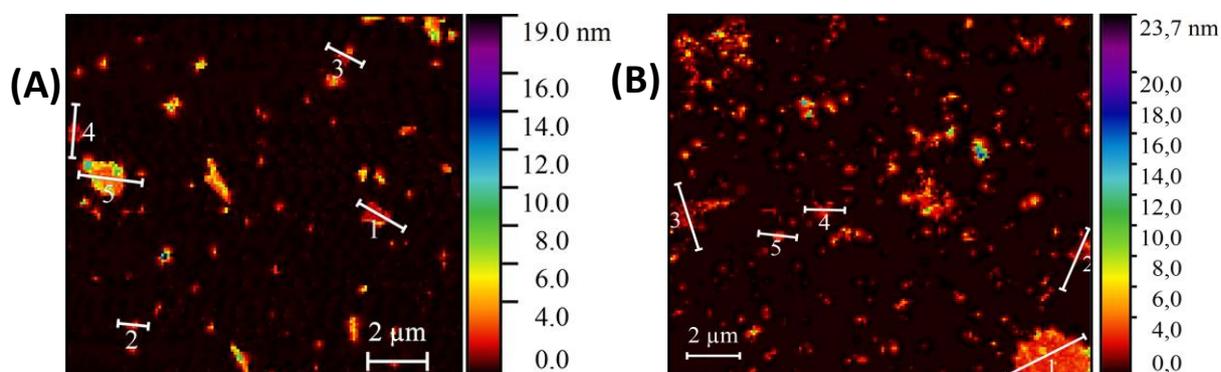
^a Número de espectro tratados = 10

Os resultados indicam que o número de defeitos não varia significativamente entre os diferentes materiais produzidos e os valores de (I_D/I_G) encontrados neste trabalho são inferiores a outros processos de esfoliação anódica descritos previamente que utilizam como eletrólito apenas Na_2SO_4 100 mmol L^{-1} , metano sulfonato de sódio 50 mmol L^{-1} ou pirofosfato tetrasódico 30 mmol L^{-1} (MUNUERA *et al.*, 2016) (PUNITH KUMAR; NIDHI e SRIVASTAVA, 2015).

4.1.4 Análise de microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma técnica de análise de superfície muito usada para a determinação da espessura de nanomateriais (NOVOSELOV *et al.*, 2004) (MUNUERA *et al.*, 2015) (MUNUERA *et al.*, 2017). Neste trabalho, o tamanho lateral das folhas e o grau de esfoliação do material produzido sob corrente de 50 mA também foi avaliado por medidas de AFM. As imagens 15 μm x 15 μm de dispersões de amostras de GFA50 e GFB50 preparadas sobre substrato de mica são apresentadas na figura 24.

Figura 24 – Imagens de AFM do material em suspensão obtidos de amostras de GFA50 (A) e GFB50 (B).

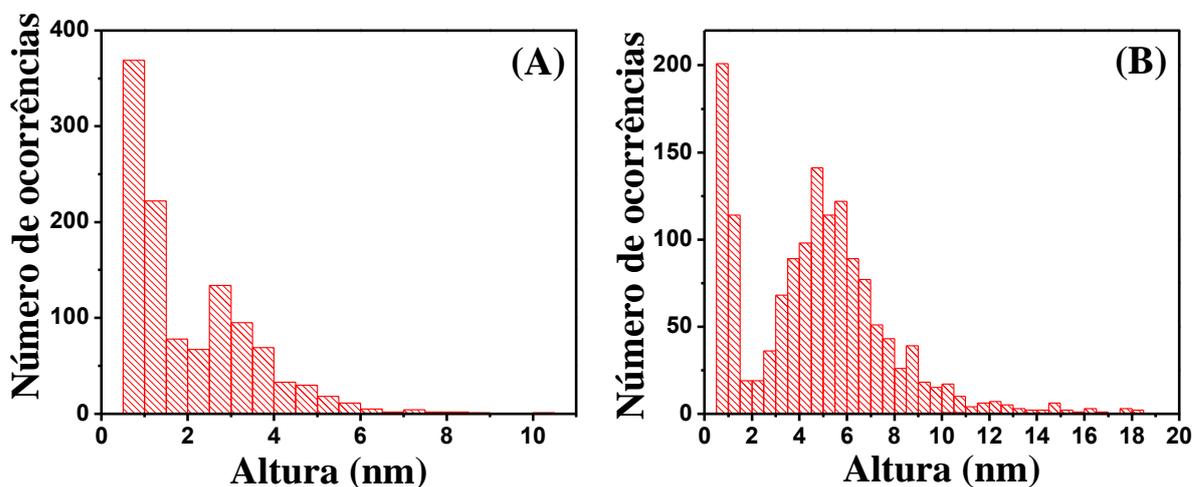


Observa-se diversas folhas, predominantemente com tamanho lateral que varia de 0,2 a 2 μm e com espessura aparente entre 1 e 4 nm, embora materiais mais grossos, com espessura de até 10 nm também podem ser identificados nas duas amostras. Para assegurar melhor precisão na estimativa da espessura dos materiais, a frequência de distribuição da altura das estruturas foi investigada através da análise de três imagens por amostra. O histograma de distribuição da altura das estruturas esfoliadas é mostrado na figura 25.

Para a amostra de GFA50, quase 60% das observações indicaram uma altura inferior a 2 nm, enquanto 33% delas situaram-se entre 2 e 4 nm. Considerando que em medidas de AFM a altura aparente de uma monocamada de grafeno pristina ou de uma forma oxidada sobre substrato de mica pode alcançar $\sim 0,9$ nm, devido a interações substrato-grafeno e grafeno-ponteira do AFM e à contribuição da camada de água adsorvida sobre a mica (XU, CAO e HEATH, 2010) (SHEARER *et al.*, 2016), pode-se inferir que nas amostras de GFA50 há predominância de estruturas de grafeno com poucas camadas, $N \leq 4$. Adicionalmente, pode-se afirmar $\sim 33\%$ das nanoestruturas de GFA50 tem altura ~ 1 nm, consistente com estruturas de grafeno monocamada. Quando se utiliza substrato de Si/SiO₂, a altura aparente de uma camada

de grafeno - medida por AFM pode atingir ~ 1 nm (NOVOSELOV *et al.*, 2004) (XU, CAO e HEATH, 2010) (SOLIS-FERNANDEZ *et al.*, 2010).

Figura 25 – Histogramas da altura das amostras de GFA50 (A) e GFB50 (B) produzidas pela esfoliação eletroquímica da grafita.

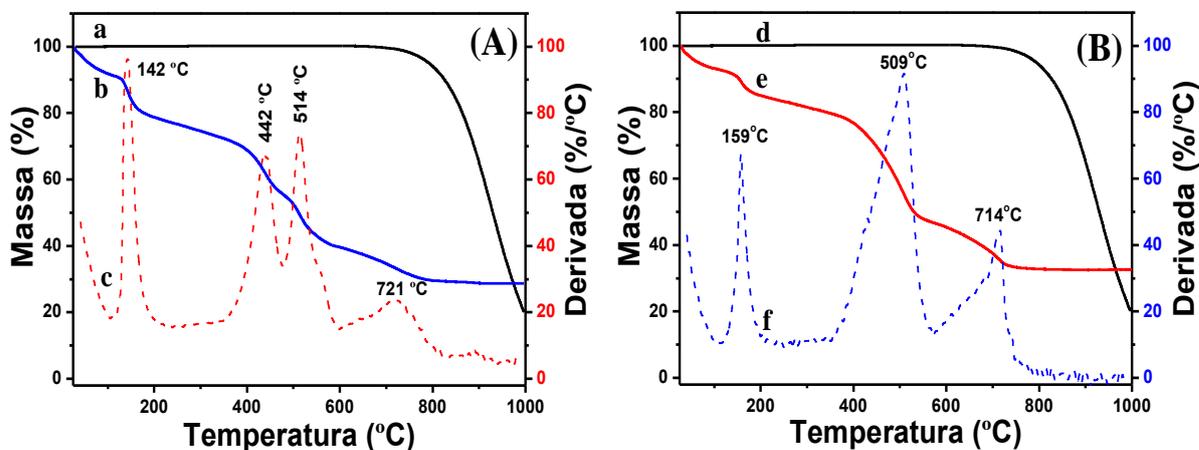


Na amostra de GFB50, por outro lado, o histograma mostra predominância de material com maior espessura. Apenas 24% do material apresenta espessura inferior a 2 nm, enquanto 48% das observações indicaram altura entre 2 e 6 nm, sugerindo que amostra predominam nanoestruturas com várias camadas, $4 \leq N \leq 15$. Em relação ao material mais fino, o pico em torno de 1 nm indica que ~14% das folhas de carbono é constituída de grafeno monocamada. De outro lado, os agregados de grafite, com altura >10 nm, representam um pouco menos de 4% das estruturas de carbono produzidas.

4.1.5 Medidas de análise térmica

As medidas termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de elucidar o comportamento térmico das amostras esfoliadas eletroquimicamente sob corrente de 50 mA em eletrólitos de contendo 10 e 100 mmol L⁻¹ em tampão fosfato, pH 9,0. A figura 26 mostra as curvas termogravimétricas da grafita (material precursor) das amostras de GFA50 (A) e GFB50 (B) e a derivada das curvas termoanalíticas do material esfoliado. Como esperado, o perfil termogravimétrico da grafita (curva a) mostra elevada estabilidade no intervalo que se estende da temperatura ambiente à aproximadamente 700 °C, onde inicia um processo de perda de massa que atinge 60 % à 1000°C devido à combustão do grafite e formação de CO₂ (WANG, *et al.*, 2008), em atmosfera de ar-sintético sob vazão de 100 mL min⁻¹.

Figura 26 – Curvas de análise térmica das amostras GFA50 (A) GFB50 (B) em atmosfera de ar-sintético de 25 a 1000°C. Grafita (a – d); Material esfoliado (b – e); Derivada primeira das curvas termogravimétricas, DTGs (c – f).



Para a amostra de GFA50, observa-se quatro processos de perda de massa, enquanto na amostra de GFB50 três eventos endotérmicos associados a perda de massa são observados à medida que a temperatura aumenta na razão de $5^{\circ} \text{C min}^{-1}$.

O primeiro evento para o GFA50 acontece próximo de 100°C e é atribuído a evaporação de moléculas de água adsorvidas no material, que corresponde a $\sim 10\%$ de perda de massa. Entre 100 e 200°C observa-se uma perda de massa de 10% acompanhado de um significativo sinal de pico endotérmico de DTA, com máximo em 142°C , que pode ser atribuído a eliminação de CO_2 , CO e vapor de H_2O resultantes da decomposição de grupos oxigenados lábeis ancorados nas estruturas de carbono (STANKOVICH *et al.*, 2007). No intervalo de temperatura que se estende de 400 a 550°C observa-se dois eventos endotérmicos sequencias com máximos em 442 e 514°C que contabilizam perda de massa de 33% . O sinal endotérmico em 442°C deve-se a eliminação de CO_2 pela remoção de grupos carboxílicos e lactonas presentes nas bordas e defeitos do material, seguida da eliminação de SO_2 provavelmente devido a decomposição de grupamento funcionais contendo sulfato (SIEGFRIED *et al.*, 2013). O evento que se observa entre 700 e 800°C é decorrente da presença de sulfato inorgânico na estrutura. Estudos anteriores realizados com técnicas de análise térmica combinada com infravermelho indicaram há formação de CO_2 na redução de sulfato inorgânico com carbono (HUMERES *et al.*, 2008) (SIEGFRIED *et al.*, 2013). Desta maneira, é possível sugerir que a etapa de perda de massa observada no pico endotérmico de 721°C pode ser atribuído a redução do enxofre inorgânico, proveniente do sal de Na_2SO_4 constituinte do eletrólito.

Para a amostra de GFB50, observa-se uma perda de massa de 8% no intervalo de temperatura de 25 a 100 °C atribuída a eliminação de água adsorvida, levemente menor em relação a amostra de GFA50. No intervalo de 120 e 200°C, há perda de massa de 5% devida a eliminação de grupos oxigenados lábeis adsorvidos nas estruturas de carbono, totalizando perda de 13%. Interessante observar que na comparação com o material de GFA50, há uma diminuição na perda de massa no material de GFB50 de ~7% no mesmo intervalo de temperatura, provavelmente devido a menor quantidade de grupamentos funcionais de oxigênio na sua estrutura do material. À maior perda de massa (32%) ocorre entre 350 e 550°C onde um único sinal endotérmico com máximo em 509 °C é observado, provavelmente devido a sobreposição dos sinais analíticos relacionados a perda de CO₂ pela decomposição de grupos carboxílicos e lactonas residuais e a eliminação de SO₂ da estrutura do material.

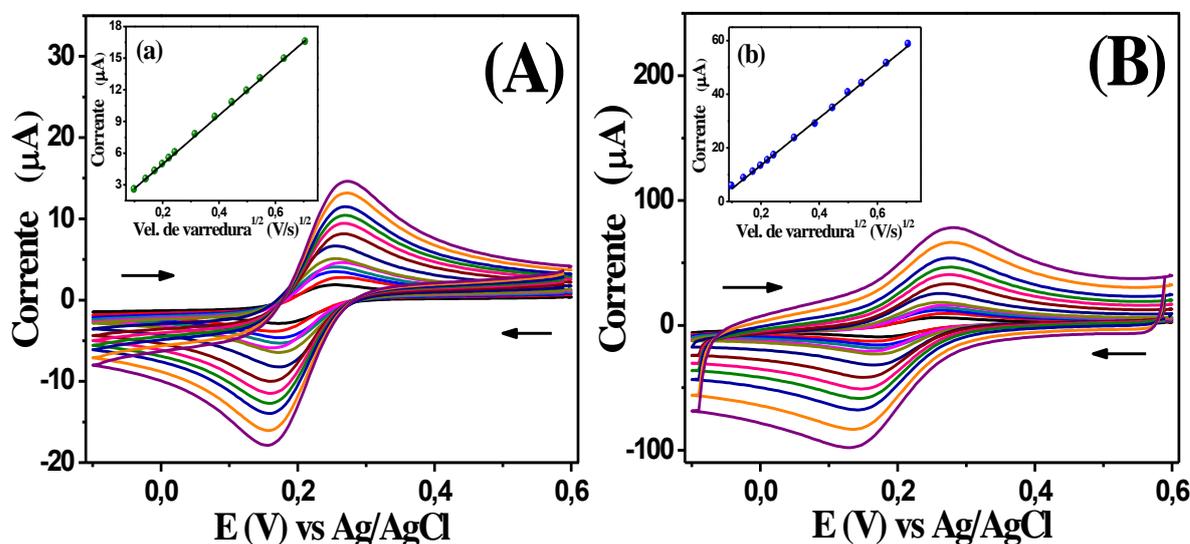
A maior quantidade de Na₂SO₄ utilizada no processo de esfoliação eletroquímica e a menor quantidade de grupamentos oxigenados na estrutura do material são indicativos deste comportamento. A perda de massa de 13% no intervalo de 600 a 800°C, relacionado a presença de sulfato inorgânico no material e o pico endotérmico em 714°C, de maior intensidade em relação ao observado com material de GFA50, são resultantes do uso de maior concentração de Na₂SO₄ no eletrólito.

4.1.6 Avaliação eletroquímica dos materiais por voltametria cíclica

Os processos de transferência de carga em eletrodos modificados com estruturas de grafeno produzidos nos processos de esfoliação eletroquímica foram estudados por voltametria cíclica com K₃[Fe(CN)₆] 2,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹, usado como eletrólito de suporte. O sistema redox ferri/ferrocianeto, [Fe(CN)₆]^{3-/4-} tem sido utilizado por diversos grupos para avaliar o efeito de grupos oxigenados e da microestrutura superficial de eletrodos de carbono como grafite pirolítico, nanotubos de carbono, grafeno e óxidos de grafeno sobre a cinética de resposta dos eletrodos (BROWNSON *et al.*, 2014) (JI *et al.*, 2006).

Os voltamogramas cíclicos típicos de K₃[Fe(CN)₆] 2,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ obtidos em diferentes velocidades de varredura com eletrodo de carbono vítreo antes (A) e após sua modificação com material esfoliado são apresentados na Fig. 27.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos de $K_3[Fe(CN)_6]$ 2,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura obtidos com eletrodos de carbono vítreo antes (A) e após a modificação (B) com estruturas de grafeno obtidas por esfoliação eletroquímica do grafite.



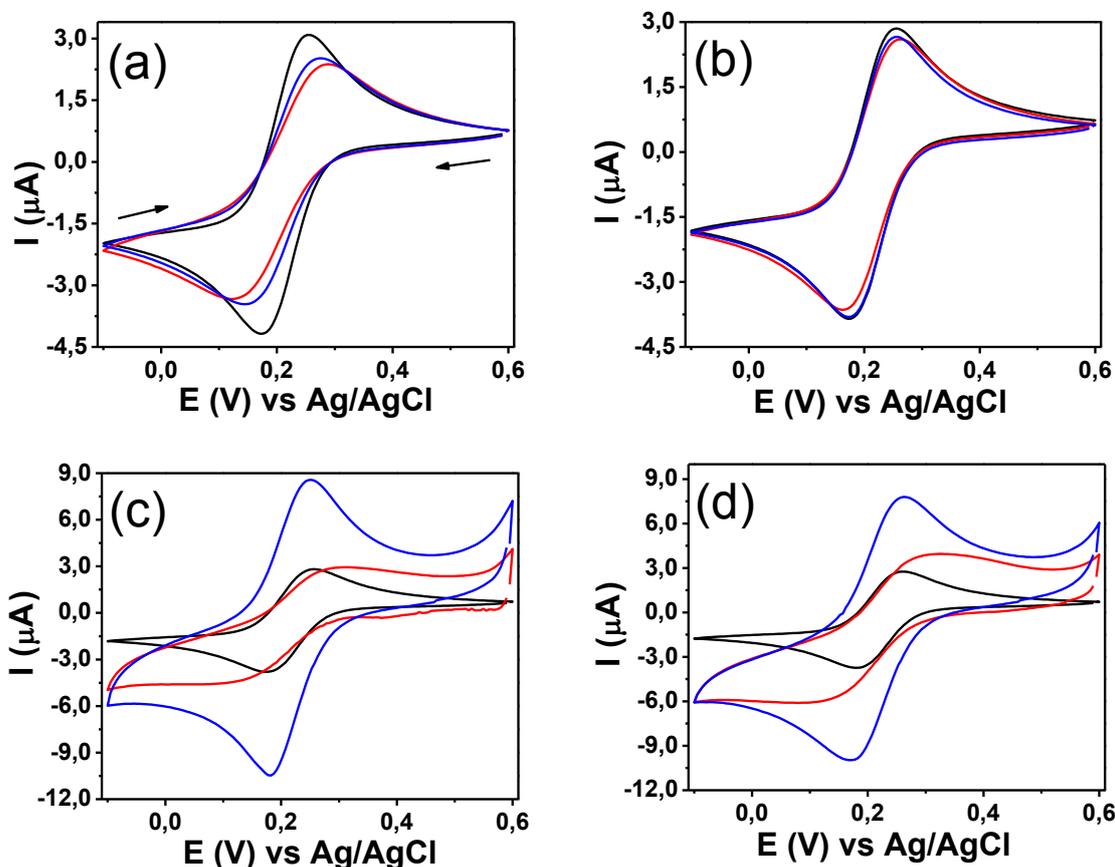
Os sinais de corrente de pico catódico obtidos dos voltamogramas registrados com cada um dos eletrodos aumentam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figuras 27a e 27b), indicando que os processos eletroquímicos das espécies eletroativas em ambos eletrodos são controlados por difusão e a corrente de pico (I_p) pode ser estimada pela equação de Randles-Sevcik (BARD, 2000):

$$I_p = (2,69 \times 10^5)^{3/2} \cdot n \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (\text{equação 2})$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação (neste caso, $n=1$), A é a área do eletrodo em cm^2 , C é a concentração em $mol\ cm^{-3}$, D é o coeficiente de difusão das espécies em $cm^2\ s^{-1}$ e v a velocidade de varredura em $V\ s^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos de carbono vítreo modificados com material esfoliado produzido sob corrente de 10 mA nas concentrações de 10 e 100 mmol L⁻¹ são apresentados na Figura 28. Os sinais de I vs E mostrados em vermelho foram obtidos com eletrodos modificados com material *in situ* e em azul, os sinais registrados após etapa de redução eletroquímica destes materiais. Todas as modificações eletroquímicas do material depositado sobre o substrato de carbono vítreo foram feitas através de ciclos de potencial ($n=10$) no intervalo de 0,0 a -1,5 V sob varredura de 50 mV s⁻¹.

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos de $K_3[Fe(CN)_6]$ 2,0 mmol L⁻¹ em KCl 0,10 mol L⁻¹ obtidos com eletrodos de carbono vítreo antes e após modificação da superfície com material de filme interfacial (a-b) e com material em suspensão (c-d) de GFA10 e GFB10. Varredura de potencial: 20 mVs⁻¹.



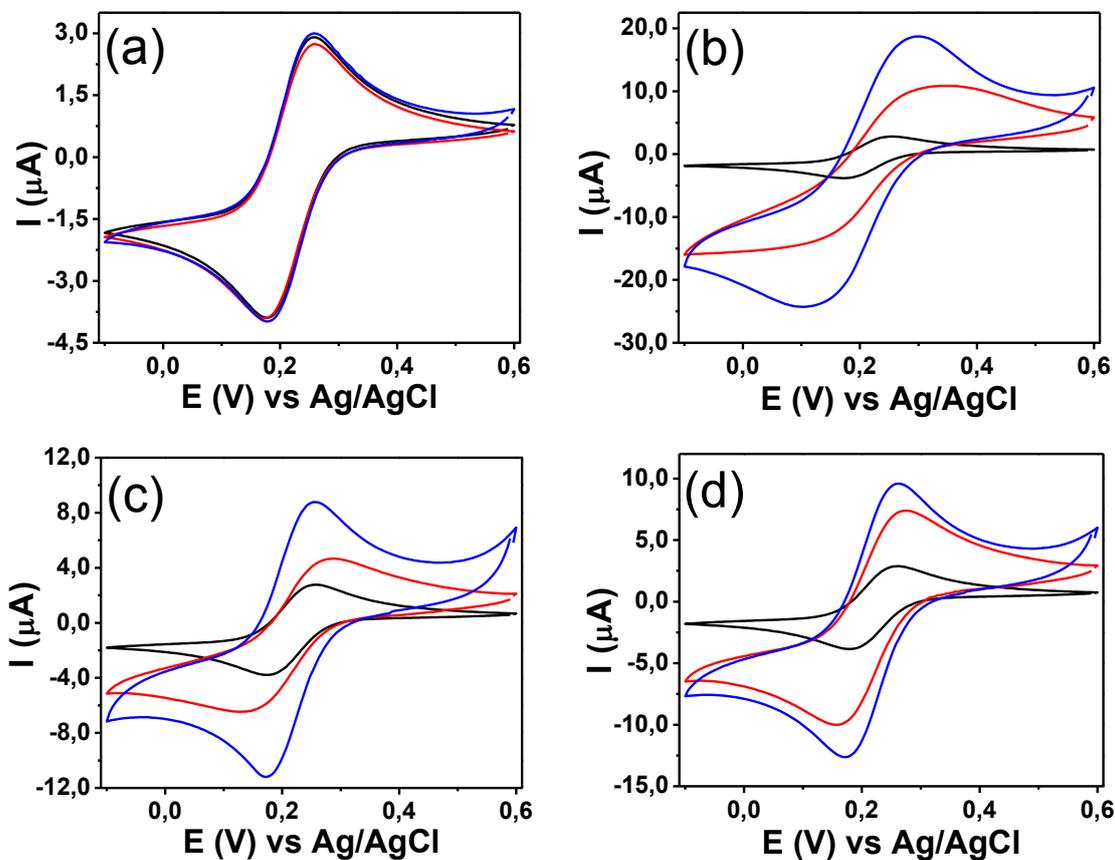
O voltamograma de $K_3[Fe(CN)_6]$ 2,0 mmol L⁻¹ em KCl 0,10 mol L⁻¹ obtido com eletrodo de carbono vítreo apresenta um pico de redução ($E_{p_c} = +0,180$ V) e um pico de oxidação ($E_{p_a} = +0,249$ V) sob varredura de 20 mVs⁻¹. O valor do ΔE_p ($E_{p_c} - E_{p_a}$) é um fator importante a ser considerado na avaliação de um material de eletrodo, sendo utilizado no cálculo da constante de velocidade de transferência de carga observada experimentalmente (K^o_{obs}). A diminuição do ΔE_p é um indicativo do aumento na reversibilidade do sistema redox utilizado, o que é usualmente atrativo para diversas aplicações.

Os resultados deste estudo mostram que eletrodos modificados com material do filme interfacial, mais leve (Fig. 28 a – b) apresentam sinais de corrente de pico bem definidos e com valores levemente menores em relação aos eletrodos não modificados. Ao avaliar a modificação de eletrodos com grafeno, Brownson e colaboradores também observaram um decréscimo do sinal de corrente com o par redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ e atribuíram este comportamento a lenta transferência de carga aos planos basais de estrutura de grafeno preservado (BROWNSON *et al.*, 2012).

Eletrodos modificados com material em suspensão, por outro lado, não mostram sinais de corrente de pico bem definidos com eletrodos obtidos antes da etapa de modificação eletroquímica. O aspecto sigmoidal dos voltamogramas sugere que há uma mudança no transporte de massa da espécie eletroativa, semelhante ao que ocorre com microeletrodos, indicando uma mudança do processo de difusão linear, esperada para eletrodos de tamanho convencional para difusão radial, observada em micro e nanoeletrodos. Voltamogramas com aspecto similar foram obtidos com eletrodos preparados com amostras de grafeno depositados por *drop-casting* sobre um substrato, dando origem a estruturas denominadas de *quasi*-grafeno e grafite (BROWNSON *et al.*, 2014). Estruturas de *quasi*-grafeno se originam de ilhas de multicamadas de grafeno contendo em média 4 camadas, suportadas sobre uma camada de grafeno (BROWNSON *et al.*, 2014). Valota e colaboradores descrevem que eletrodos de grafeno podem apresentar melhor transferência de elétrons quando há defeitos intersticiais e espécies químicas ancoradas na estrutura, devido ao aumento de bordas, sendo, portanto, atrativos a aplicações em sensores (VALOTA *et al.*, 2011). Porém, a quantidade de defeitos e principalmente a carga dos grupamentos ancorados sobre a superfície de eletrodos pode minimizar o sinal de corrente em razão de efeitos de repulsão do analito. Pode-se afirmar que a presença de grupos funcionais na superfície do eletrodo, como grupamentos carboxílicos dissociados provoca repulsão dos ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ levando a diminuição da concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ nas vizinhanças da superfície do eletrodo e no valor da constante aparente de velocidade de transferência de carga. De outro lado, a medida que boa parte destes grupamentos são removidos na estrutura do eletrodo na etapa da redução eletroquímica, observa-se aumento significativo nos valores de corrente de pico, conforme ilustra os voltamogramas em azul na Fig. 28 c – d.

Os perfis dos voltamogramas obtidos com eletrodos modificados com material esfoliado sob corrente mais elevada - 50 mA, são apresentados na figura 29. Os sinais de corrente mostram picos bem definidos, indicando a predominância de processo de difusão linear das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo. O aumento da corrente de pico sugere um aumento do efeito de bordas e defeitos nos planos da superfície do eletrodo modificado (BANKS *et al.*, 2004) (DAVIES *et al.*, 2005). Observa-se, também, que a modificação eletroquímica dos eletrodos intensifica os sinais de corrente de pico catódico e anódico e mostra um decréscimo na diferença entre os potenciais de pico em relação aos eletrodos preparados com modificação *in situ*, o que confere maior reversibilidade do sistema redox, sugerindo um aumento na velocidade de transferência de elétrons.

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos de $K_3[Fe(CN)_6]$ 2,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ obtidos com eletrodos de carbono vítreo antes e após modificação com material de filme interfacial (a-b) e com material em suspensão (c-d) de GFA50 e GFB50. Varredura de potencial: 20 mVs⁻¹.



A quantificação do aumento da velocidade de transferência de carga nos eletrodos modificados com material em suspensão de GFA50 e GFB50 foi estimada através do cálculo da constante de velocidade de transferência de carga observada experimentalmente (K^o_{obs}). O valor de K^o_{obs} foi determinado pelo método desenvolvido por Nicholson (NICHOLSON, 1965) que relaciona a separação dos picos anódicos e catódicos ΔE_p com um parâmetro cinético adimensional (ψ) tabelado.

Os valores de K^o_{obs} obtidos para GFA50 (Fig. 29 c) antes (curva em vermelho) e após modificação eletroquímica (curva em azul) foram $2,91 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ e $1,15 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$, respectivamente, indicando um aumento de 4 vezes no processo de transferência de carga com a redução de grupos oxigenados na superfície do eletrodo.

No eletrodo modificado com GFB50 (Fig. 29d), o valor de K^o_{obs} variou de $4,56 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (curva em vermelho) para $1,03 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$, o que representa um aumento de 2,3 vezes no processo de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução.

Adicionalmente, a área efetiva dos eletrodos modificados eletroquimicamente também foi determinada para estimar a contribuição deste parâmetro no sinal analítico. Para tanto, medidas de voltametria cíclica de $K_3[Fe(CN)_6]$ 2,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura foram realizadas. Com os sinais de corrente de pico (I_p) plotados em função da raiz da velocidade varredura estimou-se o coeficiente angular das retas que, substituído na equação de Randles-Sevcik (equação 1), permitiu calcular a área ativa de cada eletrodo.

A tabela 4 mostra os valores de área ativa dos eletrodos para cada amostra avaliada. Todos materiais apresentaram aumento de área ativa em relação ao eletrodo de carbono vítreo, sendo mais significativos com eletrodos modificados com material em suspensão, com incremento de 6 vezes para GFA50 e 5,5 vezes para GFB50, o que é um atrativo para aplicações que visam melhorar a sensibilidade de sensores voltamétricos e amperométricos.

Tabela 4 – Área efetiva do eletrodo de carbono vítreo modificado (cm²) com amostras de material esfoliado.

Materiais	Filme interfacial	Material em suspensão
GFA50	0,020 ± 0,001	0,091 ± 0,002
GFB50	0,022 ± 0,002	0,083 ± 0,002

Área do eletrodo de carbono vítreo = 0,015 cm²

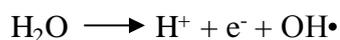
4.2 Esfoliação Eletroquímica da grafita em eletrólito multifuncional contendo sulfato e sulfito de sódio em tampão fosfato, pH 9,0

Conforme descrito na Introdução, a esfoliação eletroquímica baseia-se na intercalação de íons entre as camadas de carbono no eletrodo de grafite promovida pela circulação de corrente na célula eletroquímica. Os íons intercalados aumentam a distância entre as camadas de carbono no grafite e, em consequência, facilitam a separação das camadas dando origem a esfoliação do material. No processo de esfoliação anódica, o eletrodo de trabalho é submetido a aplicação de um valor de potencial positivo que induz a formação de espécies de oxigênio reativas (O₂, OH• entre outras) nas vizinhanças do eletrodo de grafite resultantes da oxidação de moléculas de águas, as quais provocam oxidação nas regiões de bordas e de defeitos do eletrodo de grafita. Esta etapa induz ao aumento no espaçamento das camadas nas regiões oxidadas, abrindo o caminho para inserção de ânions entre os planos do material de carbono. A

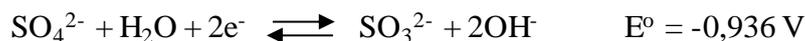
geração de espécies químicas gasosas, aumenta a pressão entre as lamelas de grafite e contribui favoravelmente para o processo de esfoliação. Como pode ser visto no item 4.1, a escolha do eletrólito é fundamental para minimizar os efeitos de oxidação na estrutura do grafite. Mais recentemente, novas estratégias têm sido avaliadas para este propósito que incluem o uso de aditivos como melanina (CHEN *et al.*, 2015) ou agentes antioxidantes como borohidreto de sódio, ácido ascórbico, ácido gálico, hidrazina e *N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) (YANG *et al.*, 2015) em meio neutro. Da mesma forma, alguns eletrólitos multifuncionais capazes de atuar simultaneamente como eletrólitos e como agentes de prevenção de processos de oxidação têm sido investigados (MUNUERA *et al.*, 2016).

Neste trabalho, íons sulfito, SO_3^{2-} foram usados na composição do eletrólito com Na_2SO_4 em meio de tampão fosfato, pH 9,0, como agente de prevenção de oxidação de estruturas de grafite. O íon sulfito é um agente antioxidante de baixo custo muito utilizado na indústria de alimentos e o principal conservante na indústria de sucos de frutas e vinhos (MACHADO, TOLEDO e VICENTE, 2006).

No processo de esfoliação do grafite, quando se aplica um sinal de corrente entre 10 e 50 mA, o potencial do eletrodo de trabalho assume um valor de potencial que oscila, usualmente, entre 3,0 e 4,0 V *vs* Ag/AgCl. Nestas condições, a eletrólise da água que inicia com valores de potencial acima de 1,23 V *vs* ENH, gera O_2 e outras espécies reativas intermediárias nas vizinhas do eletrodo de trabalho (BERGMANN e ROLLIN, 2007)

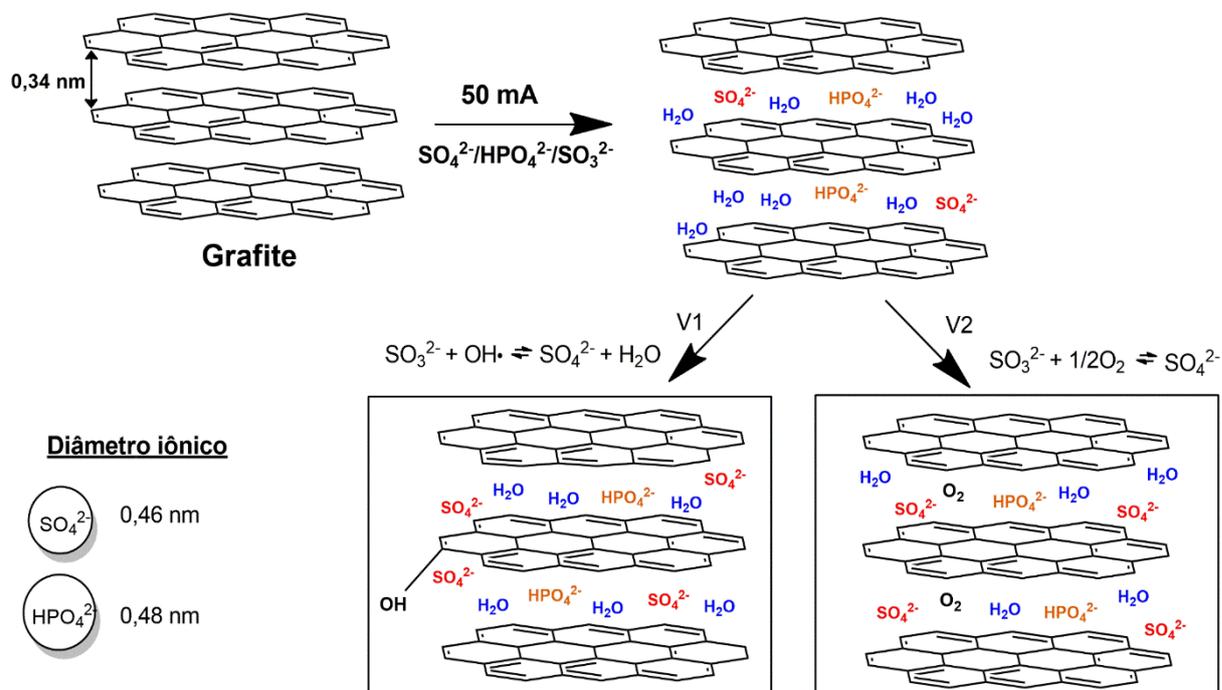


Os radicais $\text{OH}\bullet$ formados provocam a oxidação na região das bordas e de defeitos do eletrodo de grafite, necessários para expansão das camadas de grafite e a inserção dos íons intercalantes de SO_4^{2-} e HPO_4^{2-} entre os planos. No entanto, devido a elevada reatividade e falta de seletividade dos radicais $\text{OH}\bullet$, o processo de oxidação do grafite estende-se aos planos do material. Para evitar estes danos, o sulfito deve atuar como agente redutor no meio, cedendo elétrons aos radicais $\text{OH}\bullet$ para formação de íons hidroxilas (OH^-) e de íons sulfato, de acordo com as semi-reações indicadas a seguir. Do ponto de vista termodinâmico, a reação é altamente favorável em meio alcalino, de acordo com os valores de potenciais padrão (SAWYER, SOBKOWIAK e ROBERTS, Jr., 1995).



A figura 30 ilustra o processo de esfoliação eletroquímica anódica com a adição do sulfito sódio.

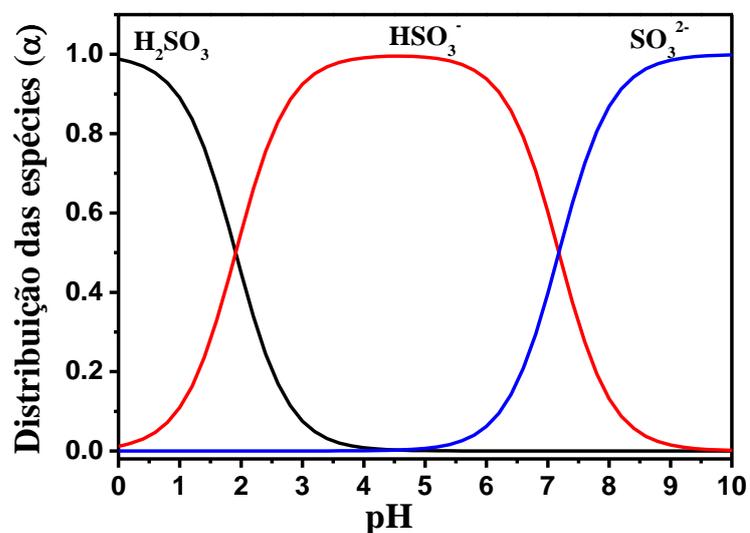
Figura 30 – Ilustração esquemática do processo de esfoliação eletroquímica anódica do grafite com a adição do íon sulfito.



O sulfito do meio também consome O_2 , contribuindo na formação de íons sulfato. Um diagrama de distribuição das espécies de S(IV) em função do pH da solução é apresentado na figura 31. A curva em azul mostra que em pH 9,0, o íon sulfito é a espécie predominante (> 98,5%) na solução eletrolítica.

Os resultados a seguir mostram a influência do uso de sulfito 5 mmol L^{-1} e 50 mmol L^{-1} na composição de eletrólitos empregados na esfoliação eletroquímica da grafita sob corrente de 50 mA.

Figura 31 – Diagrama de distribuição das espécies de enxofre (IV) em função do pH.



4.2.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias do material esfoliado com eletrólitos contendo sulfito de sódio 5 mmol L⁻¹ e 50 mmol L⁻¹ após tratamento eletroquímico sob corrente de 50 mA são mostrados nas figuras 32 e 33.

Figura 32 – Micrografias de MEV obtidas de grafita esfoliada sob corrente de 50 mA em eletrólito contendo de Na₂SO₄ 10 mmol L⁻¹, Na₂SO₃ 5,0 mmol L⁻¹ e tampão fosfato, pH 9,0.

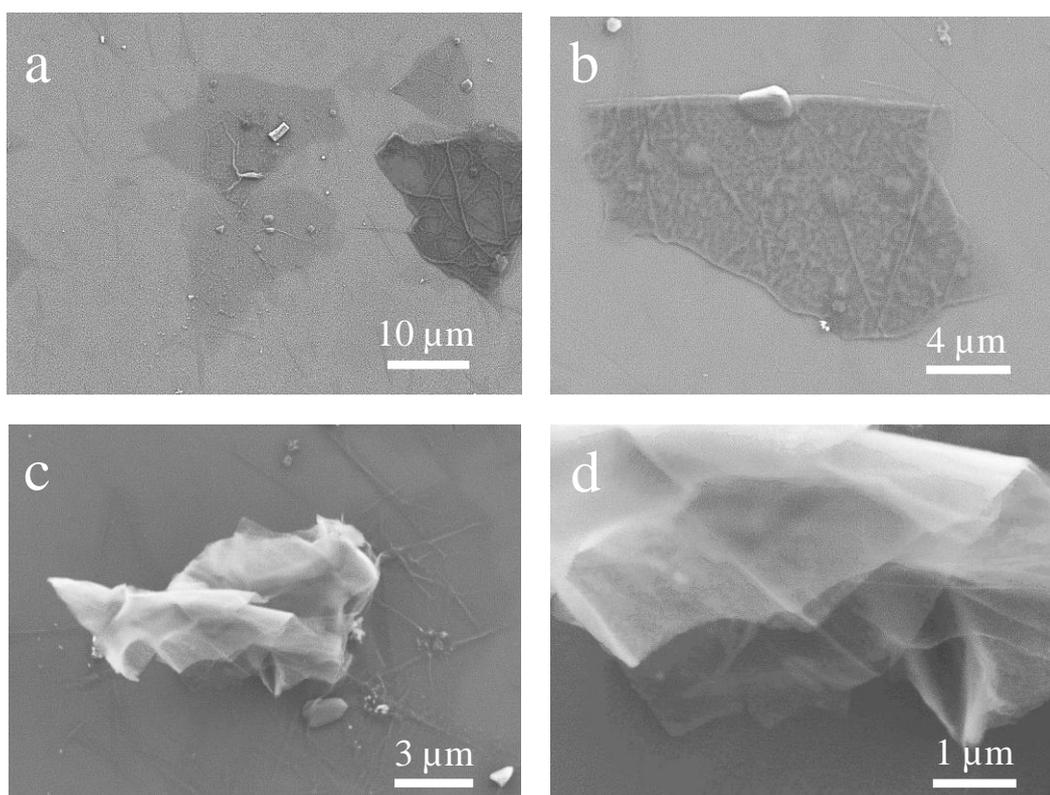
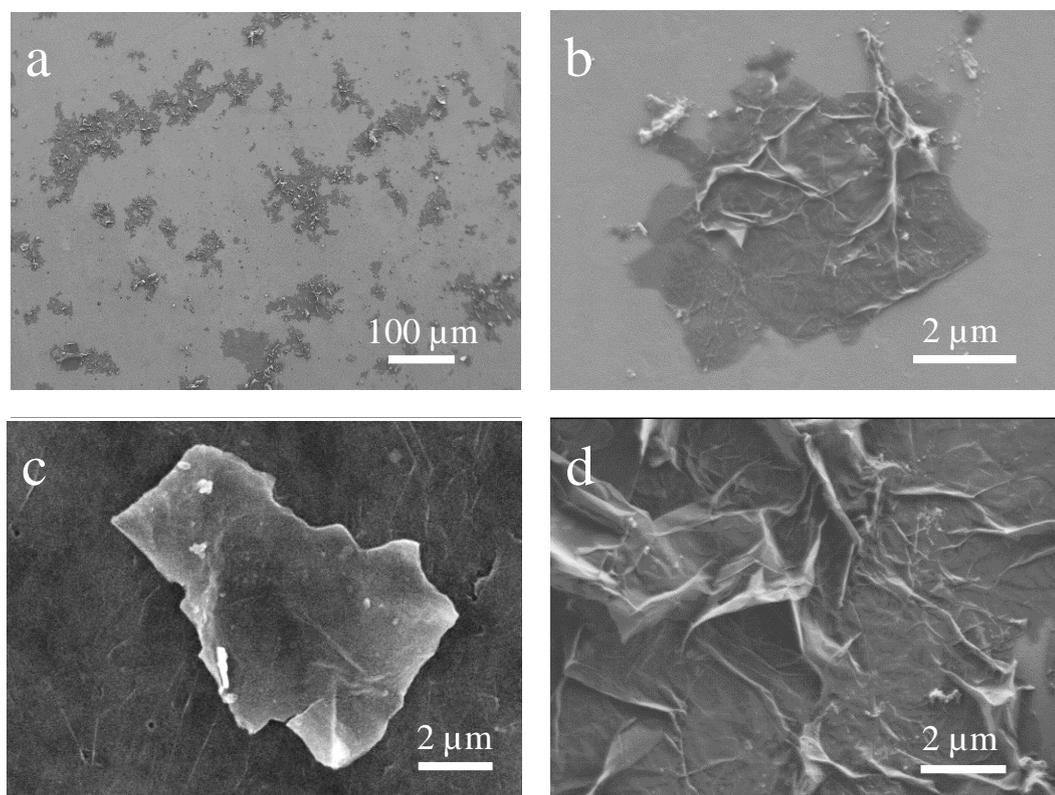


Figura 33 – Micrografias de MEV obtidas de grafita esfoliada sob corrente de 50 mA em eletrólito contendo de Na_2SO_4 100 mmol L^{-1} , Na_2SO_3 50,0 mmol L^{-1} e tampão fosfato, pH 9,0.

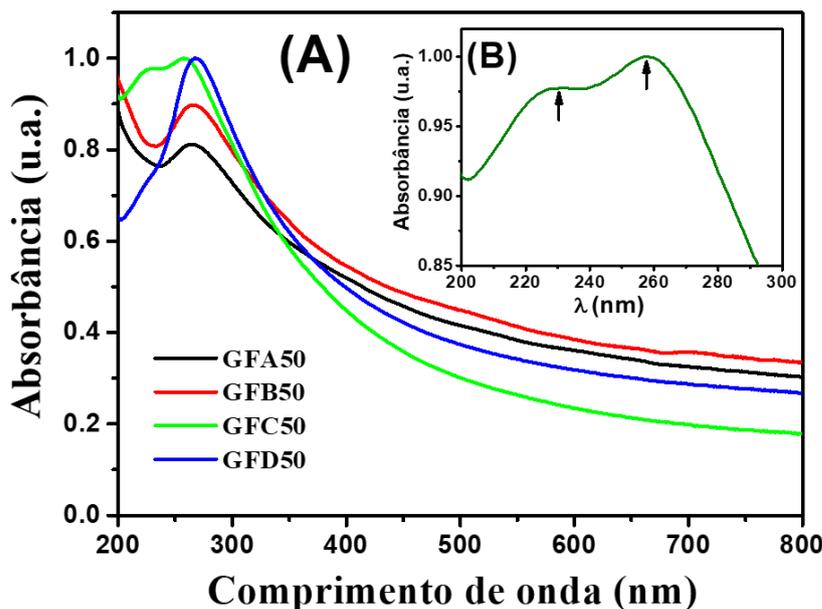


4.2.2 Medidas de Espectroscopia eletrônica no UV-Vis

Os espectros eletrônicos de dispersões obtidas de esfoliações eletroquímicas da grafita sob corrente de 50 mA em eletrólitos sem (GFA50 e GFB50) e com adição de sulfito de sódio (GFC50 e GFD50) são apresentados na figura 34. Todos os espectros mostram uma banda de absorção com máximo em 268 ± 2 nm, à exceção do material GFC50, seguida de um significativo sinal de absorbância na faixa de 300 a 800 nm devido à presença de material grafítico em suspensão. Conforme discutido previamente, a banda em torno de 268 nm refere-se a transições $\pi-\pi^*$ de ligações $\text{C}=\text{C}$ na estrutura aromática do material e o deslocamento desta banda para a região do vermelho (maior λ) é um indicativo da maior quantidade de carbonos sp^2 no material esfoliado (TÖLLE, FABRITIUS e MÜLHAUPT, 2012). O espectro obtido com material disperso esfoliado em eletrólito de Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} , Na_2SO_3 5,0 mmol L^{-1} em tampão fosfato 10 mmol L^{-1} (GFC50) mostra duas bandas de absorção: a primeira de menor intensidade em 231 nm e a segunda com maior sinal de absorbância em 259 nm (indicadas pelas fechas na figura 32B), sugerindo a presença de estruturas de grafeno oxidadas e de óxido de grafeno parcialmente reduzido na dispersão. Melhor eficiência na esfoliação eletroquímica da

grafita, no entanto, foi obtida em eletrólito contendo 50 mmol L^{-1} de Na_2SO_3 , onde o espectro eletrônico mostra uma banda intensa com $\lambda_{\text{máximo}}$ em 270 nm, conforme ilustra a curva de GFD50.

Figura 34 – Os espectros eletrônicos de dispersões obtidas de esfoliações eletroquímicas da grafita sob corrente de 50 mA em eletrólitos sem (GFA50 e GFB50) e com adição de sulfito de sódio (GFC50 e GFD50).



A curva de calibração apresentada no item 4.1.2 (Figura 16) foi utilizada para estimar as concentrações de grafeno nas dispersões amostras obtidas da esfoliação eletroquímica da grafita obtidos com adição do sulfito de sódio ao eletrólito. Os resultados destas determinações efetuadas em triplicata são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Valores de absorbância e concentração de grafeno encontradas nas amostras de grafite esfoliado sob corrente de 10 e 50 mA em meio de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ e tampão fosfato, pH 9,0.

Materiais	Abs. \pm dp ^a	Concentração ^b , mg mL^{-1}	Quantidade, $\mu\text{g A}^{-1} \text{s}^{-1}$
GFC50	$0,379 \pm 0,005$	$0,66 \pm 0,01$	3,67
GFD50	$0,986 \pm 0,005$	$1,72 \pm 0,01$	9,56

^a valor médio de três medidas;

^b Concentração de grafeno corrigida pelo fator de diluição

Em eletrólitos contendo sulfito, observa-se que a produtividade do processo de esfoliação decresce, devido a consumo de radicais $\text{OH}\cdot$ e de O_2 pelo agente redutor com a formação de íons OH^- e de SO_4^{2-} . A produtividade do processo de esfoliação que assegura

obtenção do material de GFC50 é de 13,2 mg/hora enquanto em GFD50 é de 34,4 mg de mg/hora.

4.2.3 Medidas de espectroscopia Raman

Baseados nas informações apresentados previamente no item 4.1.4, empregou-se a espectroscopia Raman para avaliar a qualidade estrutural dos materiais de carbono das amostras produzidas pelo processo de esfoliação eletroquímica da grafita com o uso de eletrólito multifuncional. Os espectros Raman, mostrados nas figuras 35 e 36 são representativos das estruturas predominantes (> 60%) em cada amostra.

Figura 35 – Espectros Raman dos filmes interfaciais obtidos de amostras de GFC50 (A) e GFD50 (B). No destaque a banda 2D do espectro ampliada.

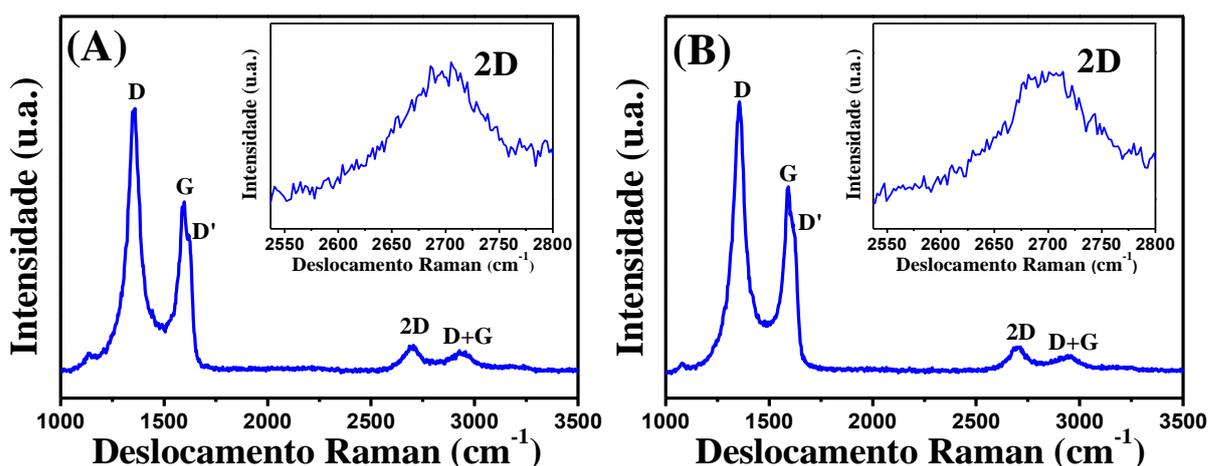
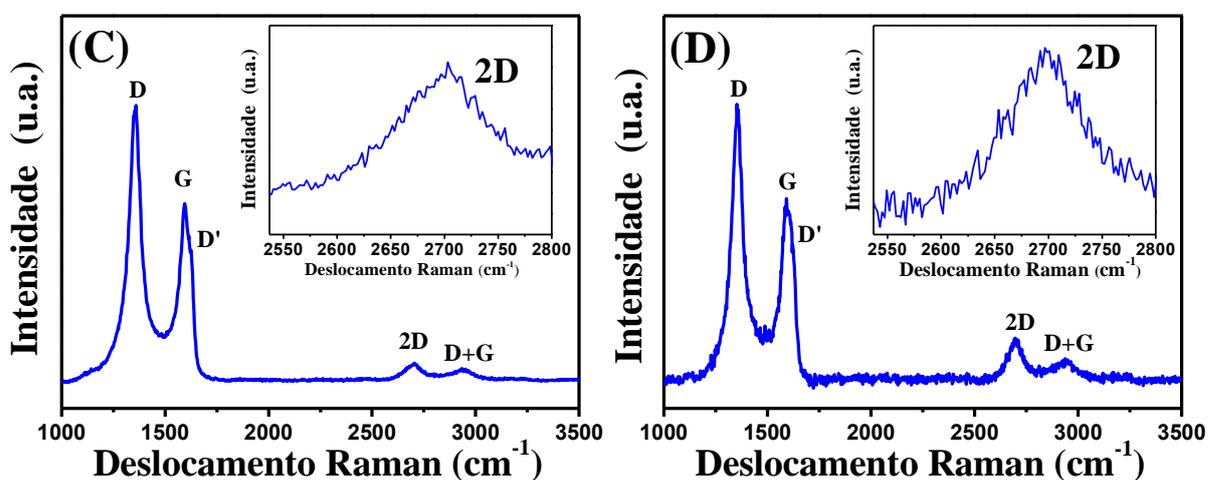


Figura 36 – Espectros Raman dos materiais em suspensão obtidos de dispersões de GFC50 (A) e GFD50 (B). No destaque observa-se a banda 2D do espectro ampliada.



De uma maneira genal, observa-se na região espectral de 1.000 a 1.700 cm^{-1} , um aumento na intensidade da banda D centrada em 1350 cm^{-1} . Esta banda indica que há aumento na concentração de defeitos na estrutura cristalina das folhas de grafeno que pode ser associada ao aumento de bordas e de vacâncias e de grupamentos funcionais ancorados a estrutura.

A banda G próximo de 1.580 cm^{-1} , por sua vez, apresenta uma menor intensidade em relação a banda D e mostra um alargamento do pico logo após o sinal atingir o valor máximo, próxima a região espectral de 1.620 cm^{-1} devido a contribuição da D'. A contribuição da banda D' no sinal analítico pode ser melhor visualizada na figura 37 pela deconvolução das bandas D, G e D' na faixa espectral 1.100 – 1.800 cm^{-1} do espectro Raman obtido com o material GFD50. Esta banda aparece em estruturas de grafeno de poucas camadas e está associada a presença de defeitos na rede cristalina de carbonos sp^2 (RAO *et al.*, 2009) (SAITO *et al.*, 2011) (LEE *et al.*, 2012).

Na região de 2.000 a 2.800 cm^{-1} , a banda G' próximo de 2.690 cm^{-1} diminui de intensidade sugerindo perda de simetria da estrutura causada pelo aumento da concentração de defeitos na estrutura e observa-se a presença da banda D+G próximo de 2.800 cm^{-1} .

A densidade de defeitos nas estruturas esfoliadas na presença de SO_3^{2-} foi estimada através da relação da intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) nos espectros Raman. Os resultados destas determinações, apresentados na tabela 6, correspondem aos valores médios obtidos de 10 diferentes espectros avaliados para cada amostra.

Figura 37 – Espectros Raman de uma amostra de material em suspensão de GFD50 com as bandas D, G e D' deconvoluídas.

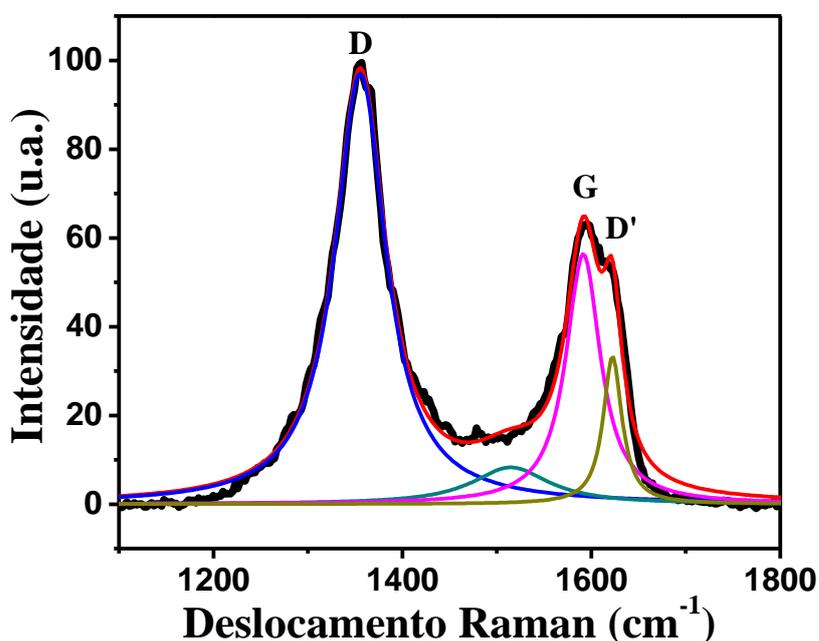


Tabela 6 – Densidade de defeitos (I_D/I_G) estimadas nas amostras do filme interfacial e material disperso através dos espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 532 \text{ nm}$).

Material	I_D/I_G^a	
	Filme Interfacial	Material disperso
GFC50	1,925	1,734
GFD50	1,631	1,631

^aNúmero de espectro tratados = 10

Na comparação com os materiais obtidos de amostras de GFA10, GFB10, GFA50 e GFB50, os valores de I_D/I_G aumentaram significativamente, sugerindo um aumento de defeitos nas estruturas produzidas em eletrólito contendo SO_3^{2-} . Cabe ressaltar, no entanto, que a distribuição espacial dos defeitos e não apenas a densidade deles na estrutura de grafeno tem influência na intensidade da banda D. Assim, materiais de grafeno que apresentam quantidades de defeitos similares, mas com folhas de material com espaçamento diferente entre os defeitos deverão apresentar diferentes valores de I_D/I_G (SAITO *et al.*, 2011) (FERRARI e BASKO, 2013). Para aplicações em sistemas eletroquímicos, a incidência de bordas e buracos nos planos de grafeno multicamadas facilita a inserção dos íons entre as camadas do material e melhora a capacitância dos materiais (OH *et al.*, 2014).

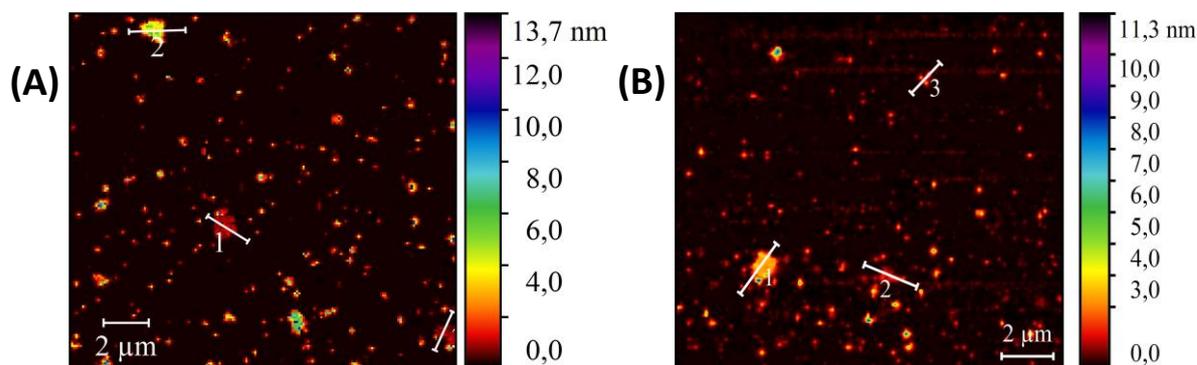
4.2.4 Análise de microscopia de força atômica (AFM)

As medições de AFM também foram utilizadas na avaliação do tamanho lateral das nanoestruturas de carbono e o grau de esfoliação do material em suspensão presente nas dispersões de GFC50 e GFD50. As imagens de estruturas obtidas de amostras preparadas por deposição líquida sobre um substrato de mica seguida de etapa de secagem a temperatura ambiente estão apresentadas na figura 38.

Observa-se uma grande quantidade de folhas com tamanho lateral que varia de 0,2 a 2 μm e com espessura aparente entre 1 e 4 nm. Alguns agregados de grafite também são identificados nas imagens de GFD50.

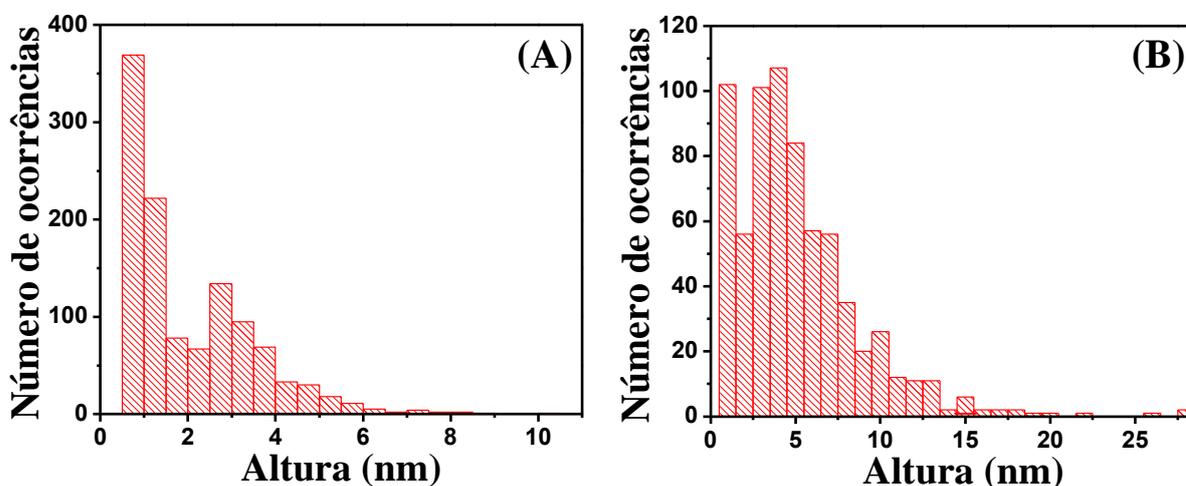
A exemplo da análise efetuada com as amostras de GFA50 e GFB50, histogramas da distribuição da altura das estruturas de carbono obtidos da análise de três imagens por amostra foram elaborados e são ilustrados na figura 39. Na amostra de GFC50, os resultados indicam que ~57% do material apresenta altura inferior a 2 nm, enquanto 32% do material esfoliado apresenta distribuição de altura entre 2 e 4 nm.

Figura 38 – Imagens de AFM de amostra de material em suspensão de GFC50 (A) e GFD50 (B) sobre substrato de mica.



O histograma do material de GFD50 indica que 65% das nanoestruturas apresentam altura < 5 nm, enquanto 27% do material mostra altura entre 5 e 10 nm. Da mesma forma que se observa com as amostras de GFB50, algumas estruturas de grafite (altura > 10 nm) também são detectadas (6% do total) na amostra de GFD50.

Figura 39 – Histogramas da altura das amostras de GFC50 (A) e GFD50 (B) produzidas pela esfoliação eletroquímica da grafita.



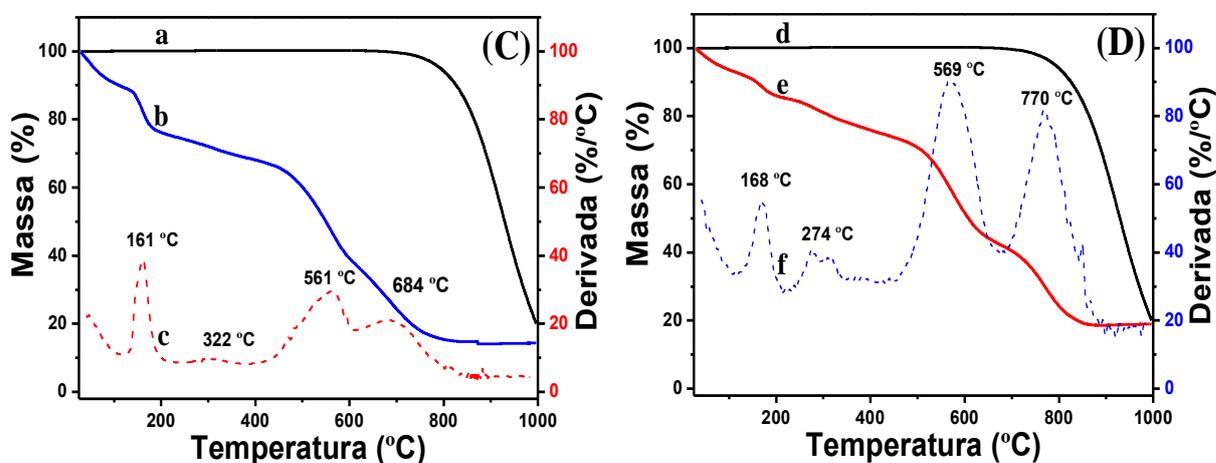
Considerando que estas estruturas de grafite mostram dimensões laterais aparente que variam com as dimensões das estruturas mais finas, não se pode desconsiderar que algumas das folhas de dimensões maiores possam ter permanecido nas dispersões após etapa de centrifugação. Por outro lado, não se pode descartar também que essas estruturas possam ser o produto da reaglomeração de folhas de grafeno sobre o substrato de mica devido ao processo de preparação de amostra.

Para estimar o grau de esfoliação das nanoestruturas produzidas em eletrólito contendo sulfito, considerou-se que a altura aparente de uma monocamada de grafeno pristina ou de uma forma oxidada sobre substrato de mica pode ser de $\sim 0,9$ nm por medidas de AFM. (XU, CAO e HEATH, 2010) (SHEARER *et al*, 2016). Com estas informações, pode-se inferir que no material de GFC50 as nanoestruturas mostram predominância de poucas camadas ($N < 3$), sendo 31% constituídas de grafeno monocamada. No material de GFD50, $\sim 15\%$ das estruturas tem características de grafeno com $N \leq 2$. A predominância é de material com $N \leq 11$.

4.2.5 Medidas de análise térmica

As medidas de termoanálise proporcionam informações adicionais sobre as estruturas esfoliadas na presença de Na_2SO_3 no eletrólito. As curvas termogravimétricas de amostras de GFC50 e de GFD50 e as suas derivadas são apresentadas na figura 40.

Figura 40 – Curvas de análise térmica das amostras GFC50 (A) GFD50 (B) em atmosfera de ar-sintético de 25 a 1000°C. a-d) Grafita; b-e) Amostras de material esfoliado; c-f) Derivada primeira das curvas termogravimétricas, DTGs.



A perda de massa total observada entre a temperatura ambiente e 1000 °C foi de $\sim 82\%$ para os dois materiais, atribuídos a eliminação de H_2O , CO , CO_2 e SO_2 (JUSTH *et al*. 2017). No intervalo de temperatura que se estende até 120 °C, a perda de massa é atribuída principalmente a eliminação de H_2O adsorvida das estruturas de carbono. Entre 130 e 200 °C, observa-se um pico endotérmico em 160 °C para GFC50 associado a perda de massa de 13%, devida a eliminação de grupos oxigenados lábeis ancorados nas estruturas. Para o material de GFD50, a perda de massa foi de apenas 5% no mesmo intervalo de temperatura, indicando uma

menor quantidade de grupos oxigenados funcionalizados na estrutura. Na faixa de temperatura de 200-300 °C, o sinal endotérmico exibido em 274 °C na amostra de GFD50 está associado perda de massa de 5% devido a formação de SO₂ (JUSTH *et al.* 2017), sugerindo que a concentração de S(IV) e S(VI) usados no eletrólito durante o processo de esfoliação pode estar contribuindo para este sinal.

Na região que se estende de 450 a 850 °C, dois eventos de perdas de massa são exibidos em ambos materiais. No material de GFC50, observa-se uma perda de massa de 27,3 % entre 450 e 600 °C, atribuídos a eliminação de CO₂ devido a combustão da estrutura de carbono e de SO₂ resultante da decomposição de grupamento organosulfato (SIEGFRIED *et al.* 2013). O segundo evento associado ao pico endotérmico em 684 °C indica uma perda de massa de 13%, atribuído a redução do enxofre inorgânico, como S(VI) ou S(IV), usados no eletrólito.

No material de GFD50, as perdas de massa associados aos picos endotérmicos em 569°C e 770 °C foram de 29,5% e 22% respectivamente, provavelmente em decorrência da maior concentração de sulfato e sulfito empregada no processo de esfoliação eletroquímica.

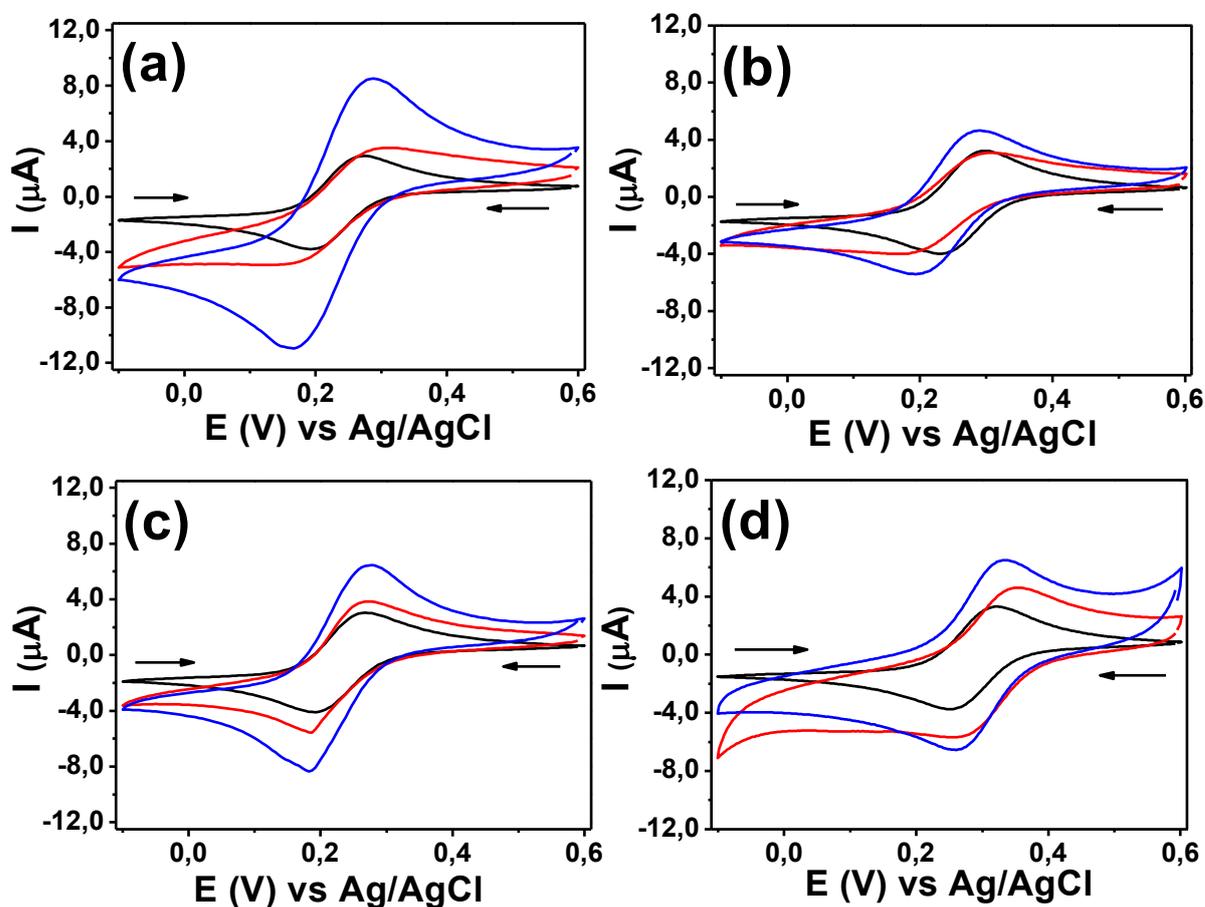
4.2.6 Avaliação eletroquímica dos materiais por voltametria cíclica

O procedimento de avaliação dos eletrodos modificados nesta secção segue o mesmo procedimento descrito no item 4.1.6. O perfil de reposta voltamétrica de eletrodos de carbono vítreo, ECV antes e após a modificação com material do filme interfacial e material em suspensão de dispersões de GFC50 e GFD50 são apresentados na Figura 41. Como pode se observar, o eletrodo de carbono vítreo (curvas em preto), usado como substrato nas modificações, mostra sinais de picos catódicos e anódicos bem definidos para o sistema redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ e com ΔE_p de ~ 65 mV.

Com a modificação do ECV com deposição *in situ* do filme interfacial, observa-se na figura 41 (a-b) voltamogramas cíclicos com aspecto sigmoidal, similar ao observado na resposta voltamétrica de micro e nanoeletrodos, provavelmente devido à presença de estruturas de *quasi*-grafeno na superfície do eletrodo (BROWNSON *et al.* 2013).

Os sinais de corrente de difusão limite, próximos dos valores de I_p obtidos com eletrodo não modificados, sugerem que os efeitos de repulsão de cargas na interface eletrodo-solução não são significativos, provavelmente devido a pequena quantidade de grupamentos oxigenados na superfície dos eletrodos. Após a redução eletroquímica dos filmes, o formato dos voltamogramas se altera e sinais de pico bem definidos associados a um aumento no sinal de I_p são observados, indicando um aumento na velocidade de transferência de carga dos eletrodos.

Figura 41 - Voltamogramas cíclicos de $K_3[Fe(CN)_6]$ 2,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ medidos com eletrodos de carbono sem e com modificação de filme interfacial (a-b) e com material em suspensão (c-d) preparados com GFC50 e GFD50. Varredura de potencial: 20 mV s⁻¹.



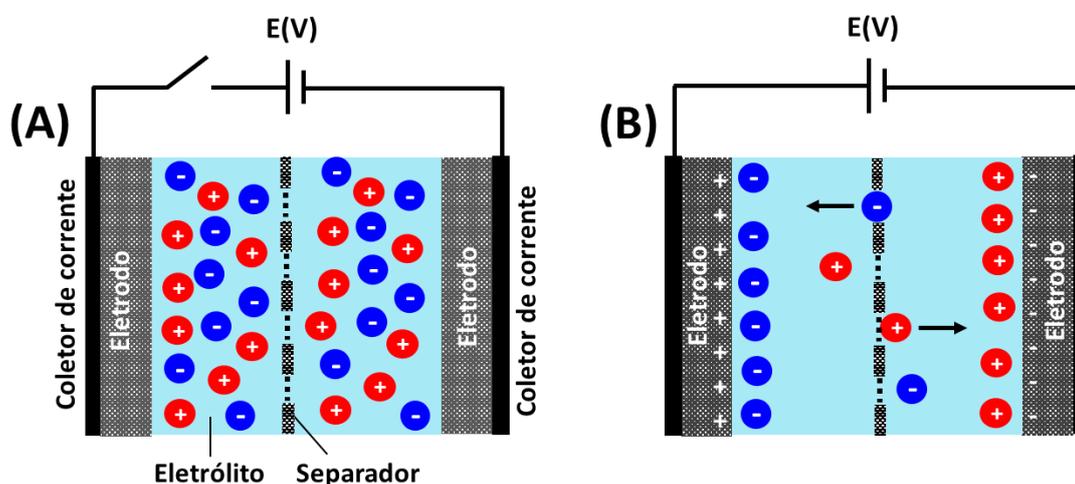
Com os eletrodos modificados com material em suspensão, a resposta voltamétrica do sistema $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ melhora após as modificações *in situ* com os materiais de GFC50 e GFD50. No entanto, a exemplo do que se observa com os demais materiais preparados por esfoliação eletroquímica, a resposta voltamétrica se intensifica após a modificação eletroquímica.

Os valores da constante de velocidade de transferência de carga observada após modificação eletroquímica para cada material são os seguintes: K^o_{obs} (GFC50 – filme interfacial) = $4,60 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; K^o_{obs} (GFC50 – material em suspensão) = $1,14 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$; K^o_{obs} (GFD50 – filme interfacial) = $1,17 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$; K^o_{obs} (GFD50 – material em suspensão) = $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ e indicam uma ordem: GFC50 (filme interfacial) < GFC50 (mat. suspensão) < GFD50 (filme interfacial) < GFD50 (mat. suspensão).

4.3 Aplicação dos materiais em dispositivos de armazenamento de carga

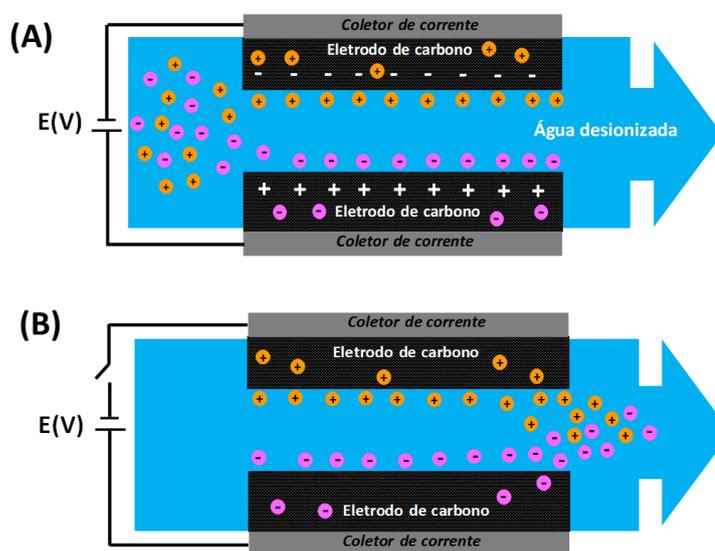
O grafeno, na sua essência, é um material hidrofóbico devido à ausência de grupos funcionais na sua estrutura e constitui-se numa plataforma ideal para avaliação em física experimental devido a sua estrutura bidimensional e as suas propriedades eletrônicas diferenciadas. Para aplicações químicas como em catálise, adsorção/electroadsorção ou em sensores eletroquímicos, no entanto, a incidência controlada de defeitos e/ou grupos funcionais nas camadas de grafeno são altamente atrativos. Defeitos de bordas nos planos do material melhoram significativamente a cinética de transferência de elétrons na interface eletrodo solução enquanto à presença de grupos funcionalizados na estrutura de carbono podem atuar como sítios de ancoramento de nanopartículas metálicas para aplicações electrocatalíticas ou em processos de adsorção de compostos orgânicos ou inorgânicos em aplicações ambientais. Adicionalmente, a presença de grupos oxigenados nas camadas de grafeno pode contribuir na pseudo-capacitância do material. Para aplicações em dispositivos eletroquímicos, as estruturas oferecem diversas características atrativas adicionais que incluem elevada área superficial, excelente condutividade elétrica, boa estabilidade química e alta resistência mecânica. Dentro deste contexto, apresenta-se a seguir uma avaliação dos materiais em suspensão produzidos por esfoliação eletroquímica sob corrente de 50 mA visando possíveis aplicações em dispositivos de armazenamento de carga na área de energia (capacitores/supercapacitores) (Fig. 42) e na área ambiental, em sistemas de desionização capacitiva (Fig. 43) para dessalinização de águas. (OREN, 2008) (SUSS *et al.* 2015).

Figura 42 – Ilustração da distribuição de cargas do eletrólito de um capacitor antes (A) e após (B) processo de carga do dispositivo, com a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 43 – Processo de eletroadsorção (A) e dessorção de íons (B) em uma célula de desionização capacitiva usada em processo de dessalinização de águas.

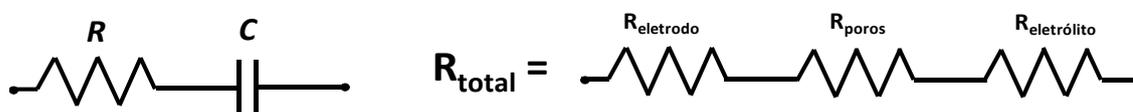


Fonte: Elaborado pelo autor

A opção pelo uso dos materiais em suspensão sob corrente de 50 mA é decorrente da maior quantidade de material produzido em cada processo, conforme mostra tabela 4. O elevado grau de esfoliação do material, atestado através de medições de espectroscopia Raman e de microscopia de força atômica, indicam as potencialidades dos materiais para estas aplicações.

De uma maneira geral, um circuito elétrico equivalente de um sistema de eletrodo com a formação da dupla camada elétrica (DCE) e sem a ocorrência de processos de transferência de carga na interface eletrodo-solução, é constituído de um conjunto de resistências em série e da capacitância da DCE do eletrodo, conforme indicado na figura 44.

Figura 44 - Circuito RC equivalente de uma célula eletroquímica simples (sem ocorrência de transferência de carga).



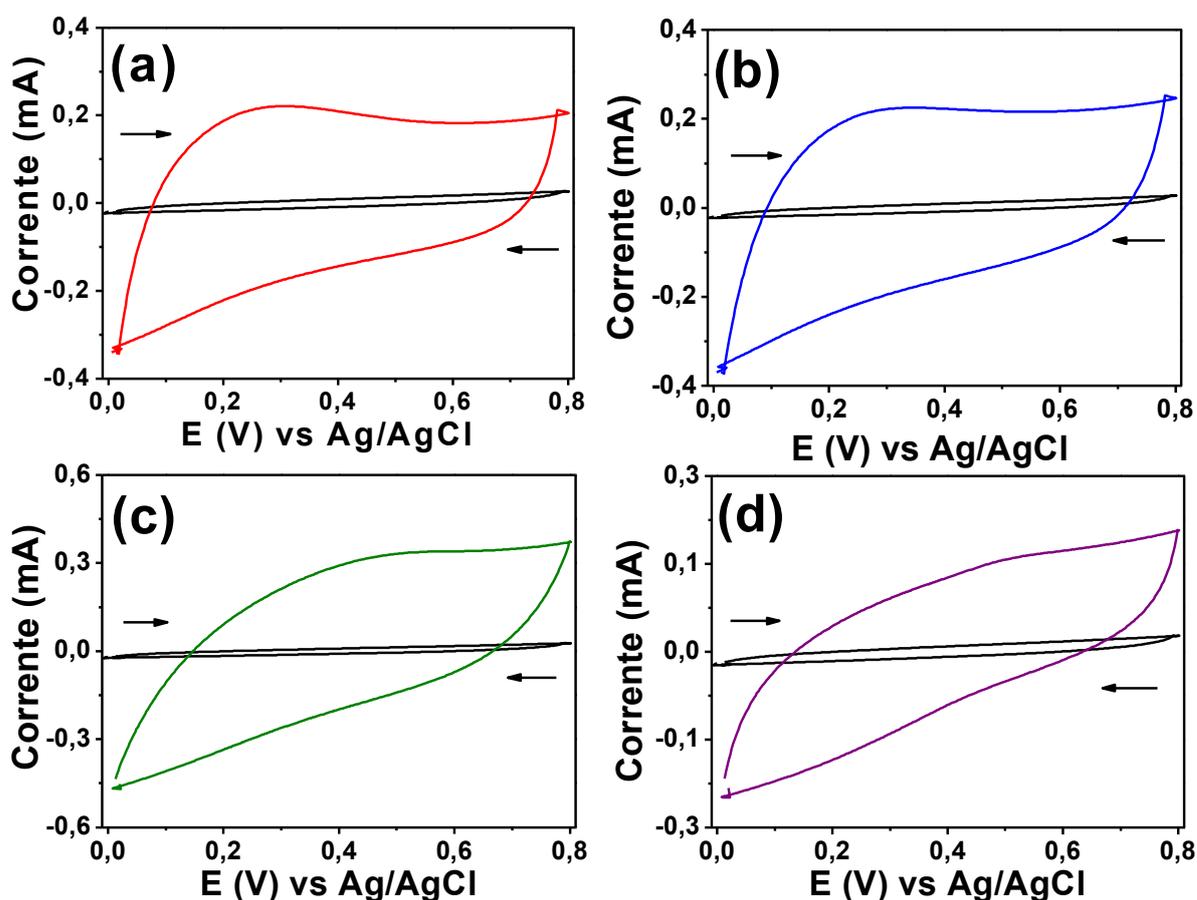
Fonte: Elaborado pelo autor

Quando um voltamograma cíclico é obtido com sistema de eletrodo sem a processo de transferência de carga, o formato do CV sofre o efeito do circuito RC ou constante de tempo da célula (τ). Quando $RC = 0$, um voltamograma com formato retangular, independente da velocidade de varredura é esperado, com o sinal de corrente caindo rapidamente com a inversão

do sinal do potencial aplicado. Entretanto, se $\tau \neq 0$ a corrente decresce inicialmente exponencial de acordo com a constante de tempo, RC e atinge um patamar de acordo com νC , onde ν é a velocidade de varredura de potencial e C a capacitância do eletrodo. Por outro lado, a medida que a constante RC aumenta, o transiente de corrente torna-se mais longo, provocando uma distorção no perfil retangular de corrente no voltamograma. Esta distorção fica mais acentuada quando se utilizam velocidades de varreduras mais elevadas.

Os voltamogramas cíclicos típicos em meio de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos com substrato de grafite e após modificação com o material de GFA50, GFB50, GFC50 e GFD50 são apresentados na figura 45.

Figura 45 - Voltamogramas cíclicos de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos com folhas de grafite (curva em preto) e após sua modificação com GFA50 (a), GFB50 (b), GFC50 (c) e GFD50 (d) sob varredura de 20 mV s^{-1} .



Os voltamogramas mostram um aumento significativo da corrente medida devido ao aumento da área efetiva dos eletrodos de grafite modificados com estruturas de grafeno e um aspecto retangular e sem a ocorrência aparente de processos faradaicos (sinais de picos de oxidação e de redução), sugerindo que o processo de carregamento da dupla camada elétrica na

interface eletrodo-solução ocorre, predominantemente, por eletroadsorção no intervalo de potencial investigado. No processo de armazenamento de carga, os íons Na^+ e SO_4^{2-} adsorvem e desorvem reversivelmente na superfície do eletrodo de carbono.

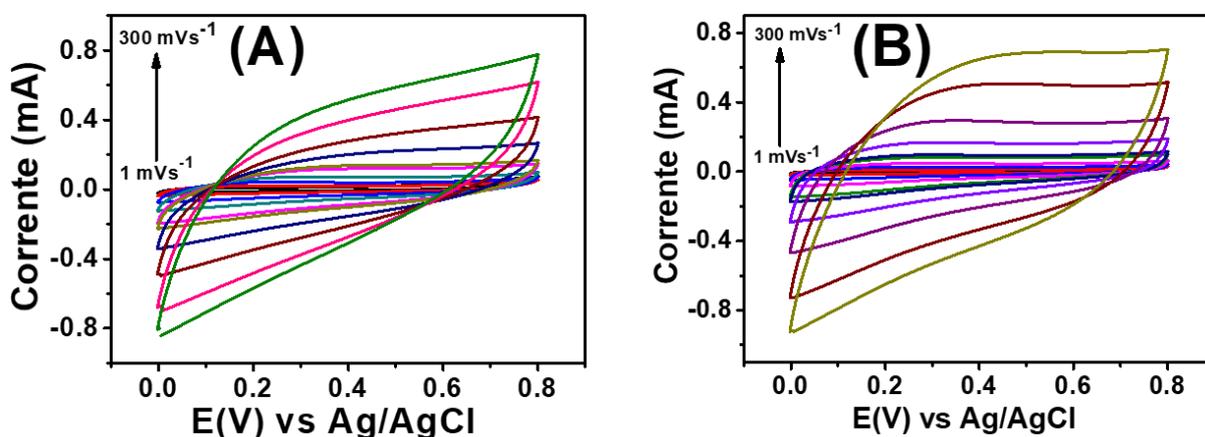
Voltamogramas cíclicos obtidos com velocidades de varredura de 1 a 300 mV s^{-1} com GFA50 e GFB50 são apresentados na figura 46. Como esperado, o formato das curvas de I vs E não se modifica, mas o sinal de corrente aumenta com a velocidade de varredura.

Os valores de capacitância específica dos materiais, CE foram calculados através da equação 3 (MOUSSA *et al.*, 2016). A estimativa da CE (F g^{-1}) fornece informação sobre a quantidade de carga que pode ser armazenada por unidade de massa do material do eletrodo.

$$CE = \frac{\int_{V_i}^{V_f} i \cdot dv}{2 \cdot m \cdot \Delta V \cdot v} \quad (\text{equação 3})$$

Onde $\int_{V_i}^{V_f} i \cdot dv$ é a integral da área absoluta do voltamograma cíclico, m é massa ativa do material do eletrodo (g), ΔV é 2 vezes o intervalo de potencial do voltamograma (de E_1 para E_2 e a varredura inversa para E_1), (V) v é a velocidade de varredura (V s^{-1}). A quantidade de material esfoliado empregado na preparação dos diferentes eletrodos variou de 0,42 a 0,69 mg cm^2 .

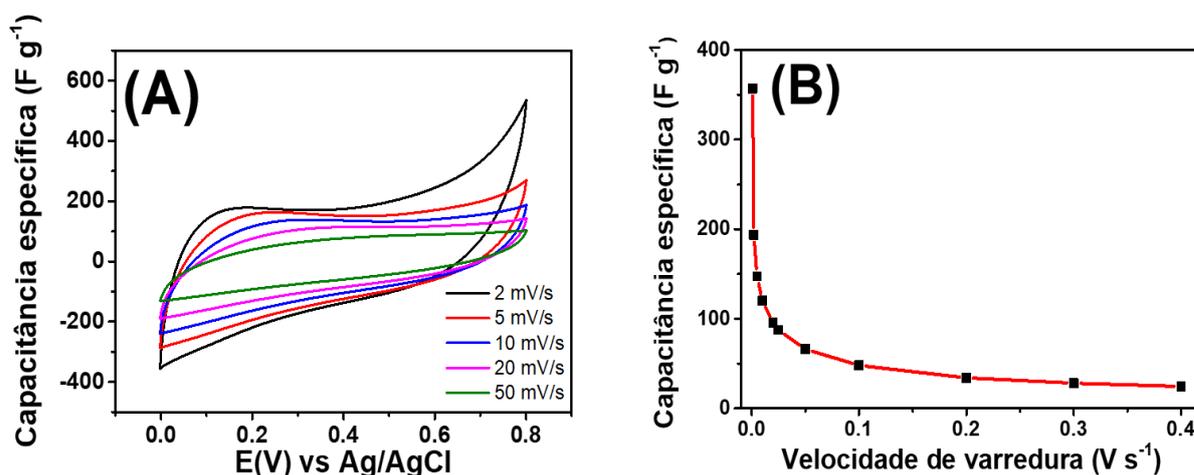
Figura 46 - Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes velocidades de varredura (1-300 mV s^{-1}) com eletrodos de GFA50 (A) e GFB50 (B) em Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .



A figura 47A mostra a variação do sinal de capacitância específica em função da velocidade de varredura de um eletrodo preparado com GFA50 em meio Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . O formato retangular do sinal de capacitância para as diferentes velocidades de varredura,

sugere que a contribuição da constante RC é baixa neste sistema de eletrodo. Observa-se, no entanto, que a capacitância decresce quando a velocidade de varredura aumenta, indicando uma dificuldade de acesso do eletrólito aos sítios ativos do eletrodo nas velocidades de varreduras mais elevadas. Oh e colaboradores descrevem que a capacitância da DCE em uma solução de Na_2SO_4 ocorre inicialmente pela adsorção dos íons do eletrólito nas bordas dos planos de grafeno multicamadas, seguida da inserção destes íons entre camadas de grafeno para ocupar os sítios sobre a superfície do material de carbono (OH *et al.*, 2014). O perfil dos valores de capacitância específica do material de GFA50 nas velocidades de varredura de 1 a 400 mV s^{-1} é apresentado na figura 47B.

Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura ($2 - 50 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodos de GFA50 (A) e o perfil dos valores de CE de GFA50 (B) em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.



Observa-se que os valores de capacitância aumentam na ordem dos materiais de eletrodos: $\text{GFA50} < \text{GFB50} < \text{GFC50} < \text{GFD50}$. Os elevados valores de capacitância específica calculados devem-se principalmente a acumulação dos íons do eletrólito nos defeitos das estruturas de grafeno, facilitando a formação de dupla camada elétrica (RANDIM e YEAGER, 1971) (YOO *et al.*, 2011). Estes resultados corroboram com as medidas de espectroscopia Raman que indicam que a quantidade de defeitos nas estruturas de grafenos aumenta com a presença de íons SO_3^{2-} no eletrólito utilizado no processo de esfoliação da grafita. Adicionalmente, a preparação dos eletrodos sem o uso de agentes aglutinantes também contribui para o excelente desempenho das estruturas no processo de armazenamento de carga.

Na comparação com outros trabalhos descritos na literatura que utilizam eletrodos com rGO na composição do material ativo de eletrodos e que empregam o mesmo eletrólito, técnica

analítica e configuração de três eletrodos, os valores de CE mostrados na Tabela 7 são significativamente mais elevados (XIA *et al.* 2012) (OH *et al.* 2014).

Tabela 7. Valores de capacitância específica de diferentes materiais de grafeno obtidos por voltametria cíclica com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

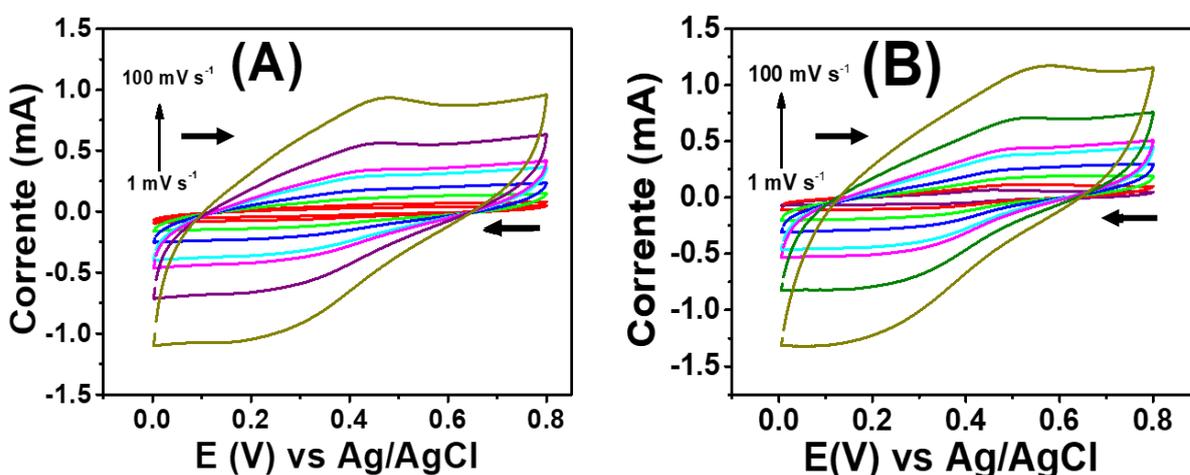
Materiais	Capacitância específica (F g^{-1}) ^a
GFA50	357,1
GFB50	447,8
GFC50	629,1
GFD50	1082,1

^a Eletrólito = $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 1,0 mol L}^{-1}$

Os eletrodos preparados com os materiais esfoliados foram também avaliados em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1,0 mol L}^{-1}$. A substituição de íons Na^+ por íons H^+ (de maior mobilidade iônica) aumenta significativamente a condutividade do eletrólito, em consequência a sua interação com a superfície do eletrodo.

O registro de voltamogramas cíclicos em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1,0 mol L}^{-1}$ mostra que o formato se altera e os valores de corrente aumentam na comparação com os voltamogramas obtidos em $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 1,0 mol L}^{-1}$, sugerindo um comportamento capacitivo híbrido de eletroadsorção e de pseudo-capacitância, este último associado a processos de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito, provavelmente devido a presença de grupamentos eletroativos na superfície dos eletrodos.

Figura 48 - Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes velocidades de varredura ($1 - 100 \text{ mV s}^{-1}$) com eletrodos de GFA50 (A) e GFC50 (B) em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1,0 mol L}^{-1}$.



Uma inspeção visual detalhada permite identificar um leve sinal de pico de oxidação próximo a +0,5 V, sugerindo uma transferência de elétrons entre grupamentos básicos (carbonílicos e cetonas) na estrutura dos eletrodos com íons H^+ do eletrólito (MONTES-MORÁN *et al.*, 2004) (CHEN, 2013) (OH *et al.*, 2014). Por outro lado, não se observa uma evidência clara de um sinal de redução na faixa de potencial investigada. Nanoestruturas de carbono funcionalizadas com grupamentos sulfonados são eletroativas em meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e mostram um pico de redução próximo de +0,28 V *vs* eletrodo de calomelano saturado, ECS (SEREDYCH, SINGH e BANDOSZ, 2014).

Observa-se que os valores de capacitância são elevados e que aumentam acentuadamente nos materiais esfoliados na presença de SO_3^{2-} , provavelmente devido à maior quantidade de bordas/defeitos nos planos destas estruturas, por onde os íons adsorvem inicialmente para depois ocupar a superfície dos planos entre as camadas do material de carbono. Na comparação com os valores de capacitância obtidos com solução de Na_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , a pseudo-capacitância tem um papel importante no aumento de armazenamento de carga dos materiais em meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

Os valores de capacitância específica obtidos por medidas de voltametria cíclica sob varredura de 1 $mV s^{-1}$ com eletrodo de GFA50, GFB50, GFC50 e GFD50 em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Capacitância específica de diferentes materiais de grafeno produzidos por esfoliação eletroquímica de blocos de grafite natural.

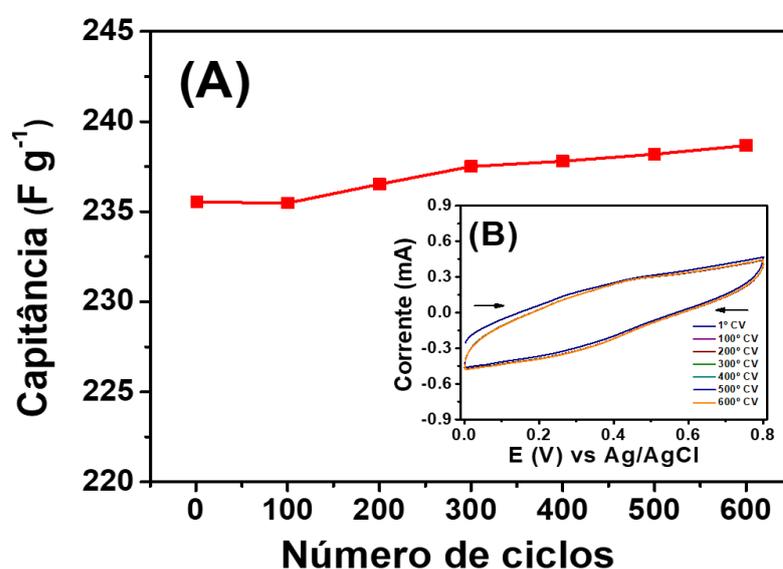
Materiais	Capacitância específica ($F g^{-1}$)^{a,b,c}
GFA50	681,6
GFB50	700,2
GFC50	1.223,9
GFD50	2.913,2

^a Eletrólito = H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , ^bVoltametria cíclica; ^c Varredura de 1 $mV s^{-1}$

A estabilidade da capacitância dos materiais esfoliados na ausência e na presença de SO_3^{2-} foi avaliada através de medidas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 $mV s^{-1}$ em meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} no intervalo de 0,0 a +0,8 V *vs* Ag/AgCl. O perfil dos valores de CE obtidos com eletrodo de GFA50 variou entre 177,6 (valor inicial) a 176 $F g^{-1}$ ao final da série, indicando a manutenção da capacitância acima de 99% ao final de 1500 ciclos de medição. A variação da capacitância com material de GFD50 está indicada na figura 49.

O valor de capacitância específica variou de 235,5 F/g (obtida através do primeiro ciclo voltamograma) à 238,7 F/g ao final da série de 600 ciclos de potencial, com um aumento de 1.3%. O leve aumento no sinal de capacitância na série pode ser atribuído ao aumento gradual do contato efetivo do eletrólito com a superfície ativa do eletrodo através da difusão dos íons pelos poros do material de carbono.

Figura 49 - Perfil da variação capacitância específica de um eletrodo de GFD50 obtido por voltametria cíclica em meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} (A). Os voltamogramas ciclos obtidos a cada centena de ciclos estão apresentados em (B). Varredura de potencial: 50 mV s^{-1}



5 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou a potencialidade de produzir estruturas de grafeno empregando esfoliação eletroquímica anódica da grafita sob corrente constante de 10 e 50 mA combinado com a utilização de um eletrólito multifuncional que emprega SO_4^{2-} e HPO_4^{2-} como agentes intercalantes em meio tamponado, pH 9,0 e SO_3^{2-} que atua na proteção de processos oxidativos das nanoestruturas de carbono. O processo proposto é relativamente simples, rápido (tempo de esfoliação ≤ 60 min), baixo custo e com baixo impacto ambiental e não demanda etapa adicional de esfoliação após processo eletroquímico para assegurar a produção de estruturas de grafeno de alta qualidade. O método mostra também potencialidade para produção de estruturas de grafeno em escala de gramas/dia

As medidas de espectroscopia Raman e espectroscopia eletrônica UV-Vis indicam que as estruturas de grafeno produzidas têm usualmente poucas camadas ($N \leq 5$), são pouco oxidadas e a qualidade estrutural do material é superior as folhas de rGO.

As medidas de AFM dos materiais de GFA50 e GFC50, no entanto, sugerem a predominância de estruturas com menos de 4 camadas de grafeno. Por outro, as características dos materiais de GFB50 e GFD50 indicam estruturas com várias camadas ($4 \leq N \leq 15$). Para estes materiais, em especial, será necessário realizar mais estudos para avaliar a contribuição do processo de preparo das amostras, pois não se pode descartar a contribuição do processo de aglomeração das folhas de grafeno durante o processo de secagem das amostras sobre o substrato de mica.

Os resultados de termoanálise que sugerem a funcionalização das nanoestruturas de carbono com grupamentos de enxofre deverão ser avaliados em maior profundidade. As medidas de capacitância dos materiais de GFC50 e GFD50 em particular não mostram sinais de redução no intervalo de potencial de 0,2 - 0,3 V vs Ag/AgCl, indicativo da presença de grupamentos eletroativos sulfonados na estrutura dos eletrodos.

Os resultados de espectroscopia eletrônica demonstraram através do estudo de quantificação que os processos de esfoliações são dependentes das concentrações de SO_4^{2-} no eletrólito e do sinal de corrente aplicada nos processos. A utilização de “eletrólito de sacrifício” como Na_2SO_3 ajuda a preservar as estruturas de processos oxidativos, entretanto, observa-se o aumento do número de defeitos nas estruturas, indicando que ao impedir a ação dos radicais $\text{OH}\cdot$ na superfície do eletrodo de grafite induz o eletrólito a intercalar por caminhos preferenciais nas estruturas propagando defeitos na estrutura.

Este material foi usado na modificação de eletrodos de carbono vítreo em medidas de voltametria cíclica. A área efetiva dos eletrodos modificados com o material esfoliado mostrou significativo aumento. Com o uso de material em suspensão na solução, a área do eletrodo de trabalho aumentou de 6,1 vezes, associada a melhoria na cinética de transferência de carga, avaliada com o uso do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_4^{3-/4-}$.

As estruturas tridimensionais preparadas com os materiais esfoliados sob corrente de 50 mA e avaliadas para possíveis aplicações em dispositivos de armazenamento de carga mostraram resultados relevantes. Os estudos de capacitância específica dos materiais em suspensão nas amostras de grafite esfoliadas em meio de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ permitiram obter valores que variaram de 357,1 a $1.082,1 \text{ F g}^{-1}$ sob varredura de 1 mVs^{-1} . Em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, os valores de capacitância específica determinados foram mais expressivos, devido a contribuição do mecanismo da pseudo-capacitância. Em meio ácido, os valores de capacitâncias para os materiais de GFA50, FGB50, GFC50 e GFD50 ficaram no intervalo de 681,6 a $2.913,2 \text{ F g}^{-1}$.

REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, A. M.; COOPER, A. J.; DRYFE, R. A. W.; KINLOCH, I. A. How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite. **Nanoscale**, v. 7, n. 16, p. 6944–6956, 2015. Royal Society of Chemistry.
- ABDELKADER, A. M.; KINLOCH, I. A.; DRYFE, R. A. W. Continuous electrochemical exfoliation of micrometer-sized graphene using synergistic ion intercalations and organic solvents. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 3, p. 1632–1639, 2014
- ABDELKADER, A. M.; KINLOCH, I. A.; DRYFE, R. A. W. High-Yield Electro-Oxidative Preparation of Graphene Oxide. **Chemical Communications**. 2014, 50, 8402–8404.
- ANG, P. K.; WANG, S.; BAO, Q.; THONG, J. T. L.; K. P. L. High-Throughput Synthesis of Graphene by Intercalation– Exfoliation of Graphite Oxide and Study of Ionic Screening in Graphene Transistor .pdf. **ACS Nano**, v. 3, n. 11, p. 3587–3594, 2009.
- ATKINS, P. W., Shriver & Atkins' inorganic chemistry, Oxford University Press, Oxford, 5th ed., p. 851, 2010.
- AYÁN-VARELA, M.; PAREDES, J I.; VILLAR-RODIL, S.; ROZADA, R.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J M D. A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents. **Carbon**, v. 75, p. 390–400, 2014.
- BARD, A. L.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications, Second Edition; John Wiley & Sons Inc., c. 6, p. 226-260, Nova Iorque, 2000.
- BECK, F.; KROHN, H.; KAISER, W. Galvanostatic cycling of graphite intercalation electrodes with anions in aqueous acids. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 12, n. 5, p. 505–515, 1982.
- BERGMANN, H. E. e ROLLIN, J. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes, **Catalysis Today** 124 (2007) 198–203
- BOSE, S.; KUILA, T.; KIM, N. H. e LEE, J. H. Graphene produced by electrochemical exfoliation. **Graphene**, p. 81–98, 2014.
- BOTTOMLEY, M. J.; PARRY, G. S. e UBBELOHDE, A. R. Thermal Expansion of Some Salts of Graphite. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 279, n. 1378, p. 291–301, 1964.
- BROWNSON, D. A. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C.S.; JI, X.; GÓMEZ-MINGOT, M.; INIESTA, J.; FATIBELLO-FILHO, O.; KAMPOURIS, D. K. E BANKS, C. E. Freestanding three-dimensional graphene foam gives rise to beneficial electrochemical signatures within non-aqueous media. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 19, p. 5962–5972, 2013.
- BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. **Chemical Society Reviews**, 2012,41,

6944-6976, 2012.

BROWNSON, D. A. C.; VAREY, S.; A.; HUSSAIN, F.; HAIGH, S. J.; BANKS, C. E. Electrochemical properties of CVD grown pristine graphene: monolayer- vs, quasi-graphene. **Nanoscale**, v. 6, n. 3, p. 1607-1621, 2014.

CAO, J.; HE, P.; MOHAMMED, M. A.; ZHAO, X.; YOUNG, R. J.; DERBY, B.; KINLOCH, I. A.; DRYFE, R. A. W.; Two-step electrochemical intercalation and oxidation of graphite for the mass production of graphene oxide. *J. Am. Chem. Soc.* jacs.7b08515 (2017).

CHEN, G. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. **Progress in Natural Science**, 23(3): 245–255, 2013.

CHEN, C.-H.; YANG, S.-W.; CHUANG, M.-C.; WOON, W.-Y. e SU, C.Y. Towards the Continuous Production of High Crystallinity Graphene Via Electrochemical Exfoliation with Molecular In: Situ Encapsulation. **Nanoscale** 2015, 7, 15362–15373.

CHOI, W., LEE, J.W. (Eds.), Graphene: Synthesis and Applications, CRC Press (Taylor and Francis group), New York, USA, 2012.

DAVIES, T.J.; HYDE, M.E.; COMPTON; R.G., Nanotrench arrays reveal insight into graphite electrochemistry, v. 117, p. 5251-5256, 2005.

DU, W.C.; JIANG, X.Q. e ZHU, L.H. From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene, **Journal of Materials Chemistry A** 1 (2013) 10592–10606.

FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; e TASCÓN, J. M. D.; Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions – **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426–6432, 2010.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.

FERRARI, A. C. e BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.

GEIM, A. K. e NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GUARDIA, L.; FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; PAREDES, J. I.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J M D High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. **Carbon**, v. 49, n. 5, p. 1653–1662, 2011.

GUO, H.; WANG, X.; QIAN, Q.; WANG, F.; XIA, X.; A Green Approach to the Synthesis of. **ACS Nano**, v. 3, n. 9, p. 2653–2659, 2009.

HAO, Y.; WANG, Y.; WANG, L.; NI, Z.; WANG, Z.; WANG, R.; KOO, C. K.; SHEN, Z. e THONG, J. T. L. Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman Spectroscopy. **Small**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 195–200, 2010.

HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; BLIGHE, F. M.; SUN, Z.; DE, S.; MCGOVERN, I. T.; HOLLAND, B.; BYRNE, M.; GUN'KO, Y. K.; BOLAND, J. J.; NIRAJ, P.; DUESBERG, G.; KRISHNAMURTHY, S.; GOODHUE, R.; HUTCHISON, J.; SCARDACI, V.; FERRARI, A.; C.; COLEMAN, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 9, p. 563–568, 2008.

HUANG, H.; XIA, Y.; TAO, X.; DU, J.; FANG, J.; GAN, Y.; ZHANG, W. Highly efficient electrolytic exfoliation of graphite into graphene sheets based on Li ions intercalation – expansion – microexplosion mechanism †. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 10452–10456, 2012.

HUMERES, E. , DE CASTRO, K. M., MOREIRA, R. D., SCHREINER, W. H., ALIEV, A. E., CANLE, M. , SANTABALLA, J. A. AND FERNÁNDEZ, I. The use of XPS spectra for the study of reaction mechanisms: the atom inventory method. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 1035–1042, 2008.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339-1339, 1958.

Jl, X.; BANKS, C. E.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R. G. Oxygenated edge plane sites slow the electron transfer of the ferro-/ferricyanide redox couple at graphite electrodes. **ChemPhysChem**, v. 7, n. 6, p. 1337–1344, 2006.

JOSEPH, J. e ANAPPARA, A. A. White-Light-Emitting Carbon Dots Prepared by the Electrochemical Exfoliation of Graphite. **ChemPhysChem**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 292–298, 2017.

JUSTH, N.; BERKE, B.; LÁSZLÓ, K.; SZILÁGYI, I. M. Thermal analysis of the improved Hummers' synthesis of graphene oxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1–6, 2017.

LEE, J. H.; SHIN, D. W.; MAKOTCHENKO, V. G.; et al. One-step exfoliation synthesis of easily soluble graphite and transparent conducting graphene sheets. **Advanced Materials**, v. 21, n. 43, p. 4383–4387, 2009.

LEE, Y. H. K.; LEE, S.; PARK, W.; JO, G.; CHOE, M.; LEE, J.; YU, H.; LEE, T. E KWANGHEE Thermal stability of multilayer graphene films synthesized by chemical vapor deposition and stained by metallic impurities. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 23, n. 7, p. 75702, 2012.

LI, D.; MÜLLER, M. B.; GILJE, S.; KANER, R. B.; WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 101, 2008.

LIU, J.; YANG, H.; ZHEN, S. G.; POH, C. K.; CHAURASIA, A.; LUO, J.; WU, X.; YEOW, E. K. L.; SAHOO, N. G.; LIN, J.; e SHEN, Z.; A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core. **RSC Adv.**, v. 3, n. 29, p. 11745–11750, 2013.

LIU, J.; NOTARIANNI, M.; WILL, G.; TIONG, V. T.; WANG, H. e MOTTA, N. Electrochemically exfoliated graphene for electrode films: Effect of graphene flake thickness on the sheet resistance and capacitive properties. **Langmuir**, v. 29, n. 43, p. 13307–13314, 2013

LIU, N.; LUO, F.; WU, H.; LIU, Y.; ZHANG, C. E CHEN, J. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 10, p. 1518–1525, 2008.

LIU, Y. e YAKOBSON, B. I. Cones, pringles, and grain boundary landscapes in graphene topology. **Nano Letters**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 2178–2183, 2010.

LOTYA, M.; HERNANDEZ, Y.; KING, P. J.; SMITH, R. J.; NICOLSI, V.; KARLSSON, L. S.; BLIGHE, F. M.; DE, S.; WANG, Z.; MCGOVERN, I. T.; DUESBERG, G. S.; e COLEMAN, J. N.; Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions – **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 10, p. 3611–3620, 2009.

LU, J.; YANG, J.; WANG, J.; LIM, A.; WANG, S. e LOH, K. P One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. **ACS nano**, v. 3, n. 8, p. 2367–2375, 2009.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F. Sulfitos em Alimentos. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 265-275, 2006.

MARCUS, Y. Ionic radii in aqueous solutions. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 88, n. 8, p. 1475–1498, 1988.

MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G. e DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, [s. l.], v. 473, n. 5–6, p. 51–87, 2009.

MARTINS, M. A., TRINDADE, T., Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **2012, Quim. Nova**, Vol. 3 35 (7), 1434–1446.

MONTES-MORÁN, M.A.; SUÁREZ, D; MENÉDEZ, J. A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1219-1225, 2004.

MCDONNELL, F. R. M.; PINK, R. C. E UBBELOHDL, A. R. Some physical properties associated with “aromatic” electrons. Part III. The pseudo-metallic properties of potassium–graphite and graphite–bromine. **J. Chem. Soc.**, v. 0, p. 191–197, 1951.

METROT, A. e FISCHER, J. E. Charge transfer reactions during anodic oxidation of graphite in H₂SO₄. **Synthetic Metals**, v. 3, n. 3, p. 201–207, 1981.

MIR, A. e SHUKLA, A. Electrochemical exfoliation of graphite to stage-III graphite bisulfate flakes in low concentration sulfuric acid solution: A novel synthesis route to completely trilayer graphene suspension. **Applied Surface Science**, v. 443, p. 157–166, 2018.

MOUSSA, M.; EL-KADY, M. F.; ZHAO, Z.; MAJEWSKI, P. e MA, J. Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes. **Nanotechnology**, v. 27, p. 442001-442022, 2016.

MUNUERA, J. M.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; AYÁN-VARELA, M.; PAGÁN, A.; AZNAR-CERVANTES, S. D.; CENIS, J. L.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types. **Carbon**, v. 94, p. 729–739, 2015.

MUNUERA, J. M.; PAREDES, J. I.; ENTERRÍA, M.; PAGÁN, A.; VILLAR-RODIL, S.; PEREIRA, M. F.R.; MARTINS, J. I.; FIGUEIREDO, J. L.; CENIS, J. L.; MARTÍNEZ-ALONSO, A. e TASCÓN, J. M.D. Electrochemical Exfoliation of Graphite in Aqueous Sodium Halide Electrolytes toward Low Oxygen Content Graphene for Energy and Environmental Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. 1.], v. 9, n. 28, p. 24085–24099, 2017.

MUNUERA, J M; PAREDES, J I; VILLAR-RODIL, S.; AYÁN-VARELA, M.; MARTÍNEZ-ALONSO, A. e TASCÓN, J M D. Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes. **Nanoscale**, [s. 1.], v. 8, n. 5, p. 2982–2998, 2016.

NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 37, p. 1351-1355, 1965.

NI, Z. H.; YU, T.; LU, Y. H.; WANG, Y. Y.; FENG, Y. P.; SHEN, Z. Y. Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening. **ACS Nano**, [s. 1.], v. 2, n. 11, p. 2301–2305, 2008.

NIU, L.Y.; COLEMAN, J.N.; ZHANG, H.; SHIN, H.; CHHOWALLA, M. E ZHENG, Z. J. Production of two-dimensional nanomaterials via liquid-based direct exfoliation, *Small* 12 (2016) 272–293.

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** 2004, 306, 666–669.

OH, J. Y; YOO, J. J.; KIM, Y. I.; YOON, J. K.; YOON, H. N.; KIM, J.; PARK, S. B. Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behaviour of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 116, p. 118-128, 2014

OREN, Y., Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review), **Desalination** 228 (2008) 10-28.

PARVEZ, K.; LI, R.; PUNIREDD, S. R.; HERNANDEZ, Y.; HINKEL, F.; WANG, S.; FENG, X.; e MÜLLEN, K.; Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics – **ACS Nano**, v. 7, n. 4, p. 3598–3606, 2013.

PARVEZ, K.; WU, Z.; LI, R.; LIU, X.; GRAF, R.; FENG, X.; e MÜLLEN, K.; Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts – **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6083-6091, 2014

PARVEZ, K.; YANG, S.; FENG, X.; MÜLLEN, K.; Exfoliation of graphene via wet chemical routes. **Synth. Met.** 210, 123–132, 2015.

PEDROTTI, Jairo J.; ANGNES, Lucio Lúcio; GUTZ, Ivano G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996.

PUNITH KUMAR, M. K.; NIDHI, M.; SRIVASTAVA, C. Electrochemical exfoliation of graphite to produce graphene using tetrasodium pyrophosphate. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 5, n. 32, p. 24846–24852, 2015.

RANDIN, J. P. e YEAGER, E. Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society** 1971 118: 711-714.

RAO, C. N. R.; BISWAS, K.; SUBRAHMANYAM, K. S.; GOVINDARAJ, A. Graphene, the new nanocarbon. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 2457–2469, 2009.

RAO, C. N. R.; MATTE, H. S. S. R. e SUBRAHMANYAM, K. S. Synthesis and Selected Properties of Graphene and Graphene Mimics. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 149–159, 2013.

RÜDORFF, W.; STUMPP, E.; SPRIESSLER, W.; AND SIECKE, F. W. Reactions of Graphite with Metal Chlorides. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 2, n. 2, p. 67–73, 1963.

SAITO, R.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. e DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011.

SAWYER, D.T.; SOBKOWIAK, A. e ROBERTS, J.L. *Electrochemistry for Chemists*, 2nd edition by John Wiley e Sons, Nova Iorque, 1995. p. 49.

SEREDYCH, M. , SINGH, K. e BANDOSZ, T. J. Insight into the Capacitive Performance of Sulfur-Doped Nanoporous Carbons Modified by Addition of Graphene Phase. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 109–120, 2014.

SHEARER, C. J.; SLATTERY, A. D.; STAPLETON, A. J.; SHAPETER, J. G. E GIBSON, C. T. Accurate thickness measurement of graphene. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 27, n. 12, p. 125704, 2016.

SHIH, C.; LIN, S.; STRANO, M. S. e BLANKSCHTEIN, D. Understanding the Stabilization of Liquid-Phase-Exfoliated Graphene in Polar Solvents : Molecular Dynamics Simulations and Kinetic Theory of Colloid Aggregation. **J. AM. CHEM.**, v. 132, n. 13, p. 14638–14648, 2010.

SHINDE, Dhanraj B. et al. Shear Assisted Electrochemical Exfoliation of Graphite to Graphene. **Langmuir**, v. 32, n. 14, p. 3552–3559, 2016.

SIEGFRIED, E.; CHRISTOPH, D.; FERDINAND, H.; WALTER, B.; ANDREAS, H. Sulfur Species in Graphene Oxide. **Chemistry – A European Journal**, v. 19, n. 29, p. 9490–9496, 2013.

SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; E TASCÓN, J. M. D. Determining the thickness of chemically modified graphene by scanning probe microscopy. **Carbon**, 48(9), 2657–2660, (2010).

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; e RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.

SU, C. Y.; LU, A.; XU, Y.; CHEN, F.; KHLOBYSTOV, A. N.; e LI, L.; High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation – **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 2332–2339, 2011.

SU, R.; LIN, S. F.; CHEN, D. Q.; e CHEN, G. H.; Study on the Absorption Coefficient of Reduced Graphene Oxide Dispersion – **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 23, p. 12520–12525, 2014.

SUSS, M.E.; PORADA, S.; SUN, X.; BIESHEUVEL, P. M.; YOON, J. e PRESSE, V., Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? **Energy & Environmental Science** 8 (2015) 2296-2319

TÖLLE, F. J.; FABRITIUS, M.; MÜLHAUPT, R. Emulsifier-free graphene dispersions with high graphene content for printed electronics and freestanding graphene films. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 6, p. 1136–1144, 2012.

VALOTA, A. T.; KINLOCH, I. A.; NOVOSELOV, K. S.; CASIRAGHI, C.; ECKMANN, A.; HILL, E. W.; DRYFE, R. A.W. Electrochemical behaviour of monolayer and bilayer graphene. **ACS Nano**, v. 5, n. 11, p. 8809–8815, 2011.

WANG, G.; WANG, B.; PARK, J.; WANG, Y.; SUN, B.; YAO, J.; Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation. **Carbon**, v. 47, n. 14, p. 3242–3246, 2009.

WANG, G.; YANG, J.; PARK, J.; GOU, X.; WANG, B.; LIU, H.; e YAO, J.; Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets – **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 22, p. 8192–8195, 2008.

WANG, H.; WEI, C.; ZHU, K.; ZHANG, Y.; GONG, C.; GUO, J.; ZHANG, J. J. J. J.; YU, L.; ZHANG, J. J. J. J. Preparation of Graphene Sheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Confined Space and Their Application in Transparent Conductive Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. acsami.7b09891, 2017.

WANG, J.; MANGA, K. K.; BAO, Q.; LOH, K. P.; High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrolyte. 8888–8891 (2011).

WENDT H, K e KREYSA G. Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries. Berlin. New York: **Springer**; 1999.

WHITENER, K. E. e SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 46, p. 25–34, 2014.

WILLIAM D. CALLISTER, Jr; DAVID G. RETHWISCH. Materials science and engineering: An introduction. **Materials & Design**, p. 885, 2010.

WU, J.-B.; LIN, M.-L.; CONG, X.; LIU, H.-N.; TAN, P.-H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 5, p. 1822–1873, 2018.

WU, J.; ZHANG, X.; IJAS, M.; HAN, W.; QIAO, X.; LI, X.; JIANG, D.; FERRARI, A. C.; TAN, P. Resonant Raman spectroscopy of twisted multilayer graphene. **Nature Communications**, v. 5, p. 5309, 2014.

XIA, X.; HAO, Q.; LEI, W.; WANG, W.; WANG, H. e WANG, X. Reduced-graphene oxide/molybdenum oxide/polyaniline ternary composite for high energy density supercapacitors: Synthesis and properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 17, p. 8314–8320, 2012.

XIA, Z. Y.; PEZZINI, S.; TREOSSI, E.; GIAMBASTIANI, G.; CORTICELLI, F.; MORANDI, V.; ZANELLI, A.; BELLANI, V.; PALERMO, V. The exfoliation of graphene in liquids by electrochemical, chemical, and sonication-assisted techniques: A nanoscale study. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 37, p. 4684–4693, 2013.

XIA, Z.; GIAMBASTIANI, G.; CHRISTODOULOU, C.; NARDI, M.V.; KOCH, N.; TREOSSI, E.; BELLANI, V.; PEZZINI, S.; CORTICELLI, F.; MORANDI, V.; ZANELLI, A.; PALERMO, V.; YUAN. Synergic exfoliation of graphene with organic molecules and inorganic ions for the electrochemical production of flexible electrodes. **ChemPlusChem**, v. 79, n. 3, p. 439–446, 2014.

XU, K.; CAO, P.; HEATH, J. R. Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions. **Science**, [s. l.], v. 329, n. 5996, p. 1188 LP-1191, 2010.

YANG, S.; BRÜLLER, S.; WU, Z. S.; LIU, Z.; PARVEZ, K.; DONG, R.; RICHARD, F.; SAMORÌ, P.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Organic Radical-Assisted Electrochemical Exfoliation for the Scalable Production of High-Quality Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 137, n. 43, p. 13927–13932, 2015.

YOO, J. J.; BALAKRISHNAN, K.; HUANG, J.; MEUNIER, V.; SUMPTER, B. G.; SRIVASTAVA, A.; CONWAY, M.; MOHANA REDDY, A. L.; YU, J.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Ultrathin planar graphene supercapacitors. **Nano Letters**, v. 11, n. 4, p. 1423–1427, 2011.

YU, P.; LOWE, S. E.; SIMON, G. P.; ZHONG, Y. L.; Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.** 20, 329–338, 2015.

ZENG, Z. Y.; YIN, Z. Y.; HUANG, X.; LI, H.; HE, Q. Y.; LU, G.; BOEY, F.; ZHANG, H. Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation And Device Fabrication. **Angew. Chem. Int. Ed.** 2011, 50, 11093–11097.

ZHANG, C.; LV, W.; XIE, X.; TANG, D.; LIU, C.; YANG, Q. Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production. **Carbon**, v. 62, p. 11–24, 2013.

ZHONG, Y.; ZHEN, Z.; ZHU, H. Graphene: Fundamental research and potential applications. **FlatChem**, v. 4, p. 20–32, 2017.

ZHOU, M.; TANG, J.; CHENG, Q.; XU, G.; CUI, P. E QIN, L. C. Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode. **Chemical Physics Letters**, v. 572, p. 61–65, 2013.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.