

**Estudo e Aplicações de Nanomateriais Multifuncionais:
Propriedades de Transporte de Nanotubos de Titanato e
Novos Materiais Baseados em Óxido de Grafeno.**

Diego Carvalho Barbosa Alves

Belo Horizonte
Outubro-2013

**Estudo e Aplicações de Nanomateriais Multifuncionais:
Propriedades de Transporte de Nanotubos de Titanato e
Novos Materiais Baseados em Óxido de Grafeno.**

Diego Carvalho Barbosa Alves

Orientador: Prof. Dr. André Santarosa Ferlauto

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física.

Belo Horizonte
Outubro-2013

AGRADECIMENTOS

De certa forma, está é uma parte difícil de ser escrita pois posso cometer a injustiça de esquecer alguém. Caso isto ocorra, perdoem-me, não fiz por mal.

Agradeço a meus pais pelo carinho e apoio incondicional ao longo de minha vida. Eles que, sem dúvida, foram os meus primeiros professores e me ensinaram grande parte daquilo que não se aprende em nenhuma escola. Agradeço a meus irmãos por tudo que passamos e aprendemos uns com os outros. Agradeço a todos os meus familiares e amigos, primos, primas e tios (em especial aqueles mais próximos) por todos os momentos de descontração e aventuras. Todos nos tivemos vários momentos de alegria e de tristeza durante todos estes anos e a grande distância foi uma das causas que me impediram de fazer parte de tais momentos e vice e versa, faz parte da vida. Porém, a distância que gera saudade só faz lembrar das pessoas que são ou foram importantes em nossas vidas e é um alento saber que, mesmo distante se é lembrado, mesmo ausente se está presente de alguma forma. Agradeço especialmente à minha esposa por ser essa pessoa maravilhosa que ela é, sem mencionar o seu carinho, dedicação, incentivo e compreensão durante vários momentos do meu doutorado. Ao meu sogro e sogra que me acolheram muito bem em sua família. Não poderia deixar de mencionar a importância que os professores Pimentel e Paulo Henrique tiveram em minha formação acadêmica. Agradeço aos integrantes do SEFUFPI, que durante e após a graduação foram importantes para manter a calma em períodos difíceis além das reuniões descontraídas, limitadas a menos de uma vez por ano devido ao curto período de férias de um pós-graduando. Agradeço a Nilzane por tudo e ao meu grande amigo Manoel que nos deixa saudades.

Tenho muito a agradecer ao professor e amigo André Ferlauto pela orientação, paciência, conselhos e várias discussões que me mostraram que para fazer ciência é preciso ter uma postura sistemática e crítica do que estamos fazendo. Ao Prof. Mario Sérgio por todas as aulas de Eletro magnetismo, apoio e principalmente por ser um cara fora de série. Ao Prof. Rodrigo Gribel pelas longas discussões sobre transporte elétrico, dispositivos etc. além da amizade e convívio durante estes anos. Agradeço também aos Professores Cristiano Fantini, Marcos Pimenta e Luciano Moura, assim como o doutorando Eliel por todas as discussões sobre Raman. Os professores Matias e José Marcos por auxílios laboratoriais em medidas elétricas. Agradeço ao Prof. Manish Chhowalla que me recebeu otimamente

bem em seu laboratório (The Nano-Materials and Devices Group at Rutgers-US), local em que pude aprender muito com sua experiência e espero levar este aprendizado para minha vida acadêmica. Ao Prof. Ted Asefa por ceder seu laboratório tantas vezes para realizações de experimentos. Agradeço aos novos amigos e companheiros de trabalho que contribuíram de alguma forma durante o meu doutorado sanduíche, seja pelas viagens de bicicleta, almoços, seminários ao meio dia, passeios de trem, de barco ou pelos longos dias, tardes e noites inteiras de trabalho intenso; Dr. Damien Voiry, Dr. Hisato Yamaguchi, Dr. Rafael Silva, Rajesh Kappera, George Bepete, Sayantani De. Agradeço ao Rafael, que um certo dia, ao perceber que eu estava trabalhando no laboratório durante a passagem de um furacão pela cidade, ofereceu abrigo e me convenceu a sair de lá. Agradeço também aos amigos que fiz e deixei por lá (Maranhão, Ria, Coruja, Coqueiro, Amanda, Jambo, Pintato, Corvo, Boêmio, Frankie, etc.)

Agradeço aos meus amigos de jornada Alexandre Medeiros (Zeca Med, Voronoi) e Whittenberg (Vitão paraquedista) que dividiram boa parte do tempo de mestrado e doutorado comigo. Agradeço ao pessoal; André Lino, Irismar, Heliques, Jonas, Jonathan, Marcos Flávio (Mangos), Lídia, Ricardo “Broxa”, Daniela (Dani Molinha), Regiane (pititinha), Daniel Bretas, Além-Mar, Leonardo Campos, Eudes Lorenzo, Alci, Thiago (Lobão), Tiago Bueno, Gustavo (cabeludão), Carlos (carlitos), Anderson Silva, Wendel, Tassius, Murílo, Matheus Matos (Bahia jr), Tonimar (Toni balada), Ana Paula (lora), Ingrid, Evandro, Sérgio, Erick Avila, Erico Reis, Lucas, Gláucia e tantos outros que participaram de minha vida nestes anos, principalmente em conversas na sala do café e nos corredores deste departamento. Agradeço em especial à Lígia Parreira e à Ive de Almeida por estarem sempre dispostas a ajudar. Ao Eliel e Luciano pelos experimentos Raman. Ao Emilson por realizar testes de condutividade em minhas amostras.

Agradeço aos laboratórios; Nanomateriais, LabCri, Espectroscopia Raman, Centro de Microscopia da UFMG e a estrutura da Sala limpa do DF-UFMG assim como todos os técnicos que me ajudaram sempre que necessário. Agradeço aos colaboradores ainda não citados, os professores Juan Bretas, Eudes e Rochel(DQ-UFMG), Eduardo Cava (UFPR), Fábio Fonseca (IPEN), Braúlio e Bernardo Neves, Frederico Dias e Klaus (DF-UFMG).

Por fim e não menos importante, agradeço às agências de fomento, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro. Ao Prof. Manish Chhowalla que financiou parte do suporte financeiro necessário para realização do doutorado sanduíche. À infraestrutura do departamento de física da UFMG, bem como todo o ótimo clima de trabalho presente em seus corredores.

*“They must find it difficult ...
Those who have taken authority as the truth,
rather than truth as the authority.”*
— GERALD MASSEY (1828 - 1907)

*“The human tendency to regard little things as important
has produced very many great things.”*
— GEORG CHRISTOPH LICHTENBERG (1742 - 1799)

RESUMO

Nesta tese, investigamos as propriedades e aplicações de dois nanomateriais multifuncionais, nanotubos de titanatos (TNTs) e óxido de grafeno (GO). Assim, o corpo deste documento foi dividido em duas partes principais. Na primeira parte, os TNTs foram aplicados como sensor de hidrogênio e apresentaram ótima sensibilidade (50 - 5000 ppm) a baixa temperatura de operação (100 - 150 °C), que foi associada à modulação do transporte protônico na superfície dos TNTs. Além disso, as propriedades de transporte dos TNTs foram investigadas pela técnica de espectroscopia de impedância. O estudo da dependência da condutividade com a temperatura, na faixa de 25 a 250 °C, revelou dois regimes de condução: para $T < 150$ °C, um regime de condução protônico associado a moléculas de água adsorvidas e/ou estruturais; para $T > 150$ °C, um regime de condução eletrônico. A energia de ativação do transporte eletrônico variou de acordo com o tratamento térmico experimentado pelas amostras, indicando que o aquecimento promove mudanças na estrutura de defeitos dos TNTs. Na segunda parte, mostramos que nanopartículas de cobre suportadas em GO reduzido (rGO) atuam como um catalisador eficiente para redução eletroquímica de CO₂. Observamos uma considerável redução do sobrepotencial eletroquímico, cerca de 0,34 V, e ótima estabilidade após vários ciclos, quando comparado com um simples catalisador de cobre. Finalmente, demonstramos uma rota química para hidrogenação do óxido de grafeno. A espectroscopia Raman do material produzido revelou o surgimento de dois picos não usuais, que não pertencem a um espectro Raman de GO ou de rGO comum. A análise de tais espectros indica que átomos de hidrogênio foram incorporados à estrutura do rGO, sendo ligados covalentemente aos átomos de carbono de forma alternada como em uma cadeia do tipo *trans-poliacetileno*.

Palavras-chave: Nanotubos de titanato. Óxido de Grafeno. Eletrocatalise. Redução de CO₂. Sensor de Hidrogênio. Regime de Condução. Energia de Ativação. Grafano.

ABSTRACT

In this work, we investigate the properties and applications of two multifunctional nanomaterials; titanate nanotubes (TNTs) and graphene oxide (GO). In the first part, TNTs were applied as hydrogen gas sensor and presented sensitivity in a range 50 - 5000 ppm at low operating temperature (100 - 150 °C), which was associated with the modulation of protonic transport at the TNTs surface. The transport properties of TNTs were further investigated by impedance spectroscopy. The study of TNT conductivity with temperature dependence in the range of 25-250 °C revealed that TNT samples have two transport regimes: for $T < 150$ °C, a regime whereby protonic conduction is dominant, which is associated with physisorbed and/or structural water molecules; and for $T > 150$ °C, a regime whereby thermally activated electronic conduction is dominant. The activation energy of the electronic transport varied with the previous thermal treatment of the samples, indicating that such treatment causes changes in defect structure of TNTs. In the second part, we show that copper nanoparticles supported by reduced GO (rGO) is an efficient catalyst system for the electrochemical reduction of CO₂. We observed about 0,34 V of reduction in the overpotential, good electrochemical stability after several cycles of operation and high current density, about four times better as compared as simple copper catalyst. Furthermore, we demonstrate a route for chemical hydrogenation of GO. Raman spectroscopy of the produced material showed the appearance of two unusual peaks that suggest that the hydrogen atoms were incorporated into the structure of the GO being covalently bonded to carbon atoms in a configuration similar to trans-polyacetylene chains.

Titanate nanotubes. Graphene oxide. Electrocatalysis. Reduction of CO₂. Hydrogen gas sensor. Proton conduction. Electron conduction. Activation energy. Graphane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema que mostra como são organizados os octaedros de titânio e os íons de sódio no trititanato de sódio.	5
Figura 2.2 - Detalhes das ligações do Ti com os átomos de O para formar um octaedro.	5
Figura 2.3 - A figura mostra os difratogramas dos TNTs tratados com diferentes lavagens. As indicações (TTNT/L /M e /H) referem-se à baixa (L), média (M) e alta (H) quantidade de sódio na estrutura dos nanotubos (35).	6
Figura 2.4 - Principais componentes para a realização da síntese, como o termopar, reator, chapa aquecedora e o tubo de refluxo.	14
Figura 2.5 - Reator de teflon utilizado no processo de síntese dos TNTs por refluxo. Possui tampa rosqueável e seu interior tem capacidade de até 300 mL de solução.	14
Figura 2.6 - Fluxograma simplificado de como ocorre a síntese dos TNTs.	14
Figura 2.7 - A figura mostra os difratogramas dos nanotubos sintetizados. Indicados pelas letras A) TNT-Na em preto, B) TNT-H em vermelho e C) TiO ₂ anatase em verde.	16
Figura 2.8 - Dados obtidos através da espectroscopia Raman, onde foi adotado como base de referência os picos do TiO ₂ na fase anatase. É possível identificar que nos TNTs formados não encontram-se traços do TiO ₂ precursor.	17
Figura 2.9 - Imagem de SEM dos TNTs-Na. Pode-se observar um aspecto de fibras longas com diâmetros variados. No inset superior, observa-se aglomerados de nanotubos.	18
Figura 2.10 - Imagem de SEM dos TNTs-H. Os nanotubos são aparentemente menores tanto no comprimento quanto no diâmetro das aglomerações, quando comparados com os TNTs-Na.	19
Figura 2.11 - Imagem de TEM dos TNTs-Na que, quando comparadas com as imagens de varredura, certamente temos diâmetros bem menores e a aparência de tubo é evidente. Neste caso temos diâmetros internos e externos de 3,5 a 8 nm respectivamente.	20

Figura 2.12 - Imagem da mascara que foi aplicada durante o processo de litografia para construção dos dispositivos com TNTs.	23
Figura 2.13 - Foto do dispositivo. O filme de TNTs, quadrado branco, está depositado sobre os contatos interdigitados.	23
Figura 2.14 - Estão indicadas por setas os componentes do pastilhador. Depois que o material é colocado em seu devido lugar, o pistão pressiona-o com a força aplicada.	24
Figura 2.15 - A figura mostra o comportamento da sensibilidade em função da temperatura para os dispositivos de TNTs-Na. Neste caso, a concentração de H ₂ foi mantida fixa em 5000 ppm.	27
Figura 2.16 - A figura mostra a resposta do dispositivo de TNT-Na aplicado como sensor de H ₂ a 100 °C. Existe uma variação de concentração de 50 – 5000 ppm onde é possível observar a variação da resposta para cada uma delas. No inset temos a resposta da sensibilidade em função da concentração de H ₂	28
Figura 2.17 - A figura mostra o gráfico de Arrhenius e com ele é possível calcular a energia de ativação. Encontramos dois regimes de condução, um eletrônico $T > 100$ °C e um protônico com $T < 100$ °C. A energia de ativação encontrada foi de 0.56 eV.	29
Figura 2.18 - Esquema que ilustra o aparato utilizado durante as medidas de impedância (75).	33
Figura 2.19 - Gráfico que mostra a rampa de aquecimento das duas sessões. As etapas chamadas de S ₁ e S ₂ terminam com o resfriamento em 160 °C e em 270 °C, respectivamente.	34
Figura 2.20 - Gráfico Nyquist corrigido com fator geométrico que mostra o espectro de duas pastilhas de TNT-Na em atmosfera de Argônio à 88 °C. As amostras A e B são pastilhas com espessuras distintas.	36
Figura 2.21 - A figura, a) mostra espectros de impedância obtidos a 88 °C e depois de sofrer tratamento térmico. b) mostra o circuito equivalente proposto para ajuste dos dados obtidos com as amostras de TNT e um ajuste no espectro adquirido a 140 °C.	37
Figura 2.22 - A figura mostra a variação da condutividade em função da temperatura para os TNT-H. Os valores de σ foram coletados em temperaturas fixas. S ₁ e S ₂ foram as etapas de aquecimento até os valores de 160 °C e 270 °C, respectivamente.	39
Figura 2.23 - Gráfico que mostra a dependência da condutividade durante o aquecimento (em preto) e o subsequentemente resfriamento (em vermelho) ao final de cada sessão, S ₁ a 160 °C e S ₂ a 270 °C.	40

Figura 2.24 - A figura apresenta o gráfico de Arrhenius para o TNT-H. Obtido após o tratamento térmico S_1 que corresponde à temperatura máxima de 160 °C e S_2 correspondendo à temperatura máxima de 270 °C. As respectivas energias de ativação estão indicadas em cada caso.	41
Figura 2.25 - (a) apresenta o difratograma de raios X e (b) apresenta os espectros Raman das amostras de TNTs-H em 3 condições de temperatura; como preparado (linha preta), 160°C (linha vermelha) e 270°C (linha azul).	42
Figura 2.26 - (a) Dependência da concentração de spin com a temperatura e (b) Sinal EPR da amostra de TNTs-H tratada a 270 °C.	43
Figura 2.27 - Comparação entre variações de condutividade para as amostras TNTs-H e TNTs-Na durante o aquecimento. A condutividade cai uma ordem de magnitude quando a amostra é aquecida até 125 °C e permanece praticamente fixa a partir de então. A variação da condutividade dos TNTs-H já foi discutida anteriormente.	44
Figura 3.1 - Modelo da estrutura do GO proposta por Lerf-Klinowski e colaboradores (92).	48
Figura 3.2 - Modelo da estrutura do GO proposta por Dekany e colaboradores (93).	48
Figura 3.3 - Representação esquemática do método de síntese das amostras de CuNPs/rGO, que consiste na mistura do GO com <i>cobre(II)</i> e NaOH, seguida da adição de hidrazina sob agitação vigorosa por 40 minutos. No final do processo, tem-se o rGO decorado com CuNPs.	58
Figura 3.4 - Imagens de TEM. A figura a contém imagens das NPs de cobre presentes em CuNPs/rGO. b mostra NPs de cobre passivadas com polímero CuNPs-p. Os respectivos <i>insets</i> mostram o histograma do diâmetro médio das NPs em cada caso.	59
Figura 3.5 - UV-vis das amostras CuNPs/rGO, CuNPs-p e rGO.	60
Figura 3.6 - Espectro XPS das CuNPs/rGO. Na parte superior, espectros de alta resolução de C_{1s} (lado esquerdo) e Cu_{2p} (lado direito).	61
Figura 3.7 - Espectro FTIR do rGO e CuNPs/rGO. Os picos de oxigênio são praticamente ausentes em rGO enquanto estão presentes na amostra contendo rGO decorado com CuNPs.	62
Figura 3.8 - Voltametria de varredura linear (LSV) das CuNPs/rGO, CuNPs-p e filme fino de cobre analisados em solução saturada com Argônio e outra com CO_2 . O eletrodo contendo CuNPs/rGO exibe baixo sobrepotencial e alta densidade de corrente em comparação com as demais formas de cobre investigadas.	64

Figura 3.9 - Voltametria de varredura linear (LSV) para CuNPs/rGO em função do tempo (0 to 3 h). O eletrodo foi mantido com sobrepotencial de $-1,4$ V vs. NHE durante o experimento. A correspondente curva de cronoamperometria é mostrada no inset.	65
Figura 3.10 - Representação das estruturas do grafano em duas perspectivas, com as configurações: a) tipo cadeira e b) tipo barco. As esferas brancas e cinzas representam o hidrogênio e carbono, respectivamente. (Figura adaptada (152))	67
Figura 3.11 - Espectro Raman das amostras GO, rGO e rGO-H, onde revela que somente o espectro da amostra rGO-H apresenta os picos P_1 e P_2 . Neste caso, os espectros foram obtidos com laser de comprimento de onda 514 nm e potência de 0,5 mW sob acumulação de 100 s.	69
Figura 3.12 - Esquema do tratamento desenvolvido neste trabalho: a) GO é dissolvido em 5 mL de água, b) Processo de refluxo por 5 horas, c) Tratamento solvotérmico por 3 horas.	70
Figura 3.13 - Espectro Raman das amostras quando submetidas em etapas separadas; Utilizando apenas o tratamento de refluxo (em azul), solvotérmico (em vermelho) e sequencia completa (em preto).	70
Figura 3.14 - Espectro Raman que mostra a série com diferentes tempos de refluxo. Mantendo a etapa do tratamento solvotérmico a mesma, com 150°C	71
Figura 3.15 - Espectro Raman que mostra a série com diferentes temperaturas durante o tratamento solvotérmico, fixando o refluxo de 5 horas.	71
Figura 3.16 - Comparação entre espectros XPS em alta resolução do sinal C_{1s} para três amostras distintas, GO, rGO após tratamento de refluxo e rGO-H.	74
Figura 3.17 - O espectro FTIR mostra evidencias da permanência de grupos funcionais com oxigênio, o que era esperado; mas também revela que há ligações de carbono com hidrogênio (C-H), sugerindo hidrogenação.	75
Figura 3.18 - Mostra o espectro Raman característico da amostra rGO-H com dissociações de cada pico. A banda G foi usada para normalizar a intensidade do espectro.	76
Figura 3.19 - Mostra o espectro Raman em vários pontos da amostra rGO-H. A banda G foi usada para normalizar a intensidade dos espectros.	78
Figura 3.20 - Espectro Raman em função de várias energias. É possível observar a evolução dos espectros do lado esquerdo. No lado direito, mostra onde fica o ponto de máxima intensidade dos picos.	79

Figura 3.21 - O espectro Raman mostra a região entre 1000 e 1700 cm^{-1} assim como 2500 e 3300 cm^{-1} , com diferentes potências de LASERS (0,1 mW e 4,1 mW) em um mesmo ponto.	81
Figura B.1 - Camada de óxido do tipo-n. Ilustrando uma das formas que as moléculas de H_2 são adsorvidas e a quantidade relativa de elétrons na camada do óxido antes e depois dessa adsorção.	91
Figura B.2 - Desenho esquemático de duas morfologias de camadas. a) Camada compacta; gás interage na superfície geométrica. b) Camada porosa; gás interage com maior área superficial, acessando regiões abaixo da superfície geométrica. Figura retirada da referência (65).	92
Figura B.3 - Diferentes modelos de camadas e respectivas representações da geometria, estrutura de bandas e circuito elétrico equivalente. E_c , E_v , E_F e λ_D correspondem a energia fundo da banda de condução, topo da banda de valência, energia de Fermi e comprimento de Debye respectivamente. Figura modificada da referência (65).	93
Figura C.1 - A Figura mostra uma representação do vetor de impedância no plano complexo.	96
Figura C.2 - Diagrama de impedância do circuito RC paralelo no plano complexo. W_p é chamada de frequência de relaxação ou frequência característica. A Eq. da circunferência é mostrada ao lado direito do diagrama.	98
Figura C.3 - Impedância de um semicírculo com centro abaixo do eixo real.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades cristalográficas de titanatos (19).	5
Tabela 3.1 - Razões (C/O) obtidas com redução térmica, com 15 minutos de tratamento em diferentes atmosferas. Pressão de UHV igual a 10^{-11} torr, exceto os casos indicados por ($\dagger = 10^{-5}$ torr).	52
Tabela 3.2 - Razões (IP1 : IG) obtidas através dos espectros Raman durante as etapas de otimização.	72
Tabela 3.3 - Relação dos picos evidenciados a partir da deconvolução dos espectros de C_{1s} , referentes às amostras GO, rGO após tratamento de refluxo e rGO-H. As posições médias de cada pico foram identificadas com precisão de $\pm 0,1$ eV.	73

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>TNTs</i>	Sigla do inglês <i>titanate nanotubes</i>
<i>TNTNa</i>	Nanotubos de Titanatos de Sódio
<i>TNTH</i>	Nanotubos de Titanatos de Hidrogênio
<i>CNT</i>	Sigla do inglês <i>carbon nanotube</i>
<i>TBAOH</i>	Surfactante (Tetrabutylammoniumoxide)
<i>DRX</i>	Difratograma de raios X
<i>XPS</i>	Sigla do inglês <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
<i>TEM</i>	Sigla do inglês <i>Transmission electron microscopy</i>
<i>SEM</i>	Sigla do inglês <i>Scan electron microscopy</i>
<i>PVDF</i>	Fluorreto de polivinilideno
<i>DMF</i>	Dimetilformamida
<i>CPE</i>	Sigla do inglês <i>Constant phase element</i>
<i>NMR</i>	Sigla do inglês <i>Nuclear magnetic resonance</i>
<i>EPR</i>	Sigla do inglês <i>Electron paramagnetic resonance</i>
<i>NPs</i>	Nanopartículas
<i>CuNPs</i>	Nanopartículas de cobre
<i>CuNps/rGO</i>	Nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno reduzido
<i>GO</i>	Sigla do inglês <i>graphene oxide</i>
<i>rGO</i>	Sigla do inglês <i>Reduced graphene oxide</i>
<i>tPA</i>	Transpoliacetileno

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Motivação e Objetivos	1
2	Nanotubos de Titanatos -TNTs	4
2.1	Introdução - TNTs	4
2.1.1	Estrutura e Aplicações	4
	Estrutura dos TNTs	4
2.1.2	Síntese e Processamento: Estabilidade Térmica	8
	Estabilidade	10
	Propriedades de transporte dos TNTs	11
2.2	Resultados Experimentais	13
2.2.1	Síntese dos TNTs	13
2.2.2	Caracterização dos TNTs	15
2.2.3	Preparação de Amostras para Medidas Elétricas	21
	Técnicas de deposição de filmes	21
	Pastilhamento	24
2.3	TNTs como sensores de gás	25
2.4	Transporte Elétrico nos TNTs	32
2.4.1	Descrição das Medidas de Espectroscopia de Impedância	32
2.4.2	Análise dos Espectros de Impedância	34
2.4.3	Resultados	38

TNTs-H	38
TNTs-Na	43
3 Novos materiais baseados em óxido de grafeno	46
3.1 Introdução ao Óxido de Grafeno	46
3.1.1 Métodos de síntese e características	48
A Síntese	49
3.1.2 Métodos de redução do GO	50
Redução via tratamento térmico	50
Redução via tratamento químico	52
3.1.3 Híbridos GO/NPs	54
3.2 Híbridos de GO e Nanopartículas de Cobre: Desenvolvimento e Aplicação na Redução de CO ₂	55
3.2.1 Introdução	55
3.2.2 Preparação e caracterização dos híbridos de CuNPs/rGO	57
Preparação	57
Caracterização	58
3.2.3 Estudos em Eletrocatalise para a Conversão de CO ₂	63
3.3 Síntese e Caracterização do Óxido de Grafeno Hidrogenado	66
3.3.1 Introdução	66
3.3.2 Parte Experimental	67
A descoberta acidental	67
Descrição do método de síntese	69
3.3.3 Caracterização do rGO-H	72
Espectroscopia micro-Raman Ressonante	76
3.3.4 Discussão	79
4 Conclusões Gerais e Perspectivas	82

TNTs	82
Óxido de Grafeno Reduzido	83
4.1 Perspectivas	84
Apêndice A – Produção Científica	86
Apêndice B – Básico sobre Sensores	89
Apêndice C – Espectroscopia de Impedância	95
C.1 Conceito	95
C.2 Semicírculos e Circuitos Equivalentes	96
Referências	100

INTRODUÇÃO

Ao analisar as pesquisas científicas das últimas décadas, percebe-se que em sua grande parte, há um forte interesse nos materiais nanométricos. Tais materiais tornam-se interessantes não apenas por se apresentarem em escala reduzida (10^{-9} m), mas por desempenharem novas ou melhores propriedades que os materiais em forma de *bulk* e de mesma composição química. Atualmente, existe uma diversidade enorme de materiais nanoestruturados a serem estudados e explorados, os mais populares são os nanotubos de carbono e o grafeno, os quais são materiais de carbono quase-uni e quase-bidimensionais que foram identificados em 1991 e 2004, respectivamente. A partir de então, houve avanço significativo na área de nanotecnologia, possibilitando o desenvolvimento de novos dispositivos capazes de promover condução elétrica com apenas um elétron e a fabricação de transistores de efeito de campo de alto desempenho (1, 2), melhoria dos dispositivos que atuam em sensoriamento de gás (3), eletrocatalise (4), entre muitas outras (5, 6). Entretanto, existem muitas outras nanoestruturas com características interessantes e que ainda estão sendo exploradas, como é o caso dos nanotubos de titanatos, que na atualidade estão sendo bastante aplicados nas áreas de células fotovoltaicas (7), estocagem de hidrogênio (8), sensores de gás (9, 10), células a combustíveis (11), entre outras.

1.1 Motivação e Objetivos

Neste trabalho foram estudados dois materiais distintos: as nanoestruturas de titanatos e o óxido de grafeno GO, e por isso a apresentação da tese será dividida em dois capítulos principais. No capítulo 2, será apresentada uma introdução básica sobre as nanoestruturas de titanatos; posteriormente, a montagem do dispositivo e sua consequente aplicação como sensor do gás de hidrogênio (H_2). Para finalizar, um estudo exploratório sobre suas propriedades de transporte eletrônico em função da temperatura será apresentado. No capítulo 3, o óxido de grafeno será introduzido de forma básica, com a descrição de suas características, síntese e manipulação. Também será explorada a pos-

sibilidade de sua aplicação no processo de eletrocatalise para redução de moléculas de CO_2 , no qual o GO estaria atuando como suporte/catalisador. Além disso, será apresentado um novo método desenvolvido para hidrogenação do óxido de grafeno, o qual foi evidenciado por espectroscopia Raman.

Ambos os materiais foram escolhidos devido a duas características que possuem em comum; são materiais versáteis em aplicações e são extremamente baratos (em termos de matéria prima e da própria síntese). Aplicá-los como dispositivos eficientes, ou até mesmo com melhor desempenho que os dispositivos já existentes, é um grande desafio e podemos dizer que este é o objetivo geral deste trabalho além de contribuir com novas informações a respeito destes dois materiais.

Os titanatos são derivados do dióxido de titânio, TiO_2 , forma mais comum do titânio que, por sua vez, é o nono elemento químico mais abundante da Terra (12). Apresentam grande versatilidade, podem ser aplicados em várias áreas como na biologia, química, física e engenharia de materiais. As formas nanoestruturadas dos titanatos começaram a ser estudadas há pouco mais de 20 anos para diversos fins, como geração de energia (7, 13), fotocatalise (14), biosensores (15), sensores de gás (9, 10), estocagem de hidrogênio (8, 16) dentre outros. Contudo, os titanatos nanoestruturados ainda têm altíssimo potencial a ser explorado.

Sabe-se que há inúmeros óxidos derivados do titânio, assim como várias morfologias nanoestruturadas, podendo ser encontradas nas formas de nanotubos, nanofios, nanofolhas, nanobastões e nanocristais de titanatos. No entanto, este trabalho será direcionado para as nanoestruturas com caráter quase-unidimensional, os nanotubos de titanatos (TNTs, sigla do inglês *titanate nanotubes*). A utilização dos TNTs em um dispositivo aplicado ao sensoriamento de gás foi fundamentada por um fato que já é bem conhecido na atual tecnologia de sensoriamento de gases baseada em filmes policristalinos de óxidos metálicos, onde há melhorias quando materiais ativos e de tamanho nanométrico são utilizados. A redução do tamanho de grão têm impacto significativamente positivo nas características de um sensor, tais como alta sensibilidade, baixo consumo de energia e baixa temperatura de operação (17, 18). Entretanto, outras características como seletividade e estabilidade e sensibilidade são de igual importância para um bom sensor de gás, que evidentemente depende da relação entre o material utilizado como sensor e o gás a ser detectado. Neste caso, a aplicação dos TNTs como sensor de hidrogênio foi escolhida, a priori, devido a propriedade de fácil troca iônica (principalmente entre os elementos de sódio e hidrogênio) apresentada pelos TNTs (19).

Por outro lado, o GO é um material essencialmente formado de carbono, sintetizado através da esfoliação do grafite durante um processo de oxidação química. Apenas a esfoliação do grafite re-

sulta na obtenção do grafeno, mas a grande quantidade de defeitos e grupos hidroxílicos incorporados em sua estrutura durante a oxidação faz com que as propriedades eletrônicas deste material sejam alteradas significativamente. Logo, o GO tem propriedades bem diferentes do grafeno. Os grupos funcionais que estão agregados à sua estrutura, tornam o GO passível de interação com materiais orgânicos e inorgânicos (20, 21). O GO também pode se comportar eletronicamente como um isolante, semicondutor ou um semi-metal dependendo do grau de oxidação e grupos funcionais ligados a ele (22), assim, é um material que se apresenta bastante versátil.

A escolha da aplicação do GO neste trabalho foi influenciada por um tema de grande relevância para a sociedade, a procura por novas fontes de energia limpa e sustentável, a qual têm sido intensificada nos últimos anos. Dentre as diversas formas de abordagem para esta linha de pesquisa, como a catálise, eletrocatalise, células fotovoltaicas, células a combustíveis, supercapacitores, entre outras, a eletrocatalise foi escolhida devido a trabalhos que relatam que materiais como o grafeno, o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido (rGO) vêm sendo aplicados com sucesso como suporte para nanopartículas catalisadoras e em alguns casos mais que isso; podem atuar em sinergia com as nanopartículas catalisadoras, melhorando a estabilidade e o desempenho das nanopartículas durante as atividades catalíticas (4, 23–25).

Novos métodos e dispositivos para gerar formas sustentáveis de energia, eficientes e acessíveis, tem sido relatadas (26–29). Atualmente, grande parte da energia é obtida através da queima de combustíveis fósseis ou processos industriais que emitem grandes quantidades de CO₂. Então, além de energia limpa, seria interessante que parte da alta quantidade de CO₂ emitida na atmosfera fosse reutilizada como matéria-prima, consumida para gerar combustíveis e/ou insumos químicos (30, 31).

NANOTUBOS DE TITANATOS -TNTs

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão das propriedades dos TNTs. Em seguida, os aspectos experimentais serão abordados, incluindo a descrição do método de síntese utilizado, assim como as técnicas de caracterização e preparação de amostras em forma de filmes finos e pastilhas. Na seção de resultados, será descrita a aplicação de filmes finos de TNTs como sensores de hidrogênio (32). Tais resultados, também motivaram um estudo mais aprofundado sobre os mecanismos de transporte elétrico acerca dos TNTs, no qual foi utilizada a espectroscopia de impedância como técnica principal de caracterização.

2.1 Introdução - TNTs

2.1.1 Estrutura e Aplicações

Estrutura dos TNTs

Os TNTs têm diâmetro externo por volta de 10 nm, possuem de 4 a 5 paredes, comprimento em torno de centenas de nm (33) e área superficial variando entre 200 – 300 m²g⁻¹ (34). Os titanatos de hidrogênio e sódio na forma cristalina, *bulk*, podem ter várias composições e estruturas, como mostra a tabela 2.1 (extraída da ref.(19)), sendo que, em geral, os nanotubos são compostos de trititanatos com estrutura de simetria monoclinica, Na₂Ti₃O₇ para uma fase pura contendo somente Na, e H₂Ti₃O₇ para os TNTs-H. Uma fórmula geral para esta família dos titanatos pode ser escrita como X_{2m}Ti_nO_{2n+m} onde X pode ser substituído por cátions, tais como o sódio, potássio, lítio, bário dentre outros. Também existe a possibilidade de se encontrar grupos como hidroxilas e moléculas de água presas em sua estrutura (35), tornando-as mais complexas.

Na Figura 2.1, uma representação da estrutura cristalina do trititanato de sódio é destacada. Nela estão indicadas as direções de simetria, *a* e *c*, sendo que a direção *b* está perpendicular ao plano da

Fase	Simetria	Parâmetros de rede(nm)				d_{inter} (nm)
		a	b	c	β	
Rutilo	Tetragonal	0,4584	-	0,2953	-	-
Anatase	Tetragonal	0,3733	-	0,937	-	-
Brookita	Ortorrômbica	0,9187	0,5458	0,5147	-	-
$TiO_2(B)$	Monoclínica	1,2163	0,3750	0,6513	107,3	-
$K_2Ti_2O_5$	Monoclínica	0,6620	0,3800	1,137	100,1	0,656
$Na_2Ti_3O_7$	Monoclínica	0,8571	0,3804	0,9135	101,6	0,838
$H_2Ti_3O_7$	Monoclínica	1,603	0,3750	0,9190	101,5	0,787
$K_2Ti_4O_9$	Monoclínica	1,827	0,3792	1,204	106,5	0,876
$H_2Ti_4O_9.H_2O$	Monoclínica	1,877	0,3750	1,162	104,6	0,905
$H_2Ti_5O_{11}.3H_2O$	Monoclínica	2,343	0,3749	1,5029	117,2	1,152
$Na_2Ti_6O_{13}$	Monoclínica	1,5131	0,3745	0,9159	99,3	0,747

d_{inter} = distância interlamelar

Tabela 2.1 – Propriedades cristalográficas de titanatos (19).

figura. A direção a corresponde à direção radial, a direção b é paralela ao eixo do tubo e a direção c é tangencial à superfície do tubo (34). Como em outras estruturas baseadas em TiO_2 , a estrutura dos titanatos pode ser melhor visualizada assumindo-se como blocos básicos octaedros formados por um átomo de Ti envolvido por 6 átomos de oxigênio conforme está destacado na Figura 2.2). As paredes do tubos são então formadas por arranjos de octaedros que podem se conectar uns aos outros pelos lados ou pelos vértices, conforme é mostrado na Figura 2.1. Os íons de sódio estão localizados entre as paredes dos tubos, indicados por pontos amarelos na Figura 2.1. As demais estruturas dos TNTs são semelhantes, alterando-se apenas o contra-íon e assim a organização dos octaedros.

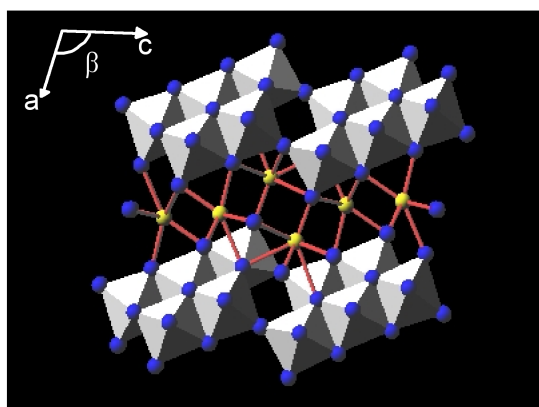


Figura 2.1 – Esquema que mostra como são organizados os octaedros de titânio e os íons de sódio no trititanato de sódio.

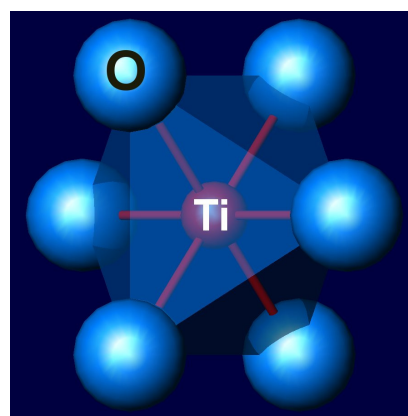


Figura 2.2 – Detalhes das ligações do Ti com os átomos de O para formar um octaedro.

O espaçamento interlamelar nos TNTs-H é, em geral, menor que o do TNTs-Na, ficando em torno de 0,7 e 0,8 nm, respectivamente (19, 34, 36). Tais valores podem ser determinados a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM- sigla do inglês *transmission electron*

microscopy) ou pela análise de difração de raios X. Porém, observa-se uma divergência quando os resultados dos dois métodos são confrontados. Os valores das distâncias obtidos pela DRX são sempre maiores que as calculadas pelo tratamento de imagens de TEM. Isso deve-se ao fato da amostra ser submetida a baixas pressões no microscópio eletrônico. Assim, a maior parte da água que fica entre as camadas é retirada, resultando em uma redução nas distâncias interlamelares. Então, é preciso cuidado ao comparar os valores obtidos pelas duas técnicas.

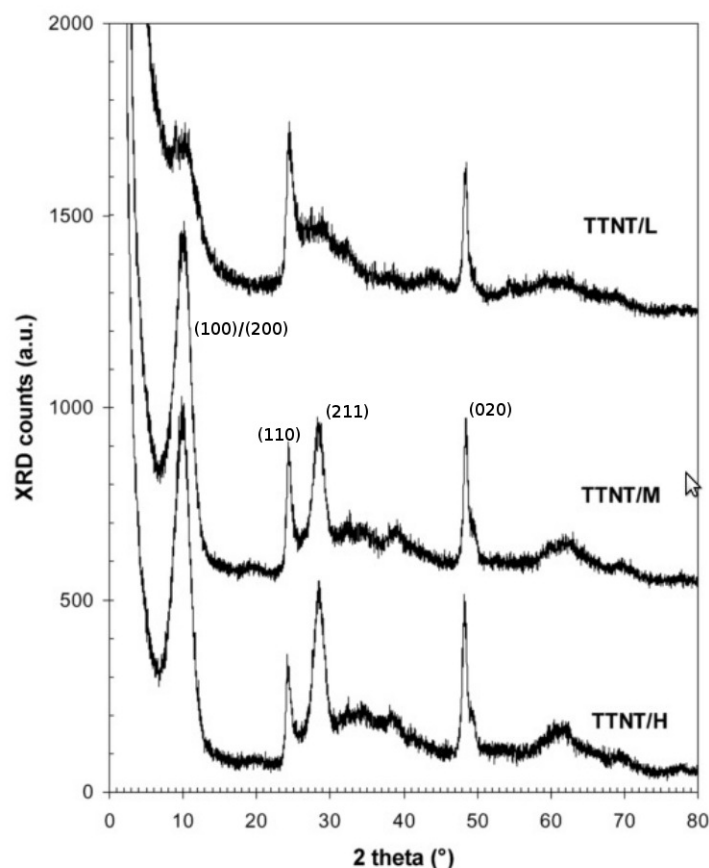


Figura 2.3 – A figura mostra os difratogramas dos TNTs tratados com diferentes lavagens. As indicações (TTNT/L/M e /H) referem-se à baixa (L), média (M) e alta (H) quantidade de sódio na estrutura dos nanotubos (35).

Os difratogramas de raios X de amostras de TNTs com diferentes concentrações de sódio são apresentados na Figura 2.3, que foi retirada do trabalho do Morgado *et al.* (35). Os difratogramas mostram sensíveis diferenças. O pico de reflexão de menor ângulo, em torno de $2\theta = 10^\circ$, associado ao plano (100) para o TNTs-Na e ao plano (200) para o TNTs-H, é mais pronunciado para o TNTs-Na do que para o TNTs-H. Isto e sua posição ligeiramente deslocada indicam a diferença entre a distância interlamelar de cada amostra. Pode-se também observar que a terceira reflexão (211) nos TNTs-H é bem menos intensa que no TNTs-Na (35, 37).

Alguns fatores que tornam este material atrativo para pesquisas e aplicações são relacionados a

alta disponibilidade do dióxido de titânio, aliada a características como estabilidade térmica, baixa toxicidade, e custo de síntese relativamente baixo. Isto pode ser notado pelo número crescente de pesquisas envolvendo o TiO_2 e seus derivados, como os titanatos. Os titanatos nanoestruturados são materiais relativamente novos, que começaram a ser estudados há pouco mais de 20 anos. Eles apresentam grande versatilidade em termos de aplicação, podendo ser utilizados em várias áreas de grande relevância, como geração de energia (7, 13), fotocatálise (14), biosensores (15), sensores de gás (9, 10), estocagem de hidrogênio (8, 16), dentre outras.

O primeiro relato da síntese de nanotubos de titânia surgiu em meados da década de 90 (38). No entanto, o processo proposto era complexo e portanto de alto custo, pois utilizava moldes de alumina nanoporosa e moldes poliméricos caros, que eram destruídos ao final do processo. Em 1998, Kasuga *et al.* apresentaram uma rota extremamente simples e de baixo custo para a síntese de nanoestruturas baseadas em titânia: via tratamento hidrotérmico (39). Em geral, as nanoestruturas produzidas por esta rota têm uma composição de titanato de sódio e/ou hidrogênio, com estrutura de caráter lamelar. Esta rota vem sendo amplamente utilizada nos últimos anos para a produção de nanoestruturas de titanatos, principalmente em forma de nanotubos (TNTs) (12). Além dos nanotubos, os processos alcalinos hidrotérmicos podem gerar também nanofolhas, nanobastões, nanofios, e nanofibras; todos eles com grande área superficial, que é uma característica importante para aplicação em catálise e dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores e baterias (8, 12, 16, 19, 40–42).

Uma das características interessantes das nanoestruturas de titanato, que não existe no TiO_2 precursor, é uma grande capacidade de troca iônica (12, 43). Os íons da família dos metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) são os elementos que podem ser trocados/inseridos com maior facilidade entre as paredes lamelares do titanato, entretanto, outros cátions também podem participar desta troca. Estudos mostraram que a distância entre as paredes lamelares em estruturas tubulares não é afetada de modo significativo com o tipo de íon inserido, mas que suas propriedades elétricas, mecânicas, bem como cristalinidade e estabilidade térmica são diferenciáveis. A facilidade de troca iônica é bem vista para aplicações de remoção de um determinado componente de uma solução sem deixar resíduo (12, 36, 43).

Os TNTs também apresentam alta capacidade de retenção de água, que pode ser adsorvida tanto fisicamente nas paredes dos tubos quanto em regiões intralamelares na forma de “água estrutural”. A remoção das moléculas de água da estrutura dos TNTs ocorre através de tratamento térmico, com temperatura em torno de 100 °C para o caso das moléculas adsorvidas fisicamente e em torno de 160 °C para as que estão entre lamelas (12, 19). A alta capacidade de retenção da água favorece a

utilização das nanoestruturas de titanatos em membranas híbridas (orgânicas/inorgânica) usadas em células a combustível de membranas de troca protônica. Por exemplo, a maior retenção de água devido a adição dos TNTs ao Nafion resulta em uma maior resistência a degradação térmica das membranas de troca protônica, estendendo a faixa possível de operação das mesmas até 130 °C (11).

2.1.2 Síntese e Processamento: Estabilidade Térmica

Para implementação do método de síntese usado por Kasuga *et al.*, são utilizadas apenas a matéria prima (TiO_2), uma solução aquosa altamente alcalina (em geral baseada em NaOH) e uma autoclave que suporte temperaturas acima de 100 °C. O procedimento original consistia na adição de TiO_2 comercial na fase anatase em uma solução de NaOH 10M em uma autoclave. Com a autoclave lacrada, estes componentes permaneciam a temperaturas entre 110 – 150 °C por 20 horas e, após este período, o material resultante seguia para a segunda etapa, a de lavagem e secagem (39). Por ser bastante simples e escalonável a bateladas relativamente grandes, este método de síntese dos TNTs desenvolvido por Kasuga se mantém como um dos principais métodos para a produção de nanoestruturas filamentosas baseadas em titânio. No entanto, as propriedades das nanoestruturas produzidas são bastante sensíveis a pequenas modificações dos parâmetros do método de síntese, bem como dos processos posteriores ao tratamento (8, 12, 19).

A morfologia final das nanoestruturas depende de parâmetros como concentração da solução alcalina, duração e temperatura do processo hidrotérmico, além do tamanho do grão inicial do TiO_2 (12, 19, 44). A síntese pode ser iniciada a partir do TiO_2 nas fases anatase, rutila, amorfo ou titânio metálico. Atualmente, existem alguns métodos baseados no tratamento alcalino, mas que não utilizam autoclaves. Neste caso, podem ser citados o método de refluxo ou tratamentos à temperatura em torno de 25 °C (34).

Os titanatos de sódio e de hidrogênio (TNTs-Na e TNTs-H) são os principais tipos de TNTs formados pela síntese descrita acima. A definição do tipo de TNTs é feita no processo de lavagem, quando a concentração relativa de sódio e hidrogênio na estrutura dos nanotubos pode ser controlada. Os TNTs-Na são obtidos quando os nanotubos são lavados com água destilada até que o *pH* fique em torno de 7, isto faz com que o excesso de sódio seja retirado, formando-se assim os TNTs-Na. Já os TNTs-H são formados quando lavados com solução fraca de HCl (e.g.:0.1M). Neste caso, ocorre a troca de íons de sódio por prótons (19, 36), reduzindo assim a concentração de sódio na estrutura, mas mantendo quase a mesma configuração estrutural, exceto pela forma de empilhamento e pela

distância entre as paredes que formam os tubos (distância interlamelar). Curiosamente neste caso, a distância interlamelar depende do material que ocupa o espaço entre as lamelas, o que aparentemente não ocorre quando o sódio é substituído por outros íons (12, 43). Devido à facilidade de troca iônica, além do sódio, íons de metais alcalinos ou metais de transição também podem ocupar a região entre as lamelas dos nanotubos. Entretanto, o trabalho apresentado nesta tese foi limitado aos nanotubos de titanatos de sódio (Na) e hidrogênio (H).

Embora diversos estudos acerca da síntese de TNTs já tenham sido realizados, ainda existe uma certa polêmica no que diz respeito aos mecanismos microscópicos da formação dos mesmos. Inicialmente, foi proposto que, após a reação de síntese pelo método hidrotérmico, o produto obtido era amorfo e, somente após a lavagem ácida (0.1 M de HCl em água destilada), é que os nanotubos seriam formados. Esta proposta foi seguida por vários autores (39, 45), mas foi largamente questionada. Por exemplo, *Sun e Li* (36) não usaram ácido na neutralização, mas sim uma lavagem com etanol, alegando que esta mudança poderia influenciar a morfologia final do material. Porém constataram que a morfologia final obtida também era de nanotubos. Outros autores constataram que a lavagem apenas com água também resultava na formação de TNTs (36, 46, 47).

Outra vertente de interpretação que alguns pesquisadores adotam é que os TNTs são resultados do esfoliamento dos cristais de TiO_2 na fase anatase, formando nanofolhas de uma ou múltiplas camadas. Estas nanofolhas, ou lamelas, seriam estruturas mecanicamente e quimicamente instáveis, e portanto seu enrolamento seria favorecido termodinamicamente. Ou seja, a formação dos nanotubos seria um processo natural de redução de ligações pendentes em ambos os lados das folhas, diminuindo a energia do sistema (48–51). No entanto, tal proposta não se adequa a algumas evidências. Em alguns casos, a formação de nanotubos ocorre mesmo quando o TiO_2 na fase rutilo é utilizado (52). E também, pelo fato de que o comprimento dos nanotubos deveria ser semelhante ou menor que o diâmetro das partículas precursoras (TiO_2), porém muitas vezes os TNTs apresentam comprimentos médios bem maiores que estas partículas (19).

Atualmente, a proposta mais aceita pelos cientistas, é que a formação dos TNTs está relacionada ao crescimento das nanofolhas, que é alimentado por espécies reagentes provenientes da corrosão/dissolução das partículas precursoras de TiO_2 em solução. A taxa de dissolução destas partículas, disponibilizando maior ou menor quantidade de espécies de titânia por unidade de tempo no meio reacional, influencia diretamente a velocidade de crescimento da nanoestrutura, que pode ocorrer preferencialmente por empilhamento multi-lamelar e por ligações laterais destas espécies, formando nanofolhas ou nanoplacas. Após ou durante a formação das nanofolhas ocorre o encurvamento das mes-

mas. Entende-se que este curvamento ou enrolamento é um processo termodinamicamente favorável, onde o estado de menor energia é buscado, como mencionado anteriormente. Assim, a morfologia final das nanoestruturas de titanato depende de um balanço entre (i) a velocidade de dissolução (e posterior recristalização) e (ii) a velocidade de encurvamento das nanofolhas. Se a taxa de dissolução-recristalização é alta, a formação de uma nanoestrutura com maior número de lamelas é obtida rapidamente, o que as tornam mais rígidas e conseqüentemente diminui a velocidade de encurvamento, que quando ocorre, gera o nanotubo com maior diâmetro e paredes com múltiplas lamelas (espessa). No caso contrário, o crescimento das nanofolhas ocorre de forma gradual com processo de curvatura, levando à formação de nanotubos de menor diâmetro e com poucas lamelas. Uma observação importante que deve ser feita é que não são encontrados TNTs com uma parede única, diferentemente dos nanotubos de carbono (CNT), sigla do inglês *carbon nanotubes*, que podem ser encontrados “com parede única” e também com “múltiplas paredes” (19, 52).

Estabilidade

Diversos trabalhos mostram que a estrutura dos TNTs sofre mudanças quando os mesmos são submetidos a diferentes tratamentos térmicos e/ou químicos (12, 35, 53, 54). Por exemplo, os TNTs são suscetíveis a tratamentos ácidos. Em meios ácidos fracos e sob um aquecimento a 80 °C, foi constatado que ambas as estruturas apresentam baixa estabilidade estrutural, mesmo mantendo a aparência de nanofibras. Já em condições muito ácidas ($pH < 1$), mesmo a temperatura ambiente, as nanoestruturas tubulares se decompõe facilmente formando aglomerados de TiO_2 (19, 34).

Foram realizados vários estudos sistemáticos com relação à estabilidade térmica dos TNTs, os quais revelaram que a morfologia e a estrutura cristalina destes materiais sofrem mudanças consideráveis quando os mesmos são aquecidos. Estas mudanças podem ser observadas principalmente por medidas de difração de raios X (DRX), as quais constatam que os TNTs-Na são estruturas mais estáveis termicamente que os TNTs-H. Isto porque o espectro de DRX permanece inalterado para amostras de TNTs-Na que sofreram tratamentos de até cerca de 500 °C, indicando que não houve mudança estrutural significativa (35). Para amostras tratadas a 600 °C, a estrutura nanotubular dos TNTs-Na já mostra claros sinais de modificação, passando para uma estrutura com predominância de nanobastões de fase cristalina TiO_2 (anatásio) (12, 19). Por outro lado, nota-se que a estrutura dos TNTs-H não resiste a temperaturas muito maiores que 250 °C, sendo que, para tratamentos a temperaturas mais elevadas a estrutura é rapidamente modificada, passando pela fase TiO_2 -B e, como resultado, as moléculas de água existentes entre as paredes lamelares são removidas de forma irre-

versível (53). Quando os TNTs-H são submetidos a patamares de temperatura superiores a 300 °C, sua estrutura sofre mudanças mais drásticas, onde nestes casos é convertida diretamente em anatásio como mostram as evidências observadas por difração de raios X (55).

Apesar de moléculas de água serem encontradas na estrutura tubular de ambos os materiais (TNTs-H e TNTs-Na), elas apresentam comportamentos distintos em cada caso. No caso dos TNTs-Na, as moléculas de água estão fracamente ligadas às paredes dos tubos e podem ser removidas reversivelmente através de tratamentos térmicos em temperaturas de até cerca de 300 °C, com possibilidade de re-hidratação posterior. Já no caso dos TNTs-H, a acomodação das moléculas de água em sua estrutura fica comprometida de acordo com a temperatura experimentada, pois parte das moléculas de água (água estrutural) estão incorporadas no arranjo cristalino do material. Assim, ao sofrer tratamentos térmicos, mesmo que a temperaturas relativamente baixas (em torno de 140 °C - 160 °C), a remoção da água estrutural é promovida, o que conseqüentemente pode induzir mudanças irreversíveis na estrutura dos TNTs-H (19, 53).

Propriedades de transporte dos TNTs

Medidas ópticas mostram que os TNTs possuem valores de energia de gap em torno de 3,8 eV, acima do valor apresentado pelo TiO₂ (3,2 eV), e portanto, podem ser considerados como semicondutores de gap largo. Apesar do elevado valor de gap, a condutividade dos TNTs pode se apresentar com um nível entre moderado-alto (variando entre 10⁻⁶ a 10⁻⁴ S·cm⁻¹) devido a grande quantidade de prótons incorporados à sua estrutura, razão pela elevada condução catiônica neste material (12, 53, 56). Entretanto, ainda existem poucos trabalhos na literatura acerca do transporte elétrico em TNTs.

Estudos têm mostrado que a condutividade dos TNTs pode ser modificada em função da umidade relativa (**U.R.**). Em condições de umidade relativa em torno de 100%, a condutividade pode chegar a valores da ordem de 10⁻⁴ S·cm⁻¹, cerca de duas ordens de magnitude maior que em condições de baixa **U.R.** a temperaturas menores que 100 °C (57, 58). Como são processos associados à condução do tipo protônica, o transporte de cargas pode tanto ser mediado por grupos hidroxila que são encontrados em alta concentração nas paredes dos tubos como por moléculas de água fisissorvidas nos mesmos via mecanismo de *Grotthus* (12, 53, 58). Além disso, alguns autores mostraram que a condutividade protônica das amostras de TNTs (em **U.R.** = 100%) pode ser aumentada significativamente através da incorporação de grupos funcionais, que também favorece o transporte de prótons, obtendo valores da ordem de 10⁻² S·cm⁻¹ (58, 59). Embora tenha sido observado que os TNTs-H apresentam

capacidade de adsorção de água menor que os TNTs-Na (53), o mecanismo de transporte eletrônico em ambos os materiais provavelmente se mantem mesmo em condições de alta umidade e temperatura inferior à 150 °C.

No trabalho de Thorne *et al.*, em que foram medidas a condutividade de pastilhas de TNTs-H por impedância espectroscópica em função da temperatura, foi evidenciado que há uma queda abrupta na condutividade de duas ordens de magnitude quando o material é aquecido. Tal queda abrupta foi atribuída à transição do regime de condução predominantemente protônico para um regime de condução eletrônico (57). Os autores afirmaram que tal transição de regime de condução seria devido à perda de água durante o aquecimento da amostra, observado entre 130 - 150 °C. Para $T > 150$ °C foi observado que a condutividade segue uma dependência tipo Arrhenius, cuja energia de ativação calculada foi de 0.57 eV. A expressão de Arrhenius é mostrada pela eq. 2.1, onde σ , A, E_{at} , R e T são respectivamente condutividade, pré-fator exponencial, energia de ativação, constante dos gases e temperatura absoluta. Contudo, os autores ainda perceberam que a transição mostrada na curva de Arrhenius não era obtida no processo de resfriamento, após a amostra ter experimentado temperaturas acima de 160 °C. Entretanto, não houve muitas explicações sobre o processo de transição entre os regimes considerados e ainda restam questões sobre as mudanças das propriedades de transporte durante o aquecimento e resfriamento dos TNTs, incluindo o efeito da retirada da água adsorvida e da água estrutural assim como efeitos de mudanças estruturais.

$$\ln(\sigma) = \ln(A) - \frac{E_{at}}{RT} \quad (2.1)$$

2.2 Resultados Experimentais

2.2.1 Síntese dos TNTs

O método adotado para a síntese dos TNTs neste trabalho é conhecido como refluxo, semelhante ao método hidrotermal utilizado por Kasuga em 1998 (39). Utilizando o método de refluxo, é possível manter quase todos os parâmetros citados na literatura, exceto pelo fator de alta pressão que é retirado, ou seja, toda a síntese ocorre em pressão ambiente.

Para aplicação deste método, um recipiente de teflon (denominado reator) foi especialmente moldado para reter o mínimo de resíduo e suportar a reação durante a síntese. O reator foi feito com capacidade para armazenar 300 mL de solução e com abertura na parte superior que possibilita o acoplamento do tubo condensador para refluxo, conforme mostra a Figura 2.5. Para a realização do processo a temperatura constante, o reator de teflon é imerso em um *becker* de 2 L contendo glicerina, que por sua vez é posicionado sobre uma chapa aquecedora equipada com agitação magnética e termômetro externo, permitindo o controle automático da temperatura. O termômetro de controle externo é também submerso na glicerina.

Em uma reação típica, são colocados 500 mg de TiO_2 na fase anatase (*Sigma Aldrich*) em 100 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH, $10 \text{ mol}/\text{cdotL}^{-1}$. Logo após, uma barra magnética é adicionada para promover a agitação da solução. Em seguida, o reator pode ser fechado e imerso na glicerina, previamente aquecida. Então inicia-se a agitação magnética seguida do acoplamento do tubo de refluxo na parte superior do reator. A temperatura do banho térmico utilizada é de $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após completar 24 horas de reação, o reator é removido do banho térmico e em seguida é iniciada a etapa de lavagem que consiste na repetição de uma rotina na qual o solvente é “trocado”. Esta rotina consiste primeiramente na transferência de todo material para tubos falcon, adequados para centrifuga, seguido da centrifugação a 6000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, remove-se o sobrenadante de cada tubo, e logo após, insere-se o novo solvente, finalizando com a agitação dos tubos de forma que as partículas fiquem dispersas na solução, antes da rotina ser reiniciada. Esta rotina é repetida entre 12 e 15 vezes, sendo a sequência interrompida quando o *pH* da solução é neutralizado. O processo de lavagem é uma etapa importante, devido à propriedade de fácil troca iônica apresentada pelos titanatos, logo, esta etapa define o tipo de TNT a ser formado. A princípio, dois tipos principais de TNTs podem ser obtidos facilmente: os TNTs-Na, obtidos quando a lavagem é conduzida com

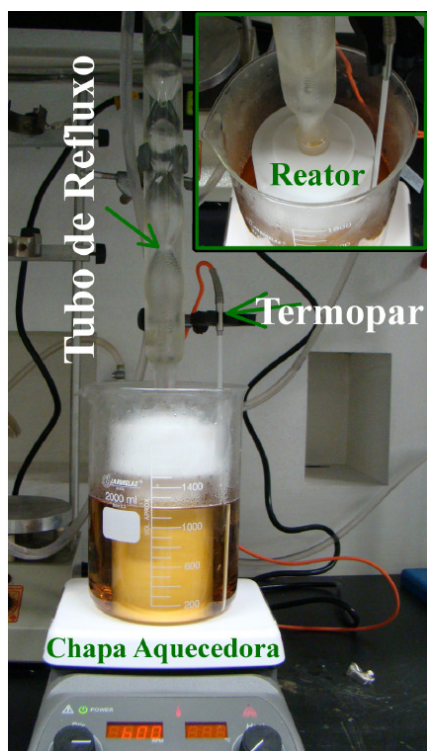


Figura 2.4 – Principais componentes para a realização da síntese, como o termopar, reator, chapa aquecedora e o tubo de refluxo.



Figura 2.5 – Reator de teflon utilizado no processo de síntese dos TNTs por refluxo. Possui tampa rosqueável e seu interior tem capacidade de até 300 mL de solução.

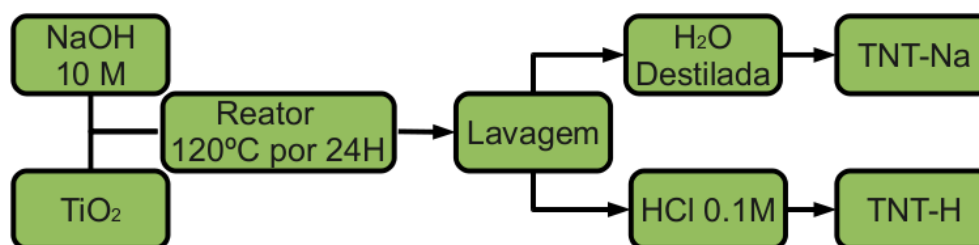


Figura 2.6 – Fluxograma simplificado de como ocorre a síntese dos TNTs.

água deionizada e os TNTs-H quando a lavagem é feita com uma solução diluída de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M. Por fim, a secagem é conduzida em estufa a 80 °C por 3 horas. Desta forma, cerca de 500 mg de TNTs podem ser produzidos em cada batelada de processo.

A Figura 2.4 apresenta a imagem completa do sistema em pleno funcionamento. O reator, que pode ser visto em detalhes na Figura 2.5, está parcialmente imerso em glicerina juntamente como o termômetro que controla a temperatura da mesma. A parte superior do reator, encontra-se acoplado ao tubo condensador de refluxo, por onde todo o vapor produzido pelo aquecimento da solução é expelido e condensado sem perda de solvente. Na Figura 2.6 um fluxograma é apresentado para melhor ilustrar todo o processo da síntese explorada neste trabalho.

Após a síntese, os nanotubos produzidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM -sigla do inglês *scan electron microscopy*), transmissão (TEM) e espectroscopia Raman, conforme será descrito a seguir.

2.2.2 Caracterização dos TNTs

Após cada síntese, medidas de caracterizações rápidas e rotineiras eram realizadas afim de certificar que todo o TiO_2 utilizado era devidamente convertido na fase TNT desejada. As técnicas utilizadas nesta caracterização rotineira foram a difração de raios X e espectroscopia Raman. Medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão também eram realizadas em amostras selecionadas para a confirmação da microestrutura dos materiais obtidos.

Como exemplo, na Figura 2.7, são apresentados os resultados típicos de difração de raios X dos TNTs-Na e TNTs-H sintetizados e comparados com o difratograma do TiO_2 na fase anatase. Os dados foram obtidos com o comprimento de onda do $K\alpha$ do cobre (1.54 \AA) e todos os difratogramas dos TNTs foram obtidos no LabCri, no Departamento de Física da UFMG.

Segundo os estudos realizados por E. Morgado (35), é possível diferenciar qualitativamente os TNTs-Na dos TNTs-H observando os picos (110) e (211) mostrados no difratograma. A intensidade relativa entre estes dois picos pode ser correlacionada à concentração de sódio nos nanomateriais. Quando a intensidade do pico (211) se apresenta maior que o pico (110), existe maior quantidade percentual de sódio. Após a síntese, a informação obtida pelo DRX, mesmo que qualitativa, serviu de referência para identificar e confirmar os tipos de TNTs produzidos.

Tratando-se de um procedimento com duração em torno de 24 horas, em alguns casos onde pelo menos um dos parâmetros de síntese sofrer alguma alteração inesperada devido a falhas técnicas como; variações na agitação ou temperatura durante o processo, o TiO_2 na fase anatase não era totalmente convertido em TNTs. Isto era evidenciado no difratograma pelo pico na posição de 2θ próxima a $25,4^\circ$, referente ao pico da fase anatase. Logo, todo o material era descartado e todo o processo de síntese era retomado desde o início.

Mais informações puderam ser extraídas da análise dos difratogramas de raios X. A reflexão (200) está relacionada ao espaçamento interlamelar dos TNTs (19). Então, é possível estimar este espaçamento recorrendo à *lei de Bragg*; $\lambda = 2d \sin(\theta)$, onde λ é o comprimento de onda do $K\alpha$ do Cu, d é a distância interplanar e θ é a metade do ângulo em que o pico está centrado. Assim, foram estimados os valores, 0.89 e 0.86 nm para as distâncias interlamelares dos TNTs-Na e dos TNTs-H,

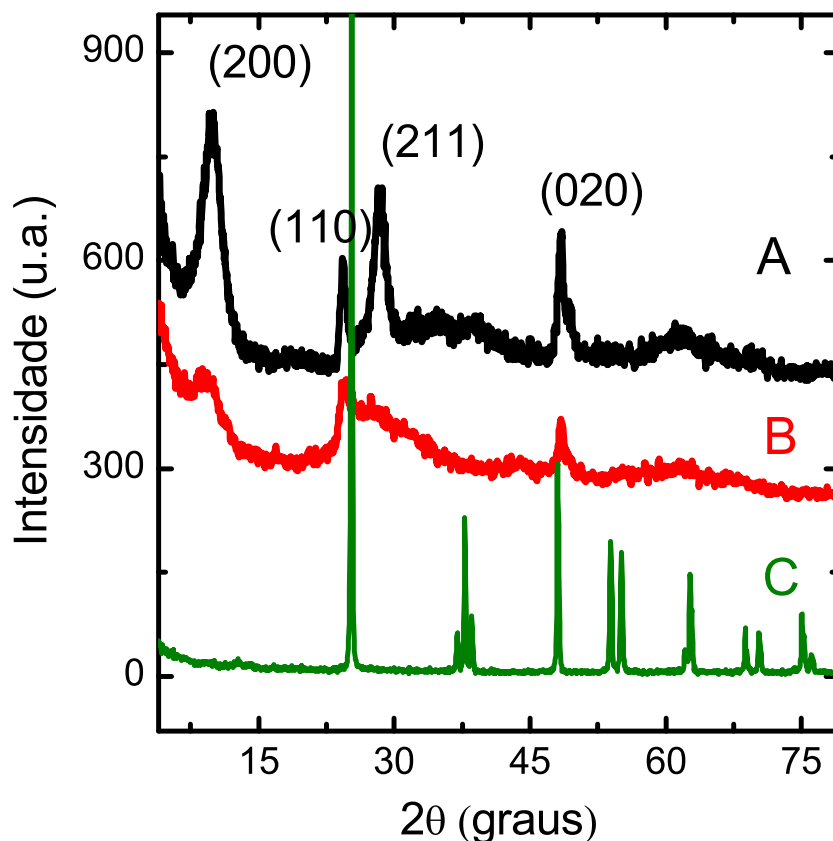


Figura 2.7 – A figura mostra os difratogramas dos nanotubos sintetizados. Indicados pelas letras A) TNT-Na em preto, B) TNT-H em vermelho e C) TiO₂ anatase em verde.

respectivamente.

De maneira análoga a análise de DRX, a espectroscopia Raman também foi utilizada como técnica auxiliar na identificação da conversão completa do TiO₂ em TNTs. Os três espectros Raman correspondentes à fase anatase do TiO₂ e ao TNTs-Na e TNTs-H podem ser vistos na Figura 2.8. Os picos referentes ao TiO₂, precursor dos TNTs, são bem definidos e, no caso de ainda restarem traços dessa estrutura após a síntese, os espectros referentes aos TNTs mostrariam padrões sobrepostos nas mesmas posições que o TiO₂. Porém, não foi o caso dos espectros dos TNTs mostrados.

Dando continuidade à série de caracterização, os TNTs foram submetidos à microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Imagens típicas de SEM dos dois tipos de TNTs sintetizados, TNTs-Na e TNTs-H podem ser observadas nas Figuras 2.9 e 2.10, respectivamente. Em ambos os casos, a morfologia observada corresponde, aparentemente, a estruturas filamentosas entrelaçadas entre si. No entanto, elas são apenas aglomerações em paralelo de nanotubos bem menores. Essa interpretação

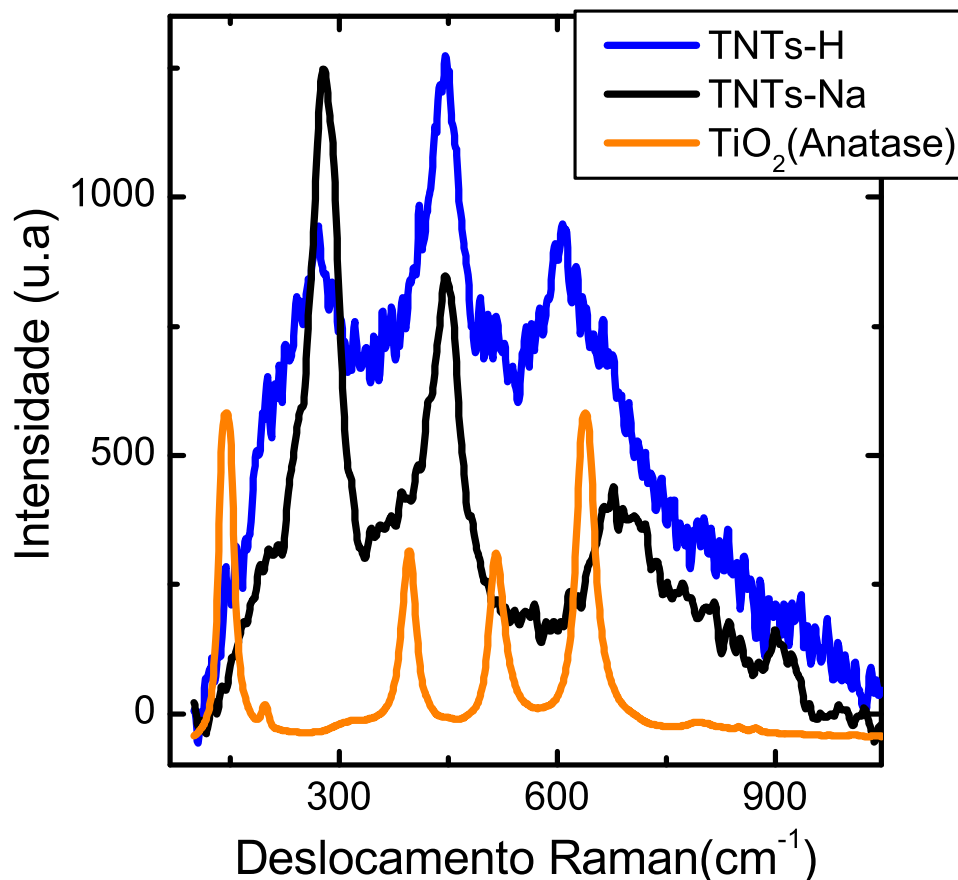


Figura 2.8 – Dados obtidos através da espectroscopia Raman, onde foi adotado como base de referência os picos do TiO_2 na fase anatase. É possível identificar que nos TNTs formados não encontram-se traços do TiO_2 precursor.

pode ser comprovada mais adiante com as imagens de TEM.

Embora as imagens de SEM não sejam apropriadas para a distinção entre os dois tipos de TNTs, essa técnica é importante para averiguar a morfologia geral do material. Além disso, pôde-se observar ligeira diferença qualitativa entre estes dois tipos de nanotubos. Em geral, para os TNTs-Na, os filamentos observados são mais longos e espessos além de bem espaçados uns dos outros, se comparados aos filamentos observados nas amostras de TNTs-H.

Quando os nanotubos foram observados no TEM, como mostra a Figura 2.11, as imagens dos TNTs-Na revelaram estruturas tubulares com diâmetros bem menores que os observados com SEM. Isto indica que nas imagens observadas pelo microscópio de varredura mostram um estado de aglomerados de nanotubos. Na verdade, os diâmetros internos e externos dos tubos observados estão na faixa de 3 – 4 nm e 8 – 11 nm, respectivamente. Já o comprimento dos nanotubos apresentou maior

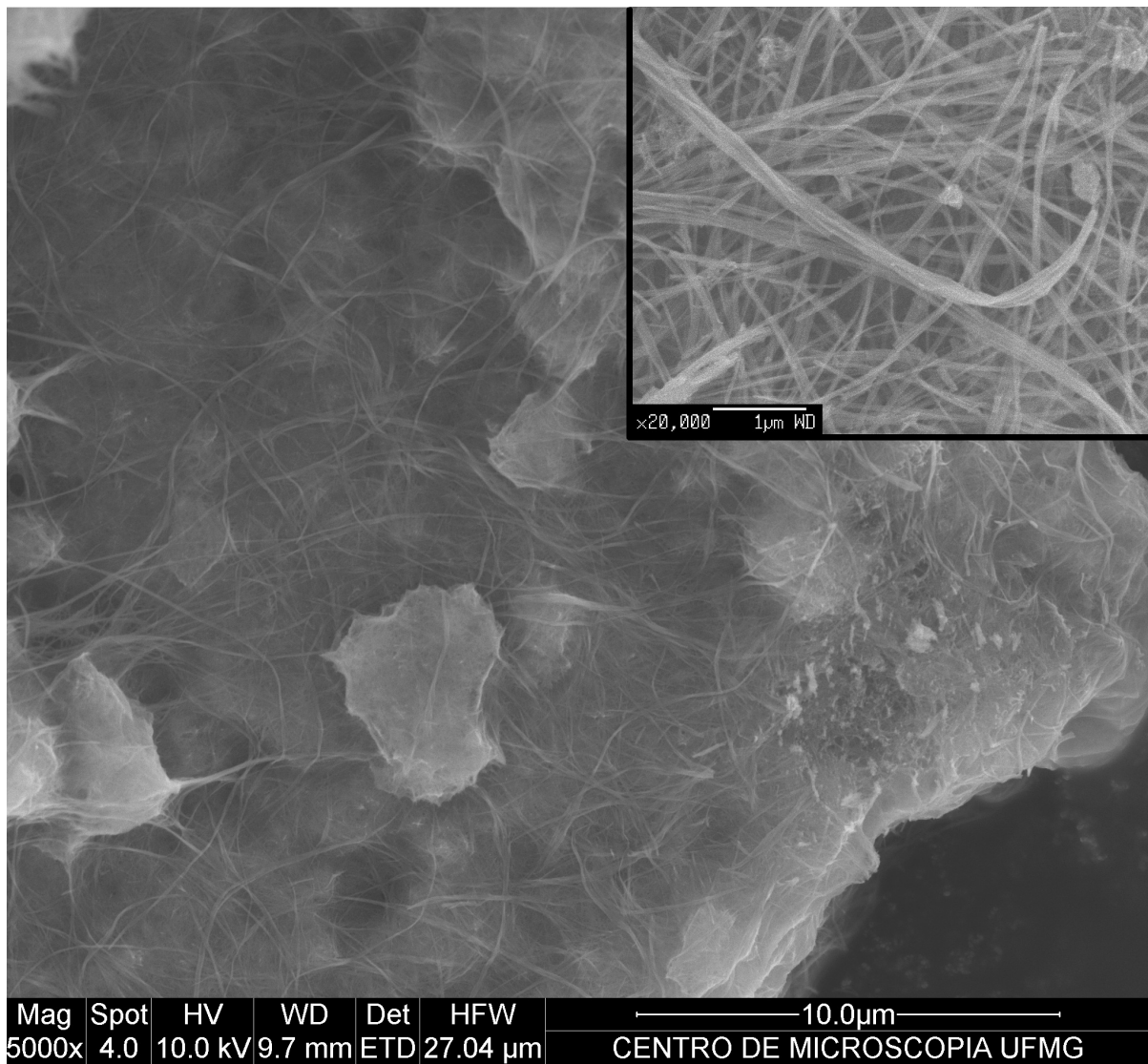


Figura 2.9 – Imagem de SEM dos TNTs-Na. Pode-se observar um aspecto de fibras longas com diâmetros variados. No inset superior, observa-se aglomerados de nanotubos.

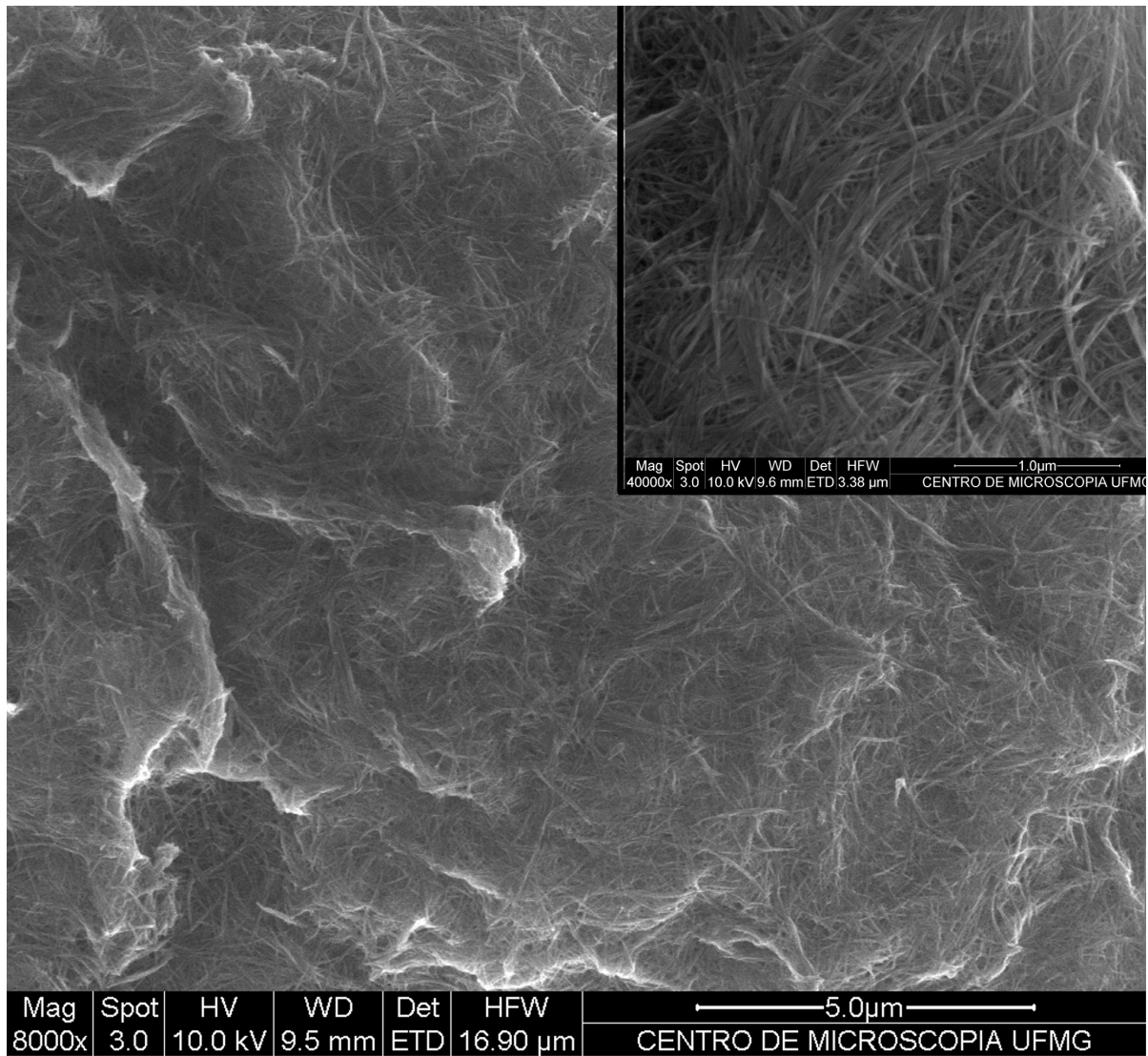


Figura 2.10 – Imagem de SEM dos TNTs-H. Os nanotubos são aparentemente menores tanto no comprimento quanto no diâmetro das aglomerações, quando comparados com os TNTs-Na.

dispersão. Uma breve contagem dos tubos observados indica que o comprimento dos tubos pode variar de 100 nm a 300 nm no caso dos TNTs-H, e de 100 a até 600 nm para os TNTs-Na. Para estimar os valores dos diâmetros, assim como a contagem dos comprimentos dos TNTs, foi utilizado um programa de análise de imagens, de nome “*imageJ*”.

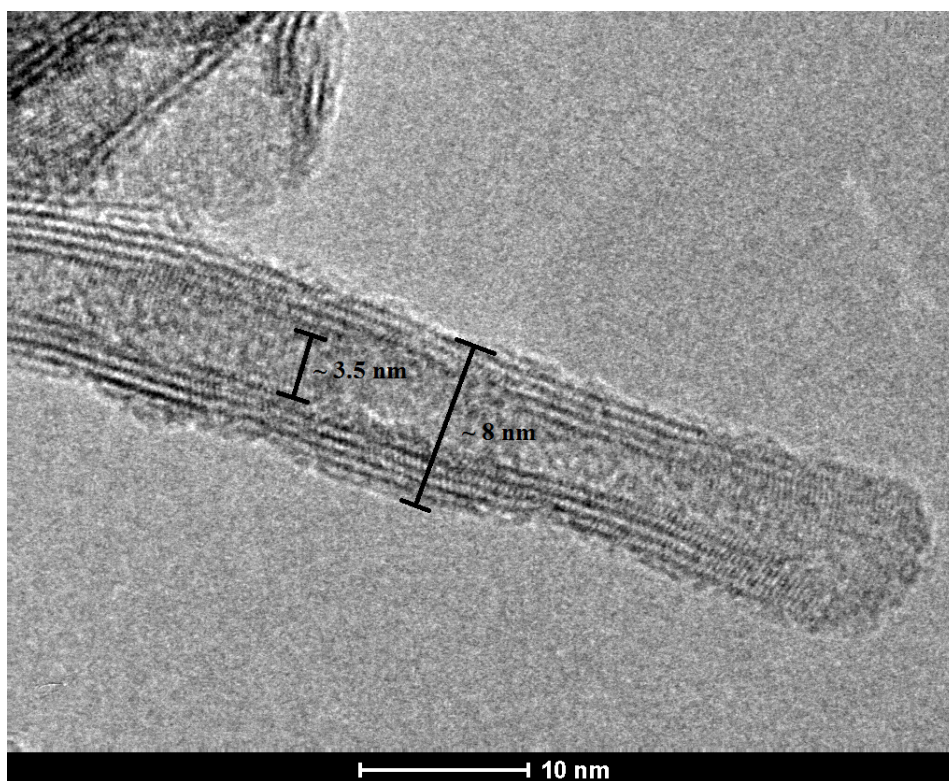


Figura 2.11 – Imagem de TEM dos TNTs-Na que, quando comparadas com as imagens de varredura, certamente temos diâmetros bem menores e a aparência de tubo é evidente. Neste caso temos diâmetros internos e externos de 3,5 a 8 nm respectivamente.

Utilizando o mesmo programa para tratamento das imagens, também foi possível verificar a média das distâncias entre as paredes que formam os nanotubos. Os valores encontrados pelas imagens de TEM são menores que aqueles calculados pelo DRX, o que era esperado, tendo em vista os relatos mencionados na literatura que afirmam que tal fato deve-se ao vácuo imposto no interior do microscópio, fazendo com que boa parte da água encontrada na estrutura dos TNTs seja retirada (19). Isto permite, que as distâncias entre as camadas se mostrem menores do que elas realmente são quando em atmosfera ambiente.

É interessante mencionar que durante o processo de síntese, as técnicas de caracterização rápidas foram de fundamental importância para o acerto dos parâmetros na produção dos TNTs e consequente confirmação de sua formação.

2.2.3 Preparação de Amostras para Medidas Elétricas

A preparação de amostras para medidas elétricas, de modo geral, é uma parte importante nos experimentos, e muitas vezes considerada a parte delicada do trabalho. Ela pode exigir cuidados metódicos de limpeza do substrato a ser utilizado ou a montagem de dispositivos, que envolve destreza e em alguns casos pode influenciar no aproveitamento do experimento. Nesta seção, serão mostradas diferentes técnicas de preparação às quais os TNTs foram condicionados, descrevendo-se de forma simplificada cada tipo de preparação e relacionando-as aos objetivos de aplicação.

Relembrando que o objetivo desta etapa é formação de dispositivos que viabilizem as medidas elétricas dos TNTs em diferentes configurações, como filmes finos e nanotubos compactados em forma de pastilha. Então, entre as dezenas de técnicas de preparação de amostras, somente aquelas que foram utilizadas neste trabalho foram tratadas; técnicas de *tape casting*, **litografia óptica** e **pastilhamento**.

Técnicas de deposição de filmes

Existem várias técnicas que são apropriadas para deposição de filmes finos baseados em material particulado, algumas delas são conhecidas como *spin coating*, *spray coating* e filtração. Além destas, existem técnicas capazes de depositar filmes não tão finos, como o caso da técnica conhecida como *tape casting*. No decorrer deste trabalho, foram testadas as técnicas de filtração, *spin coating* e *tape casting* para formação de filmes dos TNTs, sendo que a técnica de *tape casting* se mostrou a mais apropriada para a formação de filmes relativamente espessos, de forma rápida e com pouco desperdício de material.

Tape casting

Tape casting (também conhecida como *doctor blading*) é uma técnica para deposição de filmes relativamente espessos (da ordem de dezenas de micrômetros) a partir do material particulado e/ou polimérico. Ela consiste basicamente no espalhamento controlado de uma pasta viscosa contendo o material de interesse por sobre o substrato. Ao se espalhar a pasta com uma espátula (*blade*), que percorre a superfície do substrato a uma altura fixa, pode-se controlar a espessura do filme. Uma maneira simples de controlar a distância espátula/substrato, e ainda definir a área do filme, consiste na aplicação de uma película plástica adesiva com espessura desejada sobre o substrato. Tal película pode ser facilmente moldada no formato geométrico desejado, isto é, deixando áreas vazadas onde deseja-se formar o filme. Já a pasta consiste em uma mistura do material particulado de interesse a

um solvente, preferencialmente volátil, e agentes agregadores que deixam o aspecto viscoso.

Para este procedimento, foi utilizado uma máscara de plástico adesivo com espessura de aproximadamente $70 \mu\text{m}$, recortada de forma a cobrir todo o substrato, deixando exposta apenas a região dos contatos elétricos, previamente depositado por litografia óptica. Para preparação da pasta, foi utilizada uma solução com fluoreto de polivinilideno (PVDF) em dimetilformamida (DMF) na proporção (1:1) em massa, que foi adicionada apenas para ajudar na aderência dos TNTs ao substrato. Em seguida foram colocados em um almofariz, 20 mg de TNTs e algumas gotas, entre 5 e 7, da solução preparada anteriormente, onde foram misturados uniformemente. Foi estimado pela quantidade de solução utilizada que, apenas $\sim 2 - 3 \text{ wt}\%$ de polímero estava presente nos filmes de TNTs formados.

A aplicação dos TNTs foi realizada na região do substrato exposta pela máscara e espalhados uniformemente por um bastão de vidro, deixando toda esta área preenchida com nanotubos. Para finalizar o processo, a amostra foi submetida ao tratamento térmico a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante uma hora para eliminar o solvente e degradar a pequena quantidade de polímero contida no filme.

Litografia

A litografia é uma técnica bastante utilizada na fabricação de dispositivos eletrônicos e foi utilizada para a construção dos contatos elétricos interdigitados, que foram necessários para os estudos de filmes de TNTs aplicados como sensores de gás. Aqui, será apresentado o processo de litografia que foi utilizado neste trabalho, baseado no uso de fotoalinhadora. No entanto, a ideia base da litografia é a mesma utilizada nos demais processos.

De modo geral, deve-se escolher o substrato a ser usado antes de se começar o processo de litografia. Os mais comuns são as lâminas de vidro e *wafers* de silício, com ou sem uma prévia camada de óxido na superfície. Sobre o substrato escolhido, é depositada uma camada de polímero pela técnica *spin coating*. Os polímeros utilizados na litografia são foto-sensíveis à luz ultravioleta e, são chamados de fotoresiste. A reação com a radiação UV torna o fotoresiste solúvel em determinadas soluções que recebem o nome de revelador.

Para expor o fotoresiste em determinadas áreas e outras não, são utilizadas máscaras contendo desenhos pré-determinados, por onde a passagem da luz UV é permitida. Dessa forma, a mesma imagem contida na máscara é gravada na camada de fotoresiste sobre o substrato e, após a revelação, a parte do fotoresiste sensibilizada é removida, deixando o substrato exposto apenas nas regiões desejadas.

Em seguida, o substrato é submetido ao processo de metalização, no qual uma camada de metal é

depositada sobre todo o substrato. Para isto, ele é colocado em uma câmara sob baixa pressão, onde existe um recipiente de tungstênio que sustenta o metal de sua escolha a ser evaporado. Com a pressão baixa, em torno de 10^{-6} bar, o metal evaporado é lançado em todas as direções, atingindo o substrato exposto. A espessura da camada de metal depositada é geralmente controlada por um medidor de espessura. A remoção do fotoresiste é a última etapa do processo. Nela é removida toda a camada de fotoresiste juntamente com o metal impregnado a ela, restando assim o substrato com uma camada metálica nas regiões desejadas.

Embora a ideia seja simples, na prática existem uma série de fatores que influenciam o resultado final, como o tipo de fotoresiste, os parâmetros do *spin coating*, o tempo de revelação, evaporação e remoção de todo o fotoresiste. Cada etapa requer experiência e cuidados para que o desenho final fique como esperado.



Figura 2.12 – Imagem da máscara que foi aplicada durante o processo de litografia para construção dos dispositivos com TNTs.

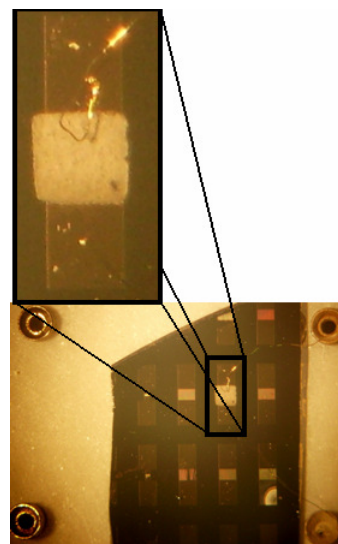


Figura 2.13 – Foto do dispositivo. O filme de TNTs, quadrado branco, está depositado sobre os contatos interdigitados.

Esta técnica foi utilizada para a fabricação do dispositivo de sensoriamento de gás (32), no qual a litografia foi feita antes mesmo da deposição dos TNTs. O desenho dos contatos depositados tiveram a forma de interdigitados, como mostra a Figura 2.12. Foram adotados padrões com dimensões de $2800 \mu\text{m}$ de comprimento, $100 \mu\text{m}$ de largura e $100 \mu\text{m}$ de separação entre os *dedos* do interdigitado. Como substratos, foram utilizados *wafers* de silício oxidado, com uma camada de $1 \mu\text{m}$ de óxido. Foi utilizado o fotoresiste (AZ – 5214), sensível à luz ultravioleta. Os contatos elétricos foram feitos com uma camada de cromo com $\sim 20 \text{ nm}$ de espessura seguida de uma camada de ouro com $\sim 100 \text{ nm}$ de espessura. O dispositivo em sua forma final pode ser visualizado na Figura 2.13. Vale ressaltar, que para a realização dos processos de litografia óptica foi necessária a utilização da infraestrutura que a

sala limpa (classe 100) do Departamento de Física da UFMG dispõe.

Pastilhamento

O processo de pastilhamento consiste na compactação do material de interesse em um molde utilizando uma prensa hidráulica, este molde tem o nome de matriz. Desta forma, um material em forma de pó pode ser transformado numa pastilha sólida, na qual contatos elétricos podem ser facilmente incorporados.

O pastilhador, que pode ser visto na Figura 2.14, possui uma câmara interna com diâmetro de 1,3 cm, onde os nanotubos foram colocados, e na parte inferior contém uma saída de ar que foi conectada a uma sistema de vácuo para ajudar a retirada de ar no momento da compactação, evitando bolhas e compressão do ar.

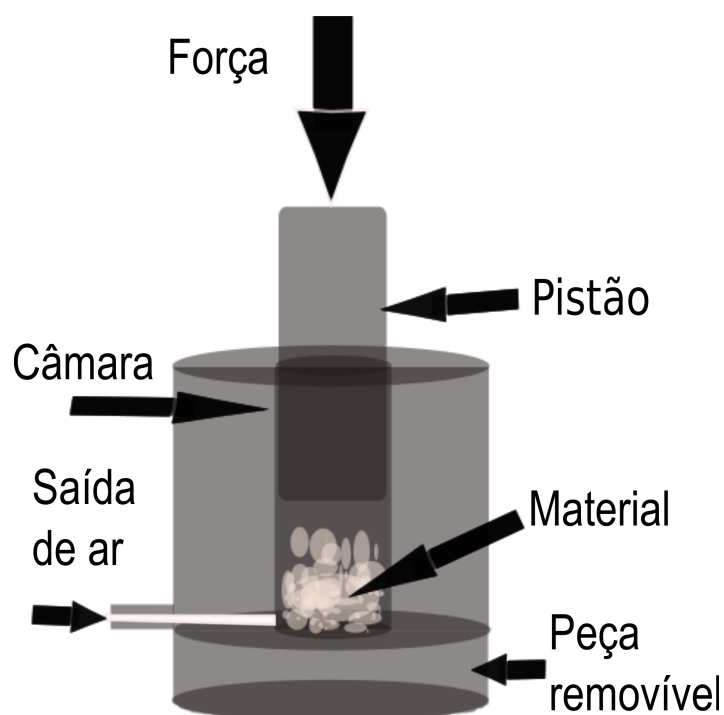


Figura 2.14 – Estão indicadas por setas os componentes do pastilhador. Depois que o material é colocado em seu devido lugar, o pistão pressiona-o com a força aplicada.

Durante o processo de fabricação de pastilhas, geralmente são adicionados compósitos poliméricos para auxiliar na coesão das pastilhas, deixando-as menos quebradiças. No entanto, não seria interessante um componente extra interagindo com os TNTs. Desta forma, as pastilhas fabricadas por este processo continham apenas TNTs sem um componente ligante. Os TNTs foram colocados dentro do pastilhador, onde foi aplicada a pressão de compressão de $\sim 6,89$ MPa, a princípio. Em seguida, a bomba de vácuo foi ligada fazendo que a pressão interna baixasse. Logo após a estabilização da

pressão interna, foi aplicada novamente força no pistão, aumentando a pressão de compressão para $\sim 13,79$ MPa, que foi mantida por 1 min, e assim os TNTs tomaram a forma de pastilha.

Para este procedimento, foram utilizados 200 mg de material em cada pastilha produzida, resultando na espessura de 0,71 mm para os TNTs-Na e 0,84 mm para TNTs-H, com densidades aproximadas de $2,12$ g/cm³ e $1,79$ g/cm³, respectivamente. Como não foram adicionados nenhum componente ligante, as pastilhas não apresentaram grande resistência mecânica.

No estágio final da preparação destas amostras, foi necessária a implementação de contatos elétricos em ambos os lados das pastilhas. Então, optou-se pela utilização de uma substância condutora conhecida como “tinta prata”, que contém grande quantidade de micropartículas de prata para formação de contatos elétricos. Para a tinta prata utilizada, o processo de cura indicado pelo fabricante era um tratamento térmico a 80 °C durante 30 min. O processo de cura corresponde à retirada de material orgânico do composto, deixando o filme resultante mais condutor.

As pastilhas produzidas por esta técnica foram utilizadas em medidas de espectroscopia de impedância para o estudo das propriedades de transporte elétrico dos TNTs. Nestas medidas é importante identificar os efeitos de contatos. Para verificar este tipo de efeito, basta, por exemplo, trocar o metal usado para contato ou modificar a espessura ou diâmetro da pastilha, e avaliar as mudanças no espectro obtido.

2.3 TNTs como sensores de gás

Os sensores de gás baseados em óxidos semicondutores são atrativos comercialmente por seu relativo baixo custo e pela facilidade de produção em larga escala (60). Diversos óxidos (e combinação de óxidos) têm sido estudados para este fim, dentre eles estão SnO₂, ZnO e TiO₂ (17, 61–63). O mais popular dentre estes é sem dúvida o SnO₂ por apresentar uma boa estabilidade química e alta capacidade de adsorver moléculas de gás (60). Contudo, os sensores de óxidos semicondutores em geral operam em temperaturas acima de 200 °C. Isto gera gastos, principalmente no que se refere a alta potência de aquecimento do elemento sensível. Além disso, a sensibilidade desses sensores é limitada devido à reduzida razão entre a área superficial e o volume interagente desses materiais. A fim de superar limitações como estas, a utilização de nanoestruturas de óxidos semicondutores têm sido investigada, já que estes possuem grande área superficial, o que deve aumentar drasticamente a sensibilidade dos dispositivos, podendo inclusive reduzir a sua temperatura de operação. O fato de tais estruturas possuírem dimensões nanométricas também deverá resultar em dispositivos menores,

mais compactos e multifuncionais, com capacidade de reconhecer diferentes gases (64). Em particular, trabalhos recentes mostram que nanoestruturas de TiO₂ apresentam alta sensibilidade à gases como hidrogênio (61).

Com esta motivação, a aplicação dos TNTs-Na como sensor de gás, especificamente como sensor de hidrogênio, foi estudada. O mecanismo básico para o sensoriamento de H₂ em um sensor baseado em óxido semiconductor do tipo-n é resultado da combinação de duas reações concorrentes. Primeiro, a molécula de O₂ fica ionizada na superfície do óxido, aprisionando um ou dois elétrons, criando assim uma camada de depleção na superfície. Quando uma molécula de H₂ reage com o oxigênio ionizado, ocorre a formação de água e os elétrons aprisionados são liberados para a rede, resultando em um aumento da densidade de portadores de carga próximo à superfície. Tais mecanismos requerem a presença de oxigênio para contrabalancear o efeito de redução do H₂ (17, 65).

Neste trabalho, foram desenvolvidos dispositivos utilizando técnicas de litografia óptica para a formação de contatos interdigitados no substrato de interesse. A camada formada pelos TNTs-Na foi posteriormente depositada pela técnica de *tape casting*, conforme descrito na seção 2.2.3. Após a montagem do dispositivo, alguns procedimentos foram tomados para a realização das medidas relacionadas ao sensoriamento de gás, tais como, remoção de possíveis resíduos da câmara e dispositivo, deixando-os um período de pelos menos 30 min sob fluxo de um gás inerte. Os dispositivos foram testados em uma câmara tubular na qual a temperatura e a passagem do fluxo de gás eram controladas eletronicamente. Os gases utilizados foram N₂ e N₂+ H₂. Durante as medidas foi aplicada uma tensão fixa de 3 V no dispositivo, e os valores de corrente resultante foram monitorados continuamente na presença e ausência do gás de hidrogênio em várias temperaturas. Assim, a sensibilidade do dispositivo pôde ser observada em uma larga faixa de temperatura ($\sim 25 - 250$ °C) e para várias concentrações de H₂ (50 – 5000 ppm).

A sensibilidade, S , foi definida como a variação da corrente quando certa quantidade de gás (H₂) era introduzida na câmara, e pôde ser calculada pela Eq. 2.2; onde $I_{N_2+H_2}$ é a corrente adquirida quando o gás de hidrogênio é introduzido e I_{N_2} é a corrente base, quando há somente N₂. Em um dos experimentos, a concentração de H₂ foi mantida fixa em 5000 ppm e a temperatura variou entre $\sim 25 - 250$ °C. Isto permitiu a observação do comportamento da sensibilidade em função da temperatura, como mostra a Figura 2.15.

$$S \equiv \frac{(I_{N_2+H_2} - I_{N_2}) \cdot 100}{I_{N_2}} \quad (2.2)$$

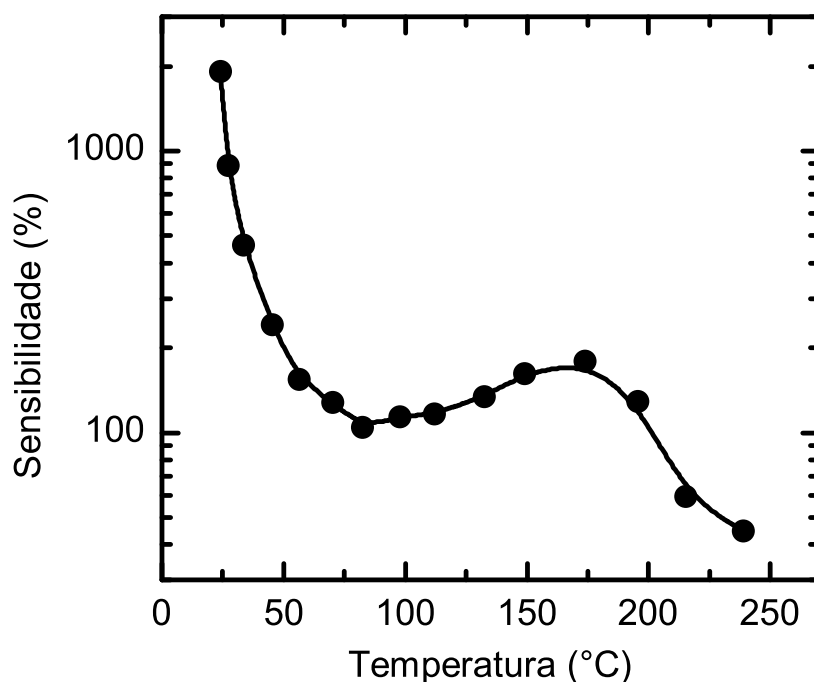


Figura 2.15 – A figura mostra o comportamento da sensibilidade em função da temperatura para os dispositivos de TNTs-Na. Neste caso, a concentração de H_2 foi mantida fixa em 5000 ppm.

Detalhando o gráfico observado na Figura 2.15, a sensibilidade na faixa de temperatura ambiente atingiu valores significativos, da ordem de 1000%. Mas, após o aumento inicial da temperatura, a sensibilidade apresentou uma diminuição relativamente rápida até 80 °C. Em seguida, a sensibilidade voltou a apresentar valores maiores, com ponto máximo em torno de 160 °C. A alta sensibilidade do dispositivo a temperatura ambiente pode ser considerado um resultado surpreendente, uma vez que a maioria dos dispositivos baseados em óxidos apresenta sua operação de funcionamento em temperaturas acima de 200 °C (64). Já para $T > 80$ °C, tal tipo de dependência da sensibilidade com a temperatura é comumente observado em sensores de gás feitos com filmes de óxidos semicondutores. Ela pode ser explicada como resultado da competição entre ativação térmica das reações de superfície, que aumenta a sensibilidade, com a redução da penetração das moléculas de gás no interior do filme com o aumento de T, que reduz a sensibilidade (66).

A Figura 2.16 mostra a resposta do dispositivo em função da concentração de hidrogênio, a uma temperatura selecionada de 100 °C, assim como a sensibilidade em função da concentração do gás, em destaque. Pode-se observar que o dispositivo apresenta uma resposta bem definida em toda a faixa de concentração estudada, sendo que a corrente volta aos valores originais rapidamente. Além disso, percebe-se uma dependência quase linear da sensibilidade em função da concentração de H_2 , o que é uma propriedade desejável para um sensor.

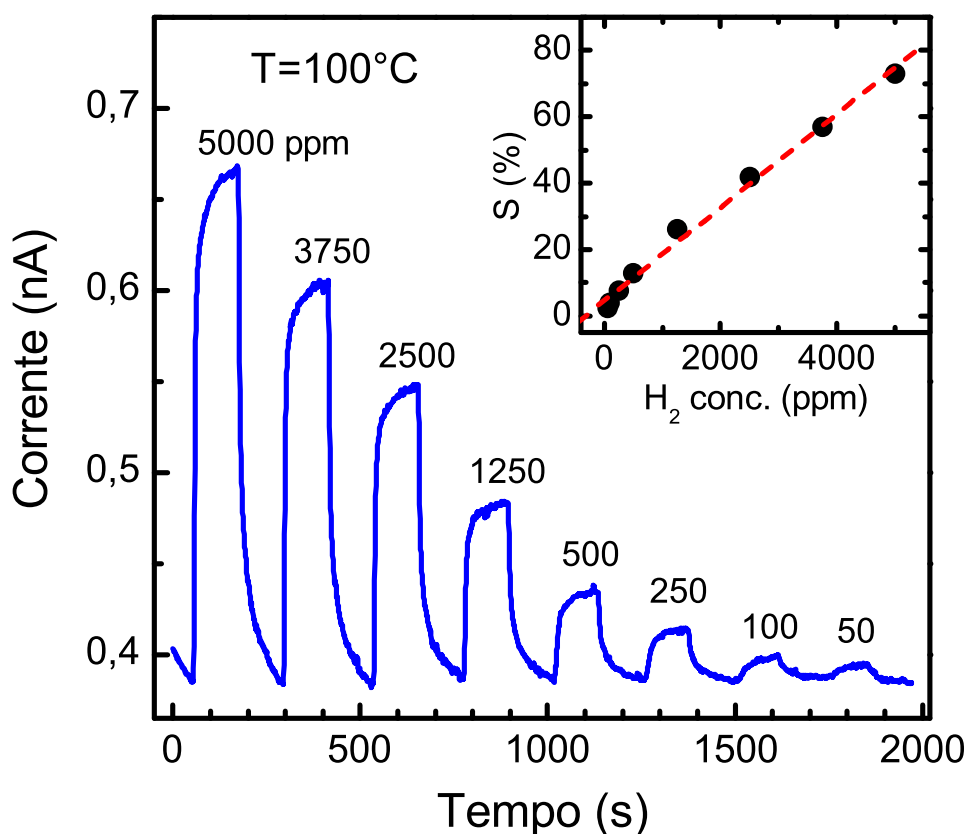


Figura 2.16 – A figura mostra a resposta do dispositivo de TNT-Na aplicado como sensor de H₂ a 100 °C. Existe uma variação de concentração de 50 – 5000 ppm onde é possível observar a variação da resposta para cada uma delas. No inset temos a resposta da sensibilidade em função da concentração de H₂.

Dentre os diversos experimentos realizados, os valores de sensibilidade obtidos para diferentes dispositivos foram sempre semelhantes na maior parte da faixa de temperatura testada. No entanto, a resposta dos sensores a temperatura ambiente variava de acordo com as condições ambientes prévias às sessões de medidas, mesmo após longo período de tempo de exposição ao N₂, usado para limpar a câmara. Acreditávamos que tal efeito poderia estar associado a variação de umidade nos dispositivos. Assim, buscando investigar tal efeito, foram realizadas medidas de condutividade em função da temperatura sob influência de dois ambientes distintos; o primeiro contendo apenas N₂ e o segundo contendo a mistura de N₂ + 1% de vapor de água.

Os resultados deste experimento podem ser vistos na Figura 2.17, onde foi construído um gráfico de Arrhenius. Neste gráfico pode-se identificar dois regimes de condução distintos. Para T > 100 °C, existe uma assinatura clara de transporte termicamente ativado. Através do ajuste da curva nesta região, pode-se determinar um valor de energia de ativação em torno de 0,56 eV. Semelhante valor de energia de ativação para o transporte neste tipo de material foi relatada por Thorne *et al.* (57), contudo

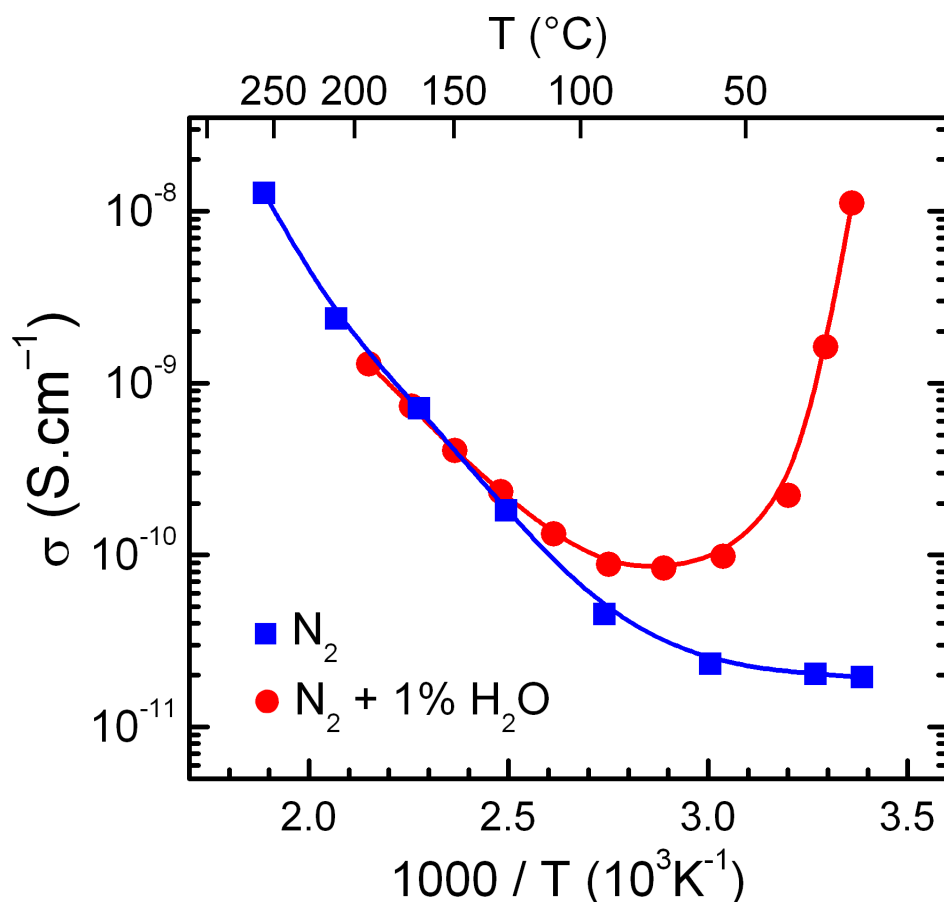


Figura 2.17 – A figura mostra o gráfico de Arrhenius e com ele é possível calcular as energia de ativação. Encontramos dois regimes de condução, um eletrônico $T > 100$ °C e um protônico com $T < 100$ °C. A energia de ativação encontrada foi de 0.56 eV.

a origem deste valor não foi explicada. De fato, o transporte em materiais policristalinos ou em filmes de óxidos muito porosos são processos complexos, que muitas vezes são afetados pela cristalinidade e defeitos na superfície (65), o que torna difícil a identificação dos mecanismos envolvidos.

Para baixas temperaturas ($T < 100$ °C) a dependência exponencial desaparece, sugerindo uma mudança no mecanismo de condução dominante. Esta mudança é observada mais claramente quando os TNTs foram submetidos a atmosfera com vapor de água. Neste caso, quando T aumentou desde a temperatura ambiente, a condutividade σ decresceu rapidamente. Estes resultados podem ser atribuídos a uma contribuição adicional do transporte protônico (57), que ocorre através das moléculas d'água (e possivelmente grupos OH) adsorvidas fisicamente nas superfícies dos nanotubos. Ou seja, à temperatura ambiente, o transporte protônico seria a contribuição dominante, mas com o aumento gradativo da temperatura, as moléculas de água adsorvidas na superfície dos nanotubos tendem a desorver e a contribuição devido ao transporte protônico, que está associado a estas moléculas, diminui até que o transporte eletrônico torne-se mais relevante, passando a ser o regime dominante.

A discussão dos resultados pode ainda ser estendida, considerando mais detalhes. A resposta significativa dos TNTs-Na para a presença de H_2 foi obtida sem a presença de O_2 , i.e., contando apenas com atmosfera base de N_2 puro. Isto indica que o mecanismo que define a sensibilidade difere do modelo básico para óxidos semicondutores com o TiO_2 , apresentado no início desta seção. Isto sugere que cada molécula de H_2 interage diretamente com a rede atômica dos TNTs ou com espécies adsorvidas na superfície.

Estudos prévios de espectroscopia infravermelho e ressonância magnética mostraram que há uma grande concentração de grupos hidroxilas (OH) nas superfícies das estruturas dos TNTs (12, 53, 67). A presença destes grupos foi atribuída principalmente a moléculas de água adsorvidas fisicamente ou incorporadas a estrutura dos tubos (água estrutural), mas a presença de grupos fortemente ligados (OH) também foi descrita, sendo que tais grupos são estáveis até temperaturas em torno de ~ 245 °C (53, 67). Além disso, Lim *et al.* mostraram que uma quantidade relativamente grande de H_2 (~ 2 wt%) pode ser estocada dentro dos TNTs, e que cerca de 25% do hidrogênio é armazenado através de ligações químicas (e não adsorvido fisicamente). Entretanto, os detalhes de tais ligações químicas ainda são desconhecidos e não foram abordados (57, 66). Tal resultado é bastante interessante, tendo em vista que a interação das moléculas de hidrogênio é geralmente fraca nas superfícies limpas e planas do TiO_2 (68) (e de outros óxidos), indicando que os TNTs são mais reativos para H_2 que o TiO_2 .

Os detalhes do mecanismos de interação do H_2 com a superfície dos TNTs ainda não foram estudados, porém estudos teóricos desenvolvido por Wolfram *et al.* (69, 70), propõem que a molécula de H_2 pode sofrer dissociação quando em contato com superfícies de materiais como TiO_2 e $SrTiO_3$, resultando em dois grupos OH e liberando elétrons para a rede. Na reação proposta, os elétrons 2d dos estados de superfície localizados em sítios catiônicos de Ti atuam como catalisadores na dissociação das moléculas de H_2 . Depois da dissociação, prótons migram para os sítios de oxigênio formando grupos OH ionizados. Considerando que a superfície dos TNTs são curvadas e com alto índice de defeitos e, com isso, elevada concentração de sítios ativos, o mecanismo de dissociação proposto por Wolfram *et al.* pode ser mais efetivo nos TNTs de que em superfícies de TiO_2 . Baseado nos dados experimentais expostos em nosso trabalho e neste fundamento teórico, o modelo de reação provável para este processo pode ser mostrado na Eq. 2.3, onde as moléculas de H_2 sofrem dissociação quando adsorvidas nas paredes dos TNTs, gerando grupos OH e o O^{2-} corresponde ao oxigênio ionizado da rede (68–70).



Assim, segundo a reação 2.3, seriam gerados grupos OH e elétrons ficariam livres para condução eletrônica. Desta forma, é razoável associar que a resposta do sensor de gás para diferentes temperaturas tenha dois diferentes mecanismos. Para $T > 100$ °C, foi observada a diminuição da resistência, que pode ser associada com o aumento da condutividade eletrônica devido aos elétrons liberados na rede. Por outro lado, para baixos valores de T, pode-se assumir que a interação das moléculas de hidrogênio com a superfície dos TNTs resulta no aumento da condutividade protônica. Hipótese baseada no trabalho de Anderson e Park (71), onde mostraram que na superfície de óxidos porosos, o transporte protônico pode ocorrer via *hopping* através dos grupos hidroxilas adsorvidos quando há pouca quantidade de moléculas de água cobrindo a superfície.

Por isso, propõe-se que à temperatura ambiente, a sensibilidade dos TNTs ao hidrogênio ocorre através da modulação da mobilidade de prótons devido a alterações na densidade de grupos hidroxílicos na sua superfície, gerados por reações semelhantes a proposta na equação 2.3. Este mecanismo pode explicar a dependência do sensor com a temperatura e com a pressão parcial de água para a $T < 100$ °C. Sob umidade relativa baixa (quando T é aumentada), os grupos hidroxila superficiais são removidos e a condução protônica é dificultada, resultando na perda de sensibilidade de H₂. Por outro lado, com maior umidade relativa (e T baixa), o transporte protônico é reforçado e ocorre predominantemente por meio de um mecanismo do tipo Grotthuss em moléculas de água adsorvidas fisicamente. Neste caso, a presença de H₂ não irá afetar significativamente a condutividade global. De fato, resultados de medidas com umidade relativa elevada (não apresentados), mostram que a resposta do sensor é reduzida para altas umidades relativas.

Em resumo, nesta seção foi apresentado um estudo sobre a condutividade de filmes espessos de nanotubos titanato de sódio e sua sensibilidade para H₂. Foi mostrado que a sensibilidade dos filmes TNTs apresenta uma dependência de temperatura anormal que pode ser atribuída à contribuição de dois mecanismos de transporte distintos. Em $T > 100$ °C, o transporte dominante é eletrônico e os TNTs se comportam semelhantemente a um semicondutor de óxido do tipo-n com grãos nanométricos. A $T < 100$ °C, o transporte protônico é dominante e a sensibilidade de H₂ é atribuído à modulação da densidade de grupos hidroxílicos na superfície dos TNTs.

Os resultados que mostraram uma dependência da condutividade dos TNTs com a temperatura e umidade relativa, serviram como motivação para seguir uma investigação sobre as propriedades

elétricas deste material. Na próxima seção será introduzida e discutida a técnica de espectroscopia de impedância, a qual foi utilizada neste estudo.

2.4 Transporte Elétrico nos TNTs

Conforme descrito na seção anterior, foi observado que a condutividade de filmes de TNTs está relacionada a dois fatores externos, temperatura e umidade relativa. Para estudar os detalhes desta dependência foi realizado uma série de experimentos nos quais as amostras eram submetidas a uma câmara de medida sob temperatura e atmosfera controlada. Nesta câmara, as respostas elétricas das amostras de TNTs eram determinadas por espectroscopia de impedância.

2.4.1 Descrição das Medidas de Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância (E.I.) é uma técnica poderosa de caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (condutores iônicos, semicondutores, dielétricos) e dispositivos eletrônicos. Através da análise da variação espectral da resposta do material, esta técnica possibilita a separação de diferentes contribuições individuais ao valor total da condutividade que é medida experimentalmente. Ou seja, os detalhes provindos de uma “caixa preta”, que corresponde a amostra macroscópica, podem ser revelados, uma vez que diferentes mecanismos de transporte apresentam diferentes respostas a um estímulo elétrico temporal (72).

Nesta etapa do trabalho, foram utilizadas as amostras preparadas pelo método de pastilhamento, tratada na Sec. 2.2.3. As medidas foram realizadas no IPEN-SP, laboratório de pesquisa chefiado pelo Dr. Fábio C. Fonseca, no qual foi utilizado um equipamento modelo *Solartron FRA 1260 impedance analyser* para realizar medidas de impedância em uma grande faixa de frequência, $10 - 10^7$ Hz.

A Figura 2.18, retirada da tese do Daniel Z. de Flório (72), mostra o esquema do aparato experimental utilizado em toda esta série de medidas. As pastilhas foram conectadas a um suporte localizado na base da haste de sustentação, que estava interligado eletricamente à caixa externa de conectores, localizada na parte superior da haste, que por sua vez está ligada aos aparelhos de medidas. Um mecanismo regulável e delicado de molas permite a fixação das pastilhas, as quais foram contactadas em ambos os lados por placas de platina interligadas a caixa de conectores. O suporte utilizado podia comportar até três amostras ao mesmo tempo, possibilitando medidas em diferentes amostras simultaneamente (Veja Fig. 2.18). Uma vez inseridas no forno, as amostras podem sofrer variações

de temperatura assim como experimentar diferentes atmosferas. Estas variações de ambiente, foram produzidas por um fluxo constante de gás, ou gases, imposto ao interior da câmara.

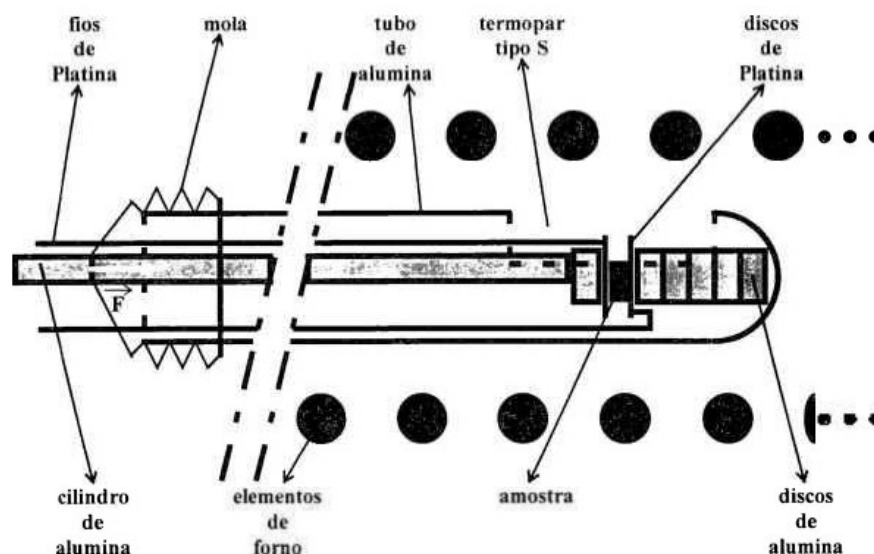


Figura 2.18 – Esquema que ilustra o aparato utilizado durante as medidas de impedância (75).

Como a condutividade nos TNTs pode ter origem em distintos mecanismos de transporte, que por sua vez, são afetados de diferentes maneiras pela variação da temperatura, foi adotado um aquecimento gradual, no qual a temperatura era mantida constante em alguns patamares. Em cada patamar de T fixa, foram realizadas medidas por cerca de até 60 min para tentar separar os efeitos de processos transientes, como a dessorção de moléculas de H_2O e mudanças de fases, dos efeitos de ativação térmica. Além disso, cuidados especiais foram tomados em relação ao histórico das amostras (observados a exposição a UR). Todas as amostras foram levadas a estufa e mantidas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora antes do início do experimento e todas foram submetidas a uma única sessão de medidas.

A Figura 2.19 mostra a curva de variação temporal da temperatura para as duas sessões de medidas realizadas. Em cada uma delas, foram colocadas duas amostras simultaneamente, uma de TNTs-Na e uma de TNTs-H. Os espectros de impedância foram coletados constantemente durante os intervalos de aquecimento, durante cada patamar de temperatura, e também durante o resfriamento final.

Na primeira sessão (S_1), que teve um caráter exploratório, procurou-se identificar para a amostra de TNTs-H, a faixa de temperatura inicial na qual a condutividade caía devido a dessorção das moléculas de água. Assim, ao perceber que os valores de condutividade pararam de diminuir, com a temperatura em torno de $160\text{ }^\circ\text{C}$, o procedimento de aquecimento foi interrompido e a câmara foi resfriada. Na segunda sessão (S_2), as amostras passaram por um procedimento inicial de aquecimento

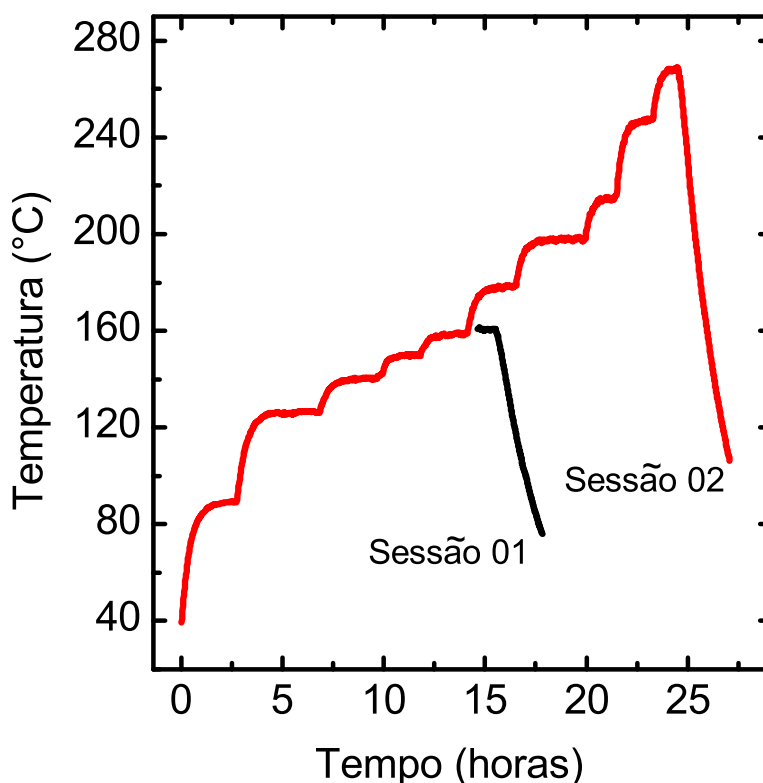


Figura 2.19 – Gráfico que mostra a rampa de aquecimento das duas sessões. As etapas chamadas de S_1 e S_2 terminam com o resfriamento em $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

igual ao da sessão S_1 , sendo que após $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram acrescentados mais patamares na sequência, de forma que a temperatura máxima atingida foi em torno de $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando iniciou-se o resfriamento.

2.4.2 Análise dos Espectros de Impedância

A análise de espectros de impedância pode ser realizada através de gráficos no formato *Nyquist*, no qual a parte imaginária da impedância ($-Z''$) é graficada em função da parte real (Z'). Tipicamente, o espectro é obtido quando o material a ser estudado é estimulado a uma certa faixa de frequência, e como resultado são obtidos semicírculos no plano complexo. Geralmente o semicírculo em alta frequência (próximo da origem) corresponde ao material de estudo, por outro lado, o sinal obtido na região de menor frequência é geralmente atribuído à contribuição dos contatos elétricos ou também chamados de eletrodos. Usualmente, os testes para identificar a contribuição dos dois contatos elétricos são efetuados com a mudança da geometria (dimensões de uma pastilha), estímulo elétrico, ou o próprio metal que constitui o eletrodo.

A mudança da geometria das amostras foi o teste escolhido para identificar a contribuição dos contatos elétricos. Considerando o caso em que as amostras estão em formato de pastilha, com mesma área e densidade mas com espessuras distintas, o cálculo da resistividade destas amostras deve levar em conta o fator geométrico das mesmas, que possibilita a comparação da resistividade de cada uma delas. Como resultado, espera-se que o valor da resistividade do material não seja alterado quando são observadas duas amostras com espessuras diferentes. O cálculo é descrito como na equação 2.4.

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{A}{L} \cdot R \quad (2.4)$$

Sendo que σ é condutividade, ρ é resistividade, A é área e L é a espessura da pastilha. Logo, $\frac{A}{L}$ é o fator de conversão geométrico para se obter a resistividade de cada amostra. Ajustando os sinais obtidos com o fator geométrico, os dados estão sob mesma perspectiva, e qualquer alteração na resistividade deve ser proveniente de fator externo ao material, por exemplo, os eletrodos. Isto é explicado pelo fato de que, em frequências mais baixas, surge o efeito capacitivo entre o eletrodo e o material, também chamado de efeito de dupla camada, que têm dependência direta com a área (como no capacitor de placas paralelas).

A Figura 2.20 apresenta dois espectros em um gráfico típico de E.I. de uma amostra de TNTs-Na quando submetida a um estímulo de 100 mV a 88 °C. No caso, foram utilizadas duas amostras com espessuras diferentes mas mantendo a densidade do material. Quando comparadas, foi observada uma alteração somente na região hachurada, como indicada na figura, sugerindo que o sinal naquela região é referente a contribuição dos eletrodos, como era esperado. Uma vez identificado qual parte do espectro representa o material de interesse e qual representa a contribuição dos eletrodos, os estudos acerca das propriedades elétricas podem ser efetivamente iniciados. Destacando que a resistividade da amostra pode ser calculada através dos espectros de impedância de duas formas; através de um modelo de circuito equivalente e/ou através da aproximação do semicírculo.

A Figura 2.21 mostra alguns espectros de impedância obtidos em diferentes temperaturas durante o processo de aquecimento térmico, realizado como descrito na seção anterior (2.4.1). Os espectros foram analisados utilizando o modelo de circuito equivalente mostrado no lado superior da Figura 2.21-b, o qual é formado por dois conjuntos ligados em série e cada conjunto contém um resistor R e um elemento de fase constante CPE ligados em paralelo. A componente CPE, cuja sigla é proveniente do inglês “*Constant phase element*”, representa uma alternativa matemática que ajusta o modelamento de semicírculos não ideais, que aliás são comumente obtidos experimentalmente. Neste

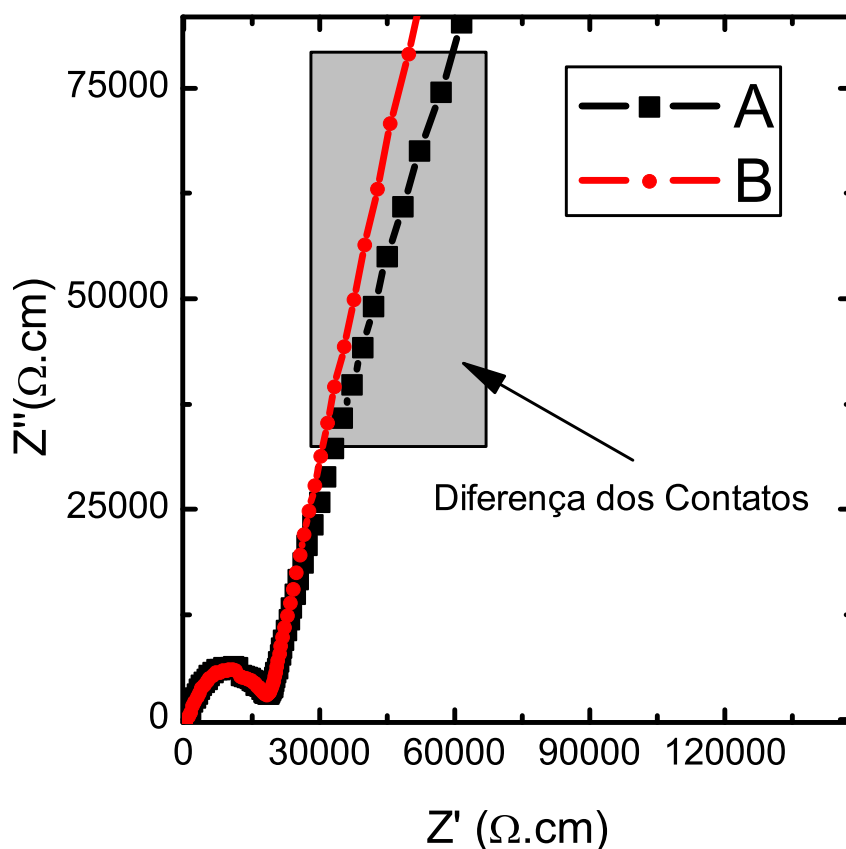


Figura 2.20 – Gráfico Nyquist corrigido com fator geométrico que mostra o espectro de duas pastilhas de TNT-Na em atmosfera de Argônio à 88 °C. As amostras A e B são pastilhas com espessuras distintas.

caso, o centro do semicírculo não está localizado no eixo real Z' . O deslocamento do semicírculo para abaixo do eixo real pode ser explicado basicamente pela difusão eletrônica não homogênea do sistema eletrodo-material e uma dispersão no valor do tempo de relaxação. A função empírica de impedância CPE é dada pela Eq. 2.5, onde A é uma constante, α é conhecido como parâmetro de distribuição (dispersão), j indica unidade imaginária e ω é a frequência angular.

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (2.5)$$

Optou-se por utilizar um modelo simples de circuito equivalente para proporcionar uma comparação útil entre as dezenas de espectros obtidos em diferentes valores de temperatura. Considerado que, na região de alta frequência para alguns espectros, o centro do semicírculo foi apresentado com forte deslocamento (CPE com expoente inferior a 0,8), o que indica que um processo adicional de relaxamento

deve ser considerado a fim de melhorar a descrição da resposta de frequência dos TNTs. No entanto, apesar da análise cuidadosa do espectro feita para diferentes temperaturas, não fomos capazes de obter uma separação inequívoca destes dois possíveis processos de relaxação (isto é, dois semicírculos) que pudesse ajustar de forma consistente os espectros em todas as temperaturas apreciadas. Portanto, as análises foram concentradas na evolução da condutividade em função da temperatura, através da condutividade “*bulk*” dos TNTs a qual é calculada a partir do semicírculo da alta frequência.

A Figura 2.21-a mostra alguns exemplos dos espectros obtidos a temperatura de 88 °C, onde a diferença entre eles está na temperatura máxima experimentada pelas amostras. As temperaturas apresentadas nesta figura estão indicadas de cima para baixo, na ordem - antes do tratamento térmico, após atingir 160 °C e após atingir 270 °C.

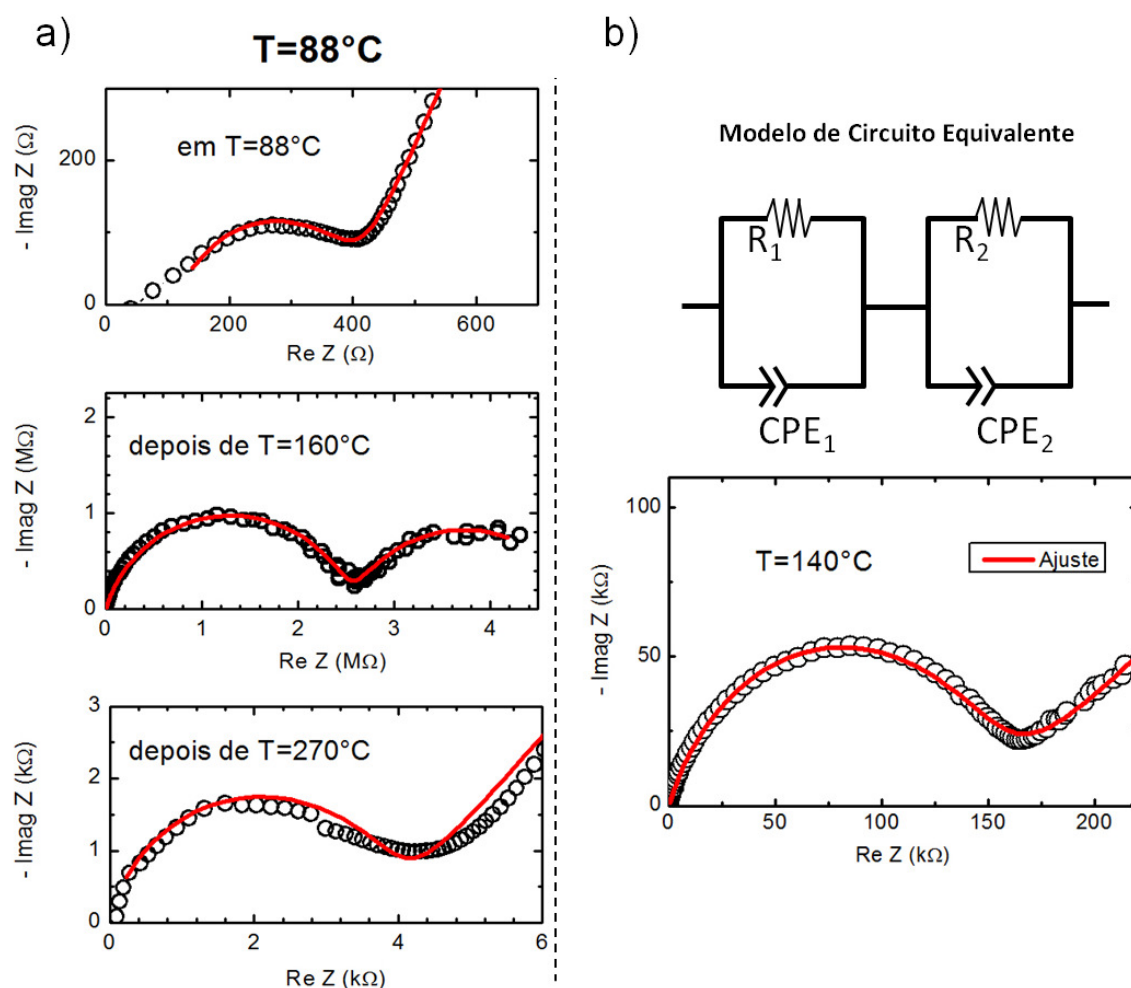


Figura 2.21 – A figura, **a)** mostra espectros de impedância obtidos a 88 °C e depois de sofrer tratamento térmico. **b)** mostra o circuito equivalente proposto para ajuste dos dados obtidos com as amostras de TNT e um ajuste no espectro adquirido a 140 °C.

2.4.3 Resultados

Como mencionado anteriormente, o tratamento térmico foi realizado em amostras a diferentes patamares de temperaturas com intuito de monitorar as alterações de sua condutividade, buscando observar o efeito dinâmico da dessorção da água e distinguir a contribuição protônica mediada por moléculas de água adsorvidas e/ou intercaladas para a condutividade total. Os experimentos descritos foram realizados para os TNTs-H e também para os TNTs-Na, simultaneamente. Porém, a apresentação dos resultados e respectiva discussão serão dadas de forma separada e mais focada nos TNTs-H.

TNTs-H

A Figura 2.22 ilustra a evolução no tempo dos valores de condutividade, obtidos a partir da análise da impedância, durante a sessão de medida S_2 . Os dados foram coletados a cada 10 min para cada patamar de temperatura fixa. A condutividade em cada patamar foi expressada em ordem cronológica, entretanto, o intervalo de tempo entre os patamares foi desconsiderado para facilitar a visualização dos resultados. Como referência, as duas setas apresentadas na figura estão indicando os pontos de início e término das duas sessões S_1 e S_2 . Para patamares de temperatura baixa ($T < 150$ °C), mesmo quando a temperatura é constante, ocorre acentuada queda na condutividade indicando que há um processo de difusão ocorrendo. A $T = 150$ °C, a condutividade atinge um valor mínimo e estável de cerca de $2,6 \times 10^{-7}$ S·cm⁻¹. Com o aumento da temperatura, $T > 150$ °C, a condutividade aumenta continuamente até a temperatura máxima medida (270 °C).

A dependência de σ com a temperatura durante o processo de aquecimento e de resfriamento das duas sessões (S_1 e S_2) pode ser visualizada diretamente da Figura 2.23. O primeiro detalhe a ser considerado neste gráfico é o valor da condutividade, que se mostra relativamente alto ($> 10^{-4}$ S·cm⁻¹) para $T < 100$ °C, antes do tratamento térmico mais expressivo. Tais valores podem ser atribuídos ao transporte protônico do tipo Grotthus, mecanismo que ocorre via moléculas de água intercaladas e/ou adsorvidas no material. Ideia que é suportada pelo fato de que os TNTs podem armazenar grande quantidade de moléculas de água ($\sim 12\%$ em massa), adsorvidas fracamente na superfície e/ou intercalada na estrutura dos TNTs (12, 19, 53). Valores similares de σ foram reportados por Yamada *et al.* quando os TNTs foram expostos a 100% de umidade relativa (58), e valores ainda maiores foram obtidos utilizando TNTs funcionalizados com grupos fosfônicos ou sulfônicos (59, 73) sob mesmas condições de umidade relativa.

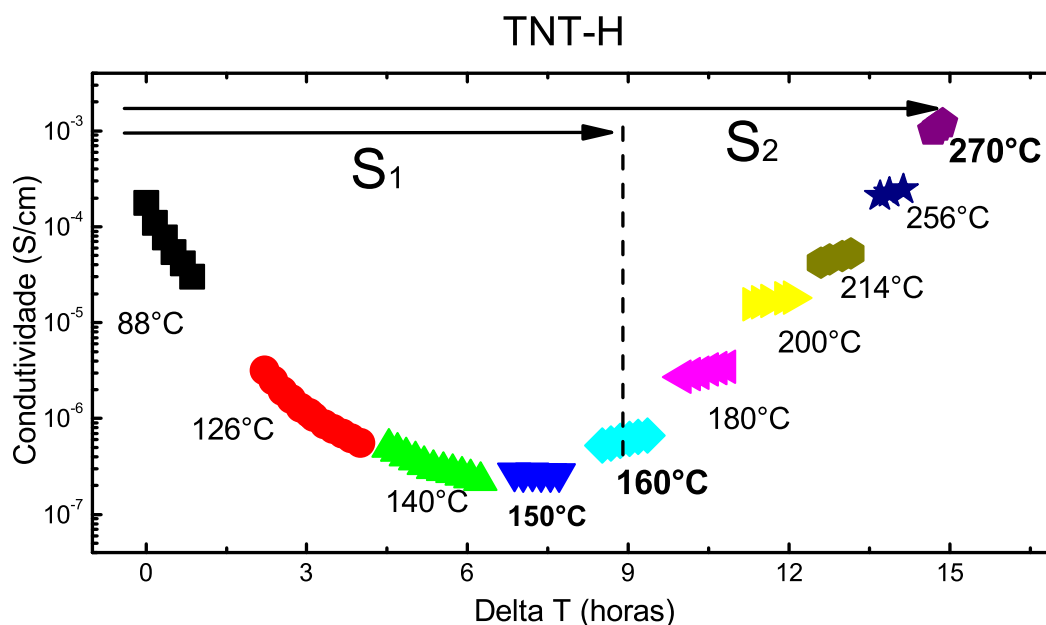


Figura 2.22 – A figura mostra a variação da condutividade em função da temperatura para os TNT-H. Os valores de σ foram coletados em temperaturas fixas. S_1 e S_2 foram as etapas de aquecimento até os valores de 160 °C e 270 °C, respectivamente.

Durante o aquecimento, de ~ 80 °C até 150 °C, o decaimento da condutividade pode ser atribuído a desidratação dos TNTs. Pois com a saída de moléculas de água da estrutura dos nanotubos, o número de portadores que sustenta o transporte protônico é reduzido, tendo em vista que σ é proporcional ao número de portadores como mostra a expressão 2.6¹. Em $T = 150$ °C, a contribuição do transporte protônico para os valores de condutividade é reduzida, comparando-se à contribuição proveniente do transporte eletrônico que por sua vez torna-se dominante a partir de tal temperatura. O aumento da condutividade observado para $T > 150$ °C sugere um transporte ativado termicamente, como é esperado em óxidos semicondutores (74). Além disso, é possível que haja formação de radicais e/ou o início de uma mudança de fase, devido a baixa estabilidade térmica dos TNTs-H (35, 53).

$$\sigma = \mu nq \quad (2.6)$$

A Figura 2.23 também mostra os dados obtidos durante o resfriamento dos TNTs após o tratamento térmico a 160 °C e 270 °C (mostrados em vermelho) referentes às sessões S_1 e S_2 , respectivamente. Observa-se que as curvas de resfriamento não seguem as curvas de aquecimento e que os valores absolutos de condutividade são muito maiores após o tratamento a 270 °C. Isto indica que, acima de 150 °C, o tratamento térmico resulta num processo significativo “irreversível”, que causa um

¹ μ é a mobilidade, n é a densidade de portadores e q é o valor da carga do portador.

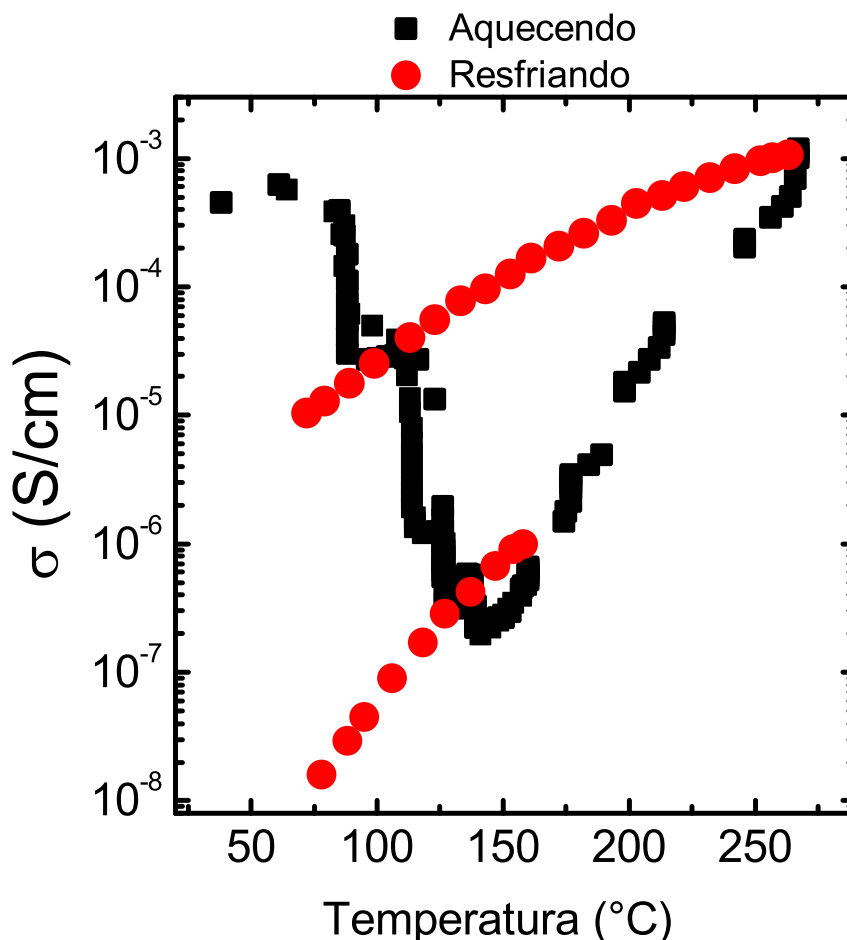


Figura 2.23 – Gráfico que mostra a dependência da condutividade durante o aquecimento (em preto) e o subsequentemente resfriamento (em vermelho) ao final de cada sessão, S_1 a 160 $^{\circ}\text{C}$ e S_2 a 270 $^{\circ}\text{C}$.

aumento da condutividade dos TNTs-H. Para melhor expressar estes dados, eles foram esboçados no gráfico de Arrhenius da Figura 2.24. Assim, os valores da energia de ativação são obtidos de acordo com a eq. 2.7, onde σ está descrita em função de A e K_b , T e E_{at} que são, respectivamente, o fator pré-exponencial, constante de Boltzmann, temperatura (em Kelvin) e energia de ativação.

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{at}}{K_b T}\right) \quad (2.7)$$

A partir da análise do gráfico de Arrhenius da Figura 2.24, fica claro que a resposta dos TNTs após o resfriamento têm um comportamento térmico ativado, contudo apresentam energias de ativação diferentes. Considerando a equação 2.7, pode-se concluir que tanto o fator pré-exponencial quanto a energia de ativação são afetados com a variação de temperatura entre os valores de 160 $^{\circ}\text{C}$ - 270 $^{\circ}\text{C}$. A mudança significativa da energia de ativação, variando de 0,68 eV (para os TNTs-H tratados até 160

°C) para 0,40 eV (para os tratados até 270 °C), demonstra claramente que houveram alterações relevantes no mecanismo de transporte, que provavelmente foram provocadas por algum tipo de mudança na estrutura dos nanotubos. Isto reforça a ideia de que os TNTs-H podem ter iniciado uma mudança de fase aos 150 °C, baseado no fato de que o valor da energia de ativação obtido na etapa S₂ é próximo do valor da energia de ativação do TiO₂ na fase anatase, 0,38 eV (75), além de estudos realizados com a técnica de *ressonância magnética nuclear* (RMN) que também indicam esta mudança de fase (53).

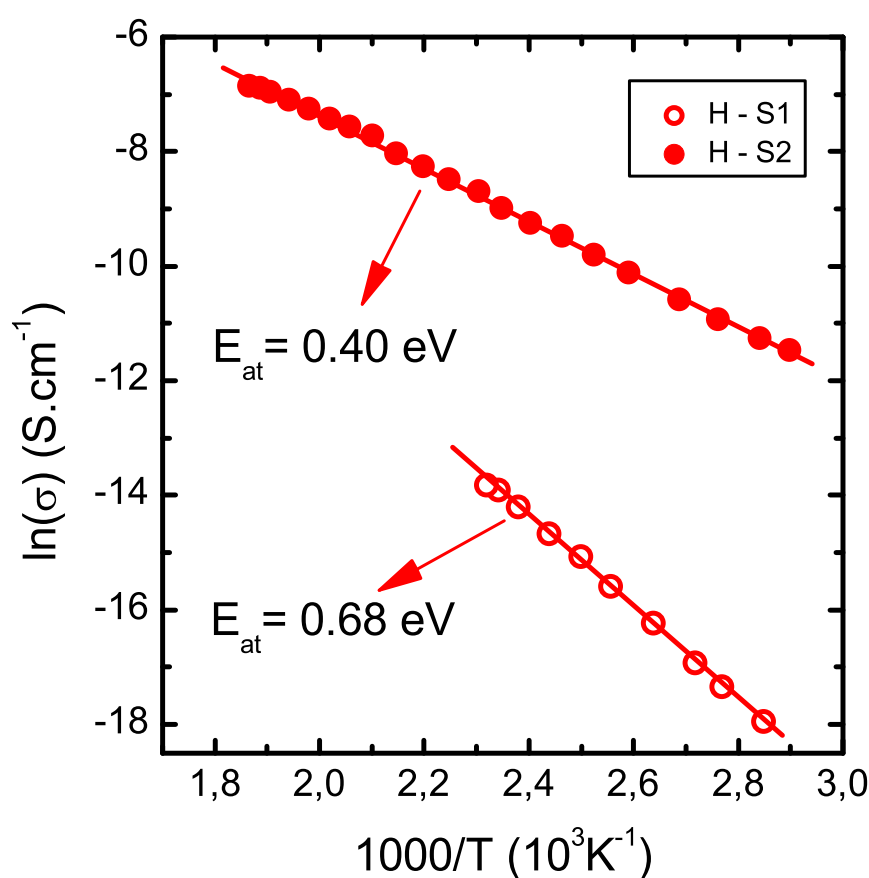


Figura 2.24 – A figura apresenta o gráfico de Arrhenius para o TNT-H. Obtido após o tratamento térmico S₁ que corresponde à temperatura máxima de 160 °C e S₂ correspondendo à temperatura máxima de 270 °C. As respectivas energias de ativação estão indicadas em cada caso.

Amostras semelhantes foram submetidas a atmosferas com elevado índice de vapor d'água, cerca de 3% em nitrogênio, com as condições de temperatura idênticas à série S₁. Neste caso, a energia de ativação obtida foi de 0,65 eV, valor semelhante ao obtido em ambiente seco para mesma faixa de temperatura.

A fim de obter novas perspectivas sobre a origem das mudanças nas propriedades de transporte,

foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) em amostras que foram submetidas a tratamento térmico a temperaturas de 160 °C e 270 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio. Para tal, não foi necessária a compactação dos TNTs, ou seja, as amostras analisadas estavam em forma de pó. A Figura 2.25 mostra os resultados de DRX e Raman dos TNTs em três condições; antes de qualquer tratamento térmico, após tratamento a 160 °C e após tratamento a 270 °C. Os dados de DRX, Fig. 2.25-a, mostram que a estrutura cristalina dos TNTs não sofreu alterações significativas, apenas um leve aumento da cristalinidade destacada pela reflexão (110) e (020). Este resultado é consistente com os trabalhos do Morgado *et al.* onde mudanças significativas são observadas somente para tratamentos com $T \geq 300$ °C em titanatos ricos em hidrogênio, quando traços da fase $\text{TiO}_2 - B$ são detectados (19). As medidas de espectroscopia Raman, mostradas na Figura 2.25-b, também não revelam modificações significativas, embora o pico da banda centrada a cerca de 700 cm^{-1} tenha ficado mais pronunciado após a amostra ter sofrido tratamento a temperatura de 160 °C. Esta banda está associada a vibrações nas bordas compartilhadas dos octaedros (53).

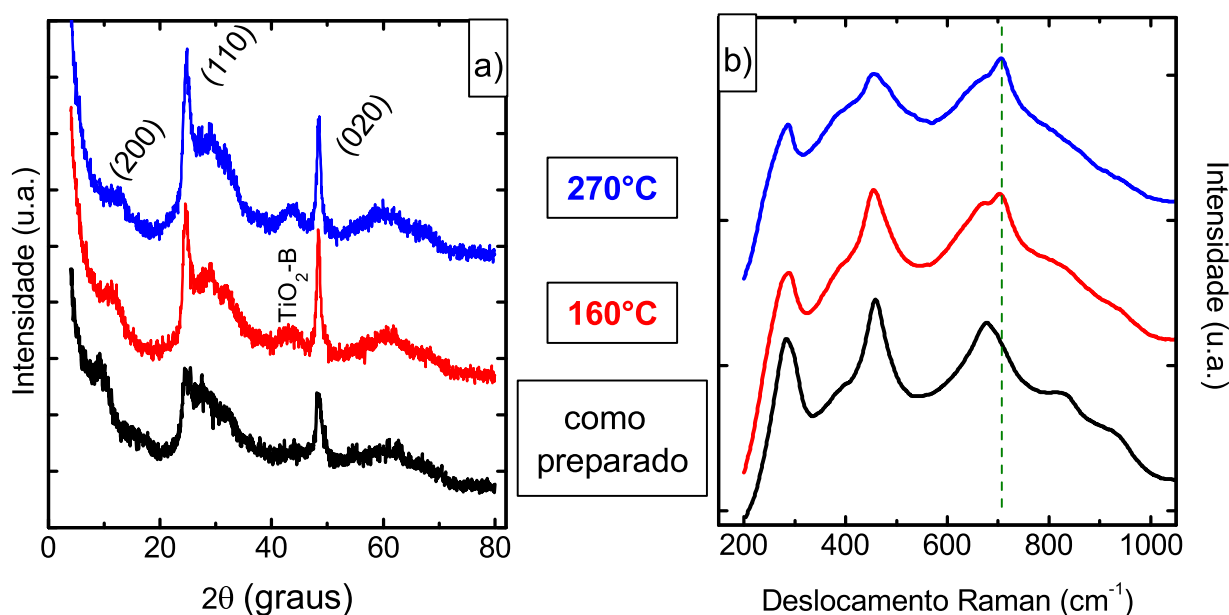


Figura 2.25 – (a) apresenta o difratograma de raios X e (b) apresenta os espectros Raman das amostras de TNTs-H em 3 condições de temperatura; como preparado (linha preta), 160°C (linha vermelha) e 270°C (linha azul).

Em contraste, as medidas de EPR dos TNTs-H mostraram apreciáveis diferenças após as amostras serem tratadas a diferentes temperaturas, como pode ser observado na Figura 2.26-a. Os dados experimentais obtidos mostram que a concentração dos defeitos de superfície aumenta juntamente com a temperatura e a curva ajustada representa apenas um guia deste crescimento. Na Fig. 2.26-b,

nota-se o um sinal EPR com fator g igual a 2,001, após o tratamento térmico realizado a 270 °C sob atmosfera redutora. Para o tratamento a 160 °C, este sinal EPR também é observado, porém com menor intensidade, indicando o aumento do número de defeitos paramagnéticos em função da temperatura. Atentando para o fato do sinal EPR se tratar de uma linha única e que o valor do fator g está bem próximo do valor que representa os elétrons livres ($g_e = 2,0023$), é provável que o defeito paramagnético observado possui $S = 1/2$ e interage fracamente com a amostra. Em um estudo recente de EPR acerca dos defeitos em amostras de TNTs-H, realizado pelo grupo de Ressonância Paramagnética da UFMG, foi determinado que tal sinal poderia ser associado a espécies radicalares de oxigênio na superfície dos TNTs-H, como resultado da reoxidação do material quando em contato com o ar, após o prévio tratamento redutor em atmosferas de argônio ou argônio-hidrogênio.

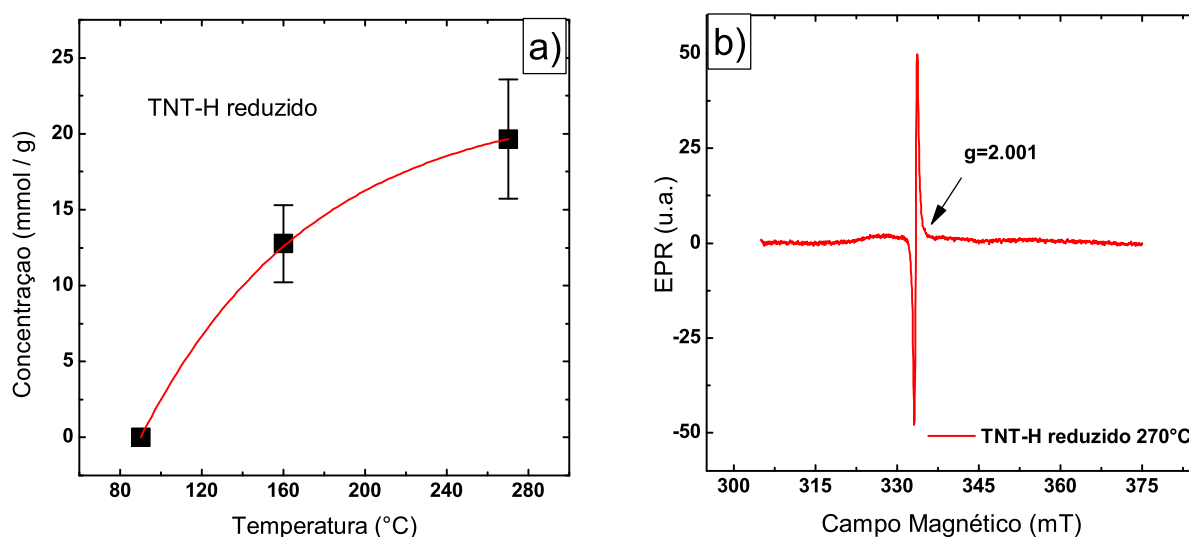


Figura 2.26 – (a) Dependência da concentração de spin com a temperatura e (b) Sinal EPR da amostra de TNTs-H tratada a 270 °C.

TNTs-Na

A Figura 2.27 compara a variação da condutividade em função da temperatura (durante o aquecimento) para as amostras TNTs-Na e TNTs-H. No caso dos TNTs-Na, a condutividade sofre uma variação negativa inicial quando aquecida até $T \sim 125$ °C, com variação de uma ordem de magnitude em σ . Este comportamento da condutividade em função da temperatura pode ser explicado da mesma maneira que no caso dos TNTs-H, i.e. redução da contribuição de transporte protônico devido à remoção das moléculas de água durante o aquecimento. Porém, curiosamente, durante o aquecimento para $150 < T < 270$ °C, os valores de condutividade permanecem praticamente constantes.

Tal comportamento não é usual. Uma possível explicação é que este efeito seja o resultado de dois mecanismos (transporte protônico e eletrônico), com dependências opostas com a temperatura e que se cancelam.

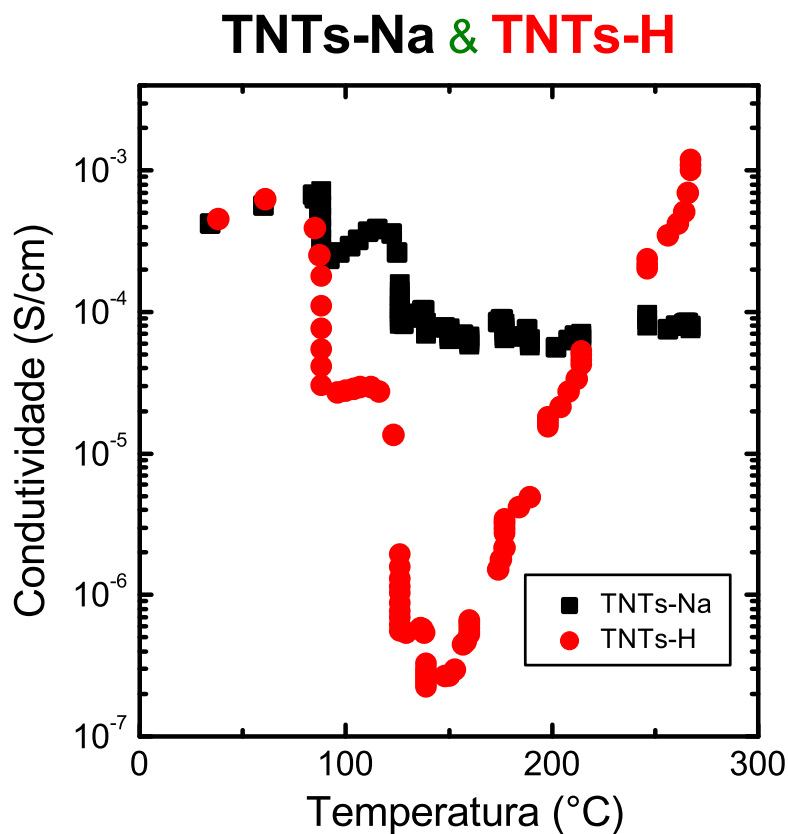


Figura 2.27 – Comparação entre variações de condutividade para as amostras TNTs-H e TNTs-Na durante o aquecimento. A condutividade cai uma ordem de magnitude quando a amostra é aquecida até 125 °C e permanece praticamente fixa a partir de então. A variação da condutividade dos TNTs-H já foi discutida anteriormente.

Mesmo assim, nas curvas de resfriamento observa-se um comportamento termicamente ativado, sendo que os valores de energia de ativação obtidos são semelhantes para as amostras submetidas às sessões com diferentes temperaturas máximas de medida, 0,58 eV, valor que é comparável aos encontrados na literatura (32, 57). Este resultado é esperado, tendo em vista que sua estrutura é mais resistente termicamente.

Em conclusão, foram analisados os valores de condutividade obtidos após sistemáticas variações de temperatura para amostras de TNTs-H e TNTs-Na. Para os TNTs-H, os resultados indicam que: (i) a condutividade diminui com a remoção de moléculas de água, (ii) o início da transição de fase dos TNTs-H ocorre quando a temperatura passa de 150 °C.

Na literatura, os estudos apenas mostram que há uma transição, como a hipótese sobre o que acontece com os nanotubos de titanato durante o tratamento térmico, a qual afirma que há pelo menos três processos que podem ocorrer de forma simultânea, são eles; desidratação, modificação da estrutura cristalina e modificação da morfologia. Ainda é considerado que cada um destes processos apresentam transição relacionada a uma faixa de temperatura característica (53).

Assim, a evidência do segundo processo apresentado em nossos estudos é um resultado importante, pois não se encontra na literatura, até o presente momento, o ponto exato em que a transição é iniciada. Tal transição pode ter sido desencadeada pela retirada da água estrutural, ideia que é suportada pela variação da energia de ativação observada para os dois máximos de temperatura que as amostra de TNTs-H experimentaram. Infelizmente, a mesma evidência não foi encontrada para os TNTs-Na devido a sua estrutura resistir a faixa de temperatura estudada, mas estimamos que tal evidência poderia ser observada com uma análise sob temperaturas maiores, na faixa de 300 °C a 600 °C.

NOVOS MATERIAIS BASEADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO

Neste capítulo, serão apresentados trabalhos desenvolvidos no período de um ano em estágio sanduíche realizado no grupo do Professor Manish Chhowalla no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Rutgers (Nova Jersey, EUA). Neste período, foram realizadas atividades de síntese, caracterização e testes de materiais baseados em óxido de grafeno (GO) que se dividiram em duas principais frentes de trabalho. A primeira foi focada na aplicação do GO reduzido (rGO) em processos de eletrocatalise visando a conversão de dióxido de carbono CO_2 (seção 3.2). Na segunda frente de trabalho, um novo método de redução de GO em solução resultou em um material com características únicas e distintas. A otimização da síntese e caracterização do mesmo estão descritas na seção 3.3. Mas antes de apresentar os principais resultados, uma introdução geral sobre as propriedades do óxido de grafeno e uma pequena amostra sobre materiais híbridos baseados em GO se faz necessária.

3.1 Introdução ao Óxido de Grafeno

O termo grafeno foi utilizado pela primeira vez em 1986 pelo pesquisador Boehm e seus colaboradores ao se referirem a folhas isoladas de grafite (76). Entretanto, somente décadas depois, quando Novoselov *et al.* reportaram em 2004 a obtenção de grafeno isolado através da esfoliação do grafite por um método extremamente simples (77), conhecido hoje como método “clivagem micromecânica”, é que a curiosidade de um grande número de pesquisadores despertou e o grafeno tornou-se popular na comunidade científica. Desde então, pesquisadores do mundo todo vêm demonstrando inúmeras propriedades físicas novas e instigantes, que tornam o grafeno um dos nanomateriais mais promissores para aplicação em dispositivos eletrônicos avançados.

Algumas das características que tornam o grafeno (e outros nanomateriais de carbono) tão interessantes são a alta mobilidade dos portadores de carga (78, 79), o que permite fabricação de transistores de efeito de campo (FET) com alto desempenho, além da possibilidade de fabricação de dispositivos cuja condução seja proveniente do transporte de apenas um elétron (1, 2). Além disso, várias outras propriedades interessantes deste material já foram descobertas, incluindo propriedades mecânicas (80), químicas (81, 82) térmicas (83) e ópticas (84, 85).

O óxido de grafeno, por sua vez, é proveniente da esfoliação do grafite devido a reações de oxidação. A oxidação gera defeitos na estrutura 2D da folha de grafeno, mas mantém sua estabilidade mecânica. Os defeitos permitem que grupos funcionais possam ser incorporados em sua estrutura, tornando possível a interação com materiais orgânicos e inorgânicos (20, 21). O GO também é um material eletronicamente híbrido, contendo regiões com estados π devido às ligações sp^2 do carbono e regiões com estados σ , das ligações sp^3 , as quais contribuem para aumento do gap. A relação entre estes dois estados de condução podem fazer deste óxido um isolante, semicondutor ou um semi-metal (22). Esta característica torna o GO um material bastante versátil, com grande potencial de aplicação a ser explorado. O GO tem sido estudado em uma gama de dispositivos eletrônicos (86) e de armazenamento de energia (87, 88), aplicações biológicas (89), e mais recentemente na área de catálise (90).

A estrutura do GO não é bem definida, pois o material apresenta uma composição (não estequiométrica) que pode ser influenciada pelo método de síntese ou grau de oxidação. Tipicamente, o GO é formado por folhas atômicas finas com dimensões laterais de alguns micrômetros e espessura pouco maior que do grafeno, da ordem de 1 nm. Ele contém ligações de carbono tanto com hibridização sp^2 como sp^3 , bem como grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo epóxi, hidroxilas e carbonilas (21, 91).

Nas Figuras 3.1 e 3.2 estão destacados dois modelos que foram propostos por Lerf-Klinowski (92) e Dékány (93), respectivamente, e que são considerados como as melhores representações da folha do GO (21). Lerf, afirma que a estrutura do GO pode se apresentar de forma aleatória, envolvendo dois tipos de regiões; regiões contendo anéis aromáticos não oxidados e regiões onde os grupos funcionais com oxigênio estão em ambos os lados do plano e nas bordas da folha de GO. O tamanho das duas regiões depende do grau de oxidação. Dékány por sua vez, difere apenas em considerar que a rede estrutural pode ser “ondulada” e apresentar defeitos como buracos. As propriedades químicas podem ser ajustadas com a variação da quantidade de oxigênio presente na estrutura através da redução do mesmo, oferecendo uma notável plataforma para diversas finalidades (21, 94). A remoção parcial

dos grupos funcionais contendo oxigênio proporciona uma melhora na conjugação π de modo que características semi-metálicas do grafeno sejam parcialmente restauradas e, assim, aumentando sua condutividade por várias ordens de grandeza em comparação ao GO inicial (95, 96).

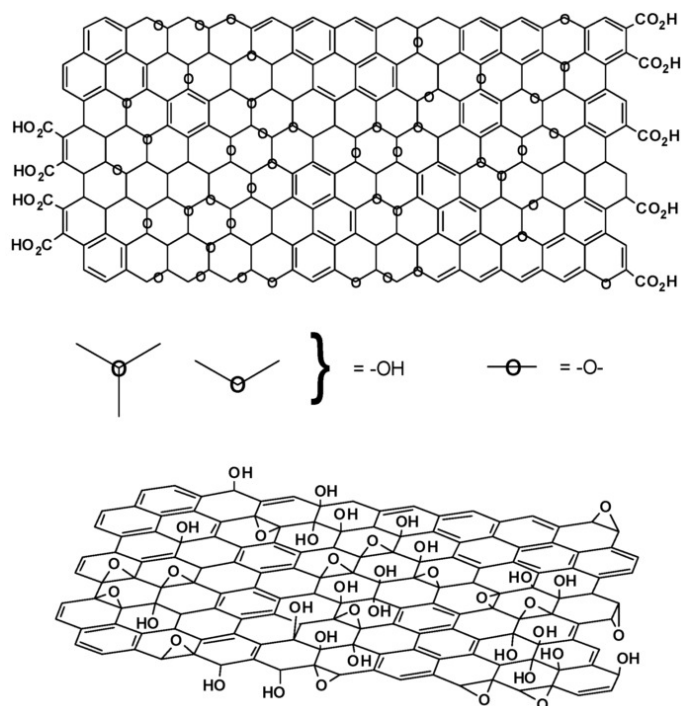


Figura 3.1 – Modelo da estrutura do GO proposta por Lerf-Klinowski e colaboradores (92).

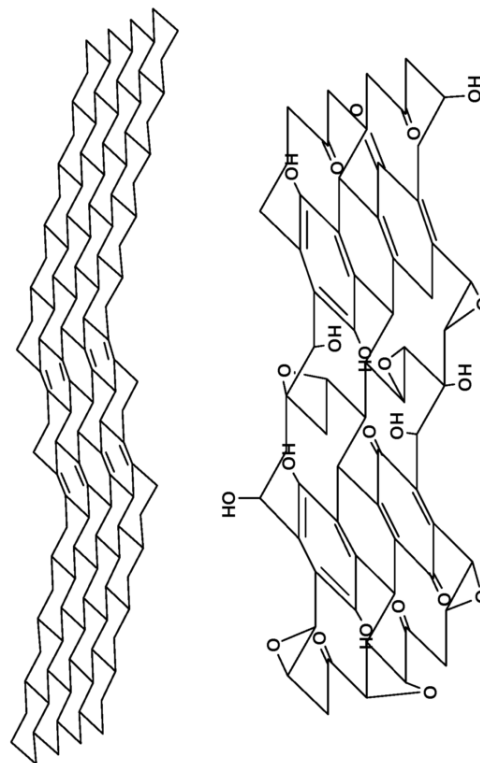


Figura 3.2 – Modelo da estrutura do GO proposta por Dekany e colaboradores (93).

3.1.1 Métodos de síntese e características

Apesar do óxido de grafeno ter grande destaque no meio científico na última década, sua síntese foi realizada pela primeira vez há mais de 150 anos, pelo químico britânico B. C. Brodie (97), após colocar flocos de grafite em solução oxidante de cloreto de potássio e ácido nítrico repetidas vezes. Ao longo dos anos, o método utilizado por Brodie sofreu diversas modificações. Um exemplo disto foi a alteração promovida por Staudenmaier (98), que utilizou uma mistura de cloreto de potássio, ácido nítrico e ácido sulfúrico no processo de oxidação. Neste método, foi utilizada uma grande quantidade de cloreto de potássio, cerca de 10 vezes mais que a quantidade de grafite. Muitos anos depois, Hummers e Offeman (99) utilizaram ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio em seu método e, após todo o processo de oxidação, adicionaram 3% de peróxido de hidrogênio para remoção do excesso de manganês. Além dos agentes químicos utilizados no processo de síntese, percebeu-se que o tamanho de grão utilizado influenciava o tamanho máximo do floco/folha de GO

(tendo em vista que se trata de um processo de esfoliação) e, assim, também pode ser considerado como um parâmetro de síntese. O método de Hummers, apesar de obter padrões de oxidação similares aos outros tratamentos, foi considerado mais eficiente na oxidação do grafite e a partir de então, este método foi adotado como base para a produção de óxido de grafeno por diversos pesquisadores. Atualmente, pesquisadores têm utilizado versões adaptadas deste método para produção de GO, com modificações no tempo de reação, quantidade e tamanho de grão do grafite, nas etapas de neutralização e purificação, etc.

A seguir, está descrito o método de Hummers modificado, processo de síntese que foi utilizado para obtenção de GO em nossos trabalhos. Detalhes deste procedimento podem também ser encontrados na informação suplementar do trabalho de Eda Goki *et al.* (95).

A Síntese

O grafite (SP-1, *Bay Carbon*) é misturado ao nitrato de sódio em uma frasco resfriado a 0 °C. Na sequência, adiciona-se ácido sulfúrico sob agitação homogênea e, em seguida, adiciona-se gradualmente permanganato de potássio nesta solução, de modo que a temperatura não ultrapasse 20 °C. Após duas horas de reação, a solução pode ser removida do banho a 0 °C, mas permanecendo sob agitação por 5 dias. Como resultado, uma pasta viscosa de cor marrom avermelhada é obtida. Então, mistura-se esta pasta a uma solução aquosa com 5% em massa de H₂SO₄, deixando-se reagir por duas horas. Na sequência, são adicionados cerca de 30% em massa de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), reagindo por mais duas horas.

A purificação ocorre com a dispersão e precipitação de toda a mistura em solução aquosa, com 3 e 0,5% de H₂SO₄ e H₂O₂, respectivamente. Após dois dias de precipitação, o sobrenadante da solução pode ser removido e descartado. Este processo é repetido dez vezes. Para finalizar, um pequeno volume da pasta precipitada é dispersado em água deionizada por sonicação, obtendo-se assim o óxido de grafeno. O GO é solúvel em água devido aos grupos hidroxilas e carbonilas presentes em sua estrutura. Deste modo, a precipitação de material em água pode ter, a princípio, duas razões: o grafite não foi totalmente convertido em GO, ou encontra-se aglomerado com poucas camadas de GO (> 10), como dezenas de folhas juntas ou placas de grafite oxidados. Para garantir a homogeneidade de solução que contém o GO, o material particulado precipitado é removido. Assim, restam na solução apenas flocos de monocamadas de GO, ou até mesmo flocos com poucas camadas (< 5), pois são estáveis em água por longo período de tempo, da ordem de meses, sem que ocorra precipitação significativa.

Particularmente em nosso caso, após todo o processo, obteve-se flocos de GO com diâmetros que variaram de 200 nm a 20 μ m. Como mencionado anteriormente, o tamanho dos flocos geralmente está relacionado com o tamanho original dos grãos de grafite utilizado como precursor (86).

3.1.2 Métodos de redução do GO

Logo após sintetizado, o GO apresenta um alto grau de desordem, assim como elevado número de ligações sp^3 que fazem dele um material isolante, com resistência de folha da ordem de $10^{12} \Omega$. Existem diversos tratamentos que removem parte considerável dos grupos funcionais com oxigênio, aumentando o número de ligações sp^2 , e assim, alterando a condutividade do material de várias ordens de grandeza. O material resultante, chamado de GO reduzido (rGO), pode ser considerado um semicondutor ou até mesmo semi-metal dependendo do grau de redução (22, 86). Os principais métodos utilizados na redução do GO são baseados em tratamentos térmicos e/ou tratamentos químicos do GO (21). Porém, apesar de grande parte dos grupos funcionais com oxigênio serem removidos, tipicamente, ainda restam cerca de 20% de oxigênio na estrutura do rGO, mesmo quando os métodos mais eficientes são utilizados (100). Ou seja, os métodos de redução conhecidos, ainda não permitem a obtenção de uma estrutura 100% como o grafeno cristalino, sendo que, atualmente, a busca de métodos para a obtenção de rGO com estrutura cristalina com um mínimo de defeitos é intensa (21).

Um bom parâmetro que indica o grau de redução de amostras de GO é a razão entre a concentração de carbono e oxigênio nas amostras (C/O). Ela pode ser obtida através da análise dos resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Quanto maior (C/O), maior o grau de redução. A análise de XPS permite também a identificação e quantificação das diferentes ligações de carbono, $C=C-C$, $C=O$, $C-O$, $C-OH$, $C-O-C$ e, portanto, a concentração de ligações do tipo sp^2 em amostras com diferentes graus de redução (100). Outra parâmetro importante em estudos de redução de GO é a condutividade elétrica do material, que pode ser medida por métodos tradicionais, como quatro pontas (101).

Redução via tratamento térmico

O tratamento térmico é talvez o segundo método mais usado para redução do GO. Ele é particularmente preferido para a redução de filmes finos quando o objetivo é a fabricação de dispositivos eletrônicos ou a realização de estudos acerca das suas propriedades optoeletrônicas. Filmes finos, com espessura equivalente a algumas camadas, ou até mesmo uma única camada, podem ser obtidos

através de métodos como deposição por spin ou filtração. Porém, a obtenção de filmes ultrafinos contínuos e uniformes através de tais processos só é possível quando soluções estáveis de GO são utilizadas. Por outro lado, quando o GO é reduzido quimicamente, sua solubilidade em água ou outros solventes reduz-se drasticamente e, portanto, a elevada aglomeração dos flocos de rGO em solução impossibilita a formação de filmes contínuos e de qualidade. Ou seja, quando deseja-se obter filmes de rGO de alta qualidade, em geral, a primeira etapa é a formação de um filme de GO, sendo que a redução por tratamento térmico é feita após o filme já pronto.

O tratamento térmico para a redução de filmes de GO é bem simples, basta aquecer os filmes em atmosfera sem a presença de oxigênio. Ou seja, o aquecimento pode ocorrer em uma câmara com fluxo constante de um gás inerte como argônio (Ar) ou nitrogênio (N₂), ou ainda com uma pequena quantidade (5 ou 7%) de um gás redutor como hidrogênio H₂ ou amônia NH₃. Neste último caso (NH₃), o óxido de grafeno sofre dopagem com nitrogênio além da redução, resultando em filmes com condutividade maior do que quando tratado com H₂. Para elevar os níveis de redução, além de altas temperaturas, é necessário submeter os filmes a condições de alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ torr).

A tabela 3.1 apresenta os valores da razão (C/O) obtidas por XPS para diferentes métodos térmicos de redução realizados em diferentes temperaturas. Ressaltando que, quanto maior o valor desta razão, maior será a condutividade elétrica devido a diminuição dos grupos funcionais contidos na estrutura deste material (86, 100). Os resultados mostrados nesta tabela foram obtidos para tratamentos com duração de 15 minutos. Mas, considerando-se um aspecto mais amplo, além da temperatura, o tempo de tratamento e a atmosfera influenciam o nível de redução do rGO (102). Wu *et al*, por exemplo, reportaram que após duas horas de tratamento a 450 °C em atmosfera de Ar/H₂ na proporção de (1:1) obteve-se uma razão C/O de 14,9 e condutividade em torno de 10³ S·cm⁻¹ (103). O óxido de grafeno sem antes ter passado por qualquer tipo de redução apresenta características de um material isolante, como mencionado anteriormente. Neste caso, a razão C/O é de 2,7, mas pode variar entre 2 – 4 dependendo do processo de síntese (86, 104).

O aquecimento por radiação também pode ser utilizado no processo de redução. Por exemplo, recentemente, foi relatada a fabricação de supercapacitores através da redução de filmes de GO via aquecimento rápido causado pela incidência de um laser. Neste caso, a inovação foi devida a utilização de uma fonte de laser comercial presente em qualquer computador de mesa, o gravador de CD (106). Porém, neste ou em qualquer outro processo em que um filme de GO é aquecido rapidamente até temperaturas elevadas, ele apresentará parcial esfoliação e/ou pequenas rupturas provocadas pela rápida expansão dos gases contidos entre as folhas do GO (106, 107). Entretanto, tal efeito pode

Temperatura	razão (C/O) nas condições				ref.
	como depositado	Ar	Ar + H ₂	UHV	
não tratado	2,7	-	-	-	(21)
200°C	-	3,9	-	-	(105)
450°C	-	-	-	7,9 †	(100)
500°C	-	6,8	7,3	8,9	(105)
700°C	-	-	-	13,2	(105)
900°C	-	-	-	14,1	(105)
1000°C	-	11,3	12,4	-	(105)
1100°C	-	-	-	12,5 †	(100)

Tabela 3.1 – Razões (C/O) obtidas com redução térmica, com 15 minutos de tratamento em diferentes atmosferas. Pressão de UHV igual a 10^{-11} torr, exceto os casos indicados por († = 10^{-5} torr).

ser controlado, regulando-se a potência e tempo de exposição ao laser (108).

Redução via tratamento químico

A redução do GO por rota química exige menos sofisticação que no caso do tratamento térmico. Em geral, ela é feita com agentes redutores tradicionais como a hidrazina, e tem a vantagem de ser de baixo custo e poder ser facilmente escalável. Além disso, métodos alternativos como eletroquímica, tratamentos solvotérmico, refluxo ou uma mistura entre eles também têm sido testados (21, 109, 110). Dentre os métodos acima mencionados, serão destacadas a utilização de reagentes químicos redutores e os processos solvotérmicos, pois tais processos estão relacionados ao trabalho desta tese. Conforme dito anteriormente, em geral os processos químicos são processos “molhados” i.e., são realizados em solução. Assim, como resultado da redução, as folhas de rGO tendem a ficar aglomeradas, reduzindo muito a estabilidade de soluções e dificultando a formação de filmes finos. No entanto, existem meios de melhorar a dispersão do rGO em solventes, que serão discutidos mais adiante.

Dentre os reagentes químicos redutores, a hidrazina mono-hidratada, assim como suas derivações, hidrazina hidratada e dimetilhidrazina, chamam a atenção por serem bastante eficientes na redução do GO, uma vez que a hidrazina não reage com a água, principal solvente de dispersão deste material, ao contrário dos demais agentes redutores fortes. Após o uso de hidrazina, o maior valor registrado de razão (C/O) foi 12 e com condutividade de $99,6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Para manter as folhas de rGO dispersas, polímeros são adicionados na solução atuando como surfactantes. A desvantagem da utilização de agentes químicos redutores, especialmente a hidrazina, é a introdução de impurezas como C-N na estrutura do GO. Além disso, em geral, tais substâncias têm toxicidade elevada, sendo que para manuseá-la, são necessários uma série de cuidados, seguindo um protocolo rigoroso de segurança

visando a preservação da saúde do operador que têm contato direto com este reagente.

Outros reagentes redutores, como hidreto de sódio, boridreto de sódio (NaBH_4) e hidreto de lítio e alumínio, também têm sido utilizados para a redução do GO. Porém, estes apresentam forte reação com água. Assim, se faz necessário dispersar o GO em solventes menos reativos ou simplesmente depositar o filme de GO em um substrato antes de mergulha-lo neste reagente. Estudos recentes têm mostrado que o NaBH_4 apresenta melhor desempenho que a hidrazina ao reduzir GO, sendo que uma quantidade menor de boridreto é necessária para obter um grau de redução similar ao da hidrazina (111). No entanto, em tal processo, há dificuldades na remoção dos grupos epóxi e carbonilas e, para sanar este problema, pode-se adicionar à reação ácido sulfúrico sob aquecimento a $180\text{ }^\circ\text{C}$ (112). Ácido ascórbico ou vitamina C (V.C.) também pode ser utilizado na redução do GO e é considerado bom substituto para a hidrazina. Com ele, pode ser obtida uma razão (C/O) de 12,5 e condutividade de $77\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ao contrário da hidrazina, a V.C. não é tóxica, além de não causar aglomeração do rGO. Merino e seus colaboradores (113) demonstraram que a redução pode ocorrer em água ou em outros solventes como dimetilformamida (DMF) e N-metilpirrolidona (NMP), os quais facilitam a manipulação além de oferecer opções para a posterior deposição de filmes. Finalmente, um outro agente redutor têm chamado ainda mais atenção por proporcionar níveis de redução superiores aos demais reagentes. O ácido iodídrico (HI) alcançou valores de razão (C/O) e condutividade em torno de 15 e $300\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente, e pode ser aplicado em GO estando disperso em solução ou depositado em substratos em forma de filme (114, 115).

Processos solvotérmicos também têm chamado a atenção por permitirem a redução do GO sem a utilização de reagentes altamente tóxicos. Eles se encaixam no novo conceito de “química verde” por não gerarem resíduos poluentes (107, 116). Nestes processos, o GO é colocado em um recipiente lacrado que pode ser aquecido, gerando condições de altas temperatura e pressão que favorecem as reações de redução. Dentre os solventes mais usados, incluem-se água e DMF (107). Trabalhos recentes mostram que a água em condições de alta temperatura e pressão acima do ponto crítico, funciona como fonte de H^+ que pode atuar na protonação e remoção dos grupos hidroxílicos. Além da redução do óxido de grafeno durante este tipo de tratamento, Zhou e seus colaboradores (116) reportaram também a ocorrência de reparos na estrutura do GO favorecendo a reconstrução dos anéis aromáticos. Assim como no processo solvotérmico, as reações de redução de GO também são favorecidas em métodos de refluxo. Porém, neste caso a pressão é ambiente e a temperatura é limitada ao ponto de ebulição do solvente utilizado, e portanto a remoção dos grupos funcionais é seletiva. O principal interesse neste tipo de método é ativar quimicamente o material, preparando-o para funcionalização

(110, 117).

3.1.3 Híbridos GO/NPs

Além dos estudos das propriedades intrínsecas e aplicações de GO e rGO, diversos trabalhos recentes têm investigado a produção e aplicação de híbridos constituídos por GO/rGO e nanopartículas (NPs) de diferentes materiais, como Co_3O_4 , Pt, Pd, Au, Fe (118–123). Uma das áreas de aplicação mais estudadas para os híbridos contendo GO é a catálise (118, 119, 122, 123). Em alguns casos, o rGO e as NPs separadamente não apresentam atividade catalítica significativa, mas quando são combinados em forma de material híbrido, um efeito sinérgico é observado que resulta em aumento significativo na catálise. Um exemplo, é o caso do híbrido formado pelo óxido de cobalto e óxido de grafeno reduzido dopado tipo-n ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rGO}$) atuando em duas reações difíceis de serem catalisadas por um só material, as reações de redução e oxidação da água. Os resultados apresentados por Liang et al. foram similares aos obtidos pelo melhor catalisador comercial (Pt/C) neste tipo de reação, mas com estabilidade e durabilidade superiores. Tanto o Co_3O_4 quanto o rGO apresentam baixa atividade catalítica atuando separadamente neste tipo de reação (oxido/redução da água), mas quando estes dois trabalham em conjunto, apresentam melhor performance em ambos os casos (redução e oxidação da água). Em resumo, híbridos com GO podem ser explorados com diversas combinações de NPs e em diferentes aplicações (118).

A simples mistura de nanopartículas previamente formadas com GO ou rGO não resulta em materiais híbridos. As NPs, neste caso, apresentam elevado índice de aglomeração e má dispersão nas folhas do óxido. Assim como na formação de compósitos, a adição de surfactantes para obtenção de boa dispersão das NPs é comum, entretanto, quase sempre o surfactante atrapalha a interação entre NPs e GO (ou rGO) além da dificuldade em ser removido posteriormente (119).

A síntese de materiais híbridos envolvendo GO ocorre geralmente via redução simultânea das nanopartículas e GO, método conhecido como co-redução (118, 121). A matéria-prima utilizada para formação de NPs é geralmente solúvel em água, assim como as folhas de GO, desta forma é obtida uma dispersão homogênea. Então, quando se adiciona o agente redutor, inicia-se a co-redução, resultando no crescimento das NPs de forma bem distribuída sobre a superfície do GO/rGO. Isto proporciona uma síntese livre de surfactantes, o que facilita a interação entre os dois materiais utilizados (122).

3.2 Híbridos de GO e Nanopartículas de Cobre: Desenvolvimento e Aplicação na Redução de CO₂

3.2.1 Introdução

Atualmente, há um consenso científico de que as altas emissões de dióxido de carbono, resultado da queima de combustíveis fósseis, têm contribuído de forma negativa para o clima do planeta, causando as chamadas mudanças climáticas atípicas. Apesar do reconhecimento internacional da necessidade da redução das emissões de CO₂, a diminuição do uso de combustíveis fósseis tem se mostrado bastante complicada por questões políticas e econômicas, pois as sociedades industriais modernas são altamente dependentes desta fonte de energia. Neste cenário, uma alternativa mais realista e pragmática é o sequestro do CO₂ (resíduo de usinas termoelétricas, por exemplo), convertendo-o em substâncias não nocivas, facilmente armazenáveis e com valor agregado (29–31, 124).

Tal demanda recente pela captura do CO₂ tem servido de motivação para pesquisas que buscam dar um novo status para esta molécula. A ideia consiste, basicamente, em viabilizá-la como matéria prima para a produção de substâncias com grande potencial de uso como combustíveis e insumos químicos. Porém, tal tarefa não é fácil, já que o CO₂ é uma molécula bastante estável e, portanto, encontrar processos de conversão de CO₂ que sejam energética e economicamente viáveis é um grande desafio. Um exemplo natural do sequestro de CO₂ é o processo fotossintético que ocorre nas plantas e em alguns outros seres autotróficos, onde o CO₂ é bioquimicamente transformado em O₂ e glicose. Assim, processos como a fotossíntese são exemplos de motivação para estudos da transformação do CO₂ em substâncias de interesse (125).

Uma das rotas mais estudadas para a conversão do CO₂ é a eletroquímica. Em tal processo, reações de redução do CO₂ são induzidas por um potencial elétrico externo (energia elétrica) e/ou pela incidência de fótons (energia solar). Deste modo, moléculas de CO₂ podem ser convertidas em substâncias como metano, etileno, monóxido de carbono, ácido fórmico, dentre outras (124, 126, 127). Contudo, a utilização industrial efetiva dos processos eletroquímicos de redução do CO₂ é limitada pelos altos valores de sobrepotencial eletroquímico necessário para obtenção dos produtos de maior valor agregado, mesmo quando são usados catalisadores de metais nobres como eletrodo ativo (128). Sendo assim, o desenvolvimento de novos eletrodos e catalisadores que permitam uma redução do sobrepotencial é uma barreira que os pesquisadores tentam superar atualmente.

Diferentes materiais, tais como Hg, In, Cd, Pt, Ni, Fe, Ti e Cu dentre outros, já foram investigados

para serem utilizados como catalisadores em reações de redução de CO₂. Dentre eles, consta que os metais Hg, In e Cd geram alta densidade de corrente, associada ao elevado valor do sobrepotencial na obtenção do hidrogênio, entretanto, apresentam baixa atividade catalítica na reação de redução de CO₂ além de baixa seletividade (geram vários produtos no mesmo sobrepotencial) (129). Os metais como Pt, Ni, Fe, Ti por outro lado, são catalisadores favoráveis em meio aquoso para a reação de evolução do hidrogênio (HER), porém reagem com o monóxido de carbono, também produzido, fazendo com que tenham rápida perda de eficiência em sua atividade catalítica (130). O cobre, por sua vez, é considerado um catalisador promissor para este tipo de reação. Este metal permite a produção de hidrocarbonetos com significativa densidade de corrente e com boa seletividade, isto é, o produto de interesse pode ser selecionado de acordo com o potencial aplicado. Além disso, o monóxido de carbono não prejudica a atividade catalítica do Cu. Pelo contrário, esta atividade pode ser potencializada com a interação do CO (131, 132). Alguns resultados experimentais e estudos teóricos recentes mostram que o CO atua como importante precursor na síntese de hidrocarbonetos, como metano e etileno, durante a reação de redução do CO₂, devido a diversas reações de hidrogenação do CO, quando este está ligado fracamente à superfície do Cu (30, 124, 133).

Termodinamicamente, um potencial de 0,17 V vs RHE é suficiente para converter CO₂ em hidrocarbonetos (133). Apesar de apresentar rica atividade catalítica, os catalisadores de cobre, assim como os outros citados anteriormente, também requerem um alto valor de sobrepotencial em relação à síntese de hidrocarbonetos ($\sim -1,0$ V vs RHE). Porém, recentes trabalhos mostram que tal obstáculo pode ser superado. Christina Li e Matthew Kanan demonstraram que se o cobre for levemente oxidado, formando assim, uma camada passivadora em sua superfície, ocorre uma queda no valor do sobrepotencial e aumento da estabilidade, simultaneamente. Entretanto, esta situação é apenas sustentada enquanto existir a camada de óxido de cobre (134). Pois, há evidências que sugerem que as melhorias obtidas, para este caso, estão relacionadas com a transição do óxido de cobre para cobre metálico durante a reação de redução do CO₂. A principal evidência é notada quando a densidade de corrente diminui a medida que a camada de óxido está chegando ao fim (29). Assim, o cobre contendo uma camada oxidada apresenta bons resultados em relação ao sobrepotencial quando aplicado na redução de CO₂, mas baixa estabilidade.

Ao considerar nanopartículas de cobre (CuNPs) como catalisadores, esperam-se resultados ainda melhores, pois sua área superficial específica é significativamente maior que a de um filme plano. Contudo, a síntese das nanopartículas de cobre estáveis é relativamente complicada, dificultando sua aplicação em catálise. Isto ocorre porque as CuNPs são instáveis, facilmente oxidadas e apresentam

um elevado índice de aglomeração (135, 136). Para tentar solucionar este problema, é comum à adição de agentes passivadores como polímeros que cobrem as nanopartículas deixando-as protegidas de agentes oxidantes, como o O₂ presente na atmosfera (136–138). No entanto, se as NPs forem passivadas desta forma, os sítios ativos do cobre serão bloqueados, impossibilitando sua utilização nas reações de redução de CO₂. Recentemente, Xu *et al.* tentaram contornar este problema propondo a síntese de CuNPs cobertas por uma camada de ouro, formando os conhecidos “*core shell*”. Ao aplicar estas NPs na redução de CO₂, foi observada notável redução do sobrepotencial, cerca de 0,2V, em comparação ao mínimo valor necessário para reduzir CO₂ em solução aquosa usando o cobre em forma de *bulk* (29).

No presente trabalho, foram investigados híbridos de óxido de grafeno reduzido com nanopartículas de cobre como catalisadores para reações de redução eletroquímica do CO₂. Nanomateriais de carbono como negro de fumo e nanotubos de carbono já têm comprovado desempenho como suportes para eletrocatalise por apresentarem grande área superficial específica e condutividade eletrônica relativamente alta, além de serem quimicamente inertes. Especificamente, no caso do GO, os sítios de oxidação (epóxi, etc.) podem servir como centros de ancoramento para as NPs; e sua condutividade eletrônica pode ser controlada com tratamentos de redução. Além disso, alguns estudos mostram que o próprio GO pode ter efeito catalítico em algumas reações (90, 118, 139).

3.2.2 Preparação e caracterização dos híbridos de CuNPs/rGO

Preparação

A síntese das CuNPs/rGO foi feita através do método de co-redução, que é relativamente simples. Este consiste basicamente na redução simultânea dos materiais precursores que, no caso deste trabalho, foram GO e CuSO₄, fonte de Cu(II). A princípio, misturou-se 3 mg de GO e 9 mg de CuSO₄, dispersos previamente em 10 mL de uma solução básica de NaOH (0,5 M) a 70 °C sob agitação vigorosa. Em seguida, adicionou-se 625 μL de hidrazina (agente redutor) para que os dois materiais fossem reduzidos ao mesmo tempo.

As etapas da síntese estão representadas na Figura 3.3. Após a mistura entre GO, CuSO₄ e NaOH esperou-se cerca de 5 minutos antes da adição da hidrazina. O papel do NaOH é, basicamente, aumentar a dispersão do GO e facilitar a adsorção dos cátions de cobre nos grupos funcionais presentes no óxido de grafeno. Isto ocorre porque o óxido de grafeno é carregado negativamente. Quando o agente redutor entra em contato com o sistema descrito, as CuNPs crescem fortemente ligadas ao

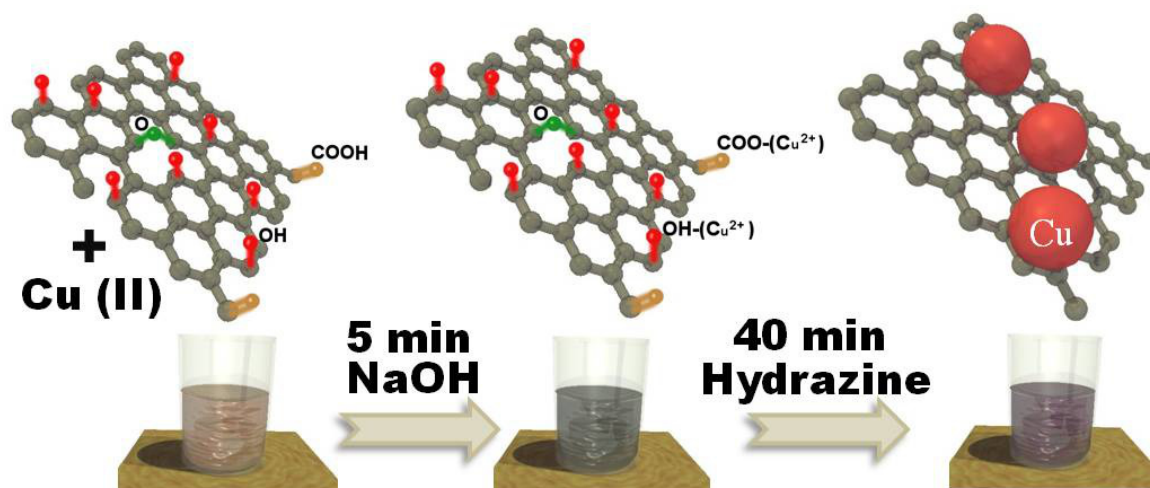


Figura 3.3 – Representação esquemática do método de síntese das amostras de CuNPs/rGO, que consiste na mistura do GO com cobre(II) e NaOH, seguida da adição de hidrazina sob agitação vigorosa por 40 minutos. No final do processo, tem-se o rGO decorado com CuNPs.

rGO. Após 40 minutos, a solução adquire tons avermelhados, em concordância com a formação de nanopartículas de cobre, e o processo de crescimento das CuNPs é interrompido. Para retirada do NaOH e da hidrazina presentes, o sistema foi lavado com etanol absoluto. Entende-se como lavagem, a troca de toda a solução inicial por etanol utilizando processo de centrifugação para manter as nanoestruturas precipitadas enquanto ocorre a troca do sobrenadante.

Para fins comparativos, foram preparadas amostras de cobre em forma de filme fino ($\sim 70 \mu\text{m}$), de GO reduzido com hidrazina sem decoração, de CuNPs passivadas com polímero (138) e misturadas com rGO (a qual será referenciada apenas como CuNPs-p) e o próprio eletrodo utilizado (carbono vítreo) sem a presença do catalisador. Todas as amostras foram testadas sob as mesmas condições.

Caracterização

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção de ultravioleta no visível (UV-vis), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de infravermelho (IR) foram as técnicas de caracterização adotadas. A maior parte das caracterizações foi focada nas amostras de CuNPs/rGO, e na comparação destas com as amostras de CuNPs-p. A caracterização dos demais materiais já foi bem descrita na literatura (140). As imagens de TEM foram obtidas com um equipamento TOPCOM-002B com capacidade de aceleração de voltagem 20 – 200 kV. Os espectros UV-vis foram obtidos com o espectrômetro PerkinElmer $\lambda = 850$ e com 1 cm de comprimento óptico. As medidas de XPS foram realizadas com um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha. Todos os espectros de XPS foram obtidos usando um fonte monocromática Al

K α (1486,6 eV) com resolução de 0,6 eV e tamanho do feixe de 400 μ m. Todas as amostras foram depositadas em placas de silício previamente revestidas com uma fina camada de ouro. As medidas de infravermelho foram feitas em um espectrômetro Thermo Nicolet, com as amostras preparadas em forma de pastilhas, utilizando o brometo de potássio (KBr) como matriz.

As imagens TEM das amostras de CuNPs/rGO e CuNPs-p estão representadas na Figura 3.4a e 3.4b, respectivamente. A Figura 3.4a mostra que as nanopartículas de cobre estão bem dispersas no rGO. Análises feitas a partir desta e de outras imagens TEM permitiram estimar o diâmetro médio das partículas, que encontram-se entre 20 e 40 nm, como pode ser observado no histograma em destaque. É importante mencionar que em algumas imagens foi possível observar partículas parcialmente envolvidas na folha do rGO, o que pode indicar uma boa interação entre rGO e CuNPs. Já na Figura 3.4b pode-se observar que o diâmetro médio das nanopartículas passivadas é menor, da ordem de 20 nm.

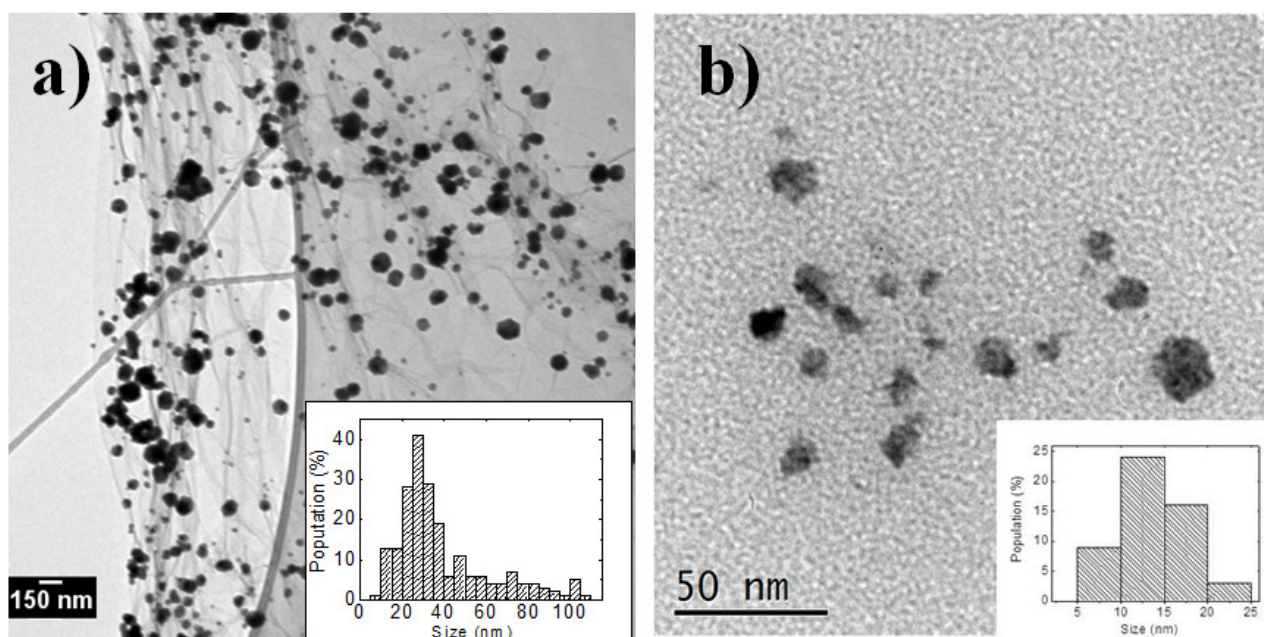


Figura 3.4 – Imagens de TEM. A figura **a** contém imagens das NPs de cobre presentes em CuNPs/rGO. **b** mostra NPs de cobre passivadas com polímero CuNPs-p. Os respectivos insets mostram o histograma do diâmetro médio das NPs em cada caso.

Os dados obtidos através da espectroscopia UV-vis indicam que as NPs de cobre formadas pelo método de co-redução possuem o número de oxidação (NOX) igual a zero, indicando que as partículas estão na forma metálica. A Figura 3.5 mostra uma intensa banda de absorção em torno de 600 nm, a qual é atribuída ao efeito de ressonância de plasmons de superfície (SPR - sigla do inglês *surface plasmon resonance*) das NPs de cobre metálico (141). A banda SPR também é observada em 560 nm para as CuNPs-p que também é atribuída a NPs metálicas de cobre, no entanto existe um deslocamento

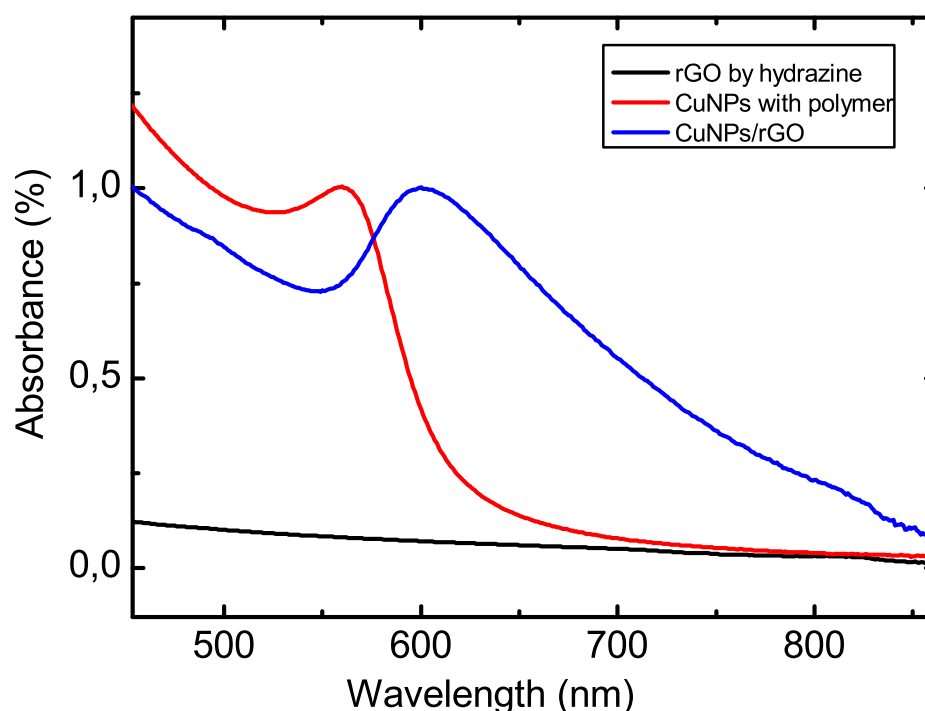


Figura 3.5 – UV-vis das amostras CuNPs/rGO, CuNPs-p e rGO.

na banda de absorção que pode ser explicado pela simples diferença do tamanho das NPs. Como verificado anteriormente na Figura 3.4, as NPs presentes em CuNPs/rGO são ligeiramente maiores que CuNPs-p.

Informações a respeito do óxido de grafeno reduzido na amostra CuNPs/rGO podem ser obtidas por XPS. A Figura 3.6 apresenta um espectro das amostras de CuNPs/rGO. O espectro completo no painel inferior evidencia que apenas carbono, oxigênio e cobre são encontrados na amostra. O sinal relativo ao ouro provem da camada depositada sobre a placa de silício, que é necessária para evitar uma contribuição espúria de oxigênio vindo do substrato e não da amostra em questão. A parte superior da Figura 3.6 mostra os espectros em alta resolução para a região relativa ao carbono (lado esquerdo) e ao cobre (lado direito). A análise do carbono (C_{1s}) revela os picos referentes a C = C/C – C, C – OH, C = O, C = O – OH nos respectivos valores de energia 284,4 eV, 286 eV, 287,3 eV, 289 eV e um pico satélite a 290,6 eV. Com estes dados, é possível estimar a concentração dos estados sp² da amostra (100). Tal análise revelou que a concentração de estados sp², antes e após o tratamento com hidrazina, aumentou de ~ 46% (GO) para 67% em CuNPs/rGO, isto significa que houve uma diminuição significativa da quantidade de oxigênio, o que está em concordância com os valores descritos para o GO parcialmente reduzido (100, 110). Os picos referentes ao cobre, (2p_{3/2})

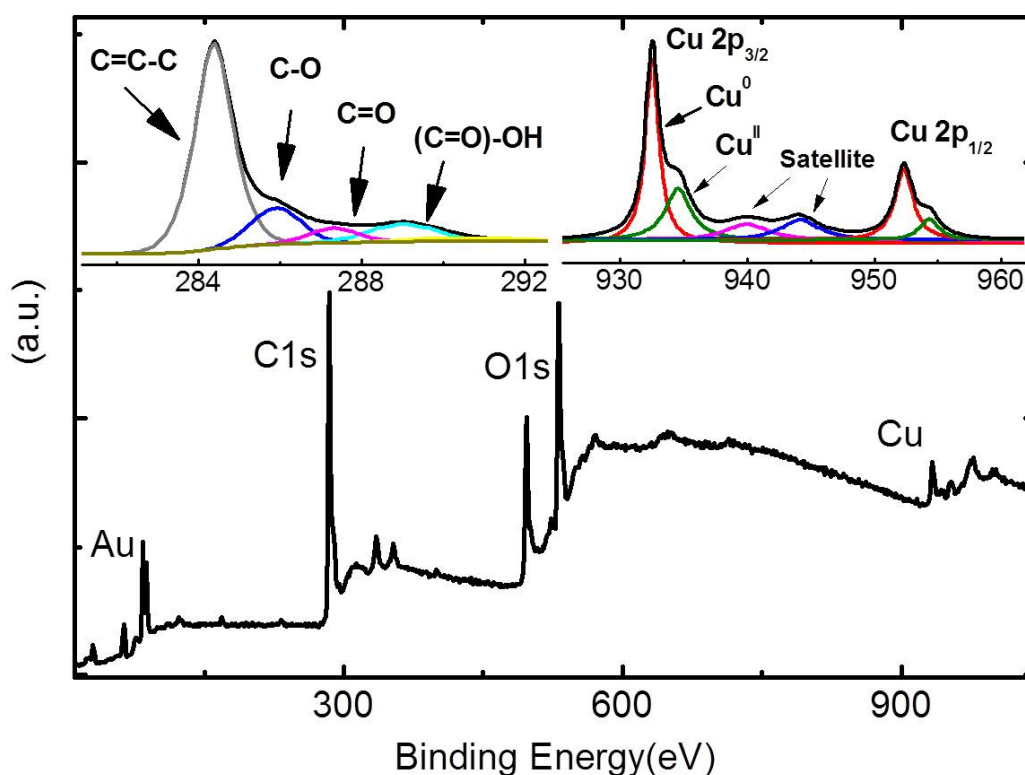


Figura 3.6 – Espectro XPS das CuNPs/rGO. Na parte superior, espectros de alta resolução de C_{1s} (lado esquerdo) e Cu_{2p} (lado direito).

e ($2p_{1/2}$), podem ser identificados em 932,5 eV e 952,4 eV, respectivamente, além de dois picos satélites nas regiões de 940 eV e 943,9 eV. O ajuste feito para os picos de cobre revelam que o sinal principal em 932,5 eV pode ser atribuído ao cobre metálico (NOX = 0). O menor pico 934.4 eV é devido a presença de Cu(II), indicando a oxidação parcial na superfície das nanopartículas de cobre, formando assim, uma “casca” fina de óxido (142, 143). Acredita-se que a casca envolta no cobre metálico pode ser formada após a síntese, quando o cobre entra em contato com oxigênio. Oxidação similar tem sido detectada em nanopartículas de cobre através de espectroscopia XPS (142). Comparando as percentagens atômicas de carbono e cobre das CuNPs/rGO, estimou-se que a razão atômica (C/Cu) é de 21,7, uma média de quase 22 átomos de carbono para cada átomo de cobre. Relacionando os montantes de C e Cu, proporcionalmente a amostra contém apenas cerca de 4% de cobre.

Os dados obtidos pela espectroscopia de infravermelho para as amostras de rGO e CuNPs/rGO são apresentados na Figura 3.7. Pode-se observar uma significativa diferença entre os espectros das duas amostras analisadas. O espectro referente ao rGO revela ausência de grupos funcionais oxigenados, sugerindo que tal amostra foi eficientemente reduzida. Em contraste, as intensas bandas

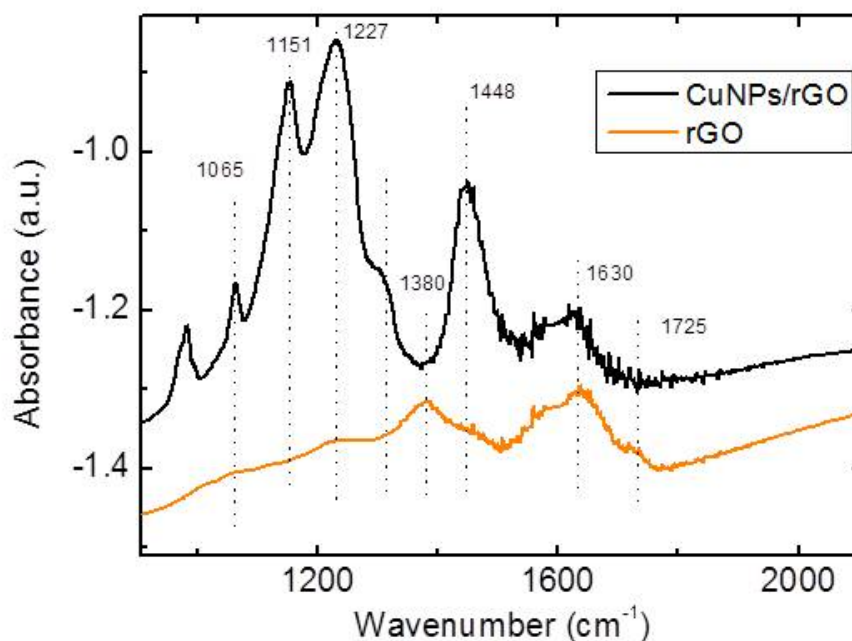


Figura 3.7 – Espectro FTIR do rGO e CuNPs/rGO. Os picos de oxigênio são praticamente ausentes em rGO enquanto estão presentes na amostra contendo rGO decorado com CuNPs.

observadas no espectro CuNPs/rGO, que podem ser atribuídas a vibrações $C - OH$ (pico centrado em 1227 cm^{-1}) e vibrações $C - O$ (outros picos), sugerem que o processo de decoração do GO com NPs de cobre interfere no processo de redução, inibindo grande remoção dos grupos contendo oxigênio. Por outro lado, é interessante notar que estudos recentes mostram que a presença de hidroxilas auxiliam o processo de catálise melhorando a estabilidade eletroquímica e a atividade catalítica dos materiais (15, 90, 118). Adicionalmente, os grupos hidroxílicos restantes no material que oferece suporte para as NPs, neste caso, podem ser de grande importância na adesão das CuNPs nas folhas de rGO deixando o sistema mais estável.

3.2.3 Estudos em Eletrocatalise para a Conversão de CO₂

A atividade eletrocatalítica das amostras de CuNPs/rGO foi avaliada utilizando-se a técnica de voltametria de varredura linear (LSV- sigla do inglês *linear scan voltammetry*). Os experimentos de LSV foram realizados em dois ambientes eletrolíticos diferentes, um saturado com um gás inerte (argônio, Ar) e outro saturado com o composto de interesse, CO₂. Recentemente houveram relatos que a seletividade catalítica para a espécie química é altamente dependente da morfologia do cobre policristalino (144). É conhecido também que o ambiente tem importância na composição do produto final, como já mencionado na introdução. Assim, a fim de eliminar o grande número de produtos indesejáveis durante o processo de redução do CO₂, todas as medições apresentadas neste trabalho foram realizados na ausência de água; usando apenas acetonitrila com tetra-n-butilamônio hexafluorofosfato (NBu₄PF₆, 0,1 M) como eletrólito. A acetonitrila foi escolhida porque pode dissolver cerca de oito vezes mais CO₂ que a água, (145) além de ser um meio de baixa disponibilidade de hidrogênio, evitando a formação de H₂ e sua consequente contribuição na corrente catódica. Além disso, o mecanismo para a redução de CO₂ em ambiente com baixa disponibilidade de hidrogênio é bem conhecido.

Nestas condições, apenas três espécies podem ser formadas em reações que envolvem a transferência de dois elétrons: monóxido de carbono (CO), carbonato (CO₃⁻²) ou oxalato (C₂O₄⁻²) (Equações 3.1 e 3.2). A formação de oxalato precisa de um acoplamento C – C, que ocorre em sobrepotenciais mais elevados (> 0,9 V vs RHE) (124, 132). Experiências em DMF com um conteúdo baixo de prótons, semelhante a acetonitrila, demonstraram que o oxalato e CO são os dois principais produtos neste tipo de reação e somente uma pequena quantidade de HCO₂⁻ pôde ser detectada. (146)



A atividade dos eletrodos pode ser facilmente testada por comparação entre a corrente catódica em solução saturada de CO₂ e em solução saturada de Ar. Vale mencionar que os potenciais necessários para redução de Cu (II) para Cu (I) e Cu (I) para o cobre metálico em meio orgânico são de -0,3 V e -0,6 V vs NHE respectivamente. (147) Assim, considerando os potenciais negativos aqui utilizados para a redução de CO₂, a redução do revestimento de óxido de cobre é termodinamica-

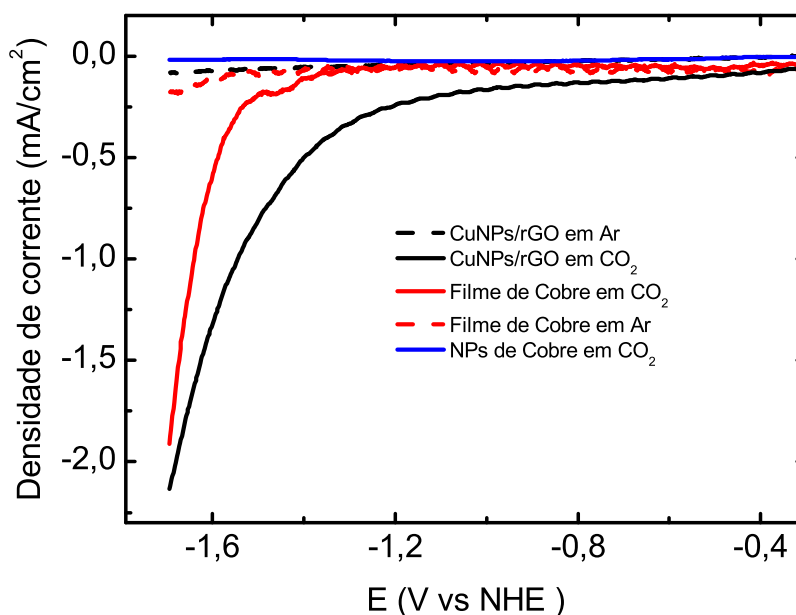


Figura 3.8 – Voltametria de varredura linear (LSV) das CuNPs/rGO, CuNPs-p e filme fino de cobre analisados em solução saturada com Argônio e outra com CO₂. O eletrodo contendo CuNPs/rGO exibe baixo sobrepotencial e alta densidade de corrente em comparação com as demais formas de cobre investigadas.

mente favorecida e as nanopartículas tendem a permanecer como cobre metálico. (144) A Figura 3.8 apresenta os resultados obtidos com voltametria de varredura linear sob os dois ambientes considerados. Observando a curva que representa a amostra CuNPs-p, não é notado qualquer sinal de atividade catalítica; provavelmente pelo fato do polímero inibir os sítios ativos do cobre. Por outro lado, existe clara atividade nas amostras de filme fino de cobre e nas CuNPs/rGO em ambiente saturado com CO₂, com altas correntes catódicas. Vale ressaltar a superior atividade das CuNPs/rGO em comparação ao cobre em forma de filme, já que nas reações onde foi utilizado CuNPs/rGO, a redução do CO₂ teve início com sobrepotencial de -1,2 V e corrente de 0,24 mA.cm²; por outro lado, o filme fino de cobre teve início com sobrepotencial em -1,54 V com mesma corrente. A diferença de sobrepotencial entre os catalisadores aqui estudados foi de 0,34 V, sob mesma referência (NHE). Quando analisado do ponto de vista do cobre, observando o valor da corrente onde o valor do sobrepotencial é -1,54 V, nota-se que a corrente adquirida com CuNPs/rGO é de 0,96 mA.cm², cerca de 4 vezes maior que a corrente apresentada com o filme de cobre.

A estabilidade é outro ponto importante a ser considerado em eletrocatalise. Para demonstrar a estabilidade das CuNPs/rGO na reação de redução de CO₂, medidas de cronoamperometria foram realizadas (Figura 3.9). Neste caso, foi aplicado o sobrepotencial de -1,4V vs NHE no eletrodo com

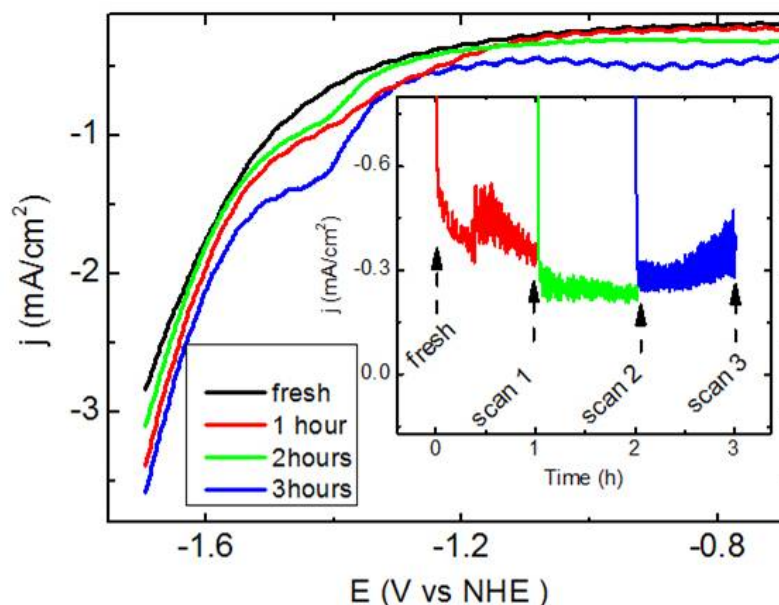


Figura 3.9 – Voltametria de varredura linear (LSV) para CuNPs/rGO em função do tempo (0 to 3 h). O eletrodo foi mantido com sobrepotencial de $-1,4$ V vs. NHE durante o experimento. A correspondente curva de cronoamperometria é mostrada no inset.

CuNPs/rGO por 3 horas e no intervalo entre cada hora uma medida de LSV foi aplicada para observar a evolução da corrente e sobrepotencial com o tempo. Os eletrodos com CuNPs/rGO exibiram corrente estável durante o procedimento (inset Figura 3.9). Observando as curvas de voltametria, nota-se que quase não houve mudanças no sobrepotencial de início da reação, porém, ocorreu uma pequena variação na densidade de corrente, a qual indica a eficiência do catalisador. Na evolução das curvas LSV no tempo, é observado que, logo após o início da reação, um patamar na densidade de corrente é formado entre os valores de sobrepotencial 1,3 V e 1,5 V, ficando mais intenso ao final do experimento. Curiosamente o formato da curva se assemelha com a curva obtida com o filme fino de cobre. Este fato pode ser explicado com os resultados obtidos através do XPS e as demais análises feitas na caracterização deste catalisador. Devido à exposição ao ar, que é rico em oxigênio e/ou outros agentes oxidantes, as nanopartículas de cobre apresentaram uma fina camada de óxido que pode aumentar com o tempo. Ao aplicar o potencial negativo, esta camada de óxido tende a diminuir, expondo assim a superfície do cobre metálico e voltando às condições iniciais, dando origem a um material estável e favorável à reação de redução do CO₂. Neste sentido, futuros estudos acerca da estabilidade da camada de óxido sobre as nanopartículas de cobre, e do papel desta camada na estabilidade e eficiência de catalisadores baseados em híbridos de GO e NPs de cobre são de extrema relevância.

Em resumo, pode-se dizer que as nanopartículas de cobre suportadas pelo óxido de grafeno reduzido formam um sistema catalítico para redução de CO₂ que se sobressai dos demais catalisadores.

Este material permite a utilização de um sobrepotencial menor para iniciar a reação de redução de CO_2 , é capaz de prover uma densidade de corrente catódica relativamente alta e apresenta excelente estabilidade.

3.3 Síntese e Caracterização do Óxido de Grafeno Hidrogenado

Durante os estudos realizados para síntese de materiais híbridos, formados por nanopartículas e rGO, foi descoberto um novo método de hidrogenação do GO e/ou rGO. A princípio, estávamos investigando processos de redução do óxido de grafeno em meio aquoso que não envolvessem hidrazina ou qualquer outro agente químico redutor forte. A alternativa utilizada por Liang e colaboradores, que utilizaram os métodos de refluxo e solvotérmico, pareceu promissora para a formação de materiais híbridos deste tipo (118). Em um dos experimentos, decidimos testar algumas modificações no procedimento realizado por Liang. Como resultado deste novo processo, obtivemos um material cujo espectro Raman apresentava dois picos incomuns nos espectros de GO ou rGO. A partir de então iniciou-se uma investigação para esclarecer o que teria mudado na estrutura deste material. Para isto, foi estabelecida uma colaboração com o grupo do Prof. Marcos A Pimenta (do Departamento de Física da UFMG) para a realização de medidas sistemáticas de espectroscopia Raman ressonante. Os detalhes deste novo processo de redução e os estudos de espectroscopia Raman serão apresentados em detalhes nesta seção.

Porém, antes de descrever o método usado por Liang *et al.*, assim como as modificações aqui realizadas que resultaram na redução do GO e obtenção do possível material hidrogenado, uma breve introdução sobre grafeno hidrogenado será feita, apresentando o grafano, que é o nome concedido ao material pertencente à família do grafeno, mas com estrutura completamente hidrogenada e de forma ordenada (148–151).

3.3.1 Introdução

A hidrogenação da estrutura de grafeno pode resultar na formação de materiais com propriedades bem diferentes do grafeno original. No caso ideal, quando o grafeno é completamente hidrogenado ele recebe o nome de grafano. A estrutura do grafano consiste de uma folha bi-dimensional com átomos de carbono organizados de forma periódica e conectados entre si por ligações com hibridização sp^3 e passivados por ligações com hidrogênio. As duas configurações mais estáveis do grafano são encontradas quando os hidrogênios formam cadeias do tipo “cadeira” (quando os hidrogênios estão ligados

de forma alternada no plano) e “tipo barco” (quando os átomos de hidrogênios estão ligado em pares de forma alternada), conforme mostrado nas imagens a) e b) da Figura 3.10, (Figura adaptada (152)).

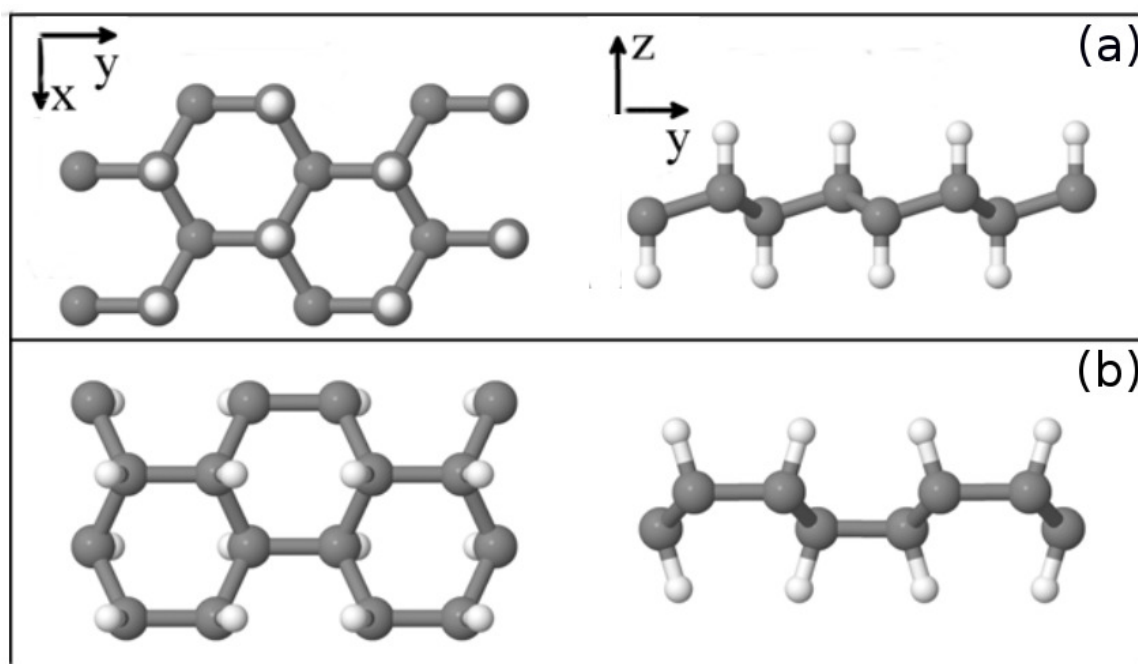


Figura 3.10 – Representação das estruturas do grafano em duas perspectivas, com as configurações: a) tipo cadeira e b) tipo barco. As esferas brancas e cinzas representam o hidrogênio e carbono, respectivamente. (Figura adaptada (152))

O grafano pode ser considerado um semicondutor de gap largo $\sim 3,5$ eV, cujo valor pode ser controlado através da quantidade de hidrogênio contido em sua estrutura e do modo como os átomos de hidrogênio estão organizados (82, 148, 153). Quando os átomos de hidrogênio formam a configuração tipo cadeira, o grafano apresenta gap de 3,5 eV e quando a configuração é o do tipo barco o gap é 3,8 eV (148). Estudos teóricos afirmam que esta estrutura pode apresentar propriedades eletrônicas e magnéticas interessantes para aplicações em spintrônica (154, 155) e estocagem de hidrogênio, dentre outras (156, 157). O grafano foi sintetizado experimentalmente por Elias e colaboradores (82) quando estes submetem membranas de grafeno a um plasma frio de hidrogênio. No entanto, a estrutura obtida não foi completamente hidrogenada, contendo defeitos como vacâncias de hidrogênio e/ou regiões não hidrogenadas (158).

3.3.2 Parte Experimental

A descoberta acidental

Conforme descrito anteriormente, o método de hidrogenação foi baseado no trabalho de Liang *et al.* no qual uma sequência de uma etapa de refluxo e outra de tratamento solvotérmico foi utilizada

para a produção de híbridos de rGO com NPs de óxido de cobalto (118). Em nossa primeira tentativa, procuramos reproduzir tal método, conforme o procedimento a seguir. Uma mistura de GO e nitrato de cobalto em solução de etanol e uma pequena quantidade de água foi submetida a um processo inicial de refluxo por 10 horas e posteriormente ao processo solvotérmico por 3 horas a 150 °C. Ao final, esperava-se a formação de nanopartículas de cobalto agregadas às folhas de rGO. De fato, algumas nanopartículas ancoradas ao rGO foram observadas, porém elas não estavam bem dispersas. Além disso, estudos de atividade catalítica do material resultante foram infrutíferos. Por este motivo, fez-se necessária a alteração do processo de síntese dos híbridos.

Foram realizadas duas modificações no método usado por Liang *et al.*. A primeira foi com relação ao solvente utilizado no tratamento. A água, em relação ao etanol, permite uma melhor dissolução tanto de compostos iônicos, como os nitratos, como dos flocos de GO. Por isso, decidiu-se repetir tratamento anterior, mas utilizando-se apenas a água como solução. Entretanto, o etanol tinha um papel importante, pois a proporção entre água e etanol na mistura solvente influenciava na nucleação dos nanocristais no rGO (118). Assim, após a terceira hora de refluxo, foi adicionado cerca de 50% (em volume) de etanol para ativar a nucleação das nanopartículas. Após o refluxo, toda a parte referente a etapa solvotérmica feita por Liang *et al.* foi mantida.

Infelizmente, o material obtido após as modificações descritas acima também não se mostrou como bom catalisador para redução de CO₂. Entretanto, ao analisar seu espectro Raman, foi identificado um pico na região de 1140 cm⁻¹ que não pertencia ao espectro usual do GO ou do rGO. A princípio, pensava-se que tal sinal poderia estar relacionado com os nanocristais formados. Assim, para testar esta hipótese, todo o procedimento foi repetido sem a presença do sal de cobalto e, curiosamente, o sinal permaneceu no espectro Raman. Deste modo, foi confirmado que o novo pico observado era proveniente apenas do rGO. Tal resultado inesperado nos levou a mudar de foco e aprofundar o estudo do novo material buscando investigar melhor as propriedades do mesmo. Para isso, decidimos executar uma série de experimentos para aprimorar a síntese deste material, conforme será descrito na subseção seguinte.

No entanto, achamos conveniente expor antecipadamente o típico espectro Raman obtido após tal estudo de otimização da síntese. Como resultado, além do pico identificado na região de 1140 cm⁻¹, foi evidenciado claramente a presença de um segundo sinal não usual ao espectro Raman, em torno de 1530 cm⁻¹. Os dois novos picos, denominados P₁ e P₂, podem ser observados na Figura 3.11 que mostra espectros Raman de amostras de GO, de rGO obtido por tratamento térmico padrão, e do novo material obtido, que será denominado, rGO-H.

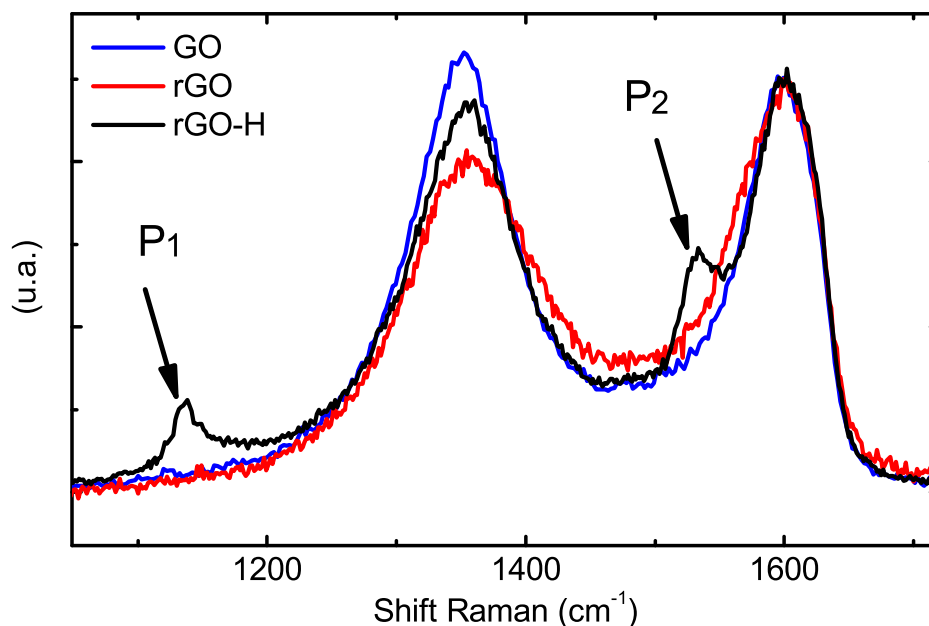


Figura 3.11 – Espectro Raman das amostras GO, rGO e rGO-H, onde revela que somente o espectro da amostra rGO-H apresenta os picos P₁ e P₂. Neste caso, os espectros foram obtidos com laser de comprimento de onda 514 nm e potência de 0,5 mW sob acumulação de 100 s.

Descrição do método de síntese

A seguir são descritos os detalhes do método de síntese do rGO-H, que é dividido em duas etapas. A primeira, consistiu de um tratamento de refluxo e a segunda de um tratamento solvotérmico. Na primeira etapa, 15 mg de GO diluídos em 5 mL de água foram mantidos sob agitação vigorosa em um recipiente fechado (conectado a um condensador de refluxo na parte superior) e sob um banho térmico de 120 °C; após 3 horas adicionou-se 5 mL de etanol no recipiente, continuando a reação por mais 2 horas, totalizando 5 horas de refluxo. Após este período, o material resultante foi transferido para uma autoclave (de 100 mL), onde adicionou-se novamente etanol, de forma que o volume total da solução completasse 50 mL. Com a autoclave lacrada, iniciou-se a etapa solvotérmica, na qual a solução foi mantida a temperatura de 150 °C, resultando em uma pressão interna de 10 bar, e sob agitação vigorosa durante 3 horas. Após o tratamento solvotérmico, o material resultante foi lavado por meio de centrifugação, sendo que o sobrenadante foi renovado com etanol por quatro vezes. Um esquema do processo de síntese do rGO-H pode ser observado na Figura 3.12.

Tais parâmetros de processo foram determinados somente após uma série de experimentos para averiguar as melhores condições de formação do rGO-H. Para isso, foi utilizada como figura de mérito, as intensidades dos picos P₁ e P₂.

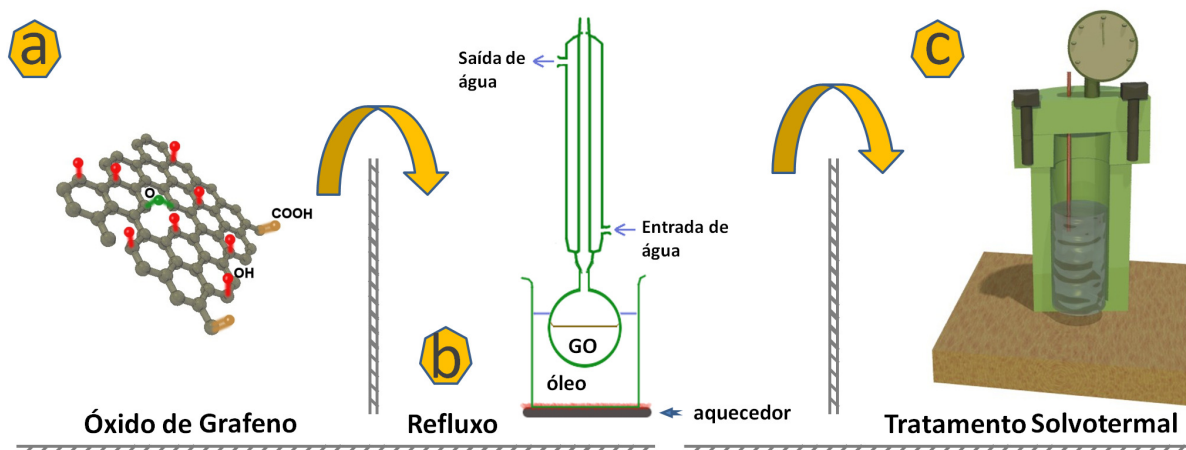


Figura 3.12 – Esquema do tratamento desenvolvido neste trabalho: a) GO é dissolvido em 5 mL de água, b) Processo de refluxo por 5 horas, c) Tratamento solvotérmico por 3 horas.

No primeiro experimento procurou-se determinar se as duas etapas aplicadas eram realmente necessárias. Assim, amostras foram preparadas a partir de ambas etapas, refluxo e tratamento solvotérmico, separadamente, seguindo as mesmas condições descritas acima. Em particular, para o tratamento solvotérmico, teve-se a preocupação em manter as condições iniciais exatamente como no procedimento original; tais como a quantidade de GO, e volume de água e etanol necessários para completar 50 mL no total. Os espectros Raman apresentados na Figura 3.13 mostram que somente quando as duas etapas são aplicadas na sequência descrita, os dois picos P_1 e P_2 surgem no espectro Raman (Figura 3.13).

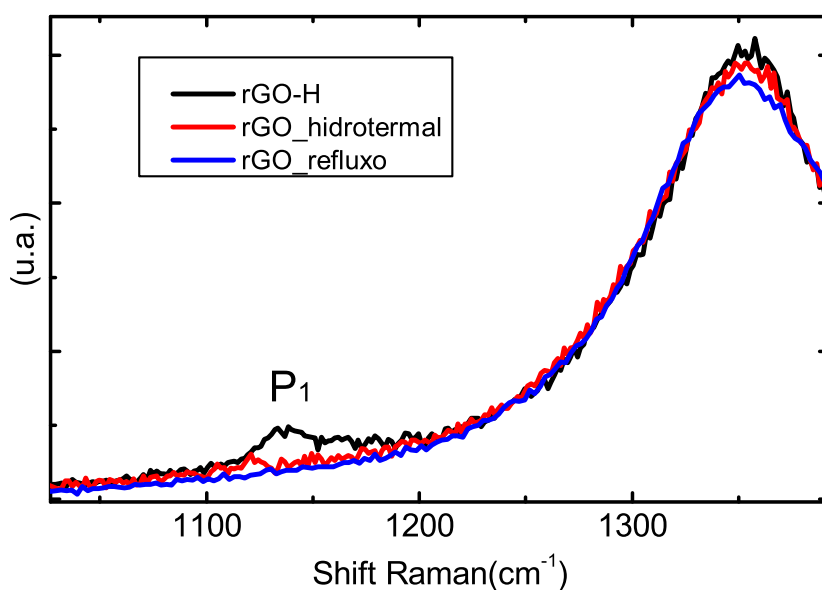


Figura 3.13 – Espectro Raman das amostras quando submetidas em etapas separadas; Utilizando apenas o tratamento de refluxo (em azul), solvotérmico (em vermelho) e sequência completa (em preto).

Uma vez evidenciado que as duas etapas do tratamento eram necessárias, no experimento seguinte a duração total da etapa de refluxo foi variada. Etapas com 5, 10 e 15 horas de duração foram testadas. Vale ressaltar que a adição de etanol manteve-se após as 3 primeiras horas de refluxo e a etapa solvotérmica foi mantida conforme o método original. Os resultados mostram que o tratamento com duração de 5 horas proporcionou os sinais P_1 e P_2 mais intensos, como pode ser observado no espectro Raman da Figura 3.14.

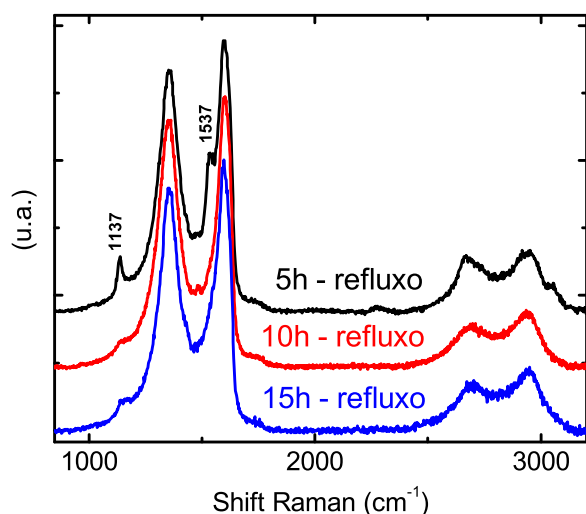


Figura 3.14 – Espectro Raman que mostra a série com diferentes tempos de refluxo. Mantendo a etapa do tratamento solvotérmico a mesma, com 150°C.

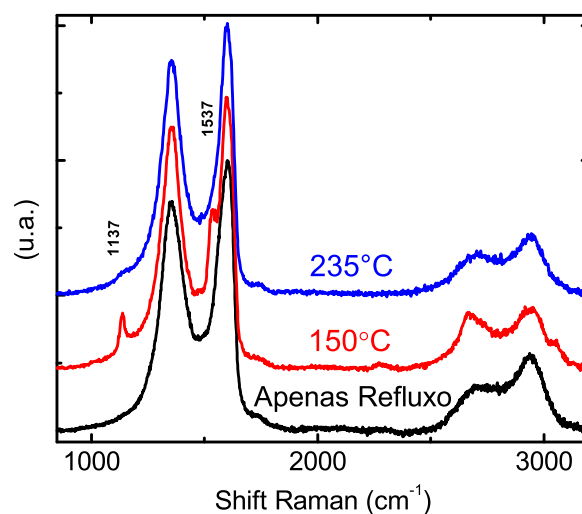


Figura 3.15 – Espectro Raman que mostra a série com diferentes temperaturas durante o tratamento solvotérmico, fixando o refluxo de 5 horas.

Na última série de experimentos de otimização, a duração da etapa de refluxo foi mantida constante em 5 horas, variando-se apenas a temperatura do tratamento solvotérmico, que foi aumentada de 150 °C para 235 °C. Como consequência, a pressão autógena passou de 10 para 40 bar. Neste teste, acreditava-se a princípio que o sinal de P_1 seria intensificado, considerando alguns trabalhos da literatura que mostram evidências de que vibrações em torno de 1140 cm^{-1} estão associadas à presença de fases com ligação do tipo sp^3 e que tal sinal foi observado em casos de formação de nanodiamantes (159–161); reforçado pela ideia geral de que o aumento da pressão (devido ao aumento de T) poderia favorecer a formação de ligações do tipo sp^3 (como no diamante amorfo) (162, 163). Porém, foi observado que ambos os sinais P_1 e P_2 foram reduzidos após o aumento da pressão (Figura 3.15). Mais detalhes sobre a interpretação dos espectros Raman serão apresentados na próxima seção.

O parâmetro usado para comparar o desempenho de cada sequência da série foi a relação entre as intensidades de P_1 e G (IP_1/IG) obtidas pelo espectro Raman. Foi observado que as condições

experimentais que fornecem melhor intensidade do pico P_1 são as combinações de 5 horas de refluxo e regime solvotérmico a 150 °C, como mostra a tabela 3.2.

(3 horas) Tratamento solvotérmico	razão (IP1 : IG) em tempo de refluxo			
	0 h	5 h	10 h	15 h
não tratado	-	-	-	-
150°C	-	0,20	~ 0,10	~ 0,11
235°C	-	0,08	-	-

Tabela 3.2 – Razões (IP1 : IG) obtidas através dos espectros Raman durante as etapas de otimização.

Em resumo, após esta série de experimentos investigativos, pode-se afirmar que as duas etapas do tratamento (de refluxo e solvotérmico) são necessárias para obtenção de materiais que apresentam os picos P_1 e P_2 no espectro Raman. Os detalhes dos mecanismos e reações químicas envolvidos na modificação do GO ainda não são conhecidos e deverão ser objeto de estudos futuros adicionais.

3.3.3 Caracterização do rGO-H

Com o intuito de investigar as diferenças entre rGO e rGO-H, as técnicas usuais de caracterização do óxido de grafeno foram aplicadas. Os dois materiais foram comparados baseando-se nos resultados obtidos por XPS, FTIR e principalmente por estudos detalhados de espectroscopia Raman, que incluíram medidas de espectroscopia ressonante.

No espectro XPS obtido para a amostra rGO-H foram evidenciados apenas os sinais relativos ao carbono, oxigênio e ouro; lembrando que o sinal do ouro origina-se do substrato usado como referência para calibração. Os espectros obtidos por XPS, como já mencionado na seção 3.2.2, possibilitam acessar dois parâmetros relevantes de comparação entre amostras de GO e seus derivados; a razão C/O e a relação entre os picos que compõe o sinal de carbono (C_{1s}). A Figura 3.16 mostra uma série de espectros em alta resolução na faixa de energia referente ao sinal C_{1s} , entre 280 e 295 eV, e o grau de redução (C/O) para três amostras distintas (GO antes e depois do processo de refluxo, e rGO-H), cada uma delas representando uma etapa do processo da síntese do rGO-H. Os espectros C_{1s} foram deconvoluídos e ajustados através de funções do tipo Voigtiana, que é uma combinação entre funções Gaussianas e Lorentzianas. A largura à meia altura dos picos foi fixada a um valor comum que melhor representasse a deconvolução de cada espectro, os valores variaram entre 0,6 e 0,8 eV. Assim é possível identificar as contribuições dos principais picos encontrados em cada uma das amostras citadas, relacionando-os através de suas respectivas áreas percentuais como mostra a Tabela 3.3.

Atribuição	Picos (eV)	Análise da Área % das amostras		
		GO	rGO após refluxo	rGO-H
$C - C/C = C$	284,55	22,8%	59,9%	70,6%
$C - H$	285,64	-	6,8%	13,3%
$C - O$	286,72	40,1%	25,1%	6,5%
$C = O$	287,71	17,6%	5,5%	4,4%
$O - C = O$	288,75	12,4%	2,8%	3,7%
$\pi - \pi^*$	290,07	7,0%	-	1,4%

Tabela 3.3 – Relação dos picos evidenciados a partir da deconvolução dos espectros de C_{1s} , referentes às amostras GO, rGO após tratamento de refluxo e rGO-H. As posições médias de cada pico foram identificadas com precisão de $\pm 0,1$ eV.

É interessante notar a evolução percentual do pico $C - C/C = C$ nas amostras citadas acima, que teve aumento significativo em relação ao GO, mesmo logo após o tratamento por refluxo, indicando que o material foi parcialmente reduzido. Este pico também é relacionado às ligações do tipo sp^2 e, os demais, a ligações de tipo sp^3 (100). O grau de redução das amostras é refletido na alteração da razão C/O de 1,8 para 6,7 após todo o processo. Outra observação interessante, é a comparação da razão C/O entre as amostras rGO-H e rGO (obtida por tratamento térmico usual (105)) que se mostram bastante próximas, sugerindo que a quantidade de oxigênio entre elas são similares. O pico localizado em torno de 285,6 eV, atribuído a hidrocarbonetos (C-H), surgiu aparentemente após o processo de refluxo e sua proporção quase que dobrou para o rGO-H. Entretanto, é preciso ter certo cuidado ao analisar esta componente do espectro, pois nem sempre ela pode ser estimada com precisão. Principalmente quando os picos estão alargados, como no caso do GO, onde o ajuste pode ser feito sem sua presença. Mesmo em amostras rGO obtidas pelo tratamento térmico, este sinal pode ou não ser considerado, o que deixa sua análise inconclusiva. Como em grande parte dos casos o interesse da análise é focada na quantidade de ligações sp^2 , então em alguns casos é comum que os picos centrados em 285,6 e 286,7 eV sejam tratados como uma só componente do espectro, centrada em ~ 286 eV.

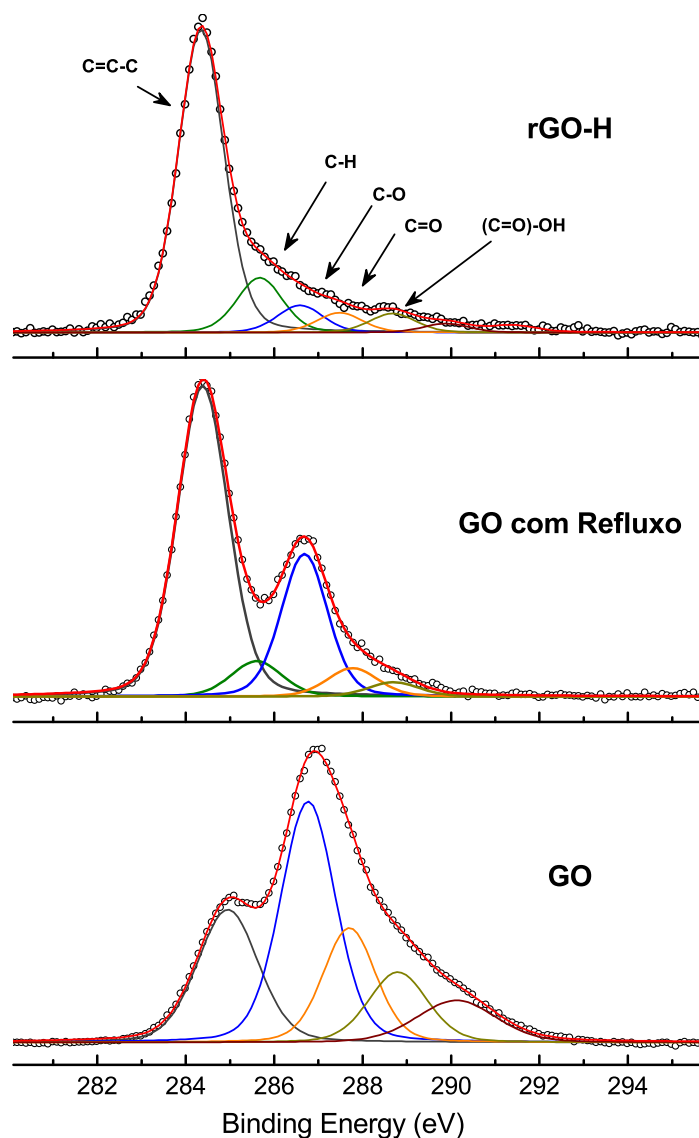


Figura 3.16 – Comparação entre espectros XPS em alta resolução do sinal C_{1s} para três amostras distintas, GO, rGO após tratamento de refluxo e rGO-H.

A Figura 3.17 mostra o espectro de infravermelho do rGO-H. O espectro é dominado por bandas relativas a grupos funcionais contendo oxigênio, o que era esperado devido os resultados de XPS. Além disso, alguns picos associados a ligações de átomos de carbono diretamente com átomos de hidrogênio também podem ser observados (indicados pelas setas vermelhas). Esta é uma evidência forte da presença de átomos de hidrogênio ligados diretamente à estrutura grafítica do GO. Porém, é relativamente comum encontrar sinais em torno de 2900 cm^{-1} referentes a C-H em amostras de GO e de rGO devido a contaminações por hidrocarbonetos (164). Mais informações importantes sobre a presença do hidrogênio na amostra podem ser obtidas com medidas de ressonância magnética nuclear, porém, não tivemos até momento acesso a esta técnica, e com a análise de espectroscopia Raman.

Na Figura 3.18 é mostrado novamente um espectro Raman típico de amostra de rGO-H obtida

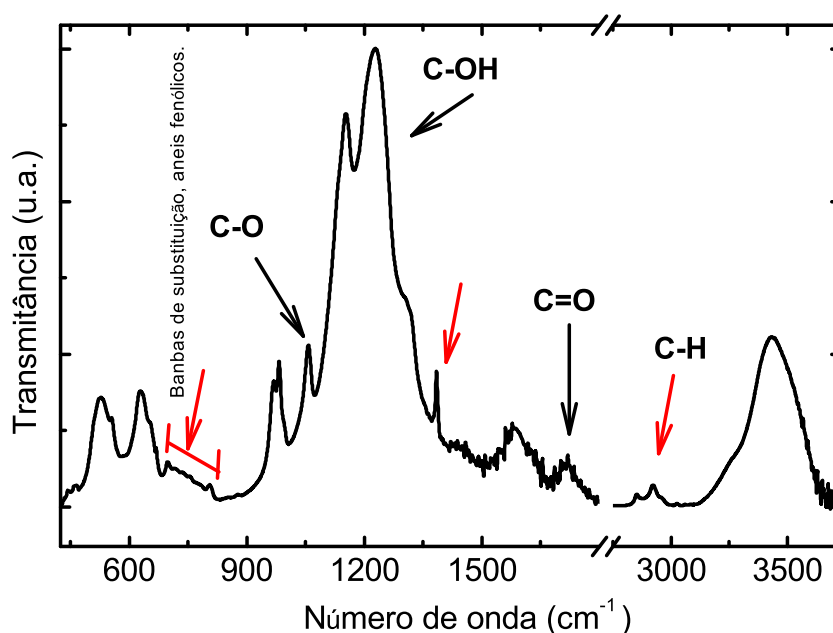


Figura 3.17 – O espectro FTIR mostra evidências da permanência de grupos funcionais com oxigênio, o que era esperado; mas também revela que há ligações de carbono com hidrogênio (C-H), sugerindo hidrogenação.

nas condições otimizadas de sua síntese. Nesta figura, as diferentes contribuições foram determinadas por ajustes com curvas do tipo Lorentzianas. As bandas que aparecem no óxido de grafeno reduzido em condições usuais estão identificadas na figura como *D*, *G* e *D'*. A banda *D* é produto de processos de espalhamento Raman de dupla ressonância, onde o elétron é espalhado para mediações vizinhas da rede recíproca (do ponto *K* para um *K'*). Esta banda está relacionada à quebra de simetria translacional do grafeno, que é gerada por desordem ou defeitos na rede. A banda *G*, por sua vez, está relacionada aos modos vibracionais paralelos à superfície e a banda *D'* se deve a processos semelhantes ao da banda *D*, mas envolve espalhamentos nas mediações de um único ponto da rede recíproca. De modo geral, a razão entre as bandas *D* e *G* indica que há um alto grau de desordem para esta amostra. Relembrando, os picos *P*₁ e *P*₂ são incomuns em GO e rGO, e aparecem apenas nas amostras de rGO-H, porém já foram observados em outros materiais carbonosos.

Um pico na faixa entre 1130 – 1150 cm^{-1} é comumente encontrado no espectro Raman de filmes finos de diamante e nanodiamante produzidos por deposição química da fase vapor. Na literatura existem duas sugestões acerca da origem de tal pico. Inicialmente, acreditava-se que ele poderia ser atribuído a nanocristais de diamante, sendo que tal pico foi proposto como um indicador da formação dos mesmos (159–161). Por outro lado, uma série de outros trabalhos discordaram desta interpretação, argumentando que a presença de nanocristais de diamante deveria estar associ-

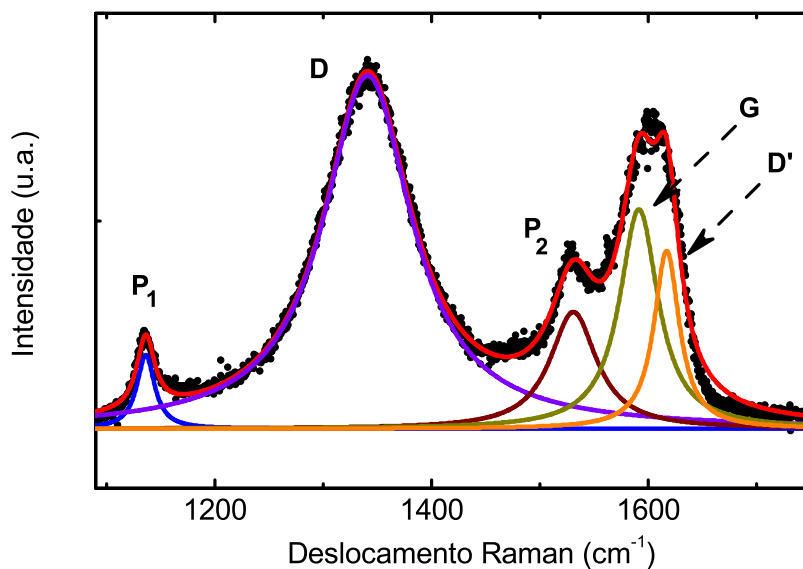


Figura 3.18 – Mostra o espectro Raman característico da amostra rGO-H com dissociações de cada pico. A banda G foi usada para normalizar a intensidade do espectro.

ada ao pico Raman mais intenso da fase cristalina do diamante, que é encontrado em 1332 cm^{-1} (161). Assim, alternativamente, tal pico foi atribuído a defeitos envolvendo ligações do tipo sp^3 e sp^2 (165, 166). Em 2001, ao analisar os picos em torno das regiões 1140 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , Ferrari *et al.* propuseram, usando uma série de argumentos, que tais sinais estão associados a presença de cadeias de carbono e hidrogênio com a mesma estrutura da molécula de trans-poliacetileno (t-PA) em regiões inter-granulares ou na superfície dos filmes (165). Pouco depois, Kusmann *et al.* reforçaram tal hipótese através de medidas em filmes produzidos por CVD utilizando como precursores diferentes combinações de deutério/hidrogênio e metano/metano deuterado (166).

Neste cenário, a presença dos picos em torno de 1140 cm^{-1} nas amostras chamadas de rGO-H sugerem a presença de átomos de carbono ligados a átomos de hidrogênio em cadeias com estrutura semelhante ao do trans-poliacetileno. Assim, buscando investigar mais a fundo tal estrutura, foi realizado um estudo de espectroscopia de Raman ressonante, conforme será descrito a seguir.

Espectroscopia micro-Raman Ressonante

Existem diversas modalidades de espectroscopia Raman, cada uma com propósitos diferentes. As técnicas de espectroscopia micro-Raman e Raman ressonante são dois exemplos bem utilizados atualmente, que visam melhor resolução espacial e aumento de sinal, respectivamente, e podem ser combinadas entre si (167).

O efeito Raman é basicamente explicado a partir da interação do campo elétrico da luz (de frequência ω_i conhecida) com as vibrações das moléculas de um meio ou material. Esta interação pode provocar espalhamentos elásticos, com mesma frequência da luz incidente, e espalhamentos inelásticos, com frequências diferentes. Este último caso é que resulta no espalhamento Raman. Os processos de espalhamento podem ser entendidos pela explicação semiclássica, a qual envolve as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula. Geralmente, quando um sistema de moléculas, em seu estado fundamental, absorve a energia dos fótons incidentes, elétrons são excitados para um estado virtual mais energético localizado **entre** o estado fundamental e próximo estado eletrônico excitado (respectivamente, HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* e LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) para moléculas e banda de valência e de condução para cristais) e, em seguida, retornam (decaem) para o estado fundamental emitindo fótons. Quando o elétron decai para o mesmo estado vibracional, o fóton emitido têm mesma frequência do fóton incidente, caracterizando o espalhamento como elástico. Quando o elétron decai para estados vibracionais vizinhos, a frequência pode aumentar ou diminuir dependendo da interação com o fônon, caracterizando um espalhamento inelástico. O efeito Raman ressonante ocorre, de fato, quando a energia dos fótons incidentes ou espalhados coincide com o “gap” eletrônico do material em análise, i.e., os elétrons foram promovidos até o estado eletrônico excitado (LUMO ou banda de condução, dependendo do material) resultando em um espalhamento Raman amplificado, podendo chegar a proporções de até 100 mil vezes maior que em um espalhamento Raman convencional (168, 169).

Como primeiro passo desse estudo detalhado, várias regiões da amostra foram analisadas, revelando que a amostra não era homogênea, isto é, a intensidade dos picos P_1 e P_2 variava bastante em função da posição testada na amostra, veja a Figura 3.19. Esta heterogeneidade pode estar relacionada ao preparo da amostra, já que, neste caso, a amostra foi preparada depositando-se uma gota da suspensão com elevada concentração de rGO-H sobre um substrato de silício. Após a secagem, filmes heterogêneos relativamente grossos eram formados. Esta questão pôde ser contornada, incidindo o laser sempre no mesmo ponto durante uma série de medidas, certificando assim, que as mudanças observadas correspondem a variações nas condições de excitação e não variações no material amostrado.

A fim de obter medidas quantitativas a partir dos espectros Raman, os efeitos das condições do ambiente e substrato foram removidos pela subtração de uma linha de base constante em cada espectro. Os picos observados foram ajustados por curvas Lorentzianas conforme mostra a Figura 3.18. Como é esperado que a banda G não tenha dependência significativa com a energia do laser

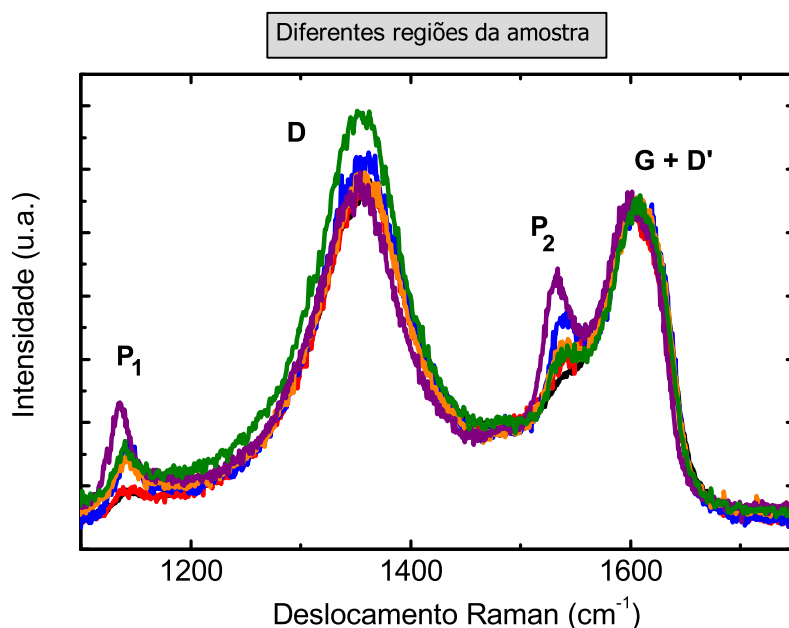


Figura 3.19 – Mostra o espectro Raman em vários pontos da amostra rGO-H. A banda G foi usada para normalizar a intensidade dos espectros.

(170, 171), esta banda foi usada para normalizar a frequência e intensidade de cada espectro.

Uma vez que todos os picos puderam ser ajustados e identificados isoladamente, um experimento variando-se a energia do feixe de excitação, i.e. um experimento de espectroscopia Raman ressonante, foi realizado, a fim de obter mais informações sobre estes picos. As condições gerais deste experimento foram as seguintes: todos os espectros medidos foram normalizados em função da intensidade da banda G; foi aplicada potência de 0,1 mW em uma área de $\sim 1,13 (\mu\text{m})^2$, ou seja, uma densidade de potência em torno de $88,5 \text{ W/m}^2$, tomando o cuidado de fixar um único ponto da amostra para evitar diferença das intensidades P_1 e P_2 por outro motivo que não seja pela variação da energia do laser; a faixa espectral de interesse foi definida entre 1100 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , similar à faixa anteriormente analisada. O laser utilizado foi de Ar-Kr, sendo que os valores de energia de excitação utilizados para a construção do perfil de excitação Raman foram 2,71, 2,54, 2,50, 2,47, 2,41, 2,34, 2,18 e 1,92 eV.

Os espectros obtidos a partir da variação da energia do laser entre 1,92 eV à 2,71 eV são mostrados no lado esquerdo da Figura 3.20. De modo geral, este tipo de medida permite a determinação da dependência da posição dos picos com o valor da energia de excitação, ou seja, permite avaliar o caráter dispersivo dos picos. Para amostras de grafeno cristalino, é esperado um comportamento dispersivo com taxa de variação da posição do pico para duas bandas, D e D' de $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ e de $10 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, respectivamente (170). No entanto, nas amostras de rGO-H investigadas neste trabalho, os resultados mostraram que as bandas D e D' apresentaram valores de dispersão um pouco diferentes.

A banda D apresenta comportamento linear e dispersão da ordem de $34 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, mas a banda D' não apresenta uma dispersão significativa.

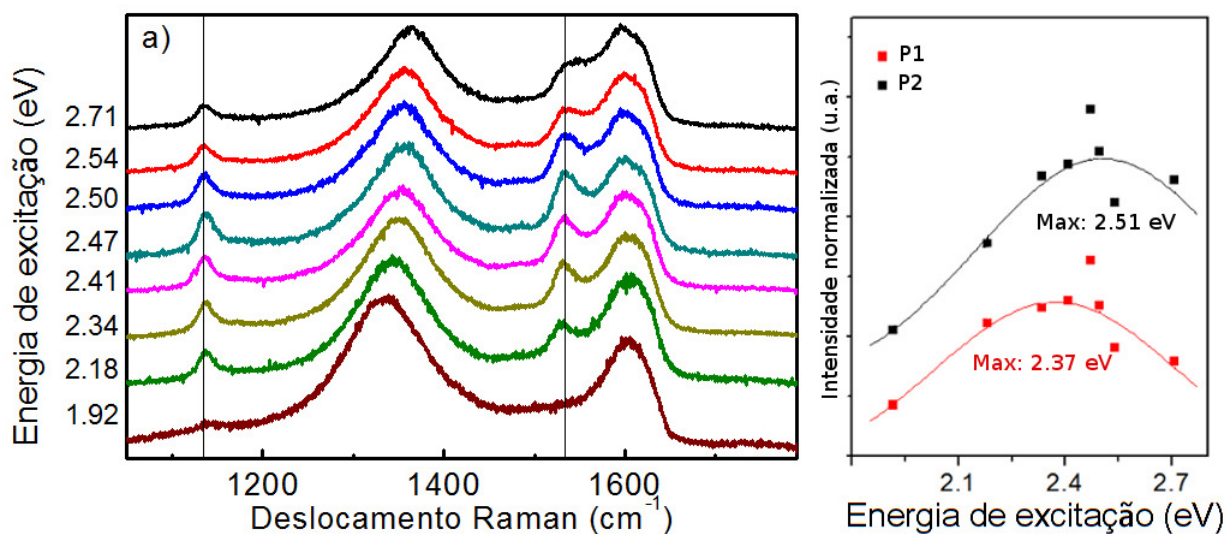


Figura 3.20 – Espectro Raman em função de várias energias. É possível observar a evolução dos espectros do lado esquerdo. No lado direito, mostra onde fica o ponto de máxima intensidade dos picos.

A posição dos picos P_1 e P_2 não sofreu mudanças significativas função da variação de energia do laser, sendo estes localizados em torno de $1137 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ e $1537 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Ou seja, tais bandas apresentaram um comportamento não dispersivo. Esta ausência de dispersão indica que os dois picos originam-se de processos ressonantes de primeira ordem, ou seja, processos resultantes da criação/destruição de um único fônon. Além disso, foi possível analisar a variação da intensidade dos picos P_1 e P_2 em função da energia de excitação. Os valores de energia de excitação associados ao máximo na intensidade dos picos P_1 e P_2 são 2,37 e 2,51 eV, respectivamente, como mostrado no lado direito da figura 3.20.

3.3.4 Discussão

Conforme discutido anteriormente, em filmes finos de diamante e nanodiamante os picos nas regiões 1140 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} podem ser atribuídos a cadeias de átomos de carbono e hidrogênio com a configuração de trans-poliacetileno (165, 166). Mais recentemente foi reportado que o grafeno exfoliado pode ser funcionalizado, com átomos de hidrogênio sendo incorporados diretamente à estrutura do grafeno, em ligações covalentes, do tipo sp^3 . Esta funcionalização é obtida utilizando sais de diazônio em um processo relativamente sofisticado. O interessante é que o espectro Raman do grafeno funcionalizado desta maneira apresenta, de forma bastante evidente os dois picos aqui mencionados, P_1 e P_2 . Tal evidência indica que regiões contendo cadeias de t-PA estariam incorporadas à

estrutura do grafeno (172). Além disso, neste material, os picos P_1 e P_2 possuem um caráter dispersivo, i.e. sua posição depende da energia do laser de excitação. Os autores atribuem esta dispersão à presença de cadeias de t-PA com diferentes tamanho na superfície do grafeno (165, 166, 172).

Considerando as evidências obtidas pelas técnicas de FTIR e espectroscopia Raman e pelos estudos prévios descritos acima, podemos supor que, após o tratamento desenvolvido em nosso trabalho, houve uma hidrogenação do óxido de grafeno, fazendo com que os picos P_1 e P_2 surgissem no espectro Raman. Os átomos de hidrogênio devem estar ligados de maneira covalente a átomos de carbono da estrutura do GO, em ligação do tipo sp^3 , e formar cadeias com configuração semelhante ao do trans-poliacetileno. Os mecanismos de formação de tais cadeias ainda nos são desconhecidos, e futuros trabalhos mais detalhados são necessários para se propor um modelo. Porém, é razoável assumir que a combinação de tratamentos de refluxo e solvotérmico a temperatura e pressões relativamente altas, fornecem energia, reatividade e espécies reativas necessárias para a formação de tais cadeias. Os mecanismos de hidrogenação podem incluir reações de íons de hidrogênio diretamente com elétrons π da rede grafítica, mudanças de hibridização da ligação sp^2 para sp^3 com a geração de ligações pendentes que são saturadas rapidamente pelo hidrogênio, ou apenas a substituição de grupos funcionais contendo oxigênio por hidrogênio, em processos de desidratação e/ou redução (166, 172).

Além disso, o estudo de Raman ressonante demonstrou que os picos P_1 e P_2 que surgem após o nosso tratamento não apresentam sinais de dispersão em função da energia de excitação. Como a dispersão em energia pode ser diretamente associada a uma dispersão no tamanho das cadeias de t-PA, tal resultado é uma indicação clara que as cadeias de t-PA na superfície do rGO-H têm uma baixa dispersão em tamanho. Tal resultado é de certa maneira inesperado já que o GO é uma material altamente desordenado com estrutura local bastante variada. Ele sugere que neste caso, o próprio processo de formação das cadeias de t-PA pode ser auto-limitado, i.e. as cadeias vão se encadeando até um tamanho limite.

De todo modo, é sabido que com a hidrogenação, o grafeno, que é um semicondutor com gap nulo, passa a possuir um gap de energia com valor em torno de 3,5 eV, que depende do grau de hidrogenação (148). Esta abertura de gap pode explicar o comportamento ressonante dos picos P_1 e P_2 . Por outro lado, se o rGO-H está realmente hidrogenado, ele deveria apresentar um pico Raman próximo a 2930 cm^{-1} devido à vibração da ligação C-H. No entanto, quando se observa a região de 2400 cm^{-1} à 3150 cm^{-1} , o pico não dispersivo relativo ao C-H não fica evidenciado. Tal ausência aparente pode ser explicada pela presença das bandas G' e as combinações das bandas $D + G$, localizadas na mesma região, que são bastante intensas e podem estar encobrindo o sinal em 2930 cm^{-1} .

Outro ponto a ser considerado é que os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono no grafano podem ser removidos facilmente quando o mesmo é submetido a um tratamento térmico, com temperaturas em torno de 450 °C (82, 173, 174). Levando esta informação em consideração, mais um experimento foi realizado. Foi escolhida uma região da amostra, na qual o laser foi focado, duas medidas foram realizadas em um mesmo ponto. Na primeira a potência do laser foi suficientemente baixa (8,8 KW/cm²) para evitar aquecimento local. Na segunda, a potência do laser foi intencionalmente aumentada para ~ 363 kW/cm², de maneira a provocar um aquecimento local na amostra. A Figura 3.21 mostra o espectro Raman obtido com laser de comprimento de onda 514 nm para as duas medidas consecutivas, baixa potência (0,1 mW, curva em preto) e alta potência (4,1 mW, curva em vermelho). A redução drástica na intensidade dos picos P₁ e P₂ na medida com alta potência em relação a medida inicial em baixa potência sugere que o aquecimento local induz uma desidrogenação do material.

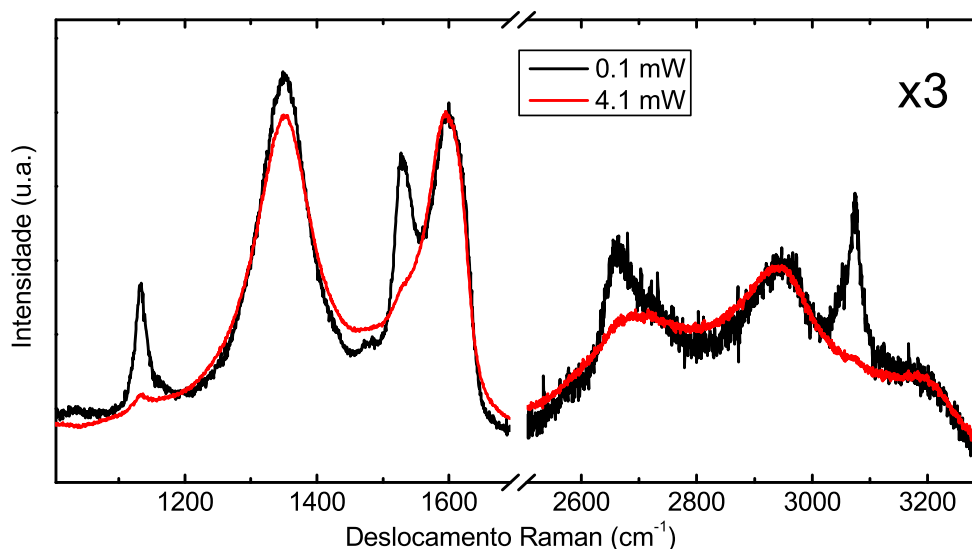


Figura 3.21 – O espectro Raman mostra a região entre 1000 e 1700 cm⁻¹ assim como 2500 e 3300 cm⁻¹, com diferentes potências de LASERS (0,1 mW e 4,1 mW) em um mesmo ponto.

Finalmente, pode se concluir que último experimento de aquecimento localizado bem como o estudo de Raman ressonante reforçam a interpretação de que o método proposto promove a hidrogenação do óxido de grafeno. Este processo está associado possivelmente à formação de regiões (ou ilhas) ricas em hidrogênio em cadeias do tipo trans-poliacetileno. O tratamento promove também uma redução de GO para rGO, mas uma certa quantidade de oxigênio insiste em permanecer na folha do material. Ou seja, uma vez que a quantidade de oxigênio encontrada em rGO-H é similar ao encontrado em rGO, acredita-se que rGO-H apresente uma estrutura que é uma combinação de rGO com grafano.

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Nesta tese, foram investigados alguns aspectos de dois materiais bem distintos, os nanotubos de titanatos (TNTs-Na/-H) e o óxido de grafeno reduzido (rGO). Os estudos envolveram uma aplicação direta para cada dos materiais e caracterizações mais específicas, como o estudo da condutividade em função do tempo para os TNTs e o desenvolvimento de um novo processo de hidrogenação para o GO. Sendo assim, cada parte do trabalho será resumida separadamente.

TNTs

No primeiro momento, um estudo da condutividade em filmes formados por TNTs-Na e sua sensibilidade para H₂ foram apresentados. O dispositivo criado, detectou moléculas de hidrogênio com concentrações que variavam de 50 a 5000 ppm. A sensibilidade a H₂ a temperaturas próximas à ambiente foi atribuída à modulação da densidade de grupos hidroxílicos presentes na superfície dos TNTs-Na. A condutividade apresentou uma dependência não usual com a temperatura, que foi atribuída a dois mecanismos distintos de transporte de portadores de carga. Para $T > 100$ °C, o mecanismo de transporte é considerado eletrônico, uma vez que os TNTs apresentaram comportamento similar ao do óxido semiconductor do tipo-n com tamanho de grão nanométrico. Os TNTs-Na também possuem propriedades elétricas termicamente ativada, cuja energia de ativação é de $\sim 0,56$ eV. Para $T < 100$ °C, o transporte protônico é dominante, sendo influenciado pela quantidade de moléculas de água presente no ambiente e/ ou na estrutura, tendo em vista que é uma característica inerente dos TNTs a alta capacidade de absorver água.

No segundo momento, a dependência da condutividade com a temperatura foi analisada em detalhes durante os processos de aquecimento e resfriamento para as amostras TNTs-H e TNTs-Na. Durante o aquecimento dos TNTs-H em atmosfera de argônio, o valor da condutividade cai substancialmente com o aumento da temperatura até 150 °C. Isto, deve-se a remoção de moléculas de água dos TNTs, principal responsável pela condução nesta faixa de temperatura ($T < 150$ °C). A 150 °C, a

condutividade permaneceu estável em $\sim 2,6 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, sugerindo que houve equilíbrio entre os dois regimes de condução, eletrônico e protônico. Acima de 150 °C, o regime eletrônico torna-se dominante apresentando valores crescentes da condutividade com a temperatura. Os espectros de DRX mostraram que, após 160 °C houve apenas uma leve cristalização dos nanotubos, mas com o mesmo padrão de um espectro de TNTs-H. Esta leve cristalização pode ter potencializado o aumento da condutividade para temperaturas ainda maiores. Durante o resfriamento, foi possível obter os valores de energia de ativação térmica após atingir 160 °C e 270 °C, cujos valores foram da ordem de 0,68 eV e 0,40 eV, respectivamente. Quanto menor é a energia de ativação mais fácil é a condução, assim, após o tratamento térmico a 270 °C a morfologia de nanotubos é mantida, porém, a possível mudança de fase sugerida pode estar refletida em uma maior condutividade do material. Para os TNTs-Na, não foi observado o mesmo padrão de comportamento. Houve inicialmente uma queda da condutividade, mas não foi notado a recuperação da mesma forma que ocorre para os TNTs-H para os valores de temperatura estudados. Depois de certa temperatura, a condutividade ficou praticamente estável, concluímos que tal conversão não foi observada devido ao elevado grau de estabilidade térmica dos TNTs-Na em comparação aos TNTs-H.

Óxido de Grafeno Reduzido

Inicialmente, o rGO foi utilizado como suporte para nanopartículas de cobre, onde ambos atuaram no processo de redução de moléculas de CO₂ via eletrocatalise. Entretanto, o rGO foi bem mais que um simples suporte, proporcionou melhor estabilidade para as nanopartículas de cobre, evitando que estas oxidassem rapidamente, manteve a atividade catalítica de redução de CO₂ durante um tempo relativamente longo e, especialmente, propiciou expressiva diminuição do sobrepotencial (cerca de 0,34 V) e alta densidade de corrente (cerca de 4 vezes maior), em comparação a filmes finos de cobre e CuNPs passivadas com polímeros. Vimos, então, que a combinação destes dois materiais via co-redução resultou no CuNPs/rGO, material híbrido que trabalha em sinergia, formando um excelente catalisador.

Em estudo paralelo, foi desenvolvido um método simples e de baixo custo para hidrogenar o GO durante seu processo de redução, formando o que chamamos nesta tese de rGO-H. As evidências obtidas através dos espectros Raman, bandas em torno de 1137 cm⁻¹ e 1537 cm⁻¹ incomuns para o GO e rGO, sugerem que cadeias de trans-poliacetileno foram formadas na estrutura do rGO.

4.1 Perspectivas

É natural que em um trabalho envolvendo vários aspectos, incluindo estudos básicos e aplicações práticas de dois materiais distintos, novas perguntas surjam e sirvam de motivação para trabalhos futuros. Assim, podemos resumir algumas questões que ainda podem ser exploradas e que podem contribuir para o aprendizado sobre estes materiais e possíveis novas aplicações.

TNTs:

- Uma das propostas é estudar de forma mais aprofundada os tipos de defeitos presentes nos TNTs. Identificar qual a forma cristalina obtida após o tratamento térmico a 270 °C para os TNTs-H, que resulta em melhor condutividade.
- Verificar as condições de transporte elétrico assim como o comportamento da condutividade para temperaturas ainda maiores ($T > 300$ °C), especialmente para os TNTs-Na, e para temperaturas extremamente baixas ($T < -100$ °C), para ambos os tipos de TNTs.
- Estudar as propriedades elétricas do TNT utilizando apenas um nanotubo como canal condutor.
- Os TNTs são bastante usados como plataforma para diversas aplicações, então, os TNTs podem ser decorados com nanopartículas metálicas como Fe, Ni, Cu, Cd entre outros metais que são aplicados em dispositivos que geram energia, como células solares por exemplo.

Para os materiais baseados em óxido de grafeno.

- Ainda há alguns experimentos complementares que podem ser explorados com o material híbrido, CuNPs/rGO. Um deles consiste na simples troca do solvente onde ocorre a reação de eletrocatalise, adicionando água, todos os produtos provenientes da redução do CO₂ podem ser identificados e quantificados.
- O mesmo método de co-redução pode ser utilizado para decorar o rGO com outras nanopartículas, como Fe, Ni, Au, Cd, que podem ser aplicadas como fotocatalisadores ou até mesmo em células fotovoltaicas.
- As propriedades elétricas do rGO-H podem ser estudadas, verificando que tipo de condutor se tornou. Caso se comporte como isolante, como sugere a literatura para o grafano, pode ser feito um experimento bem interessante. Segundo nossos resultados, ao aquecer a amostra de rGO-H

com um laser, as ligações com hidrogênio são desfeitas, voltando ao estado rGO. Isto possibilita uma litografia direta nas folhas de rGO-H, formando canais condutores em uma folha isolante. É apenas uma hipótese, mas plausível.

APÊNDICE A – Produção Científica

Durante o longo período de doutorado, é natural que colaborações sejam formadas e, algumas delas bem sucedidas, resultam em artigos científicos e/ou pedidos de patente, como é nosso caso. Desta forma, fica exposto uma breve descrição dos trabalhos publicados seguida da relação dos mesmos.

Em 2009 foi publicado o trabalho realizado em conjunto com os pesquisadores Bráulio S. Archanjo¹ *et al.*. Tal trabalho, trata-se de um método para fabricação de micro e nanosensores utilizando uma sonda de varredura de um microscópio de força atômica. Com tal processo, foi possível depositar via oxidação anódica local (LAO - *local anodic oxidation*) duas estruturas de óxidos metálicos (MoO_x e TiO_x) que constituem regiões sensíveis do sensor, testados para CO₂ e H₂ especificamente. Nossa principal contribuição neste trabalho, foi devida ao conhecimento em análise e interpretação de dados a respeito de sensoriamento de gás, assim como, todo o aparato experimental criado para esta finalidade.

Outro trabalho sobre sensores foi obtido em 2012, em colaboração com Eduardo C. Cava² *et al.*. Mas neste caso, foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) auto-sustentados como parte sensível do sensor para o gás O₂. Tal dispositivo apresentou sensibilidade quase 3,5 vezes maior que dispositivos construídos via deposição, método mais comum. A preparação dos substratos via litografia ótica e implementação dos contatos metálicos, assim como, toda a logística mencionada anteriormente sobre o sensoriamento de gás realizadas em nosso laboratório contribuíram para este trabalho.

O pedido de patente, por sua vez, foi possível devido aos nanotubos de titanatos sintetizados em nosso laboratório. Em colaboração com o pesquisador Eudes Lorenço³, conseguimos aplicá-los como catalisador heterogêneo para processos de oxidação na ausência de luz, como por exemplo, na oxidação de compostos organosulfurados presentes no petróleo e degradação de efluentes contamina-

¹ Dep. de Física, Lab. de Nanoscopia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

² Dep. de Física, Universidade Federal do Paraná (UFPR).

³ Dep. de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

dos com compostos orgânicos, aplicação de grande interesse industrial.

Ao iniciar o trabalho com o óxido de grafeno e aplicá-lo em reações de eletrocatalise, outro material (WS_2 esfoliado), já vinha sendo estudado pelo pesquisador Damien Voiry⁴ que tinha interesse em aplicá-lo como catalisador para formação de hidrogênio. Surpreendentemente, este material obteve ótima eficiência e baixo valor de sobrepotencial para que ocorresse a reação, resultado bastante próximo aos catalisadores de platina, até então, considerado como melhor catalisador para formação de hidrogênio.

Os Trabalhos apresentados nesta tese, sobre redução de CO_2 via eletrocatalise apresentado nesta tese está em fase de submissão, e os referentes à hidrogenação do GO e medidas elétricas dos TNTs estão em fase de escrita.

1. Artigos em Periódicos.

- Archanjo, B.S. ; Silveira, G.V. ; Gonçalves, A.M.B. ; **Alves, D.C.B.** ; Ferlauto, A.S. ; Lacerda, R.G. ; Neves, B.R.A. . *Fabrication of Gas Nanosensors and Microsensors via Local Anodic Oxidation*. **Langmuir**. Vol.25, Issue:1, (2009).
- **Alves, D.C.B.** ; Goncalves, A.M.B. ; Campos, L.C. ; Avila, E.S. ; Lacerda, R.G. ; Ferlauto, A.S. . *Hydrogen sensing in titanate nanotubes associated with modulation in protonic conduction*. **Nanotechnology**, Vol. 22, Issue: 23, (2011).
- Cava, C.E. ; Salvatierra, R.V. ; **Alves, D.C.B.** ; Ferlauto, A.S. ; Zarbin, A.J.G.; Roman, L.S. . *Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection*. **Carbon**. Vol.50, Issue:5, (2012).
- Voiry, D. ; Yamaguchi, H. ; Li, J. ; Silva, R. ; **Alves, D. C. B.**; Fujita, T. ; Chen, M. ; Asefa, T. ; Shenoy, V. B. ; Eda, G. ; Chhowalla, M. . *Enhanced Catalytic Activity in Strained Chemically Exfoliated WS_2 Nanosheets for Hydrogen Evolution*. **Nature Materials**, (2013).

⁴ Dep. de Ciências de Materiais e Eng., Nano-materials and Devices Group, (RUTGERS).

2. Patente.

- Lorençon, E.D.S.; **Alves, D.B.A.**; Fernandes, B.A.; Brandão, F.D.; Krambrock, K.W.H.; Ferlauto, A.S.; Ladeira, L.O. . *Catalisadores à base de titanato nanoestruturado e oxidante, processo e uso*, depositada no INPI - 2011, protocolo PI014110002805.
- Roa, Juan P.B. ; PATRICIO, P. S. O. ; LAGO, R. M. ; **Alves, D.C.B.** ; FERLAUTO, A. S. ; OREFICE, R. L. . *Nanocompósitos à base de de polipropileno, poli(3-hidroxitirato) e titanatos nanoestruturados, processo e uso*, depositada no INPI - 2013, registro BR1020130248703

APÊNDICE B – Básico sobre Sensores

Nos dias atuais, os sensores estão presentes em praticamente todos os lugares, com certeza é possível ver com frequência sensores de movimento (que acendem luzes por exemplo), sensores de estacionamento em carros, sensores de gás em laboratórios etc.

Mas o que é um sensor de fato? O sensor pode ser definido como o dispositivo que responde a estímulos físicos ou químicos de forma mensurável. Os principais parâmetros que definem a qualidade de um sensor comercial são seletividade, sensibilidade e estabilidade. Estas características estão diretamente relacionadas ao tipo de material de que o sensor é constituído, assim, estudos sobre novos materiais ou combinações de materiais tem sido intensos, visando o maior controle destas características. As pesquisas nesta área, buscam dispositivos cada vez mais precisos, rápidos, versáteis e baratos.

Embora exista uma variedade muito grande de sensores (sensor de movimento, ótico, térmico, etc.), vamos direcionar o foco deste apêndice aos sensores de gás baseados em óxidos semicondutores, pois estes estão relacionados ao tema desta tese.

A sensibilidade está associada à variação das propriedades físicas ou químicas do material sensível quando exposto a um determinado gás. A seletividade é a capacidade de discriminar uma ou mais espécies em uma mistura de gases. Em muitos casos, um material apresenta a mesma resposta para diferentes tipos de gases. Isto é um problema que pode ser contornado adicionando elementos eletrônicos ou integrados ao dispositivo (17, 65). A estabilidade é a reprodutibilidade das medidas ao longo do tempo de uso de um dispositivo, determinando o tempo de vida útil do mesmo. Em sensores comerciais, a sensibilidade em função da concentração do gás reativo tem um comportamento linear numa faixa limitada de concentração do gás reativo, pois todos os sensores apresentam um ponto de saturação e uma quantidade mínima de gás perceptível.

A estrutura básica de um sensor formado por um óxido (neste caso consideramos como exemplo o SnO_2) é normalmente constituída de uma camada de óxido depositada sobre um substrato. O

substrato por sua vez é munido de eletrodos com a função de transportar a resposta elétrica gerada na camada reativa para um equipamento de medidas elétricas (63). A resistência da camada do óxido é uma das principais características monitoradas e de acordo com a alteração desta resistência sabe-se a concentração de gás, se previamente calibrada. Os dispositivos geralmente são aquecidos por uma fonte de calor localizada abaixo do substrato para que tal dispositivo alcance uma temperatura ótima que maximize sua sua resposta.

Os óxidos semicondutores podem ser classificados como *tipo-n* ou *tipo-p*. Já os gases podem ser classificados como oxidantes ou redutores. Conhecendo o tipo de óxido que constitui o sensor, pode-se esperar duas respostas características dependendo do gás a que ele é submetido. Os óxidos do tipo-n mostram um aumento da resistência na presença de gases oxidantes e diminuição para gases redutores, já os óxidos do tipo-p apresentam o comportamento oposto (17).

Os fenômenos e os mecanismos envolvidos no processo de detecção em sensores de óxidos semicondutores são bastante complexos, no entanto podemos utilizar um modelo genérico para descrever o seu funcionamento. O desempenho de um sensor é governado essencialmente por três funções independentes: receptor, transdutor e grau de utilização (parte da camada sensível que entra de fato em contato com um gás teste) (62).

O receptor descreve a interação da superfície do óxido com as moléculas do gás. A interação a que nos referimos é a adsorção, que pode ocorrer fisicamente ou quimicamente (63, 175). A adsorção física acontece devido a interação de *Van der Waals* entre o gás adsorvente e a camada considerada, portanto este tipo de adsorção pode ser facilmente desfeita. A molécula de gás salta através da superfície e gradativamente vai percebendo a interação até que finalmente seja adsorvida, este processo de adsorção é chamado de acomodação. Já a adsorção química ocorre usualmente por ligação covalente, portanto se apresenta mais forte e estável do que o caso anterior.

O transdutor representa a habilidade de conversão do sinal gerado pela interação físico-química ocorrida na superfície em um sinal elétrico. De maneira simplificada, para um sensor resistivo pode-se considerar que tal interação resulta em uma modulação no número de portadores do semicondutor e conseqüentemente em uma mudança na resistência da camada ativa (63).

Quando um óxido semicondutor do tipo-n é exposto a oxigênio, as moléculas desse gás podem ser adsorvidas na superfície do óxido aprisionando um (ou dois) elétron e tornando-se espécies ionizadas. Dessa maneira, a densidade de portadores é reduzida, aumentando a resistência do dispositivo. Por outro lado, na presença de um gás redutor (por exemplo, H_2 ou CO), tais espécies de oxigênio ioni-

zadas são consumidas, liberando os portadores que voltam para o semicondutor e conseqüentemente resulta na diminuição da resistência do dispositivo (17), veja a Figura B.1.

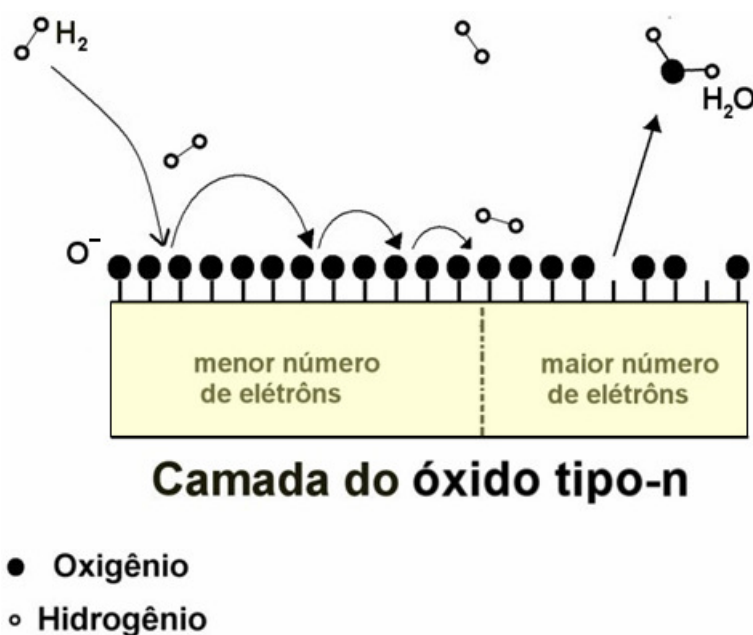
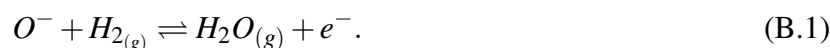


Figura B.1 – Camada de óxido do tipo-n. Ilustrando uma das formas que as moléculas de H₂ são adsorvidas e a quantidade relativa de elétrons na camada do óxido antes e depois dessa adsorção.

Este é um exemplo básico do tipo de reação que pode ocorrer (Figura B.1) e pode ser expressado pela equação B.1, onde O⁻ é uma espécie ionizada de oxigênio adsorvida na amostra e e⁻ é a carga liberada para o semicondutor resultante da reação (17, 176).



Neste caso existe um equilíbrio dinâmico na reação. Quando o fluxo de H₂ é retirado, a corrente retorna ao seu estado inicial, pois o oxigênio presente no ar é continuamente adsorvido na superfície, gerando novas espécies ionizadas que reapreionam parte dos portadores de carga.

Este efeito de transdução é bem mais complexo em um dispositivo real e, dentre outros fatores, depende fortemente da morfologia da camada de óxido. Podemos classificar as camadas em dois tipos, camadas compactas ou porosas. Na Figura B.2, é mostrada a representação de uma camada compacta no item a), cuja interação com o gás ocorre somente em sua superfície, indicando visualmente baixa reação com o gás. No item b) temos a representação de uma camada porosa, indicando que a interação não se dá somente na superfície, mas em grande parte de seu volume, neste caso, o gás reage com uma área de contato relativamente maior que no caso da camada compacta.

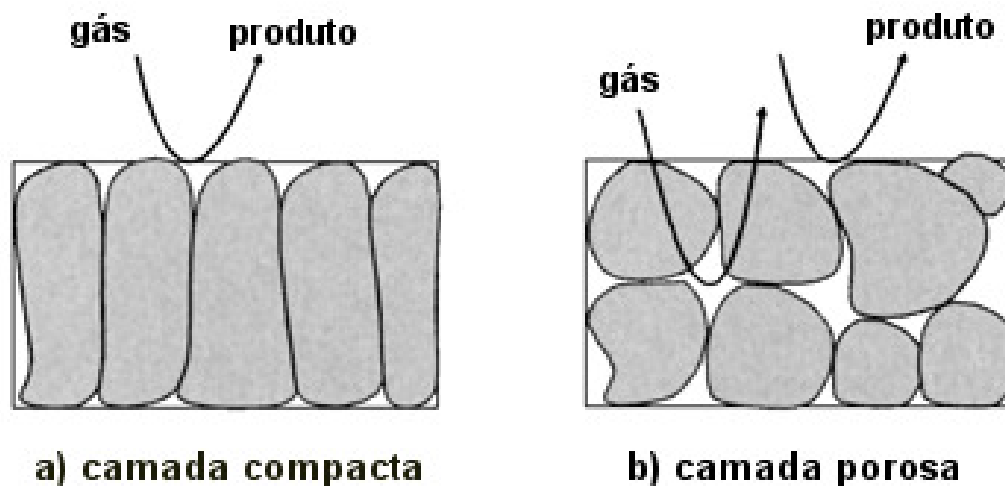


Figura B.2 – Desenho esquemático de duas morfologias de camadas. a) Camada compacta; gás interage na superfície geométrica. b) Camada porosa; gás interage com maior área superficial, acessando regiões abaixo da superfície geométrica. Figura retirada da referência (65).

No ponto de vista eletrônico, podemos observar na Figura B.3 a associação de alguns modelos de camadas com suas respectivas representações de bandas de energia, juntamente com seus respectivos modelos de circuitos equivalente.

No caso de camadas compactas, a variação da resposta é devido à atividade na superfície geométrica da camada do óxido. Quando a molécula de gás é adsorvida na camada, forma-se uma camada de depleção que pode ser vista no diagrama de bandas na Figura B.3. A região de depleção é determinada pelo chamado comprimento de Debye λ_D , que pode ser escrito como:

$$\lambda_D = (\epsilon\epsilon_0 k_b T / q^2 n_b)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{B.2})$$

Onde k_b é a constante de Boltzmann, ϵ é a constante dielétrica, q é a carga do elétron e n é a densidade de portadores de carga. O λ_D indica o quanto da camada está sendo influenciada eletronicamente pelo gás reagente. O circuito equivalente a esta configuração condiz com duas resistências em paralelo, uma representando o que ocorre na superfície (s) e a outra por onde passa o fluxo de cargas no interior da camada (i), ou seja, a condução é paralela à superfície.

Para camadas porosas, a situação pode ser bem mais complicada devido aos contornos de grão. A interação do gás reagente com a superfície de uma camada porosa é muito maior que no caso anterior. O grão é envolvido pelo gás reativo formando uma camada de depleção com espessura λ_D . Isto significa dizer que o transporte dos portadores de carga é diretamente influenciado pelo tamanho dos grãos.

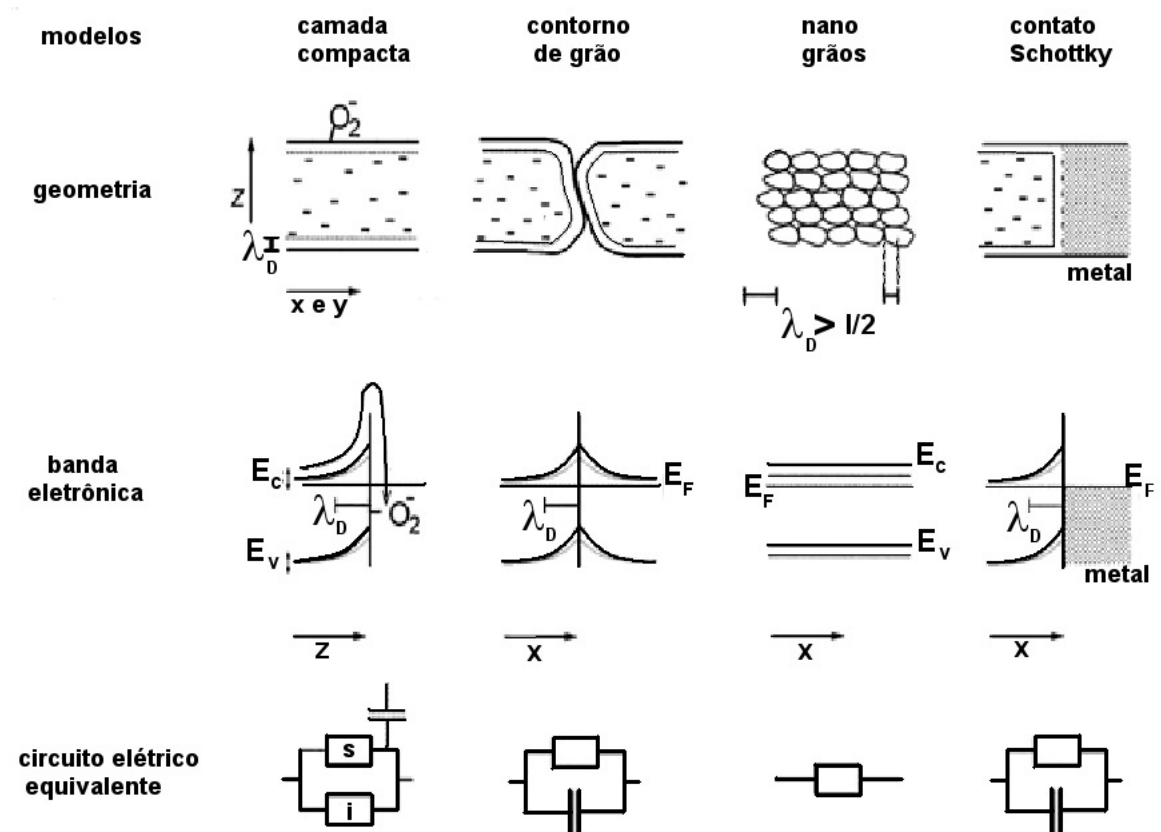


Figura B.3 – Diferentes modelos de camadas e respectivas representações da geometria, estrutura de bandas e circuito elétrico equivalente. E_c , E_v , E_f e λ_D correspondem a energia fundo da banda de condução, topo da banda de valência, energia de Fermi e comprimento de Debye respectivamente. Figura modificada da referência (65).

Para grãos com diâmetro maiores que $2\lambda_D$ (contorno de grãos), na região de contato grão-grão é formada uma barreira de potencial que deve ser vencida para que haja fluxo de corrente, ou seja, para que os portadores de carga passem de um grão para outro, eles necessitam de uma energia maior que o potencial (qV). Este potencial corresponde a uma barreira tipo Schottky, que surge devido a adsorção das moléculas de gás na superfície dos grãos. O valor de qV pode ser alterado pela interação com o gás teste proporcionando variações de resistência em função do mesmo. O circuito RC pode ser associado à esta configuração de grãos. Pode-se mostrar que a barreira qV está associada a energia de ativação do transporte elétrico ao longo do filme (65), ou seja, a condutividade pode ser escrita como :

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{at}}{k_b T}\right) \quad (\text{B.3})$$

Onde A é uma constante, k_b , T e E_{at} são a constante de Boltzmann, temperatura (em K) e energia de ativação, respectivamente. Esta relação indica que um variação na altura da barreira, devido a

interação com o gás, leva a uma variação exponencial na resposta do sensor.

No caso de grãos com diâmetros menores que $2\lambda_D$ (nano grãos), todo o grão é influenciado pelo gás. Por exemplo, o livre caminho médio dos portadores de carga tornam-se comparáveis com o tamanho dos grãos, logo a influência da superfície na mobilidade deve ser levada em consideração. Isto acontece porque o número de colisões sofridas pelos portadores de carga, na maioria dos grãos, torna-se comparável ao número de colisões ocorridas na superfície, podendo então ser influenciada por moléculas adsorvidas. Além disso a estrutura de bandas torna-se plana, implicando que ao entrar em contato com um gás teste a banda de condução é deslocada por completo, facilitando ou dificultando o fluxo de corrente. O circuito de uma simples resistência pode equivaler a este caso.

Finalmente, a utilidade é a relação entre a acessibilidade do gás à camada do óxido e a velocidade das reações entre o gás reagente e a superfície do óxido. Observa-se que existe um compromisso entre a acessibilidade e as reações de superfície. Quanto mais o gás difundir para o interior da camada ativa maior será a superfície de interação mas, se a reação for muito rápida, a difusão do gás é limitada a uma pequena profundidade da camada como um todo. Uma situação ideal é que a taxa de reação seja da ordem da taxa de difusão, para que o gás reagente acesse e reaja em toda camada (62). Este compromisso também se reflete na dependência da sensibilidade em função da temperatura. Ou seja para baixas temperaturas tanto a taxa de reação de superfície como a taxa de difusão são baixas. Ao aumentar-se a temperatura, a sensibilidade atinge um máximo correspondente a situação ideal descrita acima e para temperaturas ainda maiores as taxas de reação se tornam tão elevadas que o gás não consegue penetrar na camada de óxido, reduzindo assim a sensibilidade. Além dos fatores termodinâmicos e cinéticos que regem às reações de superfície, a utilidade é bastante influenciada pela morfologia da camada de óxido. Assim, camadas porosas (ou grãos de tamanho nanométricos) favorecem a difusão do gás e por consequência podem deslocar a faixa de temperatura ótima de operação do dispositivo.

APÊNDICE C – Espectroscopia de Impedância

C.1 Conceito

Impedância é definida como a soma das “resistências” de um determinado circuito ou material e, geralmente é representada pela letra Z . São levados em conta todas as componentes que estão integradas em tal circuito que oferecem algum tipo de oposição à passagem da corrente, tais como resistores, capacitores e indutores. A oposição à corrente, oferecida por estas componentes são denominadas resistências reativas ou reatâncias. A diferença entre resistência e reatância pode ser observada pela forma de dissipação energia dos componentes que formam o circuito. A dissipação de energia de uma resistência se dá unicamente na forma de calor enquanto uma reatância esta associada à energia armazenada através de campos elétricos ou magnéticos, sem que haja perda de calor.(177)

A espectroscopia de impedância é uma técnica bastante utilizada para estudar diversos tipos de sistemas, como circuitos, materiais sólidos, líquidos etc. Para tal, é utilizada usualmente algum tipo de estímulo conhecido ao dispositivo ou material de interesse, seja uma tensão ou uma corrente, ambos de baixa amplitude. Esta tensão pode ser expressada de maneira geral pela Eq C.1, onde V é a amplitude da voltagem aplicada, j é a unidade imaginária, w é a frequência angular escrita na forma $w = 2 \cdot \pi \cdot f$.

$$v_t = V \exp(jwt) \quad (\text{C.1})$$

Uma corrente é observada como resposta a este estímulo, mas com amplitude e fase diferentes do sinal aplicado, relacionados com as componentes que formam o circuito. A corrente pode ser escrita pela Eq C.2, onde I é a amplitude da corrente medida e ϕ é o ângulo de fase.

$$i_t = I \exp(j(wt + \phi)) \quad (\text{C.2})$$

Considerando que a lei de Ohm é válida ($v = iz$), a impedância pode ser obtida pela razão entre a tensão e a corrente que atravessa o circuito, como mostra a Eq C.3.

$$z_w = \frac{v_t}{i_t} = Z \exp(-j\phi) \quad (\text{C.3})$$

Ainda se pode separar a parte real da imaginária aplicando a relação de Euler, $z_w = Z[\cos(\phi) - j \sin(\phi)]$, desta forma torna-se possível uma representação no plano complexo. Veja na Fig. C.1, onde ($Z' = |Z| \cos \phi$) e ($Z'' = |Z| \sin \phi$) são as partes real e imaginária respectivamente, ϕ é a diferença de fase entre a tensão e a corrente.

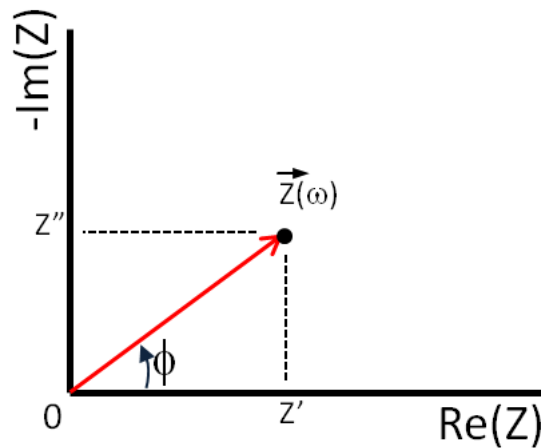


Figura C.1 – A Figura mostra uma representação do vetor de impedância no plano complexo.

A representação vetorial pode ser usada para analisar circuitos sob as mesmas regras de associação de resistores. Em geral, é possível montar um modelo de circuito equivalente para uma análise mais detalhada. Obviamente, em alguns tipos de materiais, a montagem deste circuito equivalente não é trivial.

C.2 Semicírculos e Circuitos Equivalentes

Após os dados serem obtidos experimentalmente, o sistema submetido pode ser analisado usando modelos matemáticos exatos baseados em uma teoria física plausível que determine a impedância teoricamente ou pode ser equivalente a um circuito obtido quase que empiricamente. Em cada caso, parâmetros físicos relevantes podem ser estimados e comparados com os dados experimentais. De modo geral, a interpretação física dos elementos distribuídos em um circuito equivalente pode ser feita de dois modos, que estão relacionados a uma extensão espacial finita de um sistema real, mas

de formas diferentes. O primeiro é associado a processos não locais que podem ocorrer mesmo em um sistema homogêneo, tal como a difusão. O segundo está associado a propriedades microscópicas do material. Por exemplo, um material nanoestruturado pode conter um número elevado de defeitos de superfícies, principalmente nas bordas, regiões com fases diferentes, cargas locais, variações na composição ou na estequiometria e, além disso, o contato entre o material e os eletrodos dificilmente pode ser considerado completamente uniforme. Entretanto, são observados os sinais de resistência e capacitância apenas da média das reações de tudo que está localizado entre os eletrodos. Este segundo tipo de análise pode ser exemplificado pelo elemento de fase constante (CPE).

Os dados obtidos com a espectroscopia de impedância podem ser observados em um plano complexo, onde é construído um gráfico Nyquist, o qual relaciona a parte imaginária Z'' e a parte real Z' . Como exemplo, pode-se imaginar um circuito equivalente simples contendo um resistor R em paralelo com um capacitor C . Desta forma, a impedância será dada por:

$$z_w = \frac{R}{1 + jwCR} \quad (C.4)$$

Agora é preciso separar a componente real $Re(Z)$ da imaginária $Im(Z)$, para isso uma pequena manipulação pode ser feita. Multiplicando $(1 - jwCR)$ no numerador e denominador da Eq C.4 teremos a Eq C.5.

$$z_w = \underbrace{\frac{R}{1 + (wCR)^2}}_{Re(Z)} - \underbrace{\frac{jwCR^2}{(1 + jwCR)^2}}_{Im(Z)} \quad (C.5)$$

Depois que se retira a dependência de w chega-se a expressão de uma circunferência de raio $(R/2)$ como mostra a Fig. C.2, onde representa o diagrama de impedância do circuito exemplificado no plano complexo.

O ponto w_p indicado na Fig. Fig. C.2, é conhecido como o ponto da frequência característica ou a frequência de relaxação. Sabe-se ainda que $w_p RC = 1$ e o inverso de w_p é conhecido como constante de tempo $\tau = RC$, o qual representa o tempo de relaxação dielétrica de um material.

Geralmente τ é uma constante de menor interesse em experimentos de EI. Frequentemente os valores desta constante são tão pequenos, ($< 10^{-7} s$), que mesmo para o maior valor de frequência angular aplicada, w_{max} , a condição $w_{max} \tau \ll 1$ é satisfeita, desta forma a curva de impedância no plano complexo torna-se difícil de ser observada. Por outro lado, a constante de tempo pode aumentar com a

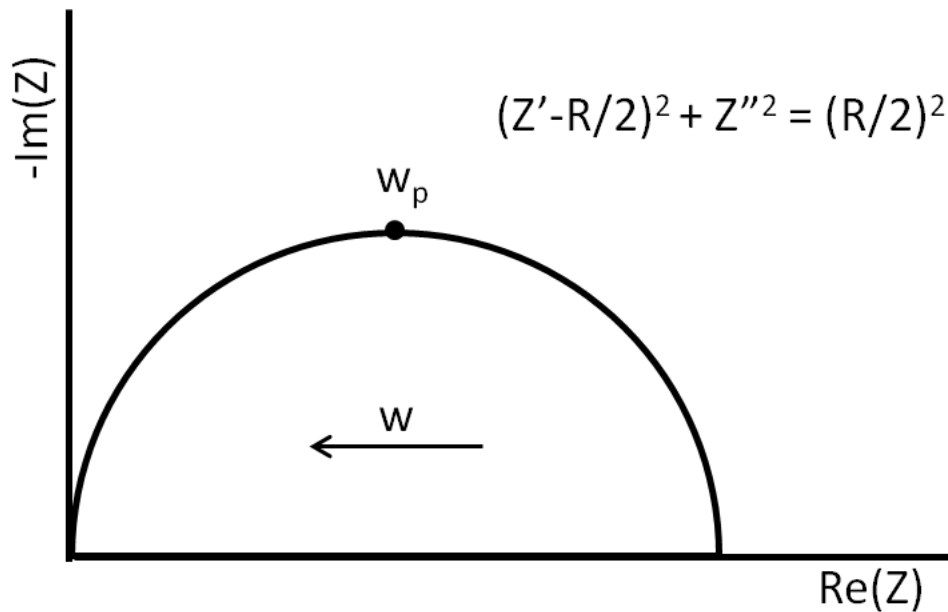


Figura C.2 – Diagrama de impedância do circuito RC paralelo no plano complexo. w_p é chamada de frequência de relaxação ou frequência característica. A Eq. da circunferência é mostrada ao lado direito do diagrama.

temperatura de tal forma que no pico de frequência, w_p , satisfaz a condição $w_p \tau = 1$, onde neste caso os resultados devem se apresentar como na C.2. Quando a relação é apresentada como $w_{max} \tau \gg 1$, a curva fica próxima da representação da Fig. C.2, entretanto, o semicírculo não fica completamente fechado (178).

Com a análise do semicírculo no plano complexo obtido experimentalmente, possibilita estimar parâmetros como resistência e capacitância, conseqüentemente pode-se estimar valores de condutividade, tempo de relaxação, capacitância entre eletrodo-material (efeito de dupla camada) dentre outras. Como mencionado anteriormente, um semicírculo ou arco perfeito está centralizado em algum ponto do eixo real, porém, experimentalmente é mais comum encontrar situações em que o centro do arco está deslocado para baixo deste eixo. Este efeito é atribuído ao modo como os elementos estão distribuídos no sistema material-eletrodo. Além disso, este deslocamento ocorre quando o tempo de relaxação não se mostra com um valor bem definido, ou seja, ele é apresentado como uma distribuição em torno de $\tau_m = w_m^{-1}$. Então o arco é mostrado como na figura C.3, com o centro do semicírculo deslocado de um ângulo θ . Outros efeitos também podem ser observados, como por exemplo a sobreposição de semicírculos ou que este não passe pela origem, mas não vamos entrar em detalhes.

Alternativamente, pode-se escrever a impedância do arco como uma combinação de uma resistência e um elemento de fase constante (CPE). Este último elemento contém os termos A_0 e α que

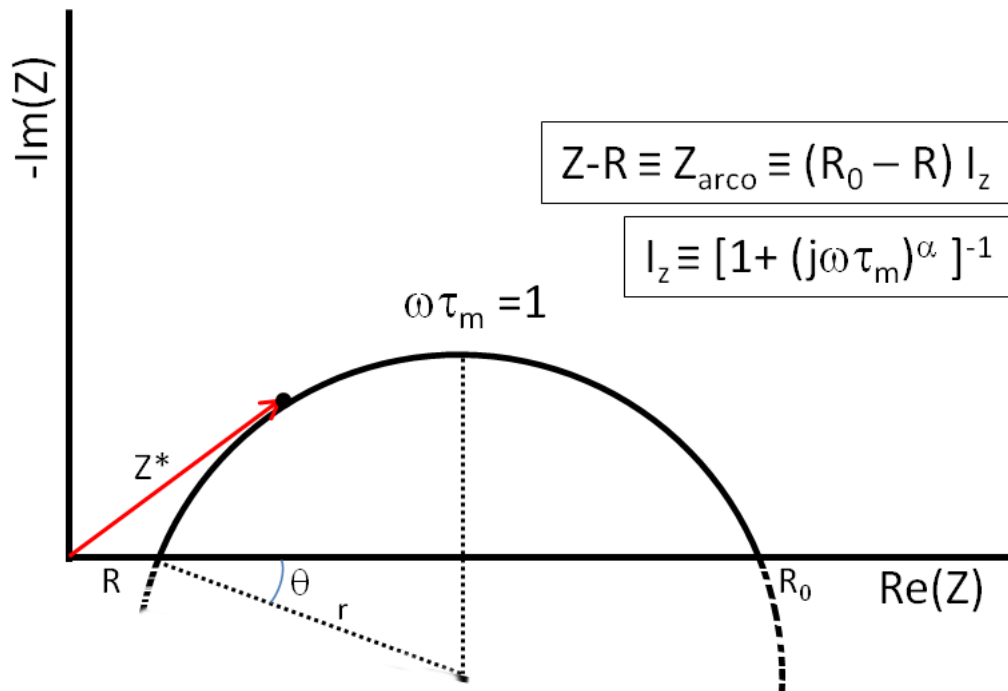


Figura C.3 – Impedância de um semicírculo com centro abaixo do eixo real.

são independentes da frequência. Nota-se ainda que nos casos em que $\alpha = 1$ é obtido a representação de um capacitor ideal e quando $\alpha = 0$ têm-se a representação de um resistor ideal. O valor deste fator é limitado a $0 \leq \alpha \leq 1$, e no limite de $\alpha = 1$ o valor de $\theta = 0$ e portanto não há deslocamento do centro do arco para baixo do eixo real.

$$Z_{CPE} \equiv A_0(j\omega)^{-\alpha} \quad (C.6)$$

Assim, a impedância do arco pode ser escrita como na equação C.7.

$$Z_{arco} = \frac{R_R}{1 + R_R A_0 (j\omega)^\alpha} \quad (C.7)$$

Texto baseado no livro de Macdonald (179).

REFERÊNCIAS

- 1 POSTMA, H. W. et al. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science*, v. 293, n. , p. 76–79, 2001.
- 2 MARTY, L. et al. Schottky Barriers and Coulomb Blockade in Self-Assembled Carbon Nanotube FETs. *Nano Letters*, v. 3, n. 8, p. 1115–1118, 2003.
- 3 CAVA, C. et al. Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection. *Carbon*, Elsevier Ltd, v. 50, n. 5, p. 1953–1958, Jan 2012.
- 4 SAHOO, N. G. et al. Graphene-Based Materials for Energy Conversion. *Advanced Materials*, v.24, n. 30, p. 4203–4210, 2012.
- 5 POPOV, V. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering*, v. 43, n. 3, p. 61–102, Jan 2004.
- 6 Michael J. O’connell. *Carbon nanotubes: properties and applications*. [S.l.]: CRC press, 2006. ISBN 978-0-8493-2748-3.
- 7 OHSAKI, Y. et al. Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization. Physical chemistry chemical physics. *Physical chemistry chemical physics*, v.7, n. 24, p. 4157–4163, 2005.
- 8 LEE, H.; NGUYEN, M. C.; IHM, J. Titanium-functional group complexes for high-capacity hydrogen storage materials. *Solid State Communications*, v.146, n. 8, p. 431–434, 2008.
- 9 HAN, C. H. et al. Synthesis of Pd or Pt/titanate nanotube and its application to catalytic type hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.128, n. 1, p. 320–325, 1996.
- 10 ZHU, Y. et al. Development of a gas sensor utilizing chemiluminescence on nanosized titanium dioxide. *Analytical chemistry*, v.74, n. 1, p. 120–124, 2002.
- 11 MATOS, B. R. et al. Nafion-based composite electrolytes for proton exchange membrane fuel cells operating above 120°C with titania nanoparticles and nanotubes as fillers. *Journal of Power Sources*, v.196, n. 3, p. 1061–1068, 2011.
- 12 BAVYKIN, D. V.; FRIENDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties and applications. *Advanced Materials*, v.18, n. 21, p. 2807–2824, 2006.
- 13 NGAMSINLAPASATHIAN, S. et al. Highly efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.164, n. 1-3, p. 145–151, 2004.

- 14 LEE, H.-U. et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanobarbed fibers treated with atmospheric pressure plasma using O₂ gas. *Applied Physics Letters*, v.97, n. 22, p. 223111, 2010.
- 15 LIU, A. et al. Direct electrochemistry of myoglobin in titanate nanotubes film. *Analytical Chemistry*, v.77, n. 24, p. 8068–8074, 2005.
- 16 BAVYKIN, D. V. et al. Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO₂ nanotubes. *The journal of physical chemistry*, v.109, n. 41, p. 19422–19427, 2005.
- 17 WILLIAMS, D. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B*, **57**, 1999.
- 18 COMINI, E. Metal oxide nano-crystals for gas sensing. *Analytica chimica acta*, v. 568, n. 1-2, p. 28–40, 2006.
- 19 MORGADO, E. J. *Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
- 20 PARK, S.; RUOFF, S. R. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotech*, v. 4, n. , p. 217–224, 2009.
- 21 DREYER, R. D. et al. The chemistry of grapheme oxide. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, n. , p. 228–240, 2010.
- 22 EDA, G. et al. Insulator to semi-metal transition in graphene oxide. *J. Phys. Chem. C*, v. 113, n. , p. 15768–71, 2010.
- 23 YU, X.; KUAI, L.; GENG, B. CeO₂/rGO/Pt sandwich nanostructure: rGO-enhanced electron transmission between metal oxide and metal nanoparticles for anodic methanol oxidation of direct methanol fuel cells. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 5738–5743, 2012.
- 24 WEN, Z. et al. Metal nitride/graphene nanohybrids: general synthesis and multifunctional titanium nitride/graphene electrocatalyst. *Advanced materials*, v. 23, n. 45, p. 5445–50, Dec 2011.
- 25 LI, Y. et al. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes. *Nature nanotechnology*, v. 7, n. 6, p. 394–400, Jun 2012.
- 26 TURNER, J. A Realizable Renewable Energy Future. *Science*, v.285, n. 5428, p. 687–689, 1999.
- 27 SOMORJAI, G.; FREI, H.; PARK, J. Advancing the frontiers in nanocatalysis, biointerfaces, and renewable energy conversion by innovations of surface techniques. *Journal of the American Chemical Society*, v.131, n. 46, p. 16589–605, 2009.
- 28 SILVA, R.; AL-SHARAB, J.; ASEFA, T. Edge-Plane-Rich Nitrogen-Doped Carbon Nanoneedles and Efficient Metal-Free Electrocatalysts. *Angewandte Chemie*, v.124, n. 29, p. 7283–7287, 2012.
- 29 XU, Z. et al. Compositional dependence of the stability of AuCu alloy nanoparticles. *Chemical communications*, v.48, n. 111, p. 5626–5628, 2012.
- 30 GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.594, n. 1, p. 1–19, 2006.
- 31 VARGHESE, O. et al. High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels. *Nano letters*, v.9, n. 2, p. 731–737, 2009.

- 32 ALVES, D. C. B. et al. Hydrogen sensing in titanate nanotubes associated with modulation in protonic conduction. *Nanotechnology*, v. 22, n. 23, p. 235501, 2011.
- 33 KASUGA, T. et al. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Advanced Materials*, v. 11, n. 15, p. 1307–1311, 1999.
- 34 BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. *Titanate and Titania Nanotubes*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. ISBN 978-1-84755-910-4.
- 35 MORGADO, E. J. et al. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences*, v. 8, n. 8, p. 014104, 2006.
- 36 SUN, X.; LI, Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry*, v.9, n. 10, p. 2229–2238, 2003.
- 37 CHEN, Q.; ZHANG, S.; PENG, L. M. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, v. 58, n. 4, p. 587–593, 2002.
- 38 HOYER, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, v.12, n. 6, p. 1411–1413, 1996.
- 39 KASUGA, T. et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998.
- 40 BELL, A. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. *Science*, v.299, n. 5613, p. 1688–1691, 2003.
- 41 CHANG, Z. et al. Derivated titanate nanotubes and their hydrogen storage properties. *Frontiers of Chemistry in China*, v.5, n. 1, p. 71–75, 2010.
- 42 WANG, Y. g; ZHANG, X. g. Enhanced Electrochemical Capacitance of *NiO* Loaded on *TiO₂* Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.*, v.152, n. 4, p. A671–A676, 2005.
- 43 MA, R.; SASAKI, T.; BANDO, Y. Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes. *Chemical communications*, v., n. 7, p. 948–50, 2005.
- 44 LI, J. et al. Salt Effects on Crystallization of Titanate and the Tailoring of Its Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, v.111, n. 45, p. 16768–16773, 2007.
- 45 TSAI, C.-C.; TENG, H. Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on *TiO₂* with Different Post-Treatments. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 2, p. 367–373, 2006.
- 46 IRVINE, J. T. S. et al. Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity. *J. Phys. Chem. B*, **109**, n. 12, p. 5439–5444, 2005.
- 47 GUO, D.; LI, H.; WANG, M. High activity of novel pd/tio2 nanotube catalysts for methanol electro-oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, p. 1996–2000, 2005.
- 48 YAO, B. D. et al. Formation mechanism of *TiO₂* nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 2, p. 281–283, 2003.
- 49 ZHANG, S.; CHEN, Q.; PENG, L. M. Structure and formation of *H₂Ti₃O₇* nanotubes in an alkali environment. *Physical Review B*, v. 71, n. 1, p. 014104, 2005.

- 50 YENG, M.-Y. et al. Preparing titanium oxide with various morphologies. *Materials Chemistry and Physics*, v. 81, n. 44, p. 39–44, 2003.
- 51 SU, B.-L.; YUAN, Z.-Y. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A*, **241**, p. 173–183, 2004.
- 52 BAVYKIN, D. V. et al. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, v.14, n. 22, p. 3370, 2004.
- 53 BAVYKIN, D. V. et al. Application of Magic-Angle Spinning NMR to Examine the Nature of Protons in Titanate Nanotubes. *Chemistry of Materials*, v.22, n. 8, p. 2458–2465, 2010.
- 54 ZHU, H. Y. et al. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 18, p. 6730–6, 2005.
- 55 MORGADO, E. J. et al. Effects of thermal treatment of nanostructured trititanates on their crystallographic and textural properties. *Materials Research Bulletin*, v. 42, n. 9, p. 1748–1760, 2007.
- 56 BAVYKIN, D. V. et al. Apparent two-dimensional behavior of tio_2 nanotubes revealed by light absorption and luminescence. *The journal of physical chemistry. B*, v. 109, n. 18, p. 8565–9, 2005. ISSN 1520-6106.
- 57 THORNE, A. et al. Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity. *The journal of physical chemistry. B*, v. 109, n. 12, p. 5439–44, 2005.
- 58 I.HONAMA H.ZHOU, M. M. One-dimentional proton conductor under high vapor pressure condition employing titanate nanotube. *Electrochemistry Communications*, **8**, p. 1549–1552, 2006.
- 59 JUN, Y. et al. Functionalized titania nanotube composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, n. 10, p. 6073–6081, 2011.
- 60 AROUTIOUNIAN, V. M. Hydrogen detectors. *Int. Scientific Journal Altern Energy and Ecology.*, **3**, p. 21–31, 2005.
- 61 ONG, K. et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors and Actuators B*, **93**, p. 338–344, 2003.
- 62 YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensors tecnology. *Sensors and Actuators B*, **108**, p. 2–14, 2005.
- 63 MORRISON, S.; MADOU, M. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. 1nd.. ed. [S.l.]: ACADEMIC PRESS, INC.(LONDON)LTD., 1989.
- 64 RÖCK, F.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Electronic nose: current status and future trends. *Chemical reviews*, v.108, n. 2, p. 705–25, 2008.
- 65 BARSAN, N.; WEIMAR, U. D. O. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*, v. 7, n. , p. 143–67, 2001.
- 66 SAKAI, G. et al. Theory of gas-diffusion sensitivity for thin film semiconductor gas sensor. *Sensor and Actuators B*, v. 80, n. , p. 125–131, 2001.

- 67 LIM, S. H. et al. Room-temperature hydrogen uptake by TiO_2 nanotubes. *Inorganic chemistry*, v.44, n. 12, p. 4124–6, 2005.
- 68 HENRICH, V. E.; COX, P. A. *The surface science of metal oxides*. [S.l.: s.n.].
- 69 WOLFRAM, T.; HURST, R.; MORIN, F. J. Electrocatalysis on non-metallic surfaces. *National Bureau of Standard Special.*, v.455, p. 21–52, 1976.
- 70 WOLFRAM, T. Chemisorption and surface electronic properties of the d-band oxides. *Journal of Vacuum Science and Technology*, v.18, p. 428, 1981.
- 71 ANDERSON, J. H.; PARKS, G. A. Electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water. *The Journal of Physical Chemistry*, v.72, n. 10, p. 3662–3668, 1968.
- 72 FLORIO, Z. de. *Análise de Eletrólitos de $ZrO_2 : Y_2O_3 + B_2O_3$ e de Eletrodos de $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ por Espectroscopia de Impedância*. Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2003.
- 73 KASUGA, T. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, v. 496, n. 1, p. 141–145, 2006.
- 74 COX, P. A. *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*. [S.l.: s.n.].
- 75 VOROTILOVA, L. S.; IOFFE, V. A.; RAZUMEENKO, M. V. titanium oxide (TiO_2) property: physical properties of anatase. *Fiz. Tekh. Poluprovodn*, v.12, n. 36, p. , 1978.
- 76 BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon*, v. 106, n. 5, p. 269, 1986.
- 77 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. , p. 666, 2004.
- 78 MOROZOV, S. V. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, v. 100, n. , p. 016602, 2008.
- 79 DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended grapheme. *Nat. Nanotechnol*, v. 3, n. , p. 491, 2008.
- 80 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme. *Science*, v. 321, n. , p. 385, 2008.
- 81 SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on grapheme. *Science*, v. 6, n. , p. 652, 2008.
- 82 ELIAS, D. C. et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science*, v. 323, n. , p. 610–613, 2009.
- 83 BALADIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.*, v. 8, n. , p. 902, 2008.
- 84 PISANA et al. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nat. Mater*, v. 6, n. , p. 198, 2007.

- 85 NAIR, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, v. 320, n. , p. 1308, 2008.
- 86 EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced materials*, v.22, n. 22, p. 2392–415, 2010.
- 87 LIU, F. et al. Folded structured graphene paper for high performance electrode materials. *Advanced Materials*, v.24, n. 8, p. 1089–94, 2012.
- 88 WU, Z.-S. et al. Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors. *Advanced Materials*, v.24, n. 37, p. 5130–5, 2012.
- 89 TANG, L. et al. Duplex DNA/Graphene Oxide Biointerface: From Fundamental Understanding to Specific Enzymatic Effects. *Advanced Functional Materials*, v.22, n. 14, p. 3083–3088, 2012.
- 90 WANG, X. et al. Reduced graphene oxide/CdS for efficiently photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Alloys and Compounds*, v.524, n. , p. 5–12, 2012.
- 91 BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature chemistry*, v. 2, n. 7, p. 581–7, 2010.
- 92 LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.
- 93 SZABO, T. et al. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 11, p. 2740–2749, 2006.
- 94 LOH, K. P. et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature chemistry*, v.2, n. 12, p. 1015–24, 2010.
- 95 EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology*, v. 3, n. 5, p. 270–4, 2008.
- 96 G-NAVARRO, C. et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*, v. 7, n. 11, p. 3499–503, 2007.
- 97 BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 149, p. 249–259, 1859.
- 98 STAUDENMAIER, L. Method for the preparation of graphitic acid. *Ber Dtsch Chem Ges*, v. 31, p. 1481–1487, 1898.
- 99 JR., W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.
- 100 MATTEVI, C. et al. Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 16, p. 2577–2583, 2009.
- 101 GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, v. 25, p. 639 – 647, 2002. ISSN 0100-4042.
- 102 JEONG, H.-K. et al. Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, v.470, n. 4, p. 255–258, 2009.

- 103 WU, Z. et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano*, v.3, n. 2, p. 411–7, 2009.
- 104 JEONG, H.-K. et al. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *Journal of the American Chemical Society*, v.130, n. 4, p. 1362–6, 2008.
- 105 YANG, D. et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, v.47, n. 1, p. 145–152, 2009.
- 106 CALDERON, C. A. et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, v.335, n. 6074, p. 1326–30, 2012.
- 107 PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, v.50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.
- 108 ZHANG, Y. et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nanotoday*, v.5, n. 1, p. 15–20, 2010.
- 109 DUBIN, S. et al. A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents. *ACS nano*, v. 4, n. 7, p. 3845–52, 2010. ISSN 1936-086X.
- 110 COMPTON, O. C. et al. Chemically active reduced graphene oxide with tunable C/O ratios. *ACS nano*, v.5, n. 6, p. 4380–91, 2011.
- 111 SHIN, H.-J. et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials*, v.19, n. 12, p. 1987–1992, 2009.
- 112 GAO, W. et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, v.1, n. 5, p. 403–8, 2009.
- 113 FERNÁNDEZ-MERINO, M. J. et al. 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.
- 114 PEI, S. et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, v.48, n. 15, p. 4466–4474, 2010.
- 115 MOON, I. K. et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature Communications*, v.1, n. 73, p. 4466–4474, 2010.
- 116 ZHOU, Y. et al. Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties. *Chemistry of Materials*, v.21, n. 13, p. 2950–2956, 2009.
- 117 DREYER, D. R. et al. Reduction of graphite oxide using alcohols. *Journal of Materials Chemistry*, v.21, n. 10, p. 3443, 2011.
- 118 LIANG, Y. et al. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature Materials*, v.10, n. 10, p. 780–6, 2011.
- 119 CHEN, X. et al. Synthesis of “clean” and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v.133, n. 11, p. 3693–5, 2011.

- 120 YANG, X. et al. Superparamagnetic graphene oxide- Fe_3O_4 nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers. *Journal of the American Chemical Society*, v.19, n. 18, p. 2710, 2009.
- 121 WANG, Y. et al. High-quality reduced graphene oxide-nanocrystalline platinum hybrid materials prepared by simultaneous co-reduction of graphene oxide and chloroplatinic acid. *Nanoscale research letters*, v.6, n. 1, p. 241, 2011.
- 122 MOUSSA, S. et al. Pd-Partially Reduced Graphene Oxide Catalysts (Pd/PRGO): Laser Synthesis of Pd Nanoparticles Supported on PRGO Nanosheets for Carbon-Carbon Cross Coupling Reactions. *ACS Catalysis*, v.2, n. 1, p. 145-154, 2012.
- 123 LIGHTCAP, I. V.; KOSEL, T. H.; KAMAT, P. V. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide. *Nano letters*, v.10, n. 2, p. 577-83, 2010.
- 124 KUHL, K. et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy and Environmental Science*, v.5, n. 5, p. 7050, 2012.
- 125 OLAH, G.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. S. Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *Journal of Organic Chemistry*, v.74, n. 2, p. 487-498, 2008.
- 126 WHIPPLE, D.; KENIS, P. a. Prospects of CO_2 Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.1, n. 24, p. 3451-3458, 2010.
- 127 CENTI, G.; PERATHONER, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, v.148, n. 3, p. 191-205, 2009.
- 128 DEWULF, D.; JIN, T.; BARD, A. Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions. *Journal of Electrochemical Society*, v.136, n. 6, p. 1686-1691, 1989.
- 129 HORI, Y. et al. Process of CO Selectivity in Electrochemical Reduction of CO_2 at Metal Electrodes in Aqueous Media. *Electrochimica Acta*, v.39, n. 11-12, p. 1833-1839, 1994.
- 130 AZUMA, M. et al. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low [U+2010]Temperature Aqueous $KHCO_3$ Media. *J. Electrochem. Society*, v.137, n. 6, p. 1772-1778, 1994.
- 131 KANECO, S. et al. Electrochemical reduction of CO_2 in copper particle-suspended methanol. *Chemical Engineering Journal*, v.119, n. 2-3, p. 107-112, 2006.
- 132 HORI, Y.; MURATA, A.; TAKAHASHI, R. J. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society*, v.85, n. 8, p. 2309, 1989.
- 133 PETERSON, A. A. et al. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy and Environmental Science*, v.3, n. 9, p. 1311, 2010.
- 134 LI, C. W.; KANAN, M. W. CO_2 Reduction at Low Overpotential on Cu Electrodes Resulting from the Reduction of Thick $Cu(2)O$ Films. *Journal of the American Chemical Society*, v.134, n. 17, p. 7231-4, 2012.

- 135 KOBAYASHI, Y.; SAKURABA, T. Silica-coating of metallic copper nanoparticles in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 317, n. 1-3, p. 756–759, 2008.
- 136 KANNINEN, P. et al. Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 318, n. 1, p. 88–95, 2008.
- 137 CIOFFI, N. et al. Copper Nanoparticle/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties. *Chemistry of Materials*, v.17, n. 21, p. 5255–5262, 2005.
- 138 WANG, Y.; ASEFA, T. Poly(allylamine)-stabilized colloidal copper nanoparticles: synthesis, morphology, and their surface-enhanced Raman scattering properties. *Langmuir*, v.26, n. 10, p. 7469–74, 2010.
- 139 CHAUHAN, S. S.; MISHRA, S. Use of graphite oxide and graphene oxide as catalysts in the synthesis of dipyrromethane and calix[4]pyrrole. *Molecules*, v.16, n. 9, p. 7256–66, 2011.
- 140 ENGSTROM, R. C.; STRASSER, V. A. Characterization of electrochemically pretreated glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 56, n. 2, p. 136–141, 1984.
- 141 PEDERSEN, D.; WANG, S. Surface Plasmon Resonance Spectra of $2.8 \pm 0.5\text{nm}$ Diameter Copper Nanoparticles in Both Near and Far Fields. *J. Phys. Chem. C*, v.47, n. 111, p. 17493–17499, 2007.
- 142 YIN, M. et al. Copper oxide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 26, p. 9506–11, Jul 2005.
- 143 JIN, Y. et al. Xps and raman scattering studies of room temperature ferromagnetic zno : Cu. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 21, p. 215007, Nov 2009.
- 144 TANG, W. et al. The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO_2 electroreduction. *Physical chemistry chemical physics*, v.14, n. 4, p. 76–81, 2011.
- 145 TOMITA, Y. et al. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Platinum Electrode in Acetonitrile [U+2010] Water Mixtures. *J. Electrochem. Soc.*, v.147, n. 11, p. 4164–4167, 2000.
- 146 AMATORE, C.; SAVEANT, L. M. Mechanism and kinetic characteristics of the electrochemical reduction of carbon dioxide in media of low proton availability. *J. Am. Chem. Soc.*, v.103, n. 17, p. 5021–5023, 1981.
- 147 CALDERON, C. A. et al. Interaction of Oxidized Copper Surfaces with Alkanethiols in Organic and Aqueous Solvents. The Mechanism of Cu_2O Reduction. *J. Phys. Chem. C*, v.114, n. 9, p. 3945–3957, 2010.
- 148 SOFO, J.; CHAUDHARI, A.; BARBER, G. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, v. 75, n. 15, p. 153401, 2007.
- 149 HALEY, M. M. Synthesis and properties of annulenic subunits of graphyne and graphdiyne nanoarchitectures. *Pure and Applied Chemistry*, v.80, n. 3, p. 519–532, 2008.
- 150 BAUGHMAN, R. H.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v.87, n. 11, p. 6687, 1987.

- 151 BAUGHMAN, R. H.; GALVÃO, D. S.; CUI, C. Fullerenes: a new family of porous fullerenes. *Chemical Physics Letters*, v.204, n. 1, p. 8–14, 1993.
- 152 ZIOGOS, O. G.; TSETSERIS, L. Formation and properties of graphane superstructures. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, v. 25, n. 8, p. 085301, Feb 2013.
- 153 BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I.; LICHTENSTEIN, A. I. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. *Physical Review B*, v. 77, n. 3, p. 035427, 2008.
- 154 ŞAHIN, H.; ATACA, C.; CIRACI, S. Electronic and magnetic properties of graphane nanoribbons. *Physical Review B*, v.81, n. 20, p. 205417, 2010.
- 155 ŞAHIN, H.; ATACA, C.; CIRACI, S. Magnetization of graphane by dehydrogenation. *Applied Physics Letters*, v.95, n. 22, p. 222510, 2009.
- 156 HUSSAIN, T.; SARKAR, A. D.; AHUJA, R. Strain induced lithium functionalized graphane as a high capacity hydrogen storage material. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 10, p. 103907, 2012.
- 157 PENG, Q. et al. A theoretical analysis of the effect of the hydrogenation of graphene to graphane on its mechanical properties. *Physical chemistry chemical physics*, v.15, n. 6, p. 2003–11, 2013.
- 158 EREN, B. et al. Pure hydrogen low-temperature plasma exposure of HOPG and graphene: Graphane formation? *Beilstein journal of nanotechnology*, v.3, n. , p. 852–9, 2012.
- 159 SHRODER, R. E.; NEMANICH, R. J.; GLASS, J. T. Analysis of the composite structures in diamond thin films by raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v.41, p. 3738–3745, Feb 1990. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.3738>>.
- 160 NEMANICH, R. J. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v.6, p. 3738–3745, Feb 1988.
- 161 ALEXANDER, A. M. *Optical properties of diamond: a data handbook*. [S.l.: s.n.].
- 162 LIN, Y. et al. Amorphous diamond: A high-pressure superhard carbon allotrope. *Physical Review Letters*, v. 107, n. 17, p. 175504, 2011.
- 163 EDALATI, K. et al. Graphite to diamond-like carbon phase transformation by high-pressure torsion. *Applied Physics Letters*, v. 103, n. 3, p. 034108, 2013.
- 164 REN, P.-G. et al. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology*, v. 22, n. 5, p. 055705, Feb 2011.
- 165 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150 – cm^{-1} raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B*, v.63, p. 121405, Mar 2001.
- 166 KUZMANY, H. et al. The mystery of the 1140 cm^{-1} Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon*, v.42, n. 5-6, p. 911–917, 2004.
- 167 LONG, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. [S.l.: s.n.].
- 168 GUIMARÃES, L. M. *Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmemente enriquecidos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

- 169 FERRANO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Academic Press. ISBN 978-0-12-254105-6.
- 170 LCAÑADO, L. G. D. O. *RAMAN SPECTROSCOPY of NANOGRAFITES*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- 171 KÜRTI, J. et al. Double resonant raman phenomena enhanced by van hove singularities in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, v. 65, n. 16, p. 165433, 2002.
- 172 ENGLERT, J. M. et al. Covalent bulk functionalization of graphene. *Nature chemistry*, v.3, n. 4, p. 279–86, 2011.
- 173 WANG, Y. et al. Toward high throughput interconvertible graphane-to-graphene growth and patterning. *ACS nano*, v.4, n. 10, p. 6146–52, 2010.
- 174 DANIELS, K. M. et al. Graphene to Graphane: Novel Electrochemical Conversion. *arXiv preprint arXiv:1010.5458*, 2010.
- 175 PAULA, P. A. Julio de. *Physical Chemistry*. 8nd. ed. [S.l.]: **Oxford** University Press.
- 176 AROUTIOUNIAN, V. Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, p. 1145–1158, 2007.
- 177 CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 30, n. 4, p. 4504, 2009.
- 178 MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy - emphasizing solid materials and systems*. The USA: Wiley-Interscience, 1987. ISBN 0-471-83122-0.
- 179 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*. second ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2005. ISBN 9786468600.