



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Propriedades Eletroquímicas de Filmes de Óxido de Grafeno com
Nanopartículas de ZnO

Marcos Andriola Gross

Orientador: Leonardo Giordano Paterno

Brasília, DF

(2017)



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Propriedades Eletroquímicas de Filmes de Óxido de Grafeno com
Nanopartículas de ZnO

*Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
(PPGQ), IQ-UnB, como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Química,
sob orientação do Prof. Dr. Leonardo G.
Paterno.*

Marcos Andriola Gross

Brasília, DF

(2017)

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Marcos Andriola Gross**, matrícula nº **15/0104031**, intitulada “*Propriedades Eletroquímicas de Filmes de Óxido de Grafeno com Nanopartículas de ZnO*”, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 7 de fevereiro de 2017.

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos
Politi Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Artemis Marti Ceschin
Membro Titular (ENE/UnB)

Prof.^a Dra. Ingrid Távora Weber
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 7 de fevereiro de
2017.

Agradecimentos

Agradeço a todos que estiveram ao meu lado durante esses dois anos de mestrado.

À minha família, pais, irmão e avós, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões. Especialmente à minha mãe Denise, exemplo de determinação, que sempre esteve ao meu lado me motivando. E ao meu pai Carlos que, além de amigo, me ensinou valores que levarei para a vida toda.

Aos meus colegas e amigos, pelo companheirismo, conselhos e pelas ideias trocadas.

A todos os professores que já tive e que fizeram eu me apaixonar pela química. Ao professor Leonardo Paterno, que sempre demonstrou otimismo na obtenção dos resultados, teve paciência para me orientar e sempre acreditou na minha capacidade. Também à professora Maria José, pelo carinho, pelas risadas e por me acolher na família LabPol.

Ao CNano, principalmente ao Luis Miguel pelas análises de Raman, ao professor Alexandre Mello pelas análises de XPS, ao Instituto de biologia pelas análises de MEV/DH/ZETA e ao Laboratório AQQUA pelas análises de UV-Vis.

Por fim, ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho são estudadas as propriedades eletroquímicas de filmes ultrafinos de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) contendo nanopartículas de óxido de zinco (np-ZnO) com o objetivo de avaliar sua aplicação potencial em supercapacitores. O GO é obtido por esfoliação oxidativa de grafite, enquanto o RGO é preparado pela redução química do GO com hidrazina. As np-ZnO são preparadas pelo método sol-gel. A estrutura e a morfologia dos nanomateriais e filmes são caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopias de absorção UV-Vis, Raman, FTIR e XPS, microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de elétrons de área selecionada (SAED) e medidas de potencial zeta e de diâmetro hidrodinâmico. As np-ZnO apresentam tamanho de aproximadamente 11 nm, estrutura da wurtzita e baixo valor de potencial zeta. Os filmes são depositados pela técnica de automontagem *layer-by-layer* (LbL) sobre substratos de quartzo, silício e vidro condutor (ITO). A partir de medidas de absorbância na região UV-Vis, constata-se que a massa de nanomateriais adsorvido nos filmes aumenta linearmente com o número de bicamadas de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO, embora este aumento seja relativamente maior para o filme de np-ZnO/GO. A caracterização estrutural dos filmes sugere que há ligação covalente entre as np-ZnO e as folhas de GO (e RGO). As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que as np-ZnO se distribuem uniformemente pela superfície dos filmes. O comportamento eletroquímico dos filmes, avaliado por voltametria cíclica (VC) e crono potenciometria (CP), é típico de sistemas dielétricos. Em particular, os filmes np-ZnO/RGO armazenam mais carga, a qual é proporcional ao número de bicamadas depositadas. A capacitância específica dos filmes é da ordem $3,0 \text{ F.g}^{-1}$ e permanece estável por até 1000 ciclos de carga-descarga, sem haver degradação eletroquímica.

Palavras chave: np-ZnO, óxido de grafeno, filmes automontados, ligação covalente, capacitância específica, supercapacitor.

Abstract

This master thesis studies the electrochemical properties of ultrathin films of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) containing zinc oxide nanoparticles (np-ZnO) aiming at evaluating potential application in supercapacitors. GO is prepared by oxidative exfoliation of graphite, while RGO is prepared by chemical reduction of GO with hydrazine. The np-ZnO are obtained via sol-gel process. The structure and morphology of the nanomaterials and films are investigated by X-ray diffractometry (DRX), UV-vis, Raman, FTIR, and XPS spectroscopies, scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM) coupled with selected area electron diffraction (SAED), zeta potential, and hydrodynamic diameter measurements. The np-ZnO exhibit ellipsoid shape with 11 nm in the longest dimension and are of wurtzite type with very low zeta potential. The films are deposited onto quartz, silicon and conducting glass (ITO) following the layer-by-layer (LbL) assembly technique. According to UV-vis absorbance measurements, one observes that the mass of adsorbed nanomaterials increases linearly with the number of np-ZnO/GO and np-ZnO/RGO bilayers, even though this increase is relatively larger in the np-ZnO/GO film. The structural characterizations suggest covalent linkages amongst np-ZnO and GO sheets (and RGO). SEM micrographs reveals np-ZnO evenly distributed throughout the film's surface. The films' electrochemical behavior assessed by cyclic voltammetry and chrono potentiometry is typical of dielectric systems. In particular, np-ZnO/RGO films store more charge, which scales to the number of np-ZnO/RGO bilayers. The specific capacitance of a 30-bilayer np-ZnO/RGO film is about 3.0 F.g^{-1} . Its value remains stable for at least 1,000 charge-discharge cycles without apparent degradation.

Key words: np-ZnO, graphene oxide, layer-by-layer films, covalent bond, specific capacitance, supercapacitor.

Lista de abreviaturas

- ATR** – Refletância total atenuada (do inglês *Attenuated total reflectance*)
- BC** – Banda de condução
- BV** – Banda de valência
- CE** – Capacitor eletroquímico
- CP** – Cronopotenciometria
- CVD** – Deposição química por vapor (do inglês *chemical vapor deposition*)
- DRX** – Difractometria de raios X
- EIS** – Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*)
- FTIR** – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*)
- GO** – Óxido de grafeno (do inglês *graphene oxide*)
- ITO** – Óxido de estanho dopado com índio (do inglês *Indium Tin Oxide*)
- LbL** – Camada por camada (do inglês *layer-by-layer*)
- LED** – Diodo emissor de luz (do inglês *Light emitting diode*)
- MET** – Microscopia eletrônica de transmissão
- Mw** – Massa molar ponderal média
- np-ZnO** – Nanopartículas de óxido de zinco
- PDAC** – Hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (do inglês *poly(diallyldimethylammonium Chloride)*)
- RGO** – Óxido de grafeno reduzido (do inglês *reduced graphene oxide*)
- SAED** – Difração de elétron de área selecionada (do inglês *Selected area electron diffraction*)
- U.A.** – Unidades arbitrárias
- UV-Vis** – Ultravioleta e visível
- VC** – Voltametria cíclica
- XPS** – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês *X ray photoelectron spectroscopy*)

Índice de Figuras

Figura 1: i) Óxido de zinco em pó e ii) mineral zincita. Adaptado de ref ^{2,3}	3
Figura 2. Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (i) sal de rocha, (ii) blenda de zinco e (iii) wurtzita. Os pontos claros e escuros representam, respectivamente, íons Zn ²⁺ e O ²⁻ . Adaptado de ref ¹⁴	5
Figura 3. Níveis de energia dos diferentes defeitos no ZnO. Adaptado de ref ⁶	6
Figura 4: (i) Estrutura do grafite, formado pelo empilhamento de folhas de carbono e (ii) uma única folha, denominada grafeno. Adaptado de ref ²⁵	8
Figura 5. Modelo de Lerf-Klinowsky mostrando os grupos ácido carboxílicos na borda das folhas de GO. Adaptado de ref ²⁶	10
Figura 6. Mecanismo de redução química com hidrazina proposto por Stankovich. Adaptado de ref ²⁷	11
Figura 7. Transferência de um elétron excitado de uma np-ZnO fotoexcitada para a superfície de GO. Adaptado de ref ⁴⁶	14
Figura 8. Esquema de deposição de filmes pela técnica LbL. Adaptado de ref ⁴⁸	15
Figura 9. Fotografia digital da solução coloidal das np-ZnO.	22
Figura 10. Espectro de absorção UV-Vis da solução coloidal das np-ZnO.	23
Figura 11. Gráfico de Tauc das np-ZnO. A porção linear da curva foi extrapolada para interceptar o eixo das abcissas, como indica a reta vermelha.	24
Figura 12. (i) Valores de R ² de cada regressão linear e (ii) seus valores de Eg estimados em função das diferentes regiões de ajuste, expressas em termos de suas energias medianas.	25
Figura 13. Fotografia digital da solução de ZnO quando exposto à radiação UV.	25
Figura 14. Espectro FTIR do pó de ZnO.	26
Figura 15. Difratoograma de raios X do pó de ZnO, com os picos atribuídos a diferentes planos de reflexão.	27
Figura 16. Micrografia MET das np-ZnO sintetizadas, com uma imagem SAED inserida.	28
Figura 17. Micrografia MET de alta resolução de um np-ZnO mostrando o espaçamento entre os planos (101).	28
Figura 18. Distribuição de larguras das np-ZnO.	29

Figura 19. Espectros de absorção UV-Vis das bicamadas de np-ZnO/GO. O gráfico inserido mostra a variação da absorbância dos filmes em 340 nm com o número de bicamadas.	31
Figura 20. Espectros de absorção UV-Vis das bicamadas de np-ZnO/RGO. O gráfico inserido mostra a variação da absorbância dos filmes em 340 nm com o número de bicamadas.	31
Figura 21. Ilustração do modelo de interação entre as np-ZnO e as folhas de GO.	32
Figura 22. Espectros de absorção UV-Vis das suspensões de np-ZnO em diferentes concentrações. O gráfico inserido representa a curva analítica do material em 340 nm.	33
Figura 23. Espectros de absorção UV-Vis das suspensões de GO em diferentes concentrações. O gráfico inserido representa a curva analítica do material em 340 nm.	34
Figura 24. Espectros de absorção UV-Vis das suspensões de RGO em diferentes concentrações. O gráfico inserido representa a curva analítica do material em 340 nm.	34
Figura 25. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de np-ZnO/RGO nas bicamadas de número 10 (curva preta), 20 (curva vermelha) e 30 (curva azul).	35
Figura 26. Espectros Raman dos filmes de (i) (np-ZnO/GO) ₁₀ e (ii) (np-ZnO/RGO) ₁₀ .	37
Figura 27. Espectros de XPS das regiões (i) C1s, (ii) O1s e (iii) Zn 2p _{3/2} para o filme de (np-ZnO/GO) ₁₀ e das regiões (iv) C1s, (v) O1s e (vi) Zn 2p _{3/2} para o filme de (np-ZnO/RGO) ₁₀	39
Figura 28. Micrografias de MEV do (i) ITO, (ii) (np-ZnO/RGO) ₁ , (iii) (np-ZnO/RGO) ₁₀ e (iv) (np-ZnO/RGO) ₃₀ . O aumento utilizado foi de 30000x (escala 100 nm).....	42
Figura 29. Voltamogramas comparativos dos filmes de (np-ZnO/GO) ₁₀ e (np-ZnO/RGO) ₁₀ , obtidos em Na ₂ SO ₄ 0,1 M a 100 mV.s ⁻¹	44
Figura 30. Voltamogramas comparativos dos filmes de np-ZnO/RGO com diferentes bicamadas, em Na ₂ SO ₄ 0,1M a 100 mV.s ⁻¹	45
Figura 31. Resposta eletroquímica do filme de (np-ZnO/RGO) ₁₀ em Na ₂ SO ₄ 0,1M sob diferentes velocidades de varredura de potencial.	46
Figura 32. Variação das densidades de corrente de pico em função de v ^{1/2} para o filme (np-ZnO/RGO) ₃₀ . Os dados foram ajustados com (i) uma reta e (ii) um polinômio de 2º grau.	46
Figura 33. Espectros de Impedância para o módulo e ângulo de fase dos filmes de np-ZnO/RGO com 1, 5, 10 e 30 bicamadas em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ , com amplitude de potencial de 0,1 V e potencial de célula de 0,1 V.	48

Figura 34. Gráficos de Nyquist dos filmes de np-ZnO/RGO com 1, 5, 10, 20 e 30 bicamadas em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ , com amplitude de potencial de 0,1 V e potencial de célula de 0,1 V.....	49
Figura 35. Circuito de Randles e seus componentes. Adaptado de ref ⁸⁰	49
Figura 36. Respostas eletroquímicas de carga e descarga em filmes (np-ZnO/RGO) ₁₀ para diferentes correntes.....	51
Figura 37. Curvas de carga-descarga dos filmes de (np-ZnO/GO) ₁₀ e (np-ZnO/RGO) ₁₀ , obtidas com uma corrente de 5 μA.....	52
Figura 38. Curvas de carga-descarga dos filmes de np-ZnO/RGO com 10, 20 e 30 bicamadas obtidas com uma corrente de 5 μA.....	53
Figura 39. Capacitância específica dos filmes de (np-ZnO/RGO) ₃₀ em função do número de ciclos. O gráfico inserido mostra os perfis de carga-descarga do início da ciclagem.....	55

Índice de Tabelas

Tabela 1. Detalhes sobre construção e desempenho de CE a base de GO/RGO e np-ZnO.....	13
Tabela 2. Propriedades coloidais e tamanhos médios calculados via DRX e MET para as np-ZnO.	30
Tabela 3. Concentração mássica/área dos materiais nos filmes, juntamente com as áreas e massas totais dos filmes.....	36
Tabela 4. Posições das bandas D e G e razão I_D/I_G nos nanomateriais e filmes, juntamente com os deslocamentos das bandas D e G dos filmes em relação aos materiais GO e RGO puros.....	38
Tabela 5. Energias de ligação para os grupos funcionais presentes no filme de (np-ZnO/GO) ₁₀ e suas concentrações relativas.	40
Tabela 6. Energias de ligação para os grupos funcionais presentes no filme de (np-ZnO/RGO) ₁₀ e suas concentrações relativas.	40
Tabela 7. Percentuais atômicos de Zinco, Oxigênio e Carbono nos filmes de (np-ZnO/RGO) e (np-ZnO/RGO), obtidas por XPS.	40
Tabela 8. Composição do filme de np-ZnO/RGO com 10 bicamadas, obtida por XPS e EDS.....	42
Tabela 9. Capacitância específica dos filmes de np-ZnO/RGO com 10, 20 e 30 bicamadas, calculada pelas técnicas VC e CP.....	54

Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Óxido de Zinco	3
2.2. Grafeno e Óxido de Grafeno.....	8
2.3. Propriedades e aplicações de sistemas híbridos ZnO/GO e ZnO/RGO	11
2.4. Preparação de filmes nanocompósitos pela técnica LbL	14
3. Objetivos.....	17
4. Materiais e Métodos	18
4.1. Materiais	18
4.2. Síntese das np-ZnO	18
4.3. Síntese de RGO.....	19
4.4. Limpeza dos substratos e deposição dos filmes.....	19
4.5. Caracterização estrutural e morfológica dos nanomateriais e filmes.....	20
4.6. Caracterização das propriedades eletroquímicas dos filmes.....	21
5. Resultados e Discussão.....	22
5.1. Caracterização dos nanomateriais.....	22
5.1.1. Nanopartículas de ZnO (np-ZnO)	22
5.2. Estudo da deposição dos filmes np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO.	30
5.3. Caracterização da estrutura e morfologia dos filmes.....	37
5.4. Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes.....	43
6. Conclusões.....	56
7. Perspectivas	57
Referências	58
Anexos.....	63
Anexo A. Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO)	63

1. Introdução

Os nanocompósitos a base de óxido de grafeno (GO) e nanopartículas de óxido de zinco (np-ZnO) têm sido estudados com a finalidade de desenvolver dispositivos de baixo custo para armazenamento de energia, como os capacitores eletroquímicos (CE) ou supercapacitores, fotocatalisadores para degradação de poluentes e sistemas para conversão de energia como células fotovoltaicas. O GO é um isolante elétrico que pode ser reduzido por vias química, eletroquímica ou fotoquímica e se tornar um ótimo condutor. Esta característica, associada ao comportamento pseudocapacitivo das np-ZnO, permite a construção de CE de relação custo-benefício positiva. O nível de Fermi do GO e derivados localiza-se imediatamente abaixo da banda de condução das np-ZnO, o que favorece a transferência de carga fotoinduzida a partir da absorção de luz UV pelas np-ZnO. Este mecanismo reduz a taxa de recombinação e melhora o desempenho fotocatalítico das np-ZnO, com impacto direto em tecnologias para remediação ambiental (p. ex. degradação de poluentes) e conversão de energia solar em eletricidade. Além disso, devido à sua estrutura bidimensional e área superficial elevada, o GO serve de plataforma para ancoragem das np-ZnO, o que aumenta a quantidade de np-ZnO e melhora o contato eletrônico no nanocompósito.

O GO e as np-ZnO são nanomateriais de custo muito inferior ao dos respectivos similares, como nanotubos de carbono ou nanopartículas de metais nobres. Isso porque as matérias primas necessárias para sua obtenção são também de baixo custo e porque podem ser produzidos a partir de rotas sintéticas que demandam pouco ou nenhum consumo de energia. O GO, obtido a partir da esfoliação oxidativa do grafite, e as np-ZnO, preparadas pelo método sol-gel, ambos sob temperatura ambiente, formam em meio aquoso ou alcoólico suspensões coloidais estáveis. Essas suspensões podem ser diretamente empregadas na deposição de filmes nanocompósitos, a base para o estudo e a construção dos dispositivos acima citados. A técnica de deposição por automontagem ou LbL (do inglês *layer-by-layer*) não exige o uso de equipamentos ou vidraria sofisticada, pode ser executada sem o controle da atmosfera e os filmes podem ser depositados sobre qualquer tipo de superfície (metal, plástico e cerâmica) de qualquer formato (placa, esfera, bastão, etc). Portanto, assim como a obtenção dos nanomateriais, a deposição de seus respectivos filmes nanocompósitos pela técnica LbL também contribui para o aspecto de baixo custo dos dispositivos baseados em GO e np-ZnO.

Nesse contexto, este projeto de mestrado tem por objetivos preparar e estudar as propriedades eletroquímicas de filmes nanocompósitos de GO e np-ZnO depositados pela técnica LbL. Este estudo visa viabilizar a construção de CE para conversão de energia. Apesar de ser bastante difundida, a técnica LbL não foi explorada na deposição de filmes GO e np-ZnO. No entanto, esta técnica oferece uma oportunidade única para estudar processos de adsorção de nanopartículas sobre a superfície do GO. Também, a técnica LbL permite estudar as propriedades eletroquímicas dos nanocompósitos GO/np-ZnO como função da espessura dos respectivos filmes.

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica resumida sobre os nanomateriais GO e np-ZnO, seu processamento na forma de filmes e aplicações em dispositivos para armazenamento de energia. Posteriormente, serão apresentados os objetivos e os resultados alcançados com o projeto. Ao final, são apresentadas as conclusões.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Óxido de Zinco

Muito antes de o zinco ter sido reconhecido na forma de elemento único, ele já era usado pelos homens primitivos na forma de óxido de zinco. Este composto inorgânico, de fórmula ZnO , tem sido usado desde pelo menos 2000 a.C para fins medicinais, como constituinte de pomadas para tratamento de infecções de pele. Um pouco mais tarde, os romanos descobriram que o minério de ZnO poderia ser usado como fonte de zinco para a produção do bronze. O que se fazia era reagir o cobre com pó de minério de zinco em um forno a altas temperaturas. Este processo produz óxido de zinco como subproduto, uma vez que zinco metálico é liberado na forma de vapor e condensa na forma de óxido ao subir pela chaminé¹.

O ZnO aparece geralmente na forma de um pó branco (Figura 1, em i) insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos ácidos. Sob aquecimento, sua cor muda para amarelo devido a uma perda muito pequena de oxigênio para gerar uma fase não-estequiométrica $Zn_{1-x}O$, ($X \leq 70$ ppm). Sua forma natural, o minério zincita (Figura 1, em ii), possui tons avermelhados que surgem da presença de metais como manganês e ferro¹.

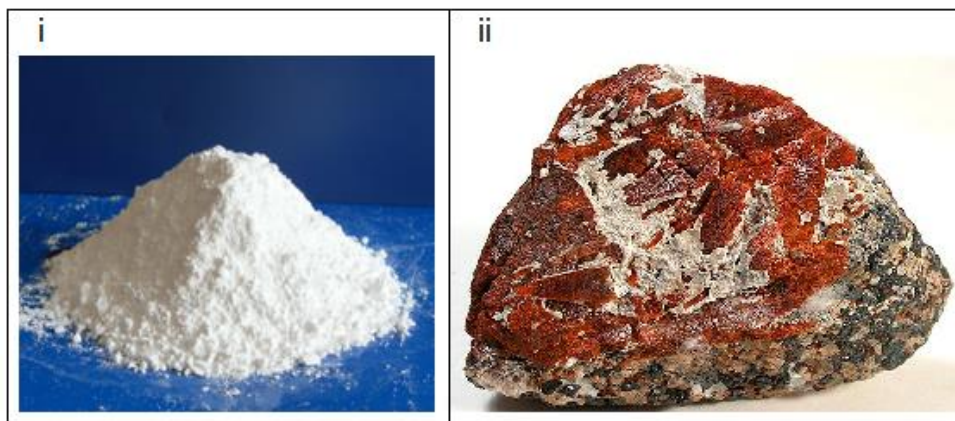


Figura 1: i) Óxido de zinco em pó e ii) mineral zincita. Adaptado de ref^{2,3}.

O ZnO apresenta propriedades térmicas e ópticas que são aproveitadas nas mais diversas aplicações. Sua elevada capacidade calorífica e resistência ao calor, aliadas ao baixo coeficiente de expansão térmica, fazem com que a indústria da cerâmica consuma quantidades consideráveis desse material. Por melhorar a durabilidade química do vidro, é usado na produção de vidros especiais e esmaltes. Encontra uso também como

pigmento na produção de tintas, sendo vantajoso em relação ao "branco de chumbo" tradicional (carbonato básico de chumbo), pois não é tóxico e não é descolorido por compostos de enxofre, mas tem a desvantagem em relação ao TiO_2 por possuir um índice de refração inferior e, portanto, um "poder de cobertura" reduzido. A principal aplicação do ZnO, entretanto, é na indústria da borracha, onde é usado como aditivo em pequenas quantidades para acelerar o processo de vulcanização. O ZnO pode ainda ser usado como aditivo em alimentos e em diversos produtos da área médica, como pomadas, pó de talcos e filtros solares¹.

Na última década tem havido um interesse renovado e um aumento acentuado no número de publicações científicas que tratam desse material, impulsionados pela perspectiva de novas aplicações tecnológicas⁴. Isto se deve a um conjunto único de propriedades opto-eletrônicas, que serão tratadas adiante, e a variedade de técnicas com que diferentes nanoestruturas podem ser fabricadas⁵. Dentre as aplicações potenciais desse material, merece destaque o seu uso em dispositivos opto-eletrônicos, tais como diodos emissores de luz (LED), células solares e fotodiodos. Além disso, o ZnO pode ser usado na fabricação de sensores, células solares e dispositivos eletroquímicos, como supercapacitores^{6,7}.

O ZnO é um sólido iônico, com uma estrutura eletrônica que pode ser descrita em termos da teoria das bandas. Os orbitais atômicos do oxigênio formam uma banda de valência (BV) estreita, essencialmente localizada nos íons O^{2-} individuais, enquanto os orbitais do zinco formam outra banda, de maior energia, conhecida como banda de condução (BC)⁸. A separação de energia entre estas duas bandas, ou *band gap*, é de 3,37 eV para a estrutura maciça com a fase mais comum da wurtzita, a temperatura ambiente⁹. Dessa forma, o ZnO é conhecido como um semicondutor de separação larga de bandas (ou *wide band gap semiconductor*)⁶. Apesar desta elevada separação de bandas, o ZnO é um semicondutor do tipo n, assim como vários óxidos de metais *d*. Nestes casos, esta propriedade se deve a pequenas variações na estequiometria e a um pequeno déficit de oxigênio, fazendo com que alguns elétrons que deveriam estar na BV ocupem a BC, tornando o sólido um condutor⁸.

Além da wurtzita, existem outras duas estruturas cristalinas possíveis para o ZnO: o sal de rocha e a blenda de zinco¹⁰. Em condições ambientais, a estrutura termodinamicamente mais estável é a da wurtzita, podendo passar desta para a fase sal

de rocha a uma pressão de cerca de 9,5 GPa¹¹. A estrutura do tipo blenda de zinco, que é metaestável, pode ser obtida por crescimento epitaxial sobre substratos com simetria cúbica¹².

A figura 2 mostra as possíveis estruturas cristalinas do ZnO. A wurtzita possui uma célula unitária hexagonal e grupo espacial P63mc, enquanto a blenda de zinco e o sal de rocha possuem célula cúbica, com grupos espaciais F43m e Fm3m, respectivamente^{10,13}. Nas estruturas wurtzita e blenda de zinco, cada íon Zn²⁺ (ou O²⁻) possui coordenação tetraédrica. A única diferença entre o arranjo atômico destas duas estruturas é o ângulo entre as unidades tetraédricas, sendo 60° para a blenda de zinco e 0° para a wurtzita¹². Na estrutura do sal de rocha cada íon possui coordenação octaédrica¹².

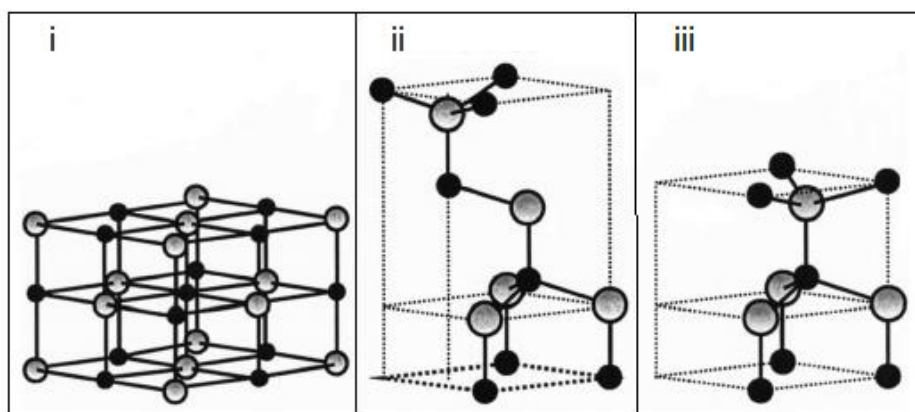


Figura 2. Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (i) sal de rocha, (ii) blenda de zinco e (iii) wurtzita. Os pontos claros e escuros representam, respectivamente, íons Zn²⁺ e O²⁻. Adaptado de ref¹⁴.

Das propriedades ópticas do ZnO, talvez a mais notável seja a sua forte fluorescência a temperatura ambiente. Ao ser exposto à radiação UV, um elétron é promovido da BV para a BC. A emissão fluorescente está relacionada à relaxação radioativa deste estado foto-excitado. O espectro de fotoluminescência (PL) do ZnO apresenta duas bandas de emissão: uma ocorre na região UV, e está relacionada a relaxação direta do elétron para a BV¹⁵. A origem da segunda banda, que ocorre na região visível (verde), ainda não é totalmente compreendida. A explicação aceita atualmente é a de que a presença de defeitos na estrutura cristalina, como sítios vacantes, dá origem a níveis de energia situados na faixa de energia do *band gap*. A

emissão no visível decorre da relaxação a partir destes níveis⁶. A figura 3 apresenta um diagrama com os níveis de energia dos diferentes defeitos no ZnO⁶.

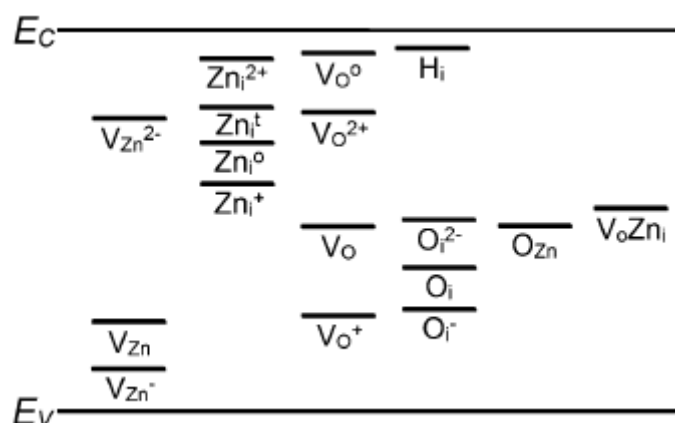
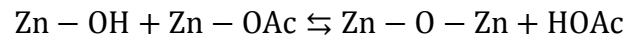
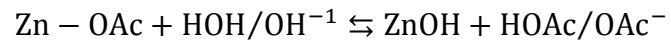


Figura 3. Níveis de energia dos diferentes defeitos no ZnO. Adaptado de ref⁶.

Na figura 3, V_{Zn} , V_{Zn}^- e V_{Zn}^{2+} denotam, respectivamente, vacâncias de zinco neutras, singularmente e duplamente carregadas. Zn_i^+ e Zn_i^{2+} representam zínco intersticiais singularmente e duplamente carregados, enquanto Zn_i^t e Zn_i^0 são zínco intersticiais neutros tetraédricos e octaédricos. V^0 e V_O^0 denotam vacâncias de oxigênio neutras e V_O^+ e V_O^{2+} são vacâncias de oxigênio singularmente e duplamente carregadas. H_i e O_i representam hidrogênios e oxigênios intersticiais, enquanto O_i^{2-} e O_i^- são oxigênios intersticiais singularmente e duplamente carregados. O_{Zn} indica oxigênio antisítio e $V_O Zn_i$ representa um complexo entre vacância de oxigênio e zinco intersticial⁶.

O ZnO pode ser preparado em uma grande variedade de nanoestruturas. Dentre estas, merecem destaque as nanopartículas, que oferecem uma vasta gama de propriedades¹⁶. A rota de síntese empregada exerce uma importante influência nas características das partículas, como morfologia e atividade fotocatalítica¹⁷. Nanopartículas de ZnO (np-ZnO) são geralmente obtidas pelo processo sol-gel. Este é um método que consiste na hidrólise e condensação de um precursor, sendo este geralmente um sal ou alcóxido metálico¹⁸. Com a hidrólise, o precursor é transformado numa suspensão coloidal, ou sol, e após a condensação total, em um gel¹⁸. Em 1991, Spanhel e Anderson propuseram a síntese de np-ZnO pelo método sol-gel utilizando como precursor uma solução de acetato de zinco ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$) em etanol absoluto¹⁹. A etapa de hidrólise e formação do sol é conseguida pela adição de hidróxido de lítio em pó ($LiOH \cdot H_2O$) seguida de forte agitação ultrassônica. Alguns

anos mais tarde, Meulenkamp propôs algumas modificações ao método original de Spanhel e Anderson²⁰. O mecanismo de formação das np-ZnO pelo método sol-gel pode ser descrito pelas seguintes reações²⁰:



2.2. Grafeno e Óxido de Grafeno

O grafite, forma alotrópica mais estável do elemento carbono em condições normais, é um cristal que consiste de muitos planos, ou folhas, de átomos de carbono sp^2 . Em cada folha, os átomos estão arranjados em uma estrutura hexagonal, semelhante a uma colmeia, com uma distância de separação de 0,142 nm. Cada átomo possui um orbital p não hibridizado, perpendicular ao plano de átomos. A sobreposição lateral desses orbitais resulta em um sistema deslocalizado e confere elevada mobilidade eletrônica. As folhas de grafite (Figura 4, em i) mantêm-se unidas por meio de forças secundárias do tipo van der Waals²¹.

A estrutura contendo uma única folha de átomos de carbono de grafite, denominada grafeno (Figura 4, em ii), é de grande interesse tecnológico. Trata-se de um material que tem sido vertiginosamente estudado nos últimos anos, uma vez que possui uma elevada gama de aplicações potenciais²². Dentre estas, podemos citar a fabricação de sensores de gases e dispositivos opto-eletrônicos, como painéis de luz, células solares e transistores de alta frequência^{22,23}. Encontra uso também na construção de dispositivos de conversão e armazenamento de energia, como supercapacitores e baterias de íon lítio²⁴. Todas estas aplicações decorrem de suas propriedades excepcionais, como comportamento semicondutor com energia de *band gap* zero, mobilidade eletrônica a temperatura ambiente de $250\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, condutividade térmica 10 vezes superior a do cobre, de aproximadamente $5000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$, e elevada resistência mecânica, com módulo de Young de 1 TPa ^{22,24}.

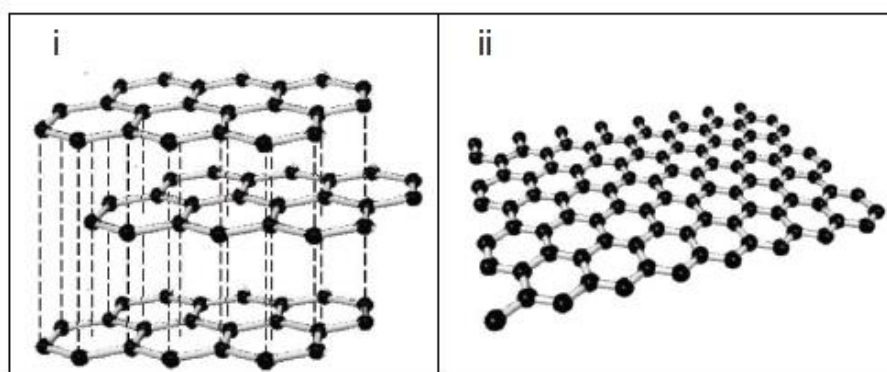


Figura 4: (i) Estrutura do grafite, formado pelo empilhamento de folhas de carbono e (ii) uma única folha, denominada grafeno. Adaptado de ref²⁵.

O grafeno pode ser obtido por meio do método da microesfoliação mecânica, no qual finas camadas de grafite são clivadas com uma fita adesiva e transferidas para um substrato de silício²². Este foi o método utilizado pelos físicos Konstantin S. Novoselov e Andre K. Geim em seus trabalhos sobre preparação, caracterização e isolamento do grafeno, o que lhes rendeu o prêmio Nobel da física de 2010²².

Embora o método da microesfoliação mecânica produza um material de alta qualidade para estudos fundamentais, ele não é apropriado para a produção de materiais a base de grafeno em larga escala, visto que é um processo tedioso e de baixo rendimento. Uma metodologia alternativa, capaz de atender às expectativas de produção em larga escala, é a esfoliação química do grafite, usada para produzir materiais de grafeno quimicamente modificados como o óxido de grafite e óxido de grafeno (GO)²⁶. Neste método, o grafite é tratado com um forte agente oxidante, e grupos oxigenados, como hidroxila, carboxila e epóxi, são inseridos às folhas de carbono. Devido à natureza hidrofílica dessas funcionalidades, as folhas de grafite podem ser esfoliadas em água, formando suspensões estáveis²⁷.

O óxido de grafite, do qual se obtém o GO, foi primeiramente preparado por B. C. Brodie em 1859²⁸. O que ele fez foi reagir o grafite com uma mistura de clorato de potássio e ácido nítrico fumegante. Neste processo, são necessários dias para que a reação se complete²⁹. Aproximadamente um século mais tarde, Hummers e Offeman desenvolveram um procedimento para oxidar o grafite usando uma mistura anidra de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio como meio oxidante²⁶. O método de Hummers e Offeman, além de ser mais brando por substituir o clorato de potássio, explosivo, por permanganato de potássio, é um procedimento muito mais rápido, podendo ser concluído em menos de 2 horas²⁷.

A etapa de esfoliação é conseguida com agitação ultrassônica em solventes polares como a água, em uma etapa posterior³⁰. Se as folhas contêm apenas uma ou poucas camadas de carbonos como o grafeno, recebem o nome de óxido de grafeno (GO)²⁷. A estrutura química precisa do GO tem sido objeto de debate ao longo dos anos e ainda não é muito clara, principalmente devido à complexidade desse material²⁶. O modelo mais aceito atualmente é o de Lerf-Klinowski, segundo o qual o plano basal das folhas de carbono contém grupos hidroxila e epóxi, enquanto uma menor quantidade de grupos carbonilados também está presente, principalmente na forma de ácidos carboxílicos nas bordas da folha²⁷. Ao contrário da maioria dos demais modelos,

baseados em redes regulares compostas de unidades discretas repetitivas, o modelo de Lerf-Klinowski baseia-se em uma estrutura amorfa e não-estequiométrica, podendo ser observado na figura 5²⁷.

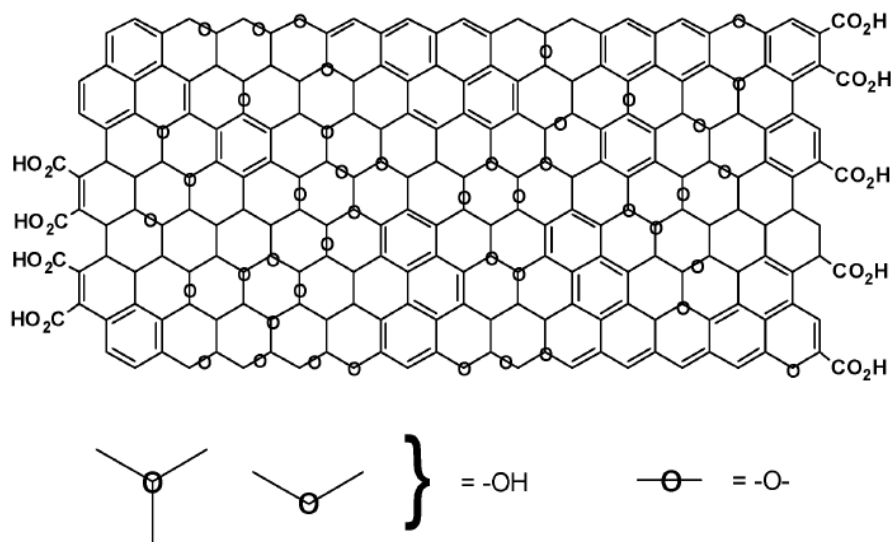


Figura 5. Modelo de Lerf-Klinowsky mostrando os grupos ácido carboxílicos na borda das folhas de GO. Adaptado de ref²⁶.

É importante destacar que o GO é um isolante elétrico, uma vez que a inserção de grupos oxigenados degrada a estrutura eletrônica conjugada do grafeno. A condutividade pode ser recuperada por meio do reestabelecimento do sistema de ligações pi conjugadas, que pode ser conseguido via reação de redução do GO²⁶. O produto da redução de GO, conhecido como óxido de grafeno reduzido (RGO), contém um número de grupos oxigenados consideravelmente menor e possui condutividade comparável a do grafeno original. Para se ter uma ideia, a literatura descreve filmes de RGO com condutividade (*bulk conductivity*) de até 1314 S/cm, apenas uma ordem de grandeza inferior ao valor reportado para filmes de grafeno obtidos pela técnica CVD (*chemical vapor deposition*), de aproximadamente 16000 S/cm^{27,31}.

Dentre as principais estratégias de redução, destacam-se as vias térmica, química, fotoquímica e eletroquímica²⁷. A via química envolve a reação química do GO com um agente redutor adequado. A reação pode ser realizada a temperatura ambiente ou com aquecimento moderado²⁷. Como resultado, não necessita de muitos equipamentos, o que torna a redução química um meio mais fácil e barato de produção de RGO quando comparado ao método térmico, por exemplo²⁷.

A hidrazina tem sido extensivamente usada como agente redutor para a redução química do GO. Ao contrário de outros reagentes redutores utilizados (p. ex. borohidreto de sódio, hidreto de lítio e alumínio, etc.), não reage com a água, podendo ser usada para reduzir dispersões aquosas de GO²⁴. A redução do GO com hidrazina segue o mecanismo proposto por Stankovich, no qual a hidrazina toma parte em uma reação de abertura de anel com epóxidos de acordo com a figura 6²⁴. A reação deve ser conduzida em meio básico, a fim de prevenir a agregação das folhas na suspensão de RGO resultante³².

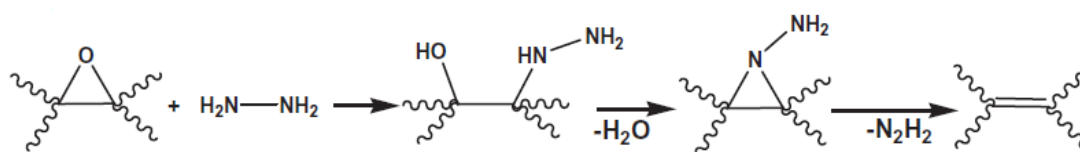


Figura 6. Mecanismo de redução química com hidrazina proposto por Stankovich. Adaptado de ref²⁷.

2.3. Propriedades e aplicações de sistemas híbridos ZnO/GO e ZnO/RGO

Sistemas híbridos de ZnO/GO e ZnO/RGO tem sido fabricados na forma de nanocompósitos por diferentes técnicas e suas propriedades e aplicações estudadas extensivamente nos últimos anos. Dentre as principais aplicações encontradas na literatura, destacam-se o uso como supercapacitores, fotocalisadores e sensores de gás³³.

O desenvolvimento de novas tecnologias de conversão e armazenamento de energia desempenha um papel importante nos dias de hoje. Os CE despontam como dispositivos promissores para o armazenamento de energia, devido à sua elevada capacidade de armazenar carga, superior a de capacitores comuns, e maior ciclo de vida que as baterias recarregáveis. CE são empregados em aplicações que requerem vários ciclos de carga e descarga rápidos, como veículos elétricos, telefones celulares, *flash* de máquina fotográfica, entre outros^{34,35}.

Um CE consiste de dois eletrodos separados por um eletrólito e um separador que previne o contato direto entre os eletrodos. Diferentemente dos capacitores eletrostáticos convencionais, que utilizam um sólido dielétrico separando as cargas, os CE utilizam o efeito de dupla camada para armazenar energia elétrica. Esta dupla camada é gerada pela aplicação de uma voltagem aos eletrodos, que faz com que íons do eletrólito migrem para o eletrodo de carga oposta^{35,36}. Há dois princípios de

armazenamento nesta dupla camada que contribuem para a capacitância total destes dispositivos^{35,36}:

i) Capacitância de dupla camada, atingida pela simples separação de cargas na interface eletrodo/eletrólito. Pode ser quantificada pela equação 1, em que A representa a área superficial, d a distância de separação entre as cargas e ϵ a permissividade elétrica do material do capacitor.

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (1)$$

ii) Pseudocapacitância, caracterizada por uma rápida sequência de reações faradáicas entre o eletrólito e o eletrodo.

Materiais de carbono, como nanotubos, aerogéis e grafenos, são explorados na construção de CE principalmente por possuírem elevadas áreas superficiais, aumentando em muito a contribuição dada pela equação 1³⁵. Óxidos de metais de transição também são uma excelente alternativa para a construção de CE, por possuírem comportamento pseudocapacitor³⁶.

Nanoestruturas de ZnO exibem área superficial elevada e comportamento pseudocapacitivo, este último decorrente da transferência de carga entre o eletrólito e o eletrodo por meio de reações faradáicas rápidas^{7,37}. Além disso, o ZnO apresenta-se como alternativa viável para aplicações em larga escala, pois ao contrário de outros óxidos de metais de transição, como o RuO₂, é barato e não é tóxico³⁸. Materiais a base de grafeno, por outro lado, são usados na construção de capacitores de dupla camada elétrica, no qual a chave para se atingir elevados valores de capacitância é a elevada área superficial e condutividade³⁹. O GO apresenta vantagens em relação ao grafeno na construção destes dispositivos, pois apresenta maior capacitância, menor custo de produção e menor tempo de processamento⁴⁰.

Na tentativa de melhorar o desempenho eletroquímico, sistemas nanocompósitos de ZnO/GO e ZnO/RGO tem sido investigados em diferentes trabalhos. Por meio da caracterização eletroquímica de seus nanocompósitos, foi observado um aumento significativo na capacitância eletroquímica, quando comparada à dos materiais individuais. O maior desempenho pode ser atribuído ao efeito sinérgico resultante da combinação da reação redox do ZnO e da elevada condutividade e área superficial do

GO e RGO^{37,41,42}. A Tabela 1 lista um pequeno número de nanocompósitos ZnO/GO/RGO e parâmetros de desempenho em CE.

Tabela 1. Detalhes sobre construção e desempenho de CE a base de GO/RGO e np-ZnO.

Tipo de material	Método de preparação	Capacitância específica (F/g)	Número de ciclos de estabilidade	referência
Filme nanocompósito de ZnO/RGO	Deposição sol-gel	60,2	180	41
Filme nanocompósito de ZnO/RGO	Pirólise por spray assistida por ultrassom	61,7	106	42
Filme nanocompósito de ZnO/RGO	Reação hidrotérmica	156	5000	38
Estrutura híbrida de ZnO com grafeno 3D.	Deposição de vapor químico e precipitação hidrotérmica	316	1000	7

As np-ZnO são reconhecidas por exibir atividade fotocatalítica na degradação de moléculas orgânicas, como corantes e efluentes industriais⁴³. A fotodegradação de poluentes por semicondutores se inicia com a absorção de luz, seguida da formação de pares elétron-lacuna, ou éxcitons. Uma vez formados, os éxcitons são dissociados na superfície da partícula semicondutora onde conduzem a degradação oxidativa das moléculas de poluentes. No entanto, a recombinação do par elétron-lacuna é geralmente mais rápida que as reações de transferência de carga⁴⁴. Uma alternativa para prevenir a recombinação e aumentar o desempenho catalítico é incorporar materiais a base de carbono, como GO, às partículas semicondutoras⁴⁴. O GO apresenta um nível de Fermi por volta de - 4,7 eV e o RGO em - 4,5 eV, enquanto o nível da BC no ZnO é em -4,0 eV^{26,45}. Desta forma, os elétrons excitados são preferencialmente transferidos para a

superfície do GO/RGO ao invés de recombinarem com as lacunas, como mostra a figura 7.

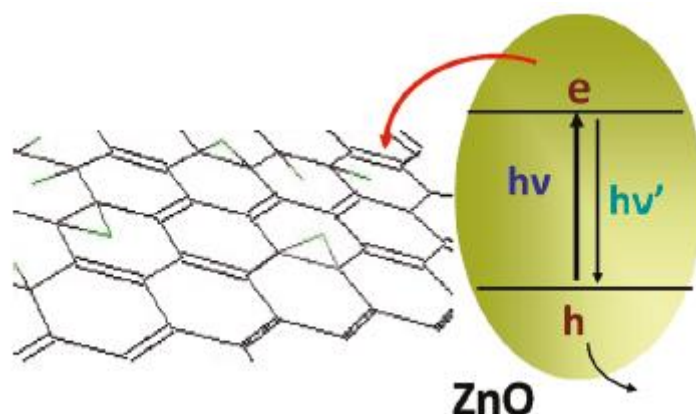


Figura 7. Transferência de um elétron excitado de uma np-ZnO fotoexcitada para a superfície de GO. Adaptado de ref⁴⁶.

O mecanismo ilustrado pela figura 7 é também o principal responsável pela supressão da fluorescência das np-ZnO pelo GO/RGO. A presença da fase GO oferece um caminho alternativo, não radioativo, para a relaxação do estado excitado, o que diminui a intensidade da emissão fluorescente. Kamat *et. al* conduziram uma série de experimentos em que suspensões etanólicas de np-ZnO contendo diferentes quantidades de GO eram expostas à radiação UV⁴⁶. Os resultados mostraram uma sucessiva diminuição da intensidade de emissão fluorescente, a qual era acompanhada da redução do GO para RGO⁴⁶.

2.4. Preparação de filmes nanocompósitos pela técnica LbL

A técnica LbL permite depositar, com elevado controle de espessura em escala nanométrica, filmes ultrafinos de diferentes materiais sobre a superfície de um substrato sólido ou suporte⁴⁷. O processo de deposição de um filme LbL está ilustrado na figura 8. Inicialmente, imerge-se um dado substrato, previamente lavado, e eventualmente funcionalizado, em uma solução contendo um dos materiais de deposição. Em seguida, o substrato é imerso em uma solução de enxague para a remoção do material fracamente adsorvido e secado com jato de ar comprimido ou gás inerte. Na sequência, o substrato é colocado na solução contendo o segundo material, e os processos subsequentes são realizados da mesma forma. Ao final deste procedimento, forma-se uma bicamada dos

materiais utilizados. Este ciclo pode ser repetido quantas vezes se desejar, a fim de se obter filmes com número de bicamadas e, portanto, de espessura variadas¹⁸.

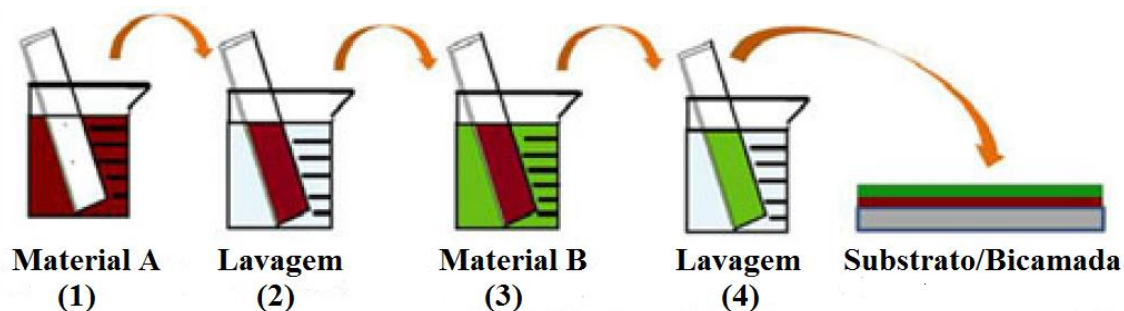


Figura 8. Esquema de deposição de filmes pela técnica LbL. Adaptado de ref⁴⁸.

A formação dos filmes se dá por interações secundárias atrativas entre os diferentes materiais, podendo estas serem de natureza eletrostática, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. Há ainda a possibilidade de depositar filmes por meio da formação de ligações covalentes e por coordenação. A deposição de uma camada pela técnica LbL é um processo autolimitante^{48,49}. No modo eletrostático, o material A e o material B são constituídos de espécies catiônicas e aniônicas, respectivamente. Uma vez que um substrato com superfície funcionalizada com cargas negativas é imerso na solução do material A (etapa 1), há adsorção do material catiônico por atração eletrostática, que cessa quando as cargas negativas do substrato são sobrecompensadas. Ou seja, quando o sinal da carga líquida da superfície do substrato é invertida esse passa a repelir as espécies de mesma carga da solução de deposição e a adsorção se encerra por conta própria. O substrato modificado com uma camada do material catiônico A serve agora de sítio de ancoragem do material aniônico B (etapa 3), que pelo mesmo mecanismo descrito forma uma nova camada. O filme então formado pela execução das etapas 1 a 4 consiste de uma bicamada A/B. A espessura do filme é diretamente relacionada ao número de bicamadas A/B depositadas. De fato, observa-se que para muitos sistemas cátion/ânion, a quantidade de material adsorvido por bicamada é sempre a mesma e, por isso, a espessura do filme cresce linearmente com o número de bicamadas depositadas. Essa é a maior vantagem oferecida pela técnica LbL. Além disso, a técnica LbL é simples, facilmente executada e de baixo custo, uma vez que não exige vidraria sofisticada e pode ser realizada em condições ambientes comuns de laboratório.

A deposição de filmes de GO e np-ZnO, separadamente, pela técnica LbL foi realizada pela primeira vez na década de 1990, baseada na interação eletrostática dos nanomateriais com polieletrólitos. Como já mencionado, o GO em meio básico se comporta como espécie aniônica e por isso já foi depositado diretamente com diferentes polieletrólitos catiônicos, tais como hidrocloreto de poli(alilamina) (PAH)⁵⁰ e de poli(dialildimetil amônio) (PDAC)^{23,51}, poli(etileno imina) (PEI)⁵² e polianilina (PANI)⁵³, partículas coloidais inorgânicas como MnO₂, hidróxidos lamelares de Co-Al, pontos quânticos de CdSe e ácido fosfotungstíco⁵⁴⁻⁵⁷. Por sua vez, filmes de np-ZnO foram preparados via técnica LbL por interação eletrostática com polieletrólitos como PANI⁵⁸ e poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS)⁵⁹ e com nanopartículas aniônicas de TiO₂⁶⁰. Além da interação eletrostática, foram explorados os métodos que envolvem a formação de ligação metálica e coordenação, como a deposição via sinterização com pontos quânticos de CdTe⁶¹ e deposição química em fase vapor na forma de camadas alternadas com Al₂O₃⁶². Apesar do grande número de trabalhos descritos na literatura, não há, até o momento, qualquer um que relate a deposição de filmes nanocompósitos de GO/np-ZnO pela técnica LbL.

3. Objetivos

Este projeto de mestrado tem por objetivo geral preparar e estudar as propriedades eletroquímicas de filmes nanocompósitos de GO e np-ZnO depositados pela técnica LbL visando à construção de CE. Os objetivos específicos são descritos abaixo:

- Sintetizar e caracterizar np-ZnO.
- Preparar nanocompósitos de ZnO/GO e ZnO/RGO na forma de filmes finos pela técnica de automontagem (LbL).
- Caracterizar a estrutura e a morfologia dos filmes depositados.
- Estudar o comportamento eletroquímico dos filmes para uso em CE.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Álcool etílico absoluto PA, hidróxido de amônio 47%, ácido sulfúrico 98%, peróxido de hidrogênio 30%, solução aquosa de hidrazina 24% e sulfato de sódio (Na_2SO_4) foram obtidos da Vetec-Sigma e utilizados sem purificação adicional. Acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidrocloreto de poli (dialil dimetilamônio) PDAC (M_w 400.000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), foram obtidos da Sigma-Aldrich e usados assim como recebidos. A suspensão de GO foi fornecida na concentração de 1,74 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 10$ pelo Laboratório de Pesquisa em Polímeros do Instituto de Química da UnB (LabPol), e usada assim como recebida.

Para o preparo de todas as soluções de limpeza e de deposição dos filmes foi utilizado água ultrapura (resistividade 18 Mohm.cm).

Para o acompanhamento da deposição, os filmes foram depositados sobre lâminas circulares de quartzo (diâmetro: 1,0 cm). Para o estudo do comportamento eletroquímico, os filmes foram depositados sobre substratos de ITO (dimensões: 1 mm x 10 mm x 25 mm; resistividade: 15 ohm.quadrado).

4.2. Síntese das np-ZnO

A síntese das np-ZnO foi realizada pelo método sol-gel, de acordo com o procedimento descrito por Meulenkamp²⁰. Inicialmente, 1,10 g de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram pesados e transferidos para um frasco erlenmeyer e dissolvidos com 50 mL de etanol. A mistura foi aquecida até 80°C e mantida sob agitação magnética até a completa dissolução do acetato, dando origem à solução precursora. Em um segundo erlenmeyer, foi preparada a solução da base, uma mistura de 0,29 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 50 mL de etanol. Esta solução foi submetida à agitação ultrassônica (Branson 450) em banho de gelo, em modo pulsado (1 s ligado, 1 s desligado, 135 W) até a completa dissolução do hidróxido (~15 minutos). Após esta etapa, a solução da base foi reservada. A solução precursora de acetato de zinco foi então resfriada a 0°C em banho de gelo e submetida à agitação ultrassônica em modo pulsado (1 s ligado, 1 s desligado, 135 W), concomitante à adição, gota a gota, da solução da base. Após a adição de todo o volume da solução de base, a mistura reacional foi mantida em banho de gelo e

agitação ultrassônica por mais 5 minutos. Após este período, obteve-se um sol de np-ZnO. O sol foi mantido em geladeira até a deposição dos filmes.

4.3. Síntese de RGO

A suspensão de GO ($1,74 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$) foi inicialmente diluída com solução aquosa de NH_4OH ($\text{pH} = 10$) até atingir a concentração de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$. A redução química de GO para RGO foi realizada de acordo com o seguinte procedimento, descrito na literatura⁶³: 10 mL da solução de GO $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ foram misturados com 5 μL de solução de hidrazina 24% (em massa) e 35 μL de solução de hidróxido de amônio 30% em um balão reacional de 50 mL. O sistema foi mantido sob agitação magnética em banho de glicerina a 90°C por 1 h. Ao término da reação, a suspensão de cor marrom deu lugar a uma de cor preta, o que indica a conversão de GO para RGO. A suspensão foi resfriada e armazenada a temperatura ambiente, ao abrigo da luz, até a deposição dos filmes.

4.4. Limpeza dos substratos e deposição dos filmes

A limpeza das lâminas de quartzo e silício foi realizada de acordo com a seguinte sequência de etapas: 1) imersão em solução “piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 v/v) por 20 min; 2) enxague com água deionizada; 3) imersão em solução RCA ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1 v/v) à 70°C por 30 min; 4) enxague com água deionizada. Ao término destas etapas, as lâminas foram mantidas em um béquer com água deionizada e em geladeira, até a deposição dos filmes.

As lâminas de ITO foram, uma por uma, esfregadas manualmente com luva de látex e com detergente neutro, sendo em seguida transferidas para um béquer contendo água deionizada e detergente neutro. O béquer foi mantido em banho ultrassônico por 20 min. Após este tempo, as lâminas foram extensivamente enxaguadas com água deionizada até a remoção total do detergente. Em seguida, o béquer contendo as lâminas foi completado com água deionizada e mantido em banho de ultrassom por mais 20 min. As lâminas lavadas dessa forma foram então mantidas em água e em geladeira, até a deposição dos filmes.

Os filmes foram depositados pela técnica de automontagem sobre os substratos previamente lavados. Foram usadas as seguintes soluções/suspensões de deposição: PDAC (1 g.L^{-1} , $\text{pH} = 8$), np-ZnO ($8,55 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 9$), GO ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$), RGO ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 12$). Foram depositados dois tipos de filme: $(\text{np-ZnO/GO})_n$ e $(\text{np-ZnO/GO})_n$.

ZnO/RGO_n , onde n representa o número de bicamadas ($n = 1, 3, 5, 7, 10, 20$ e 30). Todo o processo de deposição foi conduzido em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

A deposição de um bicamada np-ZnO/GO consistiu das seguintes etapas: 1) imersão do substrato na solução de np-ZnO por 5 min; 2) lavagem do substrato/ np-ZnO em água deionizada sob agitação magnética por 20 s; 3) secagem do substrato/ np-ZnO com jato de ar comprimido; 4) imersão do substrato/ np-ZnO na solução de GO por 5 min; 5) lavagem e 6) secagem idênticas às etapas 2 e 3. As etapas de (1) a (6) foram repetidas a fim de se obter filmes de np-ZnO/GO com várias bicamadas. Antes da deposição do filme de interesse, uma dupla pré-bicamada de PDAC/GO foi depositada sobre o substrato, seguindo as mesmas etapas descritas, a fim de aumentar o número de sítios de adsorção e melhorar a aderência da primeira bicamada de np-ZnO/GO . A deposição da pré-bicamada de PDAC/RGO e do filme de $(\text{np-ZnO/RGO})_n$ foram realizadas da mesma forma que a do filme de $(\text{np-ZnO/GO})_n$.

4.5. Caracterização estrutural e morfológica dos nanomateriais e filmes

A caracterização estrutural dos nanomateriais foi realizada pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, espectroscopia Raman e difratometria de raios X, DRX. Para FTIR, foi utilizado um espectrômetro Varian 640-IR, no modo ATR. Para Raman, foi empregado um espectrômetro Jobin Yvon T64000, com laser de 514 nm. Ambos os equipamentos foram disponibilizados pelo Laboratório CNano, do Instituto de Física da UnB. Para DRX, foi empregado um difratômetro D8 Focus (Bruker), localizado na Central Analítica do IQ-UnB. Os difratogramas foram obtidos utilizando um incremento de $0,05^\circ$ e velocidade $0,5^\circ \text{ graus.min}^{-1}$.

A caracterização das suspensões de np-ZnO , GO e RGO foi realizada por espectroscopia de absorção UV-vis com um espectrofotômetro Agilent Cary 8454 (Agilent technologies) na faixa de 200 nm a 1100 nm. A morfologia das nanopartículas de ZnO e das folhas de GO e RGO foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão, MET. Para as np-ZnO , as medidas foram realizadas com um microscópio JEOL JEM-2100, disponível no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal de Goiás (LabMic-UFG), enquanto que para o GO e RGO, foi utilizado um microscópio JEOL JEM-1011, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de

Biologia da UnB. A difração de elétrons de área selecionada (SAED) das np-ZnO foi realizada com uma área selecionada de $100 \mu\text{m}^2$. O diâmetro hidrodinâmico e o potencial zeta foram medidos em um equipamento Malvern, modelo Zetasizer ZS90, disponibilizado pelo Laboratório de Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da UnB.

A deposição dos filmes de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis. Para isto, foram obtidos os espectros UV-Vis de filmes com 1, 3, 5, 7, 10, 20 e 30 bicamadas. Os filmes de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO com 10 bicamadas foram caracterizados por espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Para XPS, foi utilizado um sistema personalizado Specs XPS (analisador hemisférico de energia PHOIBOS 100/150), localizado no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF-RJ). A morfologia dos filmes foi investigada por microscopia eletrônica de varredura, MEV EDS (Jeol JSM – 7001F, no modo SE – elétrons secundários) no laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Biologia da UnB.

4.6. Caracterização das propriedades eletroquímicas dos filmes

A caracterização eletroquímica dos filmes foi realizada por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e crono potenciometria (CP) com o auxílio de um potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm), disponível no LabPol. As medidas eletroquímicas foram conduzidas em temperatura ambiente em solução de Na_2SO_4 (0,1 M, pH = 6,2) em uma célula de três eletrodos, com o filme depositado sobre ITO como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Os voltamogramas foram registrados em uma janela de potencial de -0,2 V até 0,5 V, em diferentes velocidades de varredura (50, 100, 200, 300 e 400 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Os espectros de EIS foram registrados na faixa de 100 Hz a 100 kHz, com amplitude de potencial de 100 mV. O valor de 0,1 V foi utilizado para o potencial da célula.

Para a realização das medidas CP, foram inicialmente injetadas diferentes correntes de carga-descarga no eletrodo de trabalho, utilizando uma janela de potencial fixa de -0,2 V até 0,5 V. A fim de avaliar a estabilidade eletroquímica dos filmes, foram realizados 1000 ciclos de carga e descarga, com uma corrente escolhida de 5 μA .

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização dos nanomateriais

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da síntese e caracterização das np-ZnO. A caracterização do GO e RGO é apresentada em anexo.

5.1.1. Nanopartículas de ZnO (np-ZnO)

A suspensão coloidal das np-ZnO apresentou cor branca translúcida, como mostra a fotografia digital da figura 9. A concentração do ZnO na suspensão coloidal foi determinada por gravimetria e o valor obtido foi de 8,55 g/L (0,11 M). Este valor encontra-se um pouco acima do esperado (0,1 M), o que se deve à evaporação de uma parte do solvente (etanol). O espectro de absorção UV-Vis suspensão diluída com etanol, apresentado na figura 10, está em conformidade com aqueles da literatura^{19,20}. Nele, pode-se observar um pico de absorção no ultravioleta, em 340 nm, atribuído à transição eletrônica entre as bandas de valência e de condução (representadas pelos orbitais 2p do oxigênio e os orbitais 4s do zinco, respectivamente) e à formação do éxciton.



Figura 9. Fotografia digital da solução coloidal das np-ZnO.

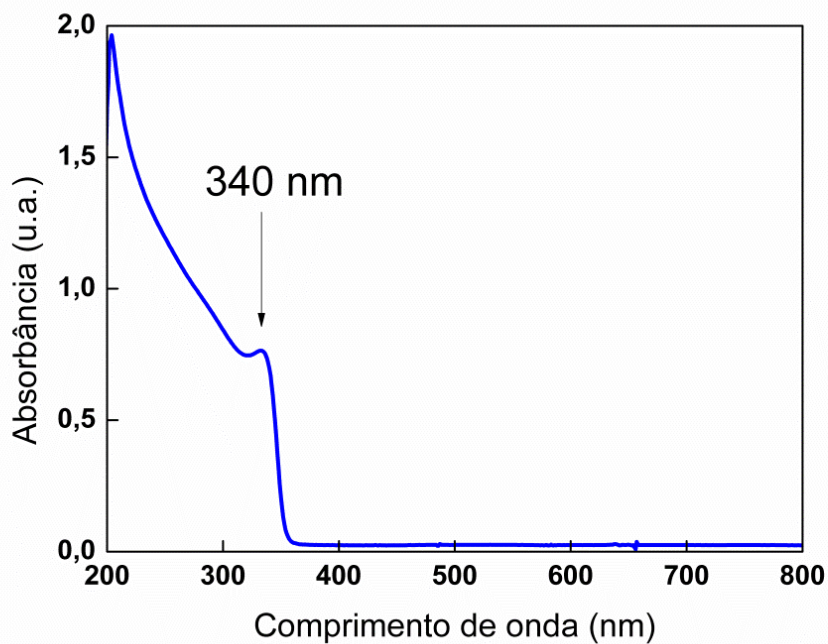


Figura 10. Espectro de absorção UV-Vis da solução coloidal das np-ZnO.

Com o auxílio do espectro de absorção mostrado acima, foi possível encontrar a energia de bandgap (E_g) das np-ZnO. O procedimento, originalmente descrito por Tauc⁶⁴, consiste em reconstruir o espectro UV-Vis na forma de um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/r}$ em função de $h\nu$, em que α , h e ν são a absortividade molar, constante de Planck e frequência da radiação, respectivamente. O valor de r denota a natureza da transição, sendo 0,5 para semicondutores de bandgap direto como o ZnO^{7,65}. A energia de bandgap é então obtida pela extrapolação da porção linear da curva para interceptar o eixo das abcissas. A figura 11 a seguir apresenta o gráfico de Tauc para as np-ZnO.

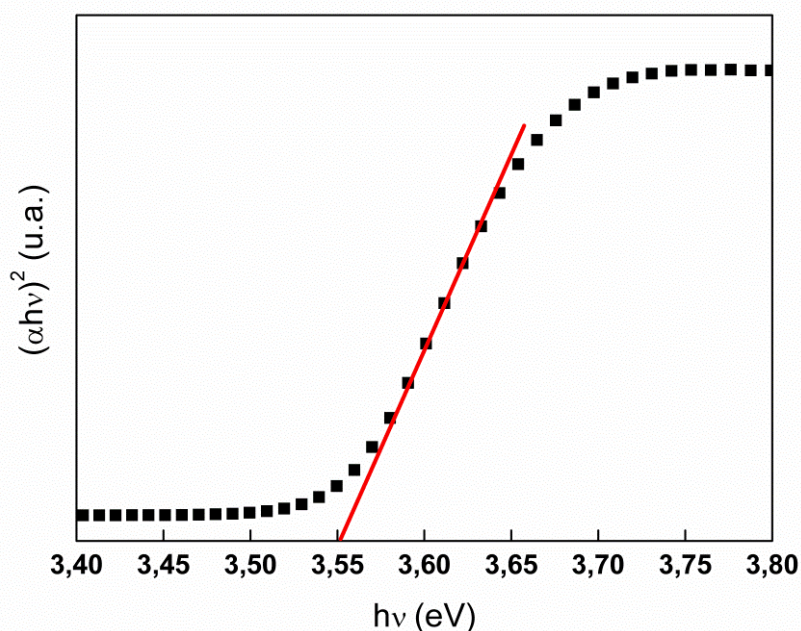


Figura 11. Gráfico de Tauc das np-ZnO. A porção linear da curva foi extrapolada para interceptar o eixo das abscissas, como indica a reta vermelha.

Para selecionar e justificar a região linear para a extrapolação, foi utilizada a seguinte abordagem, descrita na literatura⁶⁵: Inicialmente, foram selecionadas janelas de 7 pontos da planilha com os dados de $(\alpha h\nu)^2$ e $h\nu$, centradas em diferentes valores de energia. Em seguida, foram realizadas regressões lineares em cada uma destas regiões. O mesmo procedimento foi adotado com janelas de 5 e 9 pontos. O impacto da largura da janela selecionada na qualidade do ajuste é ilustrado na figura 12, em i, que mostra a variação nos valores de R^2 de cada regressão em função das diferentes regiões, expressas em termos de suas energias medianas. Quanto menor o número de pontos selecionados para o ajuste, maiores foram os respectivos valores de R^2 . Os melhores ajustes são encontrados na faixa de energias medianas de 3,59 a 3,63 eV, marcada com uma elipse vermelha na figura. Cada regressão linear pode ser usada para encontrar o intercepto com o eixo x, fornecendo assim os valores de E_g das np-ZnO. A figura 12 mostra como estes valores variam com a região de ajuste selecionada (em ii). Os melhores valores de R^2 correspondem aos valores de E_g marcados na elipse, todos em torno de 3,55 eV. Este valor é superior ao relatado na literatura para a estrutura maciça do ZnO (3,37 eV). Este aumento se deve ao efeito de confinamento quântico dos portadores de carga, resultante do tamanho nanométrico das partículas.

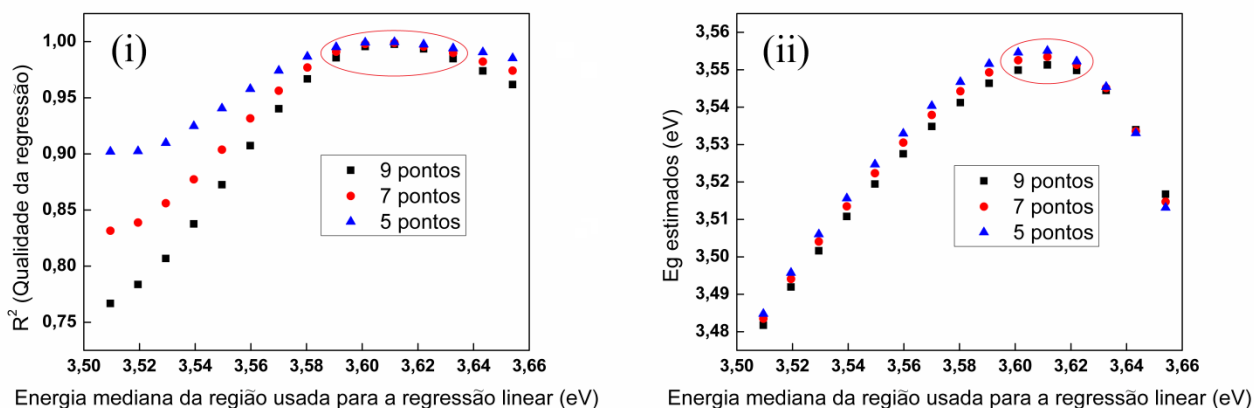


Figura 12. (i) Valores de R^2 de cada regressão linear e (ii) seus valores de E_g estimados em função das diferentes regiões de ajuste, expressas em termos de suas energias medianas.

A figura 13 mostra uma fotografia digital da suspensão de ZnO quando exposta à radiação de uma lâmpada UV (320 nm). Como pode ser observado, o coloide emite cor verde quando excitado com radiação ultravioleta, como resultado da relaxação eletrônica da banda de condução para os níveis de energia de defeitos (p. ex. vacâncias de oxigênio).



Figura 13. Fotografia digital da solução de ZnO quando exposto à radiação UV.

O espectro FTIR da amostra seca de ZnO (pó) é apresentado na figura 14. Algumas bandas podem ser encontradas na faixa de 1000 a 4000 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento dos grupos hidroxila e carboxilato do acetato de zinco ligados à superfície das np-ZnO. A banda em 3435 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila, enquanto que as bandas em 1577 e 1427 cm^{-1} se referem, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos carboxilato do acetato coordenado à superfície das partículas^{66,67}. Abaixo de 1000 cm^{-1} , verifica-se uma banda em 438 cm^{-1} , correspondendo ao modo E₂ da estrutura hexagonal da wurtzita⁶⁸.

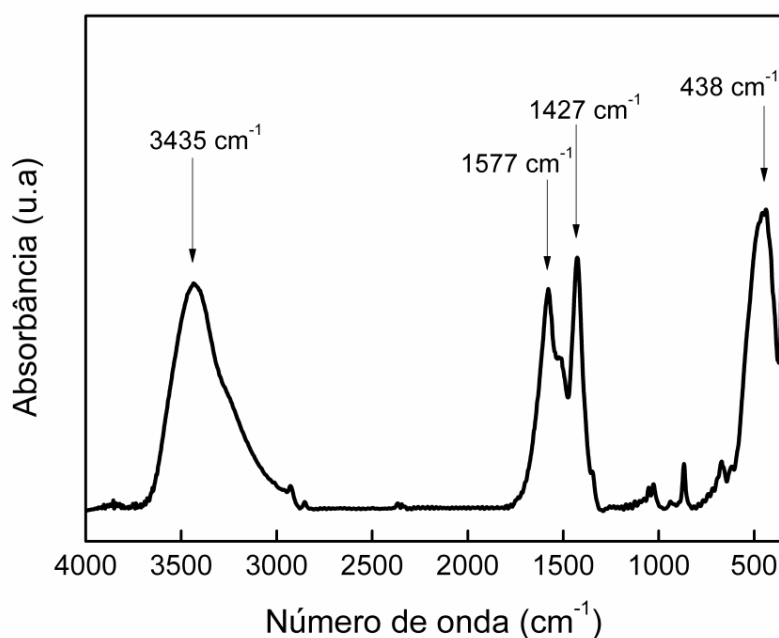


Figura 14. Espectro FTIR do pó de ZnO.

A caracterização estrutural da amostra de ZnO foi complementada por DRX. O difratograma das np-ZnO, mostrado na figura 15 apresenta um padrão de difração que confirma a obtenção da fase wurtzita¹⁹. O alargamento dos picos se deve ao pequeno tamanho dos cristais²⁰.

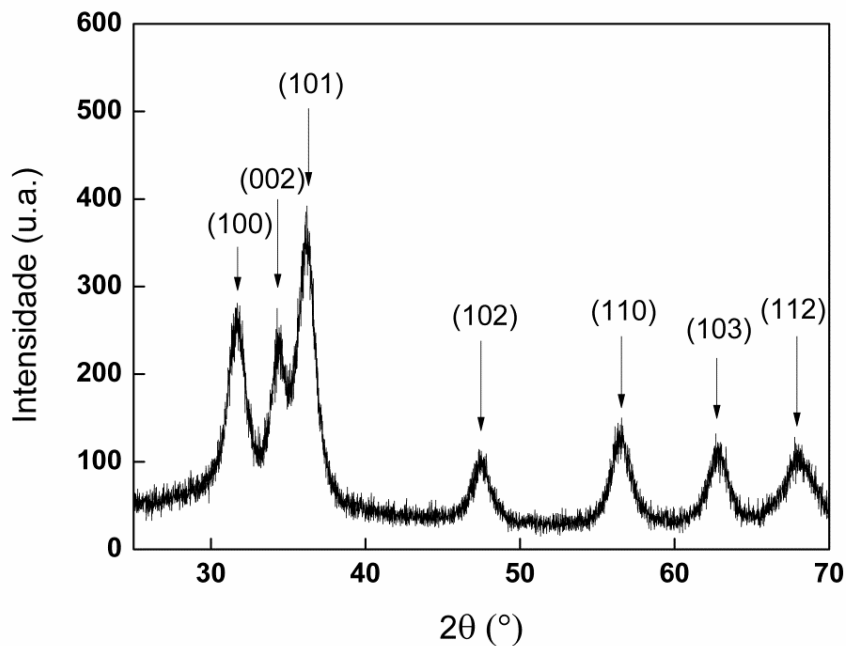


Figura 15. Difratoograma de raios X do pó de ZnO, com os picos atribuídos a diferentes planos de reflexão.

O tamanho médio das partículas foi calculado com o auxílio da equação de Scherrer (equação 2), dada por:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

onde D é o diâmetro médio das partículas, K é a uma constante dependente do formato da partícula (K = 0,9 para o formato esférico), λ é o comprimento de onda da radiação de raios X (Cu, $K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de difração. O pico mais intenso ocorre em $2\theta = 36,2^{\circ}$ e é atribuído a reflexão no plano (101). O valor estimado para D foi de 11,86 nm.

As np-ZnO sintetizadas apresentam formato elipsoidal, como revela a micrografia de MET apresentada na figura 16. A imagem de SAED inserida mostra os anéis de difração de elétrons, sendo o anel mais intenso correspondente ao plano (101) da wurtzita⁶⁹. A figura 17 mostra uma micrografia de MET de alta resolução, na qual se observam vários planos cristalinos de uma partícula de ZnO.

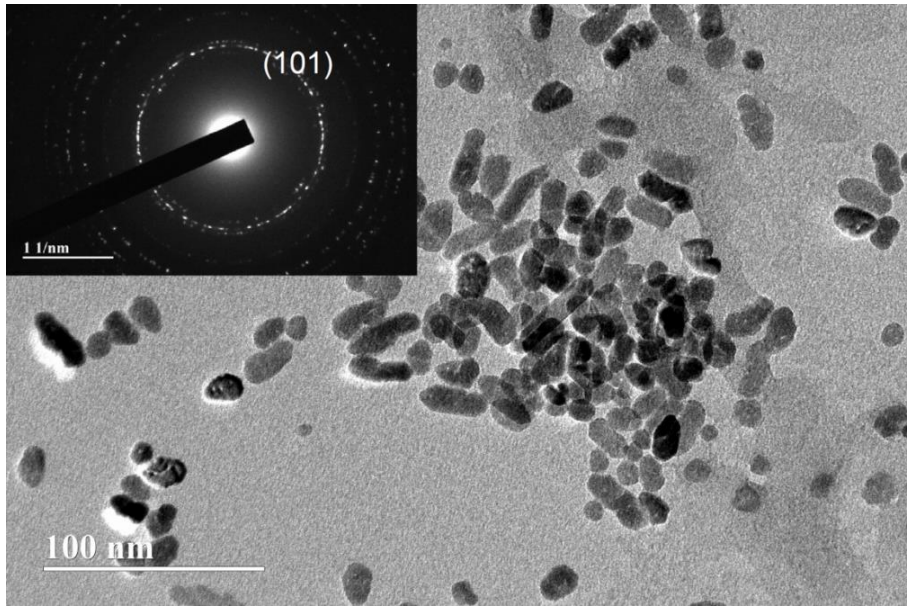


Figura 16. Micrografia MET das np-ZnO sintetizadas, com uma imagem SAED inserida.

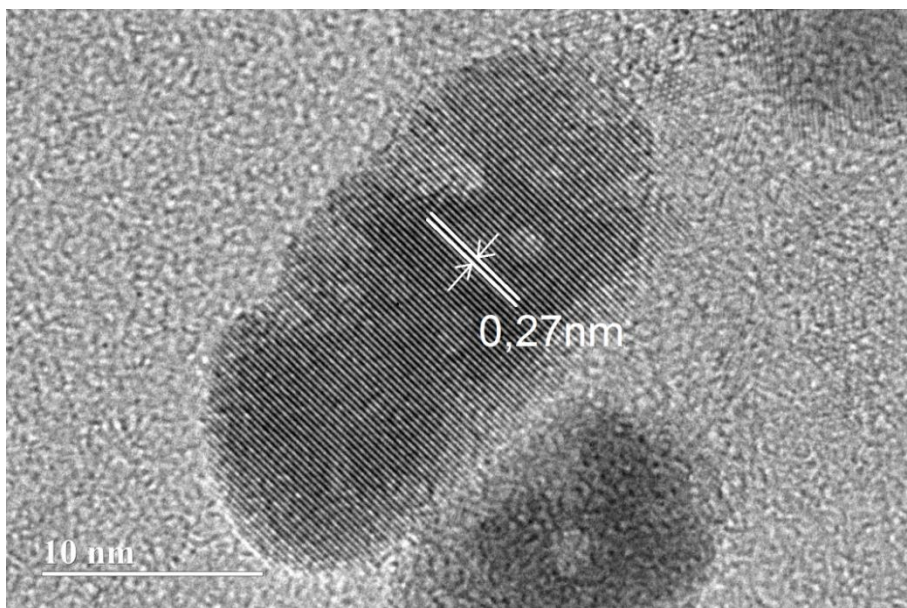


Figura 17. Micrografia MET de alta resolução de um np-ZnO mostrando o espaçamento entre os planos (101).

O espaçamento entre os planos cristalinos determinado foi de 0,27 nm, compatível com o valor de 0,28 nm esperado para os planos (101) do ZnO com estrutura da wurtzita, calculado com a equação 3:

$$d^{-2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

onde d é o espaçamento interplanar, h , k e l são os índices de Miller do plano cristalográfico e a e c são os parâmetros de rede.

Para a obtenção da distribuição de tamanhos das np-ZnO, foram contados o comprimento e a largura de 300 partículas nas micrografias MET. A distribuição de larguras das np-ZnO é apresentada no histograma da figura 18. O comprimento (X_{MET}) e largura (L_{MET}) médios obtidos foram, respectivamente, de 15,75 nm e 11,16 nm \pm 0,23 nm.

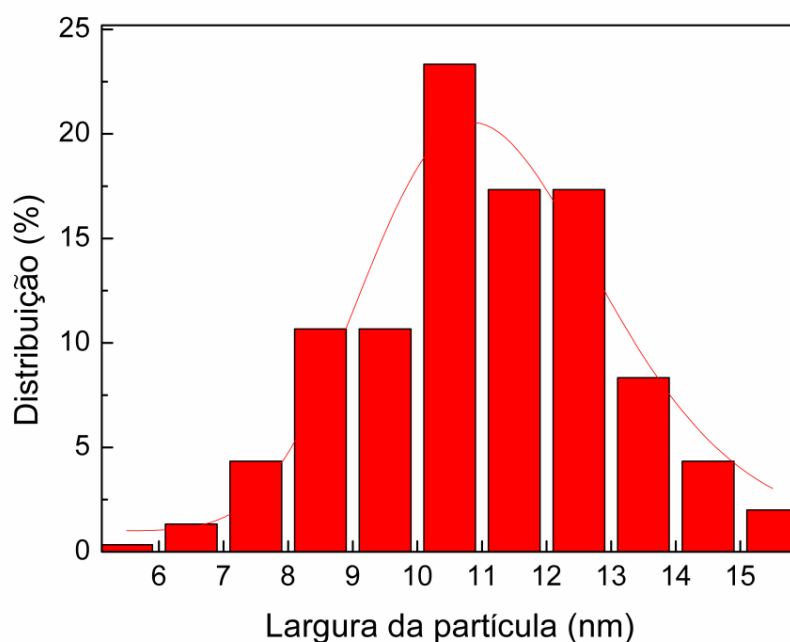


Figura 18. Distribuição de larguras das np-ZnO.

A suspensão coloidal permaneceu estável durante um período de aproximadamente uma semana na geladeira. A baixa estabilidade apresentada pelo coloide é esperada quando se emprega a rota de síntese utilizada neste trabalho, pois as partículas são dispersas em etanol e, por isso, não apresentam carga superficial que pudesse mantê-las suspensas por repulsão eletrostática¹⁵. A tabela 2 mostra o valor do potencial zeta (ζ) das np-ZnO nas condições de preparação e uso. O valor tão próximo de zero reflete na rápida agregação das partículas, uma vez que não há estabilidade eletrostática. A tabela apresenta também o valor de diâmetro hidrodinâmico (DH) das np-ZnO, juntamente com os tamanhos médios calculados via DRX (D_{DRX}) e MET (L_{MET} e X_{MET}). O valor de DH obtido é consideravelmente maior que os tamanhos

obtidos pelas demais técnicas, uma vez que estas não medem a camada de solvatação que envolve as np-ZnO.

Tabela 2. Propriedades coloidais e tamanhos médios calculados via DRX e MET para as np-ZnO.

Parâmetro	Valor
ζ (mV)	-1,38
DH (nm)	37,52
D _{DRX} (nm)	11,86
L _{MET} (nm)	11,16
X _{MET} (nm)	15,75

5.2. Estudo da deposição dos filmes np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO.

Para o estudo da deposição dos filmes, foram preparados filmes de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO com diferentes números de bicamadas sobre substratos de quartzo. A adsorção dos nanomateriais por bicamada depositada foi monitorada *ex-situ* por espectroscopia de absorção UV-Vis. A escolha pelo quartzo se deve à transparência na região UV-Vis do espectro eletromagnético. Os espectros das bicamadas de número 1, 3, 5, 7 e 10 para os filmes de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO são apresentados de modo comparativo nas figuras 19 e 20, respectivamente. Em cada uma, o gráfico inserido mostra a variação da absorbância em 340 nm em função do número de bicamadas.

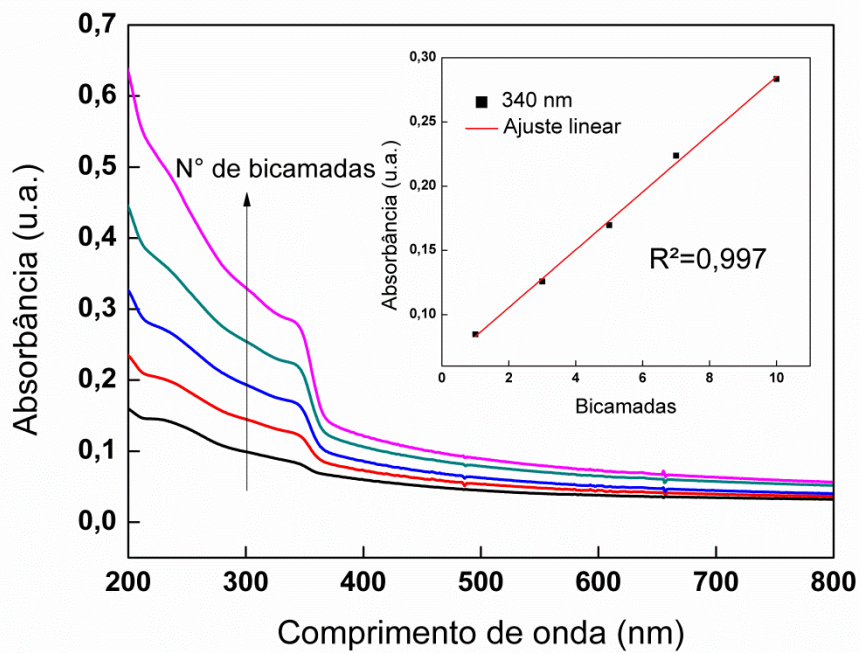


Figura 19. Espectros de absorção UV-Vis das bicamadas de np-ZnO/GO. O gráfico inserido mostra a variação da absorbância dos filmes em 340 nm com o número de bicamadas.

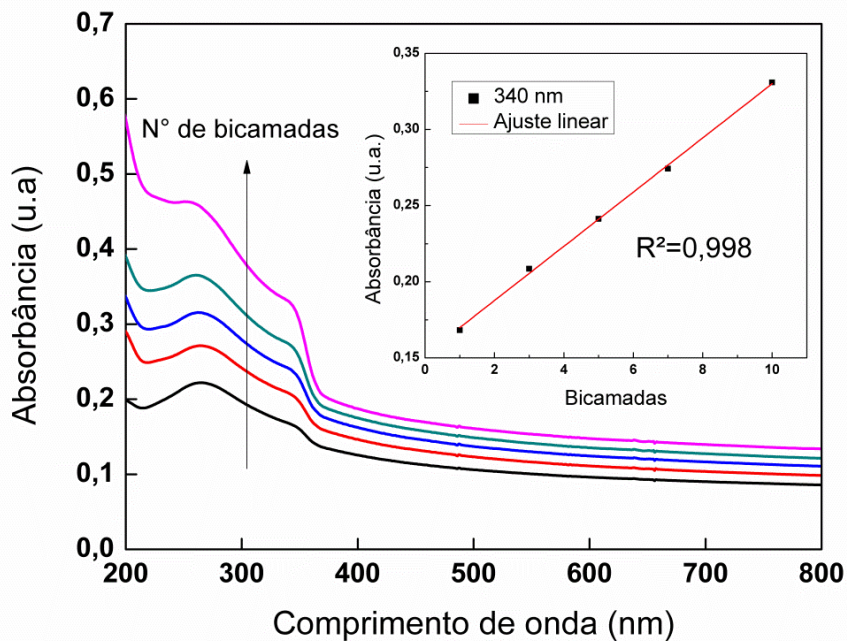


Figura 20. Espectros de absorção UV-Vis das bicamadas de np-ZnO/RGO. O gráfico inserido mostra a variação da absorbância dos filmes em 340 nm com o número de bicamadas.

O comprimento de onda de 340 nm foi escolhido para monitorar a adsorção dos nanomateriais nos filmes. A partir de uma regressão linear dos pontos experimentais, as seguintes equações de reta foram obtidas:

$$y_1 = 0,06052 + 0,0225x \quad (4)$$

$$y_2 = 0,15201 + 0,0178x \quad (5)$$

onde y_1 e y_2 são as absorvâncias, em 340 nm, dos filmes de GO e RGO, respectivamente, e x o número de bicamadas depositadas. Os valores de R^2 obtidos do ajuste (0,997 para GO 0,998 para RGO) confirmam que os pontos experimentais ajustam-se muito bem às retas propostas. O crescimento linear da absorvância de cada filme com o número de bicamadas indica que quantidades iguais de material são adsorvidas ao substrato a cada ciclo de deposição.

Os resultados apresentados acima mostram ainda que, por apresentar maior inclinação da reta, o filme de np-ZnO/GO apresenta maior crescimento de massa que o de np-ZnO/RGO. Esse resultado está de acordo com o modelo de adsorção governado por ligação covalente proposto neste trabalho. De fato, a literatura descreve híbridos de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO nos quais os íons Zn^{2+} das np-ZnO estão adsorvidos às folhas via interação de coordenação dos grupos epóxi (C-O-C) e hidroxila (OH^-)^{37,70}. Por apresentar uma quantidade muito maior desses grupos, as folhas de GO são capazes de ancorar mais nanopartículas de ZnO por deposição. Na figura 21 é ilustrado o modelo de interação entre as np-ZnO e as folhas de GO.

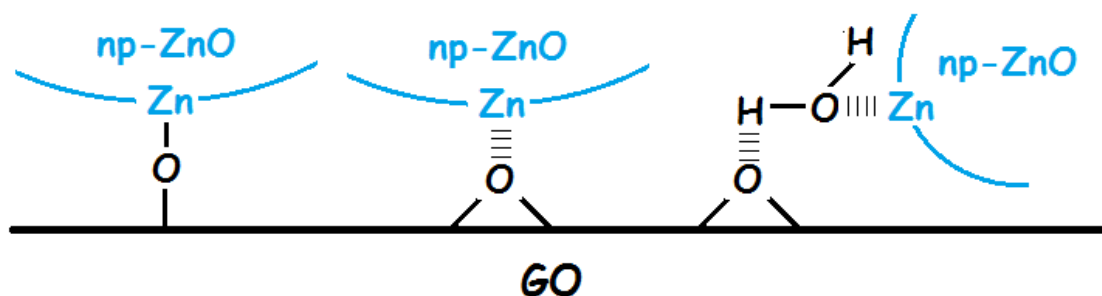


Figura 21. Ilustração do modelo de interação entre as np-ZnO e as folhas de GO.

Os espectros dos filmes de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO são bastante semelhantes aos dos materiais individuais. Por exemplo, o espectro de np-ZnO/RGO apresenta bandas em 270 nm, característica do RGO, e em 340 nm, característica do ZnO. A fim de determinar qual a contribuição em massa de cada material para a estrutura dos filmes, foram obtidos os espectros dos materiais puros (suspensões de GO, RGO e np-ZnO) em diferentes concentrações. A partir destes dados, foram construídas curvas de calibração no comprimento de onda de 340 nm. As figuras 22, 23 e 24 apresentam, respectivamente, os espectros das suspensões de ZnO, GO e RGO, com as respectivas curvas calibração.

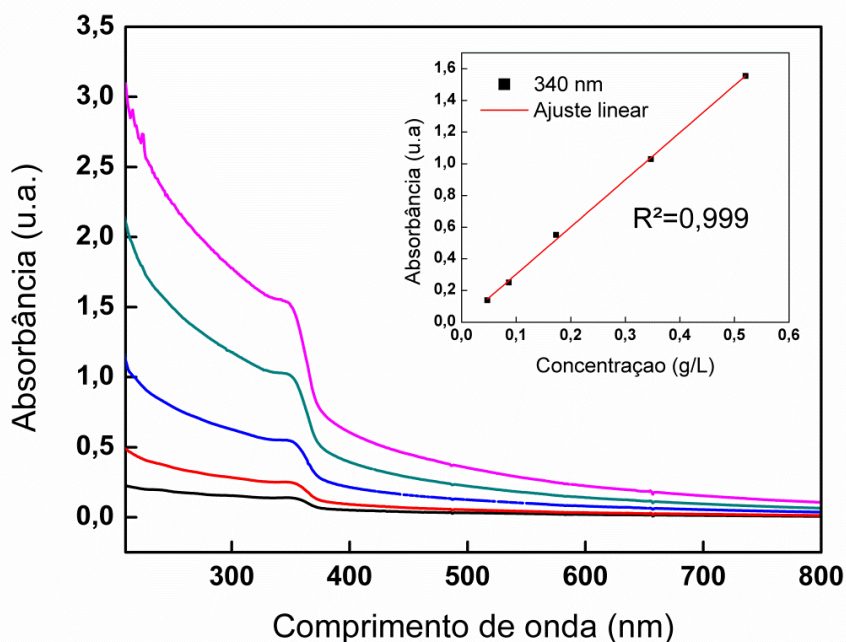


Figura 22. Espectros de absorção UV-Vis das suspensões de np-ZnO em diferentes concentrações. O gráfico inserido representa a curva analítica do material em 340 nm.

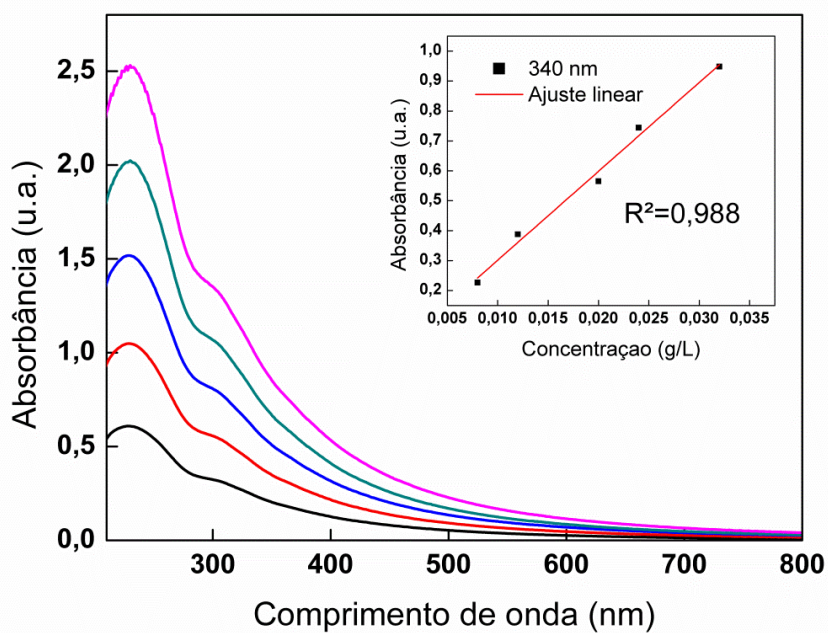


Figura 23. Espectros de absorção UV-Vis das suspensões de GO em diferentes concentrações. O gráfico inserido representa a curva analítica do material em 340 nm.

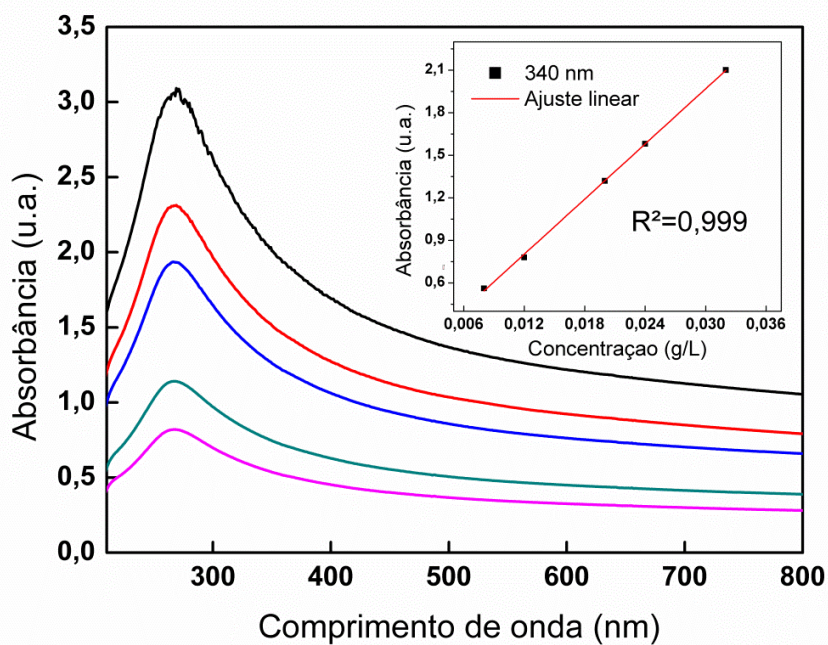


Figura 24. Espectros de absorção UV-Vis das suspensões de RGO em diferentes concentrações. O gráfico inserido representa a curva analítica do material em 340 nm.

A concentração mássica/área dos filmes foi estimada a partir da lei de Lambert-Beer. O procedimento é apresentado a seguir para os filmes de np-ZnO/RGO com diferentes bicamadas. Inicialmente, os espectros de absorção UV-Vis dos filmes de np-ZnO/RGO nas bicamadas de número 10, 20 e 30 foram medidos e são apresentados na figura 25.

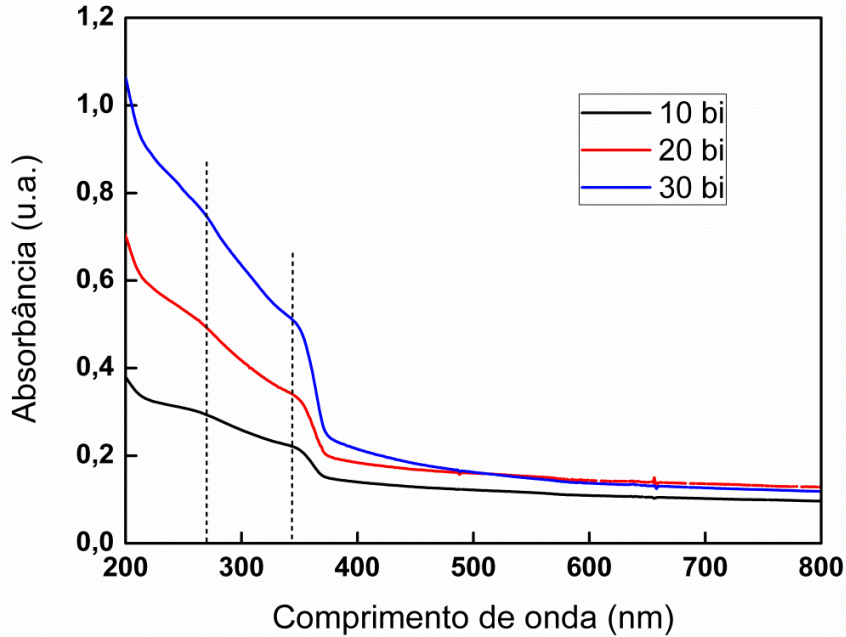


Figura 25. Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de np-ZnO/RGO nas bicamadas de número 10 (curva preta), 20 (curva vermelha) e 30 (curva azul).

Os valores de absorbância em 270 e 340 nm foram divididos em duas contribuições, sendo uma das np-ZnO (Abs_{ZnO}) e a outra do RGO (Abs_{RGO}). Dessa forma, o seguinte sistema de equações lineares foi estabelecido:

$$Abs_{filme}(270nm) = Abs_{ZnO}(270nm) + Abs_{RGO}(270nm) \quad (6)$$

$$Abs_{filme}(340nm) = Abs_{ZnO}(340nm) + Abs_{RGO}(340nm) \quad (7)$$

A fim de resolver este sistema, foram calculados, para cada material, os valores da constante c , definida como a razão entre as absorbâncias nos comprimentos de onda de 340 e 270 nm ($c = Abs_{340}/Abs_{270}$). Este valor é intrínseco de cada material (0,76 para o ZnO e 0,68 para o RGO). A resolução das equações (6) e (7) forneceu os valores de

$Abs_{ZnO}(340nm)$ e $Abs_{RGO}(340nm)$. A partir destes e da seguinte relação (Lei de Beer), as concentrações mássica/área dos materiais no filme foram calculadas:

$$Abs(340nm) = abc \quad (8)$$

onde $Abs(340nm)$ representa a absorvância (em 340 nm) do material, a é o seu coeficiente de extinção (em $cm^2.g^{-1}$), determinado a partir de sua curva analítica, b é o caminho óptico ($b = 1$ cm) e c é a sua concentração (em $g.cm^{-3}$).

As massas de ZnO e RGO nos filmes foram determinadas multiplicando-se as concentrações mássica/área de cada material pela área dos filmes (medida com o auxílio de um paquímetro digital). A massa total é dada pela soma das massas individuais. O mesmo procedimento foi adotado na determinação da massa do filme de np-ZnO/GO com 10 bicamadas, com a única diferença que, para o cálculo, foi utilizada como constante c a razão das absorvâncias nos comprimentos de onda de 340 e 230 nm. A tabela 3 sumariza os valores de concentração mássica/área de cada material, juntamente com as áreas e massas totais de cada filme. Os valores encontrados corroboram o resultado de que, no filme com GO, a quantidade de material adsorvida por ciclo de deposição é maior do que com RGO.

Tabela 3. Concentração mássica/área dos materiais nos filmes, juntamente com as áreas e massas totais dos filmes.

Filme		Concentração mássica/área ($\mu g/cm^2$)			Área (cm^2)	Massa total (μg)
		np-ZnO	GO	RGO		
np-ZnO/GO	10 bi	41,94	0,62	-	0,50	21,28
	10 bi	14,00	-	1,07	0,42	6,33
np-ZnO/RGO	20 bi	15,68	-	1,53	0,49	8,52
	30 bi	18,23	-	2,50	0,52	10,70

5.3. Caracterização da estrutura e morfologia dos filmes.

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada por espectroscopias Raman e XPS. Na figura 26 são apresentados os espectros Raman dos filmes de (np-ZnO/GO)₁₀ e (np-ZnO/RGO)₁₀, respectivamente. A presença das fases GO e RGO é confirmada pelas bandas D e G, presentes em ambos os filmes. A banda em 436 cm⁻¹ é atribuída ao espalhamento por fônons de simetria E_{2g} da fase wurtzita no ZnO⁷¹.

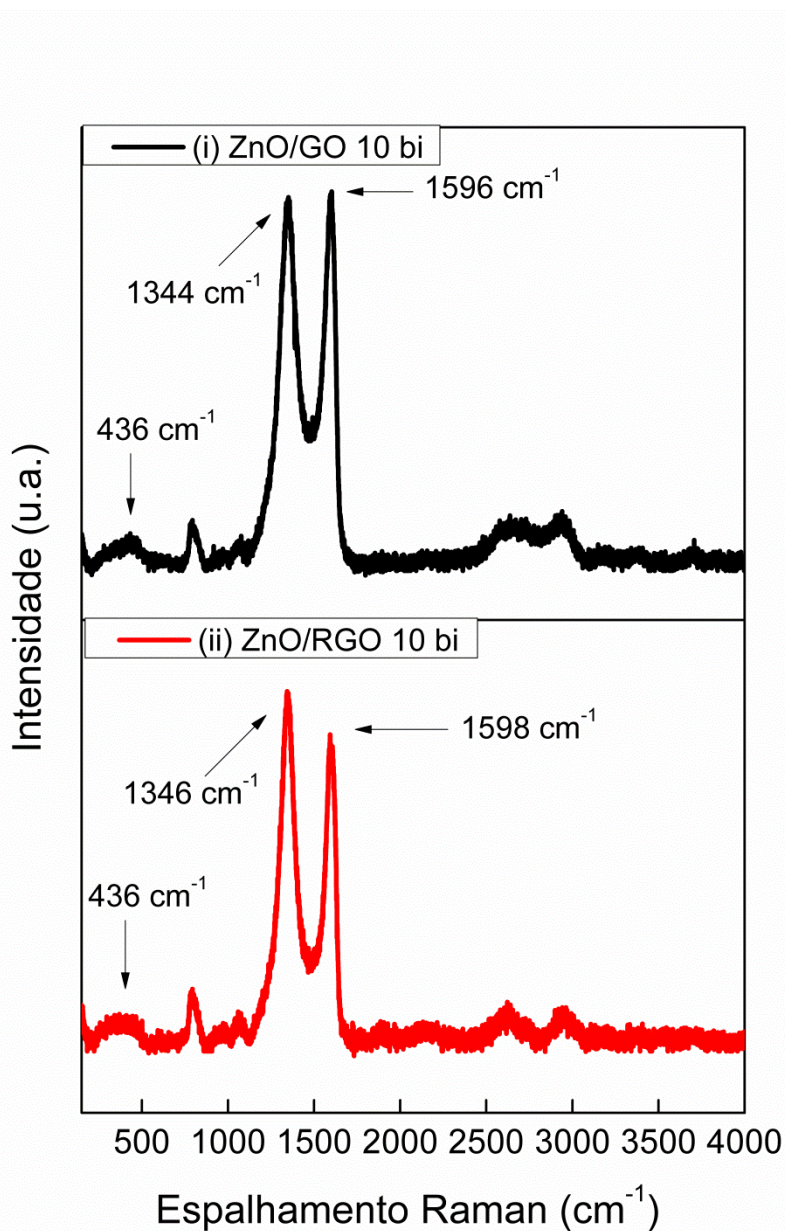


Figura 26. Espectros Raman dos filmes de (i) (np-ZnO/GO)₁₀ e (ii) (np-ZnO/RGO)₁₀.

Na tabela 4 são apresentados os valores das posições das bandas D e G dos nanomateriais e filmes, juntamente com os deslocamentos das bandas D e G nos filmes em relação às amostras puras de GO e RGO (Δ_D e Δ_G). Como pode ser observado, o deslocamento é positivo para a banda G em ambos os filmes. Isto se deve ao aumento na rigidez nas folhas de GO e RGO pela presença das np-ZnO, dificultando o espalhamento de primeira ordem. Por outro lado, a banda D foi deslocada para valores negativos. Efeitos de deslocamento semelhantes já foram observados para compósitos de GO com íons metálicos e fornecem subsídio para uma interação covalente (via coordenação) entre os grupos oxigenados das folhas de GO (e RGO) e as np-ZnO^{72,73}. A tabela ainda traz os valores da razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para ambos os filmes. Pode-se observar que essa razão é maior nos filmes que nos materiais puros. De acordo com a literatura, esse aumento deve ao aumento na desordem dos domínios sp^2 provocado pela presença das np-ZnO entre as folhas, bem como a uma diminuição do tamanho médio desses domínios^{37,74}.

Tabela 4. Posições das bandas D e G e razão I_D/I_G nos nanomateriais e filmes, juntamente com os deslocamentos das bandas D e G dos filmes em relação aos materiais GO e RGO puros.

Material	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Δ_D (cm^{-1})	Δ_G (cm^{-1})	I_D/I_G
GO	1347	1581	-	-	0,7
RGO	1356	1593	-	-	1,02
(np-ZnO/GO) ₁₀	1344	1596	-3	+15	0,98
(np-ZnO/RGO) ₁₀	1346	1598	-10	+5	1,14

A caracterização estrutural foi complementada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A técnica consiste em irradiar a superfície da amostra, em vácuo, com uma fonte de raios X e analisar a energia cinética dos fotoelétrons emitidos. Um espectro de XPS é então obtido na forma de um gráfico de contagem de elétrons vs. energia cinética, o qual permite identificar todos os elementos da superfície da amostra, seus estados de oxidação, bem como a proporção entre eles⁷⁵.

Os espectros de XPS dos filmes apresentaram 3 elementos dominantes: carbono, oxigênio e zinco. A figura 27 apresenta os espectros das regiões C1s, O1s e Zn2p_{3/2} para os filmes de (np-ZnO/GO)₁₀ e (np-ZnO/RGO)₁₀, depositados sobre substratos de silício. As regiões de cada elemento apresentaram um número de componentes, que foram

ajustadas com o auxílio do software CasaXPS. As concentrações relativas dos grupos funcionais de cada elemento foram determinadas a partir das áreas de cada componente. As tabelas 5 e 6 apresentam, para cada amostra, as posições das componentes em termos de energia de ligação, os grupos funcionais correspondentes e suas concentrações relativas expressas em unidades de percentual atômico. As concentrações atômicas totais de zinco, oxigênio e carbono obtidas pela técnica são apresentadas na tabela 7.

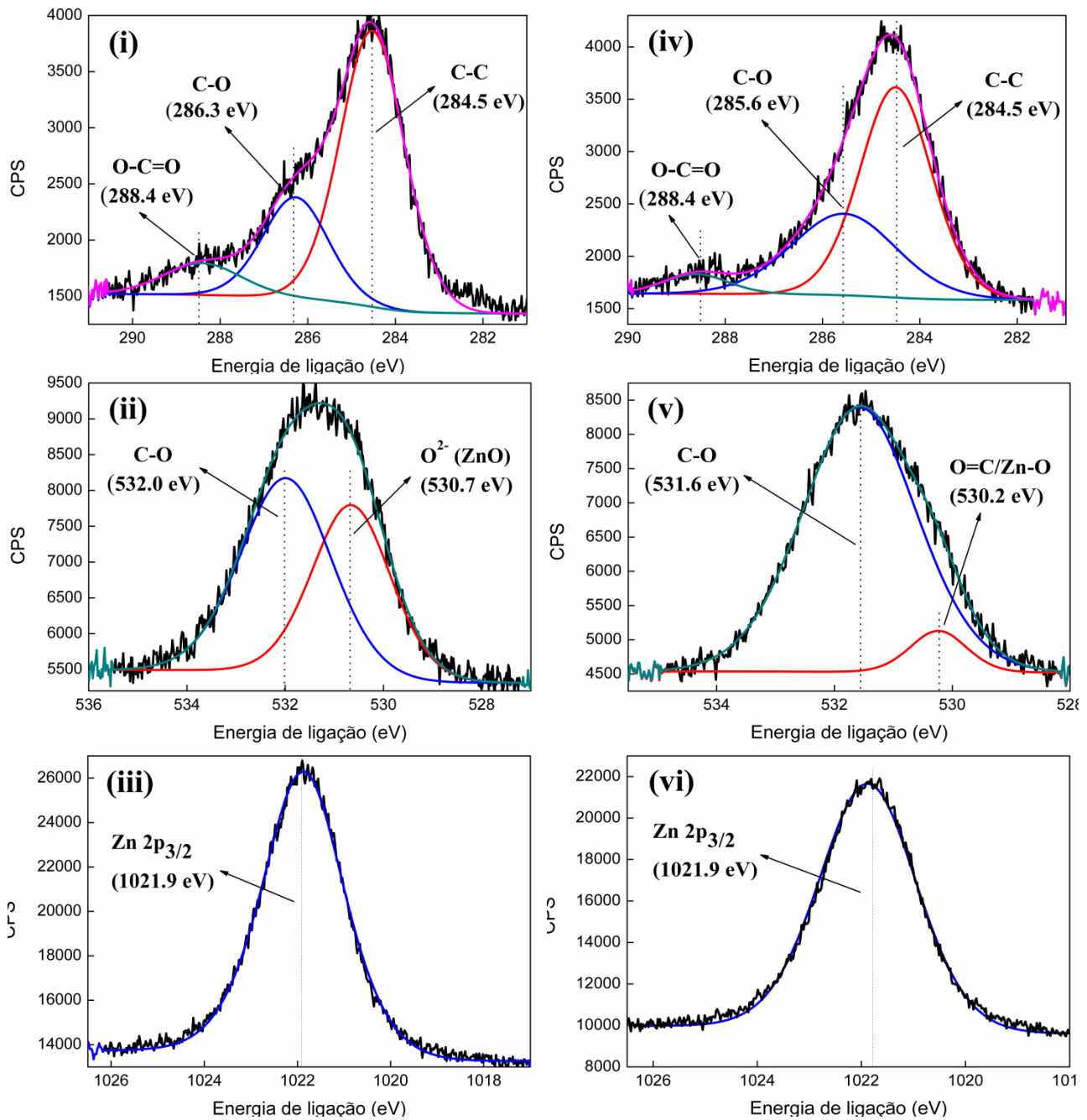


Figura 27. Espectros de XPS das regiões (i) C1s, (ii) O1s e (iii) Zn 2p_{3/2} para o filme de (np-ZnO/GO)₁₀ e das regiões (iv) C1s, (v) O1s e (vi) Zn 2p_{3/2} para o filme de (np-ZnO/RGO)₁₀.

Tabela 5. Energias de ligação para os grupos funcionais presentes no filme de (np-ZnO/GO)₁₀ e suas concentrações relativas.

Elemento	Energia de ligação (eV)	Composição	Percentual atômico (%)
Zinco (Zn)	1021,9	ZnO	100
Oxigênio (O)	530,7	O=C/Zn-O	43,6
	532,0	C-O	56,4
Carbono (C)	284,5	C-C/C-H	66,1
	286,3	C-O	24,7
	288,4	O-C=O	9,2

Tabela 6. Energias de ligação para os grupos funcionais presentes no filme de (np-ZnO/RGO)₁₀ e suas concentrações relativas.

Elemento	Energia de ligação (eV)	Composição	Percentual atômico (%)
Zinco (Zn)	1021,9	ZnO	100
Oxigênio (O)	530,2	O=C/Zn-O	7,2
	531,6	C-O	92,8
Carbono (C)	284,5	C-C/C-H	60,6
	286,6	C-O	34,4
	288,6	O-C=O	5,1

Tabela 7. Percentuais atômicos de Zinco, Oxigênio e Carbono nos filmes de (np-ZnO/RGO)₁₀ e (np-ZnO/RGO)₁₀, obtidas por XPS.

Elemento	Percentual atômico (%)	
	(np-ZnO/GO) ₁₀	(np-ZnO/RGO) ₁₀
Zinco (Zn)	14,4	13,8
Oxigênio (O)	35,5	28,4
Carbono (C)	50,1	57,9

Os grupos funcionais C-C e C-H, cuja presença é verificada pela componente de C1s em 284,5 eV, podem ser encontrados nas folhas de GO (e RGO), além de estarem presentes no acetato de zinco e moléculas de etanol ligados à superfície das np-ZnO. O grupo C-O é identificado pela componente em 286,3 eV e está presente principalmente nas folhas de GO e moléculas de etanol adsorvidas no filme. O grupo O-C=O, que ocorre em torno de 288,3 eV, é encontrado no acetato de zinco adsorvido nas np-ZnO e na borda das folhas de GO e RGO.

Apenas a morfologia dos filmes de np-ZnO/RGO foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma vez que este filme foi o que apresentou o melhor desempenho como eletrodo para supercapacitor, como será mostrado mais adiante. A figura 28 apresenta as micrografias de MEV das seguintes amostras, obtidas com um aumento de 30000x (escala 100 nm): ITO (em i), np-ZnO/RGO 1 bi (em ii), np-ZnO/RGO 10 bi (em iii) e np-ZnO/RGO 30 bi (em iv). A superfície do ITO apresenta riscos provenientes do manuseio da amostra, como pode ser observado em (i). Na micrografia do filme com uma única imersão na suspensão de np-ZnO é possível observar a superfície do substrato recoberta uniformemente com nanopartículas, com tamanho e formato semelhantes àqueles observados no MET da suspensão coloidal das np-ZnO (Figura 16). A análise do filme com 10 bicamadas revela a presença de agregados de material espalhados sobre o substrato. Estes encontram-se afastados uns dos outros e preenchem a superfície de maneira heterogênea. Já no filme com 30 bicamadas, a quantidade de material é bem maior. Além disso, os agregados aumentaram de tamanho e coalesceram, de forma a preencher a superfície do ITO de maneira mais uniforme.

A análise de EDS forneceu a composição da superfície da amostra. Além de carbono, oxigênio e zinco, foram detectados vários outros elementos. Dentre eles, incluem-se o ouro, presente na fina camada de ouro que foi depositada sobre o filme previamente à análise. Também foram identificados silício, estanho e índio, uma vez que o feixe de elétrons do microscópio atravessou a amostra e penetrou no substrato de ITO. A tabela 8 apresenta de forma comparativa os dados de composição para o filme de ZnO/RGO com 10 bicamadas obtidos por XPS e EDS, em termos do percentual atômico de zinco e carbono. Os dados confirmam a presença dos materiais de partida e apresentam boa concordância entre si, indicando que a proporção de zinco e carbono é de quase 1:10.

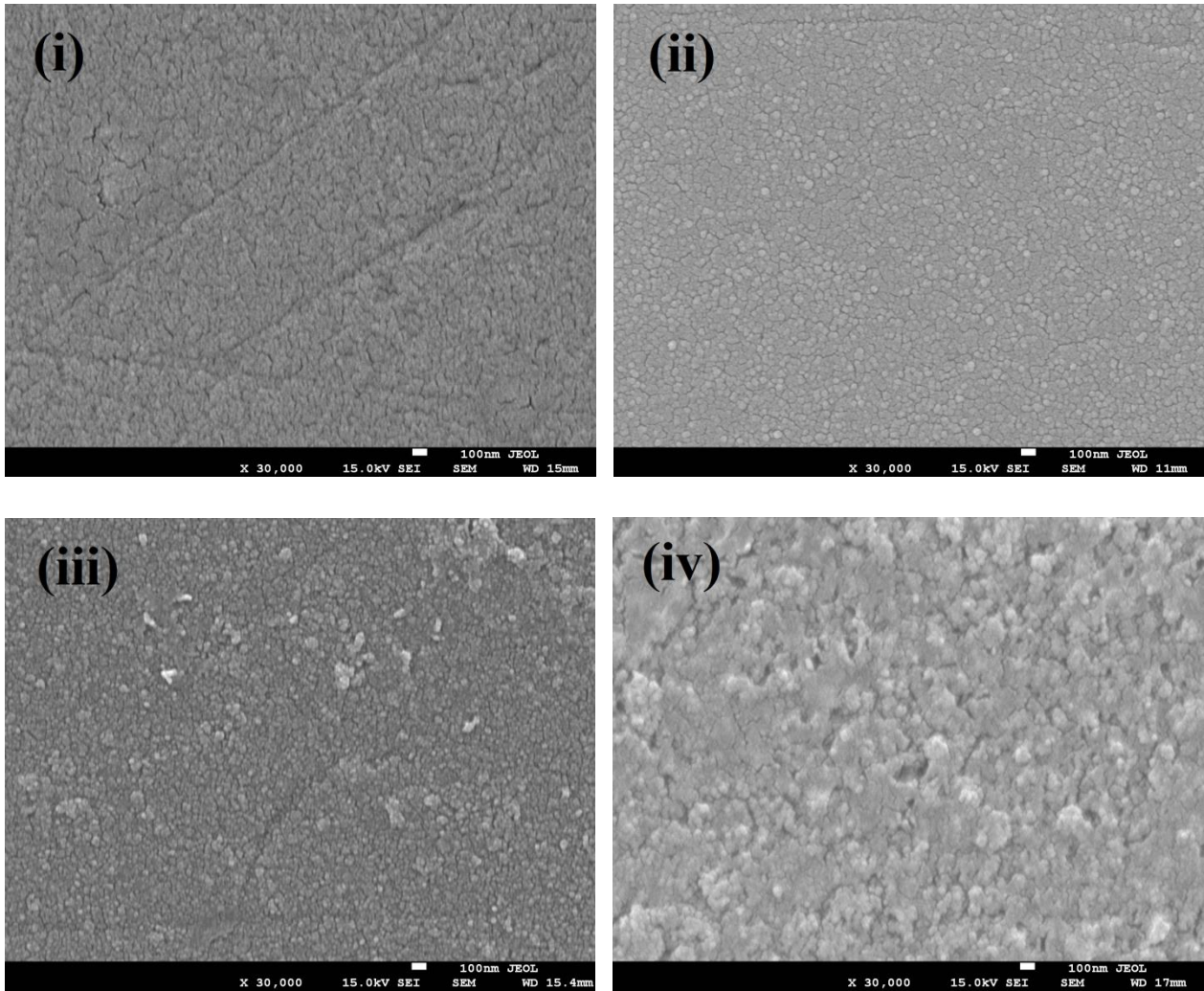


Figura 28. Micrografias de MEV do (i) ITO, (ii) (np-ZnO/RGO)₁, (iii) (np-ZnO/RGO)₁₀ e (iv) (np-ZnO/RGO)₃₀. O aumento utilizado foi de 30000x (escala 100 nm).

Tabela 8. Composição do filme de np-ZnO/RGO com 10 bicamadas, obtida por XPS e EDS.

Elemento	Percentual atômico (%)	
	XPS	EDS
Zinco (Zn)	7,60	0,24
Carbono (C)	65,38	1,83
Fração atômica Zn/C	0,12	0,13

5.4. Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes.

O estudo do comportamento eletroquímico dos filmes em meio neutro foi realizado com as técnicas de VC, EIS e CP. A voltametria cíclica (VC) se baseia na medida da corrente elétrica originada em uma célula eletroquímica como resultado da aplicação de um potencial controlado ao eletrodo de trabalho. Os resultados das medidas são expressos na forma de gráficos de corrente (I) vs. potencial aplicado (E), conhecidos como voltamogramas⁷⁶. A VC emprega um sinal de excitação do tipo onda triangular, no qual o potencial é varrido em uma direção e, em seguida, na outra. Quando uma corrente é gerada como resultado de reações redox envolvendo espécies eletroativas na superfície do eletrodo, ela é dita faradáica, e se resultar apenas do acúmulo de cargas na superfície do eletrodo é dita não faradáica. Neste último caso, trata-se de uma corrente capacitiva, e a capacitância eletroquímica pode ser calculada a partir dos voltamogramas com o auxílio da seguinte equação⁷⁷:

$$C_m = \frac{\int IdV}{vmV} \quad (9)$$

onde I é resposta de corrente, v é a velocidade de varredura de potencial, m é a massa do eletrodo e V a janela de potencial empregada.

Com o intuito de avaliar e comparar o desempenho capacitivo dos filmes de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO, foram inicialmente obtidos os voltamogramas cíclicos dos filmes de (np-ZnO/GO)₁₀ e (np-ZnO/RGO)₁₀, a uma mesma velocidade de varredura (100 mV.s⁻¹). Os resultados são apresentados na figura 29. Ambas as curvas apresentam formato aproximadamente retangular, típico de um capacitor ideal. Pode ser claramente observado que o filme de np-ZnO/RGO é o que apresenta maior área cercada pelo voltamograma. Consequentemente, ele é o que armazena mais carga e, portanto, possui melhor desempenho capacitivo. Este comportamento é esperado, tendo em vista que a fase RGO é melhor condutora que a fase GO e, por isso, há uma interface condutor-isolante maior no filme np-ZnO/RGO.

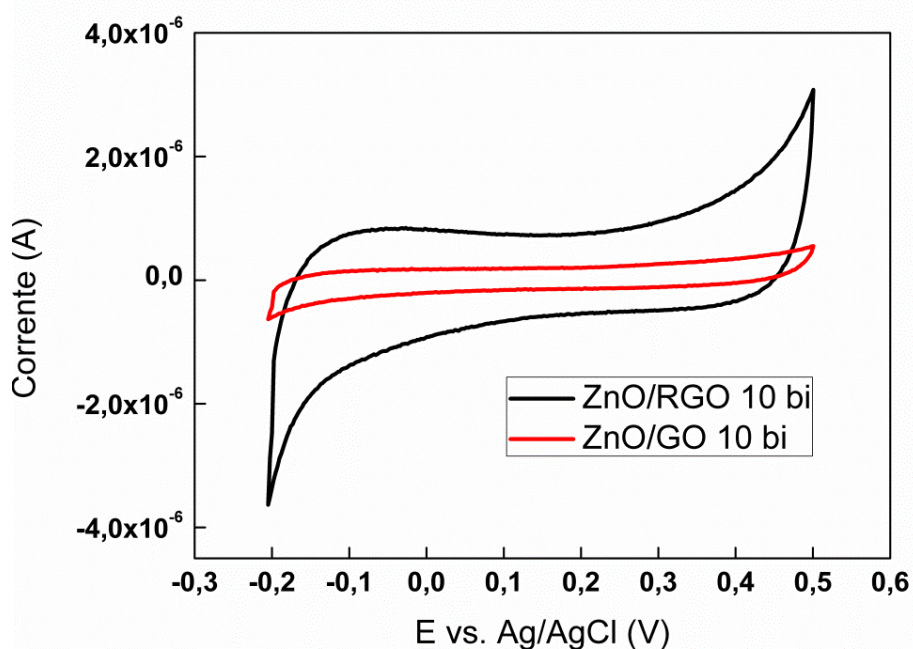


Figura 29. Voltamogramas comparativos dos filmes de $(np\text{-ZnO/GO})_{10}$ e $(np\text{-ZnO/RGO})_{10}$, obtidos em Na_2SO_4 0,1 M a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para compreender o efeito do número de bicamadas sobre a quantidade de carga acumulada, foram depositados filmes de np-ZnO/RGO com diferentes números de bicamadas sobre substratos de ITO e o comportamento eletroquímico avaliado por VC. O filme de np-ZnO/RGO foi escolhido por ser aquele que armazenou mais carga. Na figura 30 são apresentados os voltamogramas dos filmes com 1, 5, 10 e 30 bicamadas, obtidos a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. É possível notar que a carga acumulada é tanto maior quanto maior é o número de bicamadas np-ZnO/RGO. O mecanismo proposto para o armazenamento de carga nesses filmes, o qual está em conformidade com a literatura para sistemas híbridos de ZnO/RGO, possui duas contribuições: capacitância de dupla camada da fase RGO e pseudocapacitância da fase ZnO. Ambas as contribuições aumentam com a deposição de mais material, como resultado da maior área do filme acessível ao eletrólito.

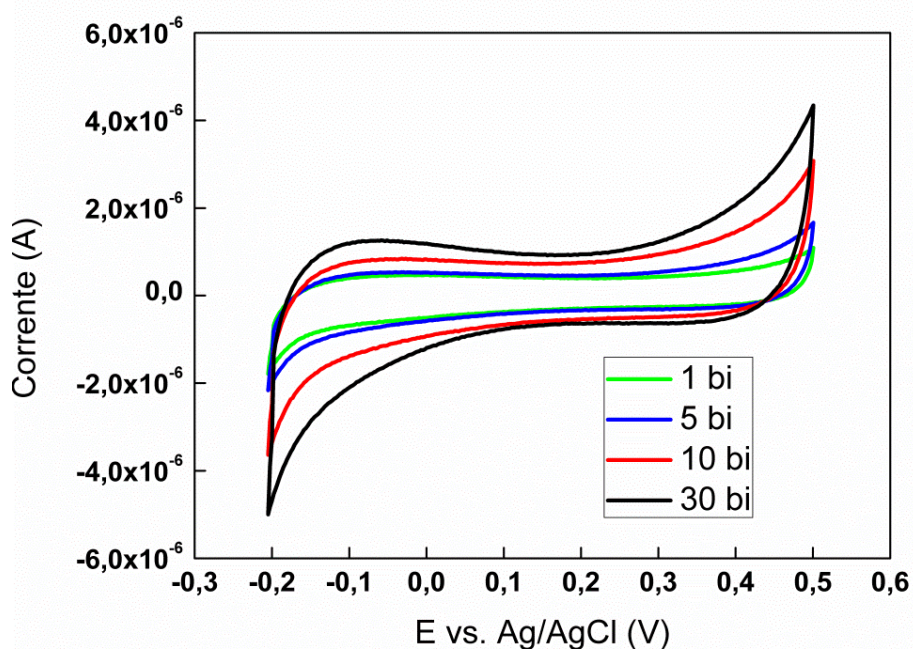


Figura 30. Voltamogramas comparativos dos filmes de np-ZnO/RGO com diferentes bicamadas, em Na₂SO₄ 0,1M a 100 mV.s⁻¹.

Para finalizar a análise por VC, foram obtidos voltamogramas em diferentes velocidades de varredura (v) para o filme de 10 bicamadas. Com o aumento da velocidade, há um correspondente aumento da resposta de corrente, com o aumento da área do voltamograma, como pode ser observado na figura 31. É possível notar a presença de dois picos alargados, em torno de -0,05 e 0,32 V. Estes são atribuídos à influência da pseudocapacitância da fase ZnO nos filmes, caracterizada por reações faradáicas rápidas.

Na figura 32 são apresentadas as variações das densidades de corrente de cada pico, em função de $v^{1/2}$. O melhor ajuste dos dados foi obtido utilizando-se um polinômio de 2º grau (em i) em vez de uma reta (em ii), como pode ser verificado pelos valores de R^2 de cada regressão. O comportamento não linear dos dados indica que as reações faradáicas não são controladas por difusão.

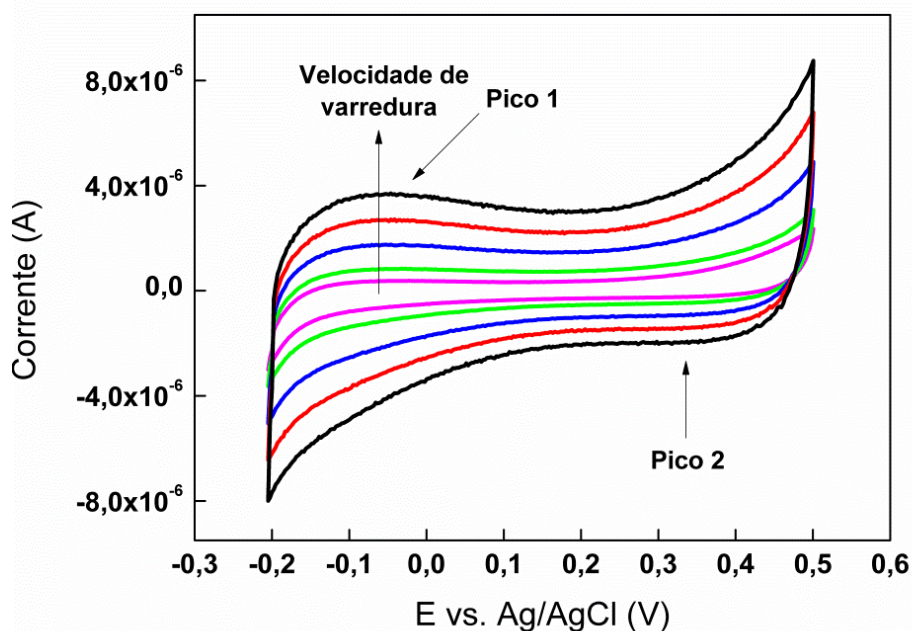


Figura 31. Resposta eletroquímica do filme de (np-ZnO/RGO)₁₀ em Na₂SO₄ 0,1M sob diferentes velocidades de varredura de potencial.

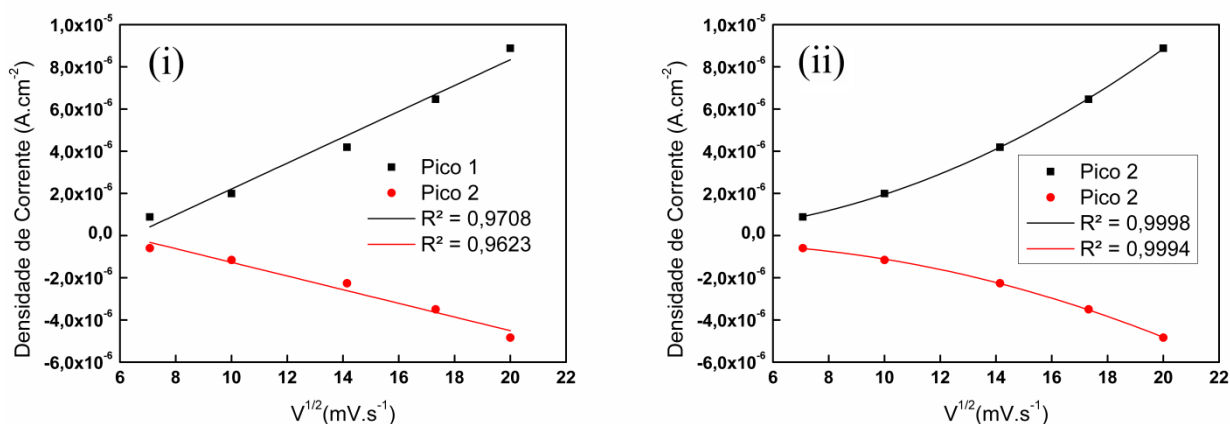


Figura 32. Variação das densidades de corrente de pico em função de $v^{1/2}$ para o filme (np-ZnO/RGO)₃₀. Os dados foram ajustados com (i) uma reta e (ii) um polinômio de 2º grau.

O comportamento eletroquímico na interface filme/eletrolito também foi investigado por EIS. Quando um potencial de excitação alternado, do tipo $V(t) = V_m \sin(\omega t)$ é aplicado a um sistema (circuito elétrico ou amostra), é originada uma corrente da forma $I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, em que θ expressa a diferença de fase entre a voltagem e a corrente e ω é a frequência angular do campo elétrico, expressa por $\omega = 2\pi f$, em que f é dado em Hz²³. A impedância é uma propriedade dependente de ω que

mede à resistência imposta pelo sistema à passagem de corrente. É representada por um número complexo, composto por uma parte real (Z') e uma imaginária (Z'') como segue:

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{V}{I} \quad (10)$$

onde $j = \sqrt{-1}$. As coordenadas são dadas por:

$$Re(Z) = Z' = |Z|\cos(\theta) \quad (11)$$

$$Im(Z) = Z'' = |Z|\sen(\theta) \quad (12)$$

com θ dado por:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad (13)$$

Quando $\theta = 0$, o material é dito totalmente resistivo, enquanto para valores de $\theta \neq 0$, o material apresenta outras contribuições (capacitiva e/ou indutiva)⁷⁸.

Os espectros para o módulo da impedância ($|Z|$) e ângulo de fase (θ) são apresentados na figura 33 para os filmes de np-ZnO/RGO com 1, 5, 10 e 30 bicamadas. Outra maneira de representar os dados de impedância é por meio de gráficos de $-Z''$ vs. Z' para toda a faixa de frequências. Estes gráficos, conhecidos como gráficos de Nyquist, são apresentados na figura 34 para os filmes de np-ZnO/RGO com 1, 5, 10, 20 e 30 bicamadas. A interpretação destes dados deve ser feita à luz de um modelo de circuito equivalente apropriado, que seja capaz de representar os diferentes fenômenos que ocorrem na interface filme/eletrolito⁷⁹.

Neste trabalho, os dados experimentais de impedância foram ajustados com alguns circuitos equivalentes, com base no modelo de Boukamp e com o auxílio do software NOVA⁸⁰. Dentre os circuitos testados, aquele que apresentou menor erro de estimativa foi o circuito de Randles⁸¹, esquematizado na figura 35, e cujos parâmetros são: resistência equivalente em série (R_S) e paralelo (R_P), capacitância de dupla camada (C_D) e impedância de Warburg (W). A primeira inclui as resistências da solução eletrolítica, do material eletroativo e da interface entre o eletrodo e o coletor de corrente^{7,39}. A segunda e a terceira são atribuídas à resistência de transferência de carga

e à capacitância de dupla camada na interface eletrodo/eletrólito. A última é consequência da difusão dependente da frequência das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo³⁹.

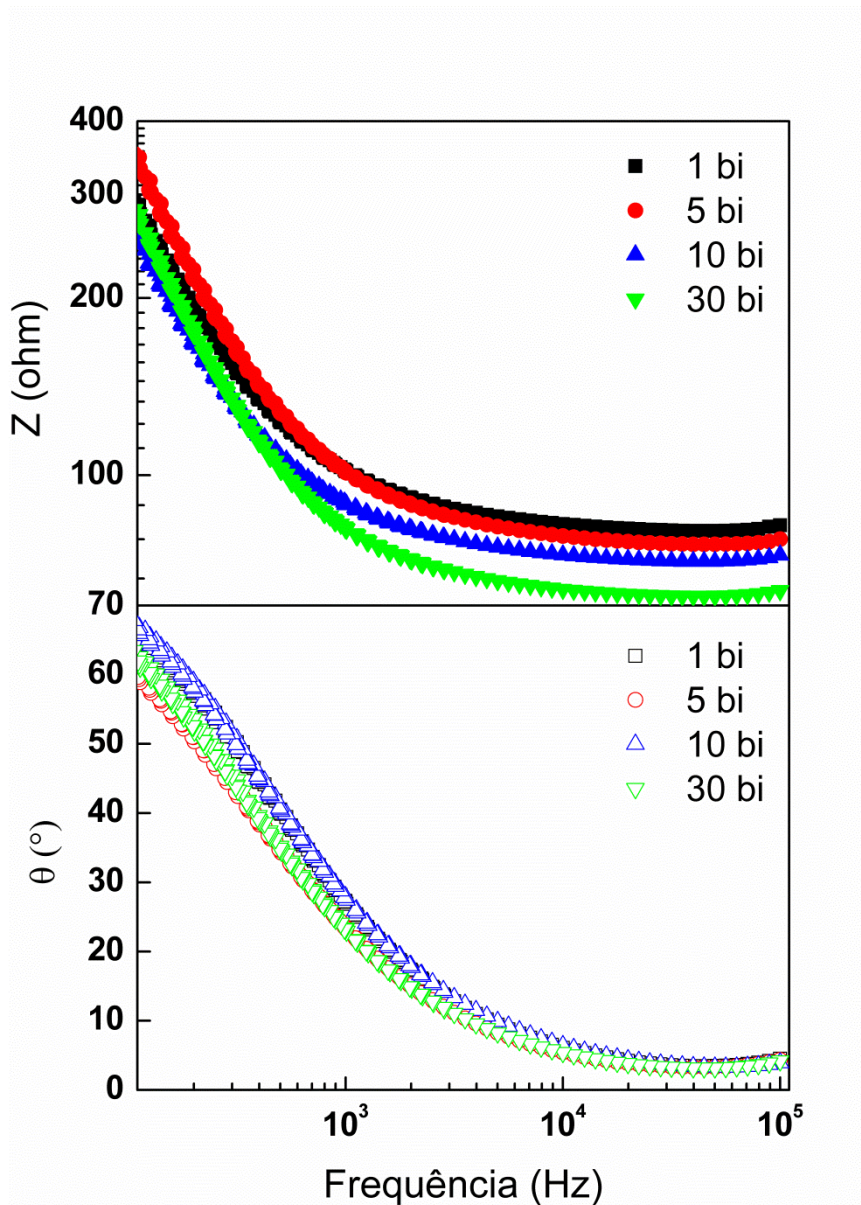


Figura 33. Espectros de Impedância para o módulo e ângulo de fase dos filmes de np-ZnO/RGO com 1, 5, 10 e 30 bicamadas em Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, com amplitude de potencial de 0,1 V e potencial de célula de 0,1 V.

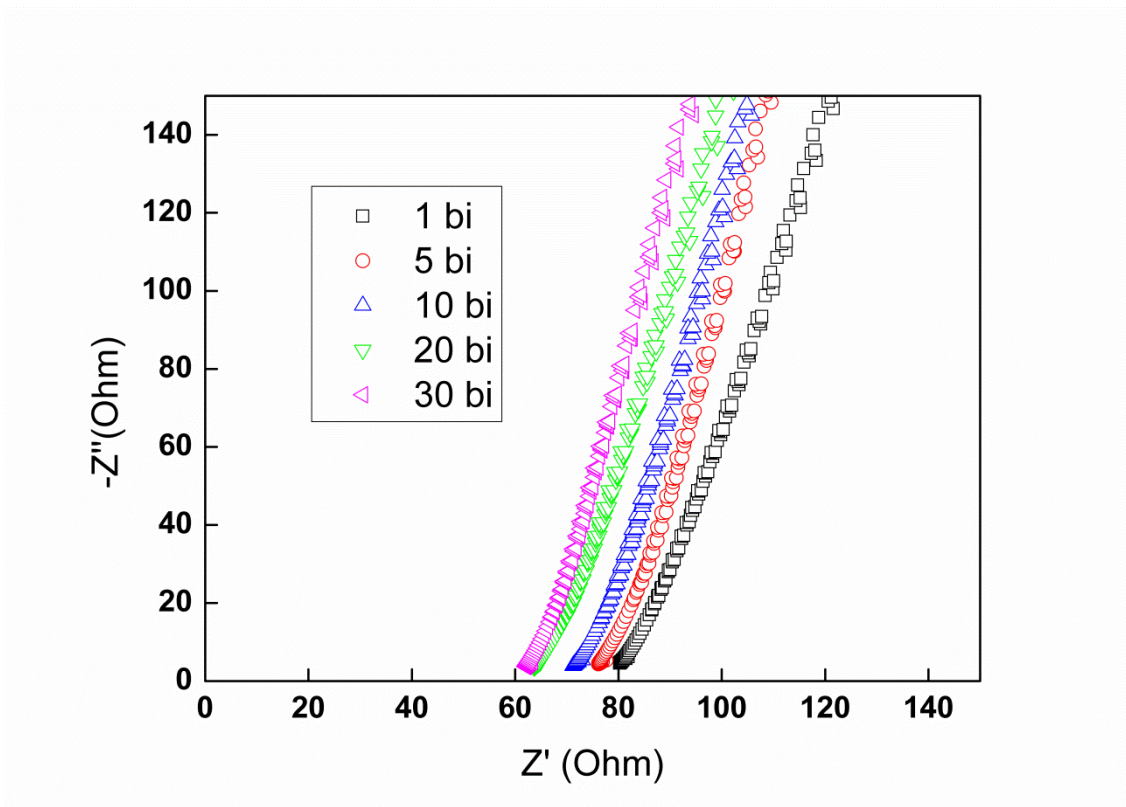


Figura 34. Gráficos de Nyquist dos filmes de np-ZnO/RGO com 1, 5, 10, 20 e 30 bicamadas em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, com amplitude de potencial de $0,1 \text{ V}$ e potencial de célula de $0,1 \text{ V}$.

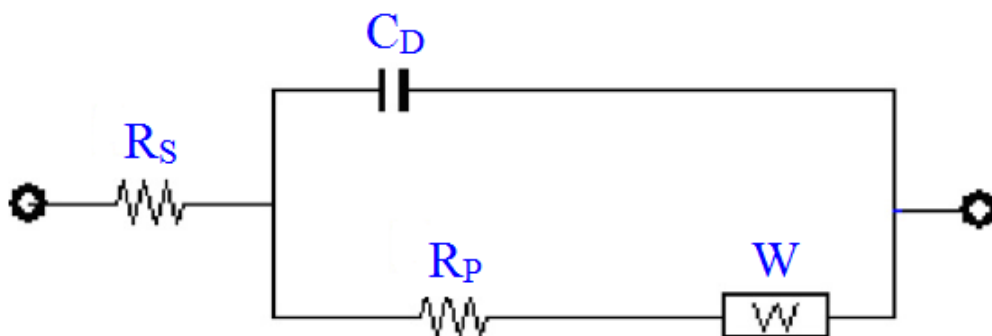


Figura 35. Circuito de Randles e seus componentes. Adaptado de ref⁸¹.

Como pode ser observado na figura 33, o valor de $|Z|$ dos filmes não se mantém constante ao longo do intervalo de frequências e o ângulo de fase está afastado de zero na região de baixas frequências. Os gráficos mostrados na figura 34 são semelhantes no formato: todos possuem inclinação quase vertical na região de baixas frequências, além de não possuírem semicírculos na região de altas frequências. Estas informações sugerem que os filmes exibem comportamento predominantemente capacitivo. Além disso, foi verificado que o filme com 30 bicamadas é o que possui menor valor de $|Z|$

em quase todo intervalo de frequências, indicando que ele é melhor condutor que os demais³⁴.

Os valores de R_s podem ser obtidos a partir do intercepto dos gráficos de Nyquist no eixo x. Como pode ser observado, estes valores diminuem sucessivamente com o aumento do número de bicamadas. A origem deste comportamento está no processo de deposição nucleada, já descrito para sistemas similares²³. Na deposição das primeiras bicamadas, pequenos núcleos de material são formados sobre o substrato. Estes permanecem isolados uns dos outros e, conseqüentemente, o contato elétrico entre eles não é ainda bem estabelecido. A condutividade aumenta à medida que mais bicamadas são depositadas, uma vez que mais núcleos são formados, enquanto os núcleos já existentes aumentam de tamanho e coalescem, o que forma um caminho contínuo (percolação) dentro do filme. Foi verificado que entre os filmes com 20 e 30 bicamadas não houve diferença significativa nos valores de R_s . Este resultado sugere que a percolação ocorreu com a deposição das 20 primeiras bicamadas.

O comportamento dos filmes de np-ZnO/GO e np-ZnO/RGO quando submetidos a ciclos de carga e descarga foi investigado pela técnica CP. A técnica é uma variante da potenciometria que consiste em medir a variação do potencial de uma célula eletroquímica pela aplicação de uma corrente constante durante um tempo determinado. Inicialmente, uma corrente positiva é aplicada ao sistema, podendo ser observado o acúmulo de cargas e, ao inverter o sentido da corrente, o sistema é descarregado. Os resultados das medidas são expressos por meio de gráficos de potencial vs. tempo, conhecidos como curvas de carga-descarga⁸². A partir destas curvas e da seguinte equação, a capacitância específica pode ser calculada³⁸:

$$C = \frac{Q}{m\Delta V} = \frac{It}{m\Delta V} \quad (14)$$

em que Q é a carga acumulada, I é a corrente de carga, t é o tempo de aplicação da corrente, ΔV é a variação do potencial empregado durante a carga e m é a massa do eletrodo.

Devido à limitação dos eletrodos de ITO, os experimentos foram realizados com baixos valores de corrente de entrada. Na figura 36 são apresentadas as respostas dos filmes de $(np\text{-ZnO/RGO})_{10}$ durante os ciclos de carga-descarga, realizados sob diferentes valores de corrente aplicada e utilizando uma janela de potencial fixa de -0,2 a 0,5 V. Pode ser claramente observado que as curvas são bastante lineares e possuem a forma de um triângulo isósceles, com as regiões de descarga simétricas com seus correspondentes pares de carga. Além disso, foi verificado que os tempos de carga e descarga dos ciclos são tão menores quanto maior a corrente injetada. Isto tudo mostra que os eletrodos modificados com o filme possuem características de capacitores ideais.

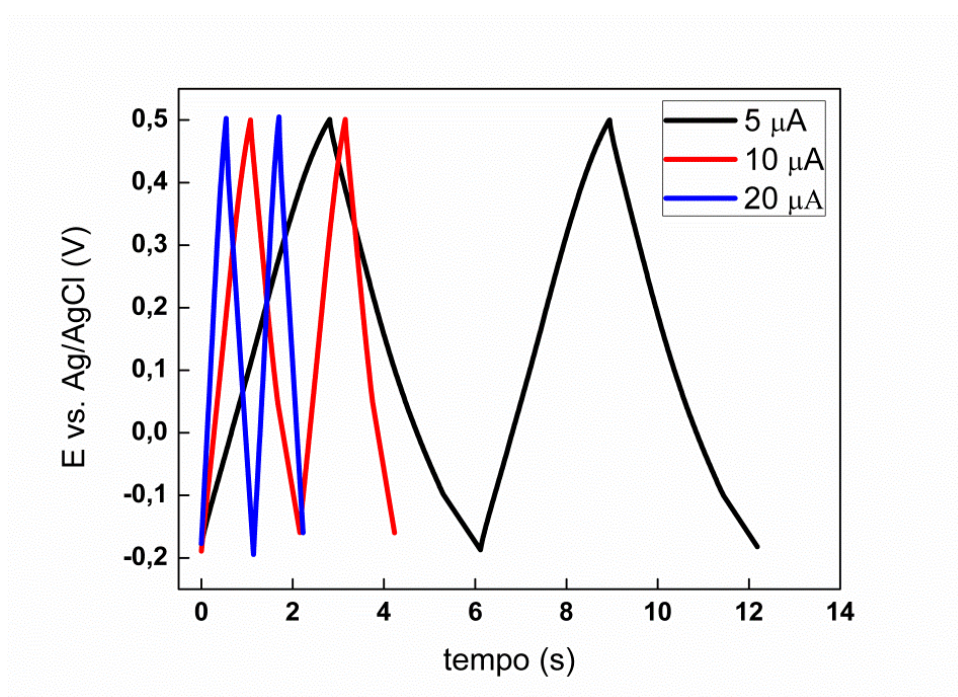


Figura 36. Respostas eletroquímicas de carga e descarga em filmes $(np\text{-ZnO/RGO})_{10}$ para diferentes correntes.

As curvas de carga-descarga dos filmes de $(np\text{-ZnO/GO})_{10}$ e $(np\text{-ZnO/RGO})_{10}$ sob uma corrente aplicada de $5 \mu\text{A}$ são apresentadas de forma comparativa na figura 37. Observa-se que a duração dos ciclos é maior para o filme com RGO que para o filme com GO. Uma vez que a carga acumulada pelos filmes é dada pelo produto da corrente aplicada pelo tempo de carga/descarga e que este experimento foi realizado com um mesmo valor de corrente em ambos os filmes, conclui-se que o acúmulo de cargas é maior para o filme com RGO. Este resultado está de acordo com o expresso na figura 29 e suporta a tese de que a fase RGO contribui positivamente para o melhor desempenho eletroquímico dos filmes.

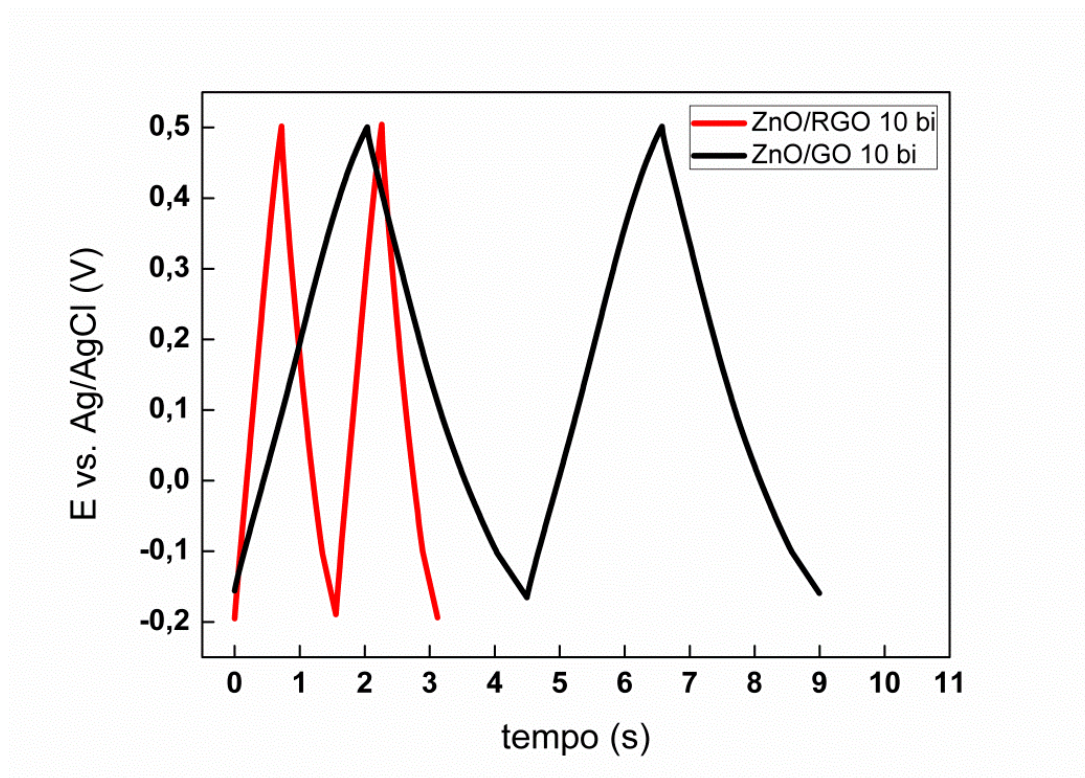


Figura 37. Curvas de carga-descarga dos filmes de $(np\text{-ZnO/GO})_{10}$ e $(np\text{-ZnO/RGO})_{10}$, obtidas com uma corrente de $5 \mu\text{A}$.

Na figura 38 são comparadas as respostas eletroquímicas dos filmes de np-ZnO/RGO com número de bicamadas variado (10, 20 e 30) quando submetidos a um mesmo valor de corrente, de $5 \mu\text{A}$. O que se observa é um aumento na carga acumulada com o aumento das bicamadas, evidenciado pelos valores superiores de duração dos ciclos. Isto está de acordo com o resultado já verificado na figura 30 e indica novamente o efeito positivo das bicamadas no desempenho capacitivo do filme.

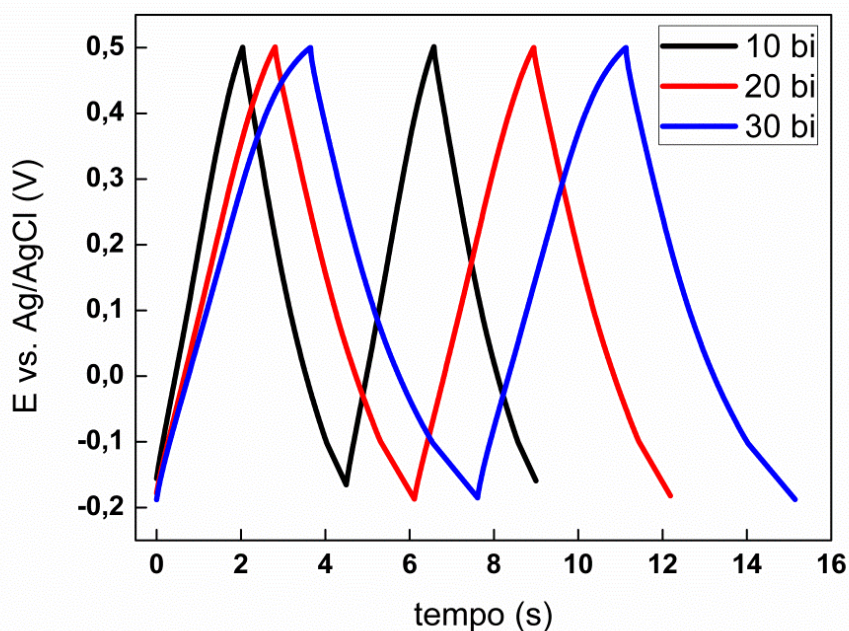


Figura 38. Curvas de carga-descarga dos filmes de np-ZnO/RGO com 10, 20 e 30 bicamadas obtidas com uma corrente de 5 μ A.

A tabela 9 apresenta os valores de capacitância específica dos filmes de np-ZnO/RGO com 10, 20 e 30 bicamadas, calculados pelas técnicas VC e CP com o auxílio das equações 9 e 14, respectivamente. Os resultados apresentam boa concordância entre si, porém são inferiores aos descritos na literatura para nanocompósitos de RGO com np-ZnO, estando uma ordem de grandeza abaixo destes. Os baixos valores são atribuídos à baixa fração mássica da fase RGO presente nos filmes, como indica a tabela 3. Espera-se que o desempenho eletroquímico possa ser melhorado com o aumento na quantidade relativa de RGO nos filmes, o que por sua vez pode ser conseguido aumentando a concentração da suspensão de RGO utilizada na deposição dos filmes (de 0,2 g.L⁻¹ para valores mais próximos da concentração das np-ZnO).

Deve ser mencionado que o eletrodo de ITO puro possui uma pequena área cercada pelo seu voltamograma e um baixo tempo de sua curva de carga/descarga. Isso sugere que, comparado com os eletrodos compostos pelos filmes multicamadas, a contribuição da capacitância oriunda do substrato de ITO puro deve ser mínima.

Tabela 9. Capacitância específica dos filmes de np-ZnO/RGO com 10, 20 e 30 bicamadas, calculada pelas técnicas VC e CP.

Amostra	Capacitância específica (F.g ⁻¹)	
	VC	CP
(np-ZnO/RGO) ₁₀	2,69	3,03
(np-ZnO/RGO) ₂₀	2,37	2,71
(np-ZnO/RGO) ₃₀	2,22	2,50

A fim de avaliar a estabilidade eletroquímica dos filmes de np-ZnO/RGO, o filme (ZnO/RGO)₃₀ foi submetido a 1000 ciclos de carga e descarga, com uma corrente injetada de 5 μ A. O filme de 30 bicamadas foi escolhido por ser o de maior espessura, portanto o que apresentou maior acúmulo de carga. Na figura 39 são apresentadas as capacitâncias específicas do filme, calculadas com o auxílio da equação 14, em função do número de ciclos. Devido à grande quantidade de repetições, somente uma parte dos ciclos foi retratada. O gráfico inserido mostra os perfis de carga e descarga dos ciclos iniciais. Pode ser observado que os valores de capacitância apresentam pequenas flutuações, mas que de forma geral variam muito pouco ao longo dos ciclos de operação, o que indica boa estabilidade e reversibilidade eletroquímica dos eletrodos compostos pelos filmes multicamadas de np-ZnO/RGO⁷.

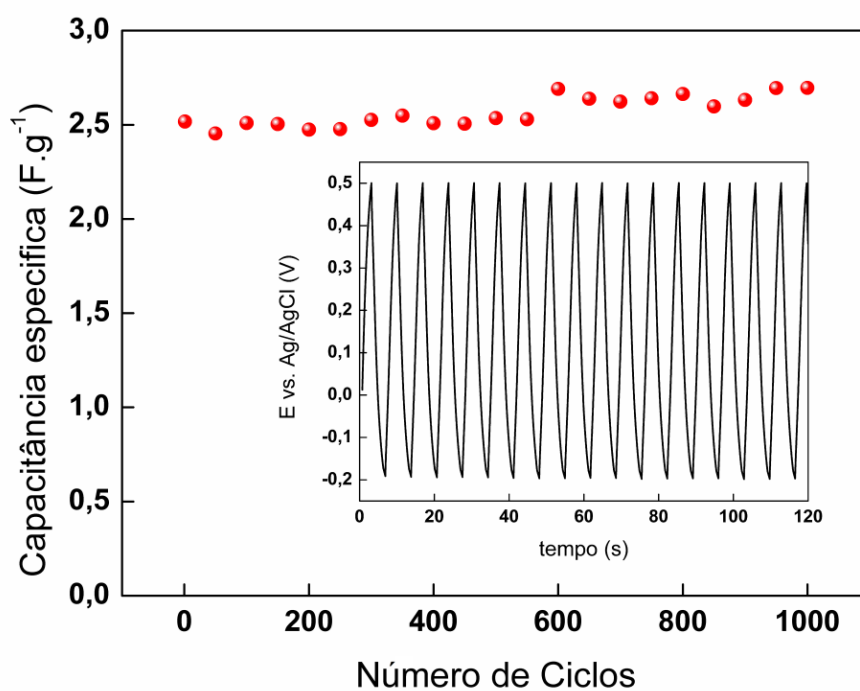


Figura 39. Capacitância específica dos filmes de (np-ZnO/RGO)₃₀ em função do número de ciclos. O gráfico inserido mostra os perfis de carga-descarga do início da ciclagem.

6. Conclusões

As np-ZnO foram sintetizadas com sucesso na forma de suspensão coloidal pelo método sol-gel, utilizando o procedimento descrito por Meulenkamp²⁰. O coloide apresentou emissão fluorescente de cor verde quando exposto à radiação UV. O espectro de absorção UV-Vis está em conformidade com os da literatura e a partir dele foi possível calcular a energia de bandgap das nanopartículas. Por meio da aplicação de diferentes técnicas de caracterização estrutural (DRX, FTIR, SAED), foi possível confirmar que as np-ZnO obtidas apresentam a estrutura da wurtzita. A partir da técnica de MET foi possível analisar a morfologia das np-ZnO e visualizar os planos cristalinos presentes na sua estrutura. O tamanho médio das np-ZnO foi obtido pelas diferentes técnicas supracitadas e os valores encontrados concordam muito bem entre si (aproximadamente 11 nm). De forma semelhante, o GO e o produto da sua redução química (RGO) foram caracterizados estrutural e morfologicamente, e os resultados indicaram a obtenção de um material de boa qualidade.

O estudo da deposição e crescimento dos filmes multicamadas de np-ZnO com GO e RGO foi realizado por espectroscopia de absorção UV-Vis, e os resultados mostraram que quantidades iguais de nanomateriais são depositadas a cada ciclo de deposição. Além disso, o filme com GO apresentou maior adsorção de nanomateriais que o de RGO, atribuída ao maior número de sítios de ancoragem nas folhas de GO. Os deslocamentos nas bandas D e G, verificados por espectroscopia Raman, sugerem que a deposição das bicamadas ocorre por ligação covalente, formada entre os íons Zn^{2+} das np-ZnO e os grupos oxigenados nas folhas de GO (e RGO). Também, este deve ser o único tipo de interação, uma vez que o valor de potencial zeta das np-ZnO encontra-se bem próximo de zero (aproximadamente 1,38 mV), não podendo haver interações de natureza eletrostática. Os filmes foram caracterizados eletroquimicamente pelas técnicas de VC, EIS e CP, sendo possível observar que a quantidade de carga armazenada é maior para os filmes com RGO que para os de GO, e que o acúmulo de carga aumenta com a deposição de mais bicamadas. Apesar dos baixos valores de capacitância específica obtidos nessa caracterização, a técnica de deposição por automontagem se mostrou eficiente e o desempenho eletroquímico pode ser melhorado ajustando-se as quantidades relativas das fases RGO e ZnO nos filmes. Este resultado em conjunto com a estabilidade de resposta eletroquímica sugere que os filmes são candidatos promissores para serem usados como material de eletrodo em supercapacitores.

7. Perspectivas

i) Caracterização da morfologia dos filmes por microscopia de força atômica para determinação da espessura e da rugosidade superficial.

ii) Deposição de filmes np-ZnO/RGO com suspensões de RGO de maior concentração, visando à otimização da capacitância específica dos eletrodos.

iii) Determinação de parâmetros de desempenho dos eletrodos como capacitância específica, área eletroativa e tempo de vida útil.

iv) Construção de uma célula simétrica para avaliar o desempenho dos eletrodos em um protótipo de capacitor eletroquímico.

v) Estudo das propriedades fotofísicas dos filmes por espectroscopia de absorção-emissão.

vi) Avaliação do comportamento elétrico dos filmes sob iluminação.

Referências

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann, Ed.; 2nd ed.; 2012.
2. Zinc Oxide <http://cn-zinc-oxide.com/product.htm> (accessed Apr 1, 2016).
3. Zincite: Zincite mineral information and data. <http://www.mindat.org/min-4410.html> (accessed Apr 1, 2016).
4. Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B. ;*Chem. Eng. J.* **2012**, 185-186, 1.
5. Schmidt-Mende, L.; MacManus-Driscoll, J. L. ;*Mater. Today* **2007**, 10, 40.
6. Djurišić, A. B.; Chen, X.; Leung, Y. H.; Man Ching Ng, A. ;*J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 6526.
7. Dong, X. .; Cao, Y. .; Wang, J. .; Chan-Park, M. B. .; Wang, L. .; Huang, W. .; Chen, P. . ;*RSC Adv.* **2012**, 2, 4364.
8. D. F. Shriver, P. W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F. A. A. *Inorganic Chemistry*; Bookman, Ed.; 4th Editio.; Porto Alegre, 2008.
9. Wang, Z. L.; Zhong Lin, W. ;*J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, R829.
10. Wang, V.; Ma, D.; Jia, W.; Ji, W. ;*Solid State Commun.* **2012**, 152, 2045.
11. Bates, C. H.; White, W. B.; Roy, R. ;*Science (80-.)*. **1962**, 137, 1962.
12. Ashrafi, A.; Jagadish, C. ;*J. Appl. Phys.* **2007**, 102.
13. Ul Haq, B.; Ahmed, R.; Goumri-Said, S.; Shaari, A.; Afaq, A. ;*Phase Transitions* **2013**, 1.
14. Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoç, H. ;*J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 1.
15. Ábrahám, N.; Dékány, I. ;*Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 364, 26.
16. Kolodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. ;*Materials (Basel)*. **2014**, 7, 2833.
17. Giraldi, T. R.; Santos, G. V. F.; De Mendonca, V. R.; Ribeiro, C.; Weber, I. T. ;*Mater. Chem. Phys.* **2012**, 136, 505.
18. Da Róz, A. L.; Leite, F. de L.; Ferreira, M.; Jr., O. N. de O. *Nanoestruturas - Volume 1. Coleção Nanociência e Nanotecnologia*; 1st ed.; Elsevier, 2015.
19. Spanhel, L.; Anderson, M. a ;*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2826.

20. Meulenkamp, E. A. ;*J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566.
21. Jr., W. D. C. *Materials Science and Engineering: An Introduction*; Sons, J. W. &, Ed.; 7th ed.; 2007.
22. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010, GRAPHENE, compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Graphene. *R. Swedish Acad. Sci.* **2010**, *50005*, 0–10.
23. Gross, M. A.; Sales, M. J. A.; Soler, M. A. G.; Pereira-da-Silva, M. A.; da Silva, M. F. P.; Paterno, L. G. ;*RSC Adv.* **2014**, *4*, 17917.
24. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. ;*Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 1178.
25. Aliofkhazraei, D. M.; Kumar, A.; Lee, C. H. **2013**, 55.
26. Gao, W. ;*Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.
27. Pei, S.; Cheng, H. M. ;*Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 3210.
28. William S. Hummers, J.; Offeman, R. E. ;*J. Am. Chem. Soc* **1958**, *80*, 1339.
29. Brodie, B. C. ;*Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249.
30. Jaber-Ansari, L.; Hersam, M. C. ;*MRS Bull.* **2012**, *37*, 1167.
31. López, V.; Sundaram, R. S.; Gómez-Navarro, C.; Olea, D.; Burghard, M.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F.; Kern, K. ;*Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4683.
32. Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. ;*Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101.
33. Anandhavelu, S.; Thambidurai, S. ;*Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 194.
34. Liu, W.; Yan, X.; Xue, Q. ;*J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1413.
35. Supercapacitor <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor> (accessed May 6, 2016).
36. Sharma, P.; Bhatti, T. S. ;*Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 2901.
37. Zeng, H.; Cao, Y.; Xie, S.; Yang, J.; Tang, Z.; Wang, X.; Sun, L. ;*Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 133.
38. Li, Z.; Zhou, Z.; Yun, G.; Shi, K.; Lv, X.; Yang, B. ;*Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 1.
39. Shi, W.; Zhu, J.; Sim, D. H.; Tay, Y. Y.; Lu, Z.; Zhang, X.; Sharma, Y.; Srinivasan, M.; Zhang, H.; Hng, H. H.; Yan, Q. ;*J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3422.

40. Xu, B.; Yue, S.; Sui, Z.; Zhang, X.; Hou, S.; Cao, G.; Yang, Y. ;*Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2826.
41. Bu, I. Y. Y.; Huang, R. ;*Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *31*, 131.
42. Lu, T.; Zhang, Y.; Li, H.; Pan, L.; Li, Y.; Sun, Z. ;*Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4170.
43. Zhang, H.; Chen, G.; Bahnemann, D. W. ;*J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5089.
44. Zhang, L.; Du, L.; Yu, X.; Tan, S.; Cai, X.; Yang, P.; Gu, Y.; Mai, W. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3623.
45. Janotti, A.; Van de Walle, C. G. ;*Reports Prog. Phys.* **2009**, *72*, 126501.
46. Williams, G.; Kamat, P. V. ;*Langmuir* **2009**, *25*, 13869.
47. Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Rydzek, G.; Ji, Q.; Yonamine, Y.; Wu, K. C.-W.; Hill, J. P. ;*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 36.
48. Paterno, L. G.; Soler, M. A. G. ;*Jom* **2013**, *65*, 709.
49. Decher, G. ;*Science (80-.)*. **1997**, *277*, 1232.
50. Kovtyukhova, N. I.; Ollivier, P. J.; Martin, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. a.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy, A. D. ;*Chem. Mater.* **1999**, *11*, 771.
51. Kotov, N. a; D  k  ny, I.; Fendler, J. H. ;*Adv. Mater.* **1996**, *8*, 637.
52. Yoo, J.J.; Balakrishnan, K.; Huang, J.; Meunier, V.; Sumpter, B.G.; Strivastava, A. ;*Nano Lett.* **2011**, *11*, 1423.
53. Gao, Z.; Yang, W.; Wang, J.; Yan, H.; Yao, Y.; Ma, J.; Wang, B.; Zhang, M.; Liu, L. ;*Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 185.
54. Li, Z.; Wang, J.; Liu, X.; Liu, S.; Ou, J.; Yang, S. ;*J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3397.
55. Dong, X.; Wang, L.; Wang, D.; Li, C.; Jin, J. **2011**, *2*.
56. Guo, C. X.; Yang, H. Bin; Sheng, Z. M.; Lu, Z. S.; Song, Q. L.; Li, C. M. ;*Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 3014.
57. Li, H.; Pang, S.; Wu, S.; Feng, X.; M  llen, K.; Bubeck, C. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9423.
58. Kovtyukhova, N. I.; Gorchinskiy, A. D.; Waraksa, C. ;*Mater. Sci. Eng. B* **2000**, *70*, 424.

59. Kovtyukhova, N. I.; Martin, B. R.; Mbindyo, J. K. N.; Mallouk, T. E.; Cabassi, M.; Mayer, T. S. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2002**, *19*, 255.
60. Yuan, S.; Mu, J.; Mao, R.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, H. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 5719.
61. Jasieniak, J.; Macdonald, B. I.; Watkins, S. E. ;*Mater. Sci.* **2011**, 2856.
62. Borges, J.; Mano, J. F. ;*Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8883.
63. Lee, D. W.; Hong, T.-K.; Kang, D.; Lee, J.; Heo, M.; Kim, J. Y.; Kim, B.-S.; Shin, H. S. ;*J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3438.
64. Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. ;*Phys. Status Solidi* **1966**, *15*, 627.
65. Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P. ;*Phys. Status Solidi* **2015**, *11*, 1.
66. Segala, K.; Dutra, R. L.; Pereira, A. S.; Trindade, T. ;*J. Brazilian Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1986.
67. Sahai, A.; Goswami, N. ;*Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2014**, *58*, 130.
68. Xiong, G.; Pal, U.; Serrano, J. G.; Ucer, K. B.; Williams, R. T. ;*Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2006**, *3*, 3577.
69. Talam, S.; Karumuri, S. R.; Gunnam, N. ;*ISRN Nanotechnol.* **2012**, *2012*, 1.
70. Zhou, X.; Shi, T.; Zhou, H. ;*Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 6204.
71. Alim, K. A.; Fonoberov, V. A.; Shamsa, M.; Balandin, A. A. ;*J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 1.
72. Barathi, M.; Kumar, A. S. K.; Kumar, C. U.; Rajesh, N. ;*RSC Adv.* **2014**, *4*, 53711.
73. Rubesova, K.; Hllasek, T.; Jakes, V.; Matejka, P.; Oswald, J.; Holzhauser, P. ;*J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *70*, 142.
74. Omar, F. S.; Ming, H. N.; Hafiz, S. M.; Ngee, L. H. ;*Int. J. Photoenergy* **2014**, *2014*.
75. Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; Wiley, J., Ed.; 1st ed.; 2003.
76. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. ;*J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702.
77. Zhao, Y.; Wei, H.; Arowo, M.; Yan, X.; Wu, W.; Chen, J.; Wang, Y.; Guo, Z. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1498.

78. Barsoukov, E.; Macdonald, J. B. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*; Wiley-Interscience, Ed.; Second edi.; 2005.
79. Rubinson, J.; Kayinamura, Y. ;*Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3339.
80. Boukamp, B. A. ;*Solid State Ionics* **1986**, 20, 31.
81. Ramya, R.; Sivasubramanian, R.; Sangaranarayanan, M. V. ;*Electrochim. Acta* **2013**, 101, 109.
82. Martins, M. A. G.; Sequeira, C. A. C. ;*Quim. Nova* **1988**, 11, 464.
83. De Carvalho, C. L. Deposição e propriedades eletroquímicas de filmes de polianilina/óxido de grafeno, Universidade de Brasília, 2016.

Anexos

Anexo A. Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO)

A suspensão de GO utilizada neste trabalho foi preparada pelo método de Hummers e Offeman (com algumas modificações) e fornecida pelo LabPol e, a partir desta, foi preparada uma suspensão de RGO pelo método já descrito. Ambas as amostras, GO e RGO, já foram previamente caracterizadas em trabalho anterior, e os resultados aqui descritos foram compilados desse trabalho⁸³.

Na figura A1 é apresentada uma fotografia digital das suspensões de GO (marrom, à esquerda) e RGO (preta, à direita). Como esperado, a suspensão de GO escurece após a redução com solução de hidrazina²⁷.

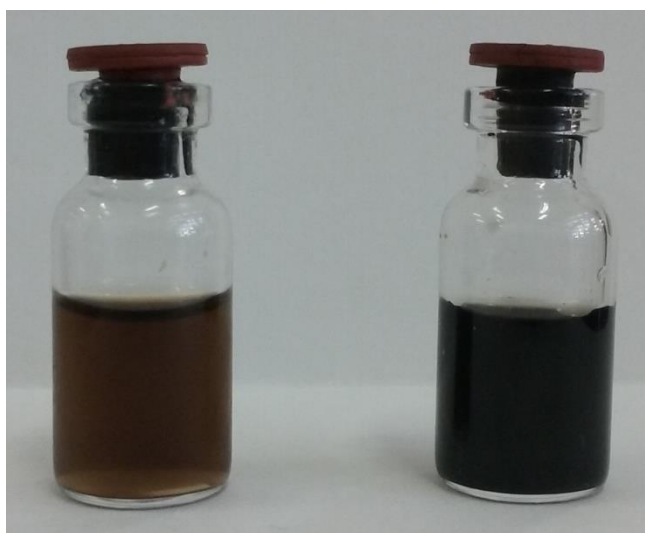


Figura A1. Fotografia digital das suspensões de GO (à esquerda) e de RGO (à direita).

Na figura A2 são apresentados os espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de GO e RGO diluídas, ambas na concentração de $0,024 \text{ g.L}^{-1}$. O espectro da suspensão de GO apresenta duas bandas de absorção²³: uma proeminente com pico em 230 nm, referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em carbonos sp^2 , e outra (ombro) em 303 nm, referente às transições $n \rightarrow \pi^*$ em C=O e C-O (alcóxido). Após o tratamento com hidrazina, a banda em 303 nm é encoberta pela banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, que aumenta de intensidade e é deslocada para menor energia (270 nm) devido ao reestabelecimento parcial das ligações duplas conjugadas. Além disso, por possuir uma maior quantidade de elétrons que o GO, o RGO apresenta um maior espalhamento da luz, o que explica o aumento na linha de base no espectro do RGO.

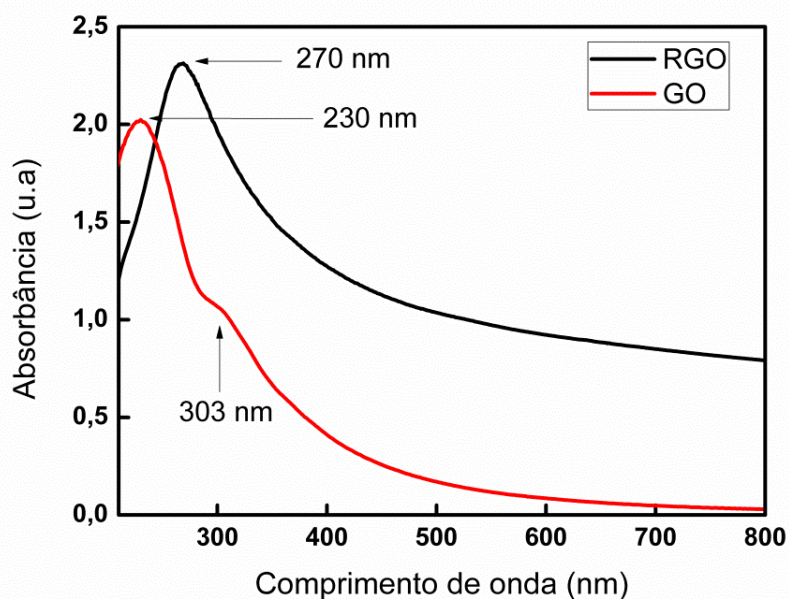


Figura A2. Espectros UV-Vis das suspensões de GO (curva vermelha) e RGO (curva preta), ambas na concentração de 0,024 g/L.

Os espectros Raman do GO e RGO são apresentados na figura A3. Como pode ser observado, o espectro do GO (Figura A3, em i) apresenta duas bandas de intensidade comparável, localizadas em 1354 e 1581 cm^{-1} . A primeira é conhecida como banda D (simetria A_{1g}) e é permitida apenas em materiais com defeitos (por isso o nome banda D). Os defeitos podem ser de diferentes origens, tais como sítios vacantes, defeitos de borda, etc. A segunda banda recebe o nome de G e corresponde ao estiramento da ligação C=C em regiões gráficas ou, mais rigorosamente, ao espalhamento de primeira ordem (simetria E_{2g}).

O espectro Raman do RGO apresenta as mesmas duas bandas, porém é mais ruidoso e de intensidade menor que o do GO. No entanto, observa-se um nítido aumento na razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), passando de 0,7 no GO para 1,02 no RGO. Este resultado está de acordo com a explicação dada por muitos autores, de que a redução com hidrazina aumenta o número de domínios gráficas pequenos cuja atividade no Raman é de simetria E_{2g} . Isso acarreta no aumento da razão I_D/I_G ²³.

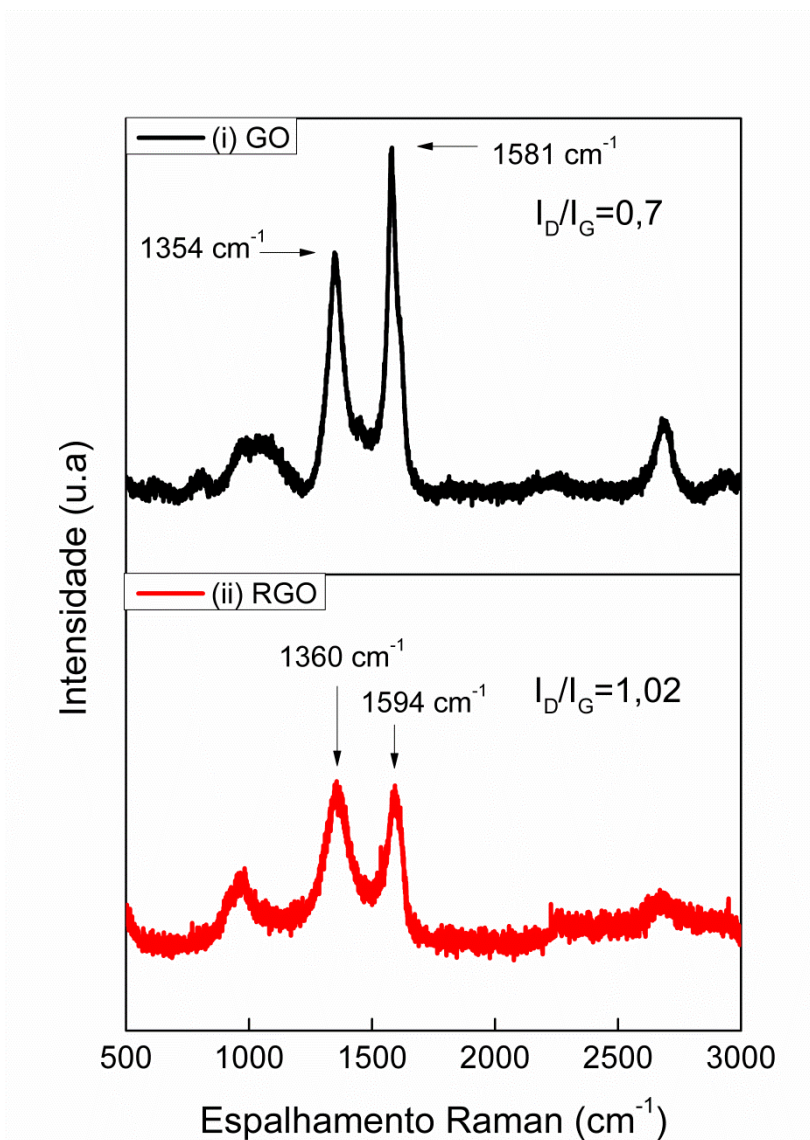


Figura A3. Espectros Raman das amostras de (i) GO e (ii) RGO.

Na figura A4 são mostrados os espectros FTIR-ATR das amostras de GO e RGO. As atribuições feitas foram as seguintes: i) estiramento da ligação C-O (alcóxido) em 1043 cm⁻¹ no espectro de GO, praticamente ausente no espectro de RGO em consequência da redução com hidrazina. ii) deformação da ligação C-OH em 1425 cm⁻¹ para o GO e em 1461 cm⁻¹ para o RGO. iii) estiramento C=C em 1622 cm⁻¹ para ambos os espectros e iv) estiramento assimétrico das ligações O-H em 3200 cm⁻¹ no espectro de GO.

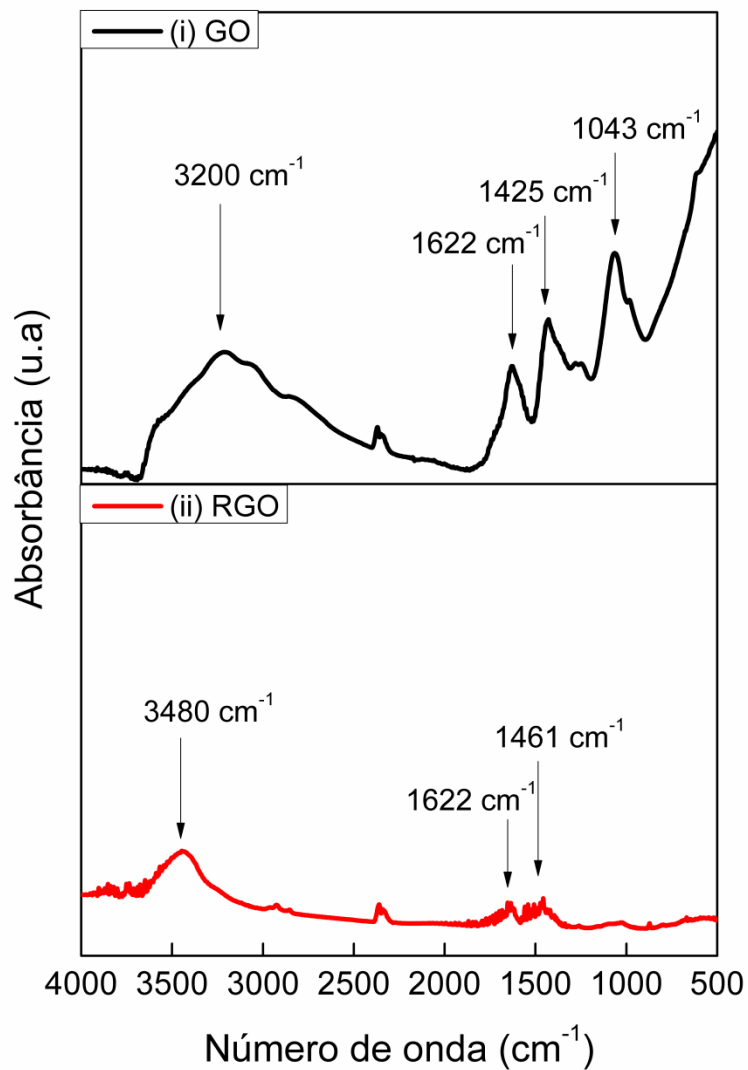


Figura A4. Espectros FTIR das amostras de (i) GO e (ii) RGO.

O difratograma da amostra de GO, mostrado na figura A5, apresenta apenas um pico em 9,65°, atribuído à difração das folhas de GO com distância de separação da ordem de 0,894 nm.

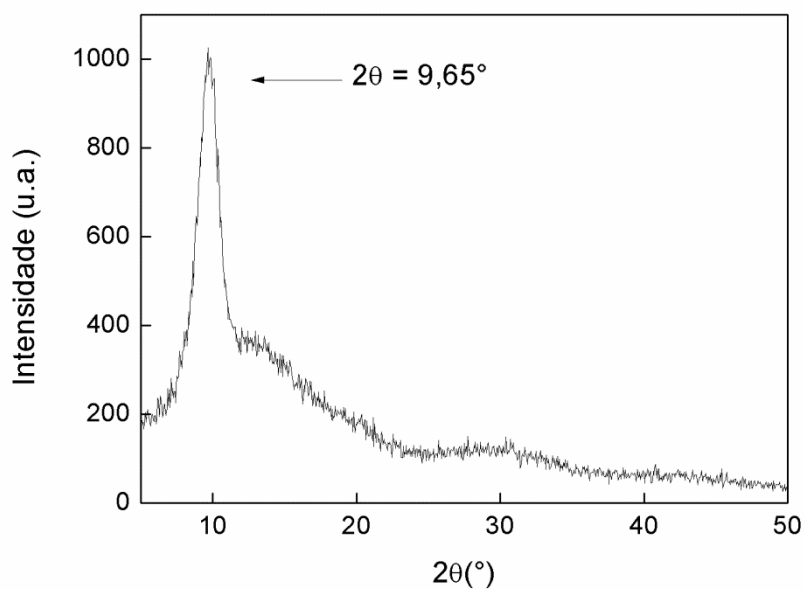


Figura A5. Difratoograma de raios X da amostra de GO.

Na figura A6 é apresentada uma micrografia MET das folhas de GO, obtida a partir de uma suspensão mais concentrada. Na imagem é possível observar que as folhas apresentam dimensões micrométricas. A parte com menor transmitância indica que as folhas se empilham e, também, a presença de rugas ou ondulações oriundas de possíveis dobras das folhas.

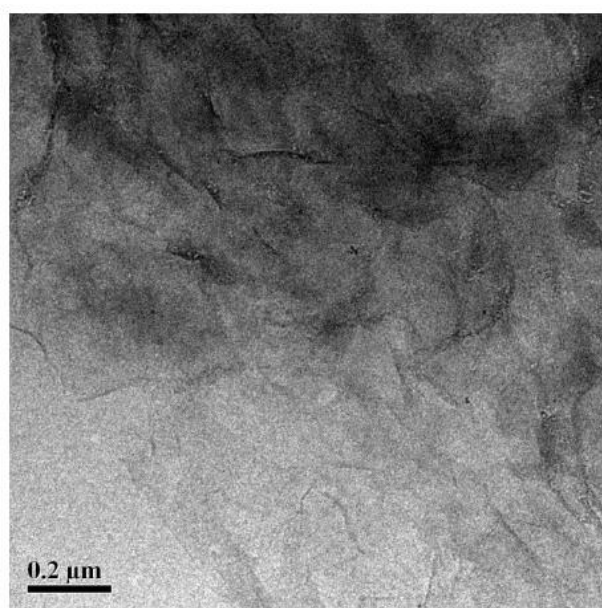


Figura A6. Micrografia MET da solução de GO.

Para a determinação das propriedades coloidais das suspensões de GO e RGO foram medidos o potencial zeta e o diâmetro hidrodinâmico. A estabilidade de uma suspensão coloidal é puramente cinética, sendo a de GO e RGO de natureza eletrostática. Se o pH das soluções for mantido em altos valores, os grupos alcóxidos estarão desprotonados e com carga negativa, imprimindo uma forte repulsão entre as folhas. Na condição de pH de preparação e uso ($\text{pH} = 10$), a solução de GO apresentou um potencial zeta bastante negativo, de $-57,3 \text{ mV}$, e elevada estabilidade coloidal. Por outro lado, a suspensão de RGO apresentou baixa estabilidade, a despeito do elevado valor de potencial zeta medido ($-60,3 \text{ mV}$). Com a redução e a consequente criação de novos domínios grafíticos, as folhas tendem a aglomerar. Os valores de diâmetro hidrodinâmico das folhas medidos foram $213,9 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ para a amostra de GO e $214,5 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ para o RGO. Dentro do erro experimental, pode-se afirmar que o tamanho das folhas é praticamente o mesmo em ambas as amostras.