

Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos

J. E. D. Vieira Segundo¹, E. O. Vilar^{2*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, etimogenes@gmail.com

² Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, oliveiravilar@gmail.com

* Laboratório de Engenharia Eletroquímica, Av. Aprígio Veloso, 882, Bloco CX, Bodocongó, Campina Grande, PB - CEP 58429-140, (83) 2101 1314

(Recebido em 05/11/2015; revisado em 26/12/2015; aceito em 24/02/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O grafeno é um material que tem despertado interesse em pesquisas das mais diversas áreas do conhecimento. Devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, pode ser utilizado em sistemas que abrangem desde dispositivos eletrônicos a células de energia solar. Este trabalho tem o objetivo de chamar atenção para um material bastante promissor e um tema que é de grande valia atualmente: eficiência energética. Portanto, as informações reunidas neste texto servem para um prévio entendimento das propriedades do grafeno, seus diversos métodos de síntese e algumas indicações de aplicações práticas baseadas em trabalhos publicados recentemente. Além disso, aborda um levantamento dos grupos de pesquisa no país que desenvolvem trabalhos relacionados ao grafeno.

Palavras-chave: grafeno, sensor, supercapacitor, energia solar, bateria.

Abstract:

Graphene is a material that has interested researches in different fields of knowledge. Due to its excellent physico-chemical, mechanical, thermal, electrical and optical properties, it can be used in systems ranging from electronic devices to solar cells. The aim of this work is to draw attention to a promising material and a topic that nowadays has a great value: energy efficiency. Therefore, the information gathered in this text serves for a previous understanding of the properties of graphene, its different methods of synthesis and some indications of practical applications based on recently published works. In addition, it includes a survey of research groups in Brazil that develop studies related to graphene.

Keywords: graphene, sensing device, supercapacitor, solar energy, battery.

1. Introdução

A crescente demanda do consumo de energia mundial exige o desenvolvimento de sistemas e dispositivos de alto desempenho que possibilitem um consumo mais eficiente, além de evitar danos ao meio ambiente e esgotamento de recursos a longo prazo. Diante disso, crescem os esforços em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais para utilização em sistemas de armazenamento de energia. Materiais à base de carbono têm sido o foco de diversos estudos recentes visando aplicações eletroquímicas, em virtude de suas propriedades, estrutura e abundância juntamente com o fato de serem ambientalmente benignos. Dentre esses materiais destaca-se o grafeno, alótropo mais recente do carbono.

O grafeno é um material que consiste de uma folha plana de átomos de carbono, formando uma camada monoatômica. Sua estrutura eletrônica resulta em propriedades que traduzem uma resistência mecânica maior que a do aço, mobilidade eletrônica mais elevada que o silício, condutividade térmica

mais alta que o cobre, área superficial maior que a observada para o grafite e ainda um material mais leve que tantos outros.

A utilização do grafeno como um material integrante dos eletrodos de uma bateria, por exemplo, pode solucionar as limitações tanto das baterias como dos supercapacitores convencionais. Apesar de uma bateria armazenar uma grande quantidade de energia, a descarga não pode ser feita de forma rápida devido à sua densidade de potência relativamente pequena. Por outro lado, supercapacitores, que normalmente apresentam elevada densidade de potência, podem descarregar a energia num curto espaço de tempo, mas sua capacidade de armazenamento de energia é pequena. Baterias à base de grafeno, além de contornar esse problema, resultam em sistemas de menores dimensões e mais leves, com elevada densidade de energia e potência.

Ao longo deste trabalho, as informações sobre as propriedades, estrutura, métodos de fabricação e aplicações do grafeno estão agrupadas para familiarizar o leitor com um material que vem sendo amplamente utilizado nas mais diversas áreas da ciência.

*Email: oliveiravilar@gmail.com (E. O. Vilar)

2. Propriedades do Grafeno

O grafeno foi descoberto em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester [1], trabalho que lhes rendeu o Nobel de Física em 2010. O termo grafeno foi adotado em 1962, a partir da junção de grafite com o sufixo -eno, devido à dupla ligação existente. Consiste de uma monocamada plana de átomos de carbono, organizados em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 , resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital p e tornando o grafeno um material utilizável em várias aplicações.

Essa estrutura única fornece ao grafeno várias propriedades superiores, tais como altas condutividades elétricas e térmicas, boa transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade inerente e enorme área superficial específica [2].

Antes de ser descoberto, o grafeno era considerado um material puramente teórico, que só servia para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono, como ilustrado na Figura 1, pois se acreditava que sua estrutura não seria estável.

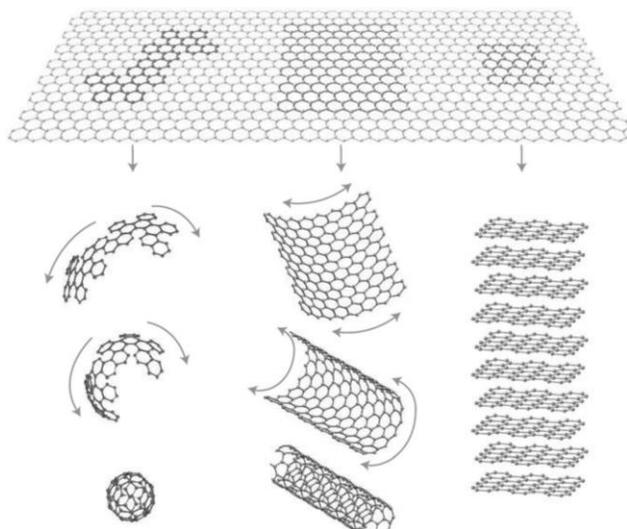


Figura 1. Mãe de todas as formas de gráficas. Grafeno como um material de construção 2D para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades. Pode ser embrulhado para formar fulerenos (0D), enrolado para formar nanotubos (1D) ou empilhado para formar grafite (3D) [3].

A superfície sem defeitos ou altamente cristalina do grafeno aparenta ser quimicamente inerte. A superfície do grafeno puro normalmente interage com outras moléculas via adsorção física (π - π interações). Para permitir que a superfície do grafeno seja mais reativa, são geralmente introduzidos defeitos ou grupos funcionais de superfície. Por exemplo, a dopagem química, com átomos como B e N e a introdução de grupos funcionais, tais como carboxila, carbonila e grupos amina pode ajustar as propriedades de superfície e as propriedades eletrônicas do grafeno [4].

A condutividade elétrica (até $2 \cdot 10^4$ S/cm) e a mobilidade eletrônica ($2 \cdot 10^5$ $\text{cm}^2/\text{V.s}$, o que é mais de 100 vezes superior

à do silício) elevadas na monocamada de grafeno resultam de uma pequena massa efetiva. Uma vez que a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno sobrepõe dois pontos cônicos na zona de Brillouin, como esquematizado na Figura 2, os portadores de carga podem ser entendidos como elétrons “sem massa” ou férmions de Dirac.

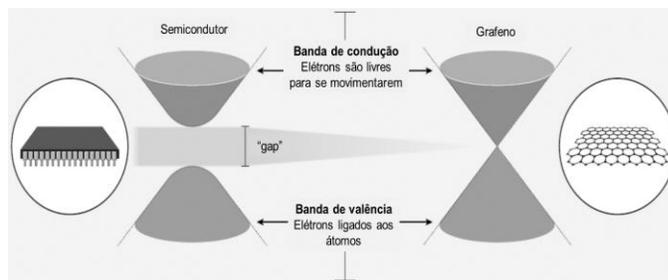


Figura 2. Elétrons em um sólido são restritos a certas faixas, ou bandas, de energia. Em um isolante ou semicondutor, um elétron ligado a um átomo pode se libertar somente se ele recebe energia suficiente para pular o “gap”, mas no grafeno a diferença é infinitesimal. Esta é a principal razão pela qual os elétrons do grafeno podem mover-se muito fácil e rapidamente [4].

Assim, os elétrons em uma única camada de grafeno comportam-se como partículas sem massa, deslocando-se a uma velocidade de aproximadamente 10^6 m/s. É o material mais fino já conhecido e o mais forte já medido no universo [5], tem um módulo de Young extremamente elevado (1 TPa) e a maior resistência intrínseca (aproximadamente 130 GPa) já medida [6].

A condutividade térmica do grafeno em temperatura ambiente pode atingir 5000 W/m.K (para comparação, a do cobre é 400 W/m.K), o que sugere usos potenciais para gerenciamento térmico em uma variedade de aplicações. Apresenta área superficial muito elevada ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$), muito maior do que as áreas superficiais do grafite ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) e nanotubos de carbono ($1300 \text{ m}^2/\text{g}$).

Estas propriedades notáveis tornam o grafeno promissor em aplicações como materiais polímero-compósito, foto-eletrônicos, transistores de efeito de campo, sistemas eletromecânicos, sensores e sondas, armazenamento de hidrogênio e sistemas de energia eletroquímica [7].

Em relação às propriedades ópticas, o grafeno apresenta uma transparência quase total. Pode absorver uma fração de 2,3% da luz. [6]. Suas propriedades ópticas estão fortemente relacionadas com suas propriedades eletrônicas bem como a sua estrutura eletrônica de baixa energia, onde bandas cônicas se encontram no ponto de Dirac. O sistema de grafeno exibe comportamento que permite a sintonia de propriedades óticas ultrarrápidas [8].

Todas essas propriedades fazem do grafeno um material que pode ser utilizado em aplicações que vão desde materiais poliméricos a sensores, transistores, dispositivos eletrônicos portáteis e sistemas de armazenamento de energia eletroquímica.

A Figura 3 relaciona as propriedades deste material com suas diversas aplicações, que serão discutidas mais detalhadamente na seção 4.

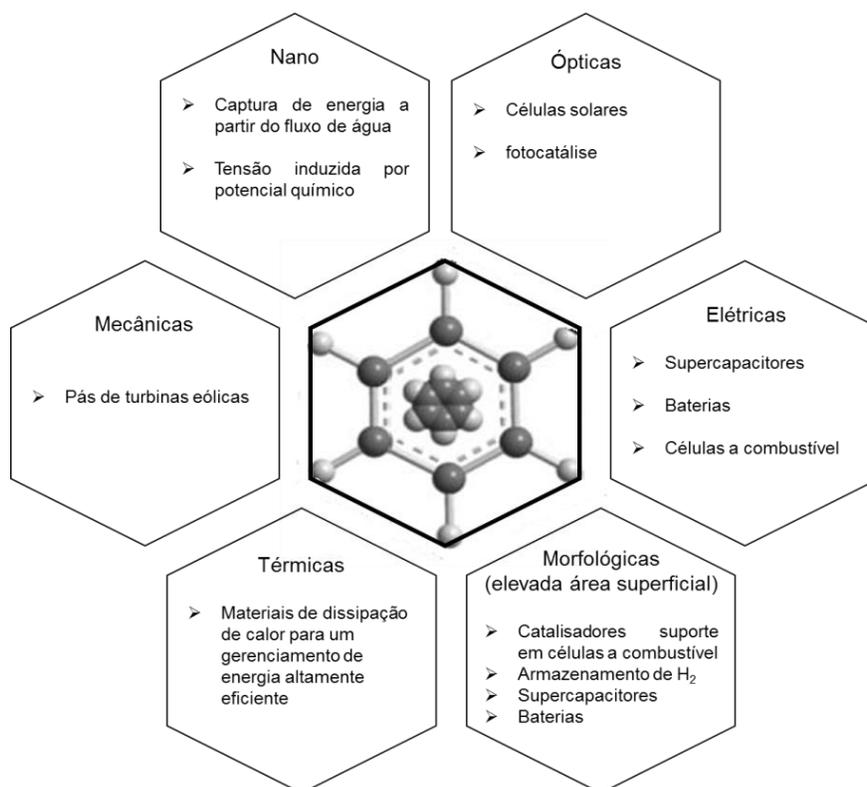


Figura 3. Relação entre as propriedades do grafeno e suas aplicações em soluções de energia. Adaptado de [9].

Tabela 1. Comparação de diferentes métodos de preparação de grafeno. Adaptado de [5].

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens	Sugestões
Esfoliação mecânica	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	Scotch-tape	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento	Pesquisa fundamental
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H-/6H – SiC wafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (>1000°C) e UHV (ultra-high vácuo)	Produção em larga-escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Crescimento epitaxial CVD	Hidrocarbonetos (tal como CH ₄)	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno	Compósitos, eletrônicos, optico-eletrônicos e potenciais dispositivos tecnologicamente viáveis
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento	Eletrônicos e compósitos

3. Métodos de síntese

A partir da sua descoberta, juntamente com o desenvolvimento científico, diversos métodos para produção de grafeno foram desenvolvidos e são continuamente aperfeiçoados. Em função da qualidade do produto desejado e da aplicação a que se destina, um ou mais métodos podem ser utilizados.

A Tabela 1 agrupa informações de alguns métodos físicos, tal como esfoliação mecânica, e métodos químicos, como a redução química do óxido de grafite e a deposição química em fase vapor (CVD). Logo em seguida, cada um destes métodos são descritos resumidamente.

Esfoliação Mecânica

Em 2004, o grafeno foi obtido por separação mecânica de folhas de grafeno em camadas individuais a partir de pequenas placas de 1mm de espessura de grafite pirrolítico altamente orientado [1]. Primeiramente, foram preparadas plataformas de 5 μm de profundidade no topo das plaquetas de HOPG usando ataque químico seco em plasma de oxigênio. A superfície das plataformas foi então pressionada contra uma camada fotorresistiva de 1 μm de espessura sobre um substrato de vidro para colar as plataformas à camada fotorresistente. Em seguida, usando fita adesiva repetidamente foi feita uma descamação de flocos de grafite das plataformas. Alguns flocos foram capturados pela superfície de um disco de silício/óxido de silício. Esta abordagem mostrou ser altamente confiável e permitiu preparar filmes multicamadas de grafeno de até 10 μm .

A Figura 4 mostra exemplos das películas preparadas, incluindo monocamada de grafeno.

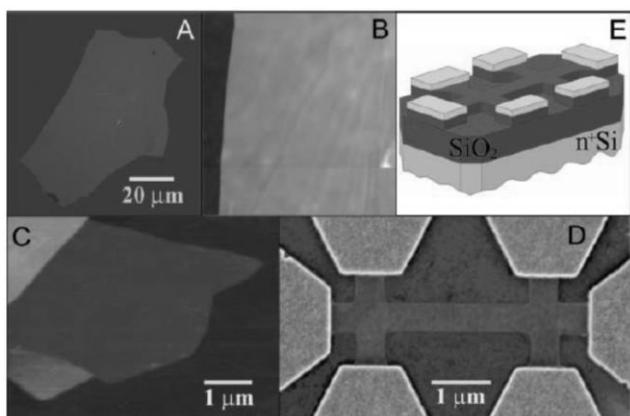


Figura 4. Filmes de grafeno. (A) Fotografia (em luz branca normal) de um floco de grafeno multicamada com espessura de ~ 3 nm no topo de uma amostra de Si oxidado. (B) Imagem de microscopia de força atômica de uma área de $2 \times 2 \mu\text{m}$ deste floco perto de sua borda.

Superfície SiO_2 (região mais escura); 3 nm de altura acima da superfície do SiO_2 (região mais clara). (C) Imagem microscopia de força atômica de uma camada de grafeno. (D) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um dos dispositivos experimentais. (E) vista esquemática do dispositivo em (D) [1].

Foram estudados mais de 60 dispositivos contendo apenas uma, duas, ou três camadas de grafeno. Todos os dispositivos exibiram propriedades eletrônicas essencialmente idênticas, características de um semimetal 2D, com exceção dos dispositivos de camadas mais espessas, com propriedades semelhantes ao grafite (3D). Observou-se que os filmes foram equivalentes a um semimetal bidimensional com uma pequena sobreposição entre as bandas de valência e condução, apresentando elétrons com mobilidade de aproximadamente $10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, em temperatura ambiente. Esta técnica produz amostras de grafeno que são praticamente livres de defeitos de cristal, porém a escala deste processo é muito difícil para produção em massa.

Colagem Anódica

Outro tipo de método de esfoliação mecânica baseia-se no conceito decolagem anódica.

É um método simples, barato e rápido que foi desenvolvido para superar as limitações da esfoliação mecânica, que são principalmente o tamanho da amostra e a produção em grande escala. Grafite pode ser colada em borossilicato ou qualquer substrato potencialmente isolante com condutividade iônica e, em seguida, fragmentada para deixar uma ou poucas camadas de grafeno sobre o substrato, identificadas opticamente e com espectroscopia Raman. Aplicando-se uma diferença de potencial (1,2-1,7 kV) a uma interface aquecida de Pirex/Si, promove-se um contato muito íntimo entre o substrato e o silício, que se traduz na formação de ligações químicas permanentes e irreversíveis na interface. Em altas temperaturas (200-400°C), o Na_2O no Pirex se decompõe em íons O_2^- e Na^+ . Os íons Na^+ , menores, migram através do substrato de vidro sob a influência do campo elétrico aplicado em direção ao cátodo. Os íons de oxigênio estáticos criam um espaço de carga negativa na superfície do vidro e um elevado campo eletrostático com o silício positivamente carregado. Este campo resulta num contato atômico muito íntimo entre o substrato e silício e na formação de ligações $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ [10]. Na Figura 5 é mostrado um esquema para colagem anódica.

O ânodo de grafite é disposto sobre a amostra e o cátodo em contato a parte traseira do substrato de Pirex. O substrato de vidro com o grafite montado sobre ele é aquecido de modo a que a temperatura na interface seja cerca de 200°C. Com a temperatura estabilizada, a diferença de potencial é aplicada. Após a colagem, o grafite é removido deixando várias áreas de ligação na superfície do vidro. Estas áreas são esfoliadas usando fita adesiva resultando em áreas transparentes que correspondem a uma, duas ou três camadas de grafeno [11].

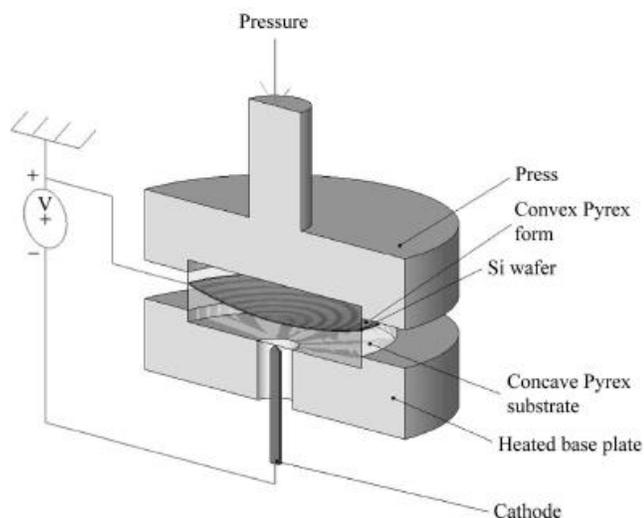


Figura 5. Prensa para ligação anódica. Um disco de silício é colocado no interior da prensa entre as formas côncava e convexa. A placa da base é aquecida [11].

Clivagem Ultrassônica

É um método que foi desenvolvido para dispersar grafite em soluções de surfactante em água com o auxílio de ultrassons. Isso resulta num processo de esfoliação em larga escala para se obter grandes quantidades de grafeno multicamadas (com menos de cinco camadas) e menores quantidades de monocamada de grafeno. Os flocos esfoliados são estabilizados e a reagregação é evitada por repulsão eletrostática devido aos íons moleculares de surfactante adsorvidos. As dispersões são razoavelmente estáveis e podem ser usadas para formar películas finas por filtração a vácuo. A caracterização dos filmes por espectroscopia Raman e de infravermelho sugerem a ausência de defeitos ou óxidos sobre o grafeno. Estes filmes são razoavelmente condutores e semitransparentes. Prevê-se que as suas propriedades podem ser significativamente melhoradas pela remoção do surfactante [12].

É um método versátil, que pode ter ampliação de escala que e pode ser usado para depositar grafeno numa variedade de substratos que não são válidos para outros métodos. Além disso, pode ser usado para produzir compósitos ou filmes à base de grafeno, um requisito essencial para muitas aplicações, tais como transistores de película fina, eletrodos transparentes condutores para substituição do óxido de índio-estanho ou para energia fotovoltaica [13]. O sucesso da clivagem ultrassônica depende da escolha apropriada de solventes e de agentes tensoativos, bem como a frequência sônica, amplitude e tempo [14, 15].

Crescimento epitaxial sobre SiC

O sucesso de técnicas empregadas para microeletrônica à base de silício inspirou a investigação dessas técnicas para a fabricação e processamento de materiais à base de grafeno. Com esta abordagem, o grafeno é produzido na terminação de Si de um mono-cristal de H-SiC por desorção térmica de Si, que produz uma folha de grafeno com espessura de 2 a 3 camadas [16-18].

Nesse método, a preparação da superfície é feita por oxidação ou ataque de H₂. Em seguida, as amostras são aquecidas por bombardeamento de elétrons em vácuo ultra-alto (UHV; pressão 1×10^{-10} Torr) até 1000°C. Depois, são aquecidas a temperaturas que variam de 1250 a 1450°C por 1-20 min. Sob estas condições, camadas finas de grafite são formadas, com a espessura da camada determinada predominantemente pela temperatura. Os filmes resultantes são eletricamente contínuos. Medidas de magnetocondutância revelam claramente propriedades de elétrons 2D, incluindo grande anisotropia e alta mobilidade. Estes resultados fornecem ampla evidência de que o sistema grafite/SiC poderia fornecer uma plataforma para novos dispositivos de portadores de carga balísticos perfeitamente integrados baseados em grafeno epitaxial nano-modelado, de grande vantagem para nanoeletrônica [16].

Deposição Química em Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD)

A deposição química em fase vapor é uma técnica que permite a deposição de filmes finos de vários materiais em diferentes substratos, a partir de uma fase gasosa, como resultado de várias reações químicas. É a técnica mais utilizada para crescer os mais diversos materiais cerâmicos, metálicos ou semicondutores. O crescimento de grafenos por CVD pode ser dividido em duas etapas: pirólise dos precursores até obtenção do carbono e formação da estrutura grafítica através dos átomos de carbono previamente dissociados [19].

Monocamadas de grafeno com alta qualidade estrutural foram obtidas por deposição química, pela primeira vez, em fase vapor de baixa pressão de etileno sobre uma superfície aquecida de Ir (111) [20]. Também podem ser preparadas em superfícies metálicas, na maioria das vezes através de decomposição térmica de hidrocarbonetos ou de segregação de superfície de átomos de C a partir do metal (conforme a Figura 6). Dessa forma, o grafeno pode ser sintetizado sobre Co (0001) [21], Ni (111) [22], Pt (111) [23-25], Pd (111) [26], Ru (0001) [27], ou Ir (111) [28-30].

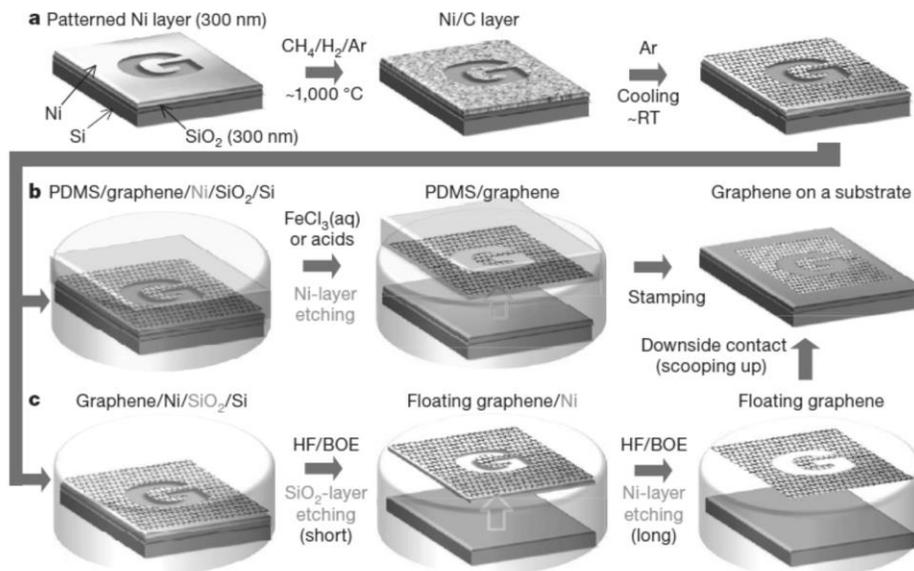


Figura 6. Processos de síntese, ataque e de transferência de filmes de grafeno modelados em larga escala. (a) síntese de filmes de grafeno estampados em camadas finas de níquel. (b) Processo de ataque usando FeCl₃ (ou ácidos) e transferência de filmes de grafeno usando um carimbo de PDMS (dimetil polissiloxano) (c) Ataque usando uma solução de fluoreto de hidrogênio tamponado. RT: temperatura ambiente (~25°C) [31].

Desenrolamento de Nanotubos de Carbono

Neste processo, amônia solvatada de íons Li⁺ é eletrostaticamente atraída para os nanotubos de carbono multicamada (MWCNTs) com carga negativa, como mostrado na Figura 7. A intercalação simultânea de Li e NH₃ expande o espaço entre as camadas quase ao dobro e a tensão rompe as paredes. Após tratamento com HCl, os tubos são esfoliados e desordenados. Após um tratamento térmico ocorre a esfoliação, em conjunto com alguma recristalização de planos de grafite, produzindo nanofitas, tais como a idealização mostrada no lado direito da Figura 7. [32]

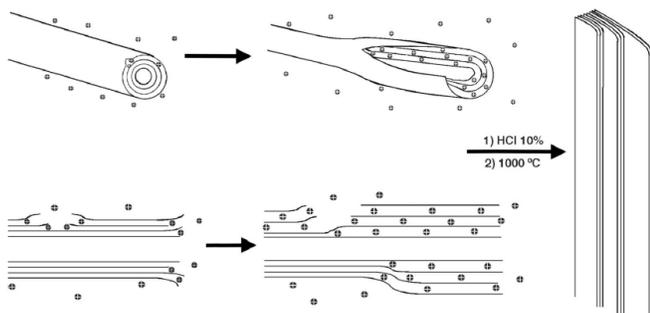


Figura 7. Mecanismo proposto para intercalação e desenrolamento de nanotubo de carbono multicamada (MWNT). Representação tridimensional (acima) e vista em corte transversal (abaixo) dos estágios iniciais [32].

Pode-se obter nanofitas oxidadas através da suspensão de MWCNTs em ácido sulfúrico concentrado seguida de tratamento com KMnO₄. Após o isolamento, as nanofitas resultantes são solúveis em água, etanol e outros solventes

polares orgânicos. O primeiro passo no processo proposto é a formação de manganato de éster (2, Figura 8b), e após outra oxidação obtém-se a diona (3, Figura 8b), na forma desidratada. A justaposição das cetonas distorce os β,γ-alcenos (3, Figura 8b), tornando-os mais propensos para o próximo ataque de permanganato. À medida que o processo continua a tensão induzida por justaposição sobre os β,γ-alcenos diminui porque há mais espaço para projeção da carbonila; no entanto, a tensão do ângulo de ligação induzida pelo alargamento do furo torna os β, γ-alcenos cada vez mais reativos (4, Figura 8b). Assim, uma vez que uma abertura tenha sido iniciada, a sua abertura é reforçada em relação a um tubo fechado, ou a um local fechado no mesmo tubo. As cetonas podem ser ainda convertidas, através das suas formas protonadas, a ácidos carboxílicos que vão alinhar as bordas das nanofitas. Finalmente, o alívio da tensão do ângulo de ligação quando o nanotubo se abre para a fita de grafeno (5, Figura 8b) retarda ainda mais a formação diona [33].

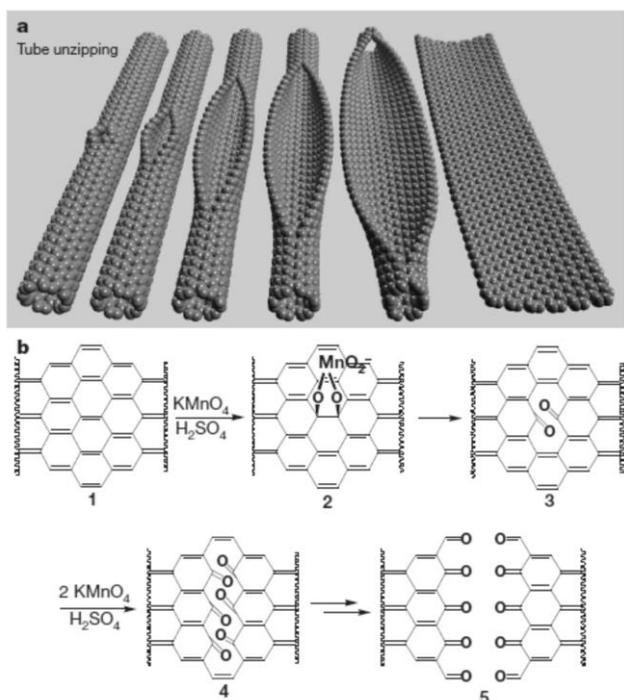


Figura 8. Formação de nanofita de grafeno. (a) Representação da descompactação gradual de uma parede de um nanotubo de carbono para formar uma nanofita. (b) Mecanismo químico proposto de descompactação de um nanotubo [33].

Redução Térmica

Nesta técnica, flocos de grafite são tratados em uma solução oxidante de ácido sulfúrico, ácido nítrico, e clorato de potássio por mais de 96h. Os pré-requisitos fundamentais que permitem a preparação de grandes volumes de folhas de grafeno individuais são a oxidação completa da grafite e o aquecimento extremamente rápido do óxido de grafite. A oxidação completa é monitorada por raios-X e difração de elétrons. Para esfoliação térmica, o óxido de grafite seco é disposto num tubo de quartzo e purgado com argônio. O aquecimento rápido (> 2000 °C/min) divide o óxido de grafite em folhas individuais. Os indicadores de um processo de esfoliação térmica bem sucedido são um aumento de volume de 500 a 1000 vezes, após o tratamento térmico rápido, e um aumento de área superficial na faixa de 700 a 1500 m²/g.

O mecanismo de esfoliação é devido principalmente à expansão do CO₂ que evolui para os interstícios entre as folhas de grafeno durante o aquecimento rápido. Quando a taxa de decomposição local de hidroxila e epóxido excede a taxa de difusão dos gases envolvidos, a pressão entre as camadas aumenta. Se a pressão entre as camadas exceder as forças de van der Waals que as ligam, o óxido de grafite se divide em folhas individuais [34].

Redução Química

Sabe-se que a formação de óxido de grafeno envolve a reação de grafite com oxidantes fortes tais como ácido sulfúrico, ácido nítrico, clorato de potássio e permanganato de

potássio. A introdução de grupos funcionais contendo oxigênio, por oxidação completa resulta no aumento do espaçamento entre as camadas de grafite, possibilitando posteriormente a obtenção do grafeno [35].

Superfícies de SiO₂ a 150°C são revestidas por pulverização e o óxido de grafite pode ser reduzido quimicamente utilizando hidrazina. A condutividade aumenta após a exposição à hidrazina devido à desoxigenação de óxido de grafite para criar ligações C–C e C=C. Embora esta reação pouco provavelmente resulte numa estrutura perfeita de grafeno, são estabelecidas ligações duplas de carbono suficiente para criar vias condutoras que levam ao aumento na condutividade. Através da adição de –OH e grupos –COOH por oxidação química, o sistema π da grafite-mãe é desfeito. Este por sua vez, reduz as forças de van der Waals que prendem as folhas de grafeno e permite que elas sejam dispersas em água.

Este método de pulverização pode ser utilizado para se obter folhas de grafeno de qualquer densidade de cobertura desejada, com grande uniformidade e um rendimento de quase 100%. Este processo pode ser dimensionado para folhas de depósito sobre certo número de substratos, de qualquer tamanho, e até mesmo para eletrodos-padrão. Isso é uma vantagem significativa em relação aos métodos mecânicos que têm um rendimento muito baixo de folhas de grafeno individuais distribuídas aleatoriamente. O método de pulverização tem o potencial para a deposição em larga escala de grafeno para uso em dispositivos eletrônicos [36].

As Figuras 9 e 10 mostram imagens do óxido de grafite e a representação esquemática do processo, respectivamente.

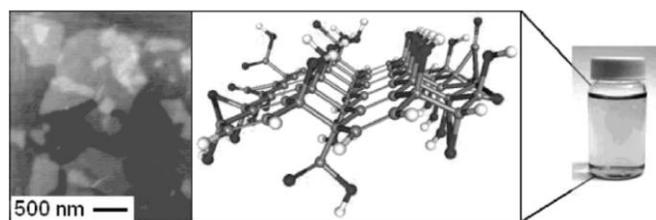


Figura 9. Imagem de microscopia de força atômica de plaquetas óxido de grafite após a deposição em uma lâmina de silício com uma camada de SiO₂ epitaxial de 300nm(A). Modelo molecular tridimensional de óxido de grafite, mostrando uma folha de carbono enrugada com grupos funcionais –OH e –COOH(carbono = cinza, oxigênio = preto, hidrogênio = branco) (B). Dispersão de óxido de grafite em água(C) [36].

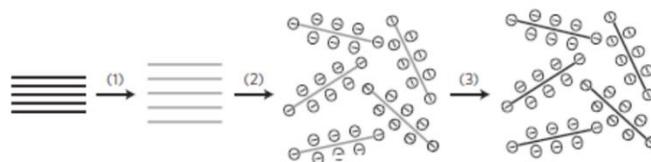


Figura 10. Esquema mostrando a via química para a síntese de dispersões aquosas de grafeno. 1. Oxidação de grafite (blocos pretos) a óxido de grafite (blocos de cor mais clara) com maior distância entre as camadas. 2. Esfoliação de óxido de grafite em água por

sonicação para obter colóides de óxido de grafeno (GO) que são estabilizados por repulsão eletrostática. 3. Conversão controlada de colóides de GO para produzir colóides de grafeno através de desoxigenação por redução de hidrazina [37].

A Figura 11 mostra algumas amostras de grafeno obtidas através de diferentes metodologias.

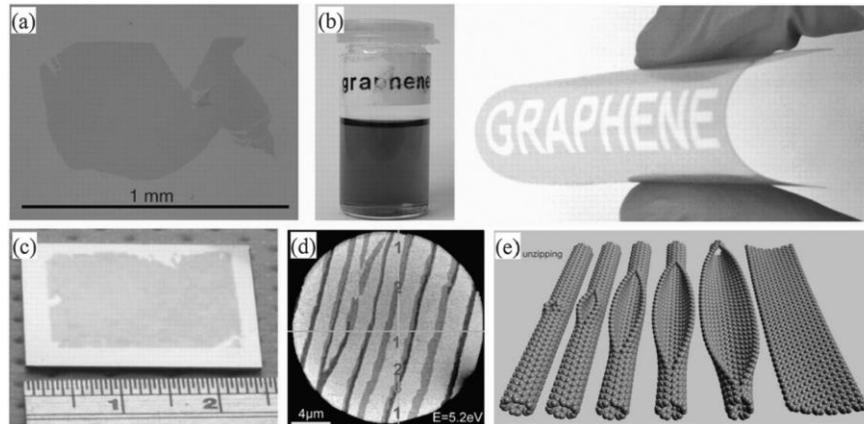


Figura 11. Grafeno preparado por diferentes métodos: (a) Grande cristal de grafeno preparado pela técnica Scotch-tape em um *wafer* de óxido de silício. (b) Imagem da esquerda: suspensão de microcristais obtidos por clivagem de ultrassônica de grafite em clorofórmio. Imagem da direita: tais suspensões podem ser impressas em vários substratos. (c) As primeiras pastilhas de grafeno estão agora disponíveis como filmes policristalinos de uma a cinco camadas cultivadas em Ni e transferidos para um *wafer* de Si (d) Estado-da-arte de um *wafer* de SiC coberto por uma monocamada de grafite (indicado por "1"). Camadas duplas e triplas também estão indicadas ("2" e "3"). (e) Representação da descompactação gradual da parede de um nanotubo de carbono para formar uma nanofita [38].

Aplicações do grafeno

Como já explicado, o grafeno pode ser produzido por diferentes métodos que têm variação entre si no que diz respeito à fabricação, o grafeno tem grande vantagem em aplicações eletroquímicas, devido principalmente aos seus atributos atóxicos e propriedades condutoras, além de ambientalmente benéfico.

De forma crescente, a sociedade moderna depende de avanços nas comunicações sem fios. A espinha dorsal de sistemas sem fio é o uso de transistores de radiofrequência que são capazes de amplificar os sinais e fornecer ganho eletrônico em altas frequências. Infelizmente, essas habilidades degradam com frequência cada vez maior [39]. Transistores fabricados à base de grafeno podem melhorar o desempenho nas aplicações de radiofrequência, devido à elevada mobilidade eletrônica observada no grafeno [40]. Resultados significativos podem ser observados tanto em frequências elevadas como em temperaturas criogênicas, ampliando a faixa de operação em relação a dispositivos convencionais [41].

A implementação vantajosa do grafeno como um substrato de sensor tem sido amplamente relatada, abrangendo a detecção de uma grande variedade de analitos, incluindo numerosas moléculas biológicas, gases e vários compostos orgânicos e inorgânicos de aplicações eletroquímicas relacionadas à detecção e à energia [42]. Como por exemplo, biossensores para detecção de glicose [43-46], maltose [47], frutose [48], dopamina [49-51], ácido úrico [52], ácido ascórbico [53, 54], aminoácidos [55-59] e DNA [60].

São as propriedades condutoras, transparentes e autônomas que fazem do grafeno um material bastante

favorável para detecção eletroquímica. Os métodos mais convenientes para a fabricação de sensores eletroquímicos baseados em grafeno envolvem a preparação da dispersão de grafeno em solvente com ou sem o auxílio de aditivos, seguida por moldagem da dispersão resultante na superfície do disco do eletrodo. Além da simplicidade e baixo custo deste método, os aditivos funcionais para os biossensores à base de grafeno podem trazer vantagens adicionais, como a força da membrana, seletividade iônica e atividade eletroquímica aprimoradas [61].

Os supercapacitores são uma classe de dispositivos eletroquímicos para armazenamento e liberação de energia rápida e reversivelmente. Um supercapacitor de alto desempenho deve ter alta densidade de energia (1-10 Wh/kg, determinada por sua capacitância e tensão), elevada densidade de potência (10^3 - 10^5 W/kg, determinada pela tensão e resistência interna) e ciclo de vida ultralongo (> 100.000 ciclos). Assim, os supercapacitores agem como complementos perfeitos para baterias ou células a combustível, e suas cooperações são consideradas fontes de alimentação promissoras para aplicações versáteis, como automóveis ambientalmente corretos, órgãos artificiais, eletrônicos portáteis de alto desempenho etc. [2].

Devido às suas propriedades, o uso do grafeno e materiais à base de carbono para fabricação de eletrodos destinados ao armazenamento de energia eletroquímica tem sido amplamente relatada [62-66]. Eletrodos de grafeno podem aumentar de 20 a 30% a capacitância de supercapacitores. O fato de o material possuir uma elevada área superficial possibilita uma maior capacidade de armazenamento de íons dos eletrólitos utilizados para fabricação do dispositivo [67]. Além disso, filmes de grafeno ultrafinos e transparentes para

possuem transparência óptica, morfologia homogênea, e um comportamento de dupla camada elétrica ideal para aplicações em capacitores [68].

A atenção dada ao grafeno para aplicações foto-eletróquímicas visa o aproveitamento das excelentes propriedades do grafeno para abrir novas oportunidades em sistemas foto-eletróquímicos de próxima geração. Com base na estrutura única do grafeno e excelentes propriedades, a aplicação de grafeno em combinação com materiais semicondutores apresenta a possibilidade de possuir simultaneamente excelente adsorvidade, transparência, condutividade e controlabilidade, o que poderia facilitar o desempenho fotoeletroquímico efetivo [69]. Ao longo dos últimos anos, muito trabalho tem sido direcionado ao projeto e preparo de novos materiais à base de grafeno para explorar suas aplicações foto-eletróquímicas como eletrodos condutores transparentes ou materiais ativos em células solares [2, 70, 71], fotocatalisadores para degradação de poluentes [72-75], produção de hidrogênio fotocatalítico [72, 74, 76] e redução fotocatalítica de CO₂ em combustíveis [77, 78].

A bateria de íons de lítio é considerada uma das baterias mais úteis em equipamentos eletrônicos portáteis, devido à sua alta tensão, alta densidade de energia, ciclo de vida longo, boa compatibilidade ambiental. No entanto, com o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, especialmente em veículos elétricos, existem demandas contínuas para baterias com densidades de energia e potência mais elevada e maior ciclo de vida. Por outro lado, LIB é reconhecida como uma bateria com inserção / excitação de Li⁺ nos dois eletrodos durante os processos de carga/descarga. Assim, o desempenho de uma LIB depende fortemente das estruturas e propriedades dos seus eletrodos [2].

O material anódico utilizado nestas baterias é geralmente grafite, que apresenta limitações na capacidade específica [79]. Uma alternativa para superar esse problema seria o uso de um material com maior área superficial, que resultaria num dispositivo com maior capacidade de armazenamento de íons de lítio. Além de apresentar essa característica superior ao grafite, o grafeno também tem a vantagem de melhores propriedades eletrônicas e condutoras. Diversos trabalhos relatam as vantagens do uso do grafeno ou nanocompósitos de grafeno como material de eletrodo em baterias de íons de lítio [80-83], exibindo uma maior capacidade reversível e um desempenho cíclico muito melhor quando comparados a eletrodos de grafite [84].

Grupos de pesquisa no Brasil

Para se ter uma ideia das pesquisas relacionadas ao grafeno no Brasil, foi realizado um levantamento na página do Diretório de Grupos de Pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Ao se buscar o termo “grafeno” no campo “grupo de pesquisa”, foram encontrados apenas dois grupos, da Comissão Nacional de Energia Nuclear. Um grupo é sediado em Minas Gerais, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN; e o outro em São Paulo, no

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Quando a busca do termo “grafeno” foi feita no campo “linha de pesquisa” obteve-se 32 resultados. E buscando “grafeno” por “palavra-chave” esse número aumenta para 97.

De posse desses resultados, foi possível analisar a evolução da criação dessas linhas de pesquisa no país. Através da Figura 12, pode-se observar o aumento no número de linhas de pesquisa associadas ao grafeno, em função do ano de criação, desde a primeira em 1974, na Unicamp, até a trigésima segunda, em 2015. Todas elas possuem trabalhos que abrangem desde a iniciação científica até trabalhos de doutorado.

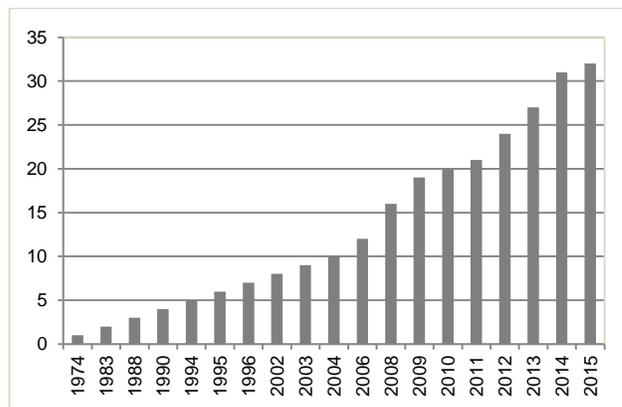


Figura 12. Evolução do número de linhas de pesquisa no Brasil associadas ao grafeno. Fonte: Diretório dos Grupos de Pesquisa – CNPq (Acessado em novembro de 2015).

Também é possível analisar a distribuição dessas linhas de pesquisa em função do estado da instituição em que foram criadas, como mostrado na Figura 13, e da área de conhecimento (Figura 14).

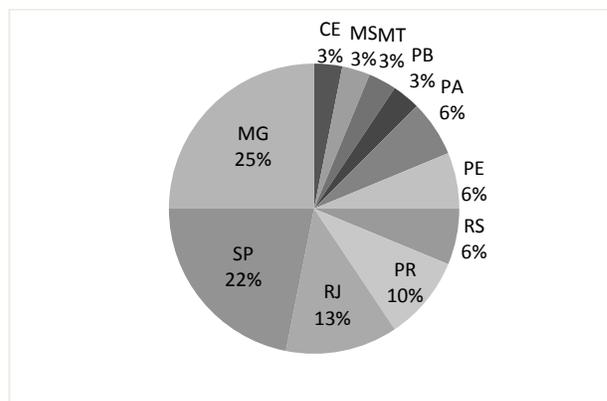


Figura 13. Distribuição das linhas de pesquisa em grafeno por Estado. Fonte: Diretório dos Grupos de Pesquisa – CNPq (Acessado em novembro de 2015).

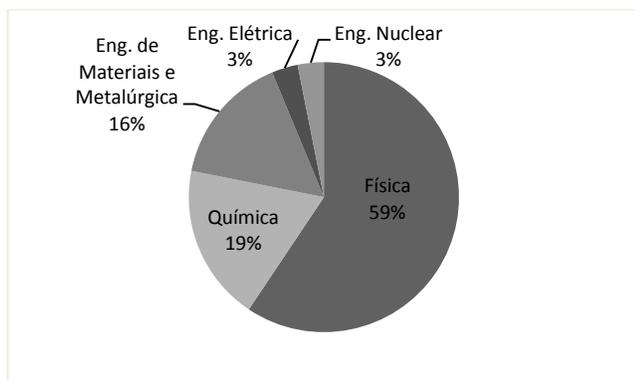


Figura 14. Distribuição das linhas de pesquisa em grafeno por área de conhecimento. Fonte: Diretório dos Grupos de Pesquisa – CNPq (Acessado em novembro de 2015).

Dentre as 32 linhas de pesquisa, o estado que detém o maior índice é Minas Gerais (25%), seguido de São Paulo (21,9%). E com relação à área de conhecimento, a grande maioria está cadastrada como pertencente à Física.

Uma pesquisa realizada no portal *Web of Science*, com o termo “grafeno” no campo “título”, resultou em 526 publicações de pesquisadores de instituições brasileiras em periódicos nacionais e internacionais, desde 2010 (ano da primeira publicação registrada) a 2015. O aumento do número dessas publicações ao longo dos anos pode ser visto na Figura 15 e a distribuição desse resultado nas diversas áreas de conhecimento está representada na Figura 16.

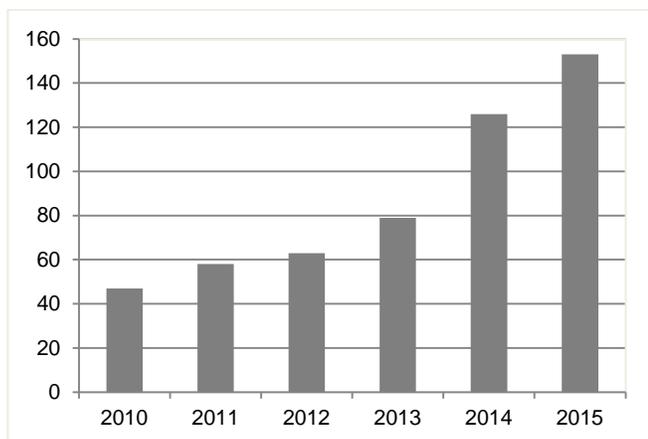


Figura 15. Publicações de pesquisadores brasileiros relacionadas ao grafeno nos últimos anos. Fonte: *Web of Science* (Acessado em maio de 2016).

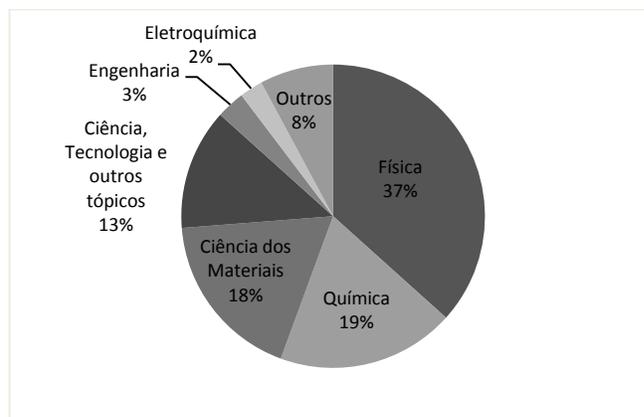


Figura 16. Áreas de conhecimento das publicações de grafeno de 2010 a 2015. Fonte: *Web of Science* (Acessado em maio de 2016).

Quando essas publicações foram filtradas em função do estado da instituição à qual o autor principal pertence, foi encontrada a distribuição percentual mostrada na Figura 17.

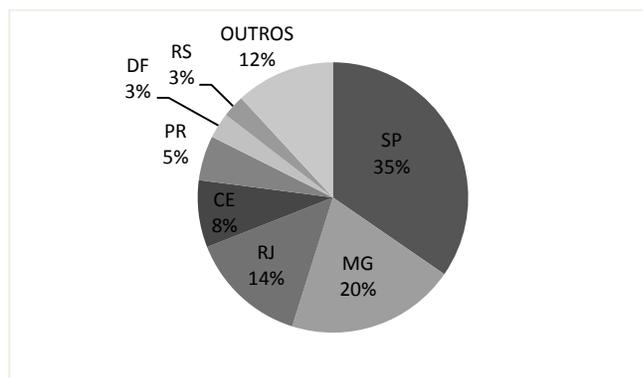


Figura 17. Publicações de grafeno no Brasil, divididas por Estado, de 2010 a 2015. Fonte: *Web of Science* (Acessado em maio de 2016).

Os índices mais expressivos foram encontrados para os estados de São Paulo (35%) e Minas Gerais (20%), e a Física é área de conhecimento que detém um maior percentual de publicações (37%). Esses resultados estão de acordo com os das Figuras 13 e 14, relacionados à busca por grupos e linhas de pesquisa.

Apesar do grande número de Universidades que possuem grupos com linhas de pesquisas em grafeno, e das publicações dos últimos anos, as pesquisas são recentes, e ainda pouco distribuídas e exploradas no país, fazendo com que Instituições internacionais liderem a quantidade de publicações e depósitos de patentes relacionadas ao tema, como é mostrado na Figura 18.

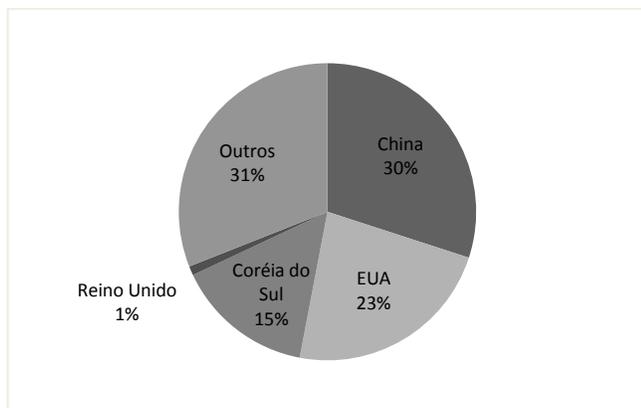


Figura 18 - Número de publicações de patentes até 2013 vs nacionalidade [6].

Considerações Finais

O desenvolvimento de pesquisas relacionadas ao grafeno pode promover a difusão de conhecimento técnico-científico numa área promissora, uma vez que as principais utilizações do grafeno concentram-se em sistemas de geração e armazenamento de energia. Além do mais, pode também despertar a motivação em ampliar investigações a respeito deste material e possibilitar estudos de outra natureza. Juntamente com os fatos citados, ainda existe a possibilidade de acompanhar uma tendência observada nos maiores centros de pesquisa internacionais, elevando cada vez mais a qualidade das pesquisas desenvolvidas no Brasil.

Referências

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669, 2004.
- [2] Sun, Y., Wu, Q., Shi, G. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4, 1113-1132, 2011.
- [3] Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, 6, 183-191, 2007.
- [4] Xu, C., Xu, B., Gu, Y., Xiong, Z., Sun, J., Zhao, X. S. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6, 1388-1414, 2013.
- [5] Chen, D., Tang, L., Li, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39, 3157-3180, 2010.
- [6] Wei, D., Kivioja, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, 5, 10108-10126, 2013.
- [7] Hou, J., Shao, Y., Ellis, M. W., Moore, R. B., Yi, B. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 15384-15402, 2011.
- [8] Yao, F. Carbon-based nanomaterials as an anode for lithium ion battery [tese]. Palaiseau: École Polytechnique, 2013.
- [9] Peplow, M. The quest for supercarbon. *Nature*, 503, 327-329, 2013.
- [10] Shukla, A., Kumar, R., Mazher, J., Balan, A. Graphene made easy: High quality, large-area samples. *Solid State Communications*, 149, 718-721, 2009.
- [11] Collart, E., Shukla, A., Gélébart, F., Morand, M., Malgrange, C., Bardou, N., Madouri, A., Pelouard, J. L. Spherically bent analyzers for resonant inelastic X-ray scattering with intrinsic resolution below 200 meV. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 473-478, 2005.
- [12] Hernandez, Y., Lotya, M., Nicolosi, V., Blighe, F. M., De, S., Duesberg, G., Coleman, J. N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), 3611-3620, 2009.
- [13] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3, 563-568, 2008.
- [14] Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., De, S., Coleman, J. N. High-concentration solvent exfoliation of grapheme. *Small*, 6(7), 864-871, 2010.
- [15] Coleman, J. N. Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*, 19, 3680-3695, 2009.
- [16] Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., Heer, W. A. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (52), 19912-19916, 2004.
- [17] Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., Heer, W. A. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312, 1191-1196, 2006.
- [18] Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313, 951-954, 2006.
- [19] Holz, T. H. V. Síntese de Grafenos por HFCVD [dissertação]. Aveiro: Universidade de Aveiro; 2012.
- [20] Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C., Michely, T. Structural coherency of graphene on Ir (111). *Nano Letters*, 8 (2), 565-570, 2008.
- [21] Vaari, J., Lahtinen, J., Hautojärvi, P. The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co (0001). *Catalysis Letters*, 44 (1), 43-49, 1997.
- [22] Gamo, Y., Nagashima, A., Wakabayashi, M., Terai, M., Oshima, C. Atomic structure of monolayer

- graphite formed on Ni(111). *Surface Science*, 374 (1-3), 61-64, 1997.
- [23] Land, T. A., Michely, T., Behm, R. J., Hemminger, J. C., Comsa, G. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surface Science*, 264 (3), 261-270, 1992.
- [24] Ueta, H., Saida, M., Nakai, C., Yamada, Y., Sasaki, M., Yamamoto, S. Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam. *Surface Science*, 560 (1-3), 183-190, 2004.
- [25] Starr, D. E., Pazhetnov, E. M., Stadnichenko, A. I., Boronin, A. I., Shaikhutdinov, S. K. Carbon films grown on Pt(111) as supports for model gold catalysts. *Surface Science*, 600 (1-3), 2688-2695, 2006.
- [26] Oshima, J., Nagashima, A. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 1-20, 1997.
- [27] Marchini, S., Günther, S., Wintterlin, J. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Physical Review B*, 76 (7), 075429, 2007.
- [28] Gall, N. R., Rut'kov, E. V., Tontegode, A. Y. Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium: Adsorption, desorption, and dissolution. *Physics of the Solid State* 46 (2), 371-377, 2004.
- [29] N'Diaye, A.; Bleikamp, S.; Feibelman, P.; Michely, T. Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moiré on Ir(111). *Physical Review Letters*, 97, 215501, 2006.
- [30] Makarenko, I. V.; Titkov, A. N.; Waqar, Z.; Dumas, P.; Rutkov, E. V.; Gall, N. R. Structural properties of a monolayer graphite film on the (111)Ir surface. *Physics of the Solid State*, 49 (2), 371-376, 2007.
- [31] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y., Hong, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706-710, 2009.
- [32] Márquez, A. G. C., Macías, F. J. R., Delgado, J. C., González, C. G. E., López, F. T., González, D. R., Cullen, D. A., Smith, D. J., Terrones, M., Cantú, Y. I. V. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Letters*, 9 (4), 1527-1533, 2009.
- [33] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458, 872-876, 2009.
- [34] Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Alonso, M. H., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A., Aksay, I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8535-8539, 2006.
- [35] Zhang, L., Li, X., Huang, Y., Ma, Y., Wan, X., Chen, Y. Controlled synthesis of few-layered graphene sheetson a large scale using chemical exfoliation. *Carbon*, 48, 2361-2380, 2010.
- [36] Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L., Kaner, R. B. A chemical route to graphene for device applications. *Nano Letters*, 7 (11), 3394-3398, 2007.
- [37] Li, D., Muller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3 (2), 101-105, 2008.
- [38] Yan, L., Zheng, Y. B., Zhao, F., Li, S., Gao, X., Xu, B., Weiss, P. S., Zhao, Y. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials. *Chemical Society Reviews*, 41, 97-114, 2012.
- [39] Schwierz, F. Industry-compatible graphene transistors. *Nature*, 472, 41-42, 2011.
- [40] Veligura, A., Zomer, P. J., Vera-Marun, I. J., Józsa, C., Gordiichuk, P., van Wees, B. Relating Hysteresis and Electrochemistry in Graphene Field Effect Transistors. *Journal of Applied Physics*, 110, 113708, 2011.
- [41] Wu, Y., Lin, Y. M., Bol, A. A., Jenkins, K. A., Xia, F., Farmer, D. B., Zhu Y., Avouris, P. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, 472, 74-78, 2011.
- [42] Brownson, D. A. C., Kampouris, D. K., Bank, C. E. Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. *Chemical Society Reviews*, 41, 6944-6976, 2012.
- [43] Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F., Zhang, H. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (32), 14071-14075, 2009.
- [44] Kang, X., Wang, J., Wu, H., Aksay, I. A., Liu, J., Lin, Y. H. Glucose oxidase-graphene-chitosan modified electrode for direct electrochemistry and glucose sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 901-905, 2009.
- [45] Shan, C. S., Yang, H. F., Song, J. F., Han, D. X., Ivaska, A., Niu, L. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene. *Analytical Chemistry*, 81 (6), 2378-2382, 2009.
- [46] Alwarappan, S., Boyapalle, S., Kumar, C., Li, Z., Mohapatra, S. J. Comparative study of single-, few-, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (11), 6556-6559, 2012.
- [47] Zeng, G., Xing, Y., Gao, J., Wang, Z., Zhang, X. Unconventional layer-by-layer assembly of graphene multilayer films for enzyme-based glucose and maltose biosensing. *Langmuir*, 26 (18), 15022-15026, 2010.
- [48] Zhou, S., Wei, D., Shi, H., Feng, X., Xue, K., Zhang, F., Song, W. Sodium dodecyl benzene sulfonate functionalized graphene for confined electrochemical

- growth of metal/oxide nanocomposites for sensing application. *Talanta*, 107, 349-355, 2013.
- [49] Mallesha, M., Manjunatha, R., Nethravathi, C., Suresh, G. S., Rajamathi, M., Melo, J. S., Venkatesha, T. V. Functionalized-graphene modified graphite electrode for the selective determination of dopamine in presence of uric acid and ascorbic acid *Bioelectrochemistry*, 81 (2), 104-108, 2011.
- [50] Ping, J. F., Wu, J., Wang, Y. X., Ying, Y. B. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 34, 70-76, 2012.
- [51] Chao, M. Y., Ma, X. Y., Li, X. Graphene-modified electrode for the selective determination of uric acid under coexistence of dopamine and ascorbic acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2201-2213, 2012.
- [52] Sun, Z., Fu, H., Deng, L., Wang, J. Redox-active thionine-graphene oxide hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and application as a sensing platform for uric acid. *Analytical Chimica Acta*, 761, 84-91, 2013.
- [53] Wu, G. H., Wu, Y., Liu, X., Rong, M., Chen, X., Chen, X. An electrochemical ascorbic acid sensor based on palladium nanoparticles supported on graphene oxide. *Analytical Chimica Acta*, 745, 33-37, 2012.
- [54] Li, F., Li, J. J., Feng, Y., Yang, L. M., Du, Z. F. Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid. *Sensors and Actuators B: 2011*, 157 (1), 110-114, 2011.
- [55] Ge, S., Yan, M., Lu, J., Zhang, M., Yu, F., Yu, J., Song, X., Yu, S. Electrochemical biosensor based on graphene oxide-Au nanoclusters composites for L-cysteine analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 31, 49-54, 2012.
- [56] Song, Y., He, Z., Zhu, H., Hou, H., Wang, L. Electrochemical and electrocatalytic properties of cobalt nanoparticles deposited on graphene modified glassy carbon electrode: application some amino acids detection. *Electrochimica Acta*, 58, 757-763, 2011.
- [57] Deng, K. Q., Zhou, J. H., Li, X. F. Direct electrochemical reduction of graphene oxide and its application to determination of L-tryptophan and L-tyrosine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, 183-188, 2013.
- [58] Wei, J., Qiu, J., Li, L., Ren, L., Zhang, X., Chaudhuri, J., Wang, S. A reduced graphene oxide based electrochemical biosensor for tyrosine detection. *Nanotechnology*, 23 (33), 335707, 2012.
- [59] Ye, D., Luo, L., Ding, Y., Liu, B., Liu, X. Fabrication of Co_3O_4 nanoparticles-decorated graphene composite for determination of L-tryptophan *Analyst*, 137, 2840-2845, 2012.
- [60] Zhou, M., Zhai, Y., Dong, S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide. *Analytical Chemistry*, 81 (14), 5603–5613, 2009.
- [61] Fang, Y., Wang, E. Electrochemical biosensors on platforms of graphene. *Chemical Communications*, 49, 9526-9539, 2013.
- [62] Zhang, L. L., Zhou, R., Zhao, X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5983–5992, 2010.
- [63] Oakes, L., Westover, A., Mares, J. W., Chatterjee, S., Erwin, W. R., Bardhan, R., Weiss, S. M., Pint, C. L. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors. *Scientific Reports* 3, Article number: 3020, 2013.
- [64] Morita, M., Arizono, R., Yoshimoto, N., Egashira, M. On the electrochemical activation of alkali-treated soft carbon for advanced electrochemical capacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44 (4), 447-453, 2014.
- [65] Yu, A., Roes, I., Davies, A., Chen, Z. Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application. *Applied Physics Letters*, 96, 253105, 2010.
- [66] Tan, Y. B., Lee, J. M. Graphene for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 14814-14843, 2013.
- [67] Zang, X., Li, P., Chen, Q., Wang, K., Wei, J., Wu, D., Zhu, H. Evaluation of layer-by-layer graphene structures as supercapacitor electrode materials. *Journal of Applied Physics*, 115, 024305, 2014.
- [68] Yu, A., Roes, I., Davies, A., Chen, Z. Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application. *Applied Physics Letters*, 96 (253105), 1-3, 2010.
- [69] Chen, D., Zhang, H., Liu, Y., Li, J. Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Energy & Environmental Science*, 6, 1362-1387, 2013.
- [70] Wang, X., Zhi, L. J., Müllen, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8, 323-327, 2008.
- [71] Song, J. L., Yin, Z. Y., Yang, Z. J., Amaladass, P., Wu, S. X., Ye, J., Zhao, Y., Deng, W. Q., Zhang, H., Liu, X. W. Enhancement of photogenerated electron transport in dye-sensitized solar cells with introduction of a reduced graphene oxide-TiO₂ junction. *Chemistry European Journal*, 17, 10832-10837, 2011.
- [72] Xiang, Q. J., Yu, J. G., Jaroniec, M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 41, 782-796, 2012.
- [73] Zhang, H., Lv, X. J., Li, Y. M., Wang, Y., Li, J. H. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *American Chemical Society Nano*, 4, 380-386, 2010.

- [74] An, X. Q., Yu, J. C. Graphene-based photocatalytic composites. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 1, 1426-1434, 2011.
- [75] Tan, L. L., Chai, S. P., Mohamed, A. R. Synthesis and applications of graphene-based TiO₂ photocatalysts. *Chemistry & Sustainability*, 5, 1868-1882, 2012.
- [76] Yeh, T. F., Syu, J. M., Cheng, C., Chang, T. H., Teng, H. S. Graphite oxide as a photocatalyst for hydrogen production from water. *Advanced Functional Materials*, 20, 2255-2262, 2010.
- [77] Izumi, Y. *Coord. Coordination Chemistry Reviews*, 257 (1), 171-186, 2013.
- [78] W. G. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, Z. P. Tian, J. Gao, X. Y. Chen, H. T. Zhang, J. G. Liu and Z. G. Zou, Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels. *Advanced Functional Materials*, 22, 1215-1221, 2012.
- [79] Liang, M., Zhi, L. Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 5871-5878, 2009.
- [80] Liu, W. R., Kuo, S. L., Lin, C.Y., Chiu, Y. C., Su, C. Y., Wu, H. C., Hsieh, C. T. Characterization and electrochemical behavior of graphene-based anode for Li-ion batteries. *The Open Materials Science Journal*, 5, (Suppl 1: M6) 236-241, 2011.
- [81] Zhou, G., Wang, D., Li, F., Zhang, L., Li, N., Wu, Z., Wen, L., Lu, G., Cheng, H. Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 22, 5306-5313, 2010.
- [82] Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novák, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 10 (10), 725-763, 1998.
- [83] Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W., Wang, H. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55, 3909-3914, 2010.
- [84] Brownson, D. A. C., Banks, C. E. Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. *Analyst*, 135, 2768-2778, 2010.