

## **Esfoliação e caracterização eletroquímica de materiais 2D**

**Pesquisador responsável:** Dr. Murilo Santhiago

**Unidade do CNPEM:** LNNano

### **Introdução**

Atualmente existe uma busca contínua por novos materiais e pelo entendimento de suas propriedades que potencialmente levarão a aplicações de alta eficiência. Materiais bidimensionais (2D), por exemplo, têm atraído enorme atenção na última década. Esses materiais apresentam uma ou várias camadas com os átomos em cada camada fortemente ligados a átomos vizinhos na mesma camada, que tem uma dimensão a sua espessura, em nanoescala ou menor, e as outras duas dimensões geralmente em escalas maiores. Um exemplo bastante utilizado é o grafite, que é composto por inúmeras folhas de grafeno empacotadas.<sup>[1]</sup>

Um dos temas de interesse se refere a atividade eletroquímica dos terraços e também das bordas desses materiais. No caso dos materiais de carbono, podemos encontrar informações bem controversas na literatura. Trabalhos reportados podem mostrar desde a inexistência de transferência heterogênea de elétrons no terraço (plano basal)<sup>[2]</sup> até uma alta eficiência para o mesmo processo.<sup>[3]</sup> Fatores como contaminação, presença de defeitos e adsorção de compostos orgânicos têm sido reportados como causadores dessa divergência de resultados. Com o recente interesse nas propriedades eletroquímicas de dicalcogenetos de materiais de transição, as perguntas permanecem as mesmas para esse material 2D. Existe alguma anisotropia no processo de transferência heterogênea de elétrons nessa classe de materiais? Estudos recentes têm mostrado que efeitos de oxidação e redução eletroquímicos afetam a resposta do material, no entanto, nenhum controle minucioso para isolar as bordas foi conduzido apropriadamente.<sup>[1]</sup>

### **Estado da arte**

Materiais 2D derivados de carbono ou de dicalcogenetos possuem um enorme potencial para aplicações em energia e para dispositivos eletroquímicos em geral, principalmente devido às suas propriedades elétricas singulares. Rotas escaláveis e reproduzíveis ainda são um gargalo no preparo desses materiais. Além disso, é necessário a obtenção de materiais com alta razão de aspecto para ser possível acessar as propriedades eletroquímicas de maneira apropriada. Uma das alternativas se baseia no uso de agentes químicos intercalantes, polímeros e sais, que promovem a separação das folhas. No entanto, os tratamentos utilizados geram materiais com baixa razão de aspecto. Para o melhor entendimento das propriedades eletroquímicas e

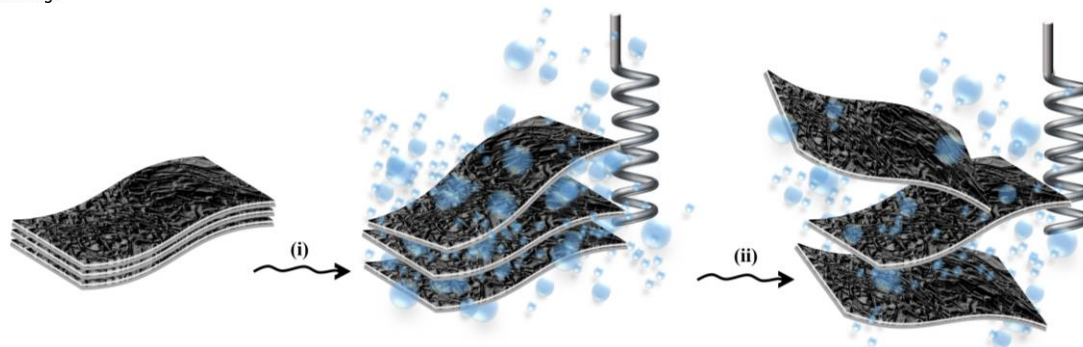
químicas é necessário o desenvolvimento de rotas escaláveis, simples e reprodutivas que permitam isolar as contribuições das bordas. Uma das alternativas para contornar essas dificuldades envolve a geração de reagentes químicos (oxigênio e íons  $H^+$ ) através de processos de oxidação eletroquímicos. Esses reagentes não contaminam a superfície do material e são facilmente removidos durante o processo. Outra questão importante é o estudo das propriedades químicas e eletroquímicas desses materiais sobre substratos condutores. A rota eletroquímica de esfoliação é bastante promissora e ainda fornece materiais com uma alta razão de aspecto, ideal para separar a contribuição de terraços e bordas. Essa última vantagem é essencial para isolar a área eletroativa e conduzir os experimentos eletroquímicos. Empregando esse tipo de condição pretendemos estudar os efeitos dos terraços e das bordas do material 2D na resposta eletroquímica usando sondas redox padrão e correlacionar a resposta com os demais ensaios de caracterização. Além disso, esse tipo de situação de controle nos permitirá conduzir outros experimentos e investigar minuciosamente a contribuição dos terraços em processos redox.

### **Objetivos**

O objetivo principal deste trabalho consiste na caracterização eletroquímica de monocamadas de  $MoS_2$ . Nos objetivos específicos temos: (i) obter monocamadas de  $MoS_2$  via tratamento eletroquímico, (ii) realizar a caracterização do  $MoS_2$  produzido e (iii) caracterizar o material empregando técnicas de caracterização como TEM, XPS, Raman, AFM e medidas elétricas.

### **Metodologia**

**Esfoliação eletroquímica:** Cristais do material escolhido serão posicionados entre duas placas de platina e mergulhados em uma solução de eletrólito de suporte. A esfoliação eletroquímica será conduzida empregando um sistema de dois eletrodos (Figura 1). O eletrodo que contém o cristal do material 2D funcionará como ânodo. No processo de oxidação haverá formação de oxigênio que ajudará na esfoliação eletroquímica. O processo pode ser acompanhado através da mudança de cor da solução. O material esfoliado será coletado utilizando membranas porosas e lavado com água usando filtração à vácuo. Após secagem, o material será coletado e redisperso em N-metil-2-pirrolidona usando um ultrassom de baixa potência. A solução será centrifugada à 1500 rpm para remover agregados maiores.<sup>[4]</sup> A parte superior da solução será utilizada para caracterização e fabricação dos dispositivos.



**Figura 1.** Esquema ilustrativo do processo de esfoliação eletroquímica. (i) O cristal do material 2D é posicionado no ânodo e um fio de platina funciona como cátodo. (ii) O processo eletroquímico gera bolhas de oxigênio que facilitam a esfoliação em meio aquoso.

**Transferência/deposição e caracterização:** Os materiais esfoliados serão depositados sobre um substrato condutor. Após a secagem iremos isolar a área do material (sem expor as bordas) através de processos de microfabricação. O eletrodo contendo o material 2D será utilizado como eletrodo de trabalho onde investigaremos a sua resposta usando sondas redox com sítios metálicos de ferro e/ou rutênio. Além disso, utilizaremos técnicas de AFM, SEM, TEM, XPS, Raman e medidas elétricas para caracterizar o material.

#### Referências:

- [1] X. Chia, A. Y. S. Eng, A. Ambrosi, S. M. Tan, M. Pumera, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 11941.
- [2] T. J. Davies, M. E. Hyde, R. G. Compton, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 5121.
- [3] R. Chen, N. Nioradze, P. Santhosh, Z. Li, S. P. Surwade, G. J. Shenoy, D. G. Parobek, M. A. Kim, H. Liu, S. Amemiya, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 15134.
- [4] N. Liu, P. Kim, J. H. Kim, J. H. Ye, S. Kim, C. J. Lee, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6902.