

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Nayton Claudinei Vicentini**

**Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado via Sal  
Arildiazônio de Ácido Sulfanílico para aplicações em Eletrônica Orgânica**

**Janeiro de 2019  
Juiz de Fora – MG, Brasil**

**Nayton Claudinei Vicentini**

**Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado via Sal  
Arildiazônio de Ácido Sulfanílico para aplicações em Eletrônica Orgânica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

**Janeiro de 2019**

**Juiz de Fora – MG, Brasil**

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Vicentini, Nayton Claudinei.

Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado via Sal Arildiazônio de Ácido Sulfanílico para aplicações em Eletrônica Orgânica / Nayton Claudinei Vicentini. -- 2019. 94 f. : il.

Orientador: Welber Gianini Quirino

Coorientador: Alessandro Henrique de Lima

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1. Óxido de Grafeno rico em Carbonila. 2. Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado. 3. Eletrônica Orgânica. 4. Camada Transportadora de Buracos. 5. Células Solares Orgânicas. I. Quirino, Welber Gianini, orient. II. de Lima, Alessandro Henrique, coorient. III. Título.

Nayton Claudinei Vicentini

**"Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado via Sal Arildiazônio de Ácido Sulfanílico para Aplicações em Eletrônica Orgânica."**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física

Aprovada em 31 de janeiro de 2019.

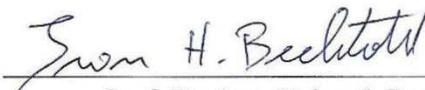
BANCA EXAMINADORA



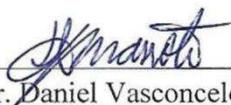
Prof. Dr. Welber Gianini Quirino - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora



Dr. Alessandro Henrique de Lima - Coorientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Pazzini Massote  
Universidade Federal de Juiz de Fora

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, certamente foi Ele que colocou pessoas tão especiais no meu caminho. Agradeço-lhe também por ter vivido fases difíceis, elas foram indispensáveis para o meu crescimento.

Ao meu orientador, professor Dr. Welber Gianini Quirino, pela orientação, competência e dedicação tão importantes. Em particular, muito obrigada por me ter corrigido quando necessário sem me desmotivar.

Agradeço aos professores do Grupo NANO Indhira Maciel, Benjamin Fragneaud, Cristiano Legnani, pela amizade, apoio, ensinamentos e dedicação ao laboratório.

Desejo igualmente agradecer a todos os meus amigos do Grupo NANO e da UFJF, especialmente o Alessandro Lima, Jefferson Martins, Pedro Stroppa, Bruno Randal, Giovanni Romeu, Janaissa Lucas, Nathália Yoshioka, Thales Faraco e Rodrigo Costa.

Aos amigos da química Flavia Marques, William Martini, Alvaro Cagnin, Linus Pauling, Gabriela Oliveira, Patrícia Barros, Paulo Toledo, Hudson Silva.

Aos meus amigos do Rio de Janeiro Apóllo Silva, Rodrigo Mendes, Ana Dias, Bruno Cecílio, Edinaldo Batista, por serem sempre presentes mesmo estando tão distantes. E, em especial, a professora Dasy pelo carinho e apoio.

Ao professor Luiz Fernando e o seu aluno Igor Paula pelas medidas de EDS.

Ao meu pai Antônio Gabriel que recentemente nos deixou do plano físico, foi um grande homem, me tratou como filho biológico mesmo não sendo, me ensinou que o importante é ter humildade e respeito.

E para meu filho Pedro Henrique, que faleceu antes mesmo de conhecer as alegrias e tristezas deste mundo, papai e mamãe te amam muito. A vontade de Deus foi feita e infelizmente não tivemos sequer a chance de pega-lo no colo. Entretanto, eu sei que você não poderia estar num lugar melhor se não ao lado do criador do Universo.

A minha namorada Roselaine Castro pela paciência, apoio e companheirismo.

Ao meu grande tio Ducal que nos deixou, tornando-se mais uma estrela no Universo, ele foi um grande guerreiro que lutou até o último segundo, acima de tudo foi um homem de grande simplicidade e humildade.

Aos meus pais Claudenice Vicentini e Antonio Grabiél e minha irmã Nayana, pelo apoio e esforço na minha criação e educação.

A todos os amigos e aos funcionários da UFJF que direta ou indiretamente colaboraram para que eu chegasse até aqui, meus sinceros Agradecimentos.

À minha família Vicentini, pela união independentemente da situação, e pelo amor acima de tudo.

E principalmente, agradeço aos órgãos de fomento, sem eles não seria possível a realização desta pesquisa: CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEO e INEO.

## Sumário

Resumo .....	7
Abstract.....	8
Lista de Figuras .....	9
1 Introdução.....	16
1.1 O Carbono e seus Alótropos .....	16
1.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPVs).....	23
1.2.1 Óxidos de Grafeno e o Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado como Camada Transportadora de Buracos em OPVs .....	28
2 Objetivos e Justificativa .....	31
3 Procedimentos Experimentais .....	32
3.1 Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado (S-rGO).....	32
3.1.1 Síntese do Óxido de Grafeno.....	32
3.1.2 Prováveis Mecanismos de Reação Envolvidos na Síntese do Óxido de Grafeno .....	36
3.1.3 Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado .....	38
3.2 Fabricação dos Filmes e dos Dispositivos Fotovoltaicos .....	41
3.2.1 Deposição por Sprayer.....	41
3.2.2 Evaporação Térmica.....	43
4 Resultados e Discussões .....	45
4.1 Espectroscopia Raman .....	45
4.2 Análises Estruturais por Difração de Raios-x (XRD).....	49
4.3 Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	52
4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	54
4.5 Análises Termogravimétricas (TGA) .....	56
4.6 Espectroscopia de raios-x por Energia Dispersiva (EDS) .....	57
4.7 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS).....	59
4.8 Voltametria Cíclica .....	62
4.9 Simulação Molecular do Óxido de Grafeno Sulfonado.....	65
4.10 Caracterizações Elétricas e Transmitância Óptica .....	67
4.11 Aplicação do Óxido de Grafeno Sulfonado em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.....	69
5 Conclusões.....	74
Referências Bibliográficas.....	77

## Resumo

Dentre os diversos materiais existentes para serem aplicados em vários ramos da tecnologia, o óxido de grafeno (GO) e seus derivados podem ser utilizados em diversas aplicações, como por exemplo, em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs). Neste contexto, o GO pode ser utilizado como camada transportadora de buracos (HTL) com o intuito de melhorar a dinâmica do transporte e extração de cargas para o anodo. Todavia, os GOs são eletricamente isolantes e seus filmes finos apresentam resistências de folha ( $R_s$ ) muito elevadas, causando uma forte dependência entre as eficiências das OPVs com as espessuras dos filmes de GOs. Para contornar este problema, os GOs podem ser reduzidos, dando origem aos óxidos de grafeno reduzidos (rGOs), estes materiais apresentam  $R_s$  da ordem de  $10^4$  a  $10^5$  Ohm/sq. Porém, estes procedimentos tendem a diminuir a função trabalho (WF) dos rGOs para valores que inviabilizam seu uso como HTL. Assim, a fim de garantir elevadas WFs e baixas  $R_s$ , os rGOs podem ser funcionalizados/dopados com grupos funcionais que apresentem elevadas eletronegatividades. Neste trabalho, dispersões coloidais de rGO foram funcionalizadas com grupo sulfonado (ph-SO<sub>3</sub>H), dando origem ao óxido de grafeno reduzido e sulfonado (S-rGO). O GO rico em grupos carbonila foi sintetizado usando as modificações do método de Hummers previamente desenvolvidas no grupo Nano. O S-rGO foi preparado usando uma rota química baseada na reação do sal arildiazônio de ácido sulfanílico com dispersões de rGOs. As amostras de GO, rGO e S-rGO foram caracterizadas usando um conjunto de técnicas espectroscópicas que possibilitaram confirmarmos a introdução dos grupos ph-SO<sub>3</sub>H na estrutura dos rGOs. As propriedades elétricas dos filmes destes materiais também foram avaliadas, e os resultados mostraram que a os grupos ph-SO<sub>3</sub>H contribuem para um aumento da  $R_s$ . Além disso, análises preliminares das estruturas envolvidas neste estudo foram realizadas usando simulação computacional molecular PM3, em colaboração com o Grupo de Simulação Computacional da UFJF. A ideia central desta parte do trabalho foi avaliar as mudanças dos níveis energéticos ocorridas no S-rGO. Por fim, OPVs foram fabricados usando filmes de S-rGO como HTL, os resultados preliminares mostraram que há uma tendência de eliminação da dependência da espessura destes filmes com as eficiências das OPVs.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno rico em Carbonila; Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado; Eletrônica Orgânica; Camada Transportadora de Buracos; Células Solares Orgânicas.

## Abstract

Among several existing materials that can be applied in technology, Graphene Oxide (GO) and their derivatives can be applied in many types of devices, for example, Organic Photovoltaic Devices (OPVs). In this context, GO can be used as Hole Transporting Layer (HTL) with the purpose of improving the charge transport and extraction dynamics to the anode. However, due to the GO behaves as an insulator their thin films present a high sheet resistance ( $R_s$ ), causing a strong dependence between the efficiencies of the OPVs and the GOs films thicknesses. To work-around this issue, GOs can be reduced, giving origin to Reduced Graphene Oxides (rGOs), these materials that present typical  $R_s$  with an order of magnitude around  $10^4$  to  $10^5$  Ohm/sq. Nonetheless, these procedures tend to decrease the work function (WF) of the rGOs to values that make it impossible to apply them as HTL. In order to guarantee high WFs and low  $R_s$ , rGOs can be reduced and functionalized/doped with functional groups that present high electronegativity. In this work, colloidal dispersions of rGO were functionalized with sulfonate group (ph-SO<sub>3</sub>H), giving origin to the sulfonated reduced graphene oxide (S-rGO). Carbonyl-rich GO was synthesized according to a modified Hummers method previously developed by Nano group. The S-rGO was prepared by using a chemical route based on the reaction of the aryl diazonium salt of sulfanilic acid with the rGO dispersions. The GO, rGO and S-rGO samples were characterized by a set of spectroscopic techniques that allowed to confirm the introduction of the ph-SO<sub>3</sub>H groups in rGOs structures. The electrical properties of these materials in thin film were also analysed, and the results showed that the ph-SO<sub>3</sub>H groups contribute to the increase of the  $R_s$ . In addition, preliminary studies of the structures involved in this study were carried out by using molecular computational simulation PM3, in collaboration with the group of *Simulação Computacional da UFJF*. The central idea of this part of the work was to evaluate the changes of the energy levels occurred in the S-rGO. Finally, OPVs were fabricated using S-rGO film as HTL, the preliminary results showed that there is a tendency to eliminate the dependence of the thickness of these films with the OPVs efficiencies.

Keywords: Carbonyl-rich Graphene Oxide, Sulfonated Reduced Graphene Oxide, Organic Electronics, Hole Transporting Layers, Organic Photovoltaic Devices.

## Lista de Figuras

- Figura 1: Representação da formação dos orbitais  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Nos sistemas  $sp^2$  os orbitais atômicos formam um triângulo planar, enquanto os orbitais  $p_z$  estão localizados perpendicularmente a esse plano. Figura produzida pelo próprio autor. .... 17
- Figura 2: Exemplos de nanomateriais de carbono com hibridização  $sp^2$ . Os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno impulsionaram as pesquisas dos materiais à base de carbono devido às suas excelentes propriedades optoeletrônicas, térmicas e mecânicas<sup>13,14,15,16</sup>. Figura retirada e adaptada de Castro et al<sup>17</sup>. .... 18
- Figura 3: Representação da estrutura hexagonal do grafeno formada por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Figura produzida pelo próprio autor. .... 20
- Figura 4: Modelo estrutural para o GO com uma distribuição aleatória de grupos epóxi (C-O-C) e hidroxilas (-OH) no plano basal, além dos grupos carbonila/cetonas (C=O) e carboxilas (HO-C=O) nas bordas das folhas. Figura produzida pelo próprio autor com base no modelo proposto por Kang et al<sup>68</sup>. .... 22
- Figura 5: Mapa representativo mostrando as principais fontes de energia utilizadas para suprir a demanda energética do Brasil. Esses dados são relativos ao ano de 2017 e, como podemos ver, apenas 0.02% de toda a energia elétrica do país provem de fontes solares. Figura retirada e adaptada do infográfico da Aneel<sup>82</sup>. .... 24
- Figura 6: Arquitetura típica de um dispositivo fotovoltaico orgânico composto unicamente pelas camadas opticamente ativas e os eletrodos. Figura produzida pelo próprio autor. ... 25
- Figura 7: Esquema simplificado indicando as etapas de funcionamento de uma OPV padrão. As indicações de um a seis correspondem à absorção de um fóton e a correspondente excitação de um elétron do HOMO para o LUMO do material doador, a formação do éxciton, a difusão pela camada ativa até a interface entre o material doador e aceitador, a dissociação do éxciton e o transporte das respectivas cargas (buracos pela camada doadora e elétrons pela camada receptora) seguida da coleta destas cargas pelos eletrodos, respectivamente. Figura produzida pelo próprio autor. .... 26

- Figura 8: Estruturas típicas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos que possuem as camadas transportadoras de buracos e elétrons, respectivamente. Em (a) temos uma heterojunção de multicamada e em (b) uma heterojunção em bulk. Figura produzida pelo próprio autor. ....28
- Figura 9: Imagens (a) mistura dos reagentes em banho de gelo; (b) solução após 24 h de reação; (c) solução após 120 h de agitação constante à temperatura ambiente. Figura produzida .....35
- Figura 10: Imagens (a) solução diluída com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 wt% sob agitação mecânica constante e temperatura de aproximadamente  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) solução formada após 3 h decorridas do início da segunda etapa de oxidação (c) pasta sólida obtida após as etapas de de purificações. Figura produzida .....36
- Figura 11: Mecanismos envolvidos na quebra oxidativa das ligações  $\text{C}=\text{C}$  durante a segunda etapa de oxidação via formação do éster cíclico de manganato. Na parte superior formação das duas carbonilas devido à quebra e na parte inferior formação da carboxila e outro carbonila. Embora não tenha sido representado, também ocorre a liberação de  $\text{MnO}_2$ . Figura retirada e adaptada de Kang et al<sup>68</sup> .....37
- Figura 12: Modelo de estrutura do Óxido de Grafeno obtidos durante (a) primeira e (b) segunda etapa de oxidação. Figura produzida pelo próprio autor. ....38
- Figura 13: Etapas do processo de sulfonação (a) óxido de grafeno; (b) redução química do GO com hidrazina (rGO); (c) síntese do sal arildiazônio de ácido sulfanílico; (d) mistura em banho de gelo do rGO com o sal arildiazônio (d) oxido de grafeno sulfonado (S-rGO) após as diversas etapas de purificações. Figura produzida pelo próprio autor.....39
- Figura 14: Mecanismo de reação de redução dos grupos epóxi com hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Figura retirada de Alessandro H. de Lima<sup>125</sup> .....39
- Figura 15: Funcionalização das bordas e dos defeitos levando a formação de compostos aromáticos pentagonais (pirazol,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) após a redução com hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Figura retirada de Lima<sup>125</sup> .....40
- Figura 16: Formação do sal arildiazônio de ácido sulfanílico<sup>145,146,147</sup>. Figura produzida pelo próprio autor. ....40

- Figura 17: Estruturas químicas das etapas da sulfonação (a) óxido de grafeno reduzido (rGO); (b) sal arildiazônio de ácido sulfanílico; (c) óxido de grafeno reduzido e sulfonado (S-rGO). Figura produzida pelo próprio autor.....41
- Figura 18: Em (a) dispersões aquosas de GO, rGO e S-rGO a 0.2 mg/ml. Em (b) esquema de um sistema de deposição por sprayer usado para preparar os filmes finos de GO, rGO e S-rGO. Figura retirada e adaptada de Alessandro H. de Lima<sup>125</sup>.....42
- Figura 19: Filmes de GO, rGO e S-rGO. Os filmes foram produzidos utilizando 1 ml de solução em 0.1 mg/ml. Figura produzida pelo próprio autor. ....43
- Figura 20: (a) Substrato litografado de óxido de índio-estanho (ITO); (b) máscara para deposição de alumínio; (c) câmara de evaporação térmica; (d) Glovebox da MBRAUN com sistema de deposição por sputtering e evaporação térmica resistiva. Figura produzida pelo próprio autor. ....44
- Figura 21: Espectro Raman obtido à temperatura ambiente do grafite em flocos, adquirido com um laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros estão normalizados ao máximo da intensidade da banda G, em  $1578 \text{ cm}^{-1}$ . Figura produzida pelo próprio autor.....46
- Figura 22: Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente dos filmes de GO, rGO e S-rGO, adquiridos com um laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros estão normalizados ao máximo da intensidade da banda G, em  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Figura produzida pelo próprio autor.....47
- Figura 23: Comportamento da razão  $I_D/I_G$  em função da distância média entre defeitos ( $L_D$ ) induzidos por bombardeamento de íons  $\text{Ar}^+$  num grafeno. Figura retirada e adaptada de Lucchese et al<sup>155</sup>.....48
- Figura 24: Difratomogramas do grafite em flocos, GO, rGO e S-rGO. Figura produzida pelo próprio autor. ....50
- Figura 25: Difrátograma do ácido sulfanílico da Synth com 98% de pureza). Figura produzida pelo próprio autor. ....51

Figura 26: Espectro FTIR-ATR da amostra sólida do óxido de grafeno. Figura retirada de Lima. <sup>125</sup> .....	52
Figura 27: Espectros FT-IR das amostras sólidas do óxido de grafeno reduzido (rGO) e do sulfonado (S-rGO). Figura produzida pelo próprio autor.....	53
Figura 28: RMN de próton do ácido sulfanílico, SGO e GO. Figura produzida pelo próprio autor.....	55
Figura 29: Curvas TGA/DTG para o GO, rGO e S-rGO com razões de aquecimento de 10 °C/min. As medidas foram realizadas com fluxo constante de nitrogênio (50 sccm). As temperaturas destacadas são os pontos em que as taxas de perda de massas são máximas. Figura produzida pelo próprio autor.....	56
Figura 30: Imagens de MEV de MEV numa escala de 100 μm. Em (a) filme de GO, em (b), (c) e (d) análises de EDS do GO, rGO e S-rGO, respectivamente. Figura produzida pelo próprio autor. ....	58
Figura 31: Espectros de absorção UV-VIS do GO, rGO e S-rGO. Figura produzida pelo próprio autor. ....	60
Figura 32: Gráfico usado para estimar o gap óptico do GO, rGO e S-rGO. As retas em preto extrapolam o trecho com comportamento linear para determinarmos o valor do gap óptico. Figura produzida pelo próprio autor.....	61
Figura 33: Voltamogramas do GO, rGO e S-rGO. O conjunto de eletrodos ficou imerso em uma solução eletrolítica de cloreto de potássio (KCl) numa concentração de 0.1 Mol/l em água. A velocidade de varrimento foi de 20 mV/s. Figura produzida pelo próprio autor. 64	
Figura 34: Modelos de S-rGOs utilizados na simulação computacional. Em (a) e (b) temos o grupo SO <sub>3</sub> H ligado na borda e na foha do S-rGO, respectivamente. Em (c) e (d) temos o grupo ph-SO <sub>3</sub> H ligado na borda e na folha do S-rGO, respectivamente. Figura produzida pelo doutorando João Paulo A. Mendonça.....	66
Figura 35: Espectros de transmitância dos filmes finos de GO, rGO e S-rGO. Filmes depositados via spray numa concentração de 0.1mg/ml e volume de 1.0 mL. Figura produzida pelo próprio autor. ....	69

- Figura 36: Espectro de absorção em filme fino do CuPc (20 nm). Filme fino depositado via evaporação térmica. Figura produzida pelo próprio autor..... 70
- Figura 37: Curvas características de densidade de corrente-tensão (JxV) para os dispositivos fotovoltaicos. Em azul, dispositivo sem camada transportadora de buracos; em vermelho com uma camada de S-rGO depositado por sprayer usando uma solução 0.1 mg/ml e volume de 0.5 mL ou 1.0 mL. Figura produzida pelo próprio autor..... 71
- Figura 38: Esquema (esquerda) da arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos consistindo em ITO/S-rGO/CuPc/C60/BCP/Al e (direita) diagrama dos níveis de energia para o eletrodo transparente de ITO (ânodo), a camada transportadora de buracos (S-rGO), o CuPc (doador), o C60 (receptor), o BCP (transportador de elétrons) e o eletrodo de alumínio (catodo). Figura retirada e adaptada de A. H. Lima<sup>125</sup>. ..... 73

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Estimava em porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de GO, rGO e S-rGO. Tabela produzida pelo próprio autor.....59

Tabela 2: Valores calculados de HOMO, LUMO e GAP para o rGO e S-rGOs dopados nas folhas e nas bordas com ph-SO<sub>3</sub>H ou com SO<sub>3</sub>H. Tabela produzida pelo próprio autor. .66

Tabela 3: Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos fabricados com e sem camadas transportadoras de buracos. Tabela produzida pelo próprio autor.....72

## Lista de Símbolos

$C_6H_7NO_3S$ : Ácido sulfanílico

$NaNO_2$ : Nitrito de sódio

HCl: Ácido clorídrico

ITO: Óxido de Índio Estanho (do inglês *Indium Tin Oxide*)

HOMO: Orbital molecular mais alto ocupado (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO: Orbital molecular mais baixo desocupado (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

*FF*: Fator de preenchimento (do inglês *Fill Factor*)

$V_{oc}$ : Tensão de circuito aberto

PEDOT:PSS : Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenosulfonato

CuPc: Ftalocianina de cobre (II) (do inglês *Copper(II) phthalocyanine*)

$C_{60}$ : Fulereo

GO: Óxido de Grafeno (do inglês *Graphene Oxide*)

rGO: Óxido de Grafeno Reduzido (do inglês *Reduced Graphene Oxide*)

S-rGO: Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonated (do inglês *Sulfonated Reduced Graphene Oxide*)

# 1 Introdução

## 1.1 O Carbono e seus Alótropos

Não há dúvidas que o carbono (C) seja um dos elementos químicos mais importantes e versáteis da natureza, tanto que existe um ramo da Química dedicada apenas aos estudos dos inúmeros compostos que são formados por este elemento: a Química Orgânica. O carbono é o segundo elemento mais abundante no corpo humano e é um dos mais abundantes na crosta terrestre<sup>1</sup>. O átomo de carbono é formado por 6 prótons, 6 elétrons, e pode ter 6, 7 ou 8 nêutrons que correspondem aos isótopos  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ , respectivamente<sup>2</sup>. O isótopo  $^{12}\text{C}$  é o mais abundante e corresponde a 99% do total dos átomos de carbono que compõem o universo, enquanto que os isótopos  $^{13}\text{C}$  ocupam a quase totalidade dos outros 1% restantes. Já o  $^{14}\text{C}$  é o menos abundante, porém ele é extremamente importante nos estudos de datação geológica devido a seu elevado tempo de meia vida (aproximadamente 5700 anos)<sup>3,4,5</sup>.

No estado fundamental o átomo de carbono possui 6 elétrons que são distribuídos da forma  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ . Os dois elétrons que ocupam o nível 1s são fortemente ligados ao núcleo e não participam das ligações químicas, enquanto os outros quatro elétrons que preenchem os orbitais 2s e 2p compõem a camada de valência. A presença de outros átomos (por exemplo, oxigênio, carbono, hidrogênio), e a pequena diferença de energia entre os orbitais 2s e 2p faz com que um dos elétrons que ocupam o orbital 2s seja promovido para o orbital 2p (usualmente denotamos que os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  são ocupados e que o elétron promovido ocupa o orbital  $p_z$ )<sup>6</sup>. Essa promoção é seguida pela sobreposição desses orbitais, fenômeno conhecido como hibridização. A sobreposição do orbital 2s com um, dois ou três orbitais 2p ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ) dão origem aos orbitais hibridizados  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , respectivamente. Desse modo, os átomos de carbono podem fazer até quatro ligações covalentes com outros elementos<sup>6</sup>. Na Figura 1 apresentamos um esquema da combinação e formação dos orbitais hibridizados.

A hibridização é muito importante, pois a natureza das ligações químicas entre os átomos afeta diretamente as propriedades físico-químicas dos materiais, em particular suas propriedades elétricas e mecânicas<sup>7,8,9</sup>. Por exemplo, em compostos orgânicos as propriedades condutoras e semicondutoras estão relacionadas diretamente com a alternância de ligações duplas e simples entre os átomos de carbono que formam a cadeia

orgânica principal<sup>10</sup>. A essa alternância damos o nome de conjugação eletrônica, e sistemas com estas características são conhecidos como sistemas conjugados<sup>11,12</sup>.

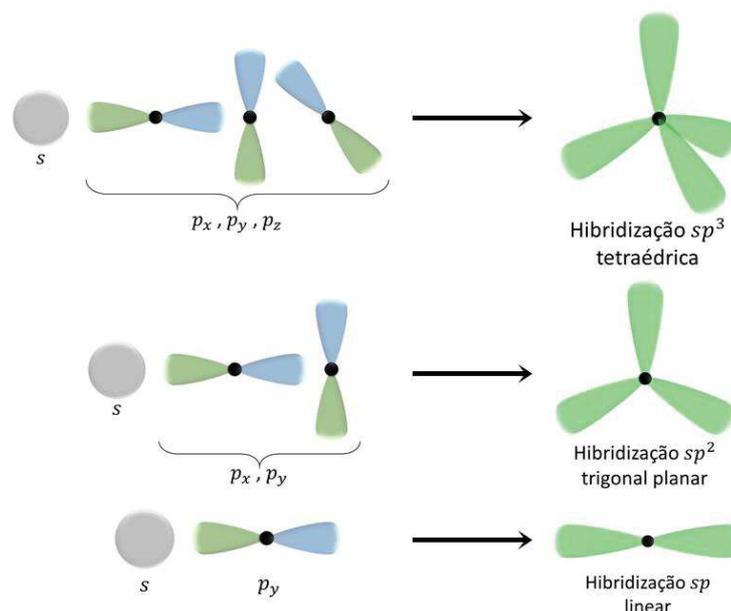


Figura 1: Representação da formação dos orbitais  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Nos sistemas  $sp^2$  os orbitais atômicos formam um triângulo planar, enquanto os orbitais  $p_z$  estão localizados perpendicularmente a esse plano. Figura produzida pelo próprio autor.

O grafite e o diamante são as duas formas alotrópicas naturais do carbono onde os orbitais envolvidos nas ligações químicas são do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$ , respectivamente. O grafite, que é formado pelo empilhamento de múltiplas camadas de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , é um material eletricamente condutor na direção planar e isolante na direção perpendicular. Cada uma das monocamadas atômicas que formam o grafite corresponde a uma folha de grafeno. A condutividade elétrica no plano do grafite tem origem na existência de um elétron livre que ocupa orbital que não sofreu hibridização (o orbital  $p_z$ ), que fica situado acima e abaixo do plano formado pelos orbitais  $sp^2$ . Já o diamante, cujos átomos de carbono formam um arranjo tridimensional tetraédrico, é um cristal eletricamente isolante.

A combinação entre dois orbitais  $sp^2$  (ou  $sp^3$ ) dão origem aos orbitais ligantes e antiligantes  $\sigma$  e  $\sigma^*$ , enquanto que a combinação entre os orbitais  $p_z$  resultam na formação dos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Estes últimos são os orbitais responsáveis pela delocalização eletrônica do grafeno e das demais formas alotrópicas do carbono que possuem hibridização  $sp^2$ , como os nanotubos de carbono e os fulerenos ( $C_{60}$ ). Na Figura 2 mostramos as formas alotrópicas do carbono que possuem hibridização  $sp^2$ . Em sistemas formados por um grande

número de átomos (como o caso do grafite, por exemplo), os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  se sobrepõem e dão origem às bandas de valência e condução, respectivamente.

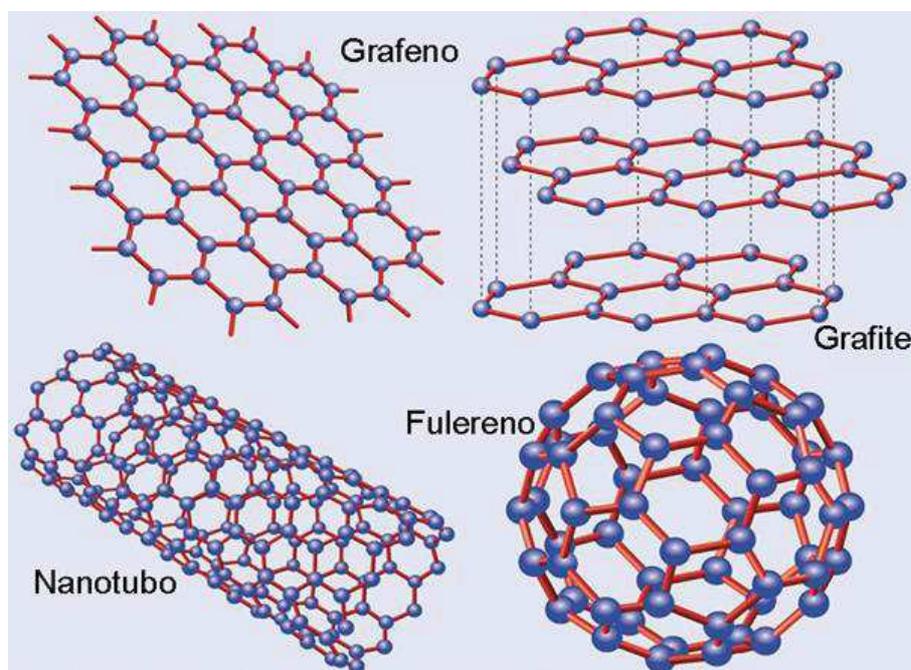


Figura 2: Exemplos de nanomateriais de carbono com hibridização  $sp^2$ . Os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno impulsionaram as pesquisas dos materiais à base de carbono devido às suas excelentes propriedades optoeletrônicas, térmicas e mecânicas<sup>13,14,15,16</sup>. Figura retirada e adaptada de Castro et al<sup>17</sup>.

As propriedades elétricas de um material são determinadas justamente pela diferença de energia entre as bandas de valência e condução, ou entre o orbital molecular ocupado (HOMO) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) no caso de polímeros e moléculas orgânicas<sup>18,19,20</sup>. Essa diferença energética recebe o nome de *gap*. Geralmente os materiais isolantes possuem *gaps* acima de 4.5 eV, de modo que as energias de excitação para que ocorra condução elétrica são altas o suficiente a ponto de impossibilitarem o transporte de cargas. Em contrapartida aos isolantes, há materiais nos quais o *gap* é suficientemente pequeno. Esses materiais são classificados como metais ou semi-metais, e o grafite é um típico exemplo. Há ainda o extraordinário caso do grafeno, que é um semiconductor de *gap* nulo, onde baixíssimas energias são requeridas para que tenhamos uma excelente condutividade e mobilidade eletrônica<sup>21</sup>.

A tecnologia tem avançado de forma acelerada com o passar dos tempos, conseqüentemente, a sociedade vem se transformando de forma significativa. Nas últimas décadas, a sociedade mudou de forma surpreendente e sem precedentes suas formas de

produzir, consumir, comunicar, informar e se relacionar. De fato, a velocidade em que ocorrem as transformações na sociedade nos leva a ter dúvidas de onde chegaremos dados todos os progressos tecnológicos que estamos vivenciando. O avanço da tecnologia está diretamente ligado à pesquisa e ao desenvolvimento de novos materiais. Entre os diversos materiais existentes para serem aplicados em vários ramos da tecnologia, os nanomateriais de carbono estão ganhando destaque e vem sendo amplamente estudados pela comunidade científica devido suas extraordinárias propriedades físicas. Dentre os nanomateriais de carbono, o grafeno é o mais conhecido e estudado devido suas altas condutividades elétricas e térmicas, elevada resistência mecânica e flexibilidade, transparência óptica superior a 95% na região do visível e enorme área superficial<sup>22,23,24,25</sup>.

O grafeno é material bidimensional de espessura monoatômica formado apenas por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  (ligados entre si em uma estrutura hexagonal conhecida como favo de mel (do inglês *honeycomb*)<sup>26</sup>, como mostrado na Figura 3,. Seu isolamento foi realizado pela primeira vez em 2004 pelos pesquisadores Geim e Novoselov, na Universidade de Manchester<sup>13</sup>. Eles utilizaram fitas adesivas comerciais, para isolarem o grafeno a partir de um floco de grafite por meio de sucessivas etapas de esfoliação. Esse método ficou conhecido como *Scotch tape* (exfoliation).

Embora o grafeno apresente excelentes propriedades físicas, a sua produção em larga escala a um custo viável ainda representa um grande desafio se comparada com a produção dos GOs<sup>27,28,29</sup>. Além disso, dado a natureza altamente hidrofóbica do grafeno, seu processamento em solventes polares e apolares é um obstáculo a ser superado. O ideal é que sejam usados materiais que possam estabilizar as dispersões de grafeno sem que suas propriedades físicas sejam comprometidas. Mais do que isso, para se obter grafeno a partir da esfoliação do grafite em fase líquida é necessário o uso de solventes orgânicos que, se não forem descartados de forma apropriada, irão agredir fortemente o meio ambiente; os solventes orgânicos mais usados no esfoliação do grafite em fase líquida são o ortodiclorobenzeno (o-DCB), a dimetilformamida (DMF), a dimetilacetamina (DMA) e a metilpirrolidona (NMP)<sup>30,31,32</sup>. O uso destes solventes também dificulta o processo de deposição dos filmes finos e a fabricação de dispositivos optoeletrônicos devido seus elevados pontos de ebulição.

Existem outras maneiras de se obter grafeno, como o método de deposição química na fase vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*)<sup>33</sup>. Todavia o tamanho da folha de grafeno que é crescido fica limitado ao tamanho da superfície da amostra metálica (geralmente folhas de cobre são as mais usadas), assim como às dimensões do forno usado

para manter as elevadas temperaturas requeridas neste processo (aproximadamente 1000 °C). Outra desvantagem encontrada no grafeno é justamente a característica que o torna um excelente condutor, seu *gap* nulo. Ele faz com que não seja possível garantir estados ligados/desligados em transistores, por exemplo, como normalmente acontece com os semicondutores orgânicos/inorgânicos.

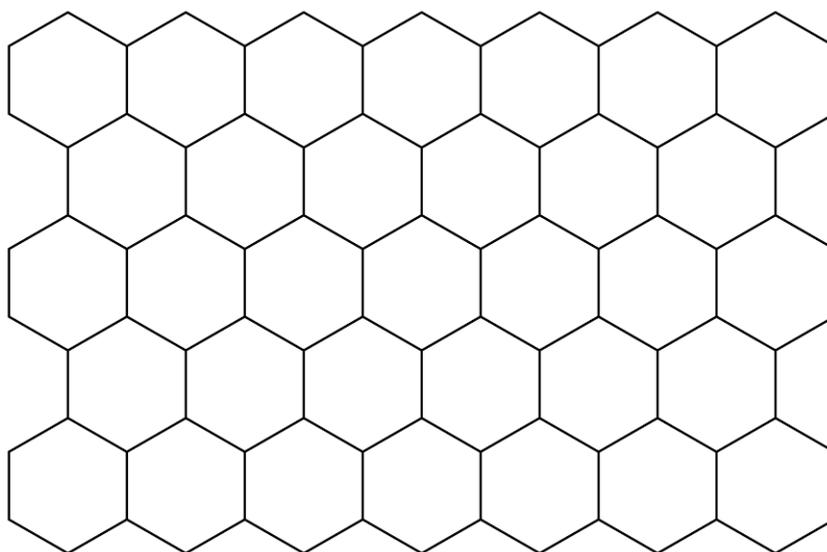


Figura 3: Representação da estrutura hexagonal do grafeno formada por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Figura produzida pelo próprio autor.

Em contrapartida ao grafeno, os óxidos de grafeno (GO, do inglês *Graphene Oxide*), são nanomateriais de carbono produzidos através da oxidação e esfoliação química do grafite (seja ele em pó ou em flocos). Podem ser fabricados em largas escalas a custos viáveis de serem implementados na indústria. Além disso, os GOs podem ser facilmente dispersados e processados em meios líquidos usando uma ampla gama de solventes que não agredem e/ou poluem o meio ambiente<sup>34</sup>. No entanto, um dos principais interesses no uso do GO como precursor para se obter grandes quantidades de grafeno está baseado no fato deste material ser altamente solúvel em água, uma característica que facilita o processamento de filmes finos usando técnicas como o *spin coating* e *roll-to roll* (R2R), por exemplo<sup>35,36,37</sup>.

O óxido de grafeno, como apresentado na Figura 4, é um nanomaterial bidimensional formado basicamente por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  ligados a diversos grupos funcionais oxigenados. Apesar de existirem diferentes modelos estruturais para o GO<sup>38,39,40,41</sup>, a proposta mais aceita pela comunidade científica considera que grupos epoxi (C-O-C) e hidroxilas (-OH) estão aleatoriamente distribuídos no plano basal, enquanto os

grupos carboxílicos (HO-C=O) e as carbonilas/cetonas (C=O) estão localizados nas bordas das folhas do GO. Este modelo estrutural foi originalmente proposto por Lerf-Klinowski<sup>42</sup>, e considera que o GO é um material amorfo cuja estequiometria (proporção atômica entre os diferentes grupos oxigenados) é altamente dependente das condições reacionais em que o grafite é oxidado. Dentre as diversas metodologias existentes para se obter o GO, o método de Hummers<sup>43</sup> e suas modificações são as que vem sendo mais utilizadas na literatura<sup>44,45,46</sup>.

Devido sua versatilidade, os GOs e seus derivados são empregados em diferentes áreas, que vão desde as aplicações em Eletrônica Orgânica até a construção civil. Em particular, esta classe de materiais (GOs, rGOs e suas versões dopadas e/ou funcionalizadas) vem sendo aplicadas como componentes de baterias<sup>47,48</sup>, supercapacitores<sup>49,50</sup>, biosensores<sup>51,52</sup>, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *Organic Light Emitting Diodes*)<sup>53,54</sup> e dispositivos fotovoltaicos (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic Devices*)<sup>55,56</sup>. Além disso, os GOs também podem ser usados para fabricar membranas de filtração para dessalinizar águas marítimas<sup>57</sup>, assim como ser aplicado como revestimento hidrofóbico com propriedades de autolimpeza e barreira à corrosões<sup>58</sup>. Por fim e altamente interessante, os GOs foram recentemente aplicados como materiais suporte para regeneração óssea<sup>59</sup>, além de terem sido usados para aprimorar a resistência mecânica de cimentos e concretos<sup>60,61</sup>.

Durante a síntese do GO o grafite sofre modificações químicas e estruturais que causam alterações substanciais em suas propriedades físicas<sup>46,40</sup>. Por exemplo, os diversos grupos funcionais presentes no GO quebram a periodicidade da rede  $sp^2$  das inúmeras camadas grafeno que compõem o grafite, conseqüentemente o transformando em um isolante elétrico. Diferentes trabalhos<sup>34,62</sup> reportam que filmes finos de GO altamente transparentes (transmitância óptica acima de 90% em 550 nm) apresentam resistências de folha ( $R_s$ , do inglês *Sheet Resistance*) da ordem de  $10^{+12}$  Ohm/sq. Portanto, o uso de filmes finos de GO como eletrodos transparentes e condutores para diferentes aplicações é inviável. Bons eletrodos devem ter  $R_s$  entre 5 e 15 Ohm/sq, como é o caso dos eletrodos de óxido de índio e estanho (Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ITO, do inglês *Indium Tin Oxide*)<sup>63</sup>.

Existem diferentes maneiras de se melhorar as propriedades físicas dos GOs. Por exemplo, a restauração parcial da rede  $sp^2$  com o conseqüente aumento da condutividade elétrica (ou diminuição da  $R_s$ ) dos GOs pode ser facilmente obtida usando uma ampla gama de combinações de tratamentos químicos e/ou térmicos. Estes procedimentos são amplamente utilizados pela comunidade científica e tem por base a eliminação dos grupos

oxigenados presentes na rede grafítica dos GOs<sup>34,64,65,66,67</sup>. Os materiais obtidos através destes tratamentos são denominados de Óxidos de Grafeno Reduzidos (rGOs, do inglês *Reduced Graphene Oxide*):

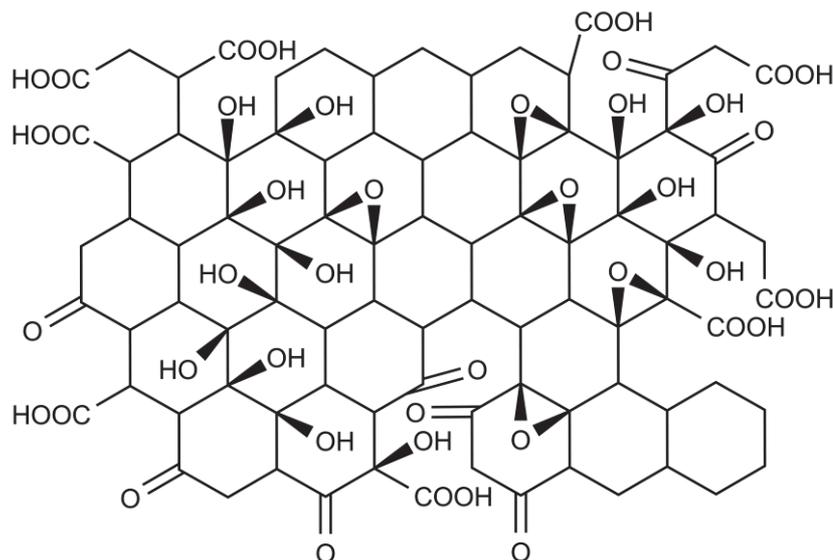


Figura 4: Modelo estrutural para o GO com uma distribuição aleatória de grupos epóxi (C-O-C) e hidroxilas (-OH) no plano basal, além dos grupos carbonila/cetonas (C=O) e carboxilas (HO-C=O) nas bordas das folhas. Figura produzida pelo próprio autor com base no modelo proposto por Kang et al<sup>68</sup>.

Dentre os reagentes existentes para a redução química, a hidrazina ( $N_2H_4$ ) tem se mostrado altamente eficiente para reduzir tanto as dispersões quanto os filmes de GOs<sup>69,70,71</sup>. Como veremos posteriormente, ainda que os mecanismos reacionais envolvidos durante a redução química do GO utilizando  $N_2H_4$  não sejam completamente descritos, é fato que a hidrazina é um poderoso agente redutor capaz de remover grande parte dos grupos oxigenados deste material<sup>70,71,72</sup>. Ainda cabe ressaltar que o GO tem sua solubilidade altamente comprometida após passar pelos processos de reduções, independentemente de quais sejam. De fato, os GOs quimicamente reduzidos usando apenas  $N_2H_4$  e/ou tratamentos térmicos não permitem a formação de dispersões coloidais (aquosas ou não) estáveis. Essa mesma característica também é observada quando outros reagentes químicos são usados, como o ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) e o borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ), por exemplo<sup>73</sup>. Portanto, o uso dos rGOs em aplicações tecnológicas que demandam processamentos em meios líquidos são parcialmente inviabilizados.

Os níveis de redução dos GOs também impactam sobre outras propriedades físicas. Em particular, as reduções químicas e/ou térmicas modificam fortemente a função trabalho

(WF, do inglês *Work Function*) dos GOs. Enquanto suas WFs variam entre -4.8 a -5.1 eV<sup>74</sup>, os rGOs são conhecidos por terem WFs que oscilam entre -4.3 a -4.6 eV<sup>75</sup>. Essas faixas de valores decorrem do fato da WF destes materiais estarem fortemente relacionadas com suas composições estequiométricas (proporção entre os grupos oxigenados, grau de oxidação e esfoliação, tamanho médio das folhas, etc.). Outras propriedades como o *gap* óptico, a transmitância e o módulo de Young também são fortemente afetados durante as reduções dos GOs<sup>76,77,78</sup>.

Do ponto de vista das aplicações em Eletrônica Orgânica (OE, do inglês *Organic Electronics*) que demandam o uso de camadas transportadoras de buracos (HTL, do inglês *Hole Transporting Layer*), tanto o uso dos GOs quanto dos rGOs possuem aspectos negativos que influenciam fortemente a eficiência dos dispositivos orgânicos. A baixa condutividade elétrica dos GOs faz com que exista uma forte dependência da espessura dos filmes finos usados como HTL em dispositivos fotovoltaicos orgânicos<sup>36,55,79</sup>, (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic Devices*). Em contrapartida, a boa condutividade elétrica dos rGOs não supera os seus baixos valores de WF, que por sua vez dificultam a extração de cargas devido ao aumento significativo da barreira energética entre a camada HTL e o nível de HOMO da camada ativa<sup>75,80</sup>, assim como com a WF do anodo.

De fato, para contornar este problema, diversos trabalhos têm proposto funcionalizações e dopagens nos GOs e rGOs. A ideia está centrada na preparação de um derivado do GO que possua elevados valores de WF (entre -4.9 a -5.2 eV) e baixas  $R_s$  (aproximadamente  $10^{+4}$  Ohm/sq)<sup>69</sup>. No entanto, valores tão baixos de  $R_s$  só são possíveis quando os GOs são química e/ou termicamente reduzidos, e esses tratamentos comprometem as WFs. Além disso, as dispersões coloidais de rGOs só são estáveis quando a basicidade do meio é modificada (geralmente valores de pH acima de 10 são requeridos). Porém, esse aspecto gera um outro problema do ponto de vista da fabricação dos dispositivos eletrônicos orgânicos, uma vez que, tanto os eletrodos quanto alguns materiais orgânicos (camadas injetoras e transportadoras de cargas, camadas ativas, etc) são altamente sensíveis a pHs muito ácidos ou muito básicos<sup>81</sup>.

## 1.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPVs)

O desenvolvimento da sociedade está diretamente relacionado com a sua necessidade de consumo de energia. Em geral, a demanda de energia é suprida majoritariamente<sup>82</sup> por fontes convencionais tais como o petróleo e o carvão mineral, como mostrado na Figura 5. No entanto, essas fontes são esgotáveis e geram fortes impactos no meio ambiente quando comparadas às fontes alternativas, como as fontes eólicas e solares, por exemplo<sup>83</sup>. Nessa perspectiva, a pesquisa e investigação de fontes alternativas de energia que sejam renováveis e causem o mínimo de impactos ambientais é uma demanda real. Dentre algumas alternativas, as fontes de energia solares tem se mostrado uma das mais seguras, limpas, inesgotáveis e altamente viáveis de serem implementadas para suprir a demanda de energia elétrica de nossa sociedade<sup>84,85,86</sup>.

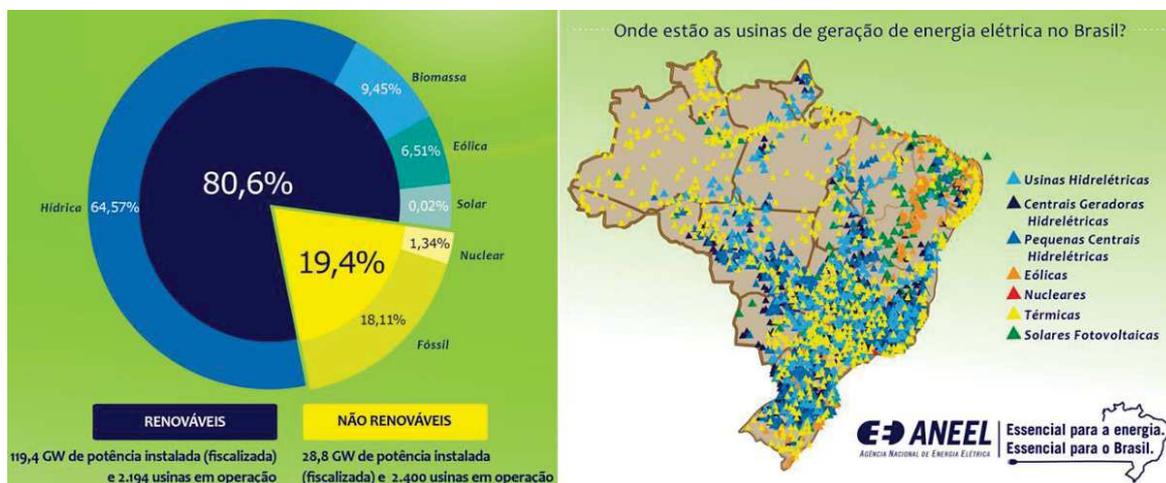


Figura 5: Mapa representativo mostrando as principais fontes de energia utilizadas para suprir a demanda energética do Brasil. Esses dados são relativos ao ano de 2017 e, como podemos ver, apenas 0.02% de toda a energia elétrica do país provem de fontes solares. Figura retirada e adaptada do infográfico da Aneel<sup>82</sup>.

Atualmente as células solares inorgânicas são os principais dispositivos fotovoltaicos disponíveis no mercado. No geral, estas células solares são fabricadas usando silício (Si), um material cristalino de alta pureza. Embora estes dispositivos apresentem boas eficiências (aproximadamente 25%), seus custos de produção são relativamente caros devido aos elevados preços do Si cristalino<sup>87</sup>. Como alternativa aos materiais inorgânicos, os semicondutores orgânicos vêm sendo amplamente estudados e aplicados na fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. As OPVs geralmente apresentam eficiências de conversão inferiores às reportadas para as células solares inorgânicas de silício<sup>88,89</sup>. Contudo, as OPVs têm sido intensivamente estudadas pela comunidade científica devido

as facilidades que o uso dos polímeros orgânicos semicondutores oferecem, como os baixos custos de fabricação e facilidade de processamento em soluções<sup>90,91,92</sup>.

A arquitetura típica de uma OPV é basicamente composta por um empilhamento de filmes finos orgânicos (polímeros ou pequenas moléculas altamente conjugadas) que desempenham funções específicas, como ilustrado na Figura 6. O substrato é a base na qual se sustentam os demais filmes finos que formam as camadas adjacentes. Para que uma OPV funcione adequadamente, um dos eletrodos precisa permitir a passagem da luz até camada ativa, onde uma série de eventos físicos que serão posteriormente descritos ocorrem. Na maioria das vezes, o próprio substrato é o lado transparente. Os substratos de vidro são os mais empregados, e geralmente são recobertos por uma camada de óxido de índio e estanho, o óxido transparente e condutor (TCO, do inglês *Transparent Conducting Oxide*) mais usado como eletrodo em dispositivos eletrônicos que requerem anodos/catodos de baixa  $R_s$  e elevada transmitância (aproximadamente 85% em 550 nm) na região do visível. Todavia, outros substratos podem ser usados, como o caso do polietileno tereftalato (PET), um substrato flexível<sup>93,94,95</sup>.

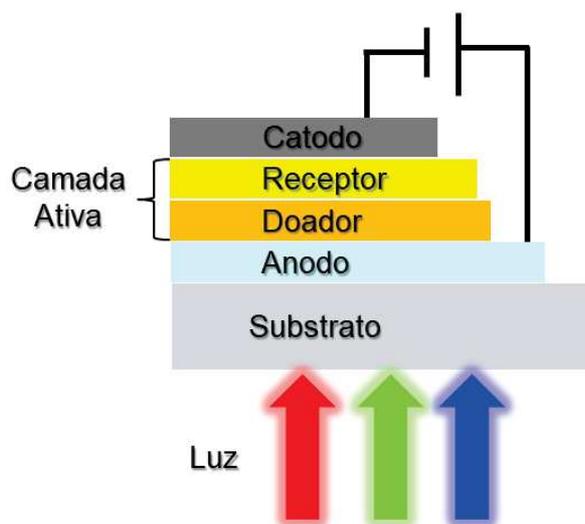


Figura 6: Arquitetura típica de um dispositivo fotovoltaico orgânico composto unicamente pelas camadas opticamente ativas e os eletrodos. Figura produzida pelo próprio autor.

A camada absorvedora de luz é conhecida como camada ativa, sendo geralmente formada pela junção de dois semicondutores orgânicos: um doador e outro aceitador de elétrons<sup>96</sup>. Os doadores são materiais que possuem excesso de elétrons e podem ser facilmente oxidados devido seus baixos potenciais de ionização (ou elevados níveis de HOMO)<sup>97</sup>. Já os materiais aceitadores de elétrons são o oposto, ou seja, possuem escassez

de elétrons e podem ser facilmente reduzidos, pois possuem alta afinidade eletrônica (baixos níveis de LUMO)<sup>98</sup>.

Em suma, o funcionamento do dispositivo se inicia quando os fótons incidentes são absorvidos pela camada ativa e promovem excitações eletrônicas entre os níveis de HOMO e LUMO, dando origem aos pares elétron-buracos que são conhecidos como éxcitons<sup>19,99</sup>. Devido a presença de um campo elétrico intrínseco ( $\vec{E}_{int}$ ) gerado pela diferença entre as WFs dos eletrodos, (geralmente ITO como anodo e alumínio como catodo), os éxcitons migram até as interfaces entre os materiais doadores e aceptadores de elétrons<sup>19,20</sup>; na interface pode ocorrer a dissociação das cargas. Uma vez ocorrida a dissociação, os buracos são transportadas em direção ao anodo através dos orbitais HOMO, e os elétrons são transportados em direção ao catodo através do níveis de LUMO<sup>19,20</sup>. Na Figura 7 apresentamos um esquema característico de funcionamento de uma OPV padrão formada unicamente pelos eletrodos e pelas camadas doadora e aceitadora de elétrons.

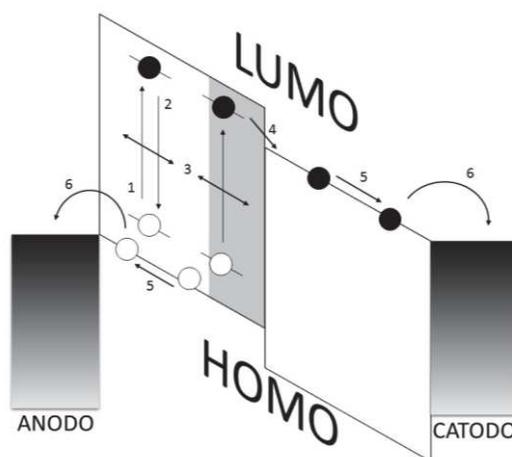


Figura 7: Esquema simplificado indicando as etapas de funcionamento de uma OPV padrão. As indicações de um a seis correspondem à absorção de um fóton e a correspondente excitação de um elétron do HOMO para o LUMO do material doador, a formação do éxciton, a difusão pela camada ativa até a interface entre o material doador e aceitador, a dissociação do éxciton e o transporte das respectivas cargas (buracos pela camada doadora e elétrons pela camada receptora) seguida da coleta destas cargas pelos eletrodos, respectivamente. Figura produzida pelo próprio autor.

Para que os dispositivos fotovoltaicos sejam mais eficientes, as WFs do anodo e do catodo precisam ficar próximas dos níveis de HOMO e LUMO dos materiais doadores e dos receptores, respectivamente. Essa proximidade minimiza as barreiras de energia para a extração de buracos e elétrons, respectivamente<sup>20</sup>. Além disso, barreiras energéticas cada vez menores entre as diferentes interfaces dos materiais que compõem uma OPV melhoram

a dinâmica de extração de cargas como um todo nos dispositivos, desse modo contribuindo para uma diminuição da recombinação dos pares elétron-buracos.

Um dispositivo fotovoltaico pode se tornar ainda mais eficiente ao se adicionar filmes finos de outros materiais (sejam eles orgânicos<sup>100,101,102</sup> ou inorgânicos<sup>103,104,105</sup>) entre a camada opticamente ativa e os eletrodos<sup>20</sup>. Uma das funções destas camadas é facilitar o transporte de cargas por meio da diminuição das barreiras energéticas entre os eletrodos e a camada ativa<sup>20</sup>. Idealmente, a camada adicionada antes do catodo deve possuir alto nível de HOMO para bloquear a extração de buracos, e valores de LUMO intermediários entre o nível de LUMO da camada receptora e a função trabalho do eletrodo metálico. Os materiais com estas características são excelentes transportadores de elétrons e seus filmes finos são chamados de camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *Electron Transporting Layer*)<sup>106</sup>. Em contrapartida, a camada adicionada sobre o anodo deve ter um nível de HOMO próximo à WF do anodo e do HOMO da camada ativa; também é fundamental que o nível de LUMO seja elevado para garantir um eficiente bloqueio dos elétrons, pois estes devem ser extraídos através do eletrodo metálico. De modo similar, os filmes finos dos materiais orgânicos e inorgânicos que satisfazem esses requerimentos são conhecidos como camadas transportadoras de buracos (HTL, do inglês *Hole Transporting Layer*)<sup>106</sup>.

As espessuras de todas as camadas orgânicas dos filmes finos também afetam diretamente a eficiência das OPVs. Então, além de utilizar as HTLs e ETLs para minimizar as barreiras energéticas, também é necessário otimizar as espessuras destas camadas<sup>107,108</sup>. Uma OPV de multicamadas padrão possui uma arquitetura estruturada da seguinte forma: ITO/HTL/DOADOR/RECEPTOR/ETL/Al, como representado na Figura 8a. Outra arquitetura que pode aumentar ainda mais eficiência é a do tipo ITO/HTL/(DOADOR:RECEPTOR)/ETL/Al, como representado na Figura 8b. Neste caso, os semicondutores orgânicos que compõem a camada opticamente ativa são solubilizados juntos num mesmo solvente. A blenda formada aumenta significativamente as áreas de contato entre o doador e aceitador de elétrons, podendo então minimizar a recombinação dos pares elétron-buracos e melhorar o processo de dissociação das cargas, desse modo contribuindo para um aumento da fotocorrente. Estes tipos de dispositivos são conhecidos como heterojunções em *bulk* (BHJ, do inglês *Bulk Heterojunction*)<sup>109,110</sup>.

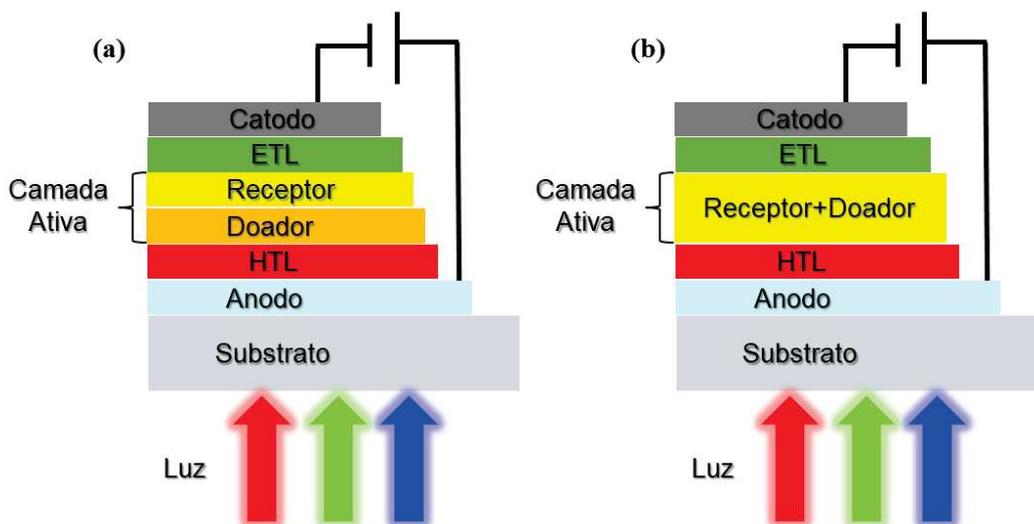


Figura 8: Estruturas típicas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos que possuem as camadas transportadoras de buracos e elétrons, respectivamente. Em (a) temos uma heterojunção de multicamada e em (b) uma heterojunção em *bulk*. Figura produzida pelo próprio autor.

### 1.2.1 Óxidos de Grafeno e o Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado como Camada Transportadora de Buracos em OPVs

Nos últimos anos diferentes materiais vêm sendo amplamente utilizados como HTLs em dispositivos optoeletrônicos orgânicos. Os polímeros semicondutores orgânicos como o poli(3,4- etilenodioxitiofeno dopado com poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) e os semicondutores inorgânicos como o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), o trióxido de molibdênio ( $MoO_3$ ) e óxido de níquel II (NiO) estão entre os mais usados<sup>111,112,113,114</sup>. Dentre estas opções, os filmes finos de PEDOT:PSS se tornaram as HTLs mais utilizada pelos pesquisadores da área de Eletrônica Orgânica, principalmente nas OPVs, visto que, a maioria dos materiais inorgânicos necessitam sistemas a vácuo para que seus filmes finos sejam apropriadamente depositados sobre os eletrodos.

Embora os filmes finos de PEDOT:PSS possuam boas propriedades físico-químicas, como baixas  $R_s$  (aproximadamente  $10^4$  Ohm/sq), elevadas transparências no visível e altas estabilidade térmicas, por exemplo, seu uso em dispositivos optoeletrônicos orgânicos apresentam algumas desvantagens. A baixa solubilidade do PEDOT torna necessário o uso do PSS, um composto isolante que limita as propriedades elétricas dos filmes de PEDOT:PSS. Além disso o PSS possui grupos sulfonados que são capazes de aumentar o caráter ácido do PEDOT:PSS. Esse caráter ácido promove a degradação dos TCOs, em particular dos eletrodos de ITO. Neste caso, a acidez do PSS promove uma ataque químico

no ITO e, conseqüentemente, uma difusão dos átomos de índio (In) pode acontecer através das camadas adjacentes dos dispositivos<sup>81,115</sup>. Um outro aspecto que limita o uso do PEDOT:PSS em OPVs está associado à sua elevada natureza higroscópica, que por sua vez está associada com a possível absorção e permeação de moléculas de água que afetam fortemente o funcionamento da maioria dos dispositivos orgânicos<sup>79,116,117</sup>.

Neste contexto, nos últimos anos é crescente a busca por materiais alternativos que possam substituir o PEDOT:PSS. Como discutido anteriormente, os óxidos de grafeno vêm ganhando destaque como um dos materiais mais promissores para serem usados como HTLs em dispositivos orgânicos devido algumas de suas excelentes propriedades físico-químicas. Por exemplo, os GOs apresentam WFs muito próximas aos níveis de HOMO dos materiais orgânicos usados como camadas fotoativas em OPVs, são facilmente processados em soluções (aquosas ou não) e podem ser funcionalizados e dopados com uma ampla gama de materiais a fim de ter suas propriedades devidamente alteradas para determinadas aplicações<sup>22,40,118,119</sup>. Porém, as propriedades elétricas dos filmes finos dos GOs ( $R_s$  típicas da ordem de  $10^{+12}$  Ohm/sq) estão muito aquém das propriedades elétricas dos filmes finos de PEDOT:PSS, fazendo com que pequenas variações na espessura afetem fortemente as eficiências das OPVs que usam os GOs como HTL. Deste modo, camadas muito finas (da ordem de 2 nm) e extremamente uniformes de GO precisam ser depositadas sobre os eletrodos para que as eficiências das OPVs não sejam comprometidas e fiquem com valores equiparáveis às eficiências dos dispositivos que usam o PEDOT:PSS<sup>56,79,120</sup>.

Para driblar estes problemas, os GOs podem ser química e/ou termicamente reduzidos (rGOs). Porém, estes procedimentos diminuem a WF dos GOs para valores (entre -4.3 a -4.6 eV<sup>121,75,80</sup>) que inviabilizam seus usos como HTLs em OPVs; bons HTLs devem ter WFs da entre -4.9 a -5.2 eV<sup>74,121</sup>. Um outro aspecto que dificulta o uso dos rGOs processados em solução está no caráter básico de suas dispersões. De modo semelhante, a alta basicidade das dispersões de rGOs podem promover um ataque químico dos eletrodos de ITO (ou de outros TCOs) e acelerarem a degradação das OPVs, por exemplo. No intuito de garantir elevadas WFs e baixas  $R_s$ , os GOs podem ser reduzidos e funcionalizados com grupos químicos que apresentem elevadas ou baixas eletronegatividades, por exemplo<sup>121</sup>. Nesse sentido, dispersões coloidais de GOs ou rGOs quimicamente reduzidas podem ser funcionalizadas com nitrogênio (N), boro (B), enxofre (S), potássio (K), sódio (Na), céσιο (Cs), etc, para que as WFs dos GOs/rGOs sejam apropriadamente modificadas para serem usadas em OPVs.

A fim de desenvolvermos um material derivado do GO que possua baixas  $R_s$ , elevada WF e que seja processado em um meio com pH aproximadamente neutro, neste trabalho nós realizamos a funcionalização de dispersões coloidais de rGOs com grupos hidrogênio sulfatos<sup>122,123,124</sup> (ph-SO<sub>3</sub>H, onde ph indica a presença de um anel aromático). O óxido de grafeno rico em grupos carbonila usado foi preparado a partir de modificações do método Hummers previamente desenvolvidas no Nano por Alessandro H. Lima<sup>125,126</sup>. Como será detalhadamente descrito nos capítulos posteriores, a nossa metodologia permite alterarmos a estequiometria do GO de modo a diminuirmos as quantidades de grupos epoxi e aumentarmos a proporção de grupos carbonila, dando origem ao óxido de grafeno rico em carbonila.

As dispersões aquosas do GO rico em grupos carbonila foram quimicamente reduzidas usando N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e posteriormente funcionalizadas com os grupos ph-SO<sub>3</sub>H. O material é conhecido como óxido de grafeno reduzido e sulfonado (S-rGO, do inglês *Sulfated Reduced Graphene Oxide*). Esses grupos foram inseridos na rede dos rGOs através de uma rota química onde usamos o sal arildiazônio de ácido sulfanílico como material precursor<sup>122,123,124</sup>. Vale enfatizar que a metodologia empregada neste trabalho para produzir o S-rGO é altamente segura e de baixo custo comparada aos protocolos que usam ácido sulfúrico fumegante com esse objetivo<sup>36,127,128,129,130,131,132,133</sup>. Como será visto ao longo das discussões deste trabalho, o S-rGO sintetizado apresentou propriedades optoeletrônicas muito promissoras para ser utilizado na área da Eletrônica Orgânica em diferentes dispositivos como HTL, em particular nas OPVs.

## 2 Objetivos e Justificativa

Este trabalho tem como objetivo funcionalizar óxido de grafeno reduzido com os grupos  $\text{ph-SO}_3\text{H}$ , para obtermos o óxido de grafeno reduzido e sulfonado. Além do mais, após a caracterização do S-rGO, sua influência foi previamente testada ao utilizá-lo como camada transportadora de buracos numa célula solar orgânica de arquitetura simples. Vale ressaltar que o enxofre foi escolhido para funcionalizar o rGO ( $\text{ph-SO}_3\text{H}$ ), pois ele faz parte dos grupos com alta eletronegatividade, o que a priori garante um material que tenha elevada função trabalho e baixa resistência de folha. Estas características são fundamentais para que o S-rGO possa ser utilizado como HTL em OPVs. Cabe ressaltar que a metodologia empregada é altamente segura e de baixo custo quando comparada aos protocolos que usam ácido sulfúrico fumegante para funcionalizar os GOs com os grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ <sup>131,134,128,36</sup>.

### 3 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão discutidos de forma detalhada os procedimentos experimentais que foram necessários para o desenvolvimento deste trabalho. O trabalho envolve tanto a síntese de GO, rGO e S-rGO, bem como a fabricação de dispositivos fotovoltaicos.

#### 3.1 Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado (S-rGO)

##### 3.1.1 Síntese do Óxido de Grafeno

Como anteriormente discutido, um dos objetivos deste trabalho foi produzir um óxido de grafeno quimicamente reduzido e funcionalizado com os grupos  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  o S-rGO. Para tal, se faz necessário compreender como o GO rico em grupos carbonila, a base para a preparação dos demais materiais utilizados neste trabalho, vem sendo sintetizado no Nano-UFJF (Grupo de Nanociências e Nanotecnologia). Apesar das diferentes metodologias empregadas para se preparar o GO a partir da oxidação do grafite<sup>38, 46,135,136</sup>, sem dúvidas o método de Hummers<sup>43</sup> é o mais usado. Nesta metodologia o grafite é oxidado e esfoliado na presença de fortes agentes oxidantes como o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ). No entanto, diversos trabalhos<sup>137,138</sup> tem proposto modificações no método de Hummers para aprimorarem o grau de esfoliação, oxidação e rendimento a fim de otimizarem as rotas de síntese do GO. Apesar destas modificações, esses GOs sempre apresentam uma estequiometria bem definida, onde o epoxi (C-O-C) é o grupo funcional oxigenado presente em maior quantidade, seguido das hidroxilas (-OH), carboxilas ( $\text{HO-C=O}$ ) e carbonilas/cetonas ( $\text{C=O}$ )<sup>71</sup>.

Neste trabalho, as modificações na síntese do GO foram implementadas durante o doutorado do aluno Alessandro H. de Lima<sup>125</sup> do nosso grupo de pesquisa. De forma resumida, podemos descrever as principais modificações propostas por Alessandro H. Lima. como segue: Uma primeira modificação foi feita afim evitar que tratamentos prévios no grafite fossem realizados (por exemplo, a pré-oxidação e expansão). Para tal, o grafite em flocos foi exposto a um longo período de oxidação durante a síntese. Como será posteriormente discutido, essa mudança garantiu um GO com elevado grau de oxidação e esfoliação. Além do aumento no tempo de síntese, foi proposta uma alteração para remover os contaminantes originários da reação de oxidação. A mudança consiste em submeter o GO à diversas purificações usando ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) diluídos em água. Por fim, uma última modificação, mas não menos importante, foi

realizada. O GO foi levado para ultrassonicação de ponta e centrifugações a altas velocidades (~15.000 rpm). Estas alterações propiciaram a formação de um GO com elevado grau de esfoliação. Para maiores detalhes dessas modificações, ver Lima, A. H<sup>125</sup>.

Para este trabalho, os procedimentos utilizados para síntese do Oxido de Grafeno são detalhados nos passos abaixo.

1. Em um béquer, 3,75 g de NaNO<sub>3</sub>, 5 g de grafite em flocos (Sigma Aldrich) e 375 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 wt% foram misturados e submetidos a agitação mecânica constante em banho de gelo (aproximadamente 5 °C). Nesta primeira etapa a solução resultante adquiriu uma coloração cinza, típica do grafite em flocos, como mostrado na Figura 9a;
2. A fim de evitar aumentos bruscos na temperatura da solução, 4 porções de aproximadamente 5.6 g de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) foram adicionadas à solução anterior em intervalos de 15 min, no decorrer de 1h. Após ser adicionada última porção de KMnO<sub>4</sub>, a solução continuou em agitação mecânica sob banho de gelo por mais 2h, sempre monitorando o banho de modo que a temperatura não ultrapassasse 5 °C. Com a adição do KMnO<sub>4</sub> a mistura adquiriu uma tonalidade verde escuro, característica da formação do heptóxido de dimangânês (Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), um composto oleoso altamente explosivo, conforme mostrado na Figura 9b;
3. Ao término das 2h o banho de gelo foi removido e a mistura continuou sendo agitada por 120h à temperatura ambiente. Ao final deste processo a solução adquiriu uma coloração marrom, fato que confirma a existência de uma grande quantidade de íons permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) no meio, como mostrado na Figura 9c. Essa mudança de coloração está associada com o consumo do Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, o principal agente oxidante durante as primeiras 48h de oxidação do grafite em flocos<sup>69</sup>. Os procedimentos até aqui descritos correspondem, em parte, à primeira etapa de oxidação do grafite e são similares às metodologias amplamente descritas em trabalhos que sintetizam GOs usando o método de Hummers e/ou o método de Hummers modificado<sup>137,138,139,140,141</sup>. Em suma, a primeira etapa de oxidação do grafite como descrita é um procedimento que dá origem a um GO com baixas quantidades de grupos carbonila e elevadas quantidades de grupos epóxi. Consequentemente, o GO formado até aqui possui uma estrutura similar à ilustrada na Figura 12a;

4. A solução obtida da primeira etapa de oxidação foi transferida para outro béquer, e mantida sob agitação mecânica após as 120h de reação. Então, 700 ml de uma solução 5 wt% em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fora gradualmente adicionada, em partes iguais, no decorrer de 1h Com a adição desta solução ácida a temperatura foi gradualmente elevada, atingindo 80 °C nos primeiros 30 min. Nesse instante a coloração da mistura mudou de marrom escuro para amarelo brilhante, como apresentado na Figura 10a. Esta mudança de cor está associada com a redução dos íons permanganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>), um fenômeno sempre reportado quando o processo de oxidação do grafite e formação do GO é interrompido por meio da adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>138,139</sup>. Nos outros 30 min a temperatura da *hotplate* foi apropriadamente ajustada de modo que a temperatura interna da solução fosse mantida em aproximadamente 98 °C. Durante esta etapa de oxidação a solução resultante adquiriu uma tonalidade escura devido a formação do composto dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>), como pode ser observado na Figura 10b. A mistura foi mantida por outras 2h à mesma temperatura e agitação mecânica, e durante esse tempo não foram observadas mudanças visuais na coloração da solução;
5. Para interromper o processo de oxidação, a temperatura da solução resultante foi gradualmente reduzida para 60 °C. Então, 15 ml de pH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 wt% foram lentamente adicionados. Nesta etapa o peróxido de hidrogênio reduz os íons de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> e o MnO<sub>2</sub> em sulfato de manganês (MnSO<sub>4</sub>)<sup>142</sup>. Essa mistura ficou em agitação mecânica por outras 2h à temperatura ambiente, sendo finalmente deixada descansando durante aproximadamente 12h (durante uma noite para que os procedimentos de purificação começassem a ser feitos no dia seguinte);
6. Após o descanso de 12h a solução foi transferida para tubos de centrifugação e , então, centrifugadas por 5 minutos a 15000 rpm. Estas etapas são essenciais para que os resíduos de solventes e reagentes sejam eliminados do meio reacional, desse modo garantindo que o GO rico em grupos carbonila sintetizado neste trabalho fosse o mais puro possível;
7. O material sólido coletado do fundo dos tubos de centrifugação (uma pasta escura) foi adicionado em 2 L de uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 e 0.5 wt%, respectivamente). A pasta junto com a solução foram misturadas por 10 min usando agitação mecânica, e então sonicadas num ultrassom de ponta

durante 15 min operando a 140 W. Essa solução foi novamente centrifugada usando as condições acima descritas. Esses procedimentos foram repetidos outras duas vezes a fim de remover os íons oxidantes e outras impurezas inorgânicas (como íons manganês, potássio, sódio) do GO;

8. Posteriormente foram realizados três enxágues utilizando solução de HCl 3 wt%. A primeira dispersão em HCl ficou em descanso por 12 h antes da primeira centrifugação. Essa etapa facilita a formação de sais inorgânicos contendo cloro, consequentemente permitindo obtermos um GO rico em grupos carbonila com uma baixíssima concentração de impurezas inorgânicas, conforme destacado em um trabalho recentemente publicado por Lima et al<sup>143</sup>;
9. Finalmente foram feitas outras etapas de enxágues e purificações apenas com água deionizada até que o pH do sobrenadante dos tubos após as sucessivas centrifugações torna-se quase neutro (pH variando entre 6 e 7). Em média foram realizados de 3 a 4 enxágues com água deionizada. No final obtivemos uma pasta preta;
10. A pasta de GO formada, como apresentado na Figura 10c, foi transferida para uma placa de Petri e posteriormente colocada para secar em um dissecador contendo sílica gel. Como dito ao longo deste texto, o óxido de grafeno formado após a segunda etapa de oxidação é rico em grupos carbonila e apresenta baixas quantidades de grupo epóxi quando comparado aos GOs sintetizados usando apenas a primeira etapa de oxidação (o método de Hummers e/ou suas modificações produzem GOs com esta estequiometria<sup>137,138,139</sup>). Na Figura 12b apresentamos um esquema do que seria a possível estrutura do GO rico em grupos carbonila.

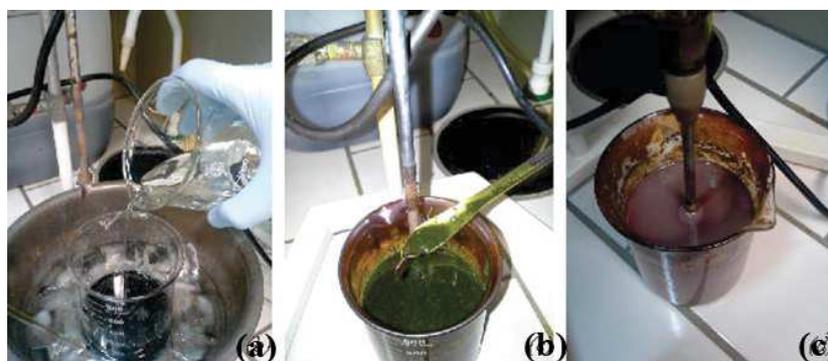


Figura 9: Imagens (a) mistura dos reagentes em banho de gelo; (b) solução após 24 h de reação; (c) solução após 120 h de agitação constante à temperatura ambiente. Figura retirada de Alessandro H. de Lima<sup>125</sup>.

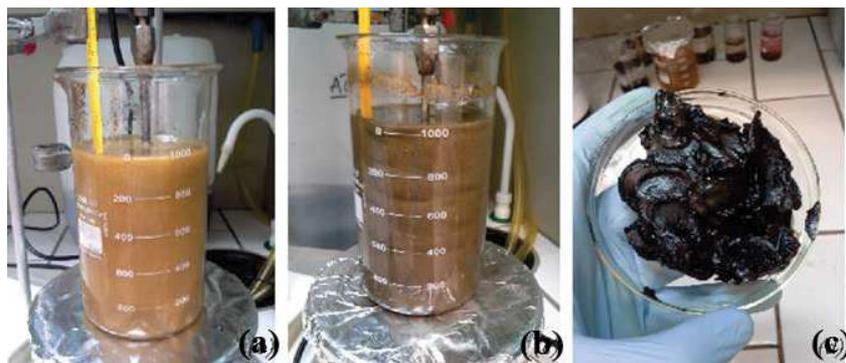
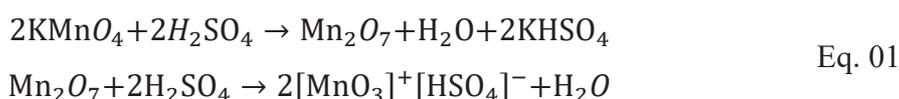


Figura 10: Imagens (a) solução diluída com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 wt% sob agitação mecânica constante e temperatura de aproximadamente  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) solução formada após 3 h decorridas do início da segunda etapa de oxidação (c) pasta sólida obtida após as etapas de de purificações. Figura retirada de Alessandro H. de Lima<sup>125</sup>.

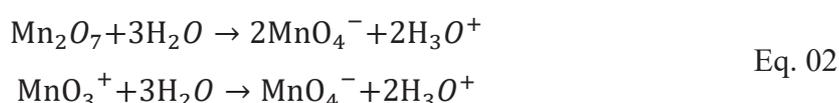
### 3.1.2 Prováveis Mecanismos de Reação Envolvidos na Síntese do Óxido de Grafeno

Os compostos químicos que foram formados durante as duas etapas de oxidação são melhores compreendidos ao analisarmos alguns dos mecanismos reacionais envolvidos durante a síntese do GO rico em grupos carbonila. Durante a primeira etapa de oxidação, a mistura entre o  $\text{KMnO}_4$  e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (98 wt%) leva à formação do heptóxido de dimanganês ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) e do íon trióxido de manganês ( $\text{MnO}_3^+$ ). São justamente estas duas espécies formadas que são ditas como as responsáveis pelos processos oxidativos do grafite no método de Hummers e suas modificações<sup>144</sup>. A formação destas espécies químicas são descritas abaixo:



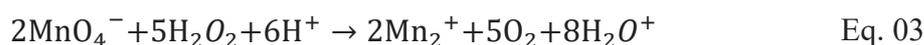
onde o bissulfato de potássio ( $\text{KHSO}_4$ ) é um sal ácido parcialmente neutralizado de potássio do ácido sulfúrico, bastante solúvel em meio aquoso.

Ao se adicionar água, tem-se a remoção dos agentes oxidantes da primeira etapa e há a formação do íon  $\text{MnO}_4^-$ , este íon é o principal responsável<sup>144</sup> pela segunda etapa de oxidação, sua formação é descrita na Eq. 02.



onde  $\text{H}_3\text{O}^+$  é o íon hidrônio.

Como foi anteriormente comentado, afim de interromper o processo de oxidação via íon permanganato, adiciona-se o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na solução que contém os agentes oxidantes da primeira etapa. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduz as espécies  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  e  $\text{MnO}_3^+$  em íons de manganês com menores estados de oxidação ( equação 3 ), como por exemplo, os íons  $\text{Mn}_2^+$ , conseqüentemente, elimina o contato entre as folhas de GO com os íons  $\text{MnO}_4^{144}$ .



Na segunda etapa de oxidação há um acoplamento do íon  $\text{MnO}_4^-$  com os carbonos  $\text{sp}^2$  presentes na rede do GO, levando à formação do éster cíclico de manganato. Como consequência, ocorre a quebra das ligações  $\text{C}=\text{C}$ , propiciando em seguida, a oxidação dos átomos envolvidos nesta ligação. Vale destacar que dependendo do tipo de carbono envolvido na dupla ligação, as funções oxigenadas formados são diferentes<sup>68</sup>. Se forem carbonos secundários tem-se a formação grupos carbonila, enquanto que em carbonos terciários os grupos formados são carbonilas (ou cetonas) e carboxilas, conforme mostrado na Figura 11. Ainda durante a segunda etapa de oxidação, ocorre a hidrólise dos grupos epóxi ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), em que, para cada grupo epóxi hidrolisado são formados dois grupos hidroxilas ( $\text{OH}$ ), conforme apresentado na Figura 12.

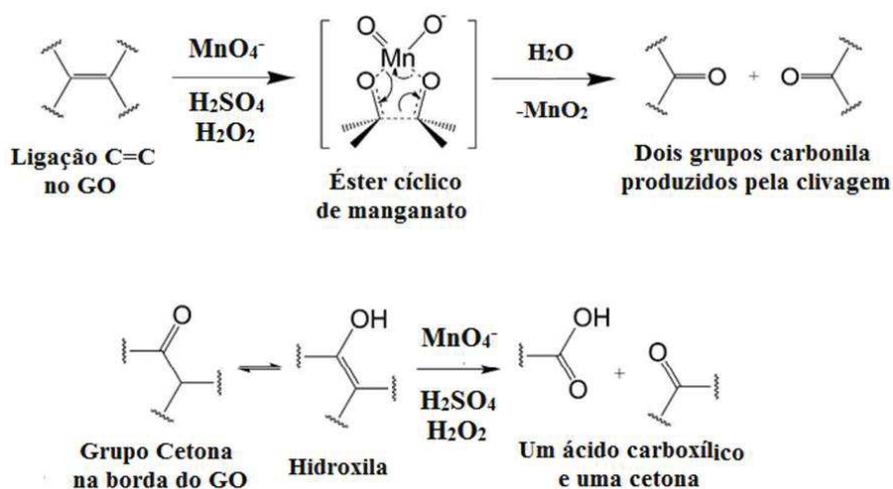


Figura 11: Mecanismos envolvidos na quebra oxidativa das ligações  $\text{C}=\text{C}$  durante a segunda etapa de oxidação via formação do éster cíclico de manganato. Na parte superior formação das duas carbonilas devido à quebra e na parte inferior formação da carboxila e outro carbonila. Embora não tenha sido representado, também ocorre a liberação de  $\text{MnO}_2$ . Figura retirada e adaptada de Kang et al<sup>68</sup>.

Em suma, o GO obtido na primeira etapa de oxidação apresenta estrutura estequiométrica muito semelhante aos produzidos utilizando o mesmo método de Hummers, onde, em ordem decrescente, os grupos funcionais oxigenados presentes em maiores quantidades são: epóxi, hidroxila, carbonila e carboxila, respectivamente. Os processos de oxidação envolvidos na segunda etapa de oxidação (Figura 11) propiciaram a formação de um GO rico em carbonila e com resistência de folha cerca de três ordens de grandeza menor ( $10^{+9}$  Ohm/sq) que a dos GOs reportados na literatura. Na Figura 12 pode-se ver um modelo da estrutura estequiométrica do óxido de grafeno obtido neste trabalho, bem como, o destaque para a hidrólise de grupos epóxi e a oxidação via íon permanganato.

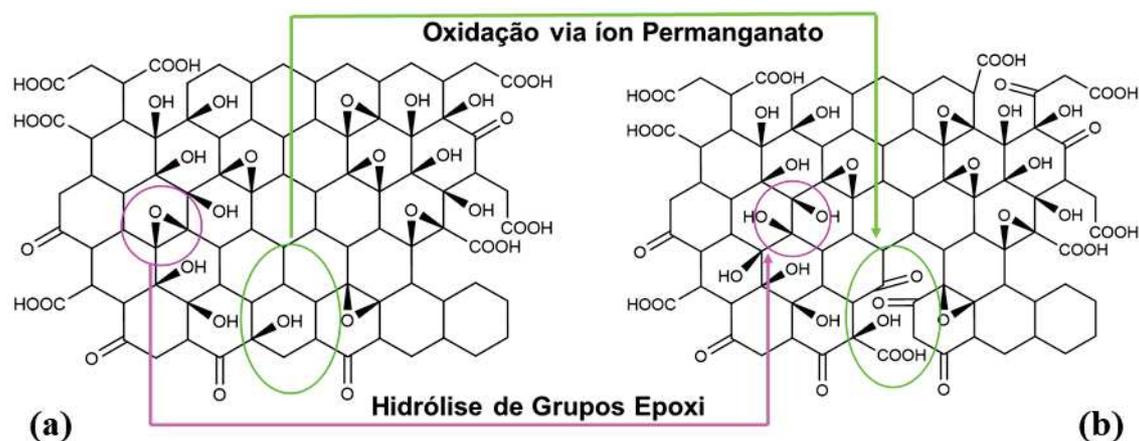


Figura 12: Modelo de estrutura do Óxido de Grafeno obtidos durante (a) primeira e (b) segunda etapa de oxidação. Figura produzida pelo próprio autor.

### 3.1.3 Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido e Sulfonado

A síntese do óxido de grafeno reduzido e sulfonado (S-rGO) é melhor compreendida se separada em três etapas: (i) redução química do GO com hidrazina, (ii) síntese do sal arildiazônio de ácido sulfanílico e (iii) sulfonação do rGO. A redução química do GO com hidrazina é realizada da seguinte forma: num erlenmeyer contendo 50 ml de GO 0.2 mg/ml (Figura 13a) foi adicionado, sob agitação magnética, 194  $\mu$ l (100mM) de hidrazina e 300  $\mu$ l de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). O  $\text{NH}_4\text{OH}$  é adicionado para que o pH da solução do GO seja alterado para valores que oscilam entre 11 e 12). Esse ajuste é realizado para que o GO não forme agregados e precipite durante o processo de redução e formação do rGO.

A solução com o pH ajustado foi levada para uma chapa aquecedora (*hotplate*), onde foi submetida a um banho térmico de glicerina à 90 °C sob agitação magnética durante 30 min (Figura 13b). Mais adiante será mostrado que o óxido de grafeno reduzido (rGO) obtido neste processo teve sua rede hexagonal parcialmente restaurada se comparada ao GO, e possuindo estrutura semelhante a representada na Figura 17a .

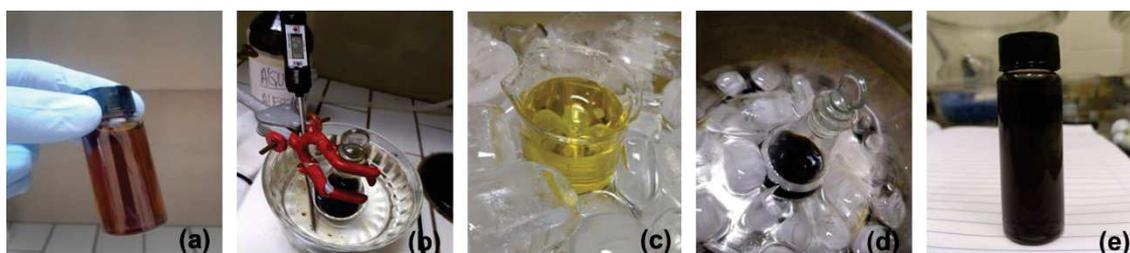


Figura 13: Etapas do processo de sulfonação (a) óxido de grafeno; (b) redução química do GO com hidrazina (rGO); (c) síntese do sal arildiazônio de ácido sulfanílico; (d) mistura em banho de gelo do rGO com o sal arildiazônio (e) óxido de grafeno sulfonado (S-rGO) após as diversas etapas de purificações. Figura produzida pelo próprio autor.

Embora os mecanismos químicos exatos de como os diversos grupos funcionais presentes no GO são afetados pela hidrazina ainda não sejam exatamente determinados, algumas propostas já são bem descritas na literatura, como por exemplo, sobre o que acontece com os grupos epóxi<sup>70,71,72</sup>. O mecanismo de reação da Figura 14 explicita que a hidrazina é altamente eficiente na remoção dos grupos epóxi (C-O-C) das folhas do GO<sup>71,72</sup>. Ao reagir com os grupos carbonila (C=O) ela pode levar à formação de hidrazonas (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=NNH<sub>2</sub>)<sup>71,72</sup>. A hidrazina também pode inserir átomos de nitrogênio na rede do GO, quando ela reage com duas carbonilas localizadas nas bordas das folhas ou nos defeitos estruturais. Neste caso temos a formação dos grupos pirazol (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), como apresentado na Figura 15<sup>70</sup>.

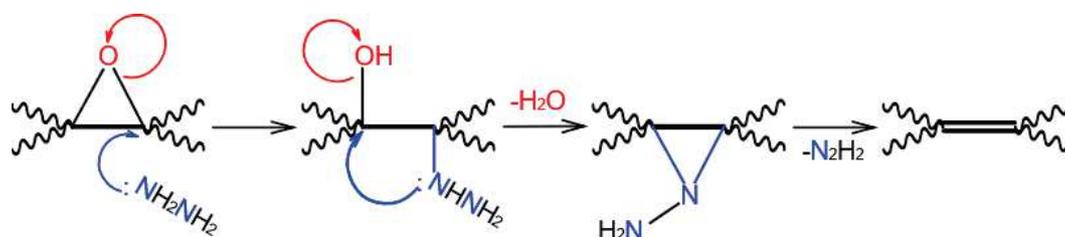


Figura 14: Mecanismo de reação de redução dos grupos epóxi com hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Figura retirada de Alessandro H. de Lima<sup>125</sup>.

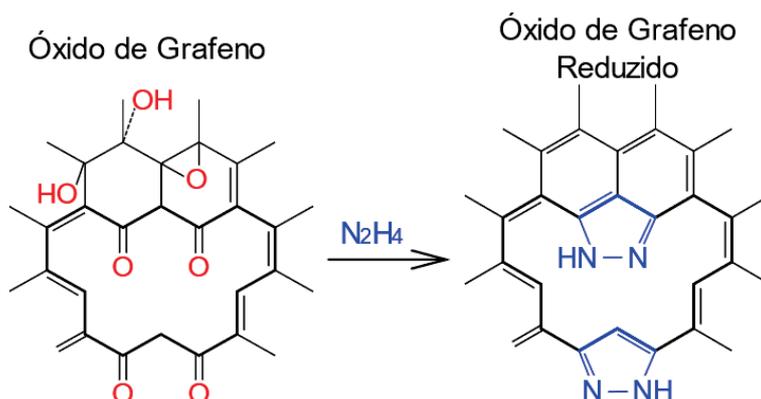


Figura 15: Funcionalização das bordas e dos defeitos levando a formação de compostos aromáticos pentagonais (pirazol,  $C_3H_4N_2$ ) após a redução com hidrazina ( $N_2H_4$ ). Figura retirada de Lima<sup>125</sup>.

Na segunda etapa tem-se a formação do sal arildiazônio de ácido sulfanílico. Para tal, em 10 ml de água sob banho de gelo e agitação magnética, misturou-se por 10 minutos 83 mg de ácido sulfanílico ( $C_6H_7NO_3S$ ) e 32.5 mg nitrito de sódio ( $NaNO_2$ ). Nesta etapa a solução adquire tonalidade amarela, conforme a imagem apresentada na Figura 13c. Posteriormente foi adicionado gota a gota 890  $\mu$ l de uma solução 1N de HCl. Com esta adição observamos que a solução adquire transparente, assim evidenciando a formação do sal arildiazônio de ácido sulfanílico (na Figura 17b mostramos a estrutura química deste sal). Conforme pode ser visto no mecanismo de reação da Figura 16, o  $NaNO_2$  em presença do HCl forma o íon nitrosônio ( $N=O^+$ ). O íon nitrosônio faz um ataque eletrofílico sobre o grupo amino do ácido sulfanílico que conduz a formação do sal arildiazônio<sup>145,146,147</sup>.

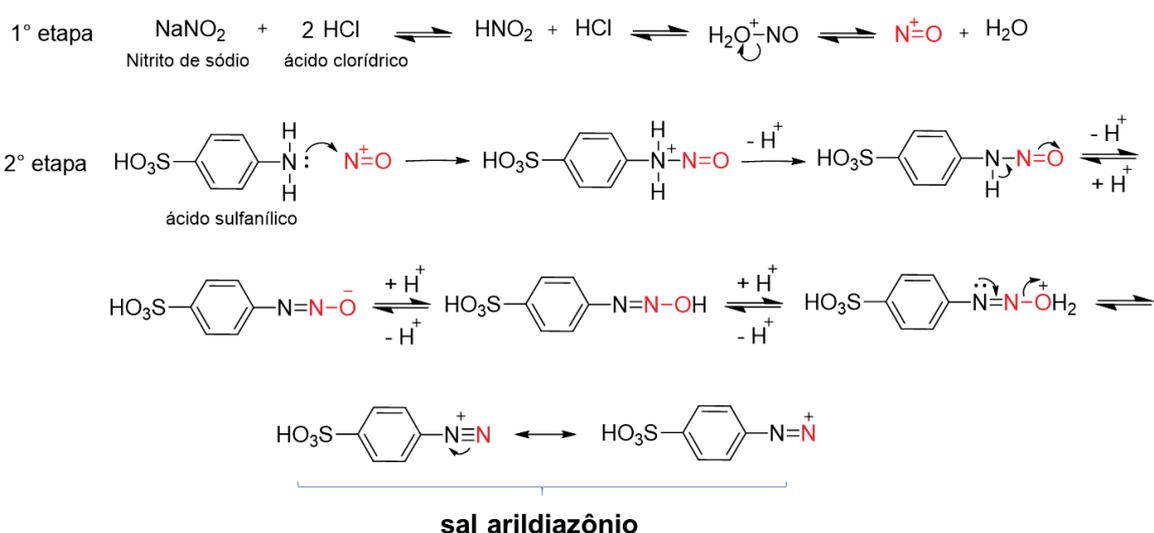


Figura 16: Formação do sal arildiazônio de ácido sulfanílico<sup>145,146,147</sup>. Figura produzida pelo próprio autor.

Por fim, na terceira e última etapa o rGO (em banho de gelo) é misturado com o sal arildiazônio por 24h, sendo às 2h iniciais de reação mantidas em banho de gelo e as outras 22h em temperatura ambiente. A fim de purificar o S-rGO obtido, o material foi levado para centrifuga por 2h em 15000 rpm, decorrida às 2h o sobrenadante é descartado, o precipitado obtido é suspenso novamente em água deionizada e levado para centrifuga nas mesmas condições já descritas. Este processo foi repetido por três vezes até o pH ficar neutro e o material conter o mínimo de impurezas. Após as diversas purificações realizadas o S-rGO precipitado tem estrutura química semelhante a representação da Figura 17c. Como veremos posteriormente, seja para fabricar dispositivos ou para realizar caracterizações, o S-rGO será utilizado em forma de solução. Para suspendê-lo foi adicionado ao precipitado 50 ml água deionizada e levado no ultrassom de ponta por 15 min. A solução final possui concentração de 0.2 mg/ml e permanece estável por meses em pH neutro (Figura 13e). Outras sínteses foram realizadas e o S-rGO obtido, dessa vez, foi deixado para secar num dessecador a temperatura ambiente, pois dentre as diversas técnicas de caracterizações que foram realizadas neste trabalho, algumas necessitam que o material esteja seco, por exemplo, a difração de raio-x.

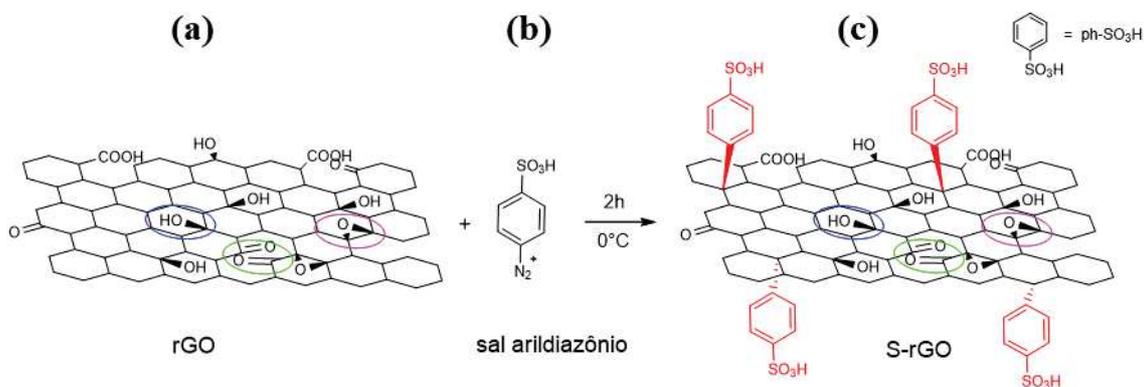


Figura 17: Estruturas químicas das etapas da sulfonação (a) óxido de grafeno reduzido (rGO); (b) sal arildiazônio de ácido sulfanílico; (c) óxido de grafeno reduzido e sulfonado (S-rGO). Figura produzida pelo próprio autor.

## 3.2 Fabricação dos Filmes e dos Dispositivos Fotovoltaicos

### 3.2.1 Deposição por Sprayer

O *sprayer* é uma técnica de deposição capaz de formar filmes uniformes de GO e seus derivados. Além disso, esta técnica é de simples manuseio e de baixo custo. Em

resumo, foi utilizado um aerógrafo para vaporizar as dispersões aquosas de GO, rGO e S-rGO sobre substratos de vidro previamente aquecidos sobre uma *hotplate*, conforme mostrado no esquema da Figura 18. O modelo de aerógrafo utilizado para produção dos filmes deste trabalho foi o Steula BC 62 - bico de 0.3 mm, e o gás utilizado para o arrasto foi o próprio ar atmosférico.

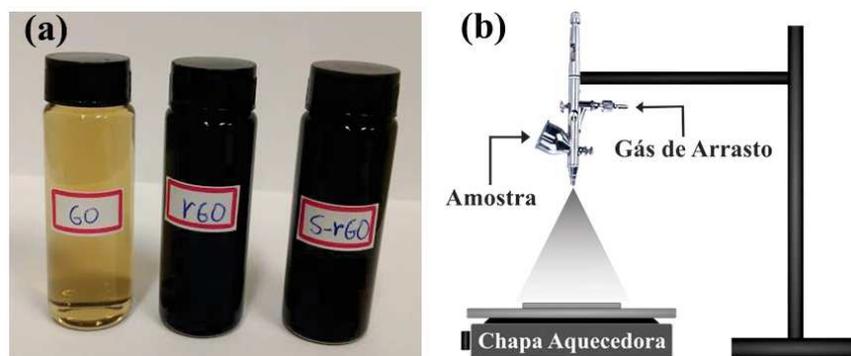


Figura 18: Em (a) dispersões aquosas de GO, rGO e S-rGO a 0.2 mg/ml. Em (b) esquema de um sistema de deposição por *sprayer* usado para preparar os filmes finos de GO, rGO e S-rGO. Figura retirada e adaptada de Alessandro H. de Lima<sup>125</sup>.

Antes de utilizar o sistema de *sprayer* é imprescindível otimizar os parâmetros que influenciam na formação dos filmes, como por exemplo, a temperatura da chapa aquecedora, a distância entre a ponta do *sprayer* e o substrato, concentração das soluções de GO e seus derivados, solvente usado para dispersar o material e limpeza dos substratos.

Primeiramente, a fim de garantir que os substratos de vidro (25 mm x 25 mm) não contivessem substâncias orgânicas e inorgânicas indesejáveis, eles foram previamente limpos usando solução Piranha ( $H_2SO_4:H_2O_2$  na proporção 7:3) durante 30 min à 80 °C. Em seguida foram feitos diversos enxagues com água deionizada e os substratos limpos foram armazenados em um frasco contendo álcool isopropílico ( $C_3H_7OH$ ). As dispersões de GO, rGO e S-rGO em 0.2 mg/ml foram diluídas na proporção 1:1 com álcool etílico ( $CH_3CH_2OH$ ) para obter uma solução com concentração de 0.1 mg/ml. A fim de garantir misturas homogêneas, as dispersões foram sonicadas por 4 min em um ultrassom de banho. Foi fixada uma distância de 20 cm entre a base da chapa aquecedora e o bico do aerógrafo, e a temperatura da chapa aquecedora foi mantida em 150 °C.

Antes de iniciar a deposição, os substratos já limpos foram secos usando um jato de  $N_2$ . Após todos os ajustes, a válvula de gás foi aberta e as dispersões de GO, rGO e S-rGO foram vaporizadas sobre os substratos. Vale destacar que, para formar filmes uniformes, um volume total de 1.0 ml foi depositado em porções contendo 0.5 ml. Os filmes poderiam

ter sido depositados por tempo, mas ao escolher depositar por volume elimina-se um erro de interromper a deposição antes ou após o tempo escolhido. Os filmes finos depositados utilizando os procedimentos acima descritos podem ser vistos na Figura 19.



Figura 19: Filmes de GO, rGO e S-rGO. Os filmes foram produzidos utilizando 1 ml de solução em 0.1 mg/ml. Figura produzida pelo próprio autor.

### 3.2.2 Evaporação Térmica

Os demais filmes finos dos materiais orgânicos e inorgânicos usados neste trabalho foram depositados num sistema de *gloveboxes* da MBRAUN, mostrado na Figura 20d. Na evaporação térmica, antes de se iniciar a deposição de um material orgânico e/ou inorgânico, é necessário prender os substratos em um porta amostras e colocar uma máscara por cima dele. Desse modo, o material a ser depositado fica limitado às áreas específicas, conforme apresentado na Figura 20b. Os materiais utilizados na fabricação do dispositivo fotovoltaico foram depositados sobre o substrato comercial de óxido de índio-estanho (ITO) já litografado Figura 20a. Em suma, após o porta amostras estar montado, ele é inserido na câmara de alto vácuo; a bomba de vácuo é ligada até que a pressão atinja valores de  $10^{-6}$  mBar, Figura 20c. Quando o alto vácuo é atingido, a fonte térmica é ativada e por efeito Joule o cadinho aquece o material, que então pode fundir e evaporar ou apenas sublimar para formar seus respectivos filmes finos sobre os substratos de ITO que se encontram na parte superior da câmara.

A baixa pressão interna na câmara é muito importante, visto que, por meio dela a pressão de vapor dos materiais passa a ser menor que em atmosfera ambiente. Conseqüentemente, tem-se uma redução na temperatura de deposição. Mais do que isso, o vácuo torna a deposição mais eficiente, pois o gás residual no interior da câmara de deposição é bastante baixo, a ponto de tornar o livre caminho médio das partículas evaporadas/sublimadas demasiadamente maior que a distância da fonte ao substrato. Estes

processos facilitam a condensação dos materiais orgânicos e/ou inorgânicos sobre os substratos.



Figura 20: (a) Substrato litografado de óxido de índio-estanho (ITO); (b) máscara para deposição de alumínio; (c) câmara de evaporação térmica; (d) Glovebox da MBRAUN com sistema de deposição por *sputtering* e evaporação térmica resistiva. Figura produzida pelo próprio autor.

Os filmes finos dos materiais orgânicos e inorgânicos utilizados na evaporação térmica para construção dos dispositivos fotovoltaicos foram Ftalocianina de cobre (II) (20 nm), fulereno (40 nm), batocuproína (12 nm) e alumínio (120 nm) (CuPc, C<sub>60</sub>, BCP e Al, respectivamente). É importante ressaltar a importância da evaporação térmica, já que, alguns materiais são notavelmente insolúveis em solventes orgânicos, fato que impossibilitaria a formação de filmes finos uniformes usando técnicas como *spin coating* e/ou *spray*. Esse é o caso do C<sub>60</sub>, usado como material aceitador de elétrons na arquitetura do dispositivo fabricado nesta dissertação.

## 4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações ópticas e espectroscópicas das amostras de GO, rGO e S-rGO preparadas neste trabalho.

### 4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica baseada no espalhamento da luz monocromática. Em geral, a maior parte da radiação emitida por um laser ao atingir uma molécula à temperatura ambiente é espalhada de forma elástica, ou seja, o fóton excita a molécula para um estado mais energético, mas logo em seguida a molécula volta para seu estado energético inicial emitindo um fóton com mesma energia do fóton emitido pelo laser, dando origem ao espalhamento Rayleigh<sup>148</sup>. Embora com menor probabilidade de ocorrência, a luz também pode ser espalhada de forma inelástica ao atingir uma molécula. É justamente esse tipo de espalhamento que está relacionado com a espectroscopia Raman. Os espalhamentos inelásticos são divididos em Stokes e anti-Stokes<sup>149</sup>. Mais do que isso, os espalhamentos dependem fortemente da polarizabilidade das moléculas. Se uma molécula forma facilmente um momento de dipolo induzido quando está na presença de um campo elétrico diz-se que ela tem elevado grau de polarizabilidade.

O espalhamento Stokes ocorre quando um fóton incidente promove uma molécula a um estado mais energético; ao voltar para o estado fundamental esta molécula emite um fóton de menor energia. Já no espalhamento anti-Stokes é necessário que as moléculas já estejam em um estado de maior energia. Neste caso, ao sofrer relaxamento a molécula emite um fóton com energia maior que o fóton incidente. Em função das alterações ocorridas no comprimento de onda dos fótons incidentes para os fótons emitidos no espalhamento Raman diz-se que houve um deslocamento Raman. Como cada molécula possui características físico-químicas particulares e modos vibracionais específicos, os espectros Raman dos materiais são assinaturas únicas. Os materiais à base de carbono, por exemplo, produzem um intenso sinal Raman, pois são facilmente polarizáveis devido seus elétrons deslocalizados<sup>150</sup>.

Nesta perspectiva, através das medidas Raman obtivemos informações químicas e estruturais do grafite em flocos e dos filmes finos de GO, rGO e S-rGO sintetizados neste trabalho. Por meio dos gráficos da Figura 21 e Figura 22 podemos observar nos espectros representativos os modos ativos no Raman, a banda G e D e seus sobretons. Pelos espectros

é possível constatar que a transformação do grafite em flocos em GO além de causar um alargamento das bandas entre 1300 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , também provoca um deslocamento das mesmas. A banda D no grafite em flocos possui baixa intensidade e está centrada em 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda corresponde ao modo de respiração dos anéis aromáticos. Ela está relacionada à existência de bordas e defeitos na estrutura do material.<sup>151</sup> Em contrapartida a banda D, as bandas G e 2D centradas em 1578  $\text{cm}^{-1}$  e 2720  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, são mais intensas. A banda G corresponde aos estiramentos no plano das ligações carbono-carbono. Sua intensidade está relacionada à presença de carbono  $\text{sp}^2$  na estrutura. Por fim, em função da localização da banda 2D é possível estimar o número de camadas do grafeno<sup>152</sup>.

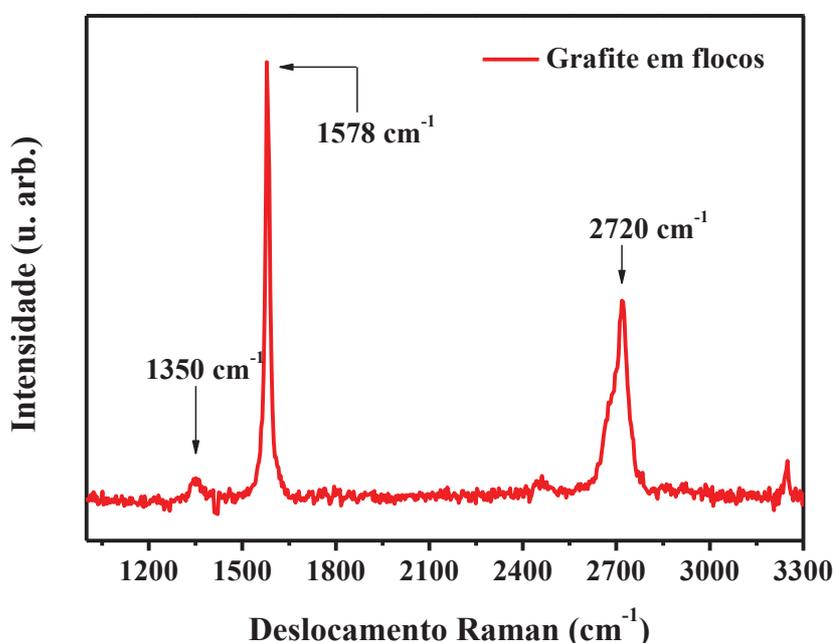


Figura 21: Espectro Raman obtido à temperatura ambiente do grafite em flocos, adquirido com um laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros estão normalizados ao máximo da intensidade da banda G, em 1578  $\text{cm}^{-1}$ . Figura produzida pelo próprio autor

Diferentemente do grafite em flocos, além das bandas D, G e 2D já descritas, aparecem nos espectros Raman dos filmes finos de GO, rGO e S-rGO outras duas bandas de baixa intensidade quando comparadas às bandas D e G. São elas: a D+G (2925  $\text{cm}^{-1}$ ) e a D+D' (3160  $\text{cm}^{-1}$ ). Esses sinais normalmente são ignorados nas análises Raman dos GOs, uma vez que estes modos são induzidos pela presença de defeitos e desordens<sup>44</sup>. No entanto, trabalhos recentes mostram que a banda D+D' pode ser relacionada com a razão C/O<sup>153</sup>

dos GOs e rGOs, mas estas análises não foram feitas nesta etapa do trabalho. Também podemos observar, em contraste ao grafite em flocos, que as bandas D e G do GO e seus derivados são largas e intensas, elas estão centradas em  $1330$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Os deslocamentos e alargamentos destas bandas indicam que o GO, rGO e S-rGO são altamente desordenados se comparados ao grafite em flocos. Ainda que de baixa intensidade, a banda 2D apresenta uma única componente. Por meio dela o GO utilizado neste trabalho foi estimado em menos de três camadas, nos indicando que as modificações feitas por Alessandro H. de Lima<sup>125</sup> no método de Hummers resulta num material com excelente nível de esfoliação<sup>23,152</sup>.

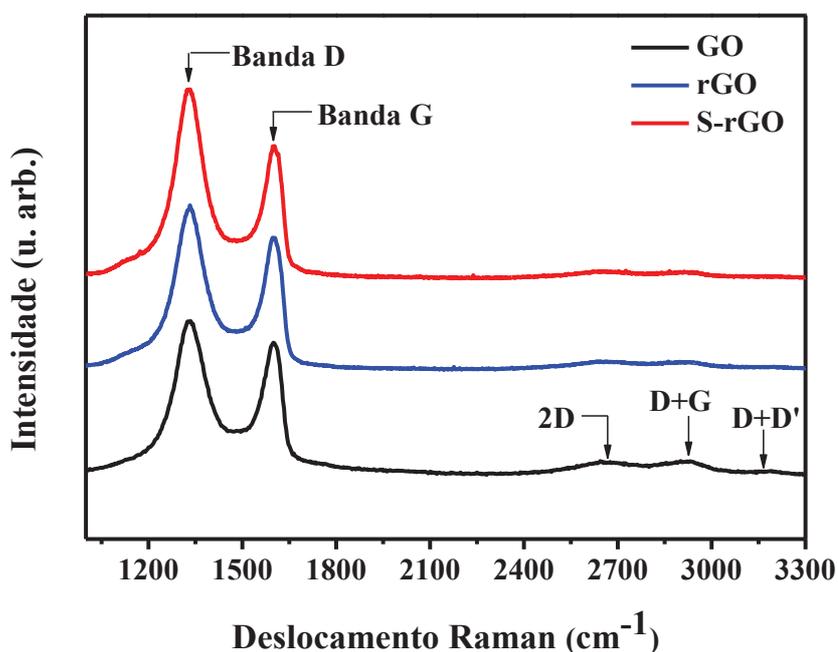


Figura 22: Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente dos filmes de GO, rGO e S-rGO, adquiridos com um laser de comprimento de onda  $633\text{ nm}$ , potência de  $2\text{ mW}$  e resolução espectral de  $3\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros estão normalizados ao máximo da intensidade da banda G, em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Figura produzida pelo próprio autor.

A quantidade de defeitos presentes nos materiais pode ser estimada fazendo uma razão entre as intensidades da banda D e G ( $I_D/I_G$ ). Em média, a razão  $I_D/I_G$  dos filmes de GO, rGO e S-rGO produzidos são de aproximadamente 1.18, 1.35 e 1.40, respectivamente. Estes resultados nos indicam que a rede hexagonal do rGO e S-rGO foi parcialmente restaurada após a redução química e com a funcionalização de sulfanação, conseqüentemente, as distâncias entre defeitos e a quantidade de carbonos  $sp^2$  aumenta. Ao comparar a razão  $I_D/I_G$  entre o rGO e S-rGO vemos que eles não apresentaram nenhuma

alteração significativa. Todavia, o pequeno aumento indica que a presença dos anéis aromáticos (ph) após inserção dos grupos ph-SO<sub>3</sub>H gera um pequeno acréscimo na quantidade de carbonos sp<sup>2</sup> em relação a estrutura do rGO. A mesma tendência foi observada em trabalhos que utilizam uma rota similar de sunfonação<sup>129,154</sup>.

As distâncias médias entre defeitos foram estimadas utilizando a curva apresentada na Figura 23 e proposta por Lucchese et al<sup>155</sup>. Conforme podemos ver na Figura 23, é preciso levar em consideração a existência de dois regimes para o comportamento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> em função da distância média entre defeitos. No primeiro regime (baixa densidade de defeitos), temos um aumento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> à medida que a distância média entre defeitos (L<sub>D</sub>) do grafeno cresce. Já no segundo regime (alta densidade de defeitos) há um decréscimo da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> com o aumento distância média entre defeitos (L<sub>D</sub>) do grafeno. Ao analisar o valor da largura à meia altura da banda D (comparado com os valores do artigo de Lucchese et al<sup>155</sup>) e o aumento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> após as etapas de redução ou sulfonação, pode-se concluir que estamos dentro os materiais estão dentro do regime de alta densidade. Diante do descrito, a distância média entre defeitos nos filmes de GO, rGO e S-rGO foram estimadas em aproximadamente 1.10, 1.30 e 1.40 nm, respectivamente. Vale salientar que as distâncias médias sofreram variações ínfimas, visto que as razões I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> não tiveram mudanças bruscas.

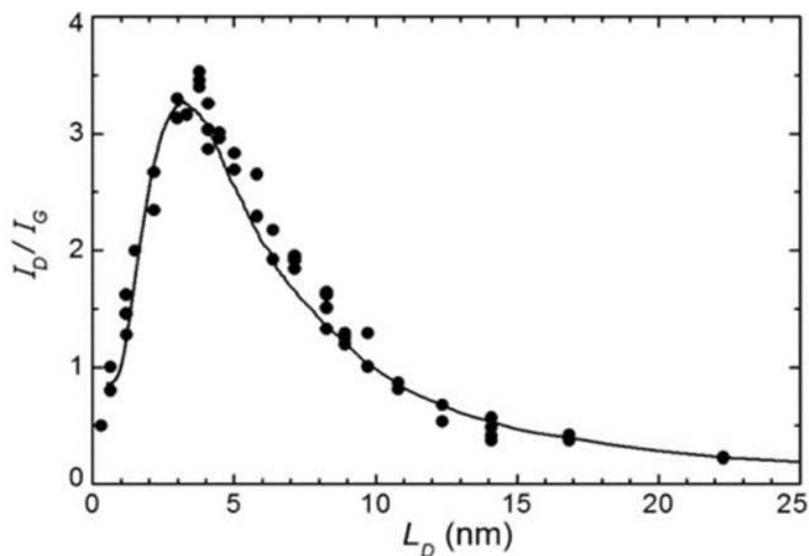


Figura 23: Comportamento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> em função da distância média entre defeitos (L<sub>D</sub>) induzidos por bombardeamento de íons Ar<sup>+</sup> num grafeno. Figura retirada e adaptada de Lucchese et al<sup>155</sup>.

## 4.2 Análises Estruturais por Difração de Raios-x (XRD)

A difração de raios-x (XRD) é uma técnica analítica usada principalmente para identificação de fase (fase é a porção de uma amostra que apresenta as mesmas propriedades) de um material cristalino e pode fornecer informações sobre as dimensões das células unitárias<sup>156</sup> (célula unitária é o menor arranjo de átomos que se repete indefinidamente numa estrutura cristalina). Alguns raios-x, ao interagirem com os núcleos atômicos das amostras, são desviados em relação à direção do feixe incidente. A diferença de fase entre os feixes incidentes e difratados podem interferir de forma construtiva ou destrutiva. Os feixes cujo a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, sofrem uma interferência construtiva e o padrão resultante é dado pela lei de Bragg. Por meio da lei de Bragg (Eq. 3), é possível determinar a distância interplanar  $d$ , sendo  $n$  um múltiplo inteiro do comprimento de onda  $\lambda$  (para o equipamento utilizado os raios-x tem energia na ordem de 8 keV equivalendo a  $\lambda = 0.154$  nm) e  $\theta$  o ângulo de espalhamento.

$$n\lambda = 2d \text{sen}(\theta) \quad \text{Eq. 3}$$

A difração de raios-x foi utilizada neste trabalho para avaliar o grau de oxidação sofrido pelo grafite em flocos e as modificações introduzidas no GO. A distância interplanar entre as camadas do GO, rGO e S-rGO foram determinadas através da equação 3. Na Figura 24 mostramos os difratogramas de pó do GO, rGO, S-rGO e do grafite em flocos utilizado para preparar o óxido de grafeno. O grafite exibe um pico intenso e estreito em  $2\theta = 26.5^\circ$ , e este pico corresponde ao plano de difração (002). O plano cristalino (002) é paralelo às camadas do grafite, por isso, a distância entre as camadas (distância interplanar) são medidas através dele. A distância interplanar  $d$  do grafite em flocos foi estimada em 3.36 Å. Esta distância revela que o grafite possui uma estrutura compacta e altamente organizada sendo consistente com as medidas reportadas na literatura<sup>64,157</sup>.

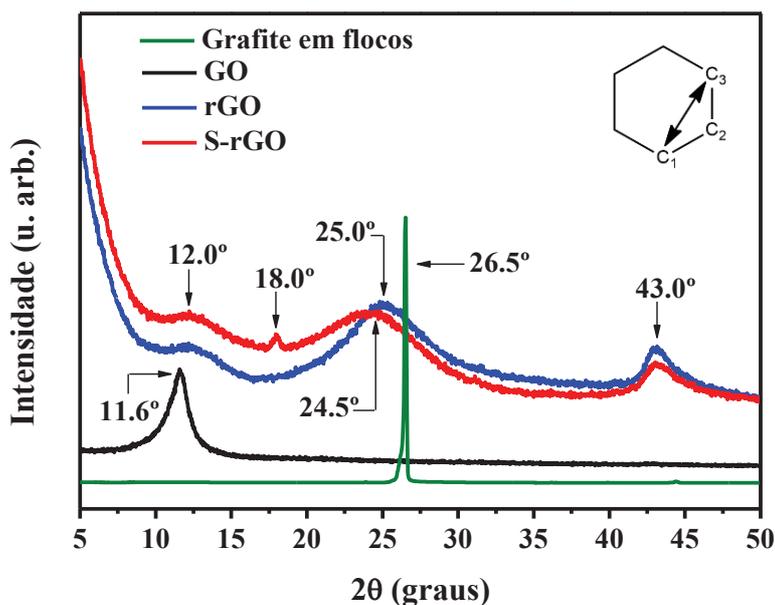


Figura 24: Difratogramas do grafite em flocos, GO, rGO e S-rGO. Figura produzida pelo próprio autor.

No padrão de difração do GO pode-se observar que o pico em  $26.5^\circ$  que estava presente no grafite desapareceu. Este resultado sugere que houve uma alteração na distância interplanar. De fato, temos um novo pico largo e centrado em  $2\theta = 11.6^\circ$  no GO. Este pico corresponde a uma distância interplanar de  $7.62 \text{ \AA}$  e está associado ao mesmo plano de difração (002) presente no grafite. A distância interplanar foi cerca de 2.3 vezes superior à encontrada para o grafite. Esse aumento indica que o processo de oxidação e introdução dos grupos funcionais oxigenados ocorreu de forma significativa durante a síntese. Formando assim, folhas de óxido de grafeno desacopladas<sup>122,64,68,158</sup>. Este resultado concorda com as análises de espectroscopia Raman, onde mostraremos que as folhas de GO sintetizadas neste trabalho foram estimadas com no máximo três camadas de espessura.

Nos difratogramas do rGO e S-rGO temos uma banda de baixa intensidade em  $2\theta = 12.0^\circ$  associada ao plano (002) e com distância interplanar de  $7.34 \text{ \AA}$ <sup>6,159</sup>. Essa banda indica que, mesmo após a redução e sulfonação, ainda permaneceram grupos oxigenados no material. Em  $2\theta = 25.0^\circ$  e  $2\theta = 24.5^\circ$  temos bandas largas e as distâncias interplanares foram estimadas em  $3.56 \text{ \AA}$  e  $3.49 \text{ \AA}$  para o rGO e S-rGO, respectivamente. Novamente estas distâncias estão relacionadas ao plano de difração (002), sendo menores do que  $7.62 \text{ \AA}$  do GO e maiores do que  $3.36 \text{ \AA}$  do grafite. Elas indicam que a redução química leva à uma diminuição entre as folhas do GO.

Outra banda larga e de baixa intensidade pode ser observado no rGO e S-rGO, em  $2\theta = 43.0^\circ$ . Ele está associado ao plano cristalino (100)<sup>6,159</sup>. Por meio dele é possível calcular a distância entre os átomos de carbono<sup>6,159</sup>  $C_1$  e  $C_3$  (esquema na Figura 24). A  $C_1$ - $C_3$  distância foi estimada em aproximadamente 2.10 Å. Ao compararmos esta distância com a célula ideal do grafeno de 2.46 Å, podemos observar que a rede hexagonal do GO, rGO e S-rGO estão distorcidas. Por último, no S-rGO observamos o surgimento de uma banda de pequena intensidade em  $2\theta = 18.0^\circ$ . Este pico não aparece nos difratogramas do GO, rGO e muito menos no grafite em flocos. Não foi encontrado na literatura um plano de difração que pudesse ser associado a esse pico.

Na tentativa de tentar elucidar sua origem, foi feito o difratograma do ácido sulfanílico utilizado no processo de sulfonação. Como pode ser observado na Figura 25, a banda em  $2\theta = 18.0^\circ$  encontrada no S-rGO pode ser devido à uma modificação que podemos atribuir ao grupo  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  presente no sal aril diazol de ácido sulfanílico. Os demais picos do ácido sulfanílico não foram analisados, já que o objetivo era identificar um pico em  $2\theta = 18.0^\circ$  no ácido sulfanílico que pudesse estar associado a banda encontrada no S-rGO. Uma outra possibilidade de reforçar que houve a inserção dos grupos  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  seria realizar o difratograma do sal aril diazol, mas esta medida não foi realizada, pois o sal desse composto só é estável em solução à  $0^\circ\text{C}$ .

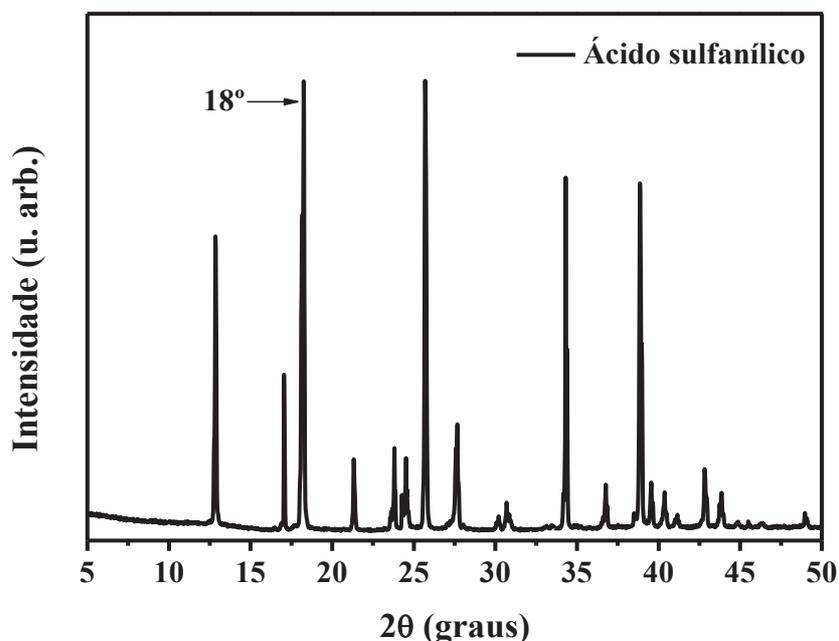


Figura 25: Difratograma do ácido sulfanílico da Synth com 98% de pureza. Figura produzida pelo próprio autor.

### 4.3 Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica espectroscópica utilizada para identificar compostos ou investigar a composição química de amostras. Em resumo, para que o efeito da absorção da luz na região do infravermelho ocorra, é preciso que as moléculas variem seu momento de dipolo intrínseco. As vibrações das ligações químicas dos átomos acontecem em valores específicos de frequência e são características dos grupos funcionais que constituem a espécie química analisada<sup>160</sup>. Neste sentido, as amostras sólidas de GO, rGO e S-rGO foram caracterizadas por espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) no intuito de identificarmos a presença de novas espécies de grupos químicos (ou a diminuição das mesmas), após o processo de redução e sulfonação do GO.

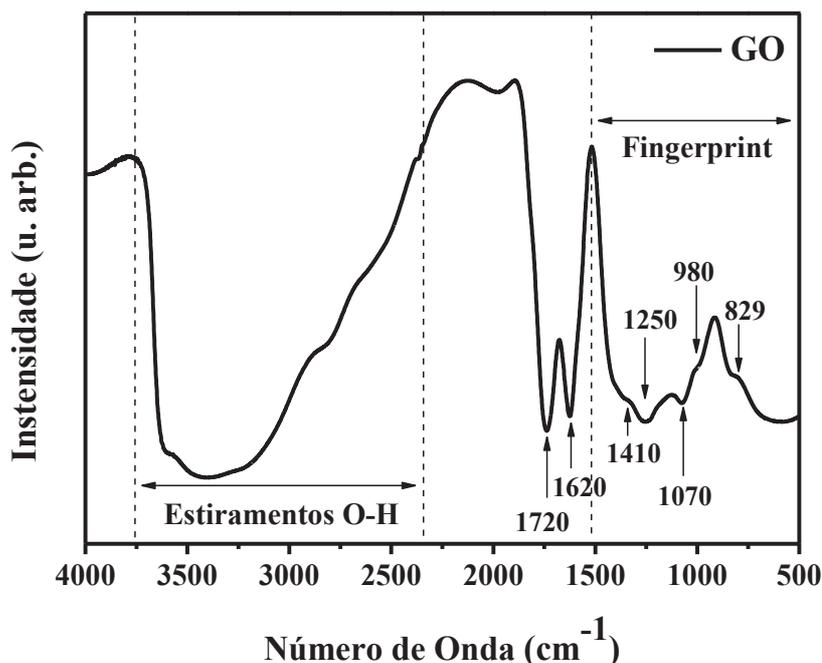


Figura 26: Espectro FTIR-ATR da amostra sólida do óxido de grafeno. Figura retirada de Lima.<sup>125</sup>

Na Figura 26 é apresentado o espectro FT-IR do GO utilizado neste trabalho. Dentre o conjunto de bandas presentes em toda região espectral (500 à 4000 cm<sup>-1</sup>), podemos perceber bandas de baixa intensidade em 1070 e 980 cm<sup>-1</sup>. Elas são atribuídas aos estiramentos e deformações angulares fora do plano dos grupos epóxi (C-O-C), respectivamente<sup>161</sup>. Os modos de deformação e estiramentos C-OH dos grupos carboxila e hidroxilas (C-OH e HO-C=O) são confirmados pela presença das bandas em 1250 e 1410

$\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A absorção em  $829 \text{ cm}^{-1}$  está associada com a deformação fora do plano das ligações C-H<sup>162,163</sup>. As duas bandas de alta intensidade em  $1620$  e  $1720 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações C=C das regiões não oxidadas do GO e aos modos de estiramento C=O dos grupos carbonila e carboxilas, respectivamente<sup>161,163,164</sup>. A banda larga e intensa entre  $3750$  e  $2400 \text{ cm}^{-1}$  correspondem aos grupos hidroxila (O-H) e às moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  intercaladas na estrutura do GO.<sup>42</sup>

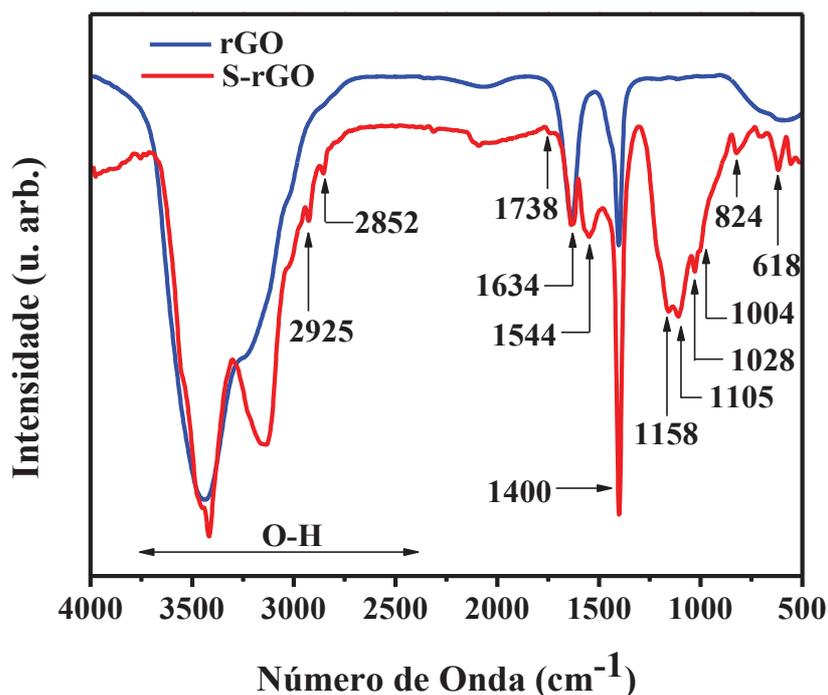


Figura 27: Espectros FT-IR das amostras sólidas do óxido de grafeno reduzido (rGO) e do sulfonado (S-rGO). Figura produzida pelo próprio autor.

Após a redução química e o processo de sulfonação, podemos observar as alterações ocorridas no espectro IR do rGO e S-rGO, mostrado na Figura 27. Entre a região de banda intensa e larga que foi atribuído aos modos vibracionais dos grupos O-H temos duas bandas em  $2925$  e  $2652 \text{ cm}^{-1}$  que estão relacionadas aos estiramentos C-H. As bandas em  $1738$ ,  $1634$  e  $1400 \text{ cm}^{-1}$  sofreram um pequeno deslocamento comparadas ao GO, mas são características dos estiramentos já descritos no GO. As deformações angulares relacionadas aos grupos epóxi (C-O-C) não estão presentes no rGO e S-rGO. Após a redução química a maior parte dos grupos epoxi é removida. As bandas em  $1158$  e  $1105 \text{ cm}^{-1}$  corroboram com a sulfonação. Elas são devidas aos estiramentos simétricos<sup>127,128</sup> e assimétricos do grupo (O=S=O), respectivamente<sup>129,162,165</sup>. Em  $1028 \text{ cm}^{-1}$  temos estiramento que pode estar relacionado com o grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  do ácido p-benzenossulfônico<sup>128</sup>. Os picos em  $1004$  e  $824$

$\text{cm}^{-1}$  são devidos à torção e estiramento C-H no plano e fora do plano presente no anel aromático do ácido p-benzenossulfônico.<sup>162</sup> Veremos, na seção seguinte que as medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do óxido de grafeno sulfonado (SGO) também indicam que o processo de sulfonação de fato ocorreu com a introdução do anel aromático na estrutura.

#### 4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica informativa sobre a estrutura da matéria. Uma amostra, sob condições apropriadas, imersa num campo magnético  $\vec{B}_0$  intenso (tipicamente de 5 a 23 Tesla), pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência (necessário núcleos com spin nuclear ( $I \neq 0$ )), em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra<sup>166,167,168</sup>. Os núcleos de determinados elementos, incluindo os núcleos de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  se comportam como ímãs girando em torno de um eixo (dipolos magnéticos). No estado normal a orientação dos spins é aleatória, o que gera uma magnetização resultante nula ( $\vec{M}_{res} = 0$ ). Todavia, quando um campo magnético ( $\vec{B}_0$ ) é aplicado, os núcleos tendem a se alinhar ao campo magnético efetivo ( $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0(1 - \sigma)$ ), onde  $\sigma$  é a blindagem oriunda das circulações dos elétrons entorno do núcleo, o que gera uma magnetização resultante diferente de zero ( $\vec{M}_{res} \neq 0$ ). Ao se aplicar um pulso de radiofrequência (RF) com a mesma frequência ( $\omega$ ) de precessão dos núcleos (conhecida como frequência de Larmor) com magnetização resultante diferente de zero, eles entram em ressonância. Quando a emissão de RF é desligada, os prótons tendem a retornar aos seus estados de menor energia (processo de relaxação) produzindo uma quantidade de radiação RF, que é detectada por meio de bobinas como o sinal do RMN.

Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos na possível tentativa de elucidação estrutural das amostras descritas neste trabalho, bem como para confirmar o grau de purificação do óxido de grafeno sulfonado (SGO). Todavia, vale destacar que pela baixa solubilidade do rGO e S-rGO nos solventes deuterados, não foi possível fazermos a aquisição dos seus respectivos espectros. Portanto foi necessário realizar medidas no óxido de grafeno sulfonado (SGO), cuja a rota de síntese foi a mesma utilizada na obtenção do S-rGO. Para aquisição dos espectros, cerca de 10 mg das amostras foram solubilizadas em 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{D}_2\text{O}$ .

Na Figura 28 são exibidos os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido sulfanílico, GO e SGO. Em 4.78 ppm temos o sinal referente ao solvente deuterado ( $\text{D}_2\text{O}$ ). O mesmo foi utilizado como referência nos espectros. Como pode ser visto na Figura 28, a amostra de GO não apresentou sinal de prótons ativos no RMN em todo o espectro evidenciando desse modo o baixo número de prótons na estrutura. Não há a aparição de nenhum sinal de próton mesmo com a intensidade do espectro amplificada.

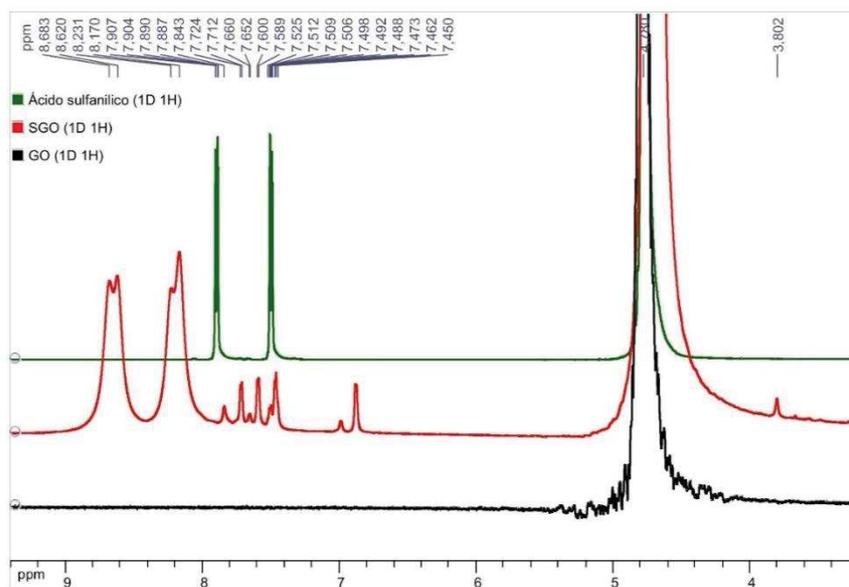


Figura 28: RMN de próton do ácido sulfanílico, SGO e GO. Figura produzida pelo próprio autor.

Entre 8.68 e 7.45 ppm podem ser observados diversos sinais referentes a prótons aromáticos da amostra SGO, e em 3.80 ppm possíveis prótons de grupos metilênicos ( $\text{CH}_2$ )<sup>169</sup>. A aparição desses sinais é um indicativo que o processo de sulfonação tenha ocorrido com êxito, corroborando com os dados apresentados pelo infravermelho. Todavia, a baixa intensidade dos picos pode nos dar indício de pouca substituição de grupos ácido p-benzenossulfônico na estrutura do GO. Portanto, uma melhor compreensão tal como integral e multiplicidade dos sinais não foram possíveis de serem realizadas.

O processo de purificação do SGO com metanol foi realizado com êxito e pode ser confirmado ao comparar o espectro do SGO com o do ácido sulfanílico, onde pode-se perceber que não há sinais (duplo dupletos centrados em 7.90 e 7.50 ppm) característicos do ácido sulfanílico na amostra de SGO.

Mediante do exposto podemos inferir, mesmo que de forma indireta, que a reação de sulfonação tenha ocorrido na amostra de S-rGO, uma vez que o processo reacional é o

mesmo utilizado na síntese do SGO, embora a análise de RMN não tenha sido realizada devido à baixa solubilidade do S-rGO.

#### 4.5 Análises Termogravimétricas (TGA)

Ao sintetizar um material com a finalidade de aplicá-lo em dispositivos optoeletrônicos, é fundamental examinar o seu comportamento com o aumento da temperatura. Nesse sentido, foram feitas análises termogravimétricas (TGA) do óxido de grafeno e seus derivados para avaliar suas estabilidades térmicas. As medidas foram realizadas numa taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. Com os dados da TGA podemos calcular a variação da massa em relação ao tempo ( $dM/dT$ ), obtendo a termogravimetria derivada (DTG). Na DTG os degraus das curvas TGA são substituídos por picos que possuem áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Com a curva de DTG é possível identificar em que instantes e temperaturas a velocidade de reação é máxima<sup>170</sup>. Além disso é possível identificar em que temperaturas ocorre uma decomposição térmica. Na Figura 29 podemos observar a TGA e DTG do GO, rGO e S-rGO sintetizados neste trabalho.

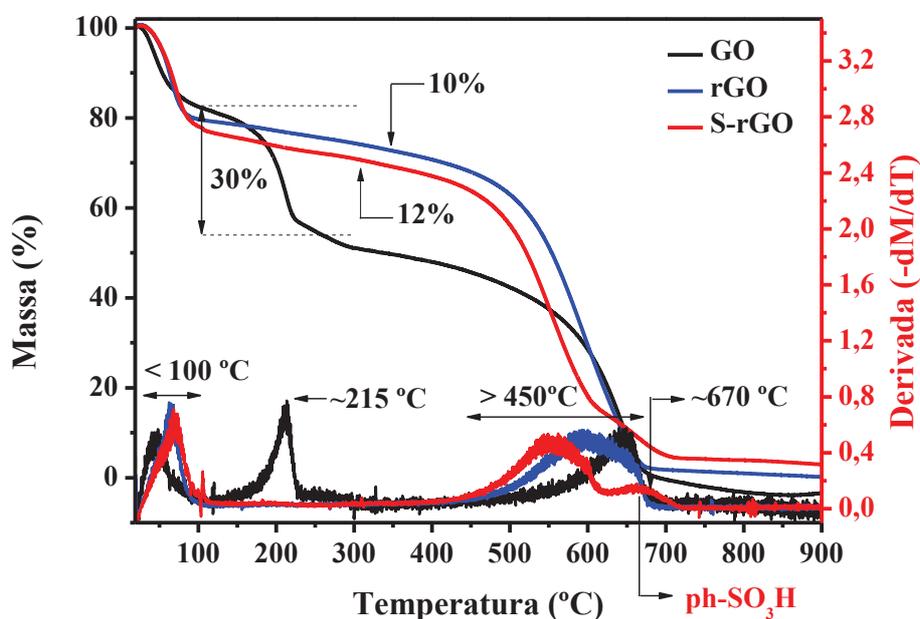


Figura 29: Curvas TGA/DTG para o GO, rGO e S-rGO com razões de aquecimento de 10 °C/min. As medidas foram realizadas com fluxo constante de nitrogênio (50 sccm). As temperaturas destacadas são os pontos em que as taxas de perda de massas são máximas. Figura produzida pelo próprio autor.

No óxido de grafeno (GO) as perdas de massas ocorrem em três regiões. A primeira perda de massa ocorre na região com temperatura abaixo de 100 °C. Ela é relacionada à eliminação das moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas no GO. Na segunda região (aproximadamente 215 °C), ocorre a eliminação dos grupos oxigenados (carbonila, carboxila e epóxi). A última perda de massa ocorre nas regiões com temperatura acima de 450 °C, neste caso, temos a eliminação de hidroxilas e carbonos da rede grafitica dos materiais<sup>171,172</sup>.

Na curva DTA podemos ver que entre 100 e 300 °C a maior perda de massa foi do GO (cerca de 30%). No rGO e S-rGO tivemos perdas inferiores, 10 e 12%, respectivamente. Essa diferença sugere que a maior parte dos grupos funcionais do GO foi removida após o processo de redução química ou sulfonação e a sua rede cristalina foi parcialmente restabelecida. A perda de massa que ocorre no S-rGO por volta de 670 °C sugere que além da remoção de hidroxilas e carbonos da rede grafitica, também estão saindo grupos ph-SO<sub>3</sub>H. Se este for o caso, a inserção dos grupos ph-SO<sub>3</sub>H no rGO dão mais estabilidade que os grupos SO<sub>3</sub>H (eliminadas por volta de 566 °C) presentes nos S-rGOs que utilizam ácido sulfúrico fumegante na reação de sulfonação<sup>129</sup>. Em suma, pode-se concluir que o rGO e S-rGO apresentam uma maior estabilidade térmica que o GO.

#### 4.6 Espectroscopia de raios-x por Energia Dispersiva (EDS)

A espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS) é uma análise realizada por um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) que permite fazer uma análise elementar qualitativa e semi-quantitativa de amostras<sup>173,174</sup>. Em resumo, um feixe de elétrons incide sobre a amostra. Ao interagirem com a radiação incidente, os elétrons das camadas atômicas de menor energia dos átomos são retirados, deixando um vazio. O espaço vazio é preenchido por elétron de maior energia. Neste processo ocorre a liberação de energia em forma de raios-x característicos, que são convertidos em sinal de voltagem que resulta em um espectro. Como cada elemento tem uma estrutura atômica única, os raios-x emitidos são característicos desta estrutura e, conseqüentemente, identificam o elemento químico. Entretanto, a precisão do espectro de EDS pode ser afetada tanto pela presença das janelas que ficam na frente do detector quanto pelo aumento da tensão aplicada no microscópio eletrônico. O primeiro problema faz com que o equipamento absorva energias mais baixas de raios-X. Conseqüentemente, causa uma diminuição na capacidade de detecção de elementos químicos com números atômicos inferiores a 5 (Be, Li, He, H)<sup>175</sup>. Já o segundo pode ocasionar sobreposições das linhas dos elementos ou deslocamento no espectro EDS (por exemplo, o Mn e Fe)<sup>175</sup>.

Neste trabalho, as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas para avaliar a superfície do GO, rGO e S-rGO e ter uma estimativa da composição química (carbono, oxigênio e enxofre,) dessas amostra. Como pode ser observado na Figura 30<sup>a</sup>, o GO possui uma superfície pouco rugosa.

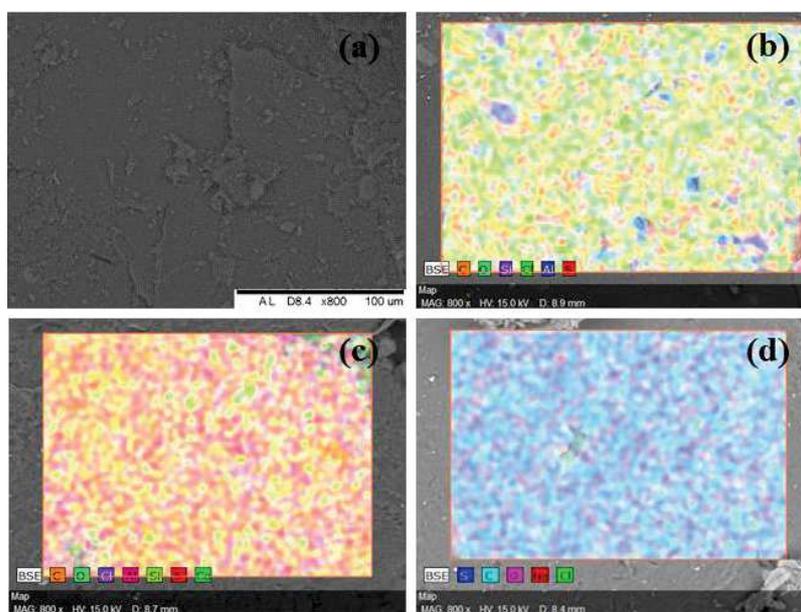


Figura 30: Imagens de MEV de MEV numa escala de 100 µm. Em (a) filme de GO, em (b), (c) e (d) análises de EDS do GO, rGO e S-rGO, respectivamente. Figura produzida pelo próprio autor.

Os mapas de EDS da Figura 30 nos indicam que a distribuição de carbono, oxigênio e enxofre é aproximadamente uniforme em toda a superfície do GO, rGO e S-rGO. Embora na Figura 30 fique claro que a distribuição dos elementos é uniforme, somente pelas figuras não é possível comparar as quantidades dos elementos presentes (as cores também podem nos induzir a erros). Para uma melhor compreensão dos dados sobre a quantidade em porcentagem atômica normalizada dos elementos pode ser vista na Tabela 1.

Através da Tabela 1 pode-se perceber que a razão carbono oxigênio (C/O) tem o menor valor para o GO e o maior para o rGO. Esse é mais um indicativo de que após a redução química a rede do grafeno é parcialmente restaurada; em outras palavras, podemos dizer que a quantidade de grupos oxigenados diminuiu sensivelmente. Houve uma pequena diminuição na razão C/O do S-rGO comparada ao rGO, sendo um indicativo de inserção de oxigênios após o processo de sulfonação proveniente do grupo  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  que contribuem com três oxigênios por molécula inserida.

De fato, ao analisar a quantidade de enxofre no S-rGO é possível perceber que houve um aumento significativo deste elemento se comparado ao GO e rGO. Embora os resultados de EDS sejam semi-quantitativos,<sup>173</sup> este resultado está indicando que o processo de sulfonação usado neste trabalho foi capaz de inserir enxofre na estrutura do rGO. Além do mais, estes resultados estão de acordo com um GO altamente oxidado, visto que a relação C/O do GO é de aproximadamente 1.84 (cerca de 35% dos átomos existentes no GO são de oxigênio).

Tabela 1: Estimativa em porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de GO, rGO e S-rGO. Tabela produzida pelo próprio autor.

Material	Carbono (C)	Oxigênio (O)	Enxofre (S)	C/O
GO	64.25	34.98	0.05	1.84
rGO	83.38	15.30	0.03	5.45
S-rGO	82.06	15.68	1.30	5.23

#### 4.7 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS, do inglês *Ultraviolet and visible absorption spectroscopy*) é uma técnica baseada na absorção de luz com comprimentos de onda na região do ultravioleta e visível (entre 200 a 800nm). Enquanto na espectroscopia de infravermelho ocorrem transições vibracionais, a região do UV tem energia necessária para provocar transições eletrônicas. Dentre as transições eletrônicas possíveis, as transições dos orbitais ligantes  $\pi$  para os antiligantes  $\pi^*$  em carbonos  $sp^2$  correspondem, respectivamente, aos níveis HOMO e LUMO. Além disso, o aumento na quantidade de orbitais ligantes e antiligantes no nível (materiais com elevada conjugação) ocasiona o deslocamento no comprimento de onda máximo da absorção e uma diminuição no *gap*. A energia do *gap* pode ser estimada usando o método de Tauc et al<sup>176</sup>, no qual é necessário converter o eixo de comprimento de onda para energia dos fótons ( $h\nu$ ) e o eixo de absorção para  $(\alpha h\nu)^{1/r}$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $r$  um parâmetro devido ao tipo de transição. Se a transição for direta utilizamos  $r = 0,5$  e se a transição for indireta teremos  $r = 2$ .

Através das análises de espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS) pode-se observar a mudança do *gap* ótico e a restauração parcial da rede  $sp^2$  do GO, rGO e S-rGO. Na Figura 31 são apresentados os espectros da absorção feitos em solução do GO, rGO e S-rGO. Pela Figura 31 fica claro que o GO e seus derivados absorvem luz

em todos os comprimentos de onda da faixa espectral UV-Vis. No caso do GO pode-se perceber duas bandas de absorção: (i) uma banda de alta intensidade centrada em aproximadamente 230 nm, que corresponde às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  (orbitais ligantes e antiligantes) dos domínios não oxidados da estrutura do GO, ou seja, das ligações C=C dos anéis aromáticos e, (ii) uma banda de baixa intensidade centrada em aproximadamente 300 nm, que é atribuída às transições  $n \rightarrow \pi^*$  (orbital não ligante para orbital antiligante) dos grupos funcionais oxidados carbonila (C=O) e carboxilas (HO-C=O)<sup>46</sup>.

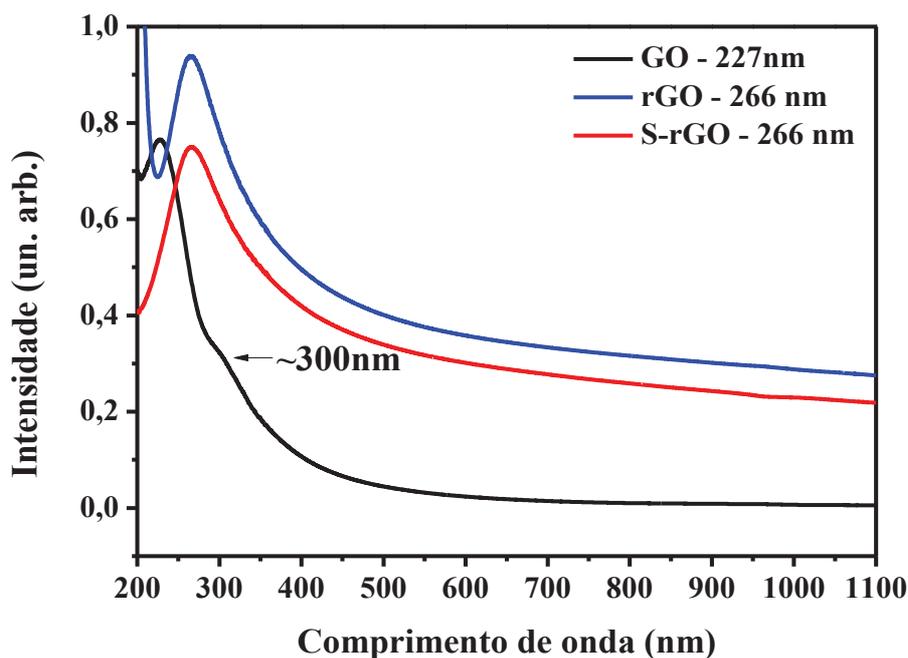


Figura 31: Espectros de absorção UV-VIS do GO, rGO e S-rGO. Figura produzida pelo próprio autor.

No caso do rGO e do S-rGO pode-se notar que houve um deslocamento na banda de absorção referente às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  de 227 nm para 266 nm, assim como, também se nota um aumento da intensidade de absorção em toda região espectral (>200nm). O deslocamento e aumento na intensidade de absorção em toda faixa espectral estão indicando a presença de maiores quantidades de carbono  $sp^2$ . A redução química do GO com hidrazina restaura parcialmente as conjugações eletrônicas dentro das folhas do GO e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de carbono  $sp^2$  da rede<sup>177,178</sup>. Sendo assim, ao classificar em ordem crescente em relação à quantidade de carbono  $sp^2$ , temos rGO>S-rGO>GO. Uma diminuição na intensidade de absorção do S-rGO era esperada, já que após o processo de redução houve a sulfonação que, por sua vez, leva à inserção de defeitos

( $SO_3H$ ) na estrutura. O aumento da quantidade de carbono  $sp^2$  também é evidenciado pelo completo desaparecimento da banda em 300 nm (a banda some, pois as transições responsáveis por ela têm menor probabilidade de ocorrência) após a redução no rGO e redução mais sulfonação no S-rGO, demonstrando uma diminuição na quantidade de grupamentos oxigenados, se comparados ao GO.

Como discutido anteriormente, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo (fato que lhe confere excelentes propriedades elétricas e ópticas) e o processo de oxidação e esfoliação do grafite em flocos introduz uma quantidade elevada de grupos oxigenados na estrutura. Como consequência, as propriedades físicas do GO diferem das do grafeno, e em parte devido à abertura de um *gap* óptico entre as bandas de valência e condução do GO<sup>179</sup>. O mesmo acontece para o rGO e o S-rGO, dado que em ambos os casos houve uma mudança na razão carbono-oxigênio devido aos tratamentos químicos de redução e sulfonação. Utilizando os espectros de absorção UV-VIS juntamente com o método de Tauc<sup>176</sup>, foi possível estimar o *gap* óptico do GO e seus derivados.

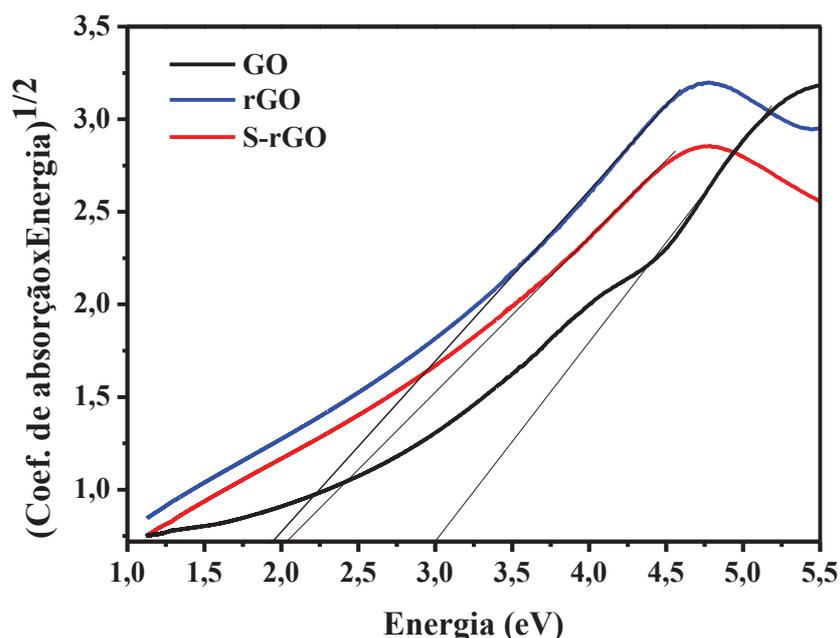


Figura 32: Gráfico usado para estimar o *gap* óptico do GO, rGO e S-rGO. As retas em preto extrapolam o trecho com comportamento linear para determinarmos o valor do *gap* óptico. Figura produzida pelo próprio autor.

Embora no método de Tauc permita transições diretas e indiretas, neste trabalho, foram assumidas as transições permitidas indiretas. Nas transições permitidas indiretas a banda de condução e valência estão desalinhas. Como pode ser observado na Figura 32

e a partir das curvas e da retas que extrapolam os trechos com comportamento linear, os *gaps* foram estimados em aproximadamente 3.00, 1.95 e 2.05 eV para o GO, r-GO e S-rGO, respectivamente. A diminuição do *gap* concorda com o deslocamento e aumento da absorção UV-VIS ocorrido em toda a faixa espectral. A pequena diferença ( $\sim 0.1$  eV) observada entre os *gaps* do rGO e S-rGO corroboram as medidas elétricas de resistência de folha que serão discutidas na seção 4.10.

#### 4.8 Voltametria Cíclica

Como anteriormente discutido, a função trabalho dos GOs usados como HTLs exercem grande influência sobre a performance dos dispositivos fotovoltaicos. Ainda que a WF destes materiais venha sendo precisamente determinada usando técnicas como a espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (UPS, do inglês *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) e microscopia de ponta de força Kelvin (KPFM, do inglês *Kelvin Probe Force Microscopy*), seus valores podem ser estimados usando a voltametria cíclica. Como mostrado na literatura, a voltametria cíclica vem sendo amplamente utilizada para determinação do HOMO e LUMO<sup>180,181</sup>. Um dos parâmetros eletroquímicos importantes fornecidos na voltametria cíclica é o potencial de ionização (PI). Ele é a diferença de energia entre o nível de vácuo e a banda de valência, que para os materiais orgânicos está relacionado com o valor do HOMO.

O potencial de ionização pode ser estimado pelo ponto de interseção entre as duas retas tangentes<sup>180</sup> ao potencial de oxidação do voltamograma, como podemos perceber na Figura 33. Todavia, é conveniente se referir aos valores potenciais ( $P$ ) para o eletrodo padrão de hidrogênio ( $P_h$ ), e então corrigir a referência para o nível do vácuo. Ainda que a estimativa do valor da referência possa variar um pouco, ao fazer a conversão para o nível de vácuo, o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio ( $P_h$ ) é de aproximadamente -4.6 eV, Eq. 4 (ou seja, ).

$$P_h \cong P_{v\u00e1cuo} + 4.6 \quad \text{Eq. 04}$$

Quando o eletrodo de Ag/AgCl é usado como eletrodo de referência, o potencial é expresso por:

$$P_{Ag/AgCl} \cong P_h - 0.2 \cong P_{v\u00e1cuo} + 4.4 \quad \text{Eq. 05}$$

Tendo o potencial de oxidação (PI) em relação ao eletrodo e fazendo a correção para o nível de vácuo temos que:

$$PI \cong PI_{medida} + P_{Ag/AgCl} \cong PI_{medida} + P_{vácuo} + 4.4 \quad \text{Eq. 06}$$

Fazendo  $P_{vácuo} = 0$  na equação 06 tem-se:

$$PI \cong PI_{medida} + 4,4 \quad \text{Eq. 07}$$

Mediante a este fato, neste trabalho usamos essa técnica para determinar os valores de HOMO do GO, rGO e S-rGO, os quais foram tomados como sendo o valor da função trabalho (WF) desses materiais, pois a WF dos mesmos são muito próximas dos seus respectivos valores de HOMO. As medidas foram feitas depositando os filmes finos do GO, rGO e S-rGO por *drop casting* sobre os eletrodos de trabalho a partir de suas dispersões aquosas. Os filmes foram secos em atmosfera ambiente. Os níveis de HOMO encontrados para o GO, rGO e S-rGO não tiveram mudanças significativas e foram iguais a -5.4 eV, conforme apresentado na Figura 33.

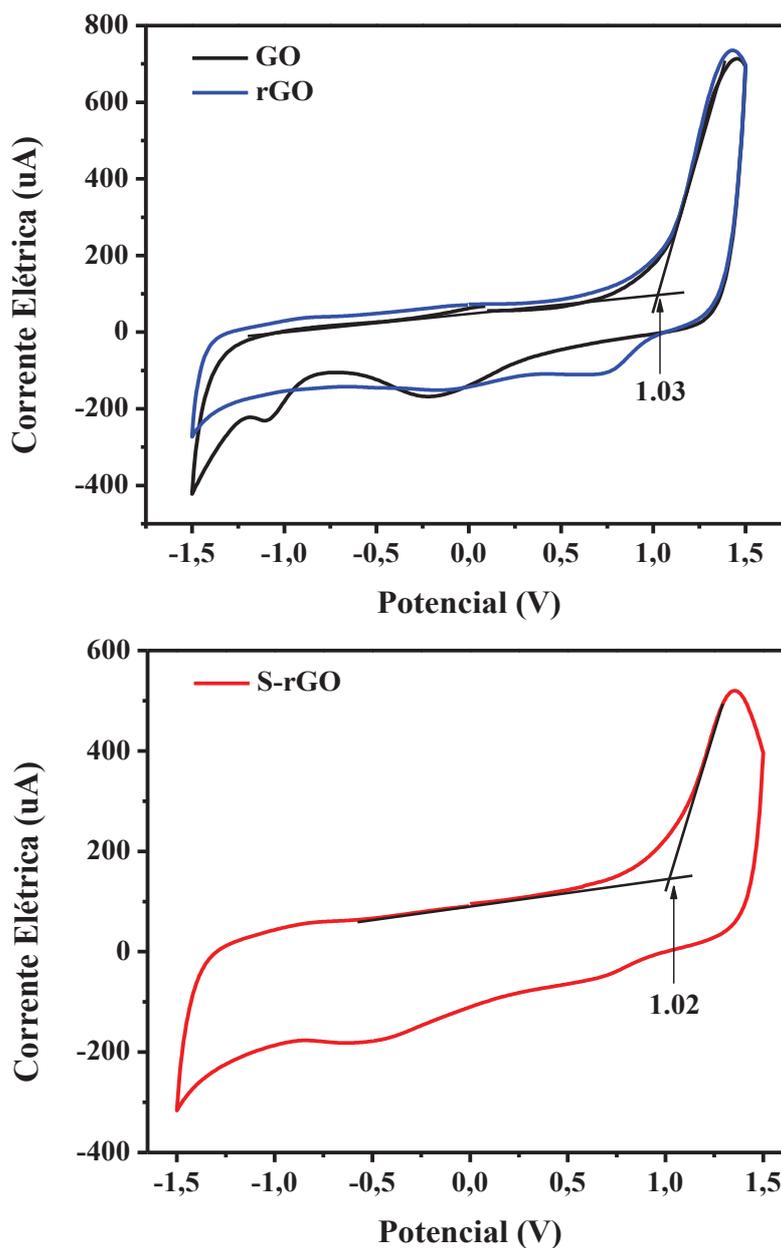


Figura 33: Voltamogramas do GO, rGO e S-rGO. O conjunto de eletrodos ficou imerso em uma solução eletrolítica de cloreto de potássio (KCl) numa concentração de 0.1 Mol/l em água. A velocidade de varrimento foi de 20 mV/s. Figura produzida pelo próprio autor.

Embora já fosse esperado que as WFs do GO, rGO e S-rGO seriam maiores que as reportadas pelo grafeno, na faixa de  $-4.6$  eV,<sup>182,183,184</sup> a invariância no valor de HOMO entre o GO, rGO e S-rGO foi inesperada. O primeiro fato tem origem na alta eletronegatividade dos átomos de oxigênio presentes no GO, rGO e S-rGO, que são responsáveis pela formação de um dipolo de superfície  $C^{\delta+}-O^{\delta-}$  nas folhas destes materiais<sup>185,186,187,188</sup>. A invariância no valor de HOMO não era esperada, o GO deveria possuir uma WF trabalho ligeiramente superior em relação ao rGO e S-rGO, pois após o processo de

redução há uma diminuição de átomos de oxigênio. Todavia, a WF não é afetada somente pela concentração dos grupos oxigenados, mas também, pelo tipo de grupos funcionais oxigenados (carbonila, epóxi e hidroxila)<sup>121,189</sup>. Segundo experimentos de dinâmica molecular usando Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), em ordem decrescente, os grupos carbonila, hidroxila e epóxi causam maiores impactos sobre a função trabalho<sup>80</sup>.

Como foi evidenciado anteriormente, o GO utilizado neste trabalho é rico em carbonila (mais de 40% dos átomos de oxigênio presentes são do tipo C=O). Após o processo de redução química usando hidrazina o grupo hidroxila prevalece sobre os demais grupos (epóxi, carbonila e carboxila)<sup>125</sup>. Também não houve um aumento na WF do S-rGO comparado ao rGO, embora o processo de sulfonação tenha inserido elementos eletronegativos (Oxigênio e Enxofre) na estrutura do rGO. Entretanto, para uma melhor compreensão dos os efeitos observados, são necessárias medidas de UPS para determinarmos as WFs com alto grau de precisão.

#### 4.9 Simulação Molecular do Óxido de Grafeno Sulfonado

Todas as simulações foram feitas no orca ORCA 4.0.4. A metodologia utilizada para os cálculos foi PM3 (sigla do inglês *Parameterized Model Number 3*), um método semi-empírico para o cálculo quântico da estrutura eletrônica molecular em química computacional. A simulação computacional foi realizada em colaboração com o aluno João Paulo A. Mendonça do grupo de Simulação Computacional do Departamento de Física da UFJF. Por meio dela deseja-se verificar se a presença ou não do anel aromático afetaria de forma significativa os valores de HOMO e LUMO do S-rGO, dado que os dispositivos fotovoltaicos feitos na literatura que utilizam o S-rGO como HTL inserem grupos SO<sub>3</sub>H e não ph-SO<sub>3</sub>H. Como já foi explicado em discussões anteriores a diferença entre os grupos inseridos se deve ao fato de que outros trabalhos usam ácido sulfúrico fumegante para sulfonar o rGO, e neste trabalho foi utilizado o sal aridiazônio de ácido sulfanílico. Esperava-se também, que assim como na voltametria cíclica, os valores de HOMO e LUMO não apresentassem mudanças significativas.

Na Figura 34 podem ser vistas as estruturas utilizadas na simulação, e na Tabela 2 os seus respectivos valores de HOMO e LUMO. Como pode ser observado dois parâmetros foram mudados nas estruturas: o tipo de grupo ligado no rGO (SO<sub>3</sub>H ou ph-SO<sub>3</sub>H) e o lugar em que o mesmo foi ligado (na borda ou na folha). Embora as estruturas utilizadas não

sejam tão grandes como folhas reais, ainda assim é possível inferir como os grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  e o locais onde se ligam afetam os valores de HOMO e LUMO dos S-rGOs.

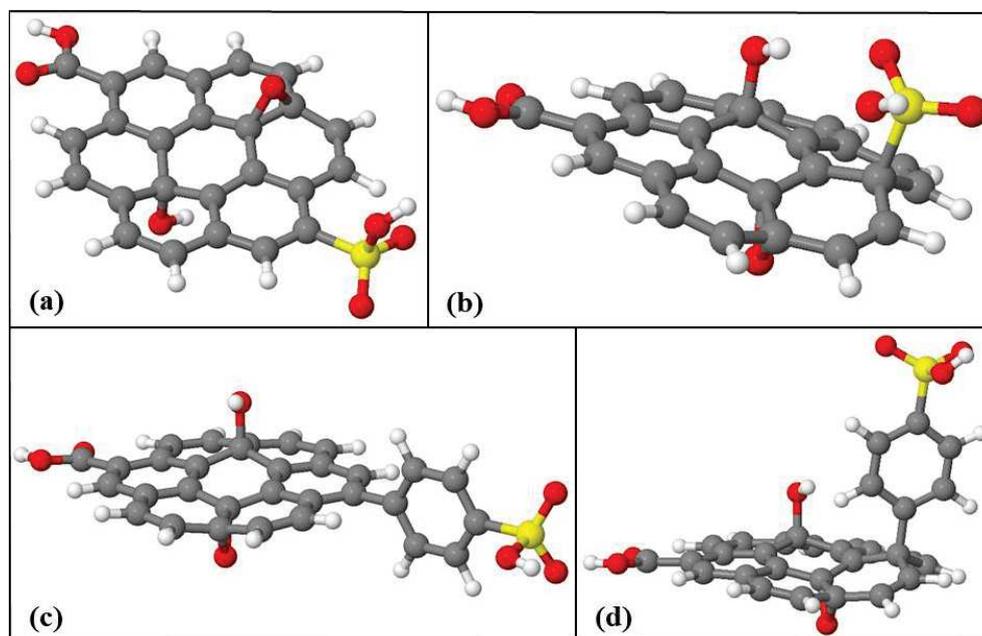


Figura 34: Modelos de S-rGOs utilizados na simulação computacional. Em (a) e (b) temos o grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  ligado na borda e na folha do S-rGO, respectivamente. Em (c) e (d) temos o grupo  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  ligado na borda e na folha do S-rGO, respectivamente. Figura produzida pelo doutorando João Paulo A. Mendonça.

Ao analisar os valores da Tabela 2 pode-se concluir que o HOMO aumenta e o LUMO diminui se os grupos estão ligados na borda ou na folha do S-rGO. Todavia, pode-se perceber que não houve mudanças significativas no HOMO e LUMO ao comparar S-rGOs com grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{ph-SO}_3\text{H}$ , sejam eles ligados na folha ou na borda. Na realidade, o material produzido neste trabalho contém uma combinação de grupos  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  ligados na borda e na folha do S-rGO. Mesmo assim, foi possível ver através dos valores calculados que a presença do anel aromático e o local que os diferentes grupos estão ligados não causam mudanças bruscas nos valores de HOMO e LUMO no S-rGO.

Tabela 2: Valores calculados de HOMO, LUMO e GAP para o rGO e S-rGOs dopados nas folhas e nas bordas com  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  ou com  $\text{SO}_3\text{H}$ . Tabela produzida pelo próprio autor.

Material	HOMO	LUMO	GAP
rGO	-8.71	-1.23	7.48
S-rGO ( $\text{SO}_3\text{H}$ na borda)	-8.94	-1.45	7.49

S-rGO (SO <sub>3</sub> H na folha)	-8.39	-1.69	6.70
S-rGO (ph-SO <sub>3</sub> H na borda)	-8.87	-1.36	7.51
S-rGO (ph-SO <sub>3</sub> H na folha)	-8.49	-1.63	6.86

#### 4.10 Caracterizações Elétricas e Transmissão Óptica

Ao sintetizar um material para aplicação em Eletrônica Orgânica é fundamental determinar seu comportamento elétrico e óptico. Neste trabalho os filmes finos de GO, rGO e S-rGO foram fabricados usando um sistema de deposição por *sprayer*, como anteriormente descrito. Suas propriedades elétricas foram caracterizadas com um sistema de efeito Hall, e a transmissão óptica em 550 nm utilizando o UV-VIS. Em média, os filmes finos de GO, rGO e S-rGO apresentaram resistência de folha ( $R_s$ ) de  $1.75 \times 10^{10}$ ,  $4.18 \times 10^5$  e  $7.64 \times 10^5$  Ohm/sq, respectivamente.

A elevada resistência de folha do GO está de acordo com a abertura do *gap* como já visto em discussões anteriores no UV-VIS. O processo de oxidação química introduz uma alta quantidade de átomos de oxigênio no plano basal do GO, as ligações C-O presentes formam barreiras dificultando o transporte de carga (aumentam a quantidade de carbono  $sp^3$ )<sup>190</sup>. Além da diminuição de carbonos  $sp^2$ , a oxidação insere vacâncias e buracos na estrutura do GO que dificultam o transporte de cargas entre os domínios de carbono  $sp^2$ . Entretanto, ainda que elevada, a  $R_s$  do GO utilizado neste trabalho é duas ordens de grandeza menor do que as reportadas na literatura. Normalmente os GOs relatados apresentam uma resistência de folha na ordem de  $10^{12}$  Ohm/sq<sup>34,191</sup>. A diferença pode ser justificada devido a segunda etapa de oxidação inserir grandes quantidades de grupos carbonila em comparação aos grupos epóxi, conseqüentemente o GO utilizado neste trabalho possui mais carbono  $sp^2$ . E, como já fora discutido na seção de voltametria cíclica e UV-VIS os grupos funcionais afetam diretamente as propriedades elétricas.

A resistência de folha do rGO e S-rGO diminuiu em cinco ordens de grandeza comparada ao GO. Este resultado sugere que após o processo de redução química com hidrazina a rede hexagonal do grafeno é parcialmente restaurada. Em contrapartida ao rGO, a  $R_s$  de folha do S-rGO praticamente dobrou. Esse resultado é um indicativo que a inserção dos grupos ph-SO<sub>3</sub>H no rGO faz aumentar a quantidade de defeitos e de carbono  $sp^3$ . Conseqüentemente há uma maior barreira dificultando o transporte de cargas.

Além da resistência de folha, o tipo de portadores de cargas elétricas (buracos (+) ou elétrons (-)) e a sua concentração de folha (número de portadores por área) são outras informações físicas que podemos analisar através das medidas de efeito *Hall*, ainda que a espessura dos filmes não tenha sido determinada. Em média os valores encontrados para a concentração de folha foram de  $+1.11 \times 10^9$ ,  $-8.18 \times 10^{13}$  e  $+4.52 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  para o GO, rGO e S-rGO, respectivamente. O aumento na densidade superficial de cargas do GO para o rGO e S-rGO está de acordo com o esperado, pois após a redução tivemos uma restauração parcial da rede do GO e, conseqüentemente, um decréscimo na  $R_s$ , como anteriormente discutido. A diferença entre as densidades de cargas e o sinal dos portadores no rGO e S-rGO pode ser explicada pela sulfonação que insere os grupos  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  na estrutura do rGO.

Os espectros de transmitância dos filmes de GO, rGO e S-rGO podem ser observados na Figura 35. Em 550 nm eles foram estimados em 98%, 92% e 85%, respectivamente. Utilizando o trabalho de Wang *et al*<sup>192</sup> no qual se realiza uma redução química no GO semelhante à utilizada neste trabalho, as espessuras dos filmes de GO, rGO e S-rGO feitos com 1 ml foram estimados com cerca de 15-20 nm. Esses resultados sugerem que a redução química e sulfonação causam uma queda gradativa na transparência dos filmes finos. Em relação ao GO eles também corroboram com as discussões anteriores de UV-VIS, onde foi visto um aumento na concentração de elétrons  $\pi$  nas estruturas do rGO e S-rGO. Embora fosse esperado que os filmes de rGO tivessem uma transmitância menor que os de S-rGO, vale salientar que não sabemos o comportamento exato que o grupo  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  causa nas propriedades ópticas. De qualquer modo, estes valores de transmitância estão acima do mínimo necessário (aproximadamente 80%) para que estes filmes possam ser usados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Além disso, esses valores também estão na faixa de transmitância dos GOs e rGOs reportados na literatura<sup>34,192,193</sup>. Em particular, na próxima seção será discutida a viabilidade do uso de filmes de GO e S-rGO como camada HTL em OPVs.

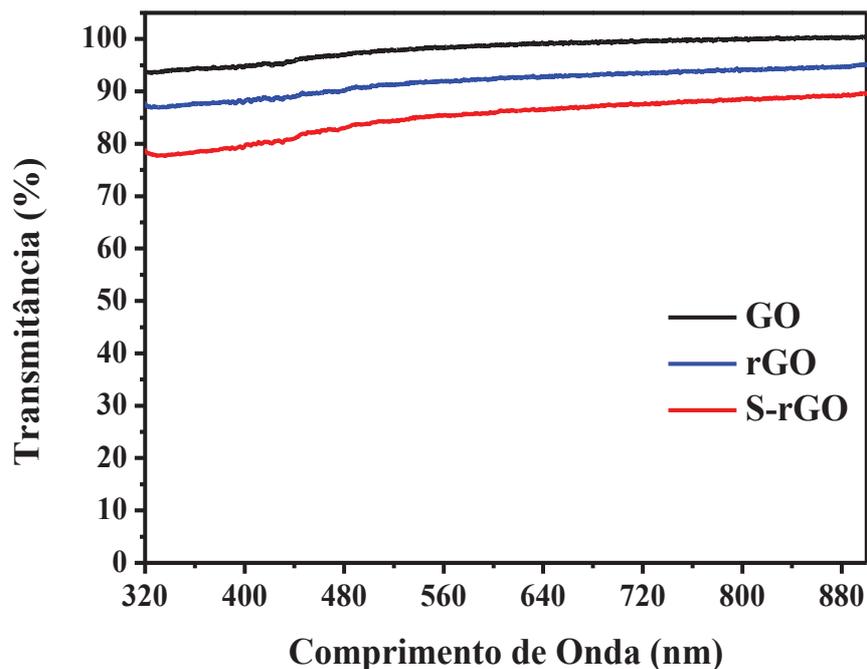


Figura 35: Espectros de transmitância dos filmes finos de GO, rGO e S-rGO. Filmes depositados via spray numa concentração de 0.1mg/ml e volume de 1.0 mL. Figura produzida pelo próprio autor.

#### 4.11 Aplicação do Óxido de Grafeno Sulfonado em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Após caracterizar o GO, rGO e S-rGO com as diversas técnicas, uma aplicação simples do S-rGO em células solares foi realizada. O S-rGO foi depositado utilizando-se a técnica do *sprayer* e as outras camadas pelo sistema de evaporação térmica, como já foi detalhadamente descrito no item 3.2. Todavia, vale destacar que as espessuras das camadas não foram otimizadas na fabricação dos dispositivos. Nas OPVs, o doador de elétrons utilizado como camada ativa foi a Ftalocianina de cobre (II) (CuPC). Esta é uma molécula comumente utilizada por apresentar estabilidade química e crescimento uniforme na deposição térmica<sup>194,195</sup>. Na Figura 36, pode-se observar que o CuPc absorve em todo espectro visível. Em particular, a absorção ocorre de forma mais intensa em duas bandas específicas, uma centrada em 694 nm e a outra em 622 nm. As duas bandas estão associadas à transição  $\pi - \pi^*$  do sistema conjugado desta molécula<sup>196,197</sup>.

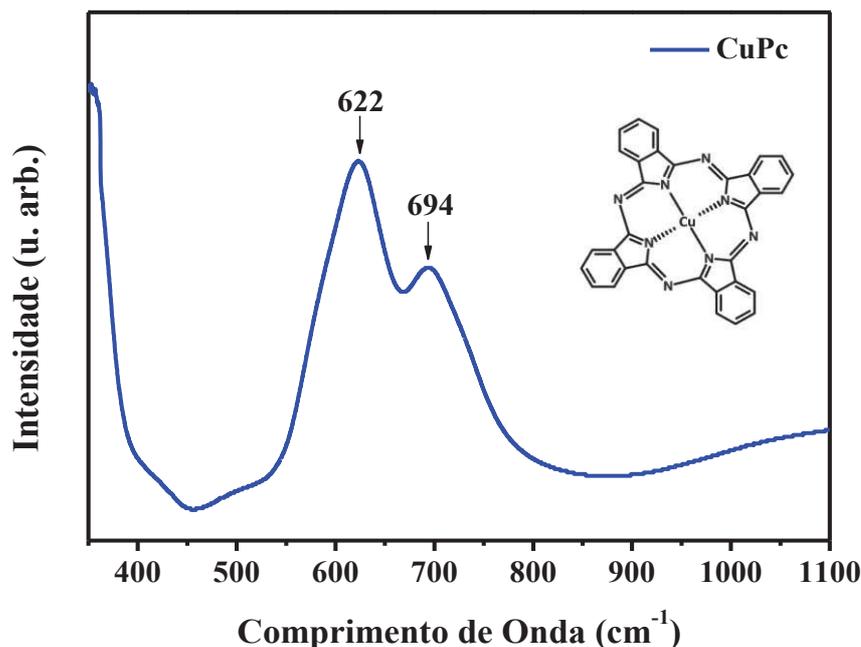


Figura 36: Espectro de absorção em filme fino do CuPc (20 nm). Filme fino depositado via evaporação térmica. Figura produzida pelo próprio autor.

Como pode ser observado na Figura 38, OPVs foram fabricadas utilizando as seguintes arquiteturas ITO/ CuPc (20 nm)/ C<sub>60</sub> (40 nm)/ BCP (12 nm)/ Al (120 nm), ITO/ PEDOT: PSS/ CuPc (20 nm)/ C<sub>60</sub> (40 nm)/ BCP (12 nm)/ Al (120 nm) e ITO/ S-rGO/ CuPc (20 nm)/ C<sub>60</sub> (40 nm)/ BCP (12 nm)/ Al (120 nm). Onde, o ITO é o ânodo, S-rGO e PEDOT:PSS os transportadores de buracos, CuPc o doador de elétrons, C<sub>60</sub> o receptor de elétrons, BCP o transportador de elétrons e o Al o cátodo. Os dispositivos foram caracterizados em atmosfera ambiente utilizando um simulador solar A.M. 1.5 com 100 mW/cm<sup>2</sup> de potência.

Na Figura 37 pode-se observar as curvas de densidade de corrente-tensão (J x V) para os dispositivos fabricados com diferentes HTLs. Informações detalhadas como densidades de corrente de curto circuito (J<sub>sc</sub>), o potencial de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), o fator de preenchimento (FF) e a eficiência são mostradas na Tabela 3 para cada um dos dispositivos fotovoltaicos fabricados. Ao analisar os dados, podemos ver que o dispositivo sem HTL apresentou uma eficiência de 0.61 % , densidade de corrente de curto circuito (J<sub>sc</sub>) de 2.72 mA/cm<sup>2</sup> e fator de preenchimento (FF) de 0.55. A tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>) não apresentou mudanças significativas com ou sem a camada HTL, mas como visto na literatura<sup>198,199,200,201</sup> o principal fator que afeta o Voc é a diferença entre os níveis de energia do HOMO e LUMO do doador (CuPc) e receptor de elétrons (C<sub>60</sub>),

respectivamente. Todavia, neste trabalho não mudamos estas camadas, conseqüentemente não são esperadas mudanças bruscas no  $V_{oc}$  <sup>96,198,200,201,202,203</sup>.

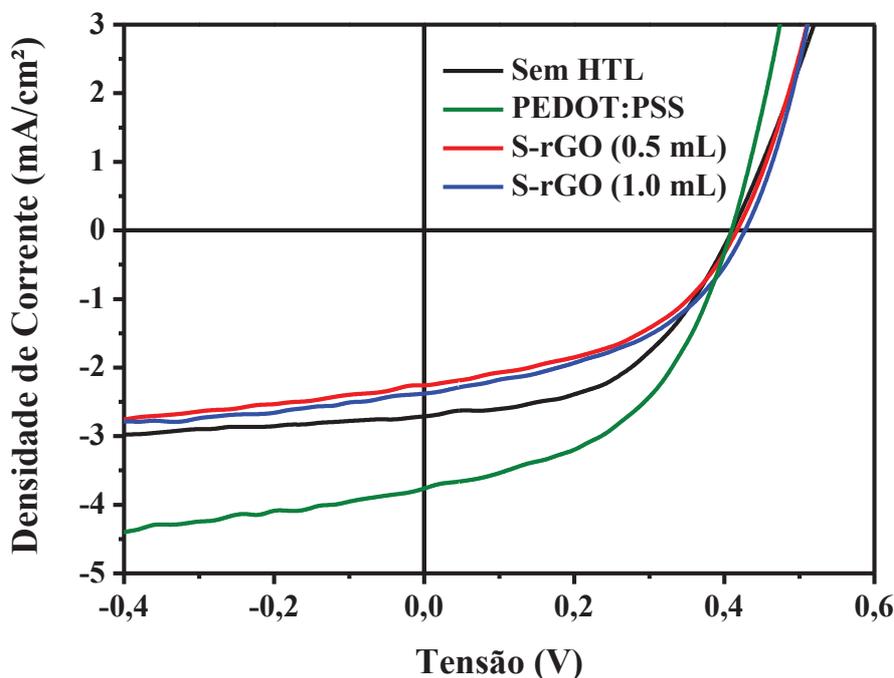


Figura 37: Curvas características de densidade de corrente-tensão ( $J_xV$ ) para os dispositivos fotovoltaicos. Em azul, dispositivo sem camada transportadora de buracos; em vermelho com uma camada de S-rGO depositado por sprayer usando uma solução 0.1 mg/ml e volume de 0.5 mL ou 1.0 mL. Figura produzida pelo próprio autor.

Após inserir a camada HTL de S-rGO ou PEDOT:PSS, é esperado um aumento na  $J_{sc}$  e na eficiência do dispositivo. De fato, ao analisar os dados da Tabela 3 podemos observar que a introdução da camada (otimizada) de 40 nm de PEDOT:PSS gerou um pequeno aumento na  $J_{sc}$  e cerca de 22% eficiência do dispositivo. Estes resultados indicam que a função trabalho e condutividade do PEDOT:PSS propiciam um melhor contato entre as camadas. Entretanto, como já foi discutido, o PEDOT:PSS é higroscópico, possui alta acidez e propriedades elétricas não homogêneas, resultando em baixa estabilidade a longo prazo<sup>204</sup>. Os dispositivos com a camada HTL de S-rGO sofreram um pequeno decréscimo na  $J_{sc}$ , no FF e eficiência. Vale salientar que a camada de S-rGO não foi otimizada para este dispositivo, o que pode ter ocasionado uma piora no seu funcionamento. De qualquer forma, um detalhe importante pode ser observado: os dispositivos fabricados com 0.5 ou 1.0 mL de S-rGO sofreram poucas mudanças nos parâmetros fotovoltaicos. Estes resultados indicam que a eficiência não possui uma forte dependência com a espessura da camada de S-rGO. De fato, na literatura o óxido de grafeno sulfonado com ácido sulfúrico

fumegante (inserir  $\text{SO}_3\text{H}$ ) aplicados em dispositivos fotovoltaicos mostram o mesmo comportamento observado (mudança lenta na eficiência em função da espessura)<sup>36</sup>.

Diferentemente do S-rGO, como já foi mostrado na literatura, os dispositivos utilizando o GO como HTL mostram uma forte dependência entre a espessura e a eficiência<sup>36,55,56,79,116</sup>. O principal fator está associado a alta resistência de folha do GO (cinco ordens de grandezas maior) se comparada à do S-rGO. Vale ressaltar que embora os dispositivos feitos com o GO não tenham sido incluídos neste trabalho, colaboramos com Alessandro H. de Lima para o desenvolvimento de um artigo sobre o uso do GO rico em grupos carbonila como HTL em dispositivos fotovoltaicos, e os resultados desse trabalho indicam que ao se utilizar esse GO como HTL é possível fabricar dispositivos que possuem uma maior eficiência se comparado aos que empregam o PEDOT:PSS. No entanto, as discussões e a apresentação desses dados fogem do escopo desta dissertação.

Tabela 3: Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos fabricados com e sem camadas transportadoras de buracos. Tabela produzida pelo próprio autor.

<b>Dispositivo</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b><math>J_{sc}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>Eficiência (%)</b>
<b>Sem HTL</b>	0.41	2.72	0.55	0.61
<b>PEDOT:PPS</b>	0.41	3.78	0.48	0.75
<b>S-rGO (0.5 mL)</b>	0.42	2.26	0.48	0.43
<b>S-rGO (1.0 mL)</b>	0.43	2.38	0.47	0.46

Além da resistência de folha e concentração de folha, os níveis de energia (HOMO e LUMO) dos materiais orgânicos e as funções trabalho dos eletrodos desempenham um papel importante na melhoria do desempenho das células solares. Para um melhor contato e menor barreira de potencial entre as camadas, as funções trabalho do anodo e do catodo precisam estar alinhadas com os níveis de HOMO e LUMO dos materiais doadores e dos receptores. Consequentemente, no dispositivo como um todo haverá uma minimização das barreiras de energias para uma melhor extração de buracos e elétrons, respectivamente. Na Figura 38 temos uma representação esquemática da arquitetura e do diagrama de energia dos dispositivos fabricados neste trabalho como podemos observar a função trabalho do S-rGO (como visto na voltametria cíclica o HOMO do S-rGO pode ser aproximado para a função trabalho) melhora a barreira de potencial entre o ITO e o CuPC.

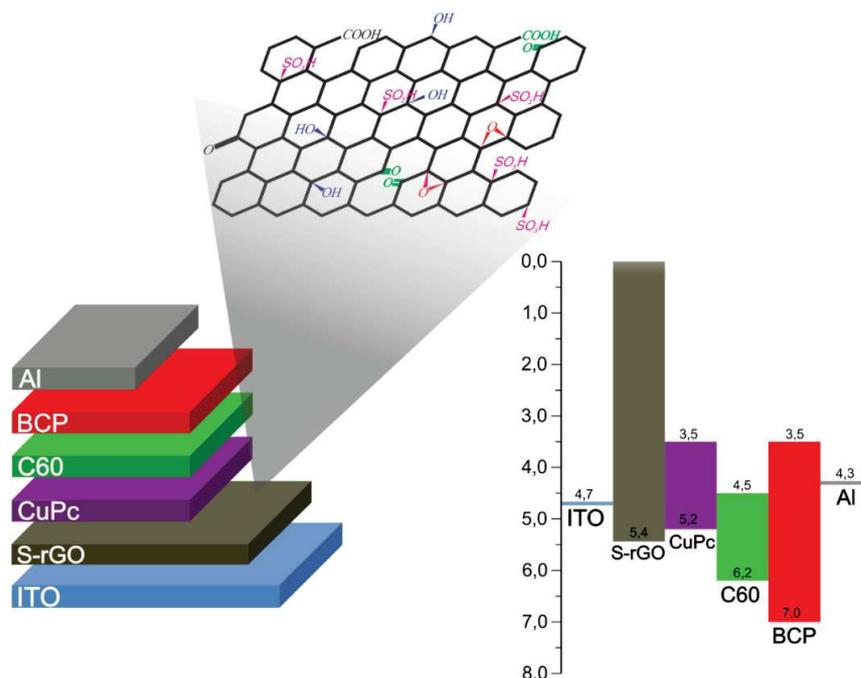


Figura 38: Esquema (esquerda) da arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos consistindo em ITO/S-rGO/CuPc/C60/BCP/Al e (direita) diagrama dos níveis de energia para o eletrodo transparente de ITO (ânodo), a camada transportadora de buracos (S-rGO), o CuPc (doador), o C60 (receptor), o BCP (transportador de elétrons) e o eletrodo de alumínio (catodo). Figura retirada e adaptada de A. H. Lima<sup>125</sup>.

O principal fator que pode estar prejudicando na eficiência do dispositivo é que a camada HTL ainda pode estar está muito espessa. Apesar de não ter como medir diretamente, estimamos a espessura conforme discutido na secção anterior. Por fim, outro fator que poderia estar ocasionando uma baixa eficiência nos dispositivos fotovoltaicos é a presença do anel aromático do grupo  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  presente no S-rGO, visto que, os dispositivos feitos com S-rGO na literatura utilizam o ácido sulfúrico fumegante para sulfonar o GO, e essa reação somente insere os grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  (não contém o anel aromático)<sup>36,128</sup>. Todavia, esta indagação foi sanada na subsecção anterior de simulação computacional, na qual, mostrou-se que não há mudanças significativas se o grupo que estiver ligado no rGO for  $\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{ph-SO}_3\text{H}$ .

## 5 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal a síntezar, modificar e caracterizar um dos nanomateriais de carbono que vem recebendo grande atenção da comunidade científica, o óxido de grafeno (GO). O GO foi sintetizado utilizando o método de Hummers com modificações previamente desenvolvidas no grupo Nano. A síntese foi dividida em duas grandes etapas. A primeira etapa de oxidação na qual o GO produzido segue os procedimentos amplamente utilizados pela comunidade científica, dando origem a um GO altamente oxidado em que os grupos oxigenados mais presentes em ordem decrescente de quantidade são epóxi, hidroxila, carbonila e carboxila. A segunda etapa de oxidação foi realizada a fim de aumentarmos a quantidade de grupos carbonila no material. A atuação dos íons permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) sobre as ligações entre os átomos de carbono das regiões não oxidadas do GO propiciou a formação de um GO rico em carbonila (aproximadamente 45% dos átomos de carbono oxidados são do tipo  $\text{C}=\text{O}$ ). Os demais grupos oxigenados presentes, em ordem decrescente de quantidade foram hidroxila, epóxi e carboxila, respectivamente. No final da síntese, o GO obtido apresentou  $R_s$  na ordem de  $10^{10}$  ohm/sq, sendo cerca de cem vezes menor que as resistências de folhas dos GOs reportados na literatura.

Dentre as diversas aplicações tecnológicas possíveis, o GO pode ser usado como HTL em OPVs, pois sua elevada função trabalho (WF) garante um bom contato Ôhmico entre o óxido de índio e estanho (ITO) e a camada ativa das OPVs. Todavia, o GO é naturalmente isolante e apresenta uma resistência de folha ( $R_s$ ) da ordem de  $1.7 \times 10^{10}$  Ohm/sq, fazendo com que exista uma dependência muito forte entre a eficiência das OPVs com a espessura da camada do GO, além disso, é complicado conseguir camada muito fina ( $\sim 2\text{nm}$ ) e uniforme. Para contornar estes problemas, o GO foi reduzido quimicamente, dando origem ao óxido de grafeno reduzido (rGO). Porém, este procedimento tende a diminuir a WF do GO e o rGO só fica estável em pH neutro, inviabilizando seu uso como HTL. A contribuição maior desse trabalho foi a de garantir uma elevada WF e baixa  $R_s$ . Para tanto, o GO foi reduzido e funcionalizado com uma rota química baseada na reação do sal arildiazônio de ácido sulfanílico com a solução de rGO. Esta metodologia empregada é altamente segura e de baixo custo comparada aos protocolos que usam ácido sulfúrico fumegante.

Entre as diversas técnicas realizadas, as análises de microscopia Raman mostraram que os filmes finos preparados eram formados por nanofolhas de GO altamente esfoliadas (entre 1 e 3 camadas, no geral). Também foi observado, através da razão  $I_D/I_G$ , que após a

redução e sulfonação a rede do GO foi parcialmente restaurada. Por meio da difração de raios-x, foi possível inferir que, após o processo de oxidação do grafite, as distâncias interplanares são aumentadas e, após as reduções, as folhas compactam. Vale destacar que o surgimento do pico de difração do S-rGO centrado em  $18^\circ$  é mais um indicativo de que houve modificação estrutural no rGO.

Na espectroscopia de absorção (FT-IR) ficou evidenciada a presença dos grupos funcionais presentes no GO, rGO e S-rGO, em particular, os estiramentos 2925 e 2852 de C-H (aromáticos), em 1158 e 1105  $\text{cm}^{-1}$  estiramentos simétrico e assimétrico (O=S=O), em 1028  $\text{cm}^{-1}$  relacionado ao grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  e 1004 e 824  $\text{cm}^{-1}$  torção e estiramento dos C-H presentes nos grupos  $\text{ph-SO}_3\text{H}$  corroboram o sucesso da sulfonação. Os sinais de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) entre 8.68 e 7.45 ppm, referentes aos prótons aromáticos da amostra de SGO reforçam as medidas de FT-IR.

Ainda que a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) não seja uma técnica essencialmente quantitativa (ela é semi-quantitativa), com ela foi possível estimar a quantidade de enxofre que entrou no rGO e a razão carbono oxigênio do GO, rGO e S-rGO, o percentual em peso atômico sugere que entrou cerca de 1.3% de enxofre na estrutura do rGO. A razão C/O foi de 1.84, 5.45 e 5.23 para o GO, rGO e S-rGO, respectivamente, sugerindo que após a redução e sulfonação o rGO perde grupos oxigenados e o S-rGO ganha alguns grupos oxigenados. Estes resultados estão de acordo com a espectroscopia raman, infravermelho e com a espectroscopia de absorção (UV-VIS).

Com espectros de absorção (UV-VIS) foi possível determinar o *gap* energético mostrando que, após a redução e sulfonação o S-rGO teve a sua rede hexagonal parcialmente restaurada, passando a ser mais condutor que o GO. As medidas de resistência de folha feitas no efeito hall corroboram com UV-VIS, sendo elas iguais a  $1.75 \times 10^{10}$ ,  $4.18 \times 10^5$ ,  $7.64 \times 10^5$  para o GO, rGO e S-rGO, respectivamente. Entretanto, juntamente com a diminuição das resistências de folhas o aumento na concentração de elétrons  $\pi$  nas estruturas causa uma perda na transmitância. Os filmes de 1 ml de GO, rGO e S-rGO, por exemplo, apresentaram transmitâncias (em 550nm) de 98%, 92 e 85%, respectivamente.

As medidas de voltametria cíclica e simulação computacional mostraram que não houve mudanças significativas nos valores de HOMO do GO e seus derivados. Portanto, pode-se concluir que a espessura pode ser o principal fator que está prejudicando a eficiência do dispositivo quando o S-rGO é utilizado como camada HTL. Evidentemente, é esperado que, após posteriores otimizações das espessuras dos filmes de S-rGO, teremos dispositivos com melhores performance de funcionamento. Em suma, por meio das

diversas técnicas, ficou evidenciado que é possível modificar o GO e obter um S-rGO que seja ao mesmo tempo um bom condutor, com função trabalho compatível para ser aplicado como HTL e ainda por cima estável em solução com pH neutro.

## Referências Bibliográficas

1. Frienden, E. The Chemical Elements Of Life. *Sci. Am.* **227**, 52–64 (1972).
2. Feltre, R. Química: química geral. **1**, 83 (2004).
3. Farias, R. F. de. A química do tempo: Carbono-14. *Química Nov. na Esc.* **16**, 14–16 (2002).
4. Reid, J. L. *et al.* Carbon-14: Direct Detection at Natural Concentrations. Radiocarbon Dating Using Electrostatic Accelerators : 3–4 (1976).
5. Arnold, J. R. & Libby, W. F. Age Determinations by Radiocarbon Content: Checks with Samples of Known Age. *Science (80-. )*. **110**, 678–680 (1949).
6. Smith, C. T. G. Graphene Oxide Material Interfaces in Electronics, Energy and Environmental Membranes. (2016).
7. Mo, Y., Lin, Z., Wu, W. & Zhang, Q. Bond-distorted orbitals and effects of hybridization and resonance on C-C bond lengths. *J. Phys. Chem.* **100**, 11569–11572 (1996).
8. Wei, W., Dai, Y. & Huang, B. Hybridization effects between silicene/silicene oxides and Ag(111). *J. Phys. Chem. C* **120**, 20192–20198 (2016).
9. Davino, G., Muccioli, L., Olivier, Y. & Beljonne, D. Charge Separation and Recombination at Polymer-Fullerene Heterojunctions: Delocalization and Hybridization Effects. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 536–540 (2016).
10. Kertesz, M., Choi, C. H. & Yang, S. Conjugated polymers and aromaticity. *Chem. Rev.* **105**, 3448–3481 (2005).
11. Derivatives, H., Louis, J. & Macdiarmid, A. G. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Polymer (Guildf)*. **36**, 578–580 (1977).
12. Chiang, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).

13. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Source Sci. New Ser. Gene Expr. Genes Action* **306**, 666–669 (2004).
14. De Souza Filho, A. G. & Fagan, S. B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **30**, 1695–1703 (2009).
15. Zarbin, A. J. G. & Oliveira, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? *Quim. Nova* **40**, 548–553 (2017).
16. Kroto, H. W., Allaf, A. W. & Balm, S. P. C60: Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.* **91**, 1213 (1991).
17. Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. **81**, (2009).
18. Van Landuyt, J. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. Materials Research Bulletin* **32**, (1997).
19. Vivek, K. A. & Agrawal, G. D. ORGANIC SOLAR CELLS : PRINCIPLES , MECHANISM AND RECENT DEVELOPMENTS. 2319–2322 (2014).
20. Dalglish, T. *et al.* *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation. Journal of Experimental Psychology: General* **136**, (2007).
21. Hwang, E. H., Adam, S. & Sarma, S. Das. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 2–5 (2007).
22. Sun, Y., Wu, Q. & Shi, G. Graphene based new energy materials. *Energy Environ. Sci.* **4**, 1113–1132 (2011).
23. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (80-. )*. **321**, 385–388 (2008).
24. Balandin, A. A. *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008).
25. Nair, R. R. *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science (80-. )*. **320**, 1308 (2008).

26. Santos, J. M. B. L. O Grafeno. *Rev. Ciência Elem.* **2**, 1–6
27. Yang, S. *et al.* Organic Radical-Assisted Electrochemical Exfoliation for the Scalable Production of High-Quality Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13927–13932 (2015).
28. Wan, X., Huang, Y. & Chen, Y. Focusing on energy and optoelectronic applications: A journey for graphene and graphene oxide at large scale. *Acc. Chem. Res.* **45**, 598–607 (2012).
29. Wang, G. *et al.* Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation. *Carbon N. Y.* **47**, 3242–3246 (2009).
30. Bracamonte, M. V., Lacconi, G. I., Urreta, S. E. & Torres, L. E. F. F. On the Nature of Defects in Liquid-Phase Exfoliated Graphene. (2014). doi:10.1021/jp501930a
31. Hernandez, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol* **3**, 563–568 (2008).
32. Gayathri, S. *et al.* Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study. **027116**, 0–12 (2014).
33. López, V. *et al.* Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: A route to highly conductive graphene monolayers. *Adv. Mater.* **21**, 4683–4686 (2009).
34. Becerril, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* (2008). doi:10.1021/nn700375n
35. Manuscript, A. Graphene oxide derivatives as hole- and electron- extraction layers for high-performance polymer solar cells. (2013). doi:10.1039/b000000x
36. Liu, J., Xue, Y. & Dai, L. Sulfated Graphene Oxide as a Hole-Extraction Layer in High- Performance Polymer Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1928–1933 (2012).
37. Jang, H. W. Roll-to-Roll Transfer Printing of Reduced Graphene Oxide Thin Film. (2015).
38. Kationen, G. & Beobachtung, D. Über die Säurenatur und die Methylierung von

- Graphitoxyd. 754–771 (1939).
39. Scholz, W. & Boehm, H. P. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **369**, 327–340 (1969).
  40. Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, C. W. B. R. S. R. The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.* 61–95 (2010). doi:10.1007/978-3-319-15500-5\_3
  41. Gómez-Navarro, C. *et al.* Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano Lett.* **10**, 1144–1148 (2010).
  42. Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477–4482 (1998).
  43. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
  44. Shahriary, L. & Athawale, A. A. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* **02**, 58–63 (2014).
  45. Guerrero-Contreras, J. & Caballero-Briones, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Mater. Chem. Phys.* **153**, 209–220 (2015).
  46. Marcano, D. C. *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
  47. Shen, C. *et al.* Graphene-Boosted, High-Performance Aqueous Zn-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 25446–25453 (2018).
  48. Kim, S., Kim, S. K., Sun, P., Oh, N. & Braun, P. V. Reduced Graphene Oxide/LiI Composite Lithium Ion Battery Cathodes. *Nano Lett.* **17**, 6893–6899 (2017).
  49. Kumar, R., Singh, R. K., Vaz, A. R., Savu, R. & Moshkalev, S. A. Self-Assembled and One-Step Synthesis of Interconnected 3D Network of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanosheets Hybrid for High-Performance Supercapacitor Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 8880–8890 (2017).

50. Alves, A. P. P. *et al.* One-step electrodeposited 3D-ternary composite of zirconia nanoparticles, rGO and polypyrrole with enhanced supercapacitor performance. *Nano Energy* **31**, 225–232 (2017).
51. Lee, H. *et al.* A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 566–572 (2016).
52. Afsahi, S. *et al.* Novel graphene-based biosensor for early detection of Zika virus infection. *Biosens. Bioelectron.* **100**, 85–88 (2018).
53. Seo, J. T. *et al.* Fully transparent quantum dot light-emitting diode integrated with graphene anode and cathode. *ACS Nano* **8**, 12476–12482 (2014).
54. Levermore, B. P. A., Jin, R., Wang, X., Mello, J. C. De & Bradley, D. C. Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes. **4**, 950–957 (2009).
55. Li, S.-S., Tu, K.-H., Lin, C.-C., Chen, C.-W. & Chhowalla, M. Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *ACS Nano* **4**, 3169–3174 (2010).
56. Lee, D.-Y., Na, S.-I. & Kim, S.-S. Graphene oxide/PEDOT:PSS composite hole transport layer for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells. *Nanoscale* **8**, 1513–1522 (2016).
57. Abraham, J. *et al.* Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 546–550 (2017).
58. Nine, M. J., Cole, M. A., Johnson, L., Tran, D. N. H. & Losic, D. Robust Superhydrophobic Graphene-Based Composite Coatings with Self-Cleaning and Corrosion Barrier Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 28482–28493 (2015).
59. Holt, B. D., Wright, Z. M., Arnold, A. M. & Sydlik, S. A. Graphene oxide as a scaffold for bone regeneration. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **9**, 1–18 (2017).
60. Rhee, I., Kim, Y. A., Shin, G. O., Kim, J. H. & Muramatsu, H. Compressive strength

- sensitivity of cement mortar using rice husk-derived graphene with a high specific surface area. *Constr. Build. Mater.* **96**, 189–197 (2015).
61. Gong, K. *et al.* Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste. *J. Mater. Civ. Eng.* **vol 27**, 1–6 (2014).
  62. Eda, G., Fanchini, G. & Chhowalla, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 270–274 (2008).
  63. Legnani, C. *et al.* Indium tin oxide films prepared via wet chemical route. *Thin Solid Films* **516**, 193–197 (2007).
  64. Stobinski, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **195**, 145–154 (2014).
  65. Akhavan, O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets. *Carbon N. Y.* **48**, 509–519 (2010).
  66. Fernández-Merino, M. J. *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6426–6432 (2010).
  67. Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W. & Cheng, H. M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon N. Y.* **48**, 4466–4474 (2010).
  68. Kang, J. H. *et al.* Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method. *Chem. Mater.* **28**, 756–764 (2016).
  69. Dimiev, A. M. & Eigler, S. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. (2017). doi:10.1007/978-3-319-15500-5
  70. Park, S. *et al.* Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nat. Commun.* **3**, 638 (2012).
  71. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).

72. Chua, C. K. & Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 291–312 (2014).
73. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. & Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* **1**, 403–408 (2009).
74. Noonpakdee, W. *et al.* Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells — Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency \*\*. *Asia-Pacific J. Mol. Biol. Biotechnol.* **17**, 19–25 (2009).
75. Sygellou, L., Paterakis, G., Galiotis, C. & Tasis, D. Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **120**, 281–290 (2016).
76. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S. J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon N. Y.* **53**, 38–49 (2013).
77. Gómez-Navarro, C. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Lett.* **7**, 3499–3503 (2007).
78. Mattevi, C. *et al.* Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2577–2583 (2009).
79. Rafique, S. *et al.* Bulk Heterojunction Organic Solar Cells with Graphene Oxide Hole Transport Layer: Effect of Varied Concentration on Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. C* **121**, 140–146 (2017).
80. Kumar, P. V., Bernardi, M. & Grossman, J. C. The impact of functionalization on the stability, work function, and photoluminescence of reduced graphene oxide. *ACS Nano* **7**, 1638–1645 (2013).
81. Girtan, M. & Rusu, M. Role of ITO and PEDOT:PSS in stability/degradation of polymer:fullerene bulk heterojunctions solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 446–450 (2010).
82. ANEEL. Fontes de Energia no Brasil. (2017).

83. Goldemberg, J. & Lucon, O. Energia e meio ambiente no Brasil. *Estud. Avançados* **21**, 7–20 (2007).
84. Shayani, R. A., Oliveira, M. A. G. de & Camargo, I. M. de T. Comparação do Custo entre Energia Solar Fotovoltaica e Fontes Convencionais. *V CBPE - Congr. Bras. Planej. Energético* 16 (2006).
85. Tiba, C., Fraidenraich, N., Grossi Gallegos, H. & Lyra, F. J. M. Solar energy resource assessment - Brazil. *Renew. Energy* **27**, 383–400 (2002).
86. Nascimento, R. L. Energia solar no Brasil: situação e perspectivas. *Câmara dos Deputados* 46 (2017). doi:10.1016/j.seta.2013.04.001
87. Green, M. A. Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **14**, 65–70 (2002).
88. Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 52). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **26**, 427–436 (2018).
89. Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 51). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **26**, 427–436 (2018).
90. Kim, J. Y. *et al.* New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. *Adv. Mater.* **18**, 572–576 (2006).
91. Li. Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15–26 (2001).
92. Shaheen, S. E., Ginley, D. S. & Jabbour, G. E. Organic-Based Photovoltaics: Toward Low-Cost Power Generation. *MRS Bull.* **30**, 10–19 (2005).
93. Su, H. *et al.* Highly conductive and low cost Ni-PET flexible substrate for efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5577–5584 (2014).
94. Krebs, F. C., Spanggard, H., Kjær, T., Biancardo, M. & Alstrup, J. Large area plastic solar cell modules. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **138**, 106–111 (2007).
95. Aernouts, T. *et al.* Printable anodes for flexible organic solar cell modules. *Thin*

- Solid Films* **451–452**, 22–25 (2004).
96. Demirci Sankir, Nurdan; Sankir, M. *Printable Solar Cells*. (2017). doi:10.1002/9781119283720
  97. Rieger, R. Extended Donor and Acceptor Molecules for Organic Electronics. *Thesis* (2009). doi:10.1039/c6ra12398h
  98. Silva, H. S. Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos emissores de luz. *Universidade Federal de Uberlândia* (2012).
  99. Kirchartz, T., Mattheis, J. & Rau, U. Detailed balance theory of excitonic and bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **78**, 1–13 (2008).
  100. Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **19**, 1924–1945 (2004).
  101. Peck, G. L., Kraemer, K. H., Wetzels, B., Klingler, W. G. & Cohen, I. K. Organic Solar Cells \*\*. *Arch. Dermatol.* **112**, 495–503 (1991).
  102. Gunes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S. & Linz. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Pr. Nauk. Inst. Geotech. I Hydrotechniki Politech. Wroclawskiej* **73**, 472–473 (2001).
  103. Mali, S. S. & Hong, C. K. P-i-n/n-i-p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: Synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal oxides. *Nanoscale* **8**, 10528–10540 (2016).
  104. Zhao, K. *et al.* Solution-processed inorganic copper(i) thiocyanate (CuSCN) hole transporting layers for efficient p-i-n perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 20554–20559 (2015).
  105. Ihly, R. *et al.* Efficient charge extraction and slow recombination in organic-inorganic perovskites capped with semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1439–1449 (2016).

106. Walker, B., Choi, H. & Kim, J. Y. Interfacial engineering for highly efficient organic solar cells. *Current Applied Physics* **17**, 370–391 (2016).
107. Kirchartz, T., Agostinelli, T., Campoy-Quiles, M., Gong, W. & Nelson, J. Understanding the thickness-dependent performance of organic bulk heterojunction solar cells: The influence of mobility, lifetime, and space charge. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3470–3475 (2012).
108. Lenes, M., Koster, L. J. A., Mihailetschi, V. D. & Blom, P. W. M. Thickness dependence of the efficiency of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 86–89 (2006).
109. Liang, Y. *et al.* For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **22**, 135–138 (2010).
110. Deibel, C., Dyakonov, V. & Brabec, C. J. Organic bulk-heterojunction solar cells. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **16**, 1517–1527 (2010).
111. Shrotriya, V., Li, G., Yao, Y., Chu, C.-W. & Yang, Y. Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073508 (2006).
112. Irwin, M. D., Buchholz, D. B., Hains, A. W., Chang, R. P. H. & Marks, T. J. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 2783–2787 (2008).
113. Jung, J. *et al.* Highly Efficient Organic Photovoltaic Cells with Molybdenum Oxide Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 05EB05 (2010).
114. Murase, S. & Yang, Y. Solution Processed MoO<sub>3</sub> Interfacial Layer for Organic Photovoltaics Prepared by a Facile Synthesis Method. *Adv. Mater.* **24**, 2459–2462 (2012).
115. Jørgensen, M. *et al.* Stability of polymer solar cells. *Adv. Mater.* **24**, 697 (2012).
116. Rafique, S., Abdullah, S. M. & Shahid, M. M. Significantly improved photovoltaic performance in polymer bulk heterojunction solar cells with graphene oxide / PEDOT : PSS double decked hole transport layer. *Nat. Publ. Gr.* 1–10 (2017).

doi:10.1038/srep39555

117. Shaopu, L., Hong, X. & Hongqun, L. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4 ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Fenxi Huaxue* **30**, 712–715 (2002).
118. Sturala, J., Luxa, J., Pumera, M. & Sofer, Z. Chemistry of Graphene Derivatives: Synthesis, Applications, and Perspectives. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 5992–6006 (2018).
119. Eda, G. & Chhowalla, M. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv. Mater.* **22**, 2392–2415 (2010).
120. P., G. R., V., S. R., Kanwat, A. & Jang, J. Enhanced organic photovoltaic properties via structural modifications in PEDOT:PSS due to graphene oxide doping. *Mater. Res. Bull.* **74**, 346–352 (2016).
121. Garg, R., Dutta, N. & Choudhury, N. Work Function Engineering of Graphene. *Nanomaterials* **4**, 267–300 (2014).
122. Zhou, W. *et al.* Sulfonated Graphene Synthesized via a Green Route and Its Capacitive Properties. *Chinese J. Chem.* **34**, 98–106 (2016).
123. Chien, H. C. *et al.* Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 13792–13801 (2013).
124. Ji, J. *et al.* Sulfonated graphene as water-tolerant solid acid catalyst. *Chem. Sci.* **2**, 484–487 (2011).
125. Lima, A. H. de. Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e Aplicações em Eletrônica Orgânica. (Universidade Federal de Juiz de Fora, 2017).
126. Lima, A. H. *et al.* Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **49**, 165–173 (2017).
127. Xie, B., Hong, L., Chen, P. & Zhu, B. Effect of sulfonation with concentrated sulfuric acid on the composition and carbonizability of LLDPE fibers. *Polym. Bull.*

- 73, 891–908 (2016).
128. Guo, H. *et al.* Efficiency enhancement in inverted planar perovskite solar cells by synergetic effect of sulfated graphene oxide (sGO) and PEDOT:PSS as hole transporting layer. *RSC Adv.* **7**, 50410–50419 (2017).
  129. Liu, F. *et al.* Sulfated graphene as an efficient solid catalyst for acid-catalyzed liquid reactions. *J. Mater. Chem.* **22**, 5495 (2012).
  130. Garg, B., Bisht, T. & Ling, Y. C. Sulfonated graphene as highly efficient and reusable acid carbocatalyst for the synthesis of ester plasticizers. *RSC Adv.* **4**, 57297–57307 (2014).
  131. Garg, B., Bisht, T. & Ling, Y. C. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: A comprehensive perspective. *Molecules* **19**, 14582–14614 (2014).
  132. Kang, S., Ye, J. & Chang, J. Recent Advances in Carbon-Based Sulfonated Catalyst: Preparation and Application. *Int. Rev. Chem. Eng.* **5**, 133–144 (2013).
  133. Antunes, M. M. *et al.* Sulfonated graphene oxide as effective catalyst for conversion of 5-(hydroxymethyl)-2-furfural into biofuels. *ChemSusChem* **7**, 804–812 (2014).
  134. Zhao, F.-G. *et al.* Sulfanilic Acid Pending on a Graphene Scaffold: Novel, Efficient Synthesis and Much Enhanced Polymer Solar Cell Efficiency and Stability Using It as a Hole Extraction Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* acsami.8b06562 (2018). doi:10.1021/acsami.8b06562
  135. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **149**, 249–259 (1859).
  136. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. *Ger. Chem. Soc.* **31**, 1481–1487 (1898).
  137. Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L. & Kaner, R. B. A chemical route to graphene for device applications. *Nano Lett.* **7**, 3394–3398 (2007).
  138. Kovtyukhova, N. I. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem. Mater.* **11**, 771–778

- (1999).
139. Chen, J., Yao, B., Li, C. & Shi, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon N. Y.* **64**, 225–229 (2013).
  140. Su, C. Y. *et al.* Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. *Chem. Mater.* **21**, 5674–5680 (2009).
  141. Nekahi, A., Marashi, P. H. & Haghshenas, D. Transparent conductive thin film of ultra large reduced graphene oxide monolayers. *Appl. Surf. Sci.* **295**, 59–65 (2014).
  142. Preparation, E., Sheets, L. G. O. & Films, T. C. Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. **4**, 5245–5252 (2010).
  143. Mendonça, J. P. A. *et al.* The role of sulfate in the chemical synthesis of graphene oxide. *Mater. Chem. Phys.* **215**, 203–210 (2018).
  144. Park, J., Kim, Y. S., Sung, S. J., Kim, T. & Park, C. R. Highly dispersible edge-selectively oxidized graphene with improved electrical performance. *Nanoscale* **9**, 1699–1708 (2017).
  145. Terrier, F. *Modern Nucleophilic Aromatic Substitution.* (2013).
  146. Punniyamurthy, T. Principles of Organic Synthesis - Webcourse NPTEL . Lecture 15 Aromatic Nucleophilic Substitution. 1–11
  147. Jr, J. N. da S. Reações de Substituição Nucleofílica em Aromáticos. (2017).
  148. Ferraro, J. R., Nakamoto, K. & Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy. Direct* (2003). doi:10.1002/jrs.1407
  149. Sala, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. *Nature* 10–34 (2008).
  150. Marshall, C. P., Edwards, H. G. M. & Jehlicka, J. Understanding the application of Raman spectroscopy to the detection of traces of life. *Astrobiology* **10**, 229–243 (2010).
  151. Lubwama, M. *et al.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous

- carbon. *Surf. Coatings Technol.* **232**, 1–14 (2006).
152. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
  153. King, A. A. K. *et al.* A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives. *Sci. Rep.* **6**, 1–6 (2016).
  154. Parthiban, V., Akula, S., Peera, S. G., Islam, N. & Sahu, A. K. Proton Conducting Nafion-Sulfonated Graphene Hybrid Membranes for Direct Methanol Fuel Cells with Reduced Methanol Crossover. *Energy & Fuels* **30**, 725–734 (2016).
  155. Lucchese, M. M. *et al.* Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 1592–1597 (2010).
  156. Brady, John B., Boardman, S. J. Introducing Mineralogy Students to X-ray Diffraction Through Optical Diffraction Experiments Using Lasers. *Jour. Geol. Education* **4**, 471–476 (1995).
  157. Kaniyoor, A., Baby, T. T., Arockiadoss, T., Rajalakshmi, N. & Ramaprabhu, S. Wrinkled graphenes: A study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17660–17669 (2011).
  158. PENG, S., FAN, X., LI, S. & ZHANG, J. Green Synthesis and Characterization of Graphite Oxide By Orthogonal Experiment. *J. Chil. Chem. Soc.* **58**, 2213–2217 (2013).
  159. Sahu, A. K. *et al.* Sulfonated Graphene-Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Operating under Reduced Relative Humidity. *J. Phys. Chem. C* **120**, 15855–15866 (2016).
  160. Faria, D. L. A. De & Afonso, M. C. Espectroscopia Raman : Uma nova luz no estudo de bens culturais. *Rev. do Mus. Arqueol. e Etnol.* **12**, 249–267 (2002).
  161. Acik, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.* **9**, 840–845 (2010).
  162. Si, Y. & Samulski, E. T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.* **8**, 1679–

- 82 (2008).
163. Galande, C. *et al.* Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* **1**, 1–5 (2011).
164. Mathkar, A. *et al.* Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 986–991 (2012).
165. He, D. *et al.* Simultaneous sulfonation and reduction of graphene oxide as highly efficient supports for metal nanocatalysts. *Carbon N. Y.* **66**, 312–319 (2014).
166. Smith, M. E. & Strange, J. H. NMR techniques in materials physics: a review. *Meas. Sci. Technol.* **7**, 449 (1996).
167. Darbeau, R. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: A review and a look at its use as a probative tool in deamination chemistry. *Appl. Spectrosc. Rev.* **41**, 401–425 (2006).
168. Blümich, B. Introduction to compact NMR: A review of methods. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **83**, 2–11 (2016).
169. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. R. *Introdução a Espectroscopia*. (Cengage Learning, 2010).
170. Ionashiro, M. Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. *Giz Editor*. 10–45 (2004).
171. Jeong, H. K. *et al.* Thermal stability of graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **470**, 255–258 (2009).
172. Verma, A., Parashar, A. & Packirisamy, M. Tailoring the failure morphology of 2D bicrystalline graphene oxide. *J. Appl. Phys.* **124**, 015102 (2018).
173. Newbury, D. E. & Ritchie, N. W. M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning* **35**, 141–168 (2013).
174. Pinto, H. P. F. Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva. *Dissertação*

- de Mestrado. Universidade de São Paulo, Engenharia Química. São Paulo. SP. Brasil.* (2013).
175. Holler, F. J., Skoog, D. A. & Crouch, R. S. Princípios de análise instrumental. *Bookman* 303 (2008). doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.06.021>
  176. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1968).
  177. Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101 (2008).
  178. Esmaeili, A. & Entezari, M. H. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* **432**, 19–25 (2014).
  179. Rani, J. R. *et al.* Epoxy to Carbonyl Group Conversion in Graphene Oxide Thin Films : Effect on Structural and Luminescent Characteristics. 0–7 (2012).
  180. Cardona, C. M., Li, W., Kaifer, A. E., Stockdale, D. & Bazan, G. C. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. *Adv. Mater.* **23**, 2367–2371 (2011).
  181. Leonat, L., Sbârcea, G. & Brañzoi, I. V. Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials. *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* **75**, 111–118 (2013).
  182. Takahashi, T., Tokailin, H. & Sagawa, T. Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy of the unoccupied band structure of graphite. *Phys. Rev. B* **32**, 8317–8324 (1985).
  183. Hansen, W. N. & Hansen, G. J. Standard reference surfaces for work function measurements in air. *Surf. Sci.* **481**, 172–184 (2001).
  184. Yu, Y.-J. *et al.* Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect. *Nano Lett.* **9**, 3430–4 (2009).
  185. Chen, C. W. & Lee, M. H. Ab initio calculations of dimensional and adsorbate

- effects on the workfunction of single-walled carbon nanotube. *Diam. Relat. Mater.* **12**, 565–571 (2003).
186. Zhou, D. *et al.* Copper(II) chloride doped graphene oxides as efficient hole transport layer for high-performance polymer solar cells. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **44**, 176–182 (2017).
187. Wu, R., Wang, Y., Chen, L., Huang, L. & Chen, Y. Control of the oxidation level of graphene oxide for high efficiency polymer solar cells. *RSC Adv.* **5**, 49182–49187 (2015).
188. Stratakis, E., Savva, K., Konios, D., Petridis, C. & Kymakis, E. Improving the efficiency of organic photovoltaics by tuning the work function of graphene oxide hole transporting layers. *Nanoscale* **6**, 6925–6931 (2014).
189. Yang, D. *et al.* Chemically modified graphene oxides as a hole transport layer in organic solar cells. *Chem. Commun.* **48**, 8078–8080 (2012).
190. Eda, G. *et al.* Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Adv. Mater.* (2010). doi:10.1002/adma.200901996
191. Pang, S., Tsao, H. N., Feng, X. & Mullen, K. Patterned graphene electrodes from solution-processed graphite oxide films for organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* (2009). doi:10.1002/adma.200803812
192. Wang, S. J., Geng, Y., Zheng, Q. & Kim, J. K. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon N. Y.* (2010). doi:10.1016/j.carbon.2010.01.027
193. Zhu, Y., Cai, W., Piner, R. D., Velamakanni, A. & Ruoff, R. S. Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. *Appl. Phys. Lett.* (2009). doi:10.1063/1.3212862
194. Szybowicz, M. *et al.* High temperature study of FT-IR and Raman scattering spectra of vacuum deposited CuPc thin films. in *Journal of Molecular Structure* (2004). doi:10.1016/j.molstruc.2004.01.053
195. Wojdyła, M., Derkowska, B. & Bała, W. Lock-in phase analysis of copper phthalocyanine photoabsorption spectrum. in *Optica Applicata* (2005).

196. Mali, S. S. *et al.* Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films. *RSC Adv.* **2**, 2100–2104 (2012).
197. Caplins, B. W., Mullenbach, T. K., Holmes, R. J. & Blank, D. A. Femtosecond to nanosecond excited state dynamics of vapor deposited copper phthalocyanine thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016). doi:10.1039/C6CP00958A
198. Vandewal, K., Tvingstedt, K., Gadisa, A., Inganäs, O. & Manca, J. V. On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. *Nat. Mater.* **8**, 904–909 (2009).
199. Nelson, J., Kirkpatrick, J. & Ravirajan, P. Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 1–11 (2004).
200. Yamanari, T., Taima, T., Sakai, J. & Saito, K. Origin of the open-circuit voltage of organic thin-film solar cells based on conjugated polymers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 759–761 (2009).
201. Potscavage, W. J., Yoo, S. & Kippelen, B. Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **93**, (2008).
202. Brabec, C. J. *et al.* Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funtional Mater.* **11**, 374–380 (2001).
203. Kippelen, B. Origin of the Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells. *Sol. Power 09* **332**, 900139–900139 (2009).
204. Gao, Y. *et al.* Anode modification of inverted polymer solar cells using graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 10–13 (2010).