

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

**Alessandro Henrique de Lima**

**Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e Aplicações  
em Eletrônica Orgânica**

**Março de 2017  
Juiz de Fora – MG, Brasil**

**Alessandro Henrique de Lima**

**Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e Aplicações  
em Eletrônica Orgânica**

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

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino  
Co-orientador: Prof. Dr. Cristiano Legnani

**Março de 2017**  
**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)

de Lima, Alessandro Henrique.

Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e Aplicações em Eletrônica Orgânica / Alessandro Henrique de Lima. -- 2017. 146 f.

Orientador: Welber Gianini Quirino

Coorientador: Cristiano Legnani

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Óxido de Grafeno. 2. Condutores Transparentes. 3. Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLEDs. 4. Células Solares Orgânicas - OPVs. I. Gianini Quirino, Welber, orient. II. Legnani, Cristiano, coorient. III. Título.

Alessandro Henrique de Lima

**"Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e Aplicações em Eletrônica Orgânica".**

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

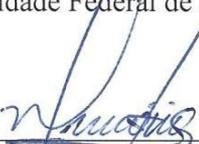
Aprovada em 03 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA



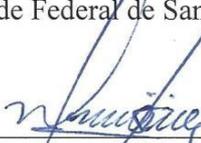
---

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino  
Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF



---

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



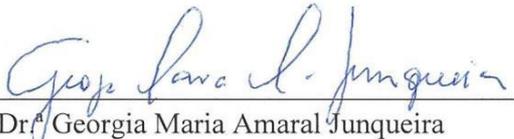
---

Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda  
Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG



---

Prof. Dr. Benjamin Fragneaud  
Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF



---

Dr. Georgia Maria Amaral Junqueira  
Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF

*Aos meus pais José Henrique e Analia Nunes,  
e a minha irmã Silvânia, porque sem vocês e sem o amor incondicional que  
recebi, eu nada seria.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu quero agradecer a todos os trabalhadores deste país que, ao pagarem seus impostos, contribuem para que muitos jovens tenham acesso a uma educação pública em nível superior.

Em segundo, tudo o que sou é um reflexo da educação que recebi dos meus pais, José Henrique e Analia Nunes. Por muita vezes fiquei preso em meus pensamentos a refletir acerca do que eu fiz de certo para receber tamanha atenção, carinho e dedicação deles. Por mais que eu fale ou tente colocar em palavras, jamais conseguirei expressar o tamanho de minha gratidão, carinho e admiração por vocês. Mesmo distantes, sempre estivemos próximos, tomando decisões conjuntas e levando à cabo o conceito de família, mesmo que em meio a algumas discussões e desentendimentos.

Em terceiro, quero registrar meus agradecimentos à melhor tia do mundo, Francisca Naciza (*in memoriam*), por sempre vibrar com as pequenas conquistas da minha vida acadêmica. Obrigado por não ter se mostrado indiferente a mim em nenhum momento de minha vida e por sempre estar presente e disposta a me dar palavras de apoio quando eu parecia fraquejar na lutas. Infelizmente o destino a retirou de nós muito cedo, mas estou certo de que, onde quer que a Sra. esteja, estás a olhar por mim. Obrigado por me apoiar quando eu disse que viria para Juiz de Fora e que eu não poderia perder a oportunidade que estava tendo, mesmo sem saber como faria para arcar com as primeiras despesas da viagem. No final, tudo se resolveu com a sua ajuda. Serei eternamente grato.

Enfim, este trabalho é fruto de um sonho que comecei a vislumbrar em meados de 2007, quando entrara para a graduação em Física. Foram longos anos de estudos e diversões durante a graduação, seguidos de um mestrado no IF-UFMT. Foram tempos em que fiz amigos que levo comigo para uma vida: Tarsila Marília e Celso Ferst. É sempre complicado falar de vocês pois sinto um nó a se formar em minha garganta; isso é apenas um sinal de que vocês fazem muita, mas muita falta física. Não há mensagens via *facebook* e *whatsapp* que substituam nossos finais de tarde no bar do Arcanjo.

Quero agradecer aos professores Alberto Arruda e ao Jorge Faria (Hulk), por terem sido excelentes mentores durante os anos de graduação e mestrado. Em particular ao Hulk, obrigado por ter nos ensinado Física III com tamanha paixão a ponto de me fazer

dedicidir seguir a carreira de Físico. Também agradeço pelos puxões de orelha, quando estes foram necessários.

Ao Jefferson Martins, um ícone em questão de profissionalismo. Obrigado pelos ensinamentos dentro do LEO e do NANO, e muito mais por me aturar durante quatro longos anos no mesmo espaço. Reconheço que sou uma pessoa difícil, mas ao menos não fico de mau humor quando meu almoço atrasa alguns minutos. Brincadeiras a parte, foi maravilhoso ter construído uma amizade contigo. Tenho plena certeza de que isso se estenderá ao longo de nossas vidas, mesmo que estejamos trabalhando em lugares distantes. Também quero registrar meus agradecimentos ao Pristher Marques, pelo animado convívio de laboratório durante quase todos os finais de semana do último ano do doutorado. Foram muitas células solares e sorrisos enquanto trabalhávamos juntos, resultando em uma bela amizade.

Aos meninos superpoderosos: Bruno Randal, Giovanni Romeu e Nayton Vicentini. Os conheci durante minha reta final do doutorado, mas foi tempo suficiente para ganharem minha amizade, admiração e respeito. Sem sombra de dúvidas, o esforço e a dedicação que vejo em vocês trarão bons resultados em pouco tempo. Desejo a vocês sucesso e que continuem trabalhando em harmonia. Que estejam sempre sorrindo e fazendo graça por onde quer que passem.

Agora vamos fazer alguns comentários sobre o meu orientador. Enquanto alunos as vezes falamos que nossos orientadores são nossos “pais científicos”. Para ser sincero, este termo faz juz à luz da verdade. Nossos orientadores sempre estão ali a observar e nos guiar no caminho das pedreiras, mesmo que um pouco distantes. Durante meus anos de doutorado eu costumava reclamar aqui e ali (na verdade quase que todo o tempo hehehe) sobre sua ausência na condição de orientador. Quase no final do doutorado entendi que não houve ausência e sim observação e orientação. Welber, eu não poderia ter feito melhor escolha de orientador dentro da UFJF. Seu modo particular e calmo de orientar, de chamar a atenção e a liberdade de trabalho que você dá para seus alunos é algo fantástico.

Certa vez li algo sobre a diferença entre líderes e chefes e você, sem sombra de dúvidas, é um líder. Meu muito obrigado por ter me dado a oportunidade de trabalhar com os GOs, um tema até então pouco explorado pelo grupo. Digo que abracei a causa

com garra e dedicação e por muitas vezes estive exausto a ponto de pedir para trocar a linha de pesquisa. No entanto, nestes momentos eu me lembrava do primeiro churrasco do grupo que foi feito em sua casa. Nesta oportunidade você me abraçou e disse que nós iríamos fazer o “Óxido de Grafeno PIKAS da Galáxia”; lembrar disso me motivava a continuar tentando e tentando, mesmo em meio aos problemas com os quais que me deparava. Ironia ou não, cá estou a escrever os agradecimentos de uma tese onde fizemos um excelente Óxido de Grafeno, o GO rico em grupos carbonila.

Ao meu co-orientador Cristiano Legnani, um pesquisador nato. Preciso ser sincero e dizer que você é uma pessoa difícil de lidar, mas um ser humano maravilhoso e de grande coração. Mesmo me dando um ‘não’ como primeira resposta para perguntas que você sequer sabia quais eram, é fato que você nunca se negou a me ajudar e eu sou extremamente grato por isso. Foram muitas dicas dentro do laboratório, além das conversas pelos corredores que nos renderam ideias e bons frutos. Fica aqui registrado o meu muito obrigado.

Indhira Maciel e Benjamin Fragneaud, o que dizer de vocês?! Até começo a sorrir enquanto escrevo, pois vocês são ícones e me lembram tudo o que um físico experimental deveria sentir ao entrar em um laboratório: a felicidade plena! É olhar para os equipamentos como se tudo aquilo fosse pura diversão e não apenas mais um dia entediante de trabalho. Agradeço todas as calorosas discussões sobre nossas pesquisas, além da fé que depositaram em mim durante estes anos de convívio. Obrigado pela amizade e carinho.

Agradeço em especial ao meu amigo João Paulo Mendonça, meu físico teórico (alguns diriam que eu deveria usar físico computacional) preferido. Foi muito proveitoso ser teu colaborador de pesquisa nesta história dos GOs, uma parceria que nos rendeu bons trabalhos. Em particular, agradeço aos professores Fernando Sato e Geórgia M. Junqueira, por sempre estarem disponíveis para atacar a pesquisa dos Óxidos de Grafeno em colaboração com nosso grupo. Também quero agradecer aos professores Fernando Stavale (CBPF) e Gustavo Senra (IQ – UFJF) pelas execução das medidas de XPS e RMN, além das riquíssimas discussões que tivemos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Meu muito obrigado às minhas amigas Valéria Bitencourt, Raphaela Lustosa e Máira Miccolis pela confidencialidade e amizade construída nestes tempos frios de Juiz de Fora. Foi difícil me conter durante a defesa ao olhar para a platéia e observá-las vibrando e me passando boas energias! Aos amigos Álvaro Cagnin, Aline Filgueiras, Eloah Ávila, Leonã Flores, Linus Pauling, Naiara Botezine, Pedro Stroppa e Rafaella Ferreira, todos químicos e amigos lindos! Sei que forcei a barra pedindo algumas autoclaves e reagentes emprestados, mas valeu a intenção e ficou a amizade.

Aos demais amigos do Nano: Aline Marinato, Hálíce Xavier, Janaísa Lucas, Nathalia Akemi, Rodrigo Costa e Wellerson Ferreira, meu muito obrigado pela convivência. Aos amigos que sempre estiveram disponíveis para tomarmos aquele café após o almoço: Isis Lee, Josiel Gomes, Everton da Paixão, Leisa Rios e Thamiris Ranquine. Nossas discussões sempre foram muito proveitosas e divertidas.

Por ora o texto já está demasiado grande. Assim, quero agradecer ao Jarne Gomes por sempre estar por perto (na maior parte do tempo) me dando suporte emocional para superar alguns obstáculos, além das dicas básicas para ficar um pouquinho mais ágil no trabalho e na vida. Também agradeço pela ajuda com os *softwares* de desenhos gráficos, uma ajuda fundamental para que eu fizesse boas figuras para esta tese.

Por fim, agradeço aos órgãos de fomento que permitiram a realização desta pesquisa: CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP e INEO.

*“Tudo pode ser, se quiser será  
O sonho sempre vem pra quem sonhar.”*

*(Michael Sullivan)*

*“Minhas raízes estão no ar  
minha casa é qualquer lugar  
se depender de mim eu vou até o fim.”*

*(Humberto Gessinger)*

## Sumário

|  |       |
|--|-------|
| Resumo .....   | xiv   |
| Abstract.....  | xv    |
| Lista de Figuras .....   | xvi   |
| Lista de Tabelas .....   | xxiii |
| Lista de Publicações .....   | xxiv  |
| 1 Introdução .....   | 1     |
| 2 Introdução aos Materiais à base de Carbono .....                           | 5     |
| 2.1 A hibridização e os alótropos do Carbono .....                           | 5     |
| 2.2 O Grafeno .....  | 10    |
| 2.2.1 Estrutura Cristalina .....   | 10    |
| 2.2.2 Estrutura Eletrônica .....   | 11    |
| 2.2.3 Estrutura de Fônons .....  | 13    |
| 2.3 Síntese do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido .....            | 21    |
| 2.3.1 O Processo de Oxidação Química .....                                   | 21    |
| 2.3.2 Os métodos de Redução do Óxido de Grafeno.....                         | 25    |
| 2.3.3 Modelos estruturais e a atual estrutura do Óxido de Grafeno .....      | 28    |
| 2.4 Propriedades do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido.....        | 33    |
| 2.4.1 Propriedades Elétricas e Ópticas .....                                 | 33    |
| 3 Algumas Técnicas Experimentais .....                                       | 35    |
| 3.1 Estudos de Composição .....  | 35    |
| 3.1.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS).....        | 35    |
| 3.1.2 Difração de raios-x (XRD) .....  | 37    |
| 3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA) .....                                  | 38    |
| 3.1.4 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS).....       | 39    |
| 3.1.5 Espectroscopia de espalhamento Raman.....                              | 41    |
| 4 Métodos Experimentais .....  | 44    |
| 4.1 Preparação do Óxido de Grafeno a partir do Grafite .....                 | 44    |
| 4.1.1 Oxidação Química do Grafite em Flocos .....                            | 46    |
| 4.1.2 Exfoliação do Óxido de Grafeno .....                                   | 50    |
| 4.1.3 Deposição das folhas do Óxido de Grafeno sobre substratos.....         | 51    |
| 4.1.4 Reduções Químicas e Térmicas dos Filmes de Óxido de Grafeno.....       | 52    |
| 4.2 Mecanismos de Oxidação do Grafite e a formação do Óxido de Grafeno ..... | 53    |
| 4.2.1 A Primeira e a Segunda etapa de Oxidação.....                          | 53    |
| 4.3 Caracterizações Estruturais do Óxido de Grafeno .....                    | 55    |
| 5 Resultados e Discussões .....  | 57    |
| 5.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS.....                                | 57    |
| 5.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho .....                        | 60    |
| 5.3 Análises Termogravimétricas (TGA) .....                                  | 64    |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 5.4    | Análises estruturais por difração de raios-x (XRD).....  | 66  |
| 5.5    | Espectroscopia Raman.....  | 68  |
| 5.6    | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS).....                                | 72  |
| 5.7    | Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....                                    | 77  |
| 5.8    | Caracterizações Ópticas e Elétricas .....  | 78  |
| 5.9    | Microscopia de Força Atômica (AFM) .....   | 82  |
| 5.10   | Aplicação dos filmes de GO e th-r-GO produzidos neste trabalho em<br>Eletrônica Orgânica ..... | 84  |
| 5.10.1 | Filmes de th-r-GO como Eletrodos Transparentes em OLEDs.....                                   | 84  |
| 5.10.2 | Caracterização dos OLEDs.....  | 85  |
| 5.10.3 | Filmes de GO como Camada Extratora de Buracos em Células Solares .                             | 88  |
| 5.10.4 | Caracterização das Células Solares .....   | 89  |
| 6      | Conclusões e Perspectivas .....  | 95  |
|        | Referências Bibliográficas.....  | 100 |

## Resumo

Nesta tese exploramos a síntese e a caracterização de óxido de grafeno (GO) para aplicações em Eletrônica Orgânica, usando as modificações do método de Hummers. Filmes finos contendo nanofolhas de GO foram preparados usando a técnica de deposição por *sprayer*, e posteriormente reduzidos usando uma combinação de tratamentos químicos e térmicos. Geralmente, filmes de alta qualidade são obtidos usando tratamentos térmicos à aproximadamente 1000 °C, enquanto que a temperatura máxima de tratamento térmico empregada neste trabalho foi de 400 °C, por ser uma condição mandatória quando pretendemos produzir dispositivos orgânicos sobre substratos de vidro. Para atingir este nível de baixas temperaturas, duas etapas de oxidação foram empregadas durante a síntese do GO, a fim de permitir a formação de grupos funcionais carbonila ao invés funcionalização com epoxi. Cada amostra de GO foi estruturalmente e quimicamente analisada usando espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR), difração de raios-x (XRD), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) e microscopia de força atômica (AFM). Os filmes finos condutores de GO exibiram uma resistência de folha de  $3.2 \times 10^3 \Omega/\square$  e transmitância de 80% em 550 nm. Além disso, as análises de espectroscopia Raman, difração de raios-x e AFM mostraram que os filmes química e termicamente reduzidos (th-r-GO) são compostos por mono e bicamadas de nanofolhas de GO com uma baixa rugosidade. Estes filmes foram empregados como anodos transparentes em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Os filmes finos de GO também foram usados como camada transportadora de buracos (HTL) em dispositivos fotovoltaicos. Surpreendentemente, observamos um aumento de 20% na eficiência destes dispositivos em relação aos fabricados usando PEDOT:PSS como camada HTL. A melhoria na performance foi atribuída à composição estequiométrica observada no GO preparado usando a rota descrita neste trabalho.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno; Condutores Transparentes; Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz – OLEDs; Células Solares Orgânicas.

## Abstract

In this thesis, we explore the synthesis and characterization of graphene oxide (GO) for Organic Electronic applications using the modified Hummers' method. GO nanosheets thin films were obtained using the sprayer technique deposition and were further reduced using a combination of chemical and thermal treatments. High-quality films are normally obtained with thermal treatment at temperatures about 1000 °C, while the highest temperatures employed during the thermal treatment in this work were as low as 400 °C, which is a mandatory condition when dealing with organic electronic devices on glass substrates. To reach such a low thermal treatment, a two-step oxidation process was employed in order to allow the formation of carbonyl chemical groups rather than epoxy functionalization. Each GO sample was structurally and chemically analyzed by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), x-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-VIS), thermogravimetric analysis (TGA), Raman spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The GO conducting thin films exhibited a sheet resistance of  $3.2 \times 10^3$  ohm/sq as well as a high transmittance: up to 80% at 550 nm. Furthermore, Raman spectroscopy, x-ray diffraction and AFM show that the thermally reduced thin films are mainly composed of single and bilayer GO nanosheets with a very low average roughness. These thin films have been employed as transparent anodes in organic light emitting diodes (OLEDs). Also, GO thin films were used as hole transport layer (HTL) in organic photovoltaic devices. Surprisingly, we observed an increase of 20% in the efficiency of the devices compared with those fabricated using PEDOT:PSS as HTL. The increase in the performance was attributed to the stoichiometric composition observed on the as prepared GO using the route described in this work.

Keywords: Graphene Oxide; Transparent conductors; Organic Light Emitting Diodes – OLEDs; Organic Solar Cells.

## Lista de Figuras

- Figura 1: Esquema mostrando algumas propriedades físicas do grafeno e uma seleção de potenciais aplicações deste material. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>. ..... 1
- Figura 2: Representação dos formatos dos orbitais atômicos s,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  (superior e inferior esquerdo) e a configuração eletrônica do carbono nos estados fundamental e excitado (direito), respectivamente. As setas vermelhas representam um único elétron. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>. ..... 6
- Figura 3: Diagramas de energias representando a formação dos orbitais  $sp^2$  e  $sp^3$ . O lado direito mostra os respectivos formatos dos orbitais. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>. ..... 7
- Figura 4: Exemplos de materiais de carbono com hibridização  $sp^2$ , incluindo (superior esquerdo) um grafeno, (superior direito) estrutura do grafite, que pode ser visualizada como um empilhamento de monocamadas de grafeno, (inferior esquerdo) nanotubo de carbono de parede simples e (inferior direito) um fulereno, formado por 20 hexágonos de carbono ligados entre si por 12 pentágonos. Figura retirada de Castro *et al.*<sup>34</sup>. ..... 8
- Figura 5: Diagramas moleculares para as moléculas de eteno ( $C_2H_4$ ), benzeno ( $C_6H_6$ ) e para o grafite, mostrando que o aumento da quantidade de orbitais  $\pi$  resulta na formação de bandas de energias quando o número de orbitais tende ao infinito. A parte vermelha das bandas (última figura à direita) representa orbitais preenchidos por elétrons. Cabe ressaltar que as ligações C-C foram negligenciadas nesta representação. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>. ..... 9
- Figura 6: Estrutura cristalina do grafeno (esquerda). O losango pontilhado corresponde a célula unitária no espaço real e possui dois átomos (A e B), sendo delimitado pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . À direita temos a rede recíproca do grafeno, mostrando os vetores de rede  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . O hexágono hachurado representa a primeira zona de Brillouin e nele são mostrados os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M. Figura retirada e adaptada de Jorio *et al.*<sup>35</sup>. ..... 10
- Figura 7: Relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  do grafeno na primeira zona de Brillouin. O gráfico apresentado à esquerda mostra a estrutura eletrônica do grafeno, calculada via DFT, ao longo dos pontos de alta simetria. À direita um zoom próximo de um dos pontos

|  |    |
|--|----|
| de Dirac (pontos K ) das bandas de energia. Figura retirada e adaptada de Dresselhaus <i>et al.</i> <sup>36</sup> .....  | 12 |
| Figura 8: Dispersão de fônons do grafeno. Figura retirada e adaptada de Maultzsch <i>et al.</i> <sup>51</sup> .....  | 14 |
| Figura 9: Vibrações dos dois átomos de carbono que formam a célula unitária do grafeno e correspondem aos seis ramos da dispersão de fônons no ponto $\Gamma$ . Os modos degenerados LO e iTO dão origem a banda G no espectro Raman. Figura retirada e adaptada de Mafra <i>et al.</i> <sup>52</sup> .....  | 15 |
| Figura 10: Espectros Raman típicos (esquerda) de uma amostra de grafeno sem e (direita) com defeitos estruturais mostrando a banda G, as bandas de dupla ressonância D, D', 2D e os sobretons D+D' e 2D'. Figura retirada e adaptada de Beams <i>et al.</i> <sup>49</sup> .....  | 16 |
| Figura 11: Simetria vibracional dos materiais à base de grafite para os modos $A_{1g}$ e $E_{2g}$ , que dão origem as bandas D, 2D e G no espectro Raman. Figura retirada e adaptada de Smith <i>et al.</i> <sup>7</sup> .....   | 17 |
| Figura 12: Processos Raman (superior esquerdo) de primeira ordem que origina a banda G, (inferior esquerdo) segunda ordem inter-vale de um fônon que origina a banda D e (direito) processos Raman de dupla e tripla ressonância (superior e inferior, respectivamente) onde dois fônons dão origem a banda 2D. Figura retirada e adaptada de Beams <i>et al.</i> <sup>49</sup> .....  | 18 |
| Figura 13: Processos Raman de segunda ordem (superior direito e esquerdo) que dão origem as bandas D' e 2D' no grafeno; (inferior) espalhamentos Raman para as bandas G e D para fótons incidentes com diferentes energias, destacando a variação da energia do vetor de onda $q$ do fônon em função do fóton mais e menos energético (seta azul e vermelha, respectivamente). Figura retirada e adaptada de Beams <i>et al.</i> <sup>49</sup> ..... | 19 |
| Figura 14: Comportamento da razão $I_D/I_G$ em função da distância média entre defeitos induzidos por bombardeamento de íons $Ar^+$ . Figura retirada e adaptada de Lucchese <i>et al.</i> <sup>60</sup> .....   | 21 |

- Figura 15: Diagrama esquemático da rota de síntese proposta por Gilje *et al.*<sup>75</sup> e baseada em uma modificação do método de Hummers que permite a formação de folhas de GO altamente esfoliadas e oxidadas. Figura retirada e adaptada de Gao *et al.*<sup>76</sup> ..... 23
- Figura 16: Mecanismo de reação proposto para a redução dos grupos epoxi com hidrazina ( $N_2H_4$ ). Figura retirada e adaptada de Stankovich *et al.*<sup>17</sup> ..... 27
- Figura 17: Funcionalização das bordas dos defeitos após a redução com hidrazina ( $N_2H_4$ ), levando a formação de compostos aromáticos pentagonais (pirazol,  $C_3H_4N_2$ ) contendo dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 2 do anel. Vale ressaltar que a formação destes compostos evidenciam a existência de cetonas adjacentes nas bordas do GO. Figura retirada e adaptada de Dimiev *et al.*<sup>109</sup> ..... 28
- Figura 18: Modelos estruturais propostos ao longo dos anos por Hofmann-Holst, Ruess e Scholz-Boehm para o óxido grafeno. Figura retirada e adaptada de Dreyer *et al.*<sup>120</sup> .... 29
- Figura 19: Modelo estrutural para o GO proposto por Lerf-Klinowski com uma distribuição aleatória de grupos epoxi e hidroxilas no plano basal, além dos grupos hidroxila e carboxila nas bordas das folhas. Como podemos ver, esta proposta não levava em consideração a existência de buracos no plano, assim como a existência dos grupos carbonila. Figura retirada e adaptada de Lerf *et al.*<sup>121</sup> ..... 30
- Figura 20: Modelo estrutural proposto por Szabó-Dékány para o óxido de grafeno, formado por uma alternância não periódica de cadeias de cicloexanos e hexágonos. Figura retirada e adaptada de Szabó *et al.*<sup>122</sup> ..... 31
- Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do (A) grafeno, (B) óxido de grafeno e (C) óxido de grafeno termicamente reduzido. A barra de escala tem 2 nm e é válida para todas as figuras. Na parte inferior de cada imagem apresentamos versões coloridas das mesmas figuras, onde as áreas coloridas em verde, azul e vinho correspondem aos domínios grafíticos, vacâncias e buracos e aos domínios oxidados, respectivamente. Como é evidente nas imagens, os domínios oxidados formam uma fase continua no GO, deixando as regiões grafíticas isoladas, como se eles fossem ilhas separadas pelas regiões oxidadas. Figura retirada e adaptada de Erickson *et al.*<sup>125</sup> ..... 32

- Figura 22: Diagrama representando a interação da radiação, com comprimentos de onda dos raios-x, com um átomo em um experimento XPS. Figura retirada e adaptada de Thomas *et al.*<sup>145</sup> ..... 36
- Figura 23: Diagrama esquemático representando a emissão dos elétrons de *Auger* em uma medida de XPS. Figura retirada e adaptada de Thomas *et al.*<sup>145</sup> ..... 37
- Figura 24: Esquema ilustrando o processo de difração que ocorre em uma rede cristalina. Dois feixes de raios-x de mesmo comprimento de onda e fase são espalhados por diferentes planos. O feixe inferior percorre uma distância extra dada por  $2d\sin(\theta)$ . A interferência construtiva ocorre quando esta distância é igual a um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda  $\lambda$  dos raios-x. Figura retirada e adaptada de Freisinger *et al.*<sup>147</sup> 38
- Figura 25: Ilustração dos orbitais de valência do carbono com hibridização  $sp^2$ . Em (a), os três orbitais planares e o orbital  $\pi$  perpendicular a folha do grafeno. Em (b) mostramos os níveis de energia destes orbitais, onde podemos observar que orbitais ligantes e antiligantes  $\sigma$  e  $\sigma^*$  no grafeno são separados por um *gap* de aproximadamente 12 eV, enquanto que os estados ligantes e antiligantes  $\pi$  e  $\pi^*$  ficam nas proximidades do nível de Fermi ( $E_F$ ). Figura retirada e adaptada de Jorio *et al.*<sup>153</sup> ..... 41
- Figura 26: Diagrama de Jablonski mostrando as transições energéticas para os espalhamentos elásticos e inelásticos da luz. Figura produzida pelo próprio autor. .... 42
- Figura 27: Imagens (a)  $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $NaNO_3$  e do grafite em flocos usados como material de partida; (b) banho de gelo feito durante a mistura dos reagentes; (c) meio reacional após 24 h de reação e (d) após 120 h de agitação constante em temperatura ambiente. .... 49
- Figura 28: Imagens (a) da transferência da dispersão resultante da primeira etapa de oxidação; (b) dispersão diluída com  $H_2SO_4$  5 wt% a aproximadamente 80 °C sob agitação mecânica constante; (c) dispersão formada explicitando a alteração da cor após decorrido 3 h após o início da segunda etapa de oxidação e (d) pasta sólida, contendo GO e impurezas metálicas residuais do processo de síntese, obtida após as etapas de centrifugação. .... 49

- Figura 29: Imagens (a) do GO purificado e seco obtido após as sequências de enxágues durante a síntese; (b) e (c) GO em pó e (d) dispersão aquosa contendo nanofolhas de GO. .... 49
- Figura 30: Dispersões aquosas de óxido de grafeno obtidas após o processo de ultrasonicação em um ultrassom de ponta. Da esquerda para direita, concentrações de 0.1 a 0.5 mg/ml e 1 mg/ml, respectivamente. .... 50
- Figura 31: Representação esquemática de um sistema de deposição por *sprayer* usado para preparar os filmes finos de GO. .... 51
- Figura 32: Sequência de filmes de r-GO após o processo de redução química usando hidrazina hidratada durante 24 h. Da esquerda para direita são apresentados filmes com 5 s, 10 s, 15 s, 20 s, 25 s e 30 s de exposição, respectivamente. .... 52
- Figura 33: Possíveis mecanismos envolvidos durante a segunda etapa de oxidação para (superior) quebra oxidativa das ligações C=C via formação do éster cíclico de manganato, resultando em duas carbonilas e formação do MnO<sub>2</sub>; (inferior) quebra oxidativa das ligações C=C em carbonos secundários, produzindo um grupo carboxila e outro carbonila. Embora não tenha sido representado, também ocorre a liberação de MnO<sub>2</sub>. Figura retirada e adaptada de Kang *et al.*<sup>161</sup> ..... 55
- Figura 34: Espectros de absorção UV-VIS dos filmes finos de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo, e uma outra lâmina foi usada como referência durante a aquisição dos espectros. Figura produzida pelo próprio autor. .... 58
- Figura 35: Gráfico de  $\sqrt{\varepsilon}/\lambda$  versus  $hc/\lambda$  para determinar o gap óptico dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Em violeta o trecho com comportamento linear, que fora extrapolado para obtermos o valor do *gap* óptico. Figura produzida pelo próprio autor. .... 59
- Figura 36: Espectros ATR-FTIR das amostras sólidas (superior) dos flocos de grafite e (inferior) óxido de grafeno, respectivamente. Como podemos observar, o espectro do grafite não apresenta nenhuma banda de absorção característica. Figuras produzidas pelo próprio autor. .... 61

- Figura 37: Espectro ATR-FTIR das amostras sólidas dos óxidos de grafeno química e termicamente reduzidos a 400 °C. Figura produzida pelo próprio autor. .... 63
- Figura 38: Curvas TGA/DTG para (superior) o GO com razões de aquecimento de 5 °C/min e 10 °C/min, e (inferior) r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As medidas foram realizadas com fluxo constante de nitrogênio (50 sccm). As temperaturas em destaque são os pontos em que as taxas de perda de massas são máximas. Figuras produzidas pelo próprio autor. .... 65
- Figura 39: Difractogramas do GO, r-GO, th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C e do grafite em flocos utilizado na síntese do óxido de grafeno. Figura produzida pelo próprio autor. .... 67
- Figura 40: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente do grafite em flocos, adquirido com um laser de comprimento de onda 633nm, potência de 0.2 mW e resolução espectral de 3 cm<sup>-1</sup>. Os espectros estão normalizados ao máximo da intensidade da banda G, centralizada em 1578 cm<sup>-1</sup>. Figura produzida pelo próprio autor. .... 69
- Figura 41: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C, adquiridos com um laser de comprimento de onda 633nm, potência de 0.2 mW e resolução espectral de 3 cm<sup>-1</sup>. Os espectros estão normalizados ao máximo da intensidade da banda G, centralizada em 1590 cm<sup>-1</sup>. Figura produzida pelo próprio autor. .... 69
- Figura 42: Espectro de XPS de alta resolução do filme de GO na região de energia de ligação do carbono 1s. A linha em vermelho corresponde ao espectro experimental, e sua correspondente deconvolução resultou em cinco componentes. A deposição dos filmes envolveu, primeiramente, o crescimento de uma camada de 100 nm de Au sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub>. Figura produzida pelo próprio autor. .... 72
- Figura 43: Espectro de XPS de alta resolução do filme r-GO (superior) e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C (inferior) na região de energia de ligação do carbono 1s. A linha em vermelho corresponde ao espectro experimental, e sua correspondente deconvolução resultou em sete componentes. Figuras produzidas pelo próprio autor. . 74
- Figura 44: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do óxido de grafeno sintetizado via modificação do método de Hummers. Figura produzida pelo próprio autor. .... 77

- Figura 45: Evolução da resistência de folha e da transmitância dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzidos a 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C em função dos tratamentos de redução empregados. Figura produzida pelo próprio autor. .... 78
- Figura 46: Espectro de transmitância na região do visível dos filmes finos de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Figura produzida pelo próprio autor. .... 80
- Figura 47: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) das folhas de GO depositadas a partir das dispersões aquosas, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C (da esquerda para direita, respectivamente). Os filmes finos foram depositados sobre substratos de SiSiO<sub>2</sub>, e a barra de escala representa uma distância de 500 nm. Figura produzida pelo próprio autor. .... 83
- Figura 48: Representação esquemática da arquitetura usada para fabricar o OLED, possuindo a seguinte estrutura (de baixo para cima, com as respectivas espessuras): vidro/th-r-GO 400 °C (20 nm)/CuPc (20 nm)/β-NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (50 nm)/Al (120 nm). Figura produzida pelo próprio autor. .... 84
- Figura 49: Curvas IxV e PxV de um OLED padrão fabricado sobre um filme th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. A figura interna mostra o dispositivo em funcionamento em 8 V. Figura produzida pelo próprio autor. .... 85
- Figura 50: Espectro de eletroluminescência (EL) do OLED fabricado usando Alq<sub>3</sub> como camada emissora. Figura produzida pelo próprio autor. .... 86
- Figura 51: Curvas características de corrente-tensão (IxV) para os dispositivos fotovoltaicos. Em preto, dispositivo sem camada transportadora de buracos; em vermelho com uma camada de 40 nm de PEDOT:PSS e em azul com uma camada de GO depositado por *sprayer* durante 10 s, usando uma dispersão 0.1 mg/ml. Figura produzida pelo próprio autor. .... 90
- Figura 52: Esquema (esquerda) da arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos consistindo em ITO/(PEDOT:PSS ou GO)/CuPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al e (direita) diagrama dos níveis de energia para o eletrodo transparente de ITO (anodo), a camada transportadora de buracos (PEDOT:PSS ou GO), o CuPc (doador), o C<sub>60</sub> (receptor), o BCP (transportador de elétrons) e o eletrodo de alumínio (catodo). Figura retirada e adaptada de Li *et al.*<sup>238</sup>.. 92

## Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Resumo das principais metodologias de síntese usadas para preparar o óxido de grafeno. Tabela reproduzida e modificada a partir de Dreyer <i>et al.</i> <sup>86</sup> .....  | 24 |
| Tabela 2: Comparação entre as propriedades elétricas do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Dados retirados da literatura e devidamente referenciados.  | 34 |
| Tabela 3: Transições eletrônicas responsáveis pela absorção de luz na região ultravioleta-<br>visível do espectro eletromagnético. Dados retirados e adaptados Smith <i>et al.</i> <sup>7</sup> .....  | 40 |
| Tabela 4: Caracterização das componentes do espectro XPS de alta resolução na região<br>do C 1s para os filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. As<br>porcentagens atômicas relativas (%) foram obtidas a partir do ajuste do espectro usando<br>curvas Lorentzianas-Gaussianas e um background Shirley.....  | 73 |
| Tabela 5: Concentrações atômicas de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) no GO,<br>r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. ....   | 76 |
| Tabela 6: Resistência de folha e transmitância (% em 550 nm) de diversos filmes finos de<br>óxidos de grafeno reduzidos usados como eletrodos transparentes reportados na literatura,<br>e os valores para os filmes th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C obtidos neste<br>trabalho. Destaque para a viabilidade de uso das condições de reduções para as aplicações<br>em Eletrônica Orgânica. Dados retirados da literatura..... | 81 |
| Tabela 7: Resumo dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos fabricados com e sem<br>camada transportadora de buracos. Tabela produzida pelo próprio autor. ....   | 91 |
| Tabela 8: Comparação entre as eficiências reportadas para dispositivos fotovoltaicos<br>usando PEDOT:PSS e óxido de grafeno não dopados como HTL. Tabela produzida pelo<br>próprio autor. ....   | 93 |

## Lista de Publicações

1. Almeida de Mendonça, João Paulo; Lima, Alessandro Henrique de; Junqueira, Georgia Maria Amaral; Quirino, Welber Gianini; Legnani, Cristiano; Maciel, Indhira Oliveira; Sato, Fernando. *Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models: theoretical and experimental results*. Materials Research Express, v. 3, p. 055020, 2016.
2. Junqueira, Georgia; Mendonça, João Paulo; Lima, Alessandro Henrique de; Quirino, Welber Gianini; Sato, Fernando. *Enhancement of Nonlinear Optical Properties of Graphene Oxide-based Structures: Push-Pull Models*. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, v. 6, p. 94437-94450, 2016.
3. Alessandro H. Lima, João Paulo Mendonça, Marta Duarte, Fernando Stavale, Cristiano Legnani, Gustavo S. Carvalho, Indhira O. Maciel, Benjamin Fragneaud, Welber G. Quirino. *Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications applications*. Organic Electronics; (Artigo submetido).
4. João paulo A. Mendonça, Alessandro H. Lima, Georgia M. A. Junqueira, Welber G. Quirino, Fernando Sato. *Conformational Study of the Interaction between the Sulfate and the Graphene Sheets*. ACS Journal of the American Chemical Society; (Artigo em fase de revisão com os co-autores).

## 1 Introdução

Desde seu isolamento por Geim e Novoselov em 2004,<sup>1</sup> o grafeno tem recebido considerável atenção da comunidade científica devido suas excelentes propriedades mecânicas,<sup>2</sup> térmicas,<sup>3</sup> químicas,<sup>4</sup> elétricas e ópticas.<sup>5,6</sup> Estas excelentes propriedades físicas, em particular a elevada resistência mecânica, a transparência óptica superior a 90% na região visível e a elevada mobilidade eletrônica fazem com que o grafeno seja considerado material base para ser aplicado em diferentes ramos da tecnologia. Na Figura 1 apresentamos um esquema contendo algumas propriedades físicas do grafeno, assim como uma seleção de potenciais aplicações deste material.



Figura 1: Esquema mostrando algumas propriedades físicas do grafeno e uma seleção de potenciais aplicações deste material. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>.

No entanto, a inviabilidade do processamento do grafeno em meios líquidos limita seu uso, especialmente a produção em larga escala visando aplicações industriais. Particularmente, a produção de grafeno a partir da esfoliação do grafite em fase líquida demanda o uso de solventes orgânicos que agridem o meio ambiente, como dimetilacetamina, dimetilformamida, metilpirrolidona e o orto-diclorobenzeno, por exemplo (DMA, DMF, NMP e o-DCB, respectivamente).<sup>8,9,10</sup> Além disso, os elevados

pontos de ebulição destes solventes dificultam o processo de fabricação e deposição dos filmes finos, fazendo com que o uso de dispersões aquosas de grafeno sejam altamente desejáveis para a preparação destes filmes. Em contraste, o óxido de grafeno (GO, do inglês *Graphene Oxide*), um material quimicamente modificado produzido a partir do grafite, pode ser processado em meios líquidos usando solventes que não agredem ou poluem o meio ambiente como água, por exemplo. O GO pode, ainda, ser reduzido usando uma ampla gama de reagentes químicos e tratamentos térmicos,<sup>11,12,13,14,15</sup> dando origem a um material usualmente denominado óxido de grafeno reduzido (r-GO, do inglês *Reduced Graphene Oxide*).

As modificações químicas e estruturais que são introduzidas no grafite durante a preparação do GO causam alterações substanciais nas propriedades físicas altamente favoráveis e desejáveis do grafeno. Deste modo, em termos químicos, embora o GO seja um material centenário, ele é considerado pela comunidade científica como um novo tipo de material com uma estequiometria não definida. Como discutiremos ao longo desta tese, o primeiro protocolo de preparação do GO foi reportado pela primeira vez a aproximadamente 150 anos atrás.<sup>16</sup> Porém, apenas com a popularidade que o grafeno ganhou após seu isolamento em 2004, é que os pesquisadores ao redor de todo o mundo voltaram sua atenção para o GO na tentativa de usá-lo para produzir grafeno em grandes quantidades. Em particular, com a publicação do trabalho de Stankovich *et al* em 2007,<sup>17</sup> o GO ascendeu aos olhos dos pesquisadores como um material para se preparar nanofolhas de grafeno através da redução química de dispersões aquosas de GO usando hidrazina hidratada ( $N_2H_4$ ).

Embora muitos trabalhos venham reportando diferentes rotas de síntese para se produzir o GO, os maiores esforços da comunidade científica ainda se concentram no entendimento dos mecanismos de redução do GO. Isso se deve ao fato de que, durante a síntese, as folhas de grafeno são altamente oxidadas e os diversos grupos funcionais oxigenados presentes quebram a rede  $sp^2$  do grafeno, desse modo causando alterações significativas em suas propriedades eletrônicas. Com a remoção total dos átomos de oxigênio das folhas do GO a rede  $sp^2$  do grafeno seria restaurada à sua forma original, e então grandes quantidades de grafeno seriam facilmente obtidas. Entretanto, a eliminação destes grupos oxigenados não se dá de forma completa e o material obtido (r-GO) possui propriedades físicas aquém das propriedades exibidas pelo grafeno. Além disso, como veremos nas discussões posteriores, o ambiente químico de síntese do GO cria alguns

defeitos estruturais nas folhas do grafeno que não podem ser completamente restaurados durante os tratamentos de redução.

Mesmo assim, o controle preciso da quantidade e da distribuição dos grupos oxigenados remanescentes após as etapas de redução permitem alterar algumas de suas propriedades físicas, como *gap* eletrônico, condutividade elétrica, módulo de Young e transmitância óptica, por exemplo. Particularmente, o ajuste das propriedades elétricas e ópticas dos filmes de GO e r-GO são especialmente interessantes para as aplicações destes materiais como condutores flexíveis e transparentes nos mais diversos dispositivos eletrônicos, por exemplo.<sup>18</sup>

Assim, as excelentes propriedades físicas do óxido de grafeno fazem com que este material esteja entre os mais cotados para ser usado como eletrodo condutor, transparente e flexível na fabricação de dispositivos orgânicos como células solares (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic Cells*) e dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *Organic Light Emitting Diodes*), dentre outros.<sup>19,20,21,22,23</sup> Atualmente, o óxido transparente mais empregado como anodo na Eletrônica Orgânica é o óxido de índio e estanho ( $\text{Sn:In}_2\text{O}_3$  - ITO, do inglês *Indium Tin Oxide*). Na verdade, este óxido possui elevada transmitância na região do visível (aproximadamente 85% em 550 nm), baixa resistência de folha (entre 10 e 30  $\Omega/\square$ ) e uma elevada função trabalho que permite uma eficaz injeção de buracos; essas características possibilitam a fabricação de dispositivos altamente eficientes.<sup>24</sup>

No entanto, o ITO ainda não é um material ideal para ser usado como eletrodo transparente em Eletrônica Orgânica, principalmente devido à escassez das reservas naturais de índio que faz com que seus custos sofram constantes e significativos ajustes, desse modo tornando o preço desse material extremamente elevado. Além disso, embora alguns trabalhos venham depositando filmes de ITO sobre substratos flexíveis,<sup>25</sup> estes substratos ainda não possuem a mesma flexibilidade quando comparados aos substratos fabricados usando materiais poliméricos ou contendo nanomateriais de carbono, como PEDOT:PSS, nanotubos de carbono, grafeno, etc, por exemplo.

Embora existam diversos métodos de preparação do grafeno,<sup>9,26,27,28</sup> a esfoliação química do grafite para a obtenção do GO/r-GO é considerada um dos métodos mais eficazes para se produzir nanofolhas de grafeno em grandes quantidades a baixos custos. Neste contexto, os filmes de r-GO, materiais condutores que apresentam elevada transparência óptica na região do visível e excelentes propriedades mecânicas, são

considerados um dos melhores candidatos para substituir o ITO como eletrodo transparente nas aplicações em Eletrônica Orgânica.

O presente trabalho teve por objetivo a produção e caracterização de um GO que possuísse particularidades específicas que pudessem ser aplicadas na Eletrônica Orgânica. Dentre as diversas rotas de síntese propostas para se obter o GO, como serão discutidas ao longo desta tese, optamos em usar e alterar uma síntese baseada numa modificação do método de Hummers.<sup>29</sup> Uma vez obtido o material, dispersões coloidais contendo nanofolhas de GO com elevado grau de esfoliação e oxidação foram usadas para preparar filmes finos sobre substratos de vidro, que foram então submetidos a tratamentos químicos e térmicos a fim de restaurarmos suas propriedades elétricas. Estes substratos foram aplicados como anodos na fabricação de um OLED padrão tendo Alq<sub>3</sub> como camada ativa, desse modo demonstrando o possível uso destes filmes como eletrodos transparentes e condutores para aplicações em Eletrônica Orgânica.

Como veremos ao longo das discussões, o GO sintetizado neste trabalho apresentou peculiaridades interessantes em relação à sua composição estequiométrica quando comparado com os GOs preparados usando tanto o método de Hummers<sup>29</sup> quanto algumas de suas modificações.<sup>13,30,31,32</sup> Estas características se mostraram altamente interessantes do ponto de vista outras possíveis aplicações em Eletrônica Orgânica, como o uso dos filmes finos do GO como camada transportadora de buracos em dispositivos fotovoltaicos.

## 2 Introdução aos Materiais à base de Carbono

### 2.1 A hibridização e os alótropos do Carbono

O carbono, o constituinte elementar do grafeno e do grafite, é o sexto elemento da tabela periódica e é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre.<sup>33</sup> O carbono é formado por 6 prótons, 6 elétrons e  $A$  nêutrons, onde  $A = 6, 7$  e  $8$  corresponde aos isótopos  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ , respectivamente. O isótopo  $^{12}\text{C}$  é o mais comum de ser encontrado na natureza e corresponde a 99% dos átomos de carbono, enquanto apenas 1% corresponde ao  $^{13}\text{C}$ . Existem apenas pequenas quantidades de  $^{14}\text{C}$  (aproximadamente  $10^{-12}$  do total de átomos de carbono). Embora o  $^{14}\text{C}$  seja extremamente raro, ele é um importante isótopo usado em estudos de datação geológica. Como o tempo de meia vida do  $^{14}\text{C}$  é de 5700 anos, que corresponde a um valor razoável na escala de tempo da história humana, a medida da concentração de  $^{14}\text{C}$  em compostos orgânicos permite datarmos as atividades biológicas numa escala de até 80.000 anos. Em geral, o carbono é o composto elementar de todas as moléculas orgânicas e o segundo elemento mais abundante no corpo humano e, portanto, o responsável pela vida na Terra.<sup>34</sup>

Em seu estado fundamental os 6 elétrons do carbono estão na configuração  $1s^2, 2s^2$  e  $2p^2$ ; isto é, dois elétrons ocupam o nível mais interno  $1s$ , também chamado de nível de *core*. Estes elétrons estão fortemente ligados ao núcleo e não participam das ligações químicas. Assim, eles têm pequenas influências nas propriedades físicas dos materiais à base de carbono.<sup>35</sup> Os outros 4 elétrons ocupam os orbitais  $2s$  e  $2p$ .

Estes orbitais atômicos são caracterizados por um conjunto de números quânticos ( $n$ ,  $l$  e  $m$ ) que definem a energia do elétron, a forma e a orientação do orbital que eles ocupam. O formato dos orbitais é definido pelo número quântico secundário  $l$ , e é fundamental para entendermos as propriedades físicas dos materiais à base de carbono. O formato dos orbitais  $s$  e  $p$ , que são importantes quando lidamos com materiais grafiticos, são mostrados na Figura 2, e a sobreposição destes orbitais dão origem às ligações químicas covalentes dos compostos orgânicos.

As ligações covalentes são formadas quando dois orbitais atômicos contendo um elétron sofrem sobreposições, permitindo o compartilhamento do elétron entre os dois núcleos. Como vimos, no estado fundamental, o carbono tem dois orbitais ( $p_x$  e  $p_y$ ) que contêm um elétron cada que podem ser usados para formar as ligações. Como a energia dos

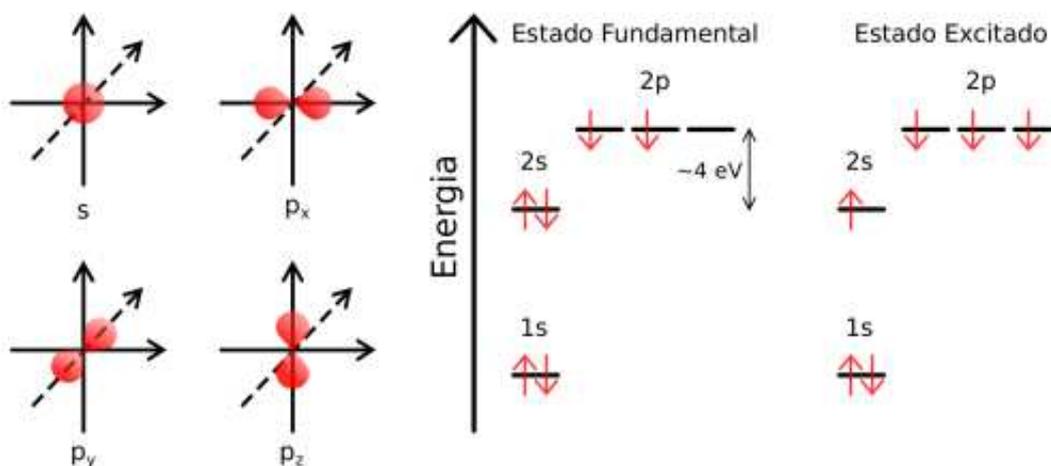


Figura 2: Representação dos formatos dos orbitais atômicos s, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> e p<sub>z</sub> (superior e inferior esquerdo) e a configuração eletrônica do carbono nos estados fundamental e excitado (direito), respectivamente. As setas vermelhas representam um único elétron. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>

orbitais 2p (2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub>) é aproximadamente 4 eV superior à energia do orbital 2s, é energeticamente favorável colocar 2 elétrons no orbital 2s e apenas 2 elétrons nos orbitais 2p. No entanto, na presença de outros átomos (como hidrogênio, oxigênio ou outros átomos de carbono, por exemplo) e devido à pequena diferença de energia entre os orbitais 2s e 2p, ocorre a promoção de um elétron do orbital 2s para um orbital desocupado 2p, permitindo a criação de 4 novos orbitais. Este é o processo onde os orbitais 2s e 2p se sobrepõem para formar os orbitais hibridizados sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, dependendo da quantidade de orbitais 2p que são combinados com o orbital 2s. Isso permite que os átomos de carbono formem ligações com diversos elementos, formando uma variedade de compostos orgânicos, visto que os orbitais hibridizados permitem que um único átomo de carbono se ligue igualmente a até 4 átomos vizinhos. O formato dos orbitais hibridizados sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> do carbono são apresentados na Figura 3.

Os orbitais sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> são importantes quando olhamos para os nanomateriais de carbono, pois eles explicam os dois alótropos originais do carbono, o grafite e o diamante. O diamante é completamente feito de átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup>, onde cada átomo está ligado a quatro outros átomos vizinhos, formando um tetraedro. Já os sistemas com hibridização sp<sup>2</sup> são particularmente interessantes porque moléculas de carbono com dimensionalidades entre zero e três podem ser formadas. Na verdade, o carbono é o único

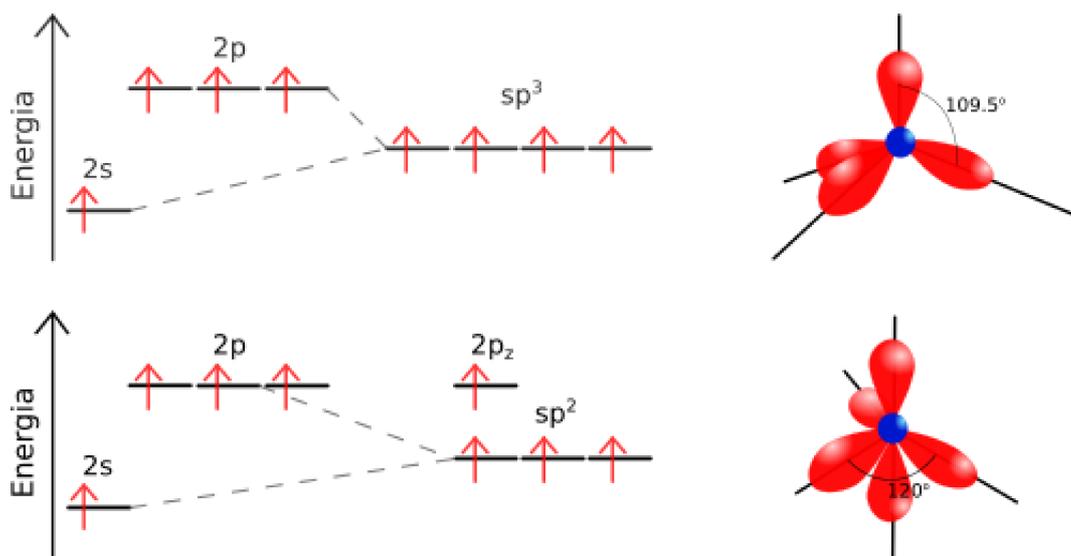


Figura 3: Diagramas de energias representando a formação dos orbitais  $sp^2$  e  $sp^3$ . O lado direito mostra os respectivos formatos dos orbitais. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>

elemento da tabela periódica que tem alótropos  $sp^2$  de zero a três dimensões.<sup>36</sup> Enquanto o grafite, um alótropo de carbono  $sp^2$ , é conhecido há séculos, a descoberta dos fulerenos ( $C_{60}$ ) (0D) em 1985,<sup>37</sup> nanotubos de carbono (1D) em 1991<sup>38</sup> e o isolamento do grafeno (2D) em 2004<sup>1</sup> levou a uma intensificação das pesquisas científicas destes materiais nas duas últimas décadas. Além disso, estes materiais possuem propriedades ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas únicas e extraordinárias decorrentes de suas estruturas e dimensionalidades.<sup>39</sup> Na Figura 4 apresentamos os alótropos do carbono com hibridização  $sp^2$ .

O grafite é formado pelo empilhamento de múltiplas camadas de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Nas folhas do grafite cada átomo de carbono está ligado a três átomos vizinhos numa configuração trigonal planar, formando uma rede hexagonal bidimensional. A diferença entre o tipo de ligação entre o diamante e o grafite tem severas implicações sobre suas propriedades, particularmente nas eletrônicas. Enquanto o diamante é um isolante, o grafite é eletricamente condutor na direção planar. A condutividade elétrica do grafite é oriunda da presença dos elétrons que ocupam os orbitais  $p_z$  situados acima e abaixo do plano das ligações  $sp^2$ . A combinação e a deslocalização destes orbitais são responsáveis pela condutividade elétrica das folhas do grafite.

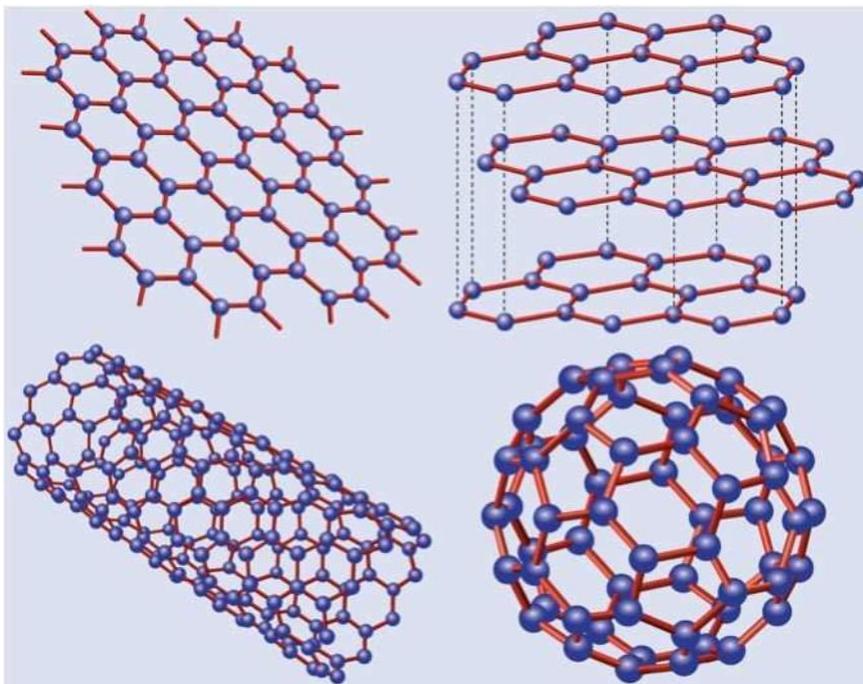


Figura 4: Exemplos de materiais de carbono com hibridização  $sp^2$ , incluindo (superior esquerdo) um grafeno, (superior direito) estrutura do grafite, que pode ser visualizada como um empilhamento de monocamadas de grafeno, (inferior esquerdo) nanotubo de carbono de parede simples e (inferior direito) um fulereno, formado por 20 hexágonos de carbono ligados entre si por 12 pentágonos. Figura retirada de Castro *et al.*<sup>34</sup>

A fim de formar ligações químicas covalentes, elétrons precisam ser compartilhados entre os átomos. Isso é feito através da combinação dos orbitais atômicos. Sobreposições frontais e lado a lado dão origem às ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , respectivamente. No caso do diamante, dois orbitais  $sp^3$  se sobrepõem para formar os orbitais ligantes e antiligantes  $\sigma$  e  $\sigma^*$  entre dois átomos de carbono. Os elétrons que ocupam o orbital  $\sigma$ , que tem menor energia, criam uma ligação C-C. Nos materiais  $sp^2$ , como o grafite, os orbitais  $sp^2$  também são combinados para formar ligações C-C; no entanto, os orbitais  $p_z$  formam ligações deslocalizadas  $\pi$  com os átomos de carbono vizinhos. É interessante notar que não acontece nenhuma sobreposição entre os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  nos sistemas  $sp^2$ .

Um proeminente exemplo de um composto com hibridização  $sp^2$  é o benzeno ( $C_6H_6$ ). Esta molécula é formada por seis átomos de carbono que estão localizados nos vértices de um hexágono. Além das seis ligações  $\sigma$  entre os átomos de carbono, a sobreposição dos seis orbitais  $p_z$  dão origem a três orbitais ligantes e antiligantes  $\pi$  e  $\pi^*$ , respectivamente, então formando três ligações duplas alternadas entre as ligações  $\sigma$ . Quando esse raciocínio é estendido para sistemas com um número muito grande de

átomos de carbono, como o grafite e o grafeno, por exemplo, os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  formam as bandas de valência e condução, respectivamente (Figura 5). Nos materiais  $sp^2$ , a diferença de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é negligenciável e, portanto, elétrons podem ser facilmente elevados do HOMO para o LUMO.

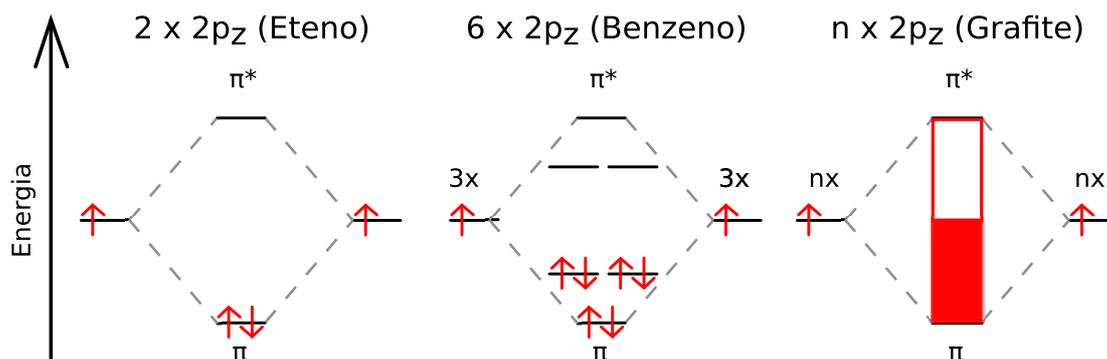


Figura 5: Diagramas moleculares para as moléculas de eteno ( $C_2H_4$ ), benzeno ( $C_6H_6$ ) e para o grafite, mostrando que o aumento da quantidade de orbitais  $\pi$  resulta na formação de bandas de energias quando o número de orbitais tende ao infinito. A parte vermelha das bandas (última figura à direita) representa orbitais preenchidos por elétrons. Cabe ressaltar que as ligações C-C foram negligenciadas nesta representação. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>

A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é conhecida como *gap* e é usada para determinar as propriedades de condução elétrica em um material. Se o *gap* é muito grande, é necessária muita energia para promover um elétron para o LUMO, deste modo restringindo o movimento eletrônico, o que faz do material um isolante. Se o *gap* é pequeno, os elétrons são facilmente excitados (via absorção de fótons ou ganho de energia térmica) do HOMO para o LUMO, e estes materiais são classificados como semicondutores. Se o *gap* for suficientemente pequeno ao ponto de ser negligenciável, como no caso do grafite, então o material é considerado um metal ou semi-metal.<sup>7</sup>

## 2.2 O Grafeno

### 2.2.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina fundamental que constitui a base dos nanomateriais de carbono com hibridização  $sp^2$  é o grafeno. O grafeno consiste em uma folha composta por átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional hexagonal (2D). Sua célula unitária contém dois átomos de carbono inequivalentes A e B, como mostrado pelos vetores unitários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  na Figura 6. Os átomos de carbono em um grafeno monocamada estão localizados nos vértices de um hexágono.

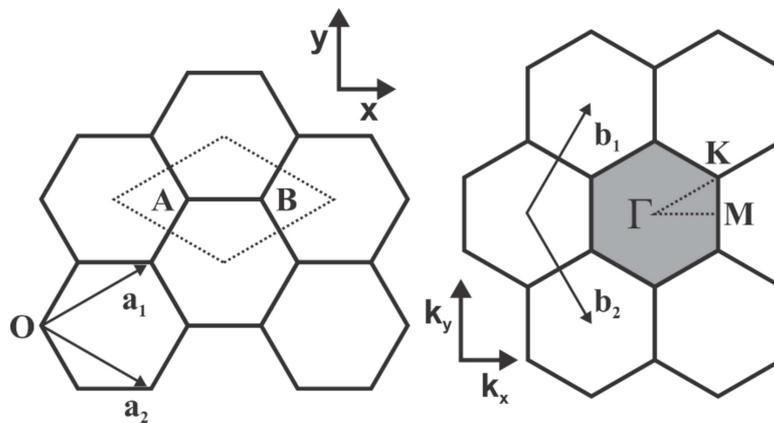


Figura 6: Estrutura cristalina do grafeno (esquerda). O losango pontilhado corresponde a célula unitária no espaço real e possui dois átomos (A e B), sendo delimitado pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . À direita temos a rede recíproca do grafeno, mostrando os vetores de rede  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . O hexágono hachurado representa a primeira zona de Brillouin e nele são mostrados os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M. Figura retirada e adaptada de Jorio *et al.*<sup>35</sup>

Como mostrado na Figura 6, os vetores unitários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  no espaço real da rede hexagonal são expressos, em coordenadas cartesianas, como:

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right); \quad \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right), \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 1.42\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$  corresponde a constante de rede do grafeno. De modo semelhante, a célula unitária no espaço recíproco (também conhecida como

primeira zona de Brillouin) é mostrada no hexágono hachurado na Figura 6. Os vetores de rede  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  do espaço recíproco são dados por:

$$b_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right); b_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad \text{Eq. 2}$$

correspondendo a uma constante de rede com comprimento  $4\pi/\sqrt{3}a$  no espaço recíproco. Os três pontos de alta simetria dentro da primeira zona de Brillouin,  $\Gamma$ , K e M estão localizados no centro, vértice e centro da lateral do hexágono, respectivamente.<sup>40</sup>

### 2.2.2 Estrutura Eletrônica

Como visto anteriormebnte, enquanto os elétrons dos orbitais  $sp^2$  formam as ligações covalentes  $\sigma$ , os elétrons que ocupam os orbitais  $p_z$  formam as ligações  $\pi$ . Os elétrons dos orbitais  $p_z$  (também denominados de elétrons  $\pi$ ) estão mais fracamente ligados aos núcleos e podem, assim, se locomover na rede cristalina ou ser excitados para níveis mais energéticos. Os níveis de energia das ligações  $\sigma$  são distantes do nível de Fermi e geralmente não estão envolvidos com as propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno. Por outro lado, os estados ligantes e antiligantes dos elétrons  $\pi$  estão próximos ao nível de Fermi e são os responsáveis pelas propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno.<sup>36,41</sup>

A estrutura eletrônica do grafeno é, então, descrita pelas bandas de condução e valência para os elétrons  $\pi$  (bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ , respectivamente). A expressão analítica que descreve a dispersão dos elétrons  $\pi$  pode ser obtida usando a aproximação do método das ligações fortes, também conhecido como método *tigth-binding*, onde consideramos apenas a interação entre os primeiros vizinhos, e é dada por:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a_{C-C}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a_{C-C}}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a_{C-C}}{2}\right)}; \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $\gamma_0$  é definido como a integral de transferência entre os orbitais atômicos dos dois átomos de carbonos inequivalentes A e B que formam a célula unitária do grafeno. Os

sinais (+) e (-) dão origem às bandas de valência e condução  $\pi$  e  $\pi^*$ , respectivamente. Utilizando cálculos por primeiros princípios, o valor do parâmetro  $\gamma_0$  foi estimado em  $\gamma_0 = -3.03$  eV.<sup>36</sup> Com este valor a curva de dispersão da energia dos elétrons  $\pi$  pode ser obtida.

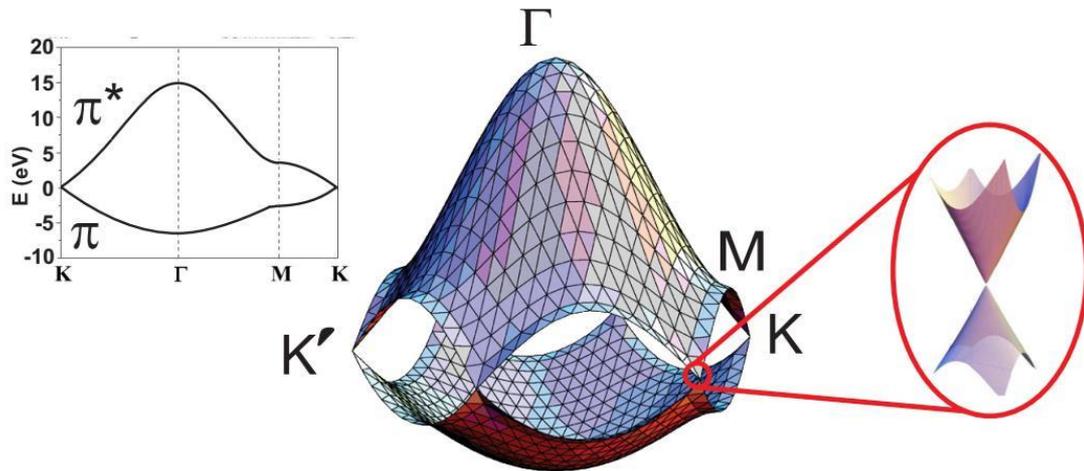


Figura 7: Relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  do grafeno na primeira zona de Brillouin. O gráfico apresentado à esquerda mostra a estrutura eletrônica do grafeno, calculada via DFT, ao longo dos pontos de alta simetria. À direita um zoom próximo de um dos pontos de Dirac (pontos K) das bandas de energia. Figura retirada e adaptada de Dresselhaus *et al.*<sup>36</sup>

Na Figura 7 mostramos essa dispersão em toda a região da primeira zona de Brillouin e, no detalhe, ao longo dos pontos de alta simetria. As bandas de condução e valência se tocam nos extremos dos pontos K, também chamados de pontos de Dirac, que é exatamente onde fica o nível de Fermi. Dado que a célula unitária do grafeno contém dois elétrons  $\pi$  e que estes ocupam a banda de valência, então a banda de condução no grafeno fica completamente vazia. Cálculos de densidade de estados mostram que no nível de Fermi a densidade de estados é nula. Como consequência, temos que o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo.<sup>36</sup>

Nas proximidades do ponto K a relação de dispersão assume um comportamento linear (lado direito da Figura 7), onde:

$$E(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 a_{C-C} \vec{k} = \hbar V_F \vec{k}; \quad \text{Eq. 4}$$

onde  $V_F = \sqrt{3}\gamma_0 a_{C-C} / 2\hbar$  é a velocidade de Fermi dos elétrons. Esta expressão relaciona diretamente o vetor de onda  $\vec{k}$  e a energia através da velocidade de Fermi, que é dada por aproximadamente  $10^6$  m/s (ou  $\gamma_0 \approx 3.0$  eV).<sup>36,42</sup>

### 2.2.3 Estrutura de Fônons

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada pela comunidade científica para investigar as propriedades eletrônicas e estruturais dos mais diversos materiais à base de carbono.<sup>43</sup> Especificamente, as análises Raman são extremamente úteis para obtermos informações sobre o número de camadas, grau de esfoliação, dopagens, desordens e defeitos presentes na estrutura cristalina do grafeno.<sup>44,45,46,47,48,49</sup> Neste sentido, entender a estrutura da dispersão dos fônons<sup>1</sup> no grafeno é essencial para interpretar o espectro Raman dos materiais à base de carbono. Nesta subseção descreveremos rapidamente a relação de dispersão dos fônons do grafeno.

Tradicionalmente, as vibrações são classificadas em relação à direção das ligações C-C dos átomos mais próximos. Portanto, os modos vibracionais são classificados como longitudinais (L) ou transversais (T) se as vibrações são paralelas ou perpendiculares à direção A-B das ligações C-C, respectivamente. Cabe ainda ressaltar que enquanto os modos longitudinais estão sempre no plano, os modos transversais podem ser no plano (i) ou fora do plano (o).

Como o grafeno têm dois átomos por célula unitária (átomos A e B, Figura 6), existem 6 fônons na relação de dispersão das bandas do grafeno (Figura 8).<sup>50</sup> Deste total, três correspondem aos modos acústicos (A) e os outros três aos modos ópticos (O). Para um ramo acústico e um ramo óptico, as vibrações atômicas são perpendiculares ao plano do grafeno, correspondendo aos modos fora do plano (o). Para os outros quatro fônons (dois acústicos e dois ópticos), as vibrações estão no plano (i). No entanto, três fônons que correspondem aos modos acústicos têm frequência nula no ponto  $\Gamma$  (o momentum  $q$  é nulo), sendo que dois deles correspondem às vibrações no plano do grafeno (iLA e iTA), enquanto que o outro corresponde às vibrações fora do plano (oTA).

---

<sup>1</sup> Os átomos que compõem uma rede cristalina estão em constante movimento vibracional em torno de suas posições de equilíbrio. Estas vibrações são quantizadas e seu quantum de energia é denominado de fônon.

Como mostrado na Figura 8, ao longo das direções de alta simetria  $\Gamma$  M e  $\Gamma$  as seis curvas de dispersão correspondem aos modos iLO, iTO, oTO, iLA, iTA e oTA. Nas proximidades do ponto  $\Gamma$ , os modos iTO e iLO são duplamente degenerados e correspondem às vibrações da sub rede A contra a sub rede B.<sup>50</sup>

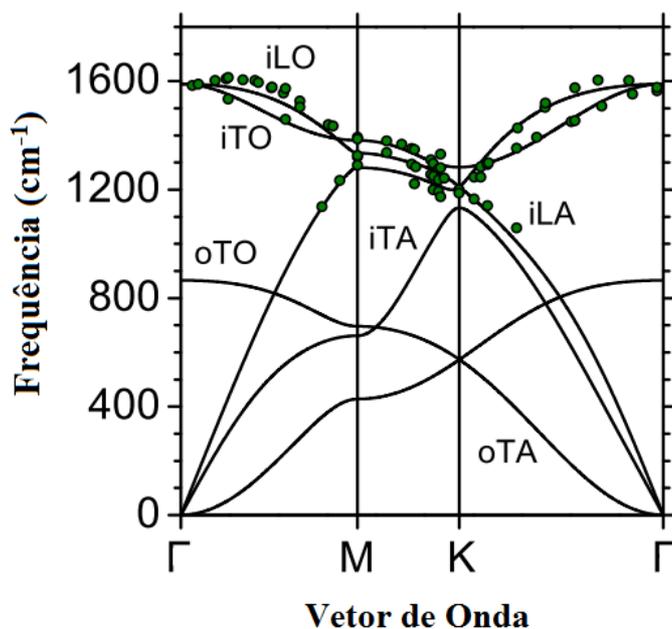


Figura 8: Dispersão de fônons do grafeno. Figura retirada e adaptada de Maultzsch *et al.*<sup>51</sup>

Os fônons iLO/iTO podem ser visualizados no espectro Raman em aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$  e são conhecidos como banda G. Como veremos posteriormente, ele corresponde a uma das bandas mais proeminentes no espectro Raman do grafeno. Os fônons nas proximidades do ponto K também são especialmente importantes e estão relacionados com as bandas D e 2D (também conhecida como G', observados em aproximadamente  $1350$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, usando uma linha de laser em  $514\text{ nm}$ )<sup>44</sup> do espectro Raman do grafeno. Na Figura 9 mostramos as vibrações dos átomos de carbono que formam a célula unitária do grafeno para cada um dos ramos da dispersão de fônons.

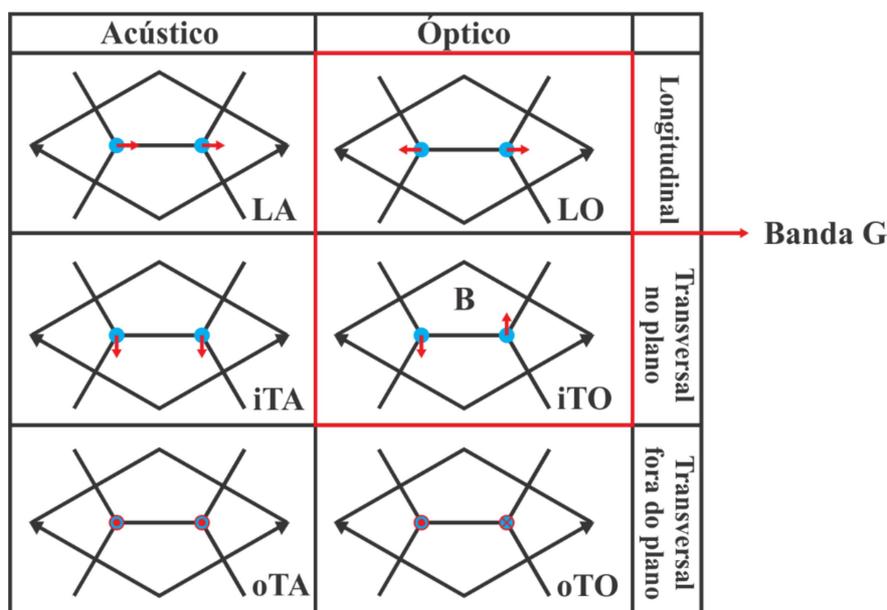


Figura 9: Vibrações dos dois átomos de carbono que formam a célula unitária do grafeno e correspondem aos seis ramos da dispersão de fônons no ponto  $\Gamma$ . Os modos degenerados LO e iTO dão origem a banda G no espectro Raman. Figura retirada e adaptada de Mafra *et al.*<sup>52</sup>

### 2.2.3.1 Origem das Bandas Raman no Grafeno

O espectro Raman do grafeno exibe duas bandas características: a banda G e a banda 2D (também denominada de G'). Na Figura 10 apresentamos os espectros Raman típicos de um grafeno sem e com defeitos estruturais (esquerda e direita, respectivamente). Podemos ver que as bandas D, D' e o sobretom D+D' são modos adicionais inativos em um grafeno perfeito, mas que se tornam ativos na presença de defeitos. Todas estas bandas serão discutidas abaixo. Além disso, como veremos em discussões posteriores, a espectroscopia Raman é um processo de espalhamento inelástico que tem origem nas diferentes interações da luz com os sólidos. Nos materiais grafíticos, o espalhamento inelástico resulta principalmente das interações elétron-fônons.<sup>53,54,55</sup> Por isso foi necessário fazer uma breve discussão da dispersão de fônons antes de discutir o espectro Raman do grafeno.<sup>51,55</sup>

A principal banda Raman é um processo de espalhamento de primeira ordem e é conhecida como banda G (centrada em aproximadamente  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ). Esse modo corresponde aos estiramento no plano das ligações carbono-carbono e pertencem à representação de simetria irredutível  $E_{2g}$ . Esta banda está presente na maioria dos nanomateriais de carbono com estrutura  $sp^2$ , como o grafite, grafeno, fulereno e nanotubos

de carbono, por exemplo.<sup>49</sup> A banda G tem origem a partir dos fônons do ponto  $\Gamma$  no centro da primeira zona de Brillouin.

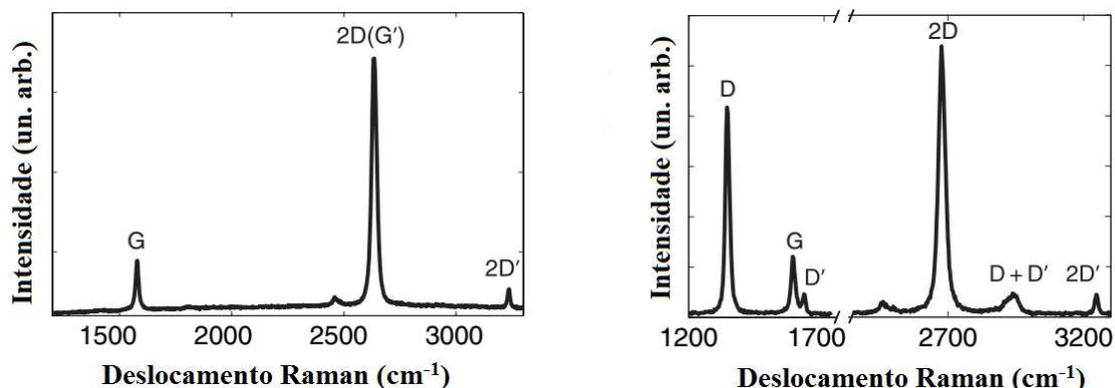


Figura 10: Espectros Raman típicos (esquerda) de uma amostra de grafeno sem e (direita) com defeitos estruturais mostrando a banda G, as bandas de dupla ressonância D, D', 2D e os sobretons D+D' e 2D'. Figura retirada e adaptada de Beams *et al.*<sup>49</sup>

Na Figura 11 mostramos uma ilustração de um dos modos de estiramento da banda G do grafeno. O mecanismo que dá origem a esta banda começa com a absorção de um fóton que, ressonantemente, excita um elétron para a banda de condução, criando um par elétron-buraco no grafeno. O elétron é, então, inelasticamente espalhado por um fônon iTO ou iLO no centro da primeira zona de Brillouin. Em seguida, o par elétron-buraco sofre uma recombinação radiativa, emitindo um fóton com energia deslocada pela quantidade de energia cedida ao fônon, como mostrado na Figura 12. Os fônons envolvidos no processo da banda G tem momentum muito pequenos ( $q \approx 0$ ).

O pico mais intenso do grafeno é a banda 2D, em aproximadamente  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , que é um processo de espalhamento de segunda ordem originado a partir do modo de respiração dos anéis aromáticos (Figura 11). Este modo pertence a representação de simetria irredutível  $A_{1g}$  no ponto K (ou K') da primeira zona de Brillouin. Na Figura 12 mostramos um diagrama do processo envolvido na formação da banda 2D. O processo começa com a absorção de um fóton por um elétron no ponto K. O elétron é, então, inelasticamente espalhado por um fônon iTO com momentum  $q$  para o ponto K'. Como o processo Raman exige conservação de energia e momento, o elétron precisa ser espalhado de volta para o ponto K antes de se recombinar com o buraco. Assim, o elétron é novamente espalhado por um fônon iTO com momento  $-q$  de volta para o ponto K, dentro da primeira zona de Brillouin. Este processo também pode ser de tripla

ressonância, no qual o elétron e o buraco são espalhados por fônons iTO com momentum  $q$  do ponto K para K', onde sofrem recombinação, emitindo um fóton. Experimentalmente, esta banda pode ser usada para determinar o número de camadas do grafeno.<sup>44</sup>

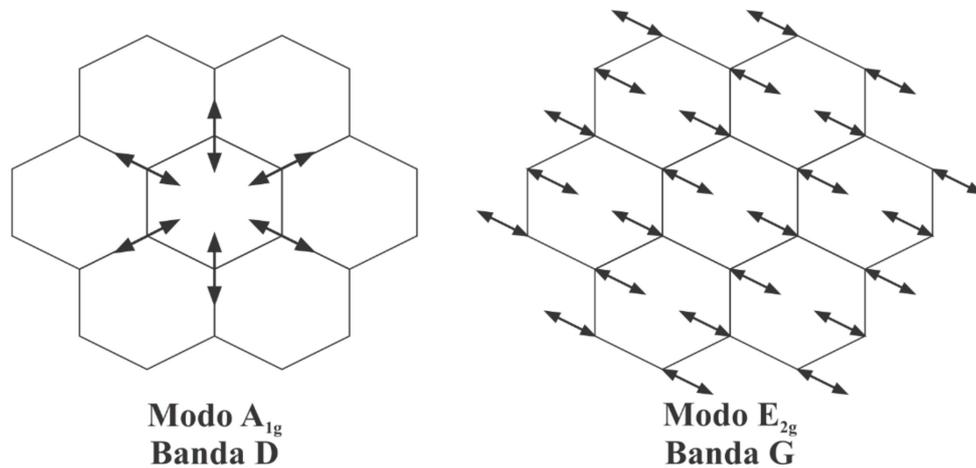


Figura 11: Simetria vibracional dos materiais à base de grafite para os modos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$ , que dão origem as bandas D, 2D e G no espectro Raman. Figura retirada e adaptada de Smith *et al.*<sup>7</sup>

Outra importante banda Raman é o modo induzido pela presença de desordens: a banda D, que ocorre em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  para uma excitação com energia de  $2.41\text{ eV}$  ( $514\text{ nm}$ ).<sup>56</sup> Esta banda envolve um fônon iTO nas proximidades do ponto K, de modo semelhante a banda 2D. No entanto, ao contrário das bandas G e 2D, a banda D exige a presença de um defeito para que ocorra a conservação do momento. Neste caso, o elétron é inelasticamente espalhado por um fônon iTO para o ponto K', e posteriormente elasticamente espalhado de volta para o ponto K por um defeito.<sup>53,57,58</sup> Como este processo envolve apenas um fônon, o deslocamento Raman da banda D corresponde a metade do deslocamento Raman da banda 2D. Na conservação do momento, a presença de um defeito nada mais é do que a quebra da simetria da rede do grafeno, como os defeitos do tipo  $sp^3$ ,<sup>59</sup> vacâncias,<sup>60,61</sup> ondulações e inclusive as bordas da folha do grafeno.<sup>62,63,64</sup>

Dentre os modos de menor intensidade temos a banda D', que pode ser vista em aproximadamente  $1620\text{ cm}^{-1}$  no grafeno defeituoso.<sup>65</sup> Neste caso, o elétron é inelasticamente espalhado por um fônon iLO com momentum  $q$  e, então, elasticamente espalhado por um defeito, sofrendo recombinação com o buraco. Aqui, o espalhamento do elétron pelo fônon conecta dois pontos pertencentes ao mesmo ponto K, e são

denominados de processos intra-vale, como mostrado na Figura 13. Já na banda  $2D'$ , o sobretom da banda  $D'$ , o elétron é inelasticamente espalhado por dois fônons com momentum  $q$  e  $-q$ , respectivamente.

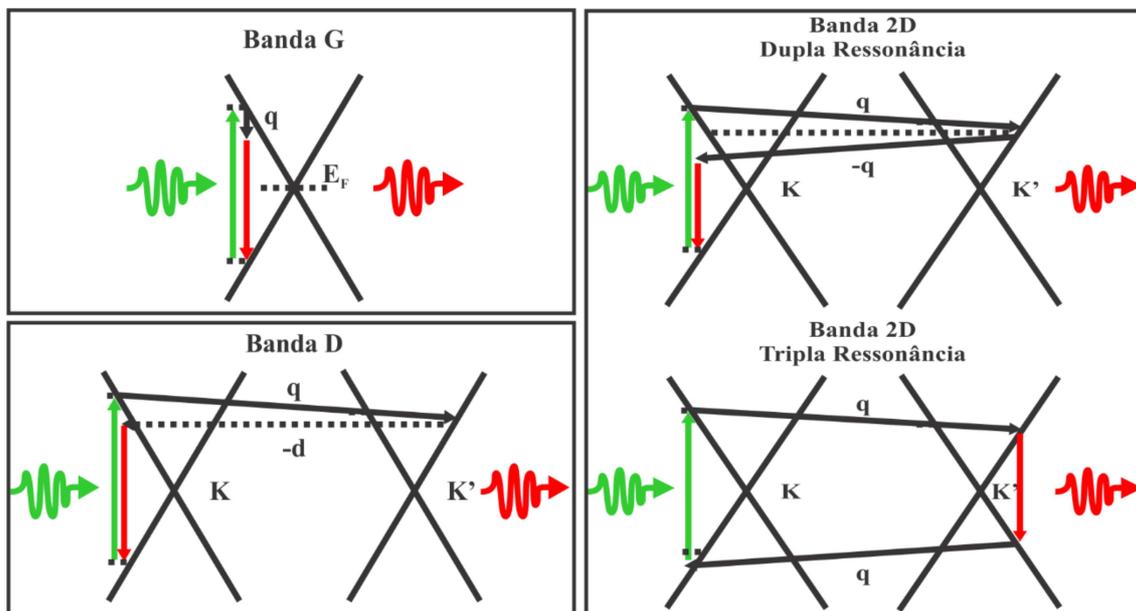


Figura 12: Processos Raman (superior esquerdo) de primeira ordem que origina a banda G, (inferior esquerdo) segunda ordem inter-vale de um fônon que origina a banda D e (direito) processos Raman de dupla e tripla ressonância (superior e inferior, respectivamente) onde dois fônons dão origem a banda 2D. Figura retirada e adaptada de Beams *et al.*<sup>49</sup>

Dentre os modos de menor intensidade temos a banda  $D'$ , que pode ser vista em aproximadamente  $1620 \text{ cm}^{-1}$  no grafeno defeituoso.<sup>65</sup> Neste caso, o elétron é inelasticamente espalhado por um fônon iLO com momentum  $q$  e, então, elasticamente espalhado por um defeito, sofrendo recombinação com o buraco. Aqui, o espalhamento do elétron pelo fônon conecta dois pontos pertencentes ao mesmo ponto K, e são denominados de processos intra-vale, como mostrado na Figura 13. Já na banda  $2D'$ , o sobretom da banda  $D'$ , o elétron é inelasticamente espalhado por dois fônons com momentum  $q$  e  $-q$ , respectivamente.

Uma das principais características do espalhamento de dupla ressonância é a variação do vetor de onda  $q$  do fônon com a energia de excitação. Ainda na Figura 13 mostramos os processos de espalhamentos para dois fótons com diferentes energias, dando origem a banda G e banda D. No caso do processo de segunda ordem (banda D, por exemplo), quanto maior a energia do fóton incidente, maior será o vetor de onda do

fônon envolvido no processo de espalhamento. Como diferentes fótons excitam os elétrons para diferentes pontos dentro da banda de condução, então diferentes valores de  $q$  são atingidos e as dispersões dos elétrons e fônons são estudadas usando diferentes linhas de laser.

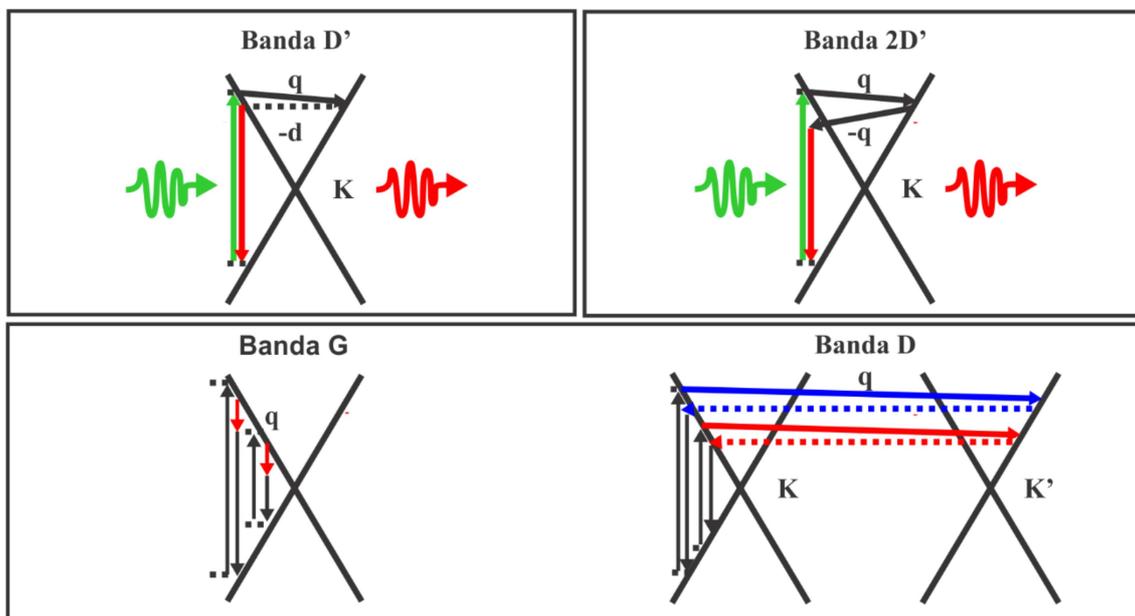


Figura 13: Processos Raman de segunda ordem (superior direito e esquerdo) que dão origem as bandas D' e 2D' no grafeno; (inferior) espalhamentos Raman para as bandas G e D para fótons incidentes com diferentes energias, destacando a variação da energia do vetor de onda  $q$  do fônon em função do fóton mais e menos energético (seta azul e vermelha, respectivamente). Figura retirada e adaptada de Beams *et al.*<sup>49</sup>

### 2.2.3.2 Determinação da quantidade de defeitos usando espectroscopia Raman

A razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) é amplamente usada para caracterizar a quantidade de defeitos presentes em materiais gráfiticos, fornecendo informações sobre a cristalinidade destes materiais. Cançado *et al.*<sup>61</sup> mostrou que a intensidade da banda D comparada à intensidade da banda G aumenta com a diminuição da distância entre defeitos no grafeno. Contudo, esta razão atinge um máximo na concentração de defeitos antes do grafeno começar a amorfizar. Então, abaixo deste limite, um aumento na quantidade de defeitos provoca uma diminuição na razão  $I_D/I_G$ .

As razões  $I_D/I_G$  do espectro Raman de materiais gráfiticos com estrutura  $sp^2/sp^3$  vem sendo amplamente utilizadas para avaliar o tamanho médio dos domínios  $sp^2$  nestes materiais.<sup>47,66,67,68</sup> No entanto, como apresentado por Lucchese *et al.*,<sup>60</sup> uma análise

precisa deve levar em consideração a existência de dois regimes para o comportamento da razão  $I_D/I_G$ . Em um primeiro momento (regime de baixa densidade de defeitos), à medida que a desordem na rede do grafeno começa a aumentar, a razão  $I_D/I_G$  primeiro experimenta um aumento. Em um segundo momento (regime de alta densidade de defeitos), com o contínuo aumento da desordem e a consequente perda de átomos de carbono da rede, a razão  $I_D/I_G$  começa a diminuir devido a atenuação não linear das bandas Raman. A partir deste ponto o material começa a amorfizar.

No regime de baixa densidade de defeitos a razão  $I_D/I_G$  pode ser aproximada por uma relação empírica relacionando esta razão à distância entre dois defeitos adjacentes  $L_D$ :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_D^2}, \quad \text{Eq. 5}$$

onde  $C(\lambda)$  é um parâmetro empírico dependente do comprimento de onda da linha de excitação do laser.<sup>60</sup>

Ainda no regime de baixas densidades e considerando os defeitos presentes nas bordas dos materiais gráfiticos, a relação de Tuinstra-Koenig<sup>66</sup> é mais apropriada para avaliar a distância média entre os defeitos, sendo dada por:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_D}, \quad \text{Eq. 6}$$

onde  $C(\lambda)$  vale aproximadamente 44 e 83 Å para as linhas de laser 514.5 nm e 633 nm, respectivamente.<sup>43,69</sup> Mesmo que esta expressão não seja válida para o regime de altas densidades, ela é amplamente utilizada para determinar a distância entre defeitos em GOs e r-GOs.<sup>70,71,72</sup> Embora Ferrari *et al.*<sup>43</sup> tenham proposto uma expressão para o regime de alta densidade de defeitos em materiais de carbono altamente desordenados e amorfos, Lucchese *et al.*<sup>60</sup> (Figura 14) propuseram uma expressão única válida para os dois regimes, dada por:

$$\frac{I_D}{I_G} = C_A \frac{r_A^2 - r_S^2}{r_A^2 - 2r_S^2} \left[ \exp\left(-\pi \frac{r_S^2}{L_D^2}\right) - \exp\left(-\pi \frac{r_A^2 - r_S^2}{L_D^2}\right) \right] + C_S \left[ 1 - \exp\left(-\pi \frac{r_S^2}{L_D^2}\right) \right], \quad \text{Eq. 7}$$

onde  $C_A$  é o máximo valor possível que a razão  $I_D/I_G$  pode assumir no grafeno,  $C_S$  é o valor de  $I_D/I_G$  no limite máximo de desordem,  $r_A$  é o raio de uma região circular estruturalmente desordenada e  $r_S$  é o raio da região ativada pela presença do defeito. Estes raios foram estimados a partir do ponto de impacto de um íon de  $\text{Ar}^+$  com uma folha de grafeno, conforme proposto no modelo.

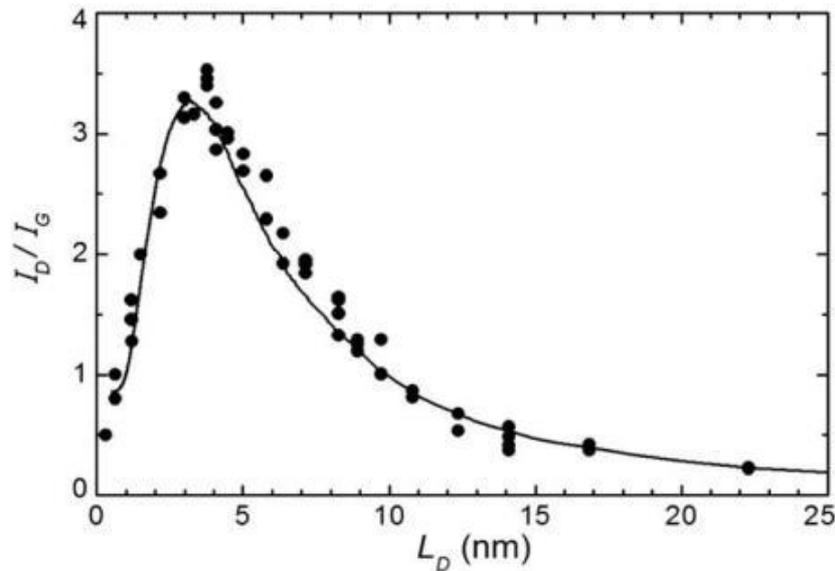


Figura 14: Comportamento da razão  $I_D/I_G$  em função da distância média entre defeitos induzidos por bombardeamento de íons  $\text{Ar}^+$ . Figura retirada e adaptada de Lucchese *et al.*<sup>60</sup>

## 2.3 Síntese do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido

### 2.3.1 O Processo de Oxidação Química

Nesta sessão introduziremos, em ordem cronológica, quatro diferentes métodos químicos usados para preparar o óxido de grafeno. Estas receitas incluem os métodos de

Brodie e Staudenmaier, o método de Hummers e suas modificações, além do método de Tour.

### ***2.3.1.1 Os métodos de Brodie e Staudenmaier***

O óxido de grafite (GO) foi preparado pela primeira vez por Brodie, quando ele estava investigando a química do grafite em meados de 1859.<sup>16</sup> Ele obteve um novo tipo de composto ao adicionar clorato de potássio (KClO<sub>3</sub>) em uma mistura de grafite em ácido nítrico fumegante (HNO<sub>3</sub>). As análises posteriores mostraram que este novo composto era formado por carbono, hidrogênio e oxigênio. Após repetidas etapas de lavagens para eliminar os sais inorgânicos produzidos durante a reação, o óxido de grafite formado adquiriu uma tonalidade amarelo claro e não mostrou nenhuma alteração em outros tratamentos oxidantes adicionais que foram realizados. Em seus artigos, Brodie enfatizou que o produto não poderia ser produzido durante tratamentos prolongados. De acordo com suas análises elementares, a fórmula molecular do óxido de grafite era C<sub>11</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>.

Uma das primeiras melhorias do método proposto por Brodie foi realizada em 1898 por Staudenmaier.<sup>73</sup> Duas alterações principais foram introduzidas: (i) a inserção de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para aumentar a acidez da mistura e (ii) a adição de múltiplas alíquotas de KClO<sub>3</sub> no meio reacional durante o curso da reação. Estas duas modificações resultaram na formação de um óxido de grafite altamente oxidado (comparado a composição final do mesmo produto obtido por Brodie) e simplificaram o processo de síntese do GO. No entanto, o método de Staudenmaier era demorado e perigoso: a adição de KClO<sub>3</sub> demorava ao menos uma semana e a liberação de dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) necessitava ser eliminada em uma atmosfera invertida devido aos constantes riscos de explosão. Assim, novas modificações e métodos de oxidação do grafite necessitavam ser desenvolvidos e investigados, pois além dos problemas anteriores, esta reação liberava dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e tetraóxido de dinitrogênio (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), dois gases altamente tóxicos.

### ***2.3.1.2 O método de Hummers e os métodos de Hummers modificados***

Quase 60 anos após a introdução da proposta de Staudenmaier, os químicos Hummers e Offeman desenvolveram uma nova metodologia para produzir GO, o

conhecido método de Hummers.<sup>29</sup> Neste método, uma mistura de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) foi preparada e mantida abaixo de  $45\text{ }^\circ\text{C}$  para oxidar o grafite. De acordo com as descrições, o processo de oxidação completo terminava em aproximadamente 2h e o material formado apresentava um grau de oxidação mais elevado do que o produto obtido usando o método de Staudenmaier.

No entanto, foi reportado que as camadas intermediárias dos óxidos de grafeno preparados usando o método de Hummers não eram completamente oxidadas; um tratamento químico que permitisse uma pré-expansão das camadas do grafite seria fundamental para alcançar um maior grau de oxidação no método de Hummers. Estes tratamentos adicionais deram origem aos então denominados métodos de Hummers modificados. Kovtyukhova *et al.*<sup>74</sup> foi o primeiro pesquisador a fazer um pré-tratamento do grafite usando uma solução de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) e pentóxido de fosforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante várias horas.

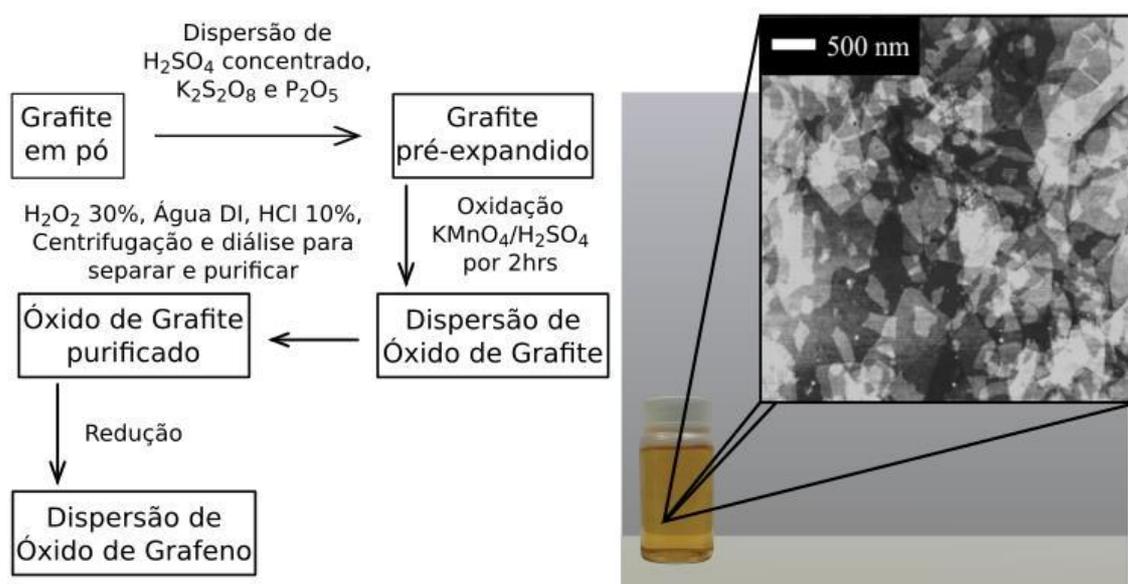


Figura 15: Diagrama esquemático da rota de síntese proposta por Gilje *et al.*<sup>75</sup> e baseada em uma modificação do método de Hummers que permite a formação de folhas de GO altamente esfoliadas e oxidadas. Figura retirada e adaptada de Gao *et al.*<sup>76</sup>

A dispersão resultante foi diluída com água, filtrada e lavada e o grafite pré-oxidado foi seco antes de realizarem a rota de síntese do GO proposta por Hummers. Posteriormente, foi reportado que o pré-tratamento introduzido por Kovtyukhova não

seria necessário se os flocos de grafite tivessem dimensões laterais muito pequenas, ou ainda se ele fosse termicamente expandido antes da reação de oxidação.

Outras modificações incluem apenas o aumento da quantidade de permanganato de potássio, por exemplo.<sup>75,77</sup> A metodologia proposta por Gilje *et al.*<sup>75</sup> e Chen *et al.*<sup>77</sup> são amplamente usadas para preparar GOs. Os óxidos de grafeno produzidos usando as modificações do método de Hummers podem ser formados por lâminas altamente esfoliadas com aproximadamente 1 nm de espessura (correspondendo a uma única camada de GO) e, em média, podem atingir dezenas de  $\mu\text{m}$  de diâmetro.<sup>78,79,80,81,82</sup> Na Figura 15 apresentamos um diagrama esquemático da rota proposta por Gilje *et al.*<sup>75</sup>

### 2.3.1.3 O método de Marcano e Tour

Desde o isolamento do grafeno em 2004,<sup>1</sup> o óxido de grafeno rapidamente se tornou o centro de estudos de vários pesquisadores da área de nanomateriais de carbono. Muitos trabalhos envolvendo o estudo da estrutura química, os métodos de redução mais eficientes e aplicações vem sendo publicados desde então. Em 2010, uma nova forma de produzir GO foi introduzida por Marcano e Tour *et al.*<sup>83</sup> Em seu processo, eles evitaram o uso de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), aumentaram a quantidade de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e introduziram um novo tipo de ácido na reação: o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Tabela 1: Resumo das principais metodologias de síntese usadas para preparar o óxido de grafeno. Tabela reproduzida e modificada a partir de Dreyer *et al.*<sup>86</sup>

| Método         | Oxidantes                            | Meio Reacional   | <sup>c</sup> Razão C/O | <sup>c</sup> Razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> | Refs. |
|----------------|--------------------------------------|--|------------------------|---|-------|
| Brodie         | KClO <sub>3</sub>                    | <sup>a</sup> HNO <sub>3</sub>                                  | 2.9                    | 0.88  | 16    |
| Staudenmaier   | KClO <sub>3</sub>                    | <sup>a</sup> HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 2.47                   | 0.89  | 73    |
| Hofmann        | KClO <sub>3</sub>                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + <sup>b</sup> HNO <sub>3</sub> | 2.71                   | 0.87  | 87    |
| Hummers        | KMnO <sub>4</sub> +NaNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                 | 2.05                   | 0.87  | 29    |
| Marcano e Tour | KMnO <sub>4</sub> <sup>83</sup>      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1.95                   | 0.85  | 83    |

<sup>a</sup> Ácido nítrico fumegante (> 90 %);

<sup>b</sup> Ácido nítrico 65 %.

<sup>c</sup> Dados obtidos por análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) e espalhamento Raman (514 nm), retirados dos estudos reportados por Chua *et al.*,<sup>88</sup> onde GOs foram preparados e quimicamente analisados usando quatro metodologias distintas. Os dados para o método de Brodie foram retirados dos estudos de Botas *et al.*<sup>30</sup>

O óxido de grafeno formado usando esta rota possui um elevado grau de oxidação. Uma das maiores vantagens deste protocolo é a ausência do  $\text{NaNO}_3$ , que por sua vez elimina a emissão de gases altamente tóxicos como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{ClO}_2$  durante a reação. Além disso, o ácido fosfórico causa menos danos no plano basal das camadas do grafite durante a reação e o GO formado tem uma menor quantidade de defeitos estruturais (como vacâncias e buracos) do que o GO obtido pelo método de Hummers. Estes buracos são formados durante a oxidação do GO devido a remoção de átomos de carbono que são eliminados sob a forma de monóxido e dióxido de carbono ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , respectivamente).<sup>70,84,85</sup> Na Tabela 1 apresentamos um resumo dos principais métodos de síntese do GO acima discutidos, e algumas características observadas.

### 2.3.2 Os métodos de Redução do Óxido de Grafeno

Como os óxidos de grafeno são isolantes devido a quebra da rede  $\text{sp}^2$  durante o processo de oxidação do grafite, a redução do GO é considerada um dos métodos mais simples e efetivos para restaurar suas propriedades elétricas.<sup>89,90</sup> O produto destas reações tem recebido diversos nomes, incluindo: óxido de grafeno reduzido (r-GO, do inglês *Reduced Graphene Oxide*) e grafeno. Porém, é mais apropriado nos referir aos produtos oriundos da redução dos GOs como óxidos de grafeno reduzidos, pois as propriedades elétricas destes materiais não são as mesmas que as do grafeno.<sup>91</sup> Além disso, mesmo após os procedimentos de redução, os r-GOs apresentam quantidades significativas de átomos de oxigênio em sua composição, assim como vacâncias e buracos.

Como previamente discutido, a adição de grupos funcionais oxigenados introduz carbonos  $\text{sp}^3$  na rede do grafeno, limitando a condutividade elétrica do GOs. Em um processo de redução ideal todos os átomos de carbono  $\text{sp}^3$  seriam convertidos para  $\text{sp}^2$  e os níveis de condutividade elétrica seriam restaurados aos valores obtidos para o grafeno. No entanto, a maioria dos métodos de redução são agressivos e a eliminação dos grupos funcionais ocasiona a formação de defeitos estruturais na rede dos r-GOs.<sup>92</sup> A associação destes defeitos com a presença dos grupos funcionais que não são completamente eliminados causam uma diminuição na condutividade das folhas do r-GO quando comparadas ao grafeno.<sup>70</sup> Além disso, como as medidas para avaliar as propriedades elétricas geralmente são feitas nos filmes de r-GO, os efeitos das resistências elétricas geradas nas interjunções das nanofolhas de r-GO acabam limitando a condutividade

elétrica, justificando assim a queda observada na condutividade elétrica dos filmes de r-GO quando comparadas aos valores obtidos para o grafeno.

Atualmente, diversos métodos de redução do GO são apresentados na literatura.<sup>11,91,93</sup> e, dentre eles, um dos mais simples é a redução térmica. Embora os mecanismos químicos precisos e exatos de como o GO é termicamente reduzido ainda não estejam completamente esclarecidos; análises XPS reportadas em diferentes trabalhos tem fornecido estimativas sobre a dinâmica da redução dos grupos oxigenados durante os tratamentos térmicos.<sup>12,72,94,95</sup> Ganguly *et al.*<sup>95</sup> mostraram que as populações dos grupos epoxi, carbonila e carboxila (C-O-C, C=O e HO-C=O, respectivamente) diminuem com o aumento da temperatura, enquanto que as concentrações dos grupos hidroxila (C-OH) primeiro aumentam e então, diminuem acima 400 °C. Eles relacionaram esse aumento à formação de grupos fenólicos em detrimento à redução dos grupos epoxi.

As reduções térmicas dos filmes de GO são extremamente úteis para produzir os filmes condutores de r-GO uma vez que essa técnica evita que as nanofolhas de r-GO formem os agregados observados quando as reduções são feitas em meios líquidos.<sup>17,96,97</sup> Contudo, as altas temperaturas necessárias (acima de 1000 °C) para alcançar um elevado nível de redução tornam os tratamentos térmicos menos favoráveis e atrativos do que os métodos químicos, que geralmente são realizados em baixas temperaturas (abaixo de 100 °C).<sup>98,99,100,101</sup> Para contornar os problemas da formação de agregados, vários grupos vem usando polímeros surfactantes,<sup>102,103</sup> ou ainda adicionando hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH)<sup>104,105</sup> para ajustar o pH das dispersões de GO durante as reduções químicas com o objetivo de manter a natureza coloidal do r-GO em meios líquidos.

A escolha entre as duas estratégias de redução depende dos tipos de aplicações que pretendemos dar aos r-GOs. Se elevados valores de condutividade forem necessários, a combinação entre reduções químicas e térmicas são indispensáveis. Em um primeiro momento a etapa química irá eliminar a maioria dos grupos funcionais. Já na redução térmica, geralmente realizada em temperaturas acima de 1000 °C, ocorrerá a remoção parcial dos átomos de oxigênio que não foram eliminados durante a redução química, desse modo restaurando a rede sp<sup>2</sup> do grafeno e melhorando as propriedades elétricas dos filmes.

Os métodos químicos mais comuns usam hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) como agente redutor. A redução do GO usando hidrazina foi reportada pela primeira vez por Stankovich *et al.*<sup>17</sup> e vem sendo amplamente utilizada desde então.<sup>14,70,72,102,104,106,107</sup> Devido ao grande número de funções químicas presentes no GO, é difícil determinar quais grupos serão

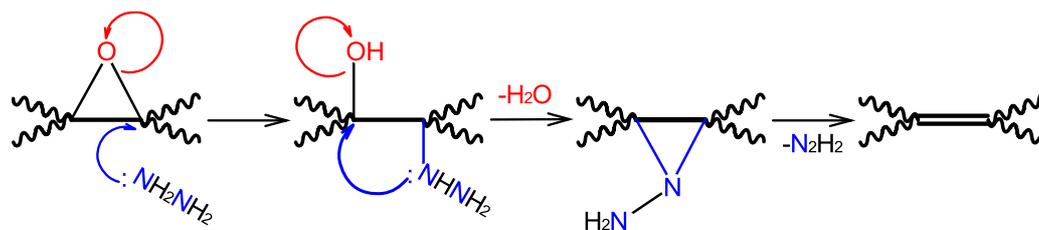


Figura 16: Mecanismo de reação proposto para a redução dos grupos epoxi com hidrazina. ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Figura retirada e adaptada de Stankovich *et al.*<sup>17</sup>

precisamente afetados durante a redução. Entretanto, alguns mecanismos de ação da hidrazina são bem conhecidos e descritos na literatura. A maioria destes mecanismos sugerem que a hidrazina é altamente eficiente na remoção dos epoxi (C-O-C) das folhas do GO (Figura 16), assim como levam à formação de hidrazonas ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NNH}_2$ ) quando reagem com os grupos carbonila (C=O).<sup>93,17</sup> Park *et al.*<sup>108</sup> mostraram que grupos pirazol ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) também podem ser formados quando a hidrazina reage com duas carbonilas localizadas nas bordas das folhas ou dos defeitos estruturais do GO (Figura 17).

Se considerarmos os baixos pontos de fusão dos substratos de vidro e poliméricos e o fato de que as reduções do GO com hidrazina podem ser realizadas em baixas temperaturas, então as reduções químicas com hidrazina se tornam muito mais favoráveis do que os tratamentos térmicos geralmente realizados em elevadas temperaturas. Além disso, as reduções podem ser feitas em forma de vapor, o que permite que a redução seja realizada após a deposição dos filmes de GO.<sup>32</sup> Isso elimina as complicações encontradas quando estas reduções são feitas em meios líquidos. Entretanto, o uso de hidrazina tem suas desvantagens e, por exemplo, átomos de nitrogênio podem ser introduzidos na rede dos r-GOs e alterar as propriedades químicas e elétricas do material obtido.<sup>11,31,80,108</sup> Porém, sem sombra de dúvidas, a maior desvantagem da redução com hidrazina é o próprio uso da hidrazina em si devido sua alta toxicidade e inflamabilidade. Isso faz com que as reduções químicas com hidrazina sejam opções desfavoráveis para a indústria eletrônica quando comparada com outras estratégias, como a redução química com ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ), por exemplo.<sup>99</sup>

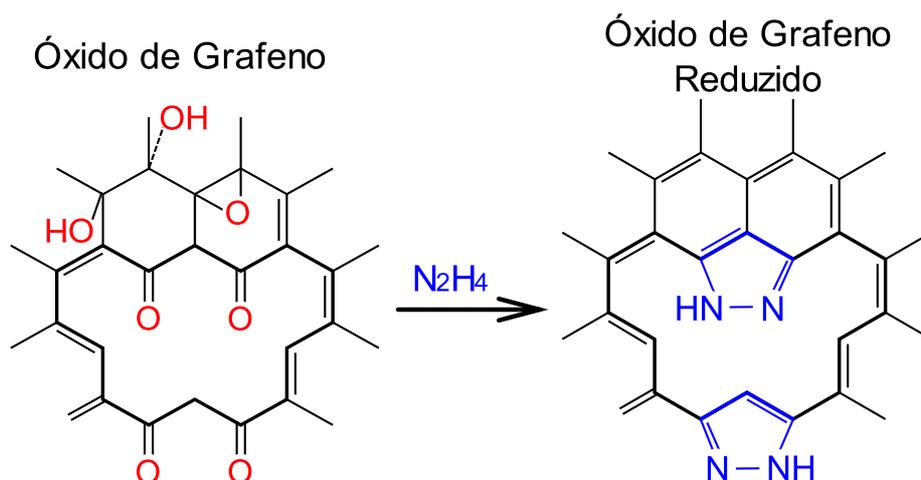


Figura 17: Funcionalização das bordas dos defeitos após a redução com hidrazina ( $N_2H_4$ ), levando a formação de compostos aromáticos pentagonais (pirazol,  $C_3H_4N_2$ ) contendo dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 2 do anel. Vale ressaltar que a formação destes compostos evidenciam a existência de cetonas adjacentes nas bordas do GO. Figura retirada e adaptada de Dimiev *et al.*<sup>109</sup>

### 2.3.3 Modelos estruturais e a atual estrutura do Óxido de Grafeno

O real modelo estrutural do GO vem sendo assunto de intensos debates na comunidade científica nos últimos anos.<sup>110,111,112</sup> Baseado em diferentes técnicas de caracterização, ao menos seis estruturas foram propostas ao longo dos anos desde a publicação dos trabalhos de Brodie. Embora os métodos de síntese do GO sejam conhecidos há aproximadamente 150 anos,<sup>16</sup> a exata estrutura química deste material ainda não foi completamente elucidada pela comunidade científica que vem trabalhando com nanomateriais de carbono.<sup>91,93</sup> Diversos estudos mostram que a estrutura química do óxido de grafeno depende fortemente das condições de oxidação e do material de partida empregado, o grafite.<sup>88,113,114,115,116,117</sup> Neste sentido, o GO pode ser pensado como um conjunto de materiais ao invés de um material que possui uma composição estrutural única. Assim, o GO deve ser devida e suficientemente caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas, pois um completo conhecimento deste material é essencial para eliminar os problemas de reprodutibilidade da síntese, por exemplo.

No primeiro modelo proposto por Hofmann e Holst em 1939, o óxido de grafeno era formado apenas por grupos epoxi (C-O-C) espalhados ao longo da folha do grafeno.<sup>87</sup> Este modelo foi modificado em 1946, quando Ruess *et al.*<sup>118</sup> introduziu os grupos hidroxilas (C-OH) na rede do GO. Ruess também alterou a estrutura do plano basal para

um sistema formado por cicloexanos ( $C_6H_{12}$ ) com hibridização  $sp^3$ , ao contrário da proposta de Hofmann. Como esta estrutura não permite a formação de grupos epoxi, estas funções químicas foram substituídas por éteres ( $R-O-R'$ ) ocupando as posições 1 e 3 nos cicloexanos. De acordo com Ruess, existiria uma hidroxila para cada conjunto de seis átomos de carbono. Vinte anos depois, em 1969, Scholz e Boehm<sup>119</sup> propuseram um terceiro modelo estrutural para o GO. Em sua estrutura, eles assumiram que o GO era composto basicamente por grupos hidroxilas e cetonas ( $C=O$ ), eliminando completamente os grupos epoxi até então propostos. Neste modelo, o óxido de grafeno era formado por camadas onduladas de carbono alternadamente ligadas por grupos quinonas ( $C_6H_4O_2$ ) e anéis de cicloexanos abertos.<sup>91</sup> Na Figura 18 apresentamos os modelos acima descritos

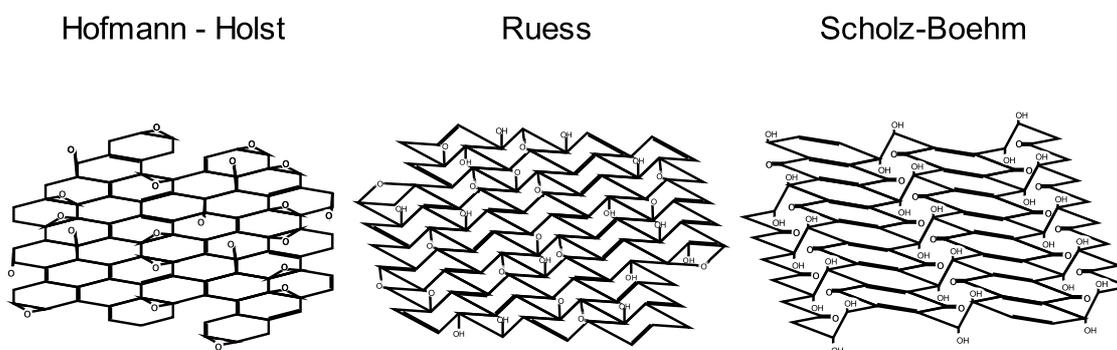


Figura 18: Modelos estruturais propostos ao longo dos anos por Hofmann-Holst, Ruess e Scholz-Boehm para o óxido grafeno. Figura retirada e adaptada de Dreyer *et al.*<sup>120</sup>

Os modelos mais recentes têm rejeitado as estruturas com estequiometrias definidas e tem focado no caráter não estequiométrico e amorfo dos óxidos de grafeno como alternativa para explicar sua estrutura. Duas propostas são particularmente interessantes: o famoso modelo de Lerf-Klinowski<sup>121</sup> e o modelo de Szabó-Dékány,<sup>122</sup> propostos em 1998 e 2006, respectivamente. Estes modelos foram baseados principalmente em análises Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido (SSNMR, do inglês *Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*). Sendo significativamente mais avançados do que os propostos por seus antecessores, estes modelos refletem a atual estrutura dos óxidos de grafeno com maior grau de precisão.

O modelo de Lerf-Klinowski (Figura 19) propõe que os planos do óxido de grafeno são formados por dois tipos de domínios aleatoriamente distribuídos: (i) áreas de puro grafeno contendo carbonos com hibridização  $sp^2$ , formadas por regiões que não

foram oxidadas e (ii) áreas oxidadas onde os átomos de carbono tem hibridização  $sp^3$ . Os domínios oxidados do plano basal contêm os grupos funcionais epoxi e hidroxila, enquanto que as bordas os grupos carboxílicos, além de hidroxilas. Cabe ressaltar que a formação dos grupos carboxílicos exige a quebra de uma ligação C-C; portanto, estes grupos estão localizados nas bordas das folhas e dos defeitos.<sup>109</sup>

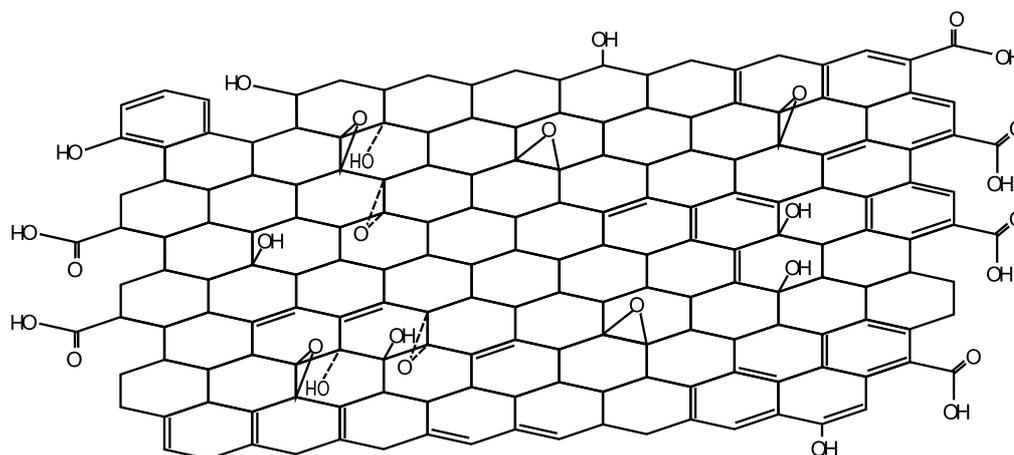


Figura 19: Modelo estrutural para o GO proposto por Lerf-Klinowski com uma distribuição aleatória de grupos epoxi e hidroxilas no plano basal, além dos grupos hidroxila e carboxila nas bordas das folhas. Como podemos ver, esta proposta não levava em consideração a existência de buracos no plano, assim como a existência dos grupos carbonila. Figura retirada e adaptada de Lerf *et al.*<sup>121</sup>

No modelo de Szabó-Dékány (Figura 20), o GO também seria composto por uma rede ondulada de carbono, como proposto no modelo de Scholz e Boehm, formada por dois domínios distintos: (i) cadeias de cicloexanos e (ii) regiões planas de carbonos hexagonais com hibridização  $sp^2$ . Os grupos epoxi e hidroxilas estariam localizados nos cicloexanos, enquanto que os hexágonos de carbono seriam populados por carbonilas/cetonas e quinonas. Diferente da proposta de Lerf-Klinowski, que assumiu que as espécies C=O existiam somente nos grupos carboxílicos e estariam localizadas nas bordas das folhas, Szabó-Dékány mostrou que as carbonilas e as quinonas também estão presentes no plano basal do GO, sendo formadas quando as ligações C-C são rompidas durante o processo de oxidação. Este modelo também permite que a cadeia de cicloexanos seja estendida, quebrando a periodicidade imposta por Scholz e Boehm.<sup>122</sup> Além disso, o ângulo entre as fronteiras dos cicloexanos e dos hexágonos pode variar, explicando o comportamento ondulado das folhas do GO observado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*).<sup>123</sup>

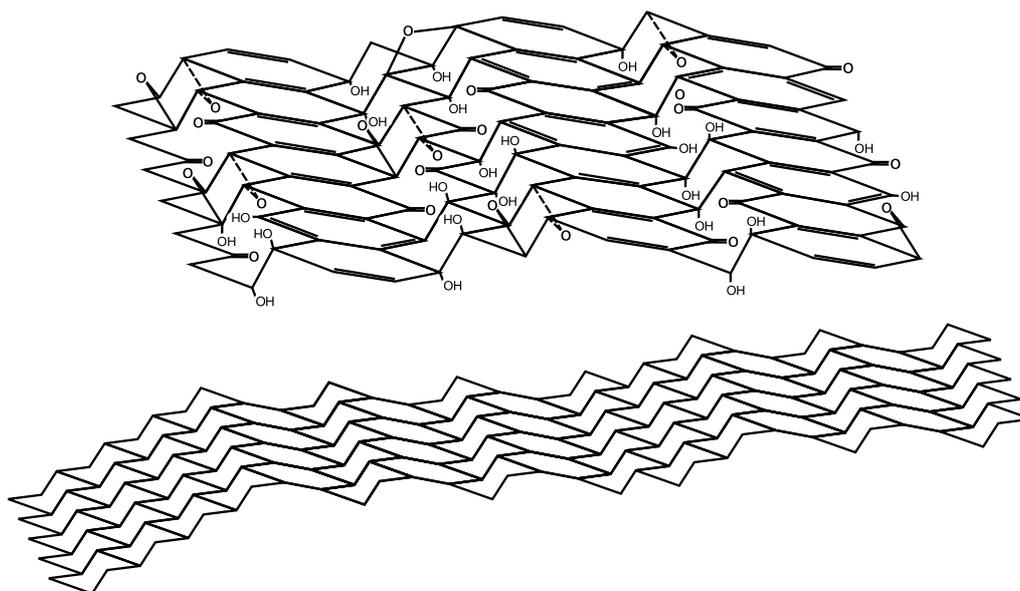


Figura 20: Modelo estrutural proposto por Szabó-Dékány para o óxido de grafeno, formado por uma alternância não periódica de cadeias de cicloexanos e hexágonos. Figura retirada e adaptada de Szabó *et al.*<sup>122</sup>

Embora o modelo de Szabó-Dékány seja mais recente, ele não recebeu tanta atenção quanto o modelo de Lerf-Klinowski. Os maiores avanços na compreensão da real estrutura dos óxidos de grafeno foram obtidos apenas em 2010, com os estudos de Gomes-Navarro *et al.*<sup>124</sup> e Erickson *et al.*<sup>125</sup> Nestes trabalhos, imagens de microscopia eletrônica de transmissão com resolução em nível atômico (HRTEM, do inglês *High resolution Transmission Electron Microscopy*) foram realizadas pela primeira vez, confirmando que os óxidos de grafeno e os óxidos de grafeno reduzidos são formados por dois tipos de domínios, com proposto por Lerf-Klinowski. No entanto, as observações mostraram que os domínios oxidados e não oxidados são maiores do que os previstos no modelo Lerf-Klinowski. Além dos domínios grafiticos e oxidados, vacâncias não previstas com diâmetros da ordem de nanômetros foram observadas. Na Figura 21 apresentamos as imagens de HRTEM obtidas por Erickson *et al.*

A confirmação da existência dos dois tipos de domínios aumentou fortemente a popularidade do modelo de Lerf-Klinowski, mesmo após a publicação da proposta de Szabó-Dékány. Esse modelo foi automaticamente assumido como verdadeiro, assim como a identidade química e a distribuição dos grupos funcionais propostos. No entanto, não podemos concluir que estes trabalhos elucidaram completamente a estrutura do GO. Embora imagens com resolução em nível atômico tenham sido obtidas, a distribuição das

funções químicas presentes no plano basal e nas bordas das folhas não podem ser precisamente determinadas por HRTEM.

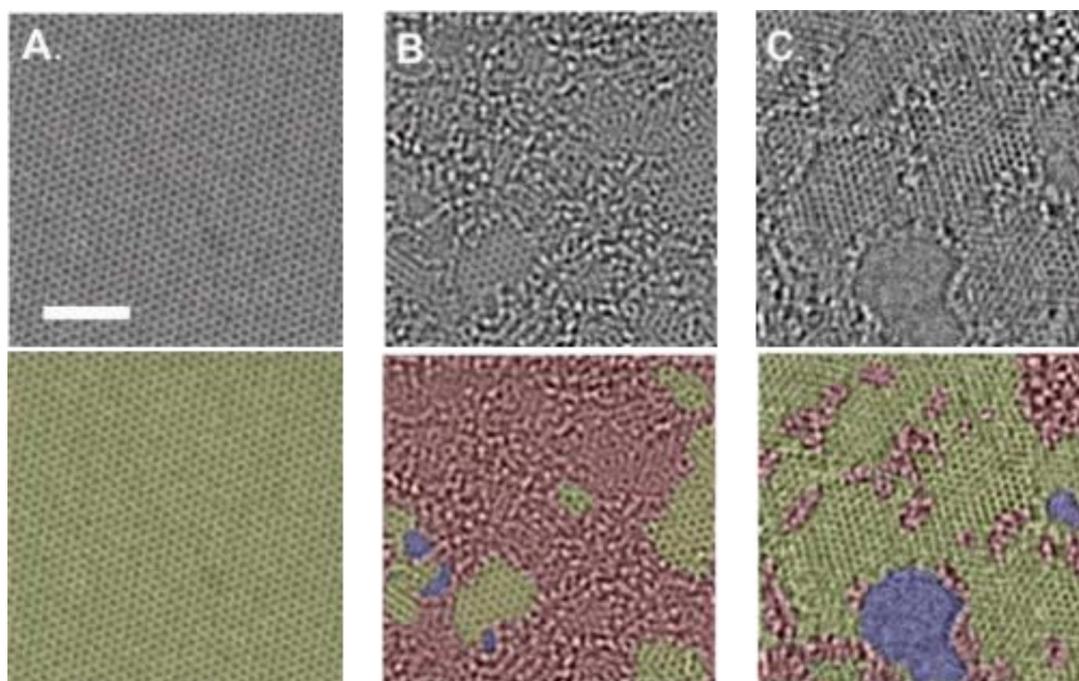


Figura 21:Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do (A) grafeno, (B) óxido de grafeno e (C) óxido de grafeno termicamente reduzido. A barra de escala tem 2 nm e é válida para todas as figuras. Na parte inferior de cada imagem apresentamos versões coloridas das mesmas figuras, onde as áreas coloridas em verde, azul e vinho correspondem aos domínios grafíticos, vacâncias e buracos e aos domínios oxidados, respectivamente. Como é evidente nas imagens, os domínios oxidados formam uma fase contínua no GO, deixando as regiões grafíticas isoladas, como se eles fossem ilhas separadas pelas regiões oxidadas. Figura retirada e adaptada de Erickson *et al.*<sup>125</sup>

Outro ponto em aberto na comunidade científica é a natureza da estrutura química nas interfaces entre os dois tipos de domínios, assim como a estrutura das bordas dos buracos e vacâncias que foram observadas. Infelizmente, ainda que vários estudos sobre a estrutura química do óxido de grafeno venham sendo amplamente reportados,<sup>94,113,126,127,128,129</sup> a estrutura química exata do GO permanece indefinida até a presente data. Dentre as principais razões para isto temos, por exemplo, a forte dependência das condições do grafite (isto é, se a amostra possui muitos defeitos ou impurezas), do processo de oxidação e do grau de pureza dos reagentes usados, além do tempo e da temperatura em que a reação de oxidação é realizada. Ainda se soma a estes fatores o caráter amorfo e não estequiométrico do GO, dificultando o completo

entendimento da estrutura dos óxidos de grafeno e óxidos de grafeno química e termicamente reduzidos.

## 2.4 Propriedades do Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido

Uma discussão detalhada acerca das propriedades físicas do GO foge do escopo desta tese. Assim, nos limitaremos apenas a fazer uma breve discussão das propriedades elétricas e ópticas dos óxidos de grafeno e óxidos de grafeno reduzidos.

### 2.4.1 Propriedades Elétricas e Ópticas

Em geral, o processo de oxidação química introduz uma alta quantidade de átomos de oxigênio no plano basal do GO, dando origem a abertura de um *gap* de energia entre as bandas de valência e condução.<sup>130</sup> Isso faz com que o óxido de grafeno seja um material isolante que apresenta uma resistência de folha ( $R_s$ ) de aproximadamente  $10^{12} \Omega/\square$ <sup>13</sup> (dependendo das condições de oxidação, estes valores podem ser ainda maiores). A natureza isolante do GO é altamente relacionada com as quantidades de carbonos  $sp^3$  (devido as ligações C-O) que formam barreiras que dificultam o transporte de cargas. Os grupos oxigenados, as vacâncias e os buracos presentes na estrutura do GO dificultam o transporte eletrônico entre os clusters de carbono  $sp^2$  presentes neste material.<sup>131</sup>

A  $R_s$  pode diminuir várias ordens de grandeza se o óxido de grafeno for química e termicamente reduzido; como discutido anteriormente. Dependendo do nível de redução, estes tratamentos transformam o GO em um semicondutor ou um semi-metal.<sup>132,133</sup> Na verdade, os óxidos de grafeno podem ser considerados materiais eletronicamente mistos, compostos por uma parte condutora (domínios não-oxidados  $sp^2$ ) e uma parcela isolante regida por elevados valores de *gap* (domínios oxidados  $sp^3$ ). Devido a distribuição aleatória dos grupos oxigenados no GO, é extremamente difícil discutir a estrutura eletrônica deste material em termos de um modelo de estrutura de bandas para sólidos cristalinos.<sup>134</sup>

Na Tabela 2 apresentamos algumas propriedades elétricas do grafeno, do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Como podemos ver, a mobilidade dos portadores no grafeno pode alcançar  $2 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  quando o grafeno monocamada é depositado em uma superfície extremamente limpa e sem defeitos, tornando este material

extremamente atrativo para aplicações eletrônicas e optoeletrônicas.<sup>137</sup> Porém, na realidade, a mobilidade dos portadores no grafeno é altamente limitada a valores entre  $2 \times 10^3$  a  $15 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  devido aos efeitos de espalhamento, ondulações e defeitos estruturais que podem ser gerados durante os processos de transferências dos filmes para os substratos.<sup>1,136,139</sup>

Tabela 2: Comparação entre as propriedades elétricas do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Dados retirados da literatura e devidamente referenciados.

| <b>Material</b>           | <b>Mobilidade de Portadores (<math>\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}</math>)</b> | <b>Resistência de Folha (<math>\Omega/\square</math>)</b> | <b>Referências</b>    |
|---------------------------|--|---|-----------------------|
| Grafeno                   | $2 \times 10^3 - 2 \times 10^6$  | $30 - 1 \times 10^3$                                      | 1,135,136,137,138,139 |
| Óxido de Grafeno          | Isolante   | $> 10^{12}$   | 13                    |
| Óxido de Grafeno Reduzido | $1 - 2 \times 10^2$  | $10^3 - 10^7$   | 13,32,78,105,140,141  |

Em contraste ao grafeno, as propriedades elétricas o GO e r-GO estão muito aquém das ideais e são particularmente limitadas pela quebra da estrutura  $sp^2$ , como discutido anteriormente. Usando tratamentos químicos e térmicos (geralmente acima de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a mobilidade dos portadores ainda são uma ordem de grandeza inferior às reportadas para o grafeno e os menores valores de  $R_s$  obtidos ainda são da ordem de  $10^3 \Omega/\square$ .

A transparência de uma única folha de grafeno é aproximadamente 97.7%, e a opacidade é linearmente proporcional ao número de camadas, com uma camada equivalendo a 2.3%. Assim, a espessura de um grafeno de múltiplas camadas com menos de 10 camadas pode ser determinada usando luz branca em amostras depositadas sobre substratos de silício/dióxido de silício ( $\text{SiSiO}_2$ ). No entanto, se a espessura do grafeno for superior a 10 camadas, as propriedades ópticas eventualmente se comportam como no grafite, e o material perde parte da transparência na região do visível. Em contraste ao grafeno, os filmes de GO apresentam elevada transmitância óptica em toda a região visível do espectro, mesmo quando o empilhamento das lâminas de GO é superior a 10 camadas. No entanto, filmes epeços de r-GO apresentam baixa transmitância óptica devido a elevada quantidade de elétrons  $\pi$ . Em média, filmes de r-GO com espessuras entre 15 e 20 nm apresentam transmitância óptica variando entre 80 e 85% em 550 nm.<sup>105,142,143</sup>

### 3 Algumas Técnicas Experimentais

#### 3.1 Estudos de Composição

##### 3.1.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica que permite calcular a composição elementar, a fórmula empírica, o estado químico e eletrônico dos elementos que compõem uma amostra. As amostras são irradiadas com um feixe de raios-x com energia conhecida, que por sua vez excita os elétrons de *core*, possibilitando que eles sejam ejetados do interior dos materiais. Na Figura 22 apresentamos um diagrama simplificado mostrando a interação dos raios-x com os átomos em uma medida de XPS. Os fotoelétrons são detectados e a suas energias cinéticas são medidas. Uma vez que a energia da radiação incidente ( $E$ ) e a energia cinética ( $E_K$ ) dos fotoelétrons são conhecidas, a energia de ligação ( $\Phi$ ) do material pode ser calculada a partir da relação:

$$E = \Phi + E_K . \quad \text{Eq. 8}$$

Como os átomos possuem uma estrutura atômica própria, cada orbital atômico tem uma energia de ligação característica. Assim, o XPS usa a energia cinética dos fotoelétrons emitidos para analisar quantitativamente a composição elementar de uma amostra.<sup>144</sup> Enquanto os fótons de raios-x apresentam boa capacidade de penetração no interior das amostras, a distância de emissão dos fotoelétrons é limitada. Apenas fotoelétrons entre 1 e 10 nm abaixo da superfície possuem energia suficiente para escapar do material e ser detectados. O XPS é, portanto, uma técnica de superfície e as análises podem sofrer com os efeitos de contaminação devido à adsorção de moléculas de água e carbono, por exemplo.

Nem todos os picos em um espectro XPS são devido aos fotoelétrons incidentes. Os *survey scans* podem apresentar o que chamamos de picos de *Auger*. Estes picos correspondem às linhas que são causadas quando um elétron, ocupando um orbital de mais alta energia, ao preencher a vacância deixada pelo fotoelétron ejetado, provoca a fotoemissão de um segundo elétron com energia característica dada pela diferença de

energia entre os dois orbitais atômicos envolvidos. Este processo é representado na Figura 23.

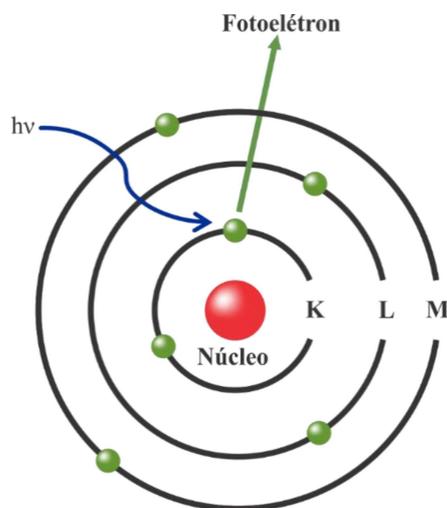


Figura 22: Diagrama representando a interação da radiação, com comprimentos de onda dos raios-x, com um átomo em um experimento XPS. Figura retirada e adaptada de Thomas *et al.*<sup>145</sup>

Enquanto os elétrons de *Auger* são responsáveis pela presença de alguns picos no *survey scan*, no XPS é a intensidade e a posição dos fotoelétrons que são usados para obtermos as informações sobre as amostras. O espectro de fotoemissão das camadas internas fornecem a composição química dos elementos presentes no material, revelando o ambiente químico de um dado elemento baseado nos deslocamentos químicos. Estas informações são usadas para estudarmos as modificações químicas dos materiais à base de carbono, em particular os óxidos de grafeno, e permitem determinar a proporção de átomos de carbono envolvidos nas ligações do tipo C-O e C=O, por exemplo.

Geralmente também observamos o pico satélite *shake-up* ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) no espectro de alta resolução do C 1s. Este pico ocorre quando a radiação incidente promove um elétron a um nível energético mais elevado (neste caso correspondendo a uma transição de um estado ligante  $\pi$  para um antiligante  $\pi^*$ ) antes que o processo de fotoionização ocorra. Como resultado, os elétrons emitidos têm uma energia cinética menor e eles são observados no espectro como um pico satélite com uma energia de ligação aparentemente maior. Nesta tese a técnica de XPS foi utilizada para caracterizar as amostras do óxido de grafeno e dos óxidos de grafeno química e termicamente reduzidos, e os *survey scans* foram usados para determinar a composição química destes materiais.

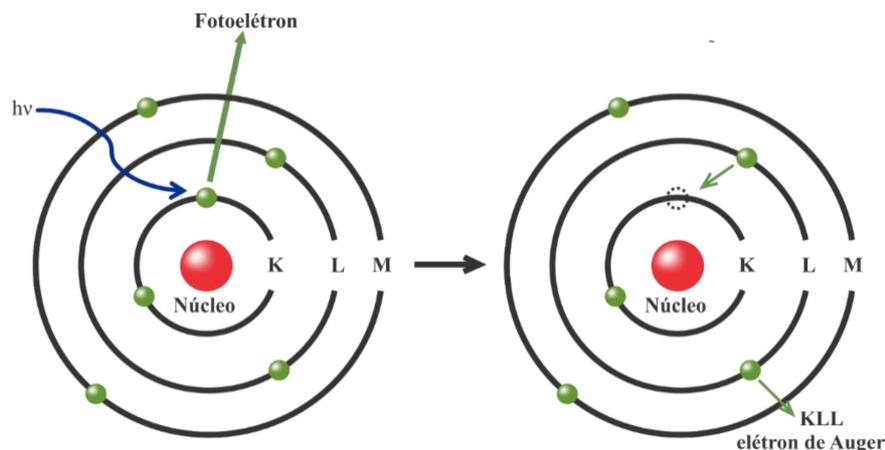


Figura 23: Diagrama esquemático representando a emissão dos elétrons de Auger em uma medida de XPS. Figura retirada e adaptada de Thomas *et al.*<sup>145</sup>

### 3.1.2 Difração de raios-x (XRD)

A difração de raios-x (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) é uma técnica amplamente usada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Esta técnica é baseada no espalhamento elástico dos raios-x com a rede cristalina dos sólidos. Os raios-x são gerados quando um feixe de elétrons altamente energético atinge um alvo metálico. O alvo de cobre é comumente usado, e os raios-x emitidos tem energias da ordem de 8 keV, correspondendo a comprimentos de onda de aproximadamente 0.154 nm. Como os comprimentos de onda dos raios-x são comparáveis às dimensões das ligações atômicas, eles são adequados para estudar os arranjos cristalinos de inúmeras amostras.

Na XRD, ao interagirem principalmente com os elétrons das amostras, alguns raios-x são desviados em relação à direção do feixe incidente, dando origem ao espalhamento elástico. Os raios difratados a partir de diferentes átomos podem interferir construtivamente ou destrutivamente, dando ou não origem aos sinais observados em um difratograma. O padrão resultante da interferência é a base da análise de difração de raios-x, e é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen(\theta). \quad \text{Eq. 9}$$

A lei de Bragg descreve as condições de interferências construtivas entre planos com distancia interplanar  $d$ , como mostrado na Figura 24. A interferência construtiva acontece quando os feixes difratados em diferentes planos estão em fase. Sob certos

ângulos de espalhamento  $\theta$ , isso se aplica quando o caminho óptico de cada feixe de raios-x é igual a um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda  $\lambda$ ; os raios-x que não satisfazem essa condição são eliminados.<sup>146</sup> O padrão de difração é obtido medindo a intensidade dos feixes espalhados em função do ângulo de espalhamento. Os sinais em um difratograma estão diretamente relacionados com as distâncias interatômicas e permitem a identificação dos materiais, fornecendo informações acerca do grau de cristalinidade.

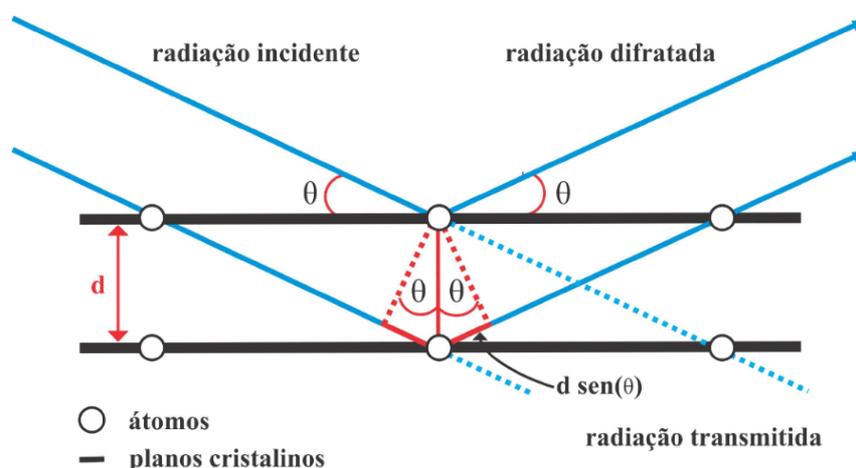


Figura 24: Esquema ilustrando o processo de difração que ocorre em uma rede cristalina. Dois feixes de raios-x de mesmo comprimento de onda e fase são espalhados por diferentes planos. O feixe inferior percorre uma distância extra dada por  $2d\sin(\theta)$ . A interferência construtiva ocorre quando esta distância é igual a um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda  $\lambda$  dos raios-x. Figura retirada e adaptada de Freisinger *et al.*<sup>147</sup>

### 3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise Termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica que envolve a medida da perda de massa de um material em função de sua temperatura. Normalmente a taxa de aquecimento é controlada e o experimento é realizado em atmosferas inertes. Durante o processo de aquecimento de uma amostra, ou seja, à medida em que a temperatura é elevada, diferentes produtos voláteis são eliminados sob a forma de gases, causando uma perda na massa no composto. Como técnica experimental, a TGA é usada para determinar a estabilidade térmica de vários materiais. Além disso, é possível alterar o ambiente externo em que a amostra é aquecida, já que a estabilidade térmica de um material pode depender das condições atmosféricas em que ele é aquecido. Por exemplo, materiais à base de carbono se decompõem em gases

como monóxido e dióxido de carbono (CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente) quando aquecidos a baixas temperaturas (aproximadamente 550 °C) em atmosfera ambiente. A TGA também podem ser utilizada para analisar a quantidade de material inorgânico presente em uma amostra. Como os compostos inorgânicos apresentam elevadas temperaturas de decomposição térmica, eles permanecem presentes após a decomposição dos compostos orgânicos. Assim, a TGA pode ser útil no estudo de materiais grafiticos funcionalizados com nanopartículas metálicas, por exemplo.<sup>148</sup>

Na prática, para realizar uma medida de TGA, colocamos uma determinada quantidade de amostra sólida no interior de um cadinho, que então é colocado sobre uma termobalança no interior do equipamento de TGA. Nos equipamentos modernos, um outro cadinho é usado como referência. Em seguida, a temperatura e as variações na massa do composto são gravadas enquanto a amostra é submetida a uma determinada taxa de aquecimento até atingir a temperatura máxima ajustada para o experimento.

Uma curva típica de TGA apresentará duas regiões principais de perdas de massas para a maioria dos nanomateriais de carbono. A primeira ocorre entre 50 °C e 150 °C e está associada com a eliminação de solventes, incluindo moléculas de água, assim como a liberação de gases que podem estar adsorvidos na superfície.<sup>92</sup> A segunda região está relacionada com a decomposição térmica do carbono através da oxidação e ocorre na faixa de temperaturas que varia entre 500 °C e 900 °C,<sup>149</sup> aproximadamente. Isso sugere que a presença de defeitos estruturais (como bordas e vacâncias, por exemplo) diminuem a estabilidade oxidativa dos nanomateriais de carbono, resultando em compostos que exibem diferentes temperaturas de decomposição térmica.

Tipicamente, para o GO uma terceira região de perda de massa é observada entre 150 °C e 250 °C, como será discutido com maiores detalhes nos resultados. Esta região está associada com o início da redução térmica do GO e r-GO.<sup>150,151</sup> No entanto, Eigler *et al.*<sup>92</sup> mostraram que moléculas de água intercaladas entre as folhas do óxido de grafeno<sup>91,152</sup> também são eliminadas nesta faixa de temperatura.

### 3.1.4 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 de absorção óptica que utiliza luz com comprimentos de onda no ultravioleta e visível, de aproximadamente 175

nm a 800 nm. O princípio físico da espectroscopia UV-VIS é baseado na habilidade que os compostos têm de absorverem luz ultravioleta e visível.

Comparado à espectroscopia de absorção no infravermelho onde ocorrem transições vibracionais, a região UV do espectro eletromagnético possui energia suficiente para provocar transições eletrônicas. Tipicamente, estas transições irão excitar elétrons dos orbitais da banda de valência (como o nível de HOMO) para um orbital na banda de condução (como o nível de LUMO). Estas transições eletrônicas absorvem luz, então causando alterações na intensidade do feixe detectado.

Tabela 3: Transições eletrônicas responsáveis pela absorção de luz na região ultravioleta-visível do espectro eletromagnético. Dados retirados e adaptados Smith *et al.*<sup>7</sup>

| Transição                     | Descrição   | Exemplo          |
|-------------------------------|---|------------------|
| $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | Orb. ligante $\sigma$ para um orb. antiligante $\sigma^*$ | Metano (122 nm)  |
| $\pi \rightarrow \pi^*$       | Orb. ligante $\pi$ para um orb. antiligante $\pi^*$       | Benzeno (254 nm) |
| $n \rightarrow \pi^*$         | Orb. não-ligante $n$ para um orb. antiligante $\pi^*$     | Acetona (290 nm) |
| $n \rightarrow \sigma^*$      | Orb. não-ligante $n$ para um orb. antiligante $\sigma^*$  | Metanol (190 nm) |

As transições eletrônicas possíveis em um espectro UV-VIS e exemplos de compostos onde ocorrem são apresentados na Tabela 3. Essas transições envolvem três tipos de orbitais: (i) os ligantes e antiligantes  $\sigma$  e  $\sigma^*$  que são formados pela sobreposição de orbitais ao longo de um mesmo eixo, (ii) os orbitais ligantes e antiligantes  $\pi$  e  $\pi^*$  e finalmente (iii) os orbitais não-ligantes  $n$  que usam elétrons não envolvidos nas ligações, também chamados de *lone pairs*. Enquanto a maioria das absorções  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ocorrem abaixo de 200 nm, as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  ocorrem na região do UV-VIS próximo. No caso dos carbonos  $sp^2$ , os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  correspondem aos níveis HOMO e LUMO, respectivamente.<sup>35</sup> Na Figura 25 mostramos os orbitais de condução e valência do grafeno.

A posição do comprimento de onda máximo da absorção ( $\lambda_{\max}$ ) é altamente dependente do *gap* óptico do material. Por exemplo, é possível observar deslocamentos do  $\lambda_{\max}$  aumentando o nível de conjugação do analito. O termo conjugação é usado para descrever uma estrutura química que possui ligações simples e duplas alternadas, permitindo a deslocalização eletrônica. O aumento no nível da deslocalização eletrônica

aumenta a quantidade de orbitais ligantes e antiligantes, causando uma diminuição no  $gap$  e resultando no deslocamento do  $\lambda_{\max}$ .

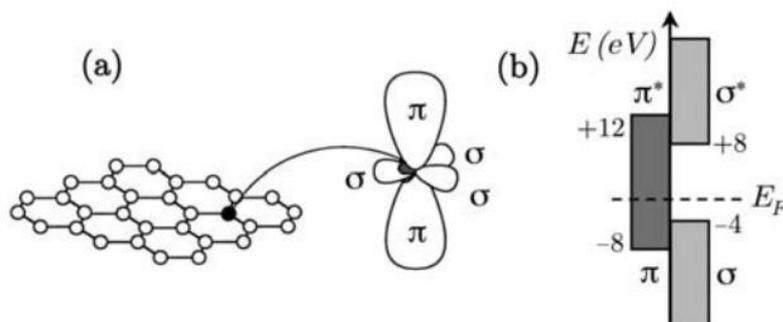


Figura 25: Ilustração dos orbitais de valência do carbono com hibridização  $sp^2$ . Em (a), os três orbitais planares e o orbital  $\pi$  perpendicular a folha do grafeno. Em (b) mostramos os níveis de energia destes orbitais, onde podemos observar que orbitais ligantes e antiligantes  $\sigma$  e  $\sigma^*$  no grafeno são separados por um  $gap$  de aproximadamente 12 eV, enquanto que os estados ligantes e antiligantes  $\pi$  e  $\pi^*$  ficam nas proximidades do nível de Fermi ( $E_F$ ). Figura retirada e adaptada de Jorio *et al.*<sup>153</sup>

A espectroscopia de absorção óptica também pode ser usada para determinar o  $gap$  dos óxidos de grafeno e seus derivados. A energia do  $gap$   $E_g$  é estimada usando o método proposto por Tauc *et al.*,<sup>154</sup> onde a energia dos fótons ( $h\nu$ ) é plotada contra  $(\alpha h\nu)^{1/r}$ , sendo  $\alpha$  a absorbância e  $r$  um parâmetro que depende do tipo de transição eletrônica envolvida na absorção ( $r = 0.5$  e  $2$  para transições permitidas direta e indireta, respectivamente).<sup>155</sup> Considerando transições permitidas indiretas, alguns trabalhos relatam que, dependendo do nível de redução atingido usando hidrazina, o  $gap$  do óxido de grafeno pode variar entre 3.5 e 0.02 eV.<sup>156,157</sup>

### 3.1.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica altamente sensível baseada no espalhamento da luz e complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho. Quando radiação monocromática atinge uma molécula, a maior parte da luz é espalhada elasticamente e dá origem ao espalhamento Rayleigh. Neste caso, o fóton incidente excita a molécula para um estado energético virtual. Em seguida, a molécula relaxa quase que

instantaneamente para seu estado energético inicial, emitindo um fóton com a mesma energia do fóton incidente.

A espectroscopia Raman está relacionada aos espalhamentos com menor probabilidade de ocorrência: os espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes. O espalhamento Raman é dependente da polarizabilidade das moléculas. A polarizabilidade pode ser definida como a habilidade para uma molécula formar um momento de dipolo induzido na presença de um campo elétrico. Isso pode ser descrito como uma medida de quão fácil é para a nuvem eletrônica de um sistema ser perturbada por um campo elétrico externo, como o campo elétrico gerado pela interação da luz de um laser. Neste caso, a radiação eletromagnética polariza a nuvem eletrônica das moléculas, distorcendo seu formato, tamanho e orientação. O fóton incidente excita um elétron para um estado virtual, que então pode ser espalhado por um fônon.<sup>158</sup>

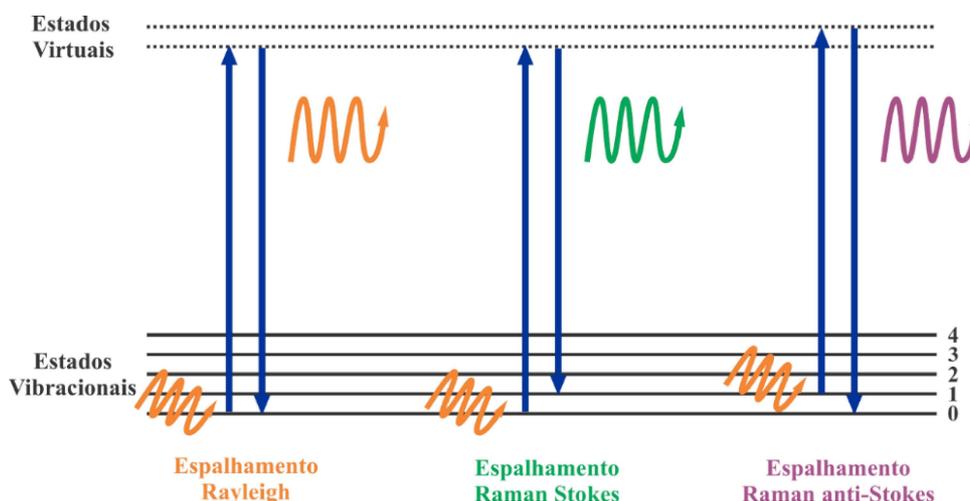


Figura 26: Diagrama de Jablonski mostrando as transições energéticas para os espalhamentos elásticos e inelásticos da luz. Figura produzida pelo próprio autor.

As moléculas normalmente estão no estado fundamental à temperatura ambiente. Então, quando o espalhamento Raman ocorre, e o fóton incidente promove a molécula a um estado virtual, um fóton de menor energia pode ser emitido quando a rede sofrer relaxamento, dando origem ao espalhamento Stokes. No espalhamento anti-Stokes as moléculas precisam estar em um estado excitado quando interagem com a radiação incidente. Como resultado, a rede pode relaxar do seu estado virtual de maior energia para um estado de menor energia, emitindo um fóton com energia maior do que a energia do

fóton incidente. Na Figura 26 ilustramos os três processos de espalhamento acima descritos.

As alterações no comprimento de onda dos fótons incidentes para os fótons emitidos no espalhamento Raman são conhecidas como deslocamentos Raman. Como os níveis de energia vibracionais são altamente específicos, os deslocamentos Raman são características particulares das ligações químicas em um material e podem, portanto, ser usados na obtenção das informações estruturais de um composto. Ainda, apenas uma pequena porção da luz incidente sofre espalhamento Raman (aproximadamente 0.0001% dos fótons incidentes dão origem ao espalhamento Raman não ressonante). Logo, o sinal Raman pode ser muito fraco em muitos compostos e grandes quantidades de amostras, o uso de lasers de alta intensidade e detectores altamente sensíveis são necessários nessa técnica.

Um dos principais problemas que podem ocorrer com a espectroscopia Raman são os processos conhecidos como fluorescência. Este fenômeno ocorre quando o elétron excitado tem energia suficiente para alcançar um nível energético acima do LUMO. Neste caso, os elétrons primeiro relaxam para o nível de LUMO através de uma transição não-radiativa, e subsequentemente emitem um fóton quando o elétron relaxa para um nível de menor energia. Estes dois processos levam mais tempo para ocorrer do que o espalhamento Raman, durando aproximadamente nanossegundos ao invés dos picossegundos.<sup>159</sup> Portanto, o sinal da fluorescência é mais intenso do que o sinal do espalhamento Raman, podendo ofuscar o sinal Raman em um espectro se o processo de fluorescência acontecer.

Ainda assim, quando o sinal Raman não é suficientemente intenso para permitir uma análise, ou é ofuscado pelos processos de fluorescência, a técnica de espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS, do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) pode ser usada. A espectroscopia Raman é uma técnica analítica muito importante para analisar materiais à base de carbono (grafite, grafeno, nanotubos de carbono, etc.), uma vez que sistemas contendo elétrons deslocalizados são facilmente polarizáveis, produzindo um sinal Raman intenso.<sup>160</sup>

## 4 Métodos Experimentais

Neste capítulo os procedimentos experimentais envolvidos no desenvolvimento desta tese serão discutidos. Este trabalho envolve a síntese de GO, r-GO e th-r-GO através de processos químicos e térmicos. Descrições detalhadas dos passos envolvidos em todas as etapas serão apresentadas. As análises químicas e estruturais foram realizadas usando as seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR), difração de raios-x (XRD), microscopia de força atômica (AFM), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia Raman. As medidas elétricas dos filmes finos de GO, r-GO e th-r-GO foram feitas usando um sistema de efeito Hall.

### 4.1 Preparação do Óxido de Grafeno a partir do Grafite

Como dito anteriormente, a síntese do óxido de grafeno proposta neste trabalho foi baseada nas modificações que podem ser feitas no método de Hummers originalmente proposto em 1958. Para preparar o GO, nós propusemos uma série de alterações com o intuito de obter um GO que apresentasse particularidades estequiométricas voltadas para as aplicações em Eletrônica Orgânica.

A saber, as seguintes alterações foram realizadas:

1. Para evitar que tratamentos prévios no grafite fossem realizados (como a pré-oxidação e expansão anteriormente discutida), optamos por trabalhar com longos períodos de oxidação. Como veremos nas discussões posteriores, esta escolha foi fundamental para que lâminas de GO com elevado grau de oxidação e esfoliação fossem obtidas;
2. A adição de água deionizada ( $H_2O$ ) é um procedimento padrão adotado durante a síntese do GO. Particularmente, esta etapa é feita em inúmeros trabalhos apenas no intuito de diluir a mistura formada entre o grafite e os outros reagentes, seguida da adição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) para interromper o processo de oxidação. No entanto, recentemente Kang *et al.*<sup>161</sup> mostraram que a temperatura do meio resultante durante e após este procedimento pode causar alterações estequiométricas no GO. Os procedimentos realizados após a adição

de H<sub>2</sub>O foram denominados como segunda etapa de oxidação. Enquanto a maioria dos trabalhos reportam curtos intervalos de tempo (entre 30 e 60 min) e baixas temperaturas (aproximadamente 50 °C ou até mesmo banhos de gelo para evitar aquecimentos) após e durante a adição de H<sub>2</sub>O,<sup>78,83,113,162,163,164,165</sup> neste trabalho nós optamos em usar altas temperaturas e longos intervalos de tempo, como será apresentado nas discussões abaixo;

3. Durante as etapas de purificação, a grande maioria dos estudos fazem ciclos de lavagens com soluções contendo ácido clorídrico (HCl) diluído em água para eliminar parte dos íons e sais formados durante a síntese, e apenas H<sub>2</sub>O para neutralizar o pH da dispersão contendo o GO. Por se tratar de um processo altamente dispendioso, outras soluções que poderiam ser usadas (como ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para aumentar o grau de pureza do GO geralmente são negligenciadas. Neste trabalho, a fim de obtermos um GO com a menor quantidade possível de contaminantes, um extensivo protocolo de purificação foi realizado;
4. Ao invés de usarmos apenas a filtração como meio para lavar o GO com as soluções ácidas e água deionizada, nós optamos em usar a combinação de sonicação em ultrassom de ponta e ultracentrifugação a altíssimas rotações (acima de 10 000 rpm). Como veremos ao longo da discussão dos resultados, estas alterações também foram essenciais para propiciar a formação de um GO com elevado grau de esfoliação e composto basicamente por mono e bicamadas.

Neste trabalho preparamos o GO usando uma modificação do método de Hummers.<sup>29</sup> Nesta metodologia emprega-se uma combinação de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como meio reacional oxidante. Além disso, usamos o grafite em flocos como material de partida para a obtenção do GO, que é a fonte de carbono sp<sup>2</sup> mais usada pela comunidade científica nas reações químicas envolvendo a síntese dos GOs. Os procedimentos experimentais realizados para a obtenção do óxido de grafeno a partir do grafite serão detalhadamente descritos abaixo.

#### 4.1.1 Oxidação Química do Grafite em Flocos

Para oxidar o grafite em flocos, 5 g de grafite (Sigma Aldrich) foram misturados em 3.75 g de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e submetidos a um banho de gelo. Em seguida, 375 ml de ácido sulfúrico concentrado 98 wt% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) foram adicionados ao grafite e ao  $\text{NaNO}_3$ , dando origem a uma líquido com tonalidade cinza; esta suspensão foi então submetida a um agitação mecânica constante (Figura 27 a-b). Posteriormente, 22.5 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) foram divididas em 4 porções e gradualmente adicionadas durante 1 h, evitando assim aumentos instantâneos na temperatura. Assim que o  $\text{KMnO}_4$  começou a ser adicionado, a mistura resultante adquiriu um tom verde escuro característico da formação do heptóxido de dimanganês ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), um forte agente oxidante. Após a adição da última parcela de  $\text{KMnO}_4$ , essa dispersão foi mantida sob resfriamento e agitação mecânica por outras 2 h e a temperatura mantida em aproximadamente 5 °C durante todo o tempo (Figura 27 c). O banho de gelo foi então removido e a mistura resultante foi vigorosamente agitada durante 120 h (5 dias) em temperatura ambiente. Um líquido altamente viscoso e de coloração marrom escuro foi obtido ao final do processo, como mostrado na Figura 27 d. Esta mudança na coloração está associada com o consumo do  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  e indica que o grafite em flocos foi altamente oxidado. Os procedimentos até aqui descritos correspondem à primeira etapa de oxidação do método de Hummers modificado.

Em seguida, uma segunda etapa de oxidação, originalmente denominada de *hidden oxidation step* por Kang *et al.*<sup>161</sup> foi realizada, seguindo as alterações propostas acima apresentadas. Sob agitação mecânica e aquecimento, o líquido resultante da primeira etapa de oxidação foi transferido para outro béquer (Figura 28 a). Então, 700 ml de uma solução 5 wt% em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi gradualmente adicionada na mistura durante 1 h. Nos primeiros 30 min de aquecimento a temperatura foi elevada a 80 °C e a coloração da mistura mudou de marrom escuro para amarelo brilhante (Figura 28 b). Esta mudança de cor é causada pela redução parcial dos íons permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ). Alguns trabalhos na literatura também atribuem essa mudança de cor como um indicativo do alto grau de oxidação sofrido pelos grafites em flocos.<sup>166</sup> Nos outros 30 min restantes a temperatura foi ajustada para aproximadamente 98 °C e a dispersão adquiriu uma tonalidade escura, típica da formação do composto dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), como apresentado na Figura 28

c. Essa mistura foi mantida sob agitação e aquecimento por outras 2 h e nenhuma alteração visual na coloração foi observada durante este intervalo de tempo.

Após isso, uma sequência de lavagens e enxágues foram realizadas para remover os íons metálicos e outras impurezas inorgânicas formadas durante o processo de oxidação acima descrito:

1. A temperatura da dispersão resultante foi gradualmente reduzida para 60 °C e 15 ml de peróxido de hidrogênio 30 wt% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi adicionado para reduzir os íons  $\text{MnO}_4^-$  e o composto  $\text{MnO}_2$  em sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ ),<sup>167</sup> desta forma interrompendo o processo de oxidação. Então, a mistura continuou em agitação mecânica por outras 2 h em temperatura ambiente e finalmente foi deixada descansando durante outras 12 h. Neste ponto, enquanto muitos trabalhos já iniciam as etapas de filtração e lavagens com soluções de ácido clorídrico, nós optamos em deixar o meio reacional descansar por um longo intervalo de tempo a fim de maximizar a reação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com os inúmeros íons ainda presentes na dispersão do GO. Após o descanso, essa dispersão foi centrifugada por 5 min a 15 000 rpm para precipitar o GO e as demais impurezas sólidas formadas durante a oxidação e após a adição de peróxido de hidrogênio, dando origem a uma pasta com coloração negra, mostrada na Figura 28 d;
2. A fim de remover os íons oxidantes e outras impurezas inorgânicas (como íons de manganês, potássio, sódio e enxofre) do óxido de grafeno, 2 l de uma solução 5 wt% em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 0.5 wt% em  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram adicionados ao material sólido obtido após a primeira etapa de centrifugação. A dispersão obtida foi mecanicamente agitada por 10 min para homogeneizar a dispersão e então sonicada em um ultrassom de ponta por 15 min operando a 140 W. Depois disso, esta dispersão foi novamente centrifugada por 5 min a 15 000 rpm para precipitar o GO. O precipitado foi então novamente adicionado a novas soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  duas outras vezes, sempre seguindo as mesmas concentrações, condições de agitação mecânico, sonicação e centrifugação. Este ciclo de enxágues e uso da sonicação de ponta introduzido neste trabalho teve como objetivo ajudar no processo de esfoliação dos flocos de grafite que foram oxidados, a fim de evitar posteriores centrifugações para remover GO de muitas camadas que não foram bem esfoliados durante a preparação das dispersões. Finalmente, três outras enxágues foram

realizadas usando soluções 3 wt% em ácido clorídrico (HCl), seguindo os mesmos parâmetros descritos. É importante ressaltar que a primeira dispersão em HCl foi mantida em descanso por aproximadamente 12 h antes do primeiro ciclo de centrifugação. De modo semelhante ao feito para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, esse tempo de descanso permitiu maior interação entre os reagentes, consequentemente facilitando a formação de sais inorgânicos contendo cloro, permitindo que obtivéssemos o mínimo possível de impurezas no GO;

3. As demais etapas de enxágue e purificação – agitação mecânica e dispersão seguida de centrifugação – foram realizadas usando apenas água deionizada e repetidas até que o pH do sobrenadante ficasse neutro. Uma vez neutro, a lama de GO formada foi transferida para uma placa de Petri e colocada para secar em um dissecador contendo sílica gel até que o GO ficasse completamente seco (Figura 29 a). Das 5 g de grafite em flocos inicialmente usadas, foram obtidos 4 g do óxido de grafeno em pó (Figura 29 b e c).

Como discutido, é importante ressaltar que durante os processos de enxágue nós propusemos que as dispersões contendo GO fossem sonicadas usando um ultrassom de ponta ao invés de um ultrassom de banho, mesmo correndo o risco de introduzirmos muitos defeitos estruturais que são usualmente reportados quando este procedimento é usado para preparar as dispersões coloidais de GO antes de fazer as deposições dos filmes.<sup>39,40</sup> A intensa sonicação do GO em meio ácido também permitiu a formação de pequenas folhas de GO com excelente grau de esfoliação, como discutiremos nas análises de Raman e AFM. Além disso, estes procedimentos permitiram um aumento na quantidade de bordas no sistema, propiciando a formação de grupos funcionais oxigenados de borda como carbonila, ácidos carboxílicos e cetonas, por exemplo, em comparação às outras espécies químicas.



Figura 27: Imagens (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  e do grafite em flocos usados como material de partida; (b) banho de gelo feito durante a mistura dos reagentes; (c) meio reacional após 24 h de reação e (d) após 120 h de agitação constante em temperatura ambiente.

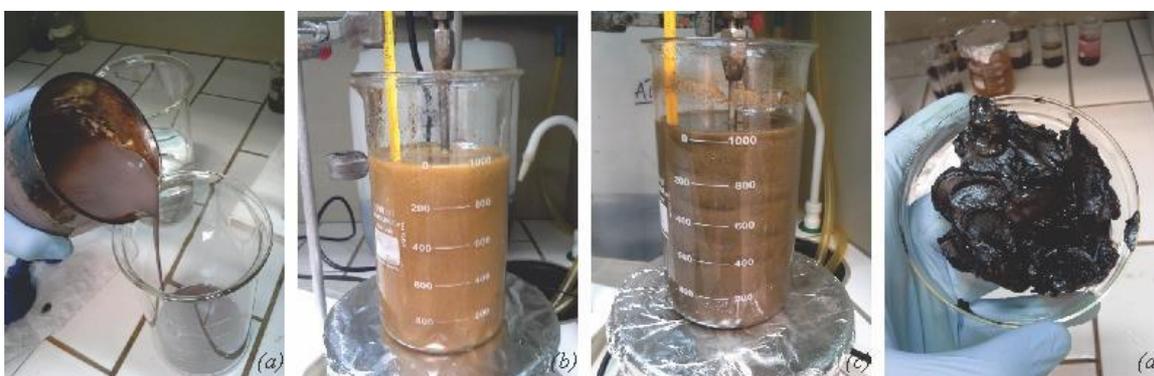


Figura 28: Imagens (a) da transferência da dispersão resultante da primeira etapa de oxidação; (b) dispersão diluída com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 wt% a aproximadamente  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação mecânica constante; (c) dispersão formada explicitando a alteração da cor após decorrido 3 h após o início da segunda etapa de oxidação e (d) pasta sólida, contendo GO e impurezas metálicas residuais do processo de síntese, obtida após as etapas de centrifugação.

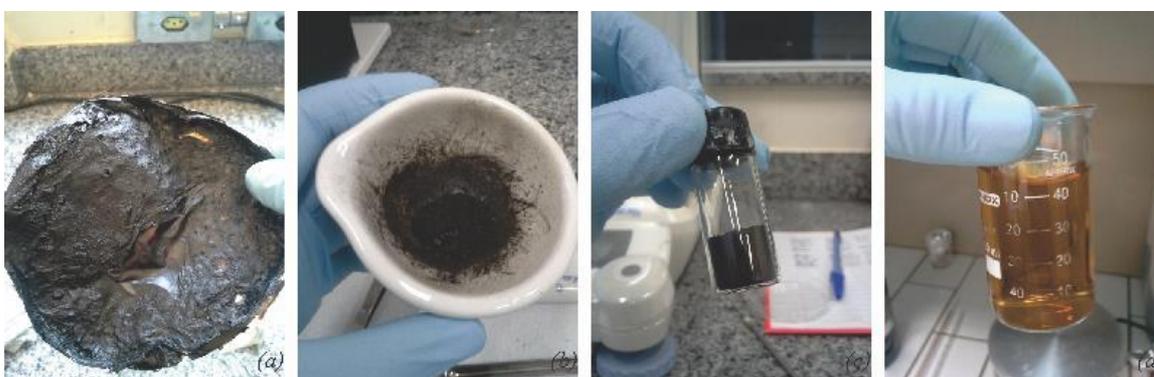


Figura 29: Imagens (a) do GO purificado e seco obtido após as sequências de enxágues durante a síntese; (b) e (c) GO em pó e (d) dispersão aquosa contendo nanofolhas de GO.

#### 4.1.2 Exfoliação do Óxido de Grafeno

Durante o processo de oxidação o grafite em flocos é funcionalizado com diferentes grupos oxigenados, como epoxi, hidroxilas, carbonilas e carboxilas, previamente descritos. Estes grupos funcionais tornam o GO altamente hidrofílico e diminuem a energia de interação entre as camadas do grafeno (como discutido anteriormente, a distância entre as camadas pode superar 0.7 nm no GO), resultando no enfraquecimento das forças de van der Waals entre as camadas.<sup>121</sup> Assim, o GO pode ser facilmente esfoliado, formando suspensões altamente estáveis. Dispersões aquosas contendo monocamadas de GO (ou algumas poucas camadas) foram esfoliadas usando ultrasonicação. O GO em pó foi suspenso em água deionizada sob diferentes concentrações usando um ultrassom de ponta operando a 140 W durante 15 min.



Figura 30: Dispersões aquosas de óxido de grafeno obtidas após o processo de ultrasonicação em um ultrassom de ponta. Da esquerda para direita, concentrações de 0.1 a 0.5 mg/ml e 1 mg/ml, respectivamente.

Curtos intervalos de tempo e baixas potências foram suficientes para alcançarmos um alto grau de esfoliação, visto que longos tempos e altas potências tendem a diminuir o tamanho das folhas, podendo até destruir completamente as folhas de GO.<sup>98,168</sup> Em comparação a outros trabalhos, onde sonicações de banho duram até 1 h,<sup>79,83,113,162,165,169,170</sup> só foi possível usarmos baixos tempos devido ao prévio processo de esfoliação introduzido neste trabalho durante as etapas de purificações (sonicação de ponta e ultra centrifugação). Na Figura 30 mostramos dispersões de GO com concentrações variando entre 0.1 mg/ml e 1 mg/ml, sonicadas usando as condições descritas acima. Como pode ser observado, as dispersões ficam mais escuras à medida que as concentrações de GO aumentam, adquirindo uma tonalidade marrom escuro nas dispersões com concentrações acima de 0.5 mg/ml.

### 4.1.3 Deposição das folhas do Óxido de Grafeno sobre substratos

Os filmes finos de GO foram fabricados usando um sistema de deposição por *sprayer*. O *sprayer* é uma técnica de deposição simples, prática e de baixo custo que possibilita a deposição altamente uniforme de camadas de GO/r-GO; esses filmes são usualmente usados como eletrodos transparentes.<sup>171</sup> Basicamente, a técnica consiste em usar um aerógrafo para vaporizar as dispersões de GO/r-GO sobre substratos previamente aquecidos por uma chapa aquecedora, conforme mostrado na Figura 31. Os filmes finos foram fabricados usando um aerógrafo profissional (Steula BC 62 - bico de 0.3 mm), onde ar atmosférico foi usado como gás de arrasto.



Figura 31: Representação esquemática de um sistema de deposição por *sprayer* usado para preparar os filmes finos de GO.

Após realizar um processo de otimização dos parâmetros de deposição dos filmes usando o sistema de *sprayer* (como temperatura da chapa aquecedora, distância entre o substrato e a ponta do *sprayer*, concentração de GO, solvente usado para dispersar o material, etc.), dispersões de GO a 1 mg/ml obtidas usando as condições acima descritas foram diluídas na proporção 1:4 com álcool etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) para obtermos uma dispersão final com concentração de 0.2 mg/ml. Após a mistura, o GO foi previamente sonicado por 5 min em um ultrassom de banho para homogeneizar a nova dispersão. Substratos de vidro (12.5 x 25 mm) foram previamente limpos usando solução Piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  - 7:3) a 80 °C durante 30 min. Este procedimento foi feito para eliminar as

impurezas orgânicas e inorgânicas dos substratos, tornando suas superfícies hidrofílicas. Após completar a reação, as lâminas foram abundantemente enxaguadas usando água deionizada e armazenadas em um frasco contendo álcool isopropílico ( $C_3H_7OH$ ). Antes de fazer a deposição dos filmes, os substratos foram secos usando um jato de  $N_2$ .

A distância entre a ponta do bico e a base da chapa aquecedora foi fixada em 20 cm, e a temperatura da chapa aquecedora foi mantida em  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , garantindo a evaporação dos solventes enquanto as folhas de GO fossem depositadas sobre os substratos para criar os filmes finos. Então, a válvula de gás foi aberta e as dispersões de GO foram vaporizadas sobre os substratos em diferentes intervalos de tempo (de 5 s a 30 s), criando os filmes finos. Na Figura 32 mostramos uma sequência de filmes depositados usando os procedimentos descritos.



Figura 32: Sequência de filmes de r-GO após o processo de redução química usando hidrazina hidratada durante 24 h. Da esquerda para direita são apresentados filmes com 5 s, 10 s, 15 s, 20 s, 25 s e 30 s de exposição, respectivamente.

#### 4.1.4 Reduções Químicas e Térmicas dos Filmes de Óxido de Grafeno

Os filmes finos de GO produzidos neste trabalho foram quimicamente reduzidos usando hidrazina hidratada. Em uma placa de Petri grande foram colocados 4 substratos contendo os filmes de GO. Em seguida, um recipiente menor contendo 3 ml de  $N_2H_4$  80 wt% foi adicionado no interior da placa, que foi então selada usando fita teflon. Posteriormente, a placa de Petri selada foi inserida em uma estufa, previamente aquecida a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , para vaporizar a  $N_2H_4$ . Após 24 h, a placa de Petri foi aberta e os substratos foram enxaguados com metanol ( $CH_3OH$ ) e secos usando um jato de  $N_2$ . Como pode ser visto na Figura 32, após o processo de redução os filmes adquirem uma tonalidade escura, que aumenta à medida que os tempos de vaporização das dispersões de GO também aumentam.

Para melhorar as propriedades elétricas dos filmes de r-GO, estes filmes foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera de argônio (Ar). Basicamente, os filmes quimicamente reduzidos foram colocados no interior de um tubo de quartzo e aquecidos em um forno tubular. As reduções foram feitas durante 240 min sob temperaturas de 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C, com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. O fluxo de Ar foi mantido durante o processo de resfriamento.

## 4.2 Mecanismos de Oxidação do Grafite e a formação do Óxido de Grafeno

### 4.2.1 A Primeira e a Segunda etapa de Oxidação

O processo de oxidação do grafite antes da primeira adição de água corresponde a principal etapa de oxidação do método de Hummers, e vem sendo usado a mais de 50 anos por diversos grupos de pesquisa para preparar GOs. A maioria dos trabalhos reportados na literatura que usam este, ou mesmo as modificações deste método, ignoram o que chamamos de segunda etapa de oxidação.<sup>83</sup> Nestes casos, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é adicionado nos primeiros dias de oxidação (enquanto a mistura reacional ainda apresenta as tonalidades verde escuro e marrom, semelhante ao mostrado na Figura 27 c, d), e meios líquidos com tonalidade amarela, como o apresentado na Figura 28 b, são obtidas.

Sequencialmente são realizadas as etapas de purificação para eliminar os íons e sais inorgânicos, e várias variações como tempo, quantidade de reagentes, etc. vem sendo reportados. Os GOs obtidos fazendo apenas esta etapa de oxidação apresentam estruturas estequiométricas muito semelhantes, onde os grupos funcionais oxigenados mais presentes são, em ordem decrescente, epoxi, hidroxila, carbonila e carboxila, respectivamente.

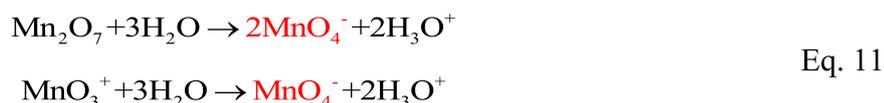
Nesta primeira etapa de oxidação, o KMnO<sub>4</sub> em meio ácido contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado é transformado em Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e no íon trióxido de manganês (MnO<sub>3</sub><sup>+</sup>). Estas duas espécies vêm sendo atribuídas como as responsáveis por todo o processo de oxidação do grafite no método de Hummers.<sup>172,173</sup> Os processos de formação destas espécies químicas são descritos como:



Eq. 10

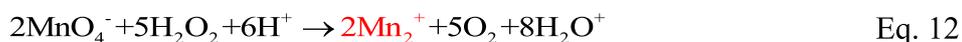
onde o bissulfato de potássio ( $\text{KHSO}_4$ ) é um sal ácido parcialmente neutralizado de potássio do ácido sulfúrico, altamente solúvel em meio aquoso.

Após a adição de água, os oxidantes da primeira etapa são removidos e o íon  $\text{MnO}_4^-$ , o principal agente oxidante da segunda etapa de oxidação, é formado em meio aquoso, conforme reações abaixo:



onde  $\text{H}_3\text{O}^+$  corresponde ao íon hidrônio.

A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos meios que contêm os oxidantes da primeira etapa de oxidação eliminam a possibilidade de contato entre as folhas de GO com os íons  $\text{MnO}_4^-$ , pois reduzem diretamente as espécies  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  e  $\text{MnO}_3^+$  em íons de manganês com menores estados de oxidação (como os íons  $\text{Mn}_2^+$ , por exemplo). Isso tecnicamente interrompe o processo de oxidação via íon permanganato, como mostrado na reação abaixo:



Simultaneamente ao desenvolvimento deste trabalho, Kang *et al.*<sup>161</sup> mostrou que, mesmo após a adição de água, a segunda etapa de oxidação causa significativas oxidações nas folhas do GO, especialmente quando ela é realizada a elevadas temperaturas ( $> 70^\circ\text{C}$ , por exemplo), propiciando especificamente a formação dos grupos carbonila. Além disso, em meio ácido os grupos epoxi sofrem hidrólise; onde para cada grupo epoxi hidrolisado, dois grupos hidroxilas são formados.

Durante a segunda etapa de oxidação ocorre um acoplamento do íon  $\text{MnO}_4^-$  com os carbonos  $\text{sp}^2$  presentes na rede do GO, formando um éster cíclico de manganato. Conseqüentemente, acontece a quebra da ligação  $\text{C}=\text{C}$ , seguida da oxidação dos átomos envolvidos nesta ligação. No entanto, os produtos formados na reação dependem fortemente dos tipos de carbono envolvidos na dupla ligação: (i) carbonos secundários dão origem a grupos carboxila, enquanto que (ii) carbonos terciários formam grupos carbonila (ou cetonas). Como parte da reação, ocorre a formação do composto  $\text{MnO}_2$ , justificando o escurecimento observado na solução durante a segunda etapa de oxidação (Figura 28 c).

Na Figura 33 mostramos os possíveis mecanismos de oxidação das folhas de GO durante estas etapas para carbonos terciários e secundários, respectivamente.

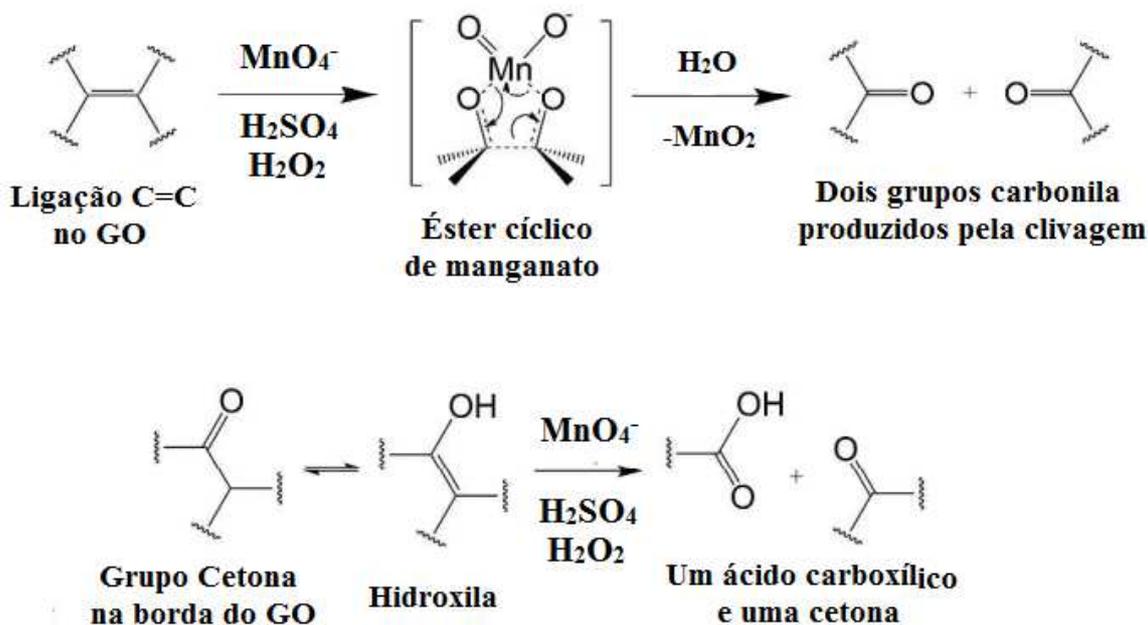


Figura 33: Possíveis mecanismos envolvidos durante a segunda etapa de oxidação para (superior) quebra oxidativa das ligações C=C via formação do éster cíclico de manganato, resultando em duas carbonilas e formação do  $\text{MnO}_2$ ; (inferior) quebra oxidativa das ligações C=C em carbonos secundários, produzindo um grupo 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>161</sup>

### 4.3 Caracterizações Estruturais do Óxido de Grafeno

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x foi realizada usando um sistema SPECUA UHV (pressão de trabalho de  $1 \times 10^9$  mbar) equipado com um analisador de elétrons semiesférico PHOIBOS 150, usando radiação monocromática Al-K $\alpha$ . Os espectros foram adquiridos com uma energia de passo de 40 e 15 eV para os *surveys* e medidas de alta resolução, respectivamente. O espectrômetro foi previamente calibrado usando Au 4f<sup>7/2</sup> (84.0 eV), com  $E_{\text{pass}}=15$  eV e largura na meia altura (FWHM) de 0.7 eV, para uma folha metálica de ouro. Os espectros foram ajustados usando curvas Gaussianas/Lorentzianas e um background *Shirley*, por ser um fundo que melhor acompanha o formato inclinado da base dos picos das medidas de XPS.<sup>174</sup>

As transmitâncias ópticas dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO foram medidas com um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-1800, usando substratos de vidro limpos

como referência. As propriedades elétricas foram obtidas em temperatura ambiente com um sistema de efeito Hall ECOPIA HMS-3000. As análises Raman foram realizadas com um espectrômetro Senterra, da Bruker, usando fonte de excitação em 633 nm e potência de 0.2 mW. Os padrões de difração de raios-x foram obtidos com um difratômetro de raios-x Bruker D8 Advance, usando radiação Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å), operando a 40 keV. A corrente do catodo foi ajustada em 20 mA e os padrões foram adquiridos de 5° a 40°, com uma resolução de 0.02°.

Os experimentos de ressonância magnética nuclear do carbono ( $^{13}\text{C}$  CPMAS-NMR) foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 300 (7.07 T), operando em uma frequência de Larmor de 75 MHz. As análises foram efetuadas com uma sonda de ângulo mágico (MAS) em um rotor de dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e cápsulas Kel-F de 4 mm. Os espectros foram obtidos usando MAS e polarização cruzada, em uma frequência de  $10^4$  Hz. Os deslocamentos químicos foram indiretamente padronizados através de uma amostra padrão de glicina em relação ao sinal da carbonila em 176.00 ppm relativa ao TMS, que é o padrão primário.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas com um dispositivo Bruker multimode 8. As imagens foram obtidas usando usando modo de contato e uma ponta de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) com constante de mola de aproximadamente 40 N/m. Análises termogravimétricas (TGA) foram obtidas usando uma termobalança da SHIMADZU, modelo DTG-60, sob atmosfera de  $\text{N}_2$  com fluxo de 50 ml/min. As amostras de GO, r-GO e th-r-GO em pó foram armazenadas em cadinhos de alumina hermeticamente não fechados, e um outro cadinho foi usado como referência durante a aquisição das medidas. As medidas foram avaliadas no intervalo da temperatura ambiente até 900 °C, com taxas de aquecimento de 5 e 10 ° para o GO e para o r-GO/th-r-GO, respectivamente.

As análises de espectroscopia de Infravermelho (ATR-FTIR) das amostras foram realizadas em um espectrômetro Bruker Eco-ATR, equipado com um cristal ATR de seleneto de zinco ( $\text{ZnSe}$ ). Os espectros de transmitância foram coletados na região do infravermelho médio ( $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), com 128 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras de GO, r-GO e th-r-GO foram masseradas com grau e pistilo de Ágata a fim de obtermos um pó fino para as análises de raios-x, TGA e ATR-FTIR.

## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS

A verificação da oxidação do grafite, a restauração da rede  $sp^2$  e a avaliação da evolução do *gap* óptico durante as etapas de reduções química e térmica dos filmes finos podem ser monitoradas através da espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS). Geralmente, os espectros de absorção UV-VIS de materiais à base de carbono exibem bandas largas entre 200 e 300 nm devido a hibridização  $sp^2$  do carbono.<sup>175</sup>

Na Figura 34 são apresentados os espectros de absorção UV-VIS dos filmes finos de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Como pode ser visto, duas bandas características são observadas no espectro UV-VIS do GO. A primeira delas é um ombro (banda larga e de baixa intensidade) em aproximadamente 300 nm atribuída às transições  $n \rightarrow \pi^*$  dos grupos carbonila e carboxilas (C=O e HO-C=O, respectivamente).<sup>83</sup> Esta transição envolve a promoção de um elétron (*lone-pair*) de um orbital não-ligante do átomo de oxigênio para um orbital anti-ligante  $\pi^*$  através da absorção de um fóton. As presenças destes grupos funcionais também foram confirmadas pelas análises de ATR-FTIR e XPS, que serão discutidas posteriormente. A segunda é uma banda um pouco mais estreita e de alta intensidade, centrada em 230 nm. Esta absorção corresponde às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  das ligações C=C dos anéis aromáticos. À medida que o grafite em flocos é oxidado, átomos de carbono  $sp^2$  são convertidos em átomos com hibridização  $sp^3$ , causando uma diminuição no tamanho médio das conjugações da rede grafitica. Consequentemente, ocorre um deslocamento na posição das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  para menores comprimentos de onda, assim como a abertura de um *gap* óptico, como será posteriormente analisado. A diferença de intensidades entre estas duas bandas pode ser explicada em razão da baixa absorvidade molar das transições  $n \rightarrow \pi^*$  em oposição das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>109</sup>

Após o processo de redução química, na qual os filmes foram expostos a vapor de hidrazina, foi observado que a banda de absorção em 230 nm sofreu um deslocamento para o vermelho (do inglês *redshift*) para aproximadamente 265 nm. Um aumento da intensidade da absorção em toda a região espectral ( $> 200$  nm) também foi observado. Isso indica que as conjugações eletrônicas dentro das folhas do GO são parcialmente restauradas durante a redução química com hidrazina, aumentando a quantidade de carbono  $sp^2$  da rede.<sup>104, 175</sup>

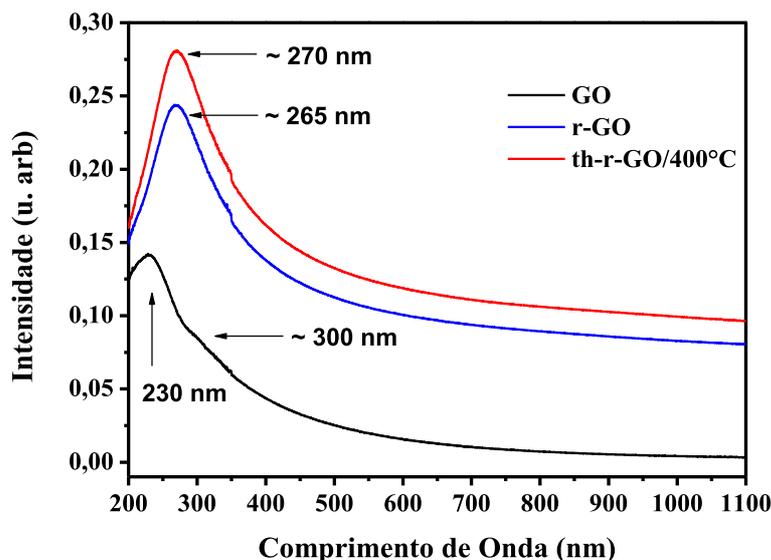


Figura 34: Espectros de absorção UV-VIS dos filmes finos de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo, e uma outra lâmina foi usada como referência durante a aquisição dos espectros. Figura produzida pelo próprio autor.

O aumento da absorção em toda a faixa espectral em análise também evidencia o fato de que os filmes de grafeno absorvem luz em todos os comprimentos de onda. A banda em 300 nm desapareceu completamente após a redução, claramente demonstrando uma diminuição na quantidade de grupamentos oxigenados nos filmes de r-GO. O tratamento térmico dos filmes a 400 °C também resultou em um outro *redshift* da banda de absorção (de 265 nm para 270 nm), assim como em um aumento da intensidade da absorção em todo o espectro. As análises de UV-VIS mostram que os processos de redução foram efetivos, pois um *redshift* de 230 nm para 265 nm e, posteriormente para 270 nm foram observados após os tratamentos químicos e térmicos.

Diferente do grafeno, que é um semicondutor de *gap* nulo, o processo de oxidação e esfoliação do grafite em flocos resulta na abertura de um *gap* óptico entre as bandas de valência e condução do GO.<sup>176</sup> Dependendo do grau de funcionalização, o GO pode apresentar propriedades isolantes, semicondutoras ou de semi-metálicas.<sup>177,178,179</sup> O tratamento térmico do GO ou a combinação de tratamentos térmicos e químicos permitem alterar o *gap* do material resultante, o r-GO,<sup>180</sup> pois as propriedades ópticas e eletrônicas dos filmes de GO podem ser controladas através da adição ou remoção de átomos de oxigênio.<sup>181,182</sup> Shen *et al.*<sup>157</sup> mostraram que um rigoroso controle das condições de redução permite alterar o *gap* dos filmes de r-GO entre 0.02 eV e 2 eV. Em outro trabalho, Jeong

*et al.*<sup>183</sup> reportaram a existência de uma forte correlação entre o *gap* óptico e a razão carbono-oxigênio nos GOs. Controlando o tempo de oxidação durante a síntese do GO, eles encontraram que o *gap* pode ser ajustado desde 1.7 eV a 2.4 eV.

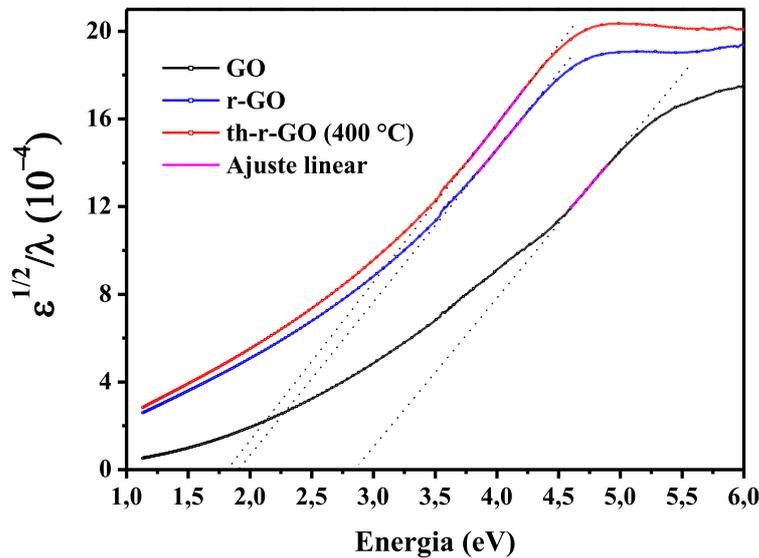


Figura 35: Gráfico de  $\sqrt{\varepsilon}/\lambda$  versus  $hc/\lambda$  para determinar o *gap* óptico dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Em violeta o trecho com comportamento linear, que fora extrapolado para obtermos o valor do *gap* óptico. Figura produzida pelo próprio autor.

Os *gaps* dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C foram calculados a partir dos espectros de absorção UV-VIS, usando o método de Tauc.<sup>154</sup> No cálculo, assumimos transições indiretas, como anteriormente reportado.<sup>156</sup> A seguinte expressão foi usada:

$$\omega^2 \varepsilon = (h\omega - E_g)^2, \quad \text{Eq. 13}$$

onde  $\varepsilon$  é a intensidade da absorção,  $\omega = 2\pi/\lambda$  é a frequência angular da radiação incidente, e  $E_g$  é o *gap* óptico. O gráfico  $\sqrt{\varepsilon}/\lambda$  versus  $hc/\lambda$  gera uma região com comportamento linear, e a extrapolação desta região com o eixo das abscissas fornece o *gap* óptico.<sup>184</sup>

A Figura 35 resume a diminuição gradual do *gap* óptico após os tratamentos realizados nos filmes. A partir das curvas e da intersecção, os *gaps* foram determinados

como 2.90 eV, 1.90 eV e 1.80 eV para o GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C, respectivamente. Inicialmente, as características isolantes do GO são razoavelmente bem representadas,<sup>183</sup> mas após as reduções o  $E_g$  diminui progressivamente devido a eliminação da maioria dos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do GO, restaurando parcialmente a rede  $sp^2$  dos filmes após os tratamentos.<sup>185</sup> A pequena diferença ( $\sim 0.1$  eV) entre os *gaps* do r-GO e do th-r-GO evidenciam que o tratamento térmico dos filmes de r-GO a 400 °C não produz alterações químicas e estruturais significativas nestes filmes, como será discutido nas análises de XPS.

Um limite inferior de 1 eV para o *gap* de filmes de GO reduzidos em atmosfera de  $N_2H_4$  foi reportado por Mathkar *et al.*<sup>156</sup> A razão para isso inclui a permanência de grupos oxigenados que, mesmo após longos tempos de redução, não são completamente eliminados, assim como a existência de defeitos estruturais presentes no r-GO.<sup>90,124</sup> Usando uma modificação do método de Hummers proposta por Marcano *et al.*,<sup>83</sup> filmes de GO altamente oxidados e ricos em grupos epoxi foram reduzidos em intervalos de tempo variando entre 4 h e 120 h. O *gap* dos filmes de GO foram estimados em 3.5 eV, sofrendo uma redução para 1.67 eV após 24 h de redução e, finalmente atingindo o limite inferior de 1 eV após 108 h de redução. Em contraste com nossa metodologia, na qual os filmes de r-GO foram reduzidos usando 3 ml de  $N_2H_4$  80 wt%, Mathkar *et al.* usaram 20 ml do mesmo agente redutor. Assim, a pequena discrepância ( $\sim 0.2$  eV) poderia ser atribuída à diferença na quantidade de reagente disponível para reduzir os filmes de GO. A diferença entre o *gap* dos GOs pode ter origem na composição química entre os dois materiais. Como será posteriormente discutido, a modificação do método de Hummers proposta neste trabalho propicia a formação de grupos carbonila frente aos demais grupos oxigenados presentes no GO, em particular aos grupos epoxi.

## 5.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

As análises de infravermelho das amostras sólidas do grafite em flocos, GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C foram realizadas usando a técnica de espectroscopia de Infravermelho por Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR). Esta técnica foi usada para estudarmos as vibrações moleculares do GO antes e após os procedimentos de redução, possibilitando a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura do material formado.

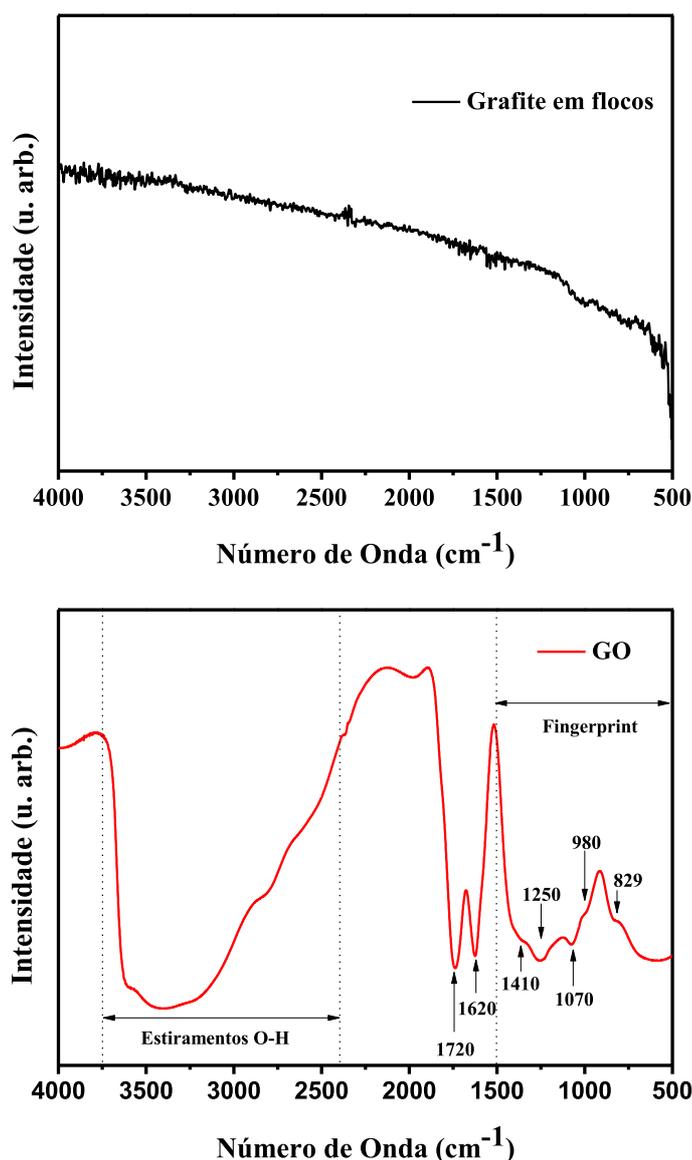


Figura 36: Espectros ATR-FTIR das amostras sólidas (superior) dos flocos de grafite e (inferior) óxido de grafeno, respectivamente. Como podemos observar, o espectro do grafite não apresenta nenhuma banda de absorção característica. Figuras produzidas pelo próprio autor.

A Figura 36 ilustra os espectros ATR-FTIR do grafite em flocos e do GO, na região espectral entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . No espectro de absorção do GO podemos claramente identificar a presença de três regiões bem características: (i) uma banda larga e intensa entre  $3750\text{ cm}^{-1}$  e  $2400\text{ cm}^{-1}$ , (ii) duas bandas de alta intensidade na região central do espectro e (iii) um conjunto de bandas de baixa intensidade na região entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , chamada de impressão digital (do inglês *fingerprint*) As bandas de absorção na faixa de

3600  $\text{cm}^{-1}$  a 2400  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos de estiramento das ligações O-H. Estas absorções são atribuídas aos grupos hidroxilas e carboxilas (OH e OH-C=O, respectivamente), ambos presentes na estrutura do GO, como previsto no modelo estrutural proposto por Lerf-Klinowski,<sup>121</sup> além das vibrações das moléculas de H<sub>2</sub>O intercaladas entre as folhas do GO.

O par de absorções presentes na região central do espectro em 1720  $\text{cm}^{-1}$  e 1620  $\text{cm}^{-1}$  são as assinaturas do espectro infravermelho do GO. Estas duas bandas estão presentes em todas as amostras de GO, e são facilmente distinguíveis devido a ausência de outras bandas em suas vizinhanças.<sup>122,156,186,187</sup> A banda em 1720  $\text{cm}^{-1}$  é assinalada ao modo de estiramento dos grupos carbonila. Geralmente também é atribuída aos grupos carboxílicos, mas pode ter origem a partir de qualquer grupo funcional oxigenado que contenha o grupo carbonila, como cetonas e aldeídos, por exemplo. Portanto, esta banda de absorção é atribuída aos modos de estiramento das ligações C=O.<sup>156,188,189,190</sup> A outra banda desta faixa espectral, localizada em 1620  $\text{cm}^{-1}$ , geralmente é atribuída às vibrações das ligações C=C dos domínios não oxidados do GO.<sup>186,188</sup> No entanto, não existe um consenso na literatura sobre a correta origem desta vibração. Alguns pesquisadores atribuem esta banda às vibrações de deformação angular das moléculas de água presentes na estrutura do GO.<sup>122,191,192</sup> De fato, Dimiev *et al.*,<sup>127</sup> ao observarem o completo desaparecimento desta banda nos espectros FTIR de amostras de GO em água deuterada (D<sub>2</sub>O ou <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O), confirmaram que esta assinatura corresponde à absorção das moléculas de água intercaladas entre as folhas do GO.

As atribuições da região de *fingerprint* são um pouco mais complicadas devido a sobreposição de múltiplas bandas que podem ter origem a partir de diferentes grupos funcionais. No espectro do GO, todas as cinco bandas presentes são de baixa intensidade. As absorções em 1410  $\text{cm}^{-1}$  e 1250  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações e estiramentos C-OH dos grupos hidroxilas e carboxilas, respectivamente. As outras duas bandas centradas em 1070  $\text{cm}^{-1}$  e 980  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos de estiramentos e deformações angulares fora do plano C-O, respectivamente. Estes modos geralmente são associados aos grupos funcionais epoxi (C-O-C).<sup>14,186,193</sup> De fato, em um dos trabalhos publicados em colaboração com o grupo de Simulação Computacional ao longo da produção desta tese, mostramos que estes dois modos estão associados às vibrações dos grupos epoxi.<sup>194</sup> Ainda na região de *fingerprint*, a absorção em 829  $\text{cm}^{-1}$  está associada com a deformação fora do plano das ligações C-H.<sup>188,195</sup>

Alterações substanciais nos espectros ATR-FTIR das amostras reduzidas foram observadas após os tratamentos químicos e térmicos. Como pode ser visualizado na Figura 37, após a redução química, seguida do tratamento térmico a 400 °C em atmosfera inerte, todos os modos vibracionais presentes no espectro do GO perdem intensidade ao ponto de se tornarem indetectáveis. Esse fato implica que a grande maioria dos grupos oxigenados (carboxila, carbonila, epoxi e hidroxila) foram removidos, indicando que as etapas de redução foram altamente eficientes.

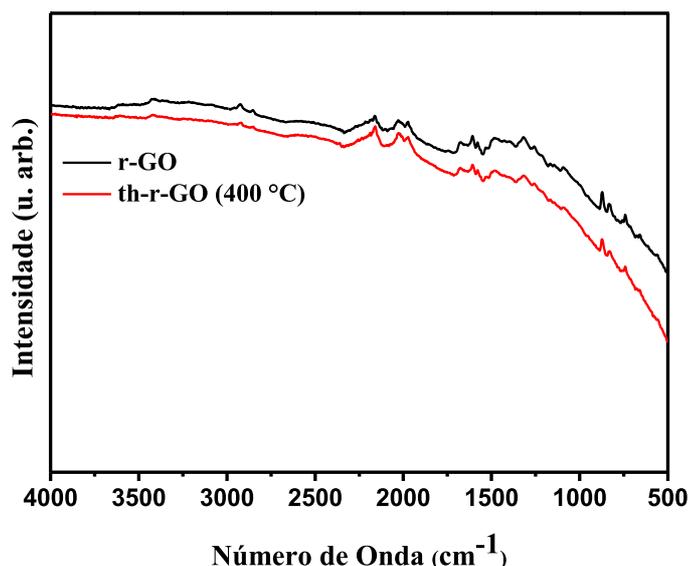


Figura 37: Espectro ATR-FTIR das amostras sólidas dos óxidos de grafeno química e termicamente reduzidos a 400 °C. Figura produzida pelo próprio autor.

As análises ATR-FTIR mostraram que o GO sintetizado neste trabalho possui basicamente os seguintes grupos funcionais oxigenados: carbonilas, carboxilas, epoxi, hidroxilas e cetonas. Embora a espectroscopia de infravermelho seja uma técnica amplamente utilizada pela comunidade científica na caracterização dos óxidos de grafeno, ela apresenta a desvantagem de ser uma análise basicamente qualitativa. No entanto, a partir do espectro FTIR do GO, podemos concluir que a baixíssima intensidade da banda de absorção dos grupos epoxi tem uma relação direta com a população desta espécie na amostra. De fato, os espectros FTIR de óxidos de grafeno ricos em epoxi reportados na literatura apresentam uma banda de intensidade média a alta entre 950  $\text{cm}^{-1}$  e 1050  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>104,191,193,196,197</sup> Logo, os grupos carbonilas e hidroxilas estão presentes em maior

quantidade na estrutura do GO sintetizado neste trabalho, como será posteriormente discutido nas análises de XPS e RMN.

### 5.3 Análises Termogravimétricas (TGA)

A fim de examinar a estabilidade térmica do GO, r-GO e th-r-GO produzidos neste trabalho, análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas. O termo estabilidade térmica se refere a habilidade dos óxidos de grafeno suportarem altas temperaturas sem sofrerem decomposições térmicas, liberando produtos gasosos como monóxido e dióxido de carbono (CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente), H<sub>2</sub>O e oxigênio (O<sub>2</sub>).<sup>17,83,198,199</sup> Portanto, a decomposição térmica do GO pode ser acompanhada por uma vigorosa liberação de gases, resultando em uma rápida expansão térmica do material, como será discutido nas análises de XRD.

Nas análises de termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação da massa em relação ao tempo (dM/dT) é registrada. Este método permite obtermos curvas nas quais os degraus das curvas TGA são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Logo, as curvas DTG indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima.<sup>148</sup> O perfil TGA/DTG do GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C são apresentados na Figura 38.

A análise térmica do GO mostra que as perdas de massa ocorrem em três temperaturas diferentes. Na primeira região, abaixo de 100 °C, a perda de massa está relacionada com a eliminação das moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas no GO, enquanto que na segunda região (aproximadamente 200 °C), ocorre a eliminação dos grupos oxigenados. Por último, a perda de massa em altas temperaturas (acima de 550 °C) é devido à decomposição da estrutura grafítica das amostras.<sup>183,198</sup> Essa taxa de perda mostrou-se acentuada quando o GO foi aquecido a 10 °C/min, onde a liberação de gases ocorre de forma mais intensa, causando uma grande expansão do volume e uma grande perda de massa. Confirmado pelo aparecimento de um pico na DTG, este comportamento não foi observado quando a taxa de aquecimento foi mantida em 5 °C/min. O GO apresentou temperatura de velocidade de reação máxima em 205 °C e 223 °C para taxas de aquecimento de 5 °C/min e 10 °C/min, respectivamente. No último caso, a temperatura de velocidade de degradação máxima ocorreu em 650 °C.

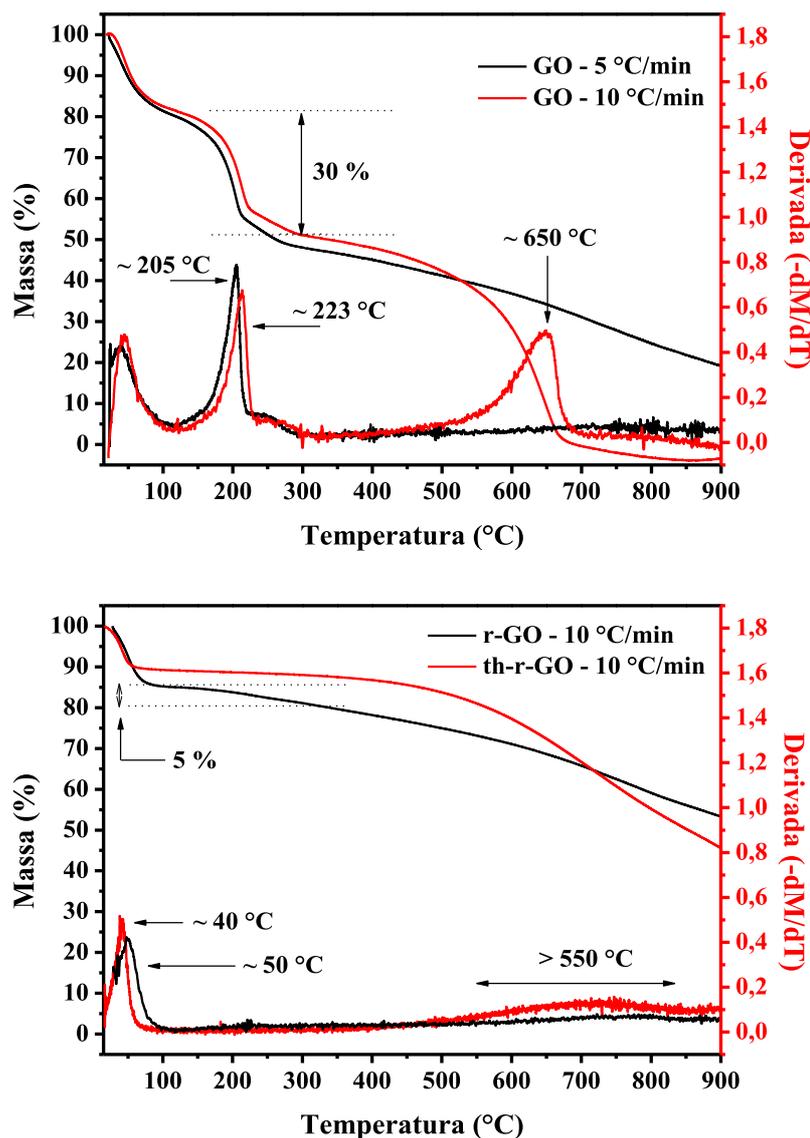


Figura 38: Curvas TGA/DTG para (superior) o GO com razões de aquecimento de 5 °C/min e 10 °C/min, e (inferior) r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As medidas foram realizadas com fluxo constante de nitrogênio (50 sccm). As temperaturas em destaque são os pontos em que as taxas de perda de massas são máximas. Figuras produzidas pelo próprio autor.

Enquanto o GO exibiu uma intensa perda de massa (~ 30% devido a combinação da evaporação das moléculas de água e a remoção dos grupos oxigenados) entre 100 °C e 300 °C, o r-GO apresentou uma perda muito inferior (~ 5%) nesta região, sugerindo que uma quantidade significativa de água e grupos funcionais foram removidos durante a redução química com hidrazina. Até 300 °C, exceto pela suave perda abaixo de 100 °C devido a eliminação de água adsorvida, nenhuma perda relevante de massa foi observada

no pó do th-r-GO. Isso significa que esta amostra não possui átomos de oxigênio em quantidades suficientes para desestabilizar sua estrutura, garantindo-lhe elevada estabilidade térmica.

A partir das curvas de TGA dos óxidos de grafeno reduzidos, podemos concluir que as reduções químicas e térmicas foram eficientes no sentido de removerem a grande maioria dos grupos oxigenados presentes no GO. Essas reduções restauraram parcialmente a rede cristalina do grafeno, desse modo garantindo elevada estabilidade térmica ao r-GO e ao th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Ao contrário do GO, que se mostrou termicamente instável, as amostras reduzidas apresentaram temperaturas de decomposição térmica elevadas (~550 °C), um valor muito próximo da temperatura de decomposição térmica do grafite (650 °C).<sup>200</sup> Esta baixa temperatura de degradação em comparação ao grafite é influenciada pela presença de defeitos estruturais criados durante a eliminação dos grupos funcionais oxigenados. Ela ainda pode ser influenciada pelo grau de esfoliação dos óxidos reduzidos. Diferente do grafite, onde as camadas são fortemente compactadas, no GO e nos r-GOs as folhas estão mais espaçadas, deixando-as mais acessíveis à atmosfera, consequentemente facilitando a decomposição térmica.

#### **5.4 Análises estruturais por difração de raios-x (XRD)**

A difração de raios-x é uma ferramenta poderosa aplicada no estudo das modificações introduzidas entre as camadas do grafite e os materiais resultantes do processo de oxidação durante a síntese do GO. Neste trabalho, esta técnica foi usada para caracterizar a cristalinidade do óxido de grafeno, permitindo avaliar o grau de oxidação sofrido pelo grafite em flocos através da determinação da distância interplanar entre as camadas do GO, além de permitir avaliar a presença de grafite não esfoliado no óxido de grafeno produzido.

Na Figura 39 mostramos os difratogramas de pó do GO, r-GO, th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C e do grafite em flocos utilizado para preparar o óxido de grafeno. Como mostrado, o grafite exibe um pico estreito e intenso em  $2\theta = 26.5^\circ$ , correspondendo ao plano de difração (002). Este plano cristalino é paralelo às camadas do grafite e, portanto, é usado para medir a distância entre as camadas, também conhecida como distância interplanar. Usando a lei de Bragg, a distância interplanar do grafite em

flocos foi estimada em 3.36 Å, que é consistente com o valor esperado para um grafite com estrutura hexagonal compacta altamente organizada.<sup>11,201</sup>

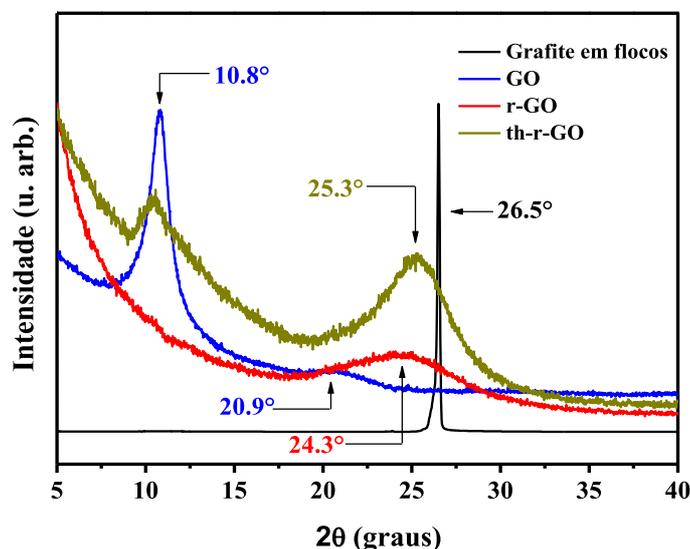


Figura 39: Difratogramas do GO, r-GO, th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C e do grafite em flocos utilizado na síntese do óxido de grafeno. Figura produzida pelo próprio autor.

O padrão de difração para o GO é um pouco diferente do obtido para o grafite. Como pode ser visto, o pico em 26.5° não está mais presente, sugerindo que a distância interplanar sofreu alterações. O GO exibe dois picos característicos: (i) um pico largo centrado em  $2\theta = 10.8^\circ$  e (ii) outro de menor intensidade em  $2\theta = 20.9^\circ$ . O primeiro pico corresponde a uma distância interplanar de 8.18 Å. Ele também está relacionado ao plano de difração (002)<sup>11,161,202</sup> que, durante o processo de oxidação e introdução dos grupos funcionais oxigenados,<sup>203,204,99,205</sup> aparece em ângulos menores devido ao aumento da distância interplanar. Sendo aproximadamente 2.5 vezes superior à distância entre as camadas do grafite, este valor indica que durante a síntese houve a formação de folhas de óxido de grafeno completamente desacopladas.

O segundo pico em  $2\theta = 20.9^\circ$  é representativo de folhas de GO que estão mais próximas ao longo da direção interplanar. De fato, a presença de múltiplas funções oxigenadas como epoxi e hidroxilas presentes no plano basal do GO<sup>71,178,206,207</sup> aumentam a distância mínima entre duas camadas para 4.3 Å. Como será posteriormente discutido, este argumento concorda com as análises de espectroscopia Raman e indica que o GO sintetizado neste trabalho possui um excelente grau de esfoliação. Por fim, a ausência do

pico em  $2\theta = 26.5^\circ$  no difratograma do GO mostra que o grau de oxidação e esfoliação do grafite em flocos alcançado foi suficientemente alto para quebrar as interações de Van der Waals entre as camadas, indicando que o grafite em flocos foi completamente oxidado.<sup>7</sup>

Os difratogramas do r-GO e do th-r-GO apresentam um pico largo e de baixa intensidade em  $2\theta = 24.3^\circ$  e  $25.3^\circ$ , correspondendo ao plano (002) presentes em materiais grafiticos e com distâncias interplanares de 3.66 Å e 3.52 Å, respectivamente. Embora estas distâncias sejam muito menores do que 8.18 Å para o GO e maiores que 3.36 Å para o grafite, elas indicam que a redução química tende a diminuir a distância entre as folhas do GO, e o tratamento térmico diminui ainda mais esta distância, provocando uma compactação das folhas. Assim como no GO, o pico em  $2\theta = 26.5^\circ$  não está presente nos difratogramas, confirmando a ausência de domínios grafiticos não oxidados no GO. No entanto, após o tratamento térmico do r-GO, o pico de baixa intensidade em  $2\theta = 10.8^\circ$  reaparece. Esse fenômeno pode estar relacionado com a expansão sofrida pelas folhas do r-GO devido a eliminação de alguns grupos funcionais oxigenados (ou a eliminação das espécies que contem nitrogênio).

## 5.5 Espectroscopia Raman

Nas Figura 40 e Figura 41 apresentamos os espectros Raman do grafite em flocos e dos filmes finos de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Como podemos observar em ambos os gráficos, os espectros apresentam apenas alguns poucos modos Raman ativos, e as principais características são as bandas D e G, além de seus sobretons. Também é evidente que a transformação do grafite em GO causa alargamentos e deslocamentos das bandas entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Neste trabalho, com o intuito de correlacionarmos o nível de oxidação às propriedades estruturais do GO e r-GOs, focaremos nossos esforços no entendimento do comportamento das bandas G, D e 2D.

As bandas mais intensas presentes no espectro Raman do grafite em flocos estão localizadas em  $1578\text{ cm}^{-1}$  e  $2720\text{ cm}^{-1}$  e correspondem às bandas G e 2D, respectivamente. A banda D está localizada em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e possui baixíssima intensidade. Embora a banda D seja um modo proibido, a existência de bordas e defeitos presentes na estrutura cristalina do grafite tornam este modo ativo. Como apresentado anteriormente, esta assinatura corresponde ao modo de respiração dos anéis aromáticos da estrutura grafitica, e sua intensidade fornece uma medida do grau de desordem nestes materiais.<sup>43</sup> O sobretom deste

pico, a banda 2D, aparece em aproximadamente  $2720\text{ cm}^{-1}$ , e sua posição está relacionada ao número de camadas do grafeno.<sup>44</sup>

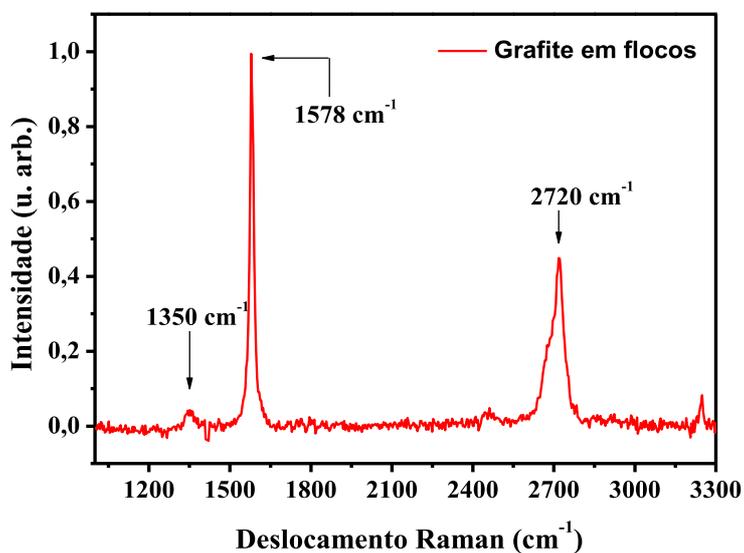


Figura 40: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente do grafite em flocos, adquirido com um laser de comprimento de onda 633nm, potência de 0.2 mW e resolução espectral de  $3\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros estão normalizados ao máximo da intensidade da banda G, centralizada em  $1578\text{ cm}^{-1}$ . Figura produzida pelo próprio autor.

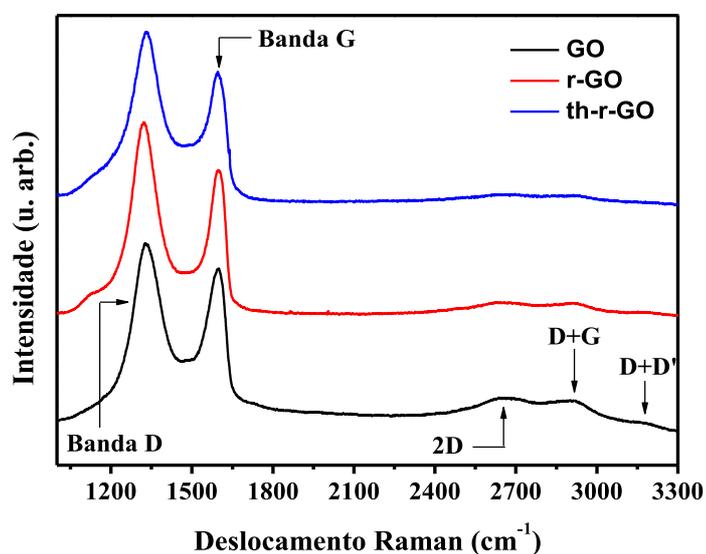


Figura 41: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , adquiridos com um laser de comprimento de onda 633nm, potência de 0.2 mW e resolução espectral de  $3\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros estão normalizados ao máximo da intensidade da banda G, centralizada em  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Figura produzida pelo próprio autor.

O espectro Raman dos filmes finos de GO e th-r-GO também possuem estas mesmas assinaturas, mas elas diferem em alguns aspectos. Além das bandas D, G e 2D, aparecem outros sinais que são induzidos pela presença de defeitos e desordens: as bandas D+G e D+D' em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $3150\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.<sup>208</sup> Estas bandas possuem baixas intensidades se comparadas as bandas D e G, e geralmente são ignoradas nas análises Raman dos filmes de GOs e r-GOs. Em contraste ao grafite em flocos, no espectro Raman do GO as bandas D e G são intensas, largas e estão deslocadas de suas posições em relação ao grafite, estando centradas em aproximadamente  $1330\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda 2D aparece em torno de  $2640\text{ cm}^{-1}$ . Embora sua intensidade seja baixa, ainda é possível estimar o número de camadas e o consequente grau de esfoliação do GO produzido. A posição da banda 2D do GO apresenta uma única componente e é consistente com folhas de grafeno constituídas por menos de três camadas, o que indica que o grafeno produzido pela nossa modificação do método Hummers apresenta um excelente nível de esfoliação.<sup>32,44,209</sup>

Como mostrado por Cançado *et al.*,<sup>43</sup> o aumento da desordem no grafeno provoca um deslocamento da banda D para menores números de onda (*red shift*). Já o deslocamento da banda G para maiores números de onda (*blue shift*) está associado ao aumento da população de carbonos  $sp^3$ . De fato, o processo de oxidação e esfoliação do grafite causa uma ruptura na rede do grafeno, levando à formação de pequenos domínios isolados de carbonos  $sp^2$  que vibram em frequências mais altas do que a da banda G do grafite.<sup>43,210,211</sup> Estes deslocamentos também podem ser associados aos efeitos induzidos pelas dopagens.<sup>48</sup> Por último, Mowry *et al.*<sup>212</sup> atribuíram o *blue shift* da banda G às distorções da rede cristalina do grafeno causadas pelos grupos oxigenados presentes na estrutura dos GOs. Os deslocamentos e alargamentos das bandas D e G mostram que o óxido de grafeno é um material altamente desordenado se comparado ao material de partida, o grafite em flocos.

Durante os processos de reduções é esperado que as nanofolhas de GO sofram alterações estruturais devido a eliminação dos átomos de oxigênio que constituem os grupos funcionais. Assim, após as reduções químicas e térmicas é previsto que os espectros Raman dos r-GOs apresentem alterações significativas devido a restauração parcial da rede hexagonal do grafeno. Especificamente, após o tratamento térmico, os átomos de carbono presentes no plano basal do r-GO deveriam se rearranjar devido a disponibilidade de energia térmica, causando mudanças visíveis no espectro Raman. No entanto, como podemos visualizar na Figura 41, os espectros Raman dos filmes de r-GO e th-r-GO não mostraram nenhum deslocamento das bandas D e G em relação ao GO. Mesmo que este

comportamento não seja esperado, estas posições são condizentes com as reportadas para filmes finos de GO reduzidos em atmosfera de hidrazina, seguida de tratamentos térmicos em baixas temperaturas ( $\sim 200$  °C).<sup>70</sup>

Em média, a razão  $I_D/I_G$  dos filmes de GO produzidos é aproximadamente 1.15, enquanto que para o r-GO é 1.7. Isso indica que a rede hexagonal foi parcialmente restaurada após a redução química. Com a redução térmica, os filmes de th-r-GO não apresentaram nenhuma alteração significativa na razão  $I_D/I_G$ . Este resultado está de acordo com as análises de XPS (que serão posteriormente apresentadas), e com estudos<sup>70,72</sup> onde a razão  $I_D/I_G$  não sofreu grandes alterações após as etapas de reduções. Isso sugere que a remoção dos grupos oxigenados durante as reduções provoca a formação de defeitos estruturais que não são completamente restaurados. Além disso, este comportamento implica que as reduções não causam uma expansão na distribuição espacial dos domínios  $sp^2$ , formando uma fase contínua como no grafeno. De acordo com Mattevi *et al.*,<sup>72</sup> os núcleos de carbono  $sp^2$  estão isolados de tal maneira que, para cada par de anéis aromáticos restaurados, existe uma vacância na rede dos óxidos de grafeno reduzidos. A largura na meia altura (FWMH) das bandas G e D são  $30\text{ cm}^{-1}$  e  $40\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando que todas as amostras de GO são extremamente defeituosas.

Considerando a dependência da razão  $I_D/I_G$  com a densidade dos grupos funcionais oxigenados presentes nas amostras de óxidos de grafeno, é esperado que mudanças significativas ocorram no espectro dependendo do nível de oxidação. De fato, além do valor da largura na meia altura da banda D, o aumento da razão  $I_D/I_G$  após as etapas de reduções sugerem que os filmes de GO, r-GO e th-r-GO estão dentro do regime de alta densidade de defeitos.<sup>61</sup> Usando a relação proposta por Lucchese *et al.*<sup>60</sup>. (Eq. 7), a distância média entre defeitos nos filmes de GO e r-GO/th-r-GO foram estimadas em aproximadamente 1.25 nm e 2.5 nm, respectivamente, e indicam que a rede hexagonal foi parcialmente restaurada após a redução química. Usando a relação proposta por Tuinstra e Koenig (Eq. 6), estes valores seriam 7.2 nm e 4.9 nm para o GO e r-GO/th-r-GO, sugerindo uma diminuição no tamanho médio dos domínios  $sp^2$  após as reduções, fato que não é consistente com o comportamento esperado após as reduções químicas.

## 5.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)

A fim de relacionarmos a estrutura química com as propriedades físicas dos filmes de GO e r-GOs, as amostras produzidas neste trabalho foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) em parceria com o grupo do professor Dr. Fernando Stavale, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Estas análises também permitiram estudarmos a perda progressiva dos grupos funcionais oxigenados após cada etapa de redução. A estrutura química e a estequiometria das amostras foram obtidas realizando a deconvolução da componente C 1s dos espectros XPS de alta resolução das amostras.

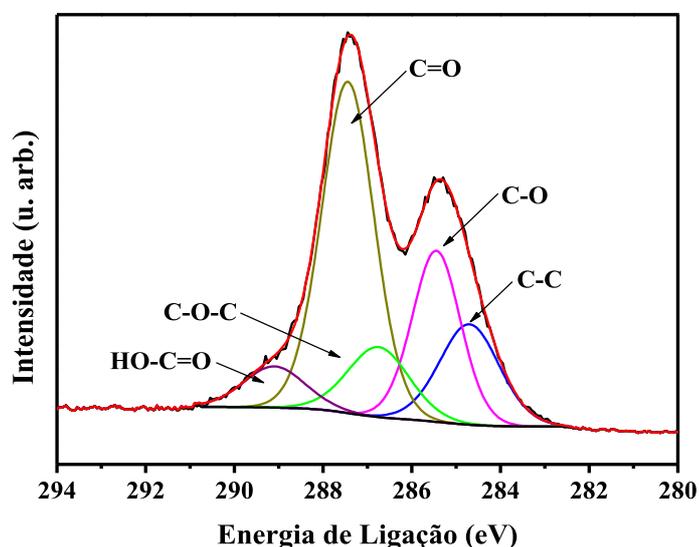


Figura 42: Espectro de XPS de alta resolução do filme de GO na região de energia de ligação do carbono 1s. A linha em vermelho corresponde ao espectro experimental, e sua correspondente deconvolução resultou em cinco componentes. A deposição dos filmes envolveu, primeiramente, o crescimento de uma camada de 100 nm de Au sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub>. Figura produzida pelo próprio autor.

A Figura 42 mostra o espectro XPS do GO na região de energia do C 1s. A linha em vermelho corresponde ao espectro experimental, e sua correspondente deconvolução resultou na formação de cinco componentes. Isso pode ser justificado pelo fato de que a energia de ligação de um elétron é extremamente sensível ao ambiente químico, ao estado de oxidação ou a posição do sítio que ele ocupa em uma rede cristalina. Assim, um mesmo átomo ligado a diferentes grupos químicos leva a diferentes energias de ligação dos elétrons dos níveis mais internos. Os deslocamentos na energia de ligação podem variar entre 0.1

eV e 10 eV, permitindo fazer a distinção entre as espécies químicas presentes na superfície de uma amostra.<sup>213</sup>

O pico em 284.70 eV foi assinalado aos átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . As outras energias de ligação correspondem aos grupos hidroxila (C-OH) em 285.44 eV, epoxi (C-O-C) em 286.75 eV, carbonila (C=O) em 287.44 eV e carboxila (HO-C=O) em 289.10 eV. Baseados nos modelos propostos por Lerf – Klinowski<sup>121</sup> e Gao *et al.*,<sup>126</sup> o GO produzido neste trabalho via modificação do método de Hummers<sup>29</sup> deve ser composto por estes grupos químicos.

Na Tabela 4 resumimos a composição percentual de cada função química presente nas amostras de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Na amostra de GO, claramente podemos observar que mais de 80% dos átomos de carbono estão ligados a grupos funcionais oxigenados, e apenas 16% dos átomos de carbono permanecem com hibridização  $sp^2$ . Também, como esperado, os dois picos mais intensos correspondem aos grupos carbonila e hidroxilas, e apenas pequenas quantidades de outras espécies oxidadas (epoxi e carboxila) estão presentes. Elas correspondem a percentuais inferiores a 20%. É importante ressaltar que estudos que usam condições de síntese semelhantes à utilizada neste trabalho não observam grandes quantidades de grupos carbonila no GO.<sup>13,32,95</sup> Logo, como descrito nos procedimentos experimentais, a combinação entre a segunda etapa de oxidação e o uso de ultrassom de ponta (além das modificações já mencionadas anteriormente) permitiram a obtenção de um GO com composição estequiométrica diferente da usualmente observada quando o GO é produzido usando o método de Hummers, assim como suas modificações.

Tabela 4: Caracterização das componentes do espectro XPS de alta resolução na região do C 1s para os filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. As porcentagens atômicas relativas (%) foram obtidas a partir do ajuste do espectro usando curvas Lorentzianas-Gaussianas e um background *Shirley*.

| Amostra | C $sp^2$ | C=O   | C-O   | C-O-C | HO-C=O | C-N  | $\pi-\pi^*$ |
|---------|----------|-------|-------|-------|--------|------|-------------|
| GO      | 15.59    | 45.17 | 21.49 | 11.18 | 6.56   | -    | -           |
| r-GO    | 38.87    | 5.03  | 34.97 | 5.05  | 1.56   | 6.86 | 7.66        |
| th-r-GO | 41.28    | 4.29  | 36.36 | 4.35  | 2.88   | 1.46 | 9.39        |

As análises das componentes do pico C 1s do r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C são apresentadas na Figura 43 e na Tabela 4. Aqui, as atribuições incluem dois novos picos correspondentes a energia de ligação dos grupos funcionais C-N

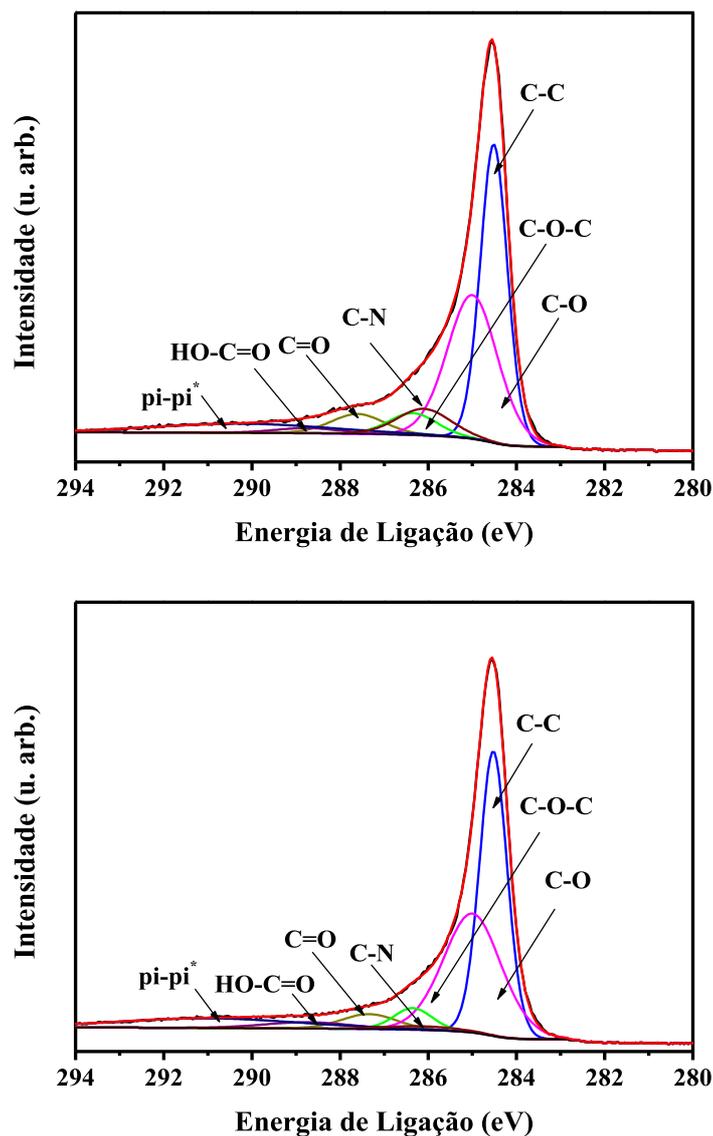


Figura 43: Espectro de XPS de alta resolução do filme r-GO (superior) e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C (inferior) na região de energia de ligação do carbono 1s. A linha em vermelho corresponde ao espectro experimental, e sua correspondente deconvolução resultou em sete componentes. Figuras produzidas pelo próprio autor.

(286.10 eV) e ao pico satélite *shake-up*  $\pi \rightarrow \pi^*$  (290.23 eV). As espécies nitrogenadas presentes são formadas durante a redução química do GO com hidrazina, possivelmente através da reação com os grupos carbonila.<sup>17,93,102</sup> A redução das nanofolhas de GO resultou em um aumento de intensidade do pico *shake-up*, originado a partir do aumento da quantidade de elétrons delocalizados na rede hexagonal do grafeno. A presença deste pico após as reduções química e térmica do GO indica que a rede  $sp^2$  do carbono foi parcialmente restaurada. Estes resultados estão de acordo com as análises UV-VIS

discutidas anteriormente, onde observamos um deslocamento da banda em 230 nm (atribuída as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) para maiores comprimentos de onda após as reduções, além do aumento da intensidade da absorção em toda a região espectral, um reflexo do aumento da população de carbono  $sp^2$ .

Na Figura 43 podemos notar que o tratamento com hidrazina modifica fortemente a estequiometria do GO. Diferente do GO, o espectro XPS do r-GO exibe apenas um pico estreito e intenso, centrado em 284.5 eV. Como apresentado na Tabela 4, os grupos funcionais no r-GO estão presentes em menores quantidades quando comparado ao GO. Por exemplo, apenas 40% dos átomos de carbono estão ligados aos grupos carbonila e hidroxila, indicando uma significativa remoção das espécies oxigenadas. Também podemos observar um comportamento anômalo dos grupos hidroxila durante a redução química, onde a porcentagem atômica relativa aumentou do GO para o r-GO. Este comportamento vem sendo associado à formação de grupos fenólicos devido a proximidade dos grupos epoxi e hidroxila presentes no plano basal das folhas do GO.<sup>121</sup> Além disso, Chua *et al.*<sup>214</sup> recentemente mostraram que a hidrazina não reage com os grupos hidroxila no GO, o que também poderia explicar este comportamento.

O tratamento térmico adicional em 400 °C promoveu poucas alterações químicas, como mostrado na Figura 43. Curiosamente, a baixa temperatura empregada preservou a quantidade relativa de carbono  $sp^2$ , assim como promoveu a remoção das espécies nitrogenadas. Pode-se notar, como indicado na Tabela 4, que a quantidade relativa de carbono  $sp^2$ , bem como as ligações delocalizadas  $\pi \rightarrow \pi^*$  aumentaram ligeiramente após o tratamento térmico. Adicionalmente, as espécies C-N são praticamente eliminadas, atingindo uma concentração relativa inferior a 1.5%. O pequeno aumento no percentual atômico dos grupos hidroxila observado após o tratamento térmico a 400 °C reflete a alta estabilidade térmica destes grupos oxigenados. Na verdade, uma diminuição na quantidade dos grupos hidroxila no GO geralmente são observados quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos em elevadas temperaturas, em geral acima de 600 °C.<sup>95</sup> O pequeno aumento dos grupos carboxila nos filmes de th-r-GO já foi observado em outros trabalhos,<sup>11</sup> e pode estar relacionado com a reação química entre grupos carbonila e hidroxila durante a redução térmica.

Estes resultados estão de acordo com as análises ATR-FTIR discutidas anteriormente, que não mostraram nenhuma modificação na composição química do th-r-GO comparado ao r-GO. Como discutiremos nas análises das propriedades elétricas dos

filmes finos, estes resultados indicam que quaisquer melhoras nas propriedades elétricas dos filmes após o tratamento térmico devem estar relacionadas à mudanças estruturais e/ou morfológicas do que diretamente relacionada a composição química dos filmes th-r-GO.

Tabela 5: Concentrações atômicas de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) no GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C.

| <b>Amostra</b> | <b>C</b> | <b>O</b> | <b>N</b> | <b>C/O</b> | <b>N/C</b> |
|----------------|----------|----------|----------|------------|------------|
| <b>GO</b>      | 68       | 32       | -        | 2.12       | -          |
| <b>r-GO</b>    | 82       | 10       | 8        | 8.2        | 0.09       |
| <b>th-r-GO</b> | 89.7     | 7.1      | 3.2      | 12.6       | 0.03       |

Na Tabela 5 mostramos as concentrações atômicas de carbono, oxigênio e nitrogênio das amostras após cada etapa de redução. As porcentagens atômicas foram obtidas a partir das intensidades relativas do espectro *survey* contendo os picos C 1s, O 1s e N 1s, considerando as sessões de choque de fotoionização. Para o GO, a razão C/O encontrada foi 2.1, com o C 1s correspondendo a 68% do pico O 1s. Esta razão sofre alterações com as reduções, atingindo 8.2 e 12.6 para o r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C, respectivamente. A razão C/O para o GO é semelhante aos valores reportados em diversos estudos que usam as modificações do método de Hummers para sintetizar o GO,<sup>11,122,183</sup> e reflete o elevado grau de oxidação sofrido pelo grafite em flocos durante a síntese proposta neste trabalho.

As razões C/O dos filmes r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C são superiores aos valores reportados em trabalhos que empregam condições de redução semelhantes (hidrazina e baixas temperaturas de tratamento térmico).<sup>97,100,105</sup> Isso mostra que a composição estequiométrica do GO preparado neste trabalho contribuiu para que os filmes fossem eficientemente reduzidos durante a etapa química. De fato, os grupos carbonila/cetona são espécies altamente reativas que, ao reagirem com hidrazina, formam grupos nitrogenadas como hidrazonas e anéis pirazol.<sup>215</sup> Os percentuais de nitrogênio encontrados nas amostras de r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C (8% e 3.2%, respectivamente) claramente evidenciam a elevada quantidade de grupos C=O presentes no GO. Adicionalmente, a ausência de nitrogênio no GO é um reflexo do alto grau de purificação realizado para eliminar os íons e os sais inorgânicos formados durante a síntese deste material.

## 5.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Como apresentado nas discussões de ATR-FTIR e XPS, o GO produzido neste trabalho via modificações do método de Hummers tem predominância de grupos carbonila sobre epoxi. A fim de verificarmos estas informações, uma análise da amostra sólida do óxido de grafeno foi analisada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear, usando o método de polarização cruzada de núcleos de  $^1\text{H}$  com  $^{13}\text{C}$ .

Na Figura 44 apresentamos o espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra sólida de GO sintetizado neste trabalho. Os sinais entre  $\delta = 60.4$  ppm e  $62.05$  ppm correspondem aos carbonos dos grupos epoxi presentes na estrutura do GO. Na região de  $\delta = 70.0$  ppm tem-se os sinais referentes aos carbonos ligados aos grupos hidroxilas,<sup>216</sup> enquanto o sinal centrado em  $\delta = 131.98$  ppm foi atribuído aos carbonos  $\text{sp}^2$  da estrutura do GO.<sup>126,128</sup> Já os picos na região de  $\delta = 170$  ppm correspondem aos grupos carboxila, enquanto os picos na região de  $\delta = 190$  ppm foram assinalados como sendo pertencentes aos grupos carbonila, e ambas espécies estão presentes nas bordas da estrutura do GO. Finalmente, os sinais centrados em  $\delta = 100$  ppm foram atribuídos à transferência de polarização de *spin* dos carbonos  $\text{sp}^2$  com as espécies C-OH através do acoplamento dipolar *spin-spin*.<sup>108</sup>

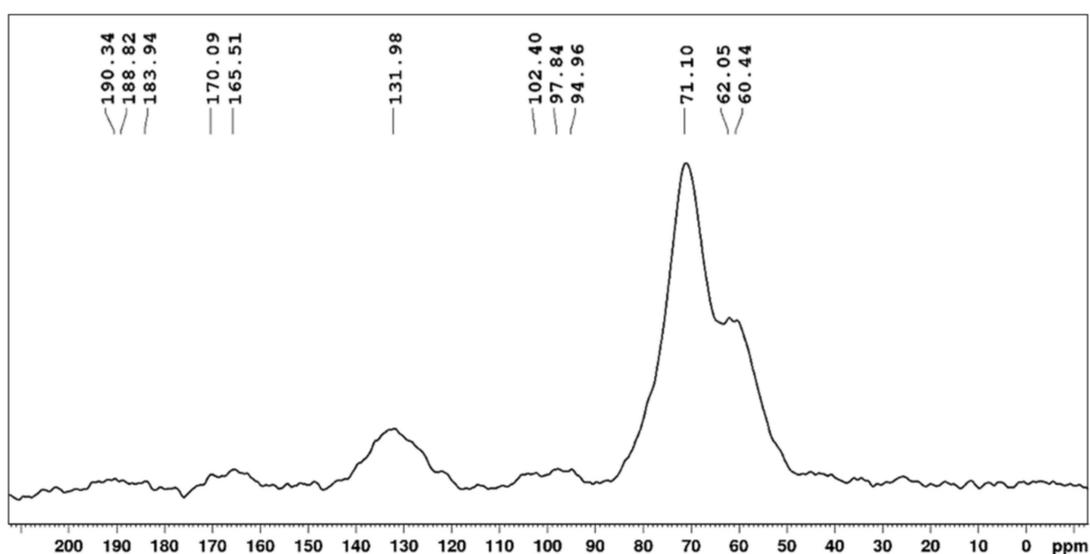


Figura 44: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do óxido de grafeno sintetizado via modificação do método de Hummers. Figura produzida pelo próprio autor.

Cabe ressaltar que até o presente momento, quando a técnica de polarização cruzada de núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foi usada para analisar amostras de óxidos de grafeno com

composições estequiométricas semelhantes à apresentada por Lerf-Klinowski, os sinais na região de  $\delta = 190$  ppm não foram observados.<sup>126</sup> Naturalmente, isso reflete a alta quantidade de grupos carbonila que são formados no GO preparado usando a segunda etapa de oxidação proposta neste trabalho, além das demais modificações anteriormente discutidas.

## 5.8 Caracterizações Ópticas e Elétricas

Neste trabalho, como anteriormente discutido, os filmes finos contendo nanofolhas de GO foram fabricados usando um sistema de deposição por *sprayer* e eletricamente caracterizados com um sistema de efeito Hall (também conhecido como sistema de quatro pontas). Na Figura 45 apresentamos a evolução da resistência de folha e da transmitância óptica (em 550 nm) dos filmes finos em função dos tratamentos de redução realizados.

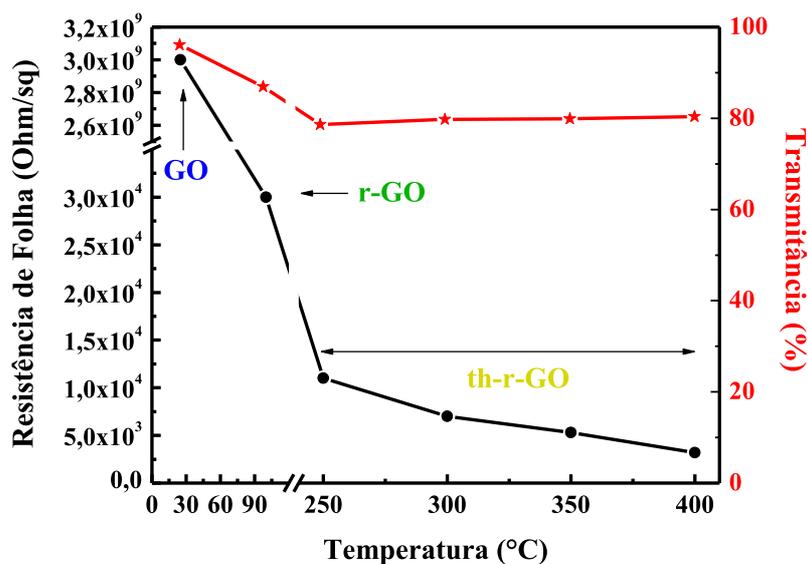


Figura 45: Evolução da resistência de folha e da transmitância dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzidos a 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C em função dos tratamentos de redução empregados. Figura produzida pelo próprio autor.

Os filmes de GO parecem isolantes e exibem uma resistência de folha de  $3 \times 10^9 \Omega/\square$  devido a baixa quantidade de carbonos  $sp^2$  presentes em sua estrutura, como evidenciado pelas análises de XPS e UV-VIS, onde vimos o máximo da banda de absorção sofrer um *red shift* para aproximadamente 230 nm. No entanto, esse valor é três ordens de magnitude menor do que os valores previamente reportados para filmes finos de GO, que geralmente

apresentam uma resistência de folha da ordem de  $10^{12} \Omega/\square$ , ou até mesmo valores superiores.<sup>13,32</sup> Esta diferença pode ser atribuída à grande quantidade de grupos carbonila presentes no GO preparado neste trabalho, em contrapartida aos grupos epoxi. Após o processo de redução química, a resistência de folha diminuiu cinco ordens de grandeza, atingindo  $3 \times 10^4 \Omega/\square$ . Esse decréscimo é atribuído à reconstrução parcial da rede hexagonal  $sp^2$  do grafeno. A resistência de folha dos filmes quimicamente reduzidos neste trabalho também é muito inferior aos valores usualmente reportados em estudos que empregam metodologias de redução semelhantes.<sup>105,217</sup> Assim, como evidenciado nas discussões de XPS, o tratamento químico com hidrazina é altamente eficiente na eliminação da maioria dos grupos oxigenados do GO, especialmente os grupos carbonila e epoxi.

Com o tratamento térmico a baixas temperaturas (de 250 °C a 400 °C), as resistências de folha dos filmes th-r-GO diminuíram quase uma ordem de grandeza. Como podemos ver na Figura 45, a resistência de folha decresce linearmente com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos, enquanto que um ligeiro aumento linear na transmitância também é observado. Este ganho na transmitância sugere que os tratamentos térmicos ajudam a remover os resíduos remanescentes da síntese ou das etapas de processamento da superfície dos filmes, como discutiremos nas análises de microscopia de força atômica (AFM).

Como substratos de vidro e poliméricos geralmente não suportam temperaturas acima de 450 °C, as temperaturas mínimas e máximas usadas foram de 250 °C e 400 °C, respectivamente. A menor resistência de folha alcançada foi  $3.2 \times 10^3 \Omega/\square$ , com uma transmitância de 80% em 550 nm, nos filmes termicamente reduzidos a 400 °C (Tabela 6). Este resultado é interessante, visto que as análises de XPS e ATR-FTIR claramente mostram que a estrutura química dos filmes r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C são muito próximas. Também, como discutido nas análises de XRD, os tratamentos térmicos propiciam uma compactação das nanofolhas do GO, causando uma diminuição da resistência elétrica formada nas interjunções das folhas que formam os filmes finos.

Os valores correspondentes da transmitância (em 550 nm) em função dos tratamentos realizados mostram que as reduções química e térmica dos filmes de GO causam uma queda progressiva na transparência dos filmes finos. Estes resultados são consistentes com o aumento da concentração de elétrons  $\pi$ , assim como um aumento do ordenamento estrutural dos filmes após as etapas de redução, como vimos nas análises de XPS. A transmitância do filme de GO varia entre 96% e 99% na região do visível (350 nm a 700 nm). Após os processos de redução, os filmes r-GO e th-r-GO termicamente reduzido

a 400 °C exibiram menores valores de transmitância, variando entre 80% e 85% (Figura 46). Estes valores atendem aos requerimentos necessários para que estes filmes possam ser usados como eletrodos transparentes para a fabricação de OLEDs.

Embora os valores de resistência de folha obtidos sejam da ordem dos valores encontrados para um grafeno monocamada e sem defeitos (Tabela 2), os filmes de th-r-GO não apresentam as mesmas propriedades elétricas. Na verdade, embora a resistência de folha dos filmes de óxidos de grafeno química e termicamente reduzidos sejam aceitáveis para eles possam começar a ser aplicados em dispositivos optoeletrônicos, a mobilidade e a concentração de portadores ainda podem ser baixas o suficiente para limitar suas propriedades elétricas e, conseqüentemente, a eficiência dos dispositivos.

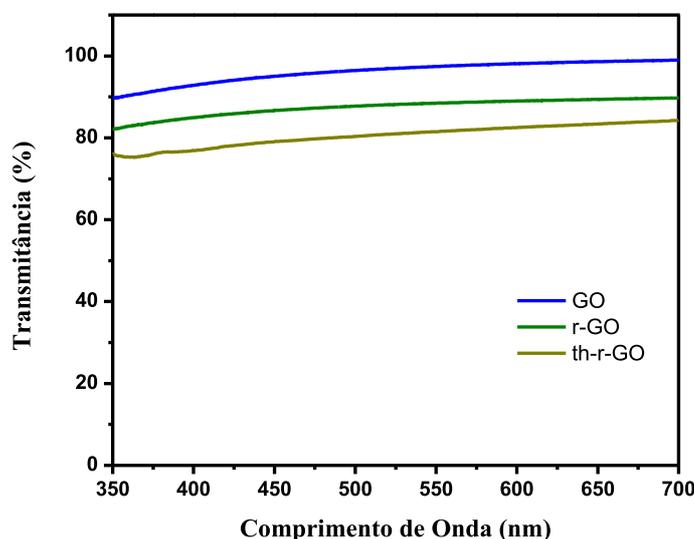


Figura 46: Espectro de transmitância na região do visível dos filmes finos de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. Figura produzida pelo próprio autor.

Com o intuito de correlacionar os resultados alcançados neste trabalho com outros reportados na literatura, nós comparamos nossos dados de transmitância e resistência de folha com os obtidos em diversos outros estudos. Na Tabela 6 apresentamos a resistência de folha e transmitância de alguns filmes de óxidos de grafeno reduzidos. Como podemos ver, os menores valores de resistência de folha usando apenas hidrazina ou a combinação de hidrazina com tratamentos térmicos a baixas temperaturas (inferiores a 400 °C) são da ordem de  $10^4 \Omega/\square$ , com transmitâncias variando entre 65% e 85%.<sup>32,218</sup> Filmes com resistência de folha da ordem de  $10^3 \Omega/\square$  (ou inferiores) geralmente são obtidos usando a

combinação de tratamentos químicos e térmicos em temperaturas elevadas (da ordem de 1000 °C).<sup>13,105,217</sup>

Tabela 6: Resistência de folha e transmitância (% em 550 nm) de diversos filmes finos de óxidos de grafeno reduzidos usados como eletrodos transparentes reportados na literatura, e os valores para os filmes th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C obtidos neste trabalho. Destaque para a viabilidade de uso das condições de reduções para as aplicações em Eletrônica Orgânica. Dados retirados da literatura.

| Métodos de Redução                   |   | Resist. Folha ( $\Omega/\square$ ) | Trans.    | Refs                 | Viabilidade Elet.Org. |
|--------------------------------------|---|------------------------------------|-----------|----------------------|-----------------------|
| <b>Sem temperatura</b>               | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                 | 4x10 <sup>5</sup>                  | 65        | 142                  | ✓                     |
| <b>Baixas Temperaturas</b>           | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 200 °C/5 h                    | 4.3x10 <sup>4</sup>                | 65        | 32                   | ✓                     |
|                                      | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 200 °C/12 h                   | 3.2x 10 <sup>4</sup>               | 87        | 218                  |                       |
|                                      | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 400 °C/3 h                    | ~10 <sup>6</sup>                   | 72        | 219                  |                       |
|                                      | <b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 400 °C/4h</b>                 | <b>3.2x10<sup>3</sup></b>          | <b>80</b> | <b>Este Trabalho</b> |                       |
| <b>Altas Temperaturas</b>            | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 800 °C/3 h                    | 5.8x10 <sup>4</sup>                | 68        | 219                  | ✗                     |
|                                      | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 1000 °C                       | 1.88x10 <sup>5</sup>               | 98        | 78                   |                       |
|                                      | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 1100 °C                       | 5x10 <sup>3</sup>                  | 80        | 217                  |                       |
|                                      | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 1100°C                        | 8x10 <sup>3</sup>                  | 90        | 13                   |                       |
|                                      | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 1100 °C                       | 2x10 <sup>3</sup>                  | 80        | 105                  |                       |
| <b>Acido e/ou Dopagens</b>           | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Na+NH <sub>3</sub>            | 3.5x10 <sup>2</sup>                | 80        | 141                  | ✗                     |
|                                      | <sup>a</sup> HI   | 1.6x10 <sup>3</sup>                | 85        | 15                   |                       |
|                                      | <sup>a</sup> HI   | 8.2x10 <sup>3</sup>                | 90        | 220                  |                       |
|                                      | HI + <sup>b</sup> Dopagem                                     | 1.1x10 <sup>3</sup>                | 91        | 221                  |                       |
| <b>Dopagens e Altas Temperaturas</b> | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH+1000 °C                    | 1.5x10 <sup>4</sup>                | 96        | 82                   | ✗                     |
|                                      | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 1100 °C+ <sup>c</sup> Dopagem | 1.6x10 <sup>3</sup>                | 82        | 222                  |                       |
|                                      | 1100 °C + <sup>b</sup> Dopagem                                | 5x10 <sup>2</sup>                  | 90        | 223                  |                       |

<sup>a</sup> Elevados preços e perigoso; <sup>b</sup> Dopagem com HNO<sub>3</sub> e SOCl<sub>2</sub>; <sup>c</sup> Altas temperaturas e dopagens com HNO<sub>3</sub> e SOBr<sub>2</sub>

A fim de eliminar o uso de altas temperaturas e melhorar as propriedades elétricas e ópticas dos filmes de r-GOs, vários trabalhos começaram a reportar o uso de dopantes. Reagentes como ácido nítrico, ácido iodídrico, cloreto e boreto de tionila (HNO<sub>3</sub>, HI, SOCl<sub>2</sub> e SOBr<sub>2</sub>, respectivamente) estão entre os materiais mais usados. Filmes com R<sub>s</sub> da ordem de 10<sup>3</sup>  $\Omega/\square$  são facilmente obtidos quando HI é usado como agente redutor.<sup>15,220</sup> Em seu trabalho, Feng *et al.*<sup>141</sup> produziram filmes de r-GO com as menores resistência de folha até então reportadas (3.5x10<sup>2</sup>  $\Omega/\square$  e transmitância de 80%, em 550 nm), usando uma mistura de amônia, sódio metálico e hidrazina. No entanto, a relação custo benefício deste

método é extremamente baixa, visto o uso de sódio metálico que, além de ser um material de difícil obtenção, apresenta um caráter altamente explosivo.

Filmes finos com transmitância de 90% e resistência de folha de  $5 \times 10^2 \Omega/\square$  foram obtidos por Zheng *et al.*<sup>223</sup> Neste trabalho, os filmes foram reduzidos usando a combinação de dois tratamentos térmicos (400 °C e 1100 °C, respectivamente) e posteriormente dopados com HNO<sub>3</sub> e SOCl<sub>2</sub>. Embora uma baixa resistência de folha tenha sido alcançada, as condições de redução não são as mais adequadas para o processamento dos filmes de grafeno sobre substratos de vidro e poliméricos.

Os resultados apresentados na Tabela 6 claramente demonstram que as propriedades optoeletrônicas dos filmes de r-GO reportadas por diferentes grupos de pesquisa seguem um comportamento semelhante. De fato, isso tem uma forte relação com a composição estequiométrica dos óxidos de grafeno que são obtidos quando o método de Hummers é usado para preparar o GO. Como discutido anteriormente, os GOs sintetizados via Hummers, ou até mesmo os GOs preparados usando modificações desse método, apresentam uma estequiometria onde os grupos epoxi e hidroxila são as espécies mais abundantes, seguida dos grupos carbonila e carboxila, respectivamente.

## 5.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)

No intuito de confirmar o processo de compactação das folhas de GO durante o tratamento térmico dos filmes de r-GO, dando origem aos filmes de th-r-GO, medidas de microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) foram realizadas. Na Figura 47 mostramos as imagens de topografia do GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C obtidos em modo de contato, onde a barra de escala representa 500 nm. As análises mostram que todas as amostras são extremamente lisas e homogêneas, e as folhas de GO tem dimensões laterais que variam entre 200 nm e 400 nm. Também percebemos que os tratamentos de redução ajudam a eliminar os resíduos remanescentes da síntese, que podem ser observados como pontos brancos na imagem do filmes de GO, à esquerda.

A rugosidade ( $R_a$ ) dos filmes foi calculada fazendo a média aritmética dos valores da altura absoluta nas imagens de AFM. Estes resultados também são apresentados na Figura 47, à direita. A rugosidade dos filmes de GO sofre um decréscimo de 16% após o processo de redução química. Este comportamento é consistente com as análises de XPS e

XRD, onde a remoção das funções oxigenadas e a redução da distância interplanar dos filmes de r-GO foram evidenciadas.

Após o tratamento térmico, a rugosidade diminuiu ainda mais, atingindo valores  $R_a = 0.307$  nm, indicando uma compactação das folhas que, por sua vez, está relacionada com uma diminuição na resistência de folha que foi observada durante as análises das propriedades elétricas dos filmes th-r-GO. Como as folhas de GO tem dimensões muito pequenas, as propriedades elétricas dos filmes acabam sendo limitadas, principalmente, pelas interjunções das folhas que formam os filmes. No entanto, embora as dimensões laterais sejam baixas o suficiente para termos uma alta resistência de contato entre as folhas, os filmes são homogêneos o suficiente para que, com a compactação observada durante os tratamentos térmicos, as resistências de contato entre estas junções propiciem uma diminuição da resistência elétrica, consequentemente causando uma diminuição da resistência de folha dos filmes, conforme discutido nas análises anteriores.

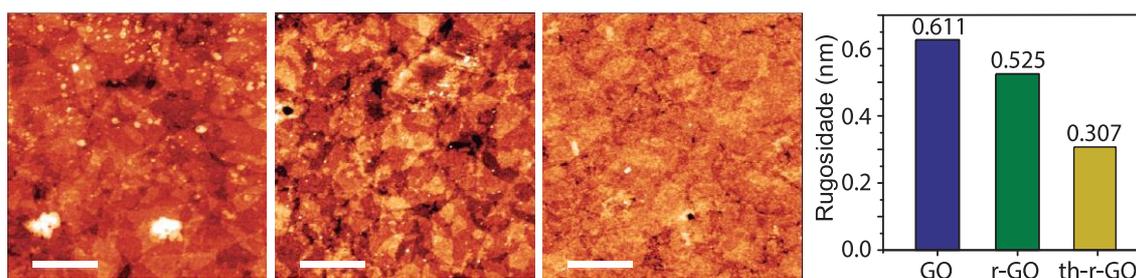


Figura 47: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) das folhas de GO depositadas a partir das dispersões aquosas, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C (da esquerda para direita, respectivamente). Os filmes finos foram depositados sobre substratos de SiSiO<sub>2</sub>, e a barra de escala representa uma distância de 500 nm. Figura produzida pelo próprio autor.

Estes pequenos valores de rugosidade também são importantes quando estes filmes são usados como eletrodos transparentes na Eletrônica Orgânica (OLEDs, OPVs, etc), pois a performance destes dispositivos é altamente dependentes das propriedades de superfície dos anodos (como morfologia e composição química, por exemplo).<sup>224</sup> Considerando que todos os filmes orgânicos são, em geral, depositados camada por camada sobre o anodo, então a morfologia do anodo é diretamente transferida para as camadas orgânicas subsequentes. Então, é esperado que quanto maior for a rugosidade ou a presença de *spikes*, maiores serão as falhas (degradação e formação de pontos escuros) nos dispositivos. Assim,

anodos com baixas rugosidades são condições mandatórias e essenciais para as aplicações em eletrônica orgânica.

## 5.10 Aplicação dos filmes de GO e th-r-GO produzidos neste trabalho em Eletrônica Orgânica

### 5.10.1 Filmes de th-r-GO como Eletrodos Transparentes em OLEDs

No intuito de avaliar a viabilidade do uso dos filmes finos de th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C como anodo transparente, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) foram fabricados usando uma estrutura de heterojunção (semicondutor-semicondutor e metal-semicondutor) de compostos orgânicos entre os eletrodos (Figura 48). Os dispositivos foram produzidos usando a seguinte arquitetura: vidro/th-r-GO 400 °C (20 nm)/CuPc (20 nm)/ $\beta$ -NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (50 nm)/Al (120 nm). Ftalocianina de cobre-II (CuPc), N, N'-Bis(naftaleno-2-il)-N,N'-bis(fenil)-benzidina ( $\beta$ -NPB) e tris(8-hidroxiquinolina alumínio (Alq<sub>3</sub>) foram usadas como camada injetora de buracos, camada transportadora de buracos, camada eletroluminescente e injetora de elétrons, respectivamente. Os dispositivos tem uma área de aproximadamente 5 mm<sup>2</sup>.

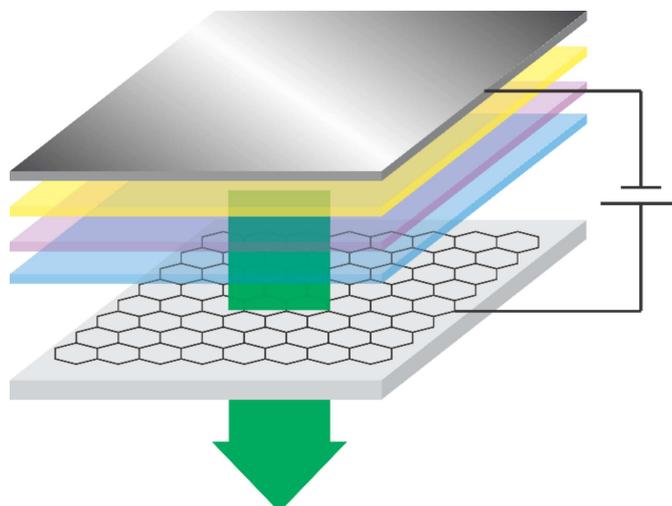


Figura 48: Representação esquemática da arquitetura usada para fabricar o OLED, possuindo a seguinte estrutura (de baixo para cima, com as respectivas espessuras): vidro/th-r-GO 400 °C (20 nm)/CuPc (20 nm)/ $\beta$ -NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (50 nm)/Al (120 nm). Figura produzida pelo próprio autor.

Os materiais orgânicos e o catodo metálico foram depositados em temperatura ambiente sobre os substratos contendo os filmes th-r-GO termicamente reduzidos a 400 °C usando um sistema de evaporação térmica operando em ultra alto vácuo ( $\sim 10^{-6}$  mBar). As taxas de deposição variaram entre 0.5 Å/s e 1.5 Å/s. As propriedades elétricas e ópticas dos dispositivos foram coletadas usando uma interface *LabView* conectada a um sistema de corrente-tensão Keithley 2240, e um radiômetro/fotômetro (Newport Power Meter, modelo 1936-c). O espectro de eletroluminescência foi obtido usando um sistema Ocean Optics USB2000+UV-VIS.

### 5.10.2 Caracterização dos OLEDs

Na Figura 49 apresentamos as curvas de corrente-tensão e tensão-potência ( $I \times V$  e  $V \times P$ , respectivamente) do dispositivo feito com um filme th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C ( $\sim 20$  nm de espessura e 80% de transmitância em 550 nm).

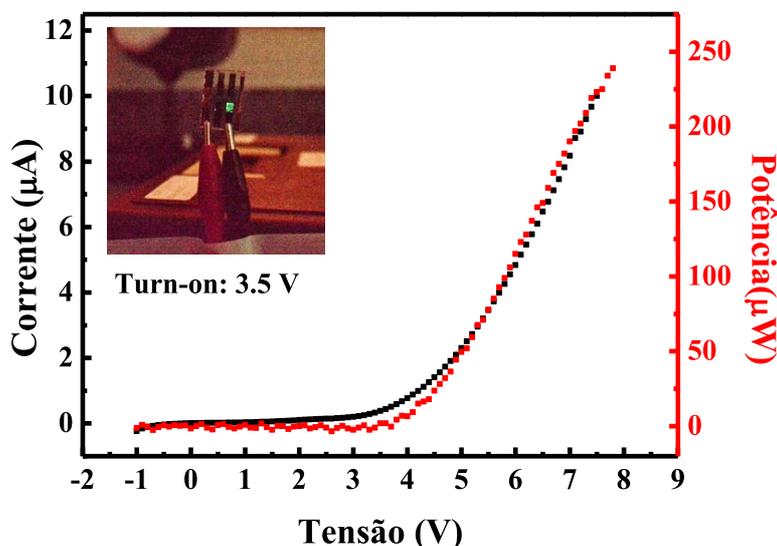


Figura 49: Curvas  $I \times V$  e  $P \times V$  de um OLED padrão fabricado sobre um filme th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C. A figura interna mostra o dispositivo em funcionamento em 8 V. Figura produzida pelo próprio autor.

Os dispositivos testados apresentaram um baixo valor de *turn-on*, geralmente abaixo de 4.0 V, assim como baixas voltagens de operação (entre 6 V e 8 V). Também é possível observarmos que a potência de emissão destes dispositivos ficaram na ordem de  $\mu\text{W}$  (250  $\mu\text{W}$  operando a uma tensão de 8V). Embora a potência observada esteja na faixa

esperada para dispositivos padrões fabricados usando ITO como anodo e a mesma arquitetura usada neste trabalho, os valores de corrente ficaram muito abaixo do esperado (da ordem de  $\mu\text{A}$ , quando seria natural observarmos uma corrente da ordem de  $\text{mA}$ ). Na Figura 50 mostramos o espectro de eletroluminescência (EL) obtido com o dispositivo operando a 8.0 V. Como podemos ver, ele apresenta uma banda em aproximadamente 525 nm, típica da emissão do  $\text{Alq}_3$ .

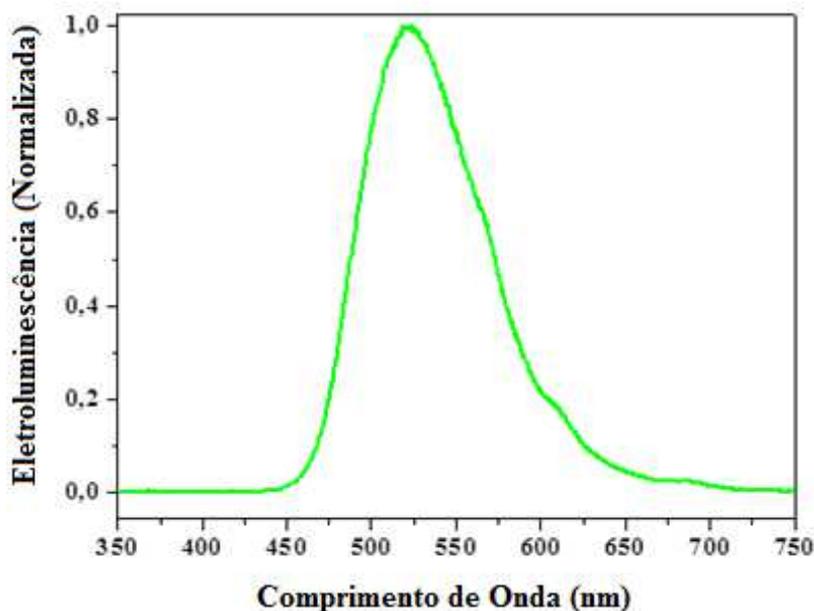


Figura 50: Espectro de eletroluminescência (EL) do OLED fabricado usando  $\text{Alq}_3$  como camada emissora. Figura produzida pelo próprio autor.

Embora o dispositivo tenha apresentando boas características de funcionamento, as performances elétricas e ópticas não são tão boas quanto às esperadas para um OLED padrão fabricado com  $\text{Alq}_3$  usando ITO como anodo. Porém, cabe ressaltar que a arquitetura deste dispositivo não foi otimizada, o que pode ter ocasionado as baixas performances de operação. Logo, posteriores otimizações dos filmes th-r-GO e das camadas intermediárias buscando melhorar a qualidade e controlar as espessuras permitirão a fabricação de dispositivos com melhores performances de funcionamento.

Ainda se faz necessário notar que embora os filmes th-r-GO termicamente reduzidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  tenham possibilitado a fabricação de OLEDs, eles ainda apresentam uma elevada resistência de folha quando comparados aos óxidos condutores transparentes, como o ITO. Conseqüentemente, OLEDs fabricados com filmes de r-GOs que apresentem melhores propriedades elétricas devem resultar em dispositivos mais eficientes. No entanto,

devemos destacar que apenas uma melhora das propriedades elétricas dos filmes de r-GO não serão unicamente capazes de melhorar significativamente a performance de funcionamento dos OLEDs fabricados usando r-GOs como anodos.

A função trabalho dos eletrodos (anodo e catodo) também é um parâmetro físico que exerce uma forte influência sobre a eficiência de injeção de cargas nos OLEDs. Neste trabalho, as funções trabalho dos filmes de GO, r-GO e th-r-GO termicamente reduzido a 400 °C não foram avaliadas devido à existência de limitações laboratoriais. De acordo com um trabalho recentemente publicado por Sygellou *et al.*,<sup>225</sup> a função trabalho dos óxidos de grafeno reduzidos é altamente dependente da quantidade de oxigênio presente nas amostras, da composição estequiométrica e da espessura dos filmes finos, por exemplo. Em seu trabalho foi mostrado que variações de até 1 eV podem ser observadas entre as funções trabalho do óxido de grafeno e do óxido de grafeno altamente reduzido.

Sygellou *et al.*<sup>225</sup> analisaram filmes finos de GO (aproximadamente 4 nm de espessura) química e termicamente reduzidos em condições semelhantes às empregadas no desenvolvimento desta tese. Nestas análises, eles mostraram que r-GOs quimicamente reduzidos em atmosfera de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> apresentaram uma função trabalho de 4.45 eV. Os tratamentos térmicos subsequentes em uma faixa de temperatura entre 150 °C e 650 °C resultaram em uma diminuição da função trabalho, e um mínimo de 4.2 eV foi atingido para os filmes reduzidos a 250 °C. Especificamente, os filmes de r-GO termicamente reduzidos a 400 °C apresentaram uma função trabalho de 4.25 eV, um valor ligeiramente maior.

As reduções térmicas realizadas em temperaturas superiores a 400 °C causaram apenas pequenas alterações na função trabalho, onde um valor médio de 4.35 eV foi observado para o intervalo de temperaturas entre 450 °C e 650 °C. Ainda cabe ressaltar que os percentuais de oxigênio e nitrogênio para os filmes química e termicamente reduzidos a 400 °C foram de aproximadamente 7.1% e 6.25%, respectivamente. Com excessão do percentual de nitrogênio, onde encontramos um valor de 3.2%, os valores para o oxigênio são muito semelhantes aos encontrados em nossas análises de XPS (Tabela 5).

Conseqüentemente, podemos estimar que a função trabalho dos filmes finos th-r-GO termicamente reduzidos a 400 °C preparados neste trabalho devem apresentar um valor aproximado de 4.3 eV. Comparado ao ITO, que apresenta uma função trabalho de 4.7 eV,<sup>226</sup> vemos que uma melhora na função trabalho dos eletrodos th-r-GO devem propiciar um ganho na eficiência dos OLEDs, dado que a barreira de energia para a injeção de

buracos para dentro da camada transportadora de buracos (CuPc) diminuiria consideravelmente.

### 5.10.3 Filmes de GO como Camada Extratora de Buracos em Células Solares

As células solares orgânicas poliméricas vêm ganhando a atenção da comunidade científica nos últimos anos devido aos baixos custos de produção e por terem um processo de fabricação relativamente simples, permitindo o uso de substratos flexíveis.<sup>227,228,229,230,231</sup>

Diversos materiais, incluindo polímeros orgânicos semicondutores (o poli(3,4-etilenodioxitiofeno dopado com poli(estirenosulfonado) – PEDOT:PSS, por exemplo) e semicondutores inorgânicos (como o pentóxido de vanádio, trióxido de molibdênio e o óxido de níquel II -  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  e  $NiO$ , respectivamente) vem sendo amplamente utilizados como HTLs.<sup>232,233,234,235</sup> Como a maioria dos materiais inorgânicos são depositadas usando sistemas a vácuo, o PEDOT:PSS se tornou a HTL mais utilizada pela comunidade científica na fabricação de dispositivos fotovoltaicos.

Apesar de ser a HTL mais usada, o PEDOT:PSS apresenta algumas desvantagens. Devido ao caráter ácido dos grupos sulfonados no polímero PSS, os dispositivos fotovoltaicos feitos usando PEDOT:PSS apresentam alguns problemas. O caráter ácido deste polímero acelera a degradação dos dispositivos através do ataque químico dos átomos do ITO, o que pode ocasionar uma difusão de átomos de índio (In) através da camada transportadora de buracos para o interior da camada ativa da célula solar.<sup>236</sup>

Dentre os vários compostos que podem ser usados como HTLs em dispositivos fotovoltaicos, o óxido de grafeno tem se tornado um material extremamente promissor.<sup>237</sup> A alta reatividade química dos grupos oxigenados do GO permite que as propriedades optoeletrônicas deste material sejam alteradas, facilitando suas aplicações em dispositivos eletrônicos. Comparado a outros materiais, o GO possui diversas vantagens, incluindo sua natureza bidimensional, fácil funcionalização, níveis de energia variáveis dependendo das condições de síntese e das inúmeras dopagens que podem ser realizadas, além dos baixos custos de produção. Ainda, o GO é facilmente disperso em água e inúmeros outros solventes orgânicos, tornando seu uso compatível com as técnicas de processamento em solução, como o *spin coating*, por exemplo.

Os dispositivos fotovoltaicos foram fabricados sobre substratos de vidro contendo filmes comerciais de ITO (aproximadamente  $15 \Omega/\square$  e 85 % de transmitância em 550 nm). Antes de ser usados, estes substratos foram litografados usando um padrão formado por fita adesiva. Posteriormente, as regiões que ficaram desprotegidas foram quimicamente corroídas usando uma pasta de zinco (Zn) e ácido clorídrico diluído. Os substratos foram limpos usando um procedimento padrão usando solvente industrial, acetona e álcool isopropílico.

Os filmes de GO foram depositados usando as soluções de GO 0.1 mg/ml usando um sistema de *sprayer*, como previamente descrito. Filmes com diferentes espessuras foram preparados apenas controlando o tempo de vaporização das soluções sobre os substratos. Após as deposições do GO, os substratos foram aquecidos a 120 °C durante 30 min, para garantir que os solventes fossem completamente eliminados. Filmes finos de Ftalocianina de cobre (II), fulereno, batocuproína e alumínio (CuPc, C<sub>60</sub>, BCP e Al, respectivamente) com espessuras de 20 nm, 40 nm, 12 nm e 120 nm foram depositados usando um sistema de evaporação térmica operando em ultra alto ( $10^{-6}$  mBar). Os filmes de CuPc, C<sub>60</sub> e BCP correspondem às camadas doadora, receptora e transportadora de elétrons, respectivamente.

Nos dispositivos feitos usando PEDOT:PSS como HTL, filmes com espessuras de 40 nm foram preparados usando soluções comerciais (Sigma Aldrich) por *spin coating*. Na sequência, o substrato foi seco a 150 °C por 30 min para eliminar os resíduos de solvente. Uma representação esquemática da arquitetura dos dispositivos é mostrada Figura 52.

#### 5.10.4 Caracterização das Células Solares

As propriedades fotovoltaicas dos dispositivos fabricados foram caracterizadas em atmosfera ambiente usando um simulador solar A.M. 1.5 com 100 mW/cm<sup>2</sup> de potência. As curvas de corrente-tensão (IxV) dos três melhores dispositivos são apresentadas na Figura 51. As densidades de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), o potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), o fator de preenchimento (FF, do inglês *fill factor*) e a eficiência para cada um dos dispositivos são mostradas na Tabela 7.

Podemos ver que o dispositivo sem HTL apresentou uma eficiência de 0.66%. Com a introdução da camada de 40 nm de PEDOT:PSS, o  $V_{oc}$  e a  $J_{sc}$  experimentaram ligeiros aumentos, levando a um ganho de aproximadamente 14% na eficiência do dispositivo. No

caso do GO, que foi testado como um possível material para substituir o PEDOT:PSS, observamos um aumento do  $V_{oc}$  e da  $J_{sc}$  e a uma diminuição do *fill factor* em relação à célula de ITO, causando um ganho de aproximadamente 35% na eficiência. Surpreendentemente, as eficiências dos dispositivos com GO sempre foram superiores aos fabricados com PEDOT:PSS. Na média, as células com GO foram 20% mais eficientes do que as com PEDOT:PSS.

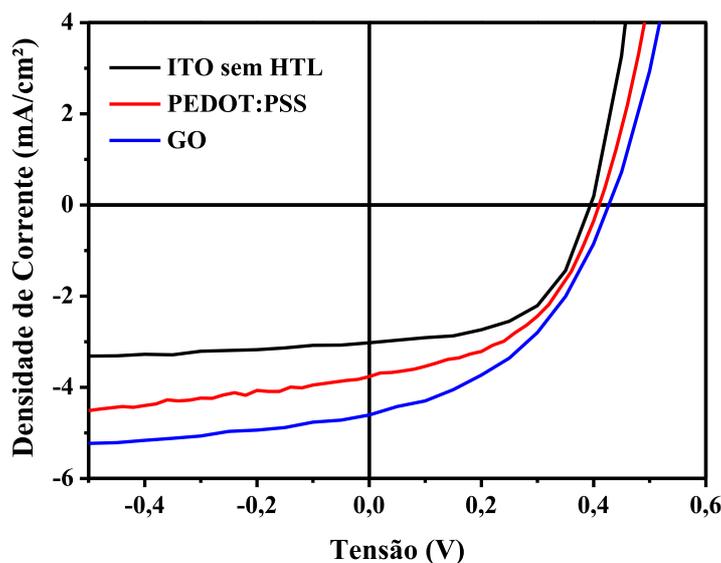


Figura 51: Curvas características de corrente-tensão ( $I \times V$ ) para os dispositivos fotovoltaicos. Em preto, dispositivo sem camada transportadora de buracos; em vermelho com uma camada de 40 nm de PEDOT:PSS e em azul com uma camada de GO depositado por *sprayer* durante 10 s, usando uma dispersão 0.1 mg/ml. Figura produzida pelo próprio autor.

Os filmes de GO depositados sobre o ITO foram caracterizados via efeito Hall e eles apresentaram uma resistência de folha da ordem de  $10^9 \Omega/\square$ . Embora o GO seja um material eletricamente isolante, devemos clarificar que os dispositivos fabricados têm uma arquitetura do tipo sanduíche; isso implica que a extração de cargas acontece perpendicularmente aos planos das camadas que compõem o dispositivo. Logo, tanto os domínios não oxidados quanto os oxidados ( $sp^2$  e  $sp^3$ , respectivamente) do GO contribuem para a dinâmica da extração de cargas.

Li *et al.*<sup>238</sup> mostraram que filmes finos de GO não reduzidos apresentam uma resistividade perpendicular entre uma e duas ordens de grandeza inferiores à resistividade no plano (entre  $10^3$ - $10^4 \Omega \text{ cm}$  e  $10^5 \Omega \text{ cm}$ , respectivamente). Consequentemente, a resistência de

folha dos filmes com 2 nm de espessura é da ordem de  $10^{12} \Omega/\square$ . De fato, embora em estruturas do tipo sanduíche (eletrodo/GO/eletrodo) os domínios de carbono  $sp^2$  estejam lateralmente isolados, eles estão em contato com os eletrodos. Deste modo, os transportadores de cargas (buracos e elétrons) podem ser facilmente injetados ou extraídos através destes domínios. No entanto, como a densidade de domínios  $sp^2$  no GO é suficientemente baixa, a condutividade vertical deve dominar o regime de transporte de cargas através das transições entre as bandas de valência e condução das regiões  $sp^3$ .

Tabela 7: Resumo dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos fabricados com e sem camada transportadora de buracos. Tabela produzida pelo próprio autor.

| <b>Dispositivo</b> | <b><math>V_{oc}</math> (V)</b> | <b><math>J_{sc}</math> (mAcm<sup>-2</sup>)</b> | <b>FF</b> | <b>Eficiência (%)</b> |
|--------------------|--------------------------------|--|-----------|-----------------------|
| <b>ITO</b>         | 0.40                           | 3.02   | 0.55      | 0.66                  |
| <b>PEDOT:PSS</b>   | 0.41                           | 3.80   | 0.48      | 0.75                  |
| <b>GO</b>          | 0.43                           | 4.61   | 0.45      | 0.90                  |

Além da condutividade, 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 que os dispositivos fotovoltaicos sejam altamente eficientes, as funções trabalho do anodo e do catodo precisam coincidir com os níveis de HOMO e LUMO do material doador e receptor, respectivamente, de modo a minimizar as barreiras de energias para a extração de buracos e elétrons. Na Figura 52 apresentamos uma representação esquemática da arquitetura e do diagrama de energia dos dispositivos fabricados nesta tese.

Embora a função trabalho dos filmes de GO depositados não tenha sido avaliada, a literatura vem indicando que seus valores dependem de alguns fatores, como a estrutura química e os níveis de oxidação.<sup>115</sup> Os valores reportados para a função trabalho dos GOs variam entre 4.6 eV e 4.9 eV,<sup>238,239,240,241,242</sup> e são muito próximos aos níveis de HOMO de alguns materiais doadores utilizados na fabricação de dispositivos fotovoltaicos (entre 4.8 eV e 5.5 eV).<sup>243</sup> De fato, a função trabalho dos GOs são superiores aos valores usualmente reportados para o grafite e grafeno mono e bicamadas (aproximadamente 4.6 eV)<sup>244,245,246,247</sup> devido a alta eletronegatividade dos átomos de oxigênio, que por sua vez são responsáveis pela produção de dipolos de superfície  $C^{\delta+} - O^{\delta-}$ , que estão relacionados com a extração dos elétrons da folha do grafeno.<sup>248</sup>

Além disso, alguns tratamentos podem alterar a função trabalho do GO. Em 2012, Yang *et al.*<sup>249</sup> mostraram que o tratamento de filmes finos de GO com plasma de O<sub>2</sub> durante 10 s altera a função trabalho do GO de 4.9 eV para 5.2 eV; Em seu trabalho eles observaram que as populações dos grupos C=O (carbonilas e carboxilas) aumentaram de 15% para 22% após o tratamento em plasma de O<sub>2</sub>, enquanto que os grupos C-O (hidroxilas e epoxi) não sofreram alterações significativas. Logo, os resultados obtidos claramente evidenciam que o tipo e a concentração dos grupos oxigenados presentes no GO possuem fortes influências sobre a função trabalho deste material.<sup>250</sup>

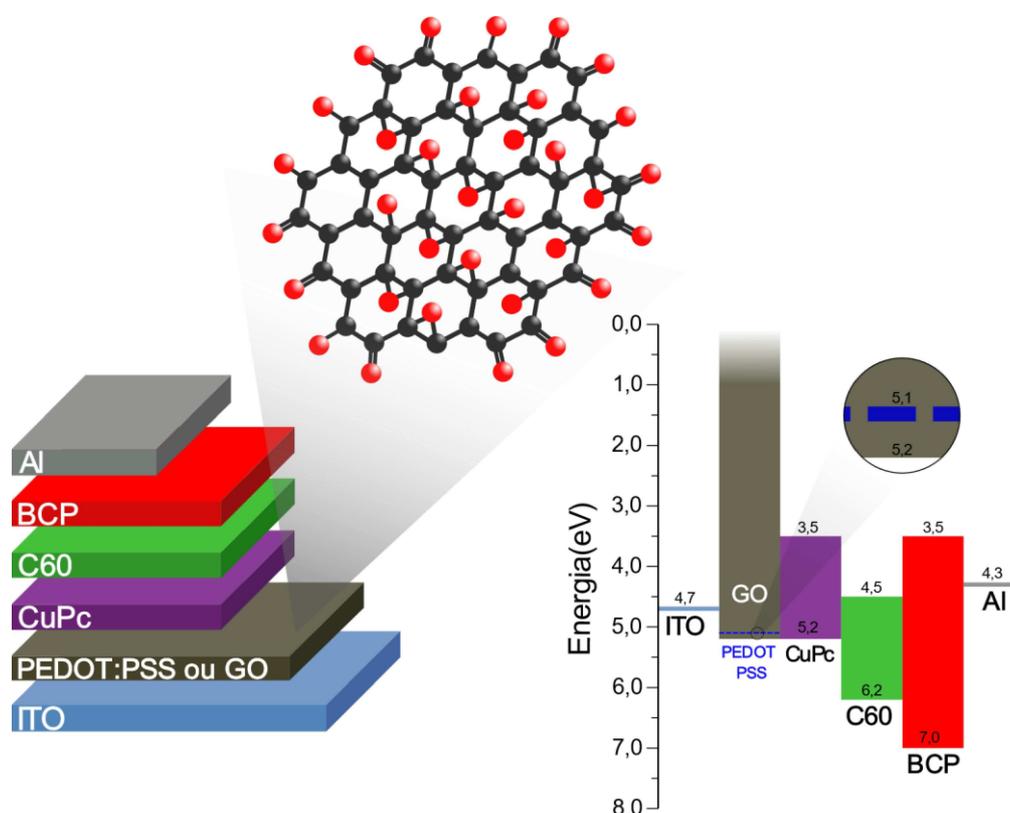


Figura 52: Esquema (esquerda) da arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos consistindo em ITO/(PEDOT:PSS ou GO)/CuPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al e (direita) diagrama dos níveis de energia para o eletrodo transparente de ITO (anodo), a camada transportadora de buracos (PEDOT:PSS ou GO), o CuPc (doador), o C<sub>60</sub> (receptor), o BCP (transportador de elétrons) e o eletrodo de alumínio (catodo). Figura retirada e adaptada de Li *et al.*<sup>238</sup>

Em 2013, Kumar *et al.*<sup>251</sup> fizeram experimentos de dinâmica molecular usando Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) e confirmaram que a função trabalho do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido dependem das quantidades e dos tipos de grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do GO. Em seus cálculos eles mostraram que os grupos carbonila causam maiores

impactos sobre a função trabalho do que os demais grupos (epoxi e hidroxila). Os resultados obtidos mostraram que os óxidos de grafeno com maiores predominâncias de grupos carbonila apresentaram funções trabalho mais elevadas do que os GOs ricos em grupos hidroxila e epoxi.

Como discutido anteriormente e sumarizado na Tabela 4, as modificações feitas no método de Hummers apresentadas neste trabalho propiciaram a síntese de um óxido de grafeno altamente rico em grupos carbonila (mais de 40% dos átomos de oxigênio presentes são do tipo C=O). Consequentemente, é esperado que a função trabalho dos filmes de GO usados como HTL nos dispositivos fotovoltaicos analisados estejam acima dos valores reportados para GOs com baixa predominância de grupos carbonila, e seja da ordem de aproximadamente 5.2 eV. Este valor está sendo estimado com base nos trabalhos de Wu, Yang e Stratakis *et al.*<sup>115,249,252</sup>

Tabela 8: Comparação entre as eficiências reportadas para dispositivos fotovoltaicos usando PEDOT:PSS e óxido de grafeno não dopados como HTL. Tabela produzida pelo próprio autor.

| <b>Estrutura<br/>Doador/Receptor</b> | <b>Eficiência (%)<br/>PEDOT:PSS</b> | <b>Eficiência (%)<br/>GO</b> | <b>Referências</b> |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------|
| P3HT/PCBM                            | 3.6                                 | 3.5                          | 238                |
| P3B7:PC <sub>71</sub> BM             | 7.46                                | 7.39                         | 253                |
| P3HT:PCBM                            | 2.77                                | 2.71                         | 249                |
| P3HT:PCBM                            | 3.1                                 | 2.7                          | 115                |
| P3HT:PCBM                            | 3.85                                | 2.68                         | 254                |
| P3HT:PCBM                            | 3.15                                | 3.25*                        | 255                |
| P3HT:PCBM                            | 3.6                                 | 2.3                          | 256                |
| P3HT:PCBM                            | 4.39                                | 3.34                         | 257                |
| P3HT:PCBM                            | 3.54                                | 3.60*                        | 258                |
| P3HT:PCBM                            | 3.25                                | 2.75                         | 259                |
| P3HT:PCBM                            | 3.77                                | 3.52                         | 260                |
| PCDTBT: PC <sub>71</sub> BM          | 5.49                                | 5.59*                        | 252                |

\* Embora estas eficiências sejam levemente superiores às dos dispositivos com PEDOT:PSS, eles representam um aumento de aproximadamente 2% e podem, portanto, ser desconsideradas.

\*\* Quando disponível os dados de XPS, os óxidos de grafeno usados nos trabalhos acima descritos apresentam baixa concentração de grupos carbonila (C=O) e alta predominância de grupos hidroxila e epoxi (C-O e C-O-C).

O alinhamento dos níveis de energia obtidos a partir do *gap* óptico (2.9 eV) e da função trabalho que estamos considerando para o GO demonstram que o transporte de buracos e o bloqueio dos elétrons são facilitados no dispositivo, causando um aumento de 20% na eficiência em relação ao dispositivo onde usamos PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos. Ainda podemos atribuir parte deste ganho na eficiência à elevada transparência dos filmes de GO, que facilitam a transmissão da luz para a camada ativa (Figura 46), além da baixa resistência de folha dos filmes de GO usados como HTL, que é aproximadamente 3 ordens de grandeza inferior aos valores usualmente reportados,<sup>13</sup> causando uma diminuição na resistividade vertical e, portanto, facilitando a extração de buracos nos dispositivos. Na verdade, embora vários trabalhos venham sendo recentemente publicados, nenhum dispositivo onde o óxido de grafeno não dopado foi usado como HTL apresentaram eficiências superiores aos dispositivos com PEDOT:PSS. Na Tabela 8 apresentamos a eficiência de alguns dispositivos usando GO como camada substitutiva ao PEDOT:PSS e as respectivas eficiências.

Estes resultados claramente evidenciam que o uso de um GO rico em grupos carbonila pode ser usado não apenas como um material substitutivo ao PEDOT:PSS, permitindo uma maior estabilidade de funcionamento e apresentando eficiências equiparáveis, mas como um material que permite melhorar a eficiência dos dispositivos em aproximadamente 20%. Evidentemente, alguns outros estudos precisam ser realizados, como a variação da espessura dos filmes de GO, a determinação do real valor da função trabalho e análises morfológicas via AFM a fim de determinar a espessura e a rugosidade dos filmes de ITO, PEDOT:PSS e GO.

## 6 Conclusões e Perspectivas

Nesta tese exploramos a síntese e a caracterização de óxido de grafeno (GO) para aplicações em Eletrônica Orgânica. Dentre as várias metodologias propostas desde 1855, quando o GO foi preparado pela primeira vez, optamos por trabalhar com as modificações do método de Hummers. A escolha se deu em virtude do processo de síntese utilizar reagentes com menores riscos de explosões, além de serem menos tóxicos do que os utilizados em outras metodologias até então propostas.

Após estudos acerca da composição estequiométrica dos GOs, realizamos um conjunto de alterações em uma síntese originalmente proposta por Hirata *et al.*<sup>169</sup> Com isto, visávamos preparar um GO com uma estrutura química diferente das até então reportadas na literatura, no intuito de obtermos um óxido de grafeno que apresentasse grandes quantidades de grupos carbonila (C=O). Como descrito nos Métodos Experimentais, a reação envolveu duas etapas de oxidação. A primeira etapa correspondeu aos procedimentos amplamente utilizados pela comunidade científica para preparar o GO, dando origem a um material altamente oxidado. Com uma estrutura química amplamente explorada em diversos trabalhos publicados na literatura, os grupos oxigenados mais presentes no GO sintetizado usando apenas esta etapa de oxidação são, em ordem decrescente de quantidade, epoxi, hidroxila, carbonila e carboxila, respectivamente.

A fim de aumentarmos a quantidade de grupos carbonila, uma segunda etapa de oxidação foi realizada. Também descrito nos Métodos Experimentais, um processo de oxidação dominado pela atuação dos íons permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) sobre as ligações entre os átomos de carbono das regiões não oxidadas do GO foi realizado. Essa etapa de oxidação, como discutido ao longo dos Resultados e Discussões, propiciou a formação de um GO onde aproximadamente 45% dos átomos de carbono oxidados estavam ligados a grupos funcionais do tipo carbonila/cetona. Os demais grupos oxigenados presentes, também em ordem decrescente de quantidade, foram hidroxila, epoxi e carboxila, respectivamente.

Paralelo às análises de XPS realizamos espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) a fim de verificarmos os dados obtidos. Surpreendentemente, ao usarmos a técnica de polarização cruzada de núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , obtivemos um sinal com intensidade suficientemente significativa para confirmar a grande quantidade de grupos carbonila/cetona presentes no GO preparado neste trabalho. Estes resultados, aliados às análises de espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR) comprovaram que

as alterações realizadas durante a síntese do GO permitiu a formação de um material com grandes quantidades de grupos C=O, uma composição estequiométrica diferente da até então proposta na literatura para os GOs preparados usando o método de Hummers, ou até mesmo para os métodos de Hummers modificados.

As análises de microscopia Raman mostraram que os filmes finos preparados eram formados por nanofolhas de GO altamente esfoliadas, compostos por algumas poucas camadas (entre 1 e 3 camadas, no geral). Além disso, os filmes apresentaram rugosidades extremamente baixas, inferiores a 1 nm, como discutido nas análises de AFM.

No intuito de aplicarmos este material em Eletrônica Orgânica, filmes finos de GO foram preparados usando a técnica de deposição por *sprayer*. Como discutido, embora os filmes de GOs apresentem transmitâncias superiores a 90% na região do visível, eles possuem resistências de folha típicas de materiais isolantes (da ordem de  $10^9 \Omega/\square$ ), impossibilitando seu uso como eletrodos transparentes e condutores em dispositivos eletrônicos. No entanto, as propriedades elétricas destes filmes podem ser parcialmente restauradas se os grupamentos oxigenados forem eliminados das nanofolhas do GO. Para isso, realizamos duas etapas de reduções: (i) primeiro, uma etapa de redução química foi feita usando hidrazina hidratada, dando origem aos filmes r-GO, e (ii) por último, tratamentos térmicos em atmosfera inerte dos filmes de r-GO em temperaturas variando entre 250 °C e 400 °C, formando os filmes th-r-GO.

Os filmes th-r-GO apresentaram melhores valores de resistência de folha do que os filmes de GO e r-GO, atingindo o limite inferior de  $3.2 \times 10^3 \Omega/\square$ , com 80% de transmitância em 550 nm. Embora este valor ainda seja duas ordens de grandeza superior ao ITO comercial (aproximadamente  $15 \Omega/\square$ ), ele está entre os menores até então reportados na literatura para GOs reduzidos usando uma combinação entre hidrazina e baixas temperaturas. No geral, resistências de folha da ordem de  $10^3 \Omega/\square$  são atingidas somente quando elevadas temperaturas (da ordem ou acima de 1000 °C) são usadas, inviabilizando o uso de substratos poliméricos e de vidro para a fabricação dos eletrodos. Neste contexto, o GO rico em carbonila produzido nesta tese teve sua redução facilitada devido à elevada reatividade dos grupos C=O com a hidrazina.

Enquanto a etapa de redução química causou significantes alterações estequiométricas na composição dos filmes de r-GO, os tratamentos térmicos a 400 °C não foram eficientes na remoção dos grupos oxigenados. Na verdade, apenas as populações das espécies nitrogenadas foram largamente afetadas durante esta etapa de redução. Esse resultado é consistente com a existência de grupos hidrazonas e anéis pirazol, que são

formados a partir da reação entre grupos carbonila/cetona com a hidrazina. Como discutido nas análises de Microscopia de Força Atômica (AFM), os tratamentos térmicos propiciaram uma compactação das nanofolhas de GO e foram, portanto, responsáveis pelo ganho de aproximadamente uma ordem de grandeza na resistência de folha observada nos filmes th-r-GO.

Os filmes th-r-GO termicamente reduzidos a 400 °C foram empregados como anodos transparentes na construção de um OLED padrão baseado em Alq<sub>3</sub>. Os dispositivos apresentaram um *turn-on* de aproximadamente 4 V e uma faixa de tensão de operação entre 4 V e 8 V. No entanto, como a arquitetura usada não foi otimizada, os OLEDs apresentaram baixas performances de funcionamento (um potência de 250 μW em 8 V). Conseqüentemente, posteriores otimizações dos filmes th-r-GO e das camadas intermediárias devem melhorar a eficiência destes dispositivos. Cabe ressaltar que o nível de condutividade dos filmes de th-r-GO é um fator altamente limitante na performance dos dispositivos, além da influência da função trabalho destes eletrodos. Porém, é importante destacar que o nível de condutividade obtido nos filmes th-r-GO usando baixas temperaturas os fazem candidatos altamente promissores para ser usados como eletrodos transparentes, principalmente quando as propriedades elétricas forem aperfeiçoadas usando processos químicos de dopagens com outros elementos (como nitrogênio, boro e enxofre, por exemplo).

O GO sintetizado neste trabalho também foi aplicado como camada transportadora de buracos (HTLs) em dispositivos fotovoltaicos. A ideia central foi avaliar a influência de um GO rico em grupos carbonila sobre a eficiência de dispositivos padrões baseados em CuPc e C<sub>60</sub> como materiais doadores e aceitadores, respectivamente. Filmes finos de PEDOT:PSS ou GO foram depositados sobre o eletrodo de ITO e usados como HTLs. Os dispositivos sem HTL apresentaram as menores eficiências (0.66%), enquanto que os com PEDOT:PSS tiveram eficiências superiores (0.75%). Surpreendentemente, nos dispositivos fabricados usando um filme fino de GO como HTL, observamos um aumento de 20% na eficiência (0.90%).

O aumento da eficiência destes dispositivos com GO como HTL foi atribuído a grande quantidade de grupos carbonila presentes no GO (45%, como discutido nas análises de XPS). De fato, desde 2010<sup>238</sup> a literatura vem reportando que os filmes finos de GO são os candidatos mais promissores para substituir o uso do polímero PEDOT:PSS em dispositivos fotovoltaicos. No entanto, até o presente momento, quando o GO foi usado com preparado usando as diversas modificações do método de Hummers e sem nenhum

tratamento adicional de dopagens, as eficiências obtidas para os dispositivos fabricados com GO sempre ficaram equiparáveis ou inferiores às eficiências dos dispositivos com PEDOT:PSS. Como discutido, a grande quantidade dos grupos carbonila aumentam a intensidade dos dipolos de superfície no GO, causando um aumento da função trabalho deste material. Conseqüentemente, o alinhamento entre o nível de HOMO do CuPc com a função trabalho do GO favorece a extração de buracos, aumentando a eficiência dos dispositivos. Paralelo a isso, as propriedades isolantes e o elevado *gap* do GO facilitam o bloqueio de elétrons quando comparados ao PEDOT:PSS.

A síntese do GO discutido ao longo desta tese foi realizada inúmeras vezes no LEO (Laboratório de Eletrônica Orgânica), e a metodologia empregada se mostrou altamente reprodutível. Diversas análises foram realizadas e os resultados sempre mostraram que o GO produzido usando o protocolo aqui descrito tem uma predominância de grupos carbonila frente aos demais grupos oxigenados presentes na estrutura dos óxidos de grafeno. Embora a literatura já tenha proposto um segundo possível mecanismo de oxidação durante etapa de adição de água no processo de oxidação do grafite, como perspectiva de trabalhos futuros se faz necessário monitorar cada uma das etapas envolvidas, assim como quaisquer parâmetros que sejam controláveis (como temperatura, quantidade de reagentes, etc.) para entendermos os mecanismos de formação do GO rico em grupos carbonila/cetona.

Dado que almejamos obter filmes finos transparentes e condutores para serem aplicados como eletrodos na eletrônica orgânica, nosso limite máximo de trabalho é limitado a 400 °C. Porém, nesse limite de temperatura observamos que os grupos hidroxila não são completamente eliminados dos filmes de th-r-GO. Assim, se faz necessário pesquisar mecanismos químicos alternativos que propiciem a quebra das ligações C-OH durante as reduções químicas. Um outro ponto a ser desenvolvido é a alteração das condições de síntese buscando favorecer a formação de grupos epoxi frente os grupos hidroxila, visto que os primeiros são espécies químicas altamente reativas e podem ser facilmente removidas das nanofolhas dos óxidos de grafeno.

Estas modificações aumentariam o nível de redução do GOs, melhorando suas propriedades elétricas e, conseqüentemente, a performance dos dispositivos optoeletrônicos fabricados. Além disso, pretendemos aprimorar as propriedades elétricas destes filmes reduzindo o GOs em dispersão, de forma a obtermos suspensões aquosas de r-GOs com elevado grau de estabilidade. Para isso, uma ampla gama de materiais (como ácido ascórbico, hidrazina, borohidreto de sódio, entre inúmeros outros) podem ser usados

como agentes redutores dentro das soluções aquosas de GO, desde que a basicidade do meio seja alterada de modo a manter a estabilidade das soluções reduzidas. Paralelo a isso, ainda podemos dopar os óxidos de grafeno com outros elementos, como nitrogênio, boro, enxofre, etc., a fim de aterarmos suas propriedades eletrônicas.

## Referências Bibliográficas

1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
2. 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).
3. Balandin, A. a *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene 2008. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008).
4. Schedin, F. *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* **6**, 652–655 (2007).
5. Nair, R. R. *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science (80-. )*. **320**, 1308 (2008).
6. Eda, G. & Chhowalla, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv. Mater.* **22**, 2392–415 (2010).
7. Smith, C. T. G. Graphene Oxide Material Interfaces in Electronics, Energy and Environmental Membranes. (2016).
8. Bracamonte, M. V., Lacconi, G. I., Urreta, S. E. & Foa Torres, L. E. F. On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene. *J. Phys. Chem. C* **118**, 15455–15459 (2014).
9. Hernandez, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 563–568 (2008).
10. Gayathri, S., Jayabal, P., Kottaisamy, M. & Ramakrishnan, V. Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study. *AIP Adv.* **4**, 27116 (2014).
11. 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).
12. Akhavan, O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from

- graphene oxide nanosheets. *Carbon N. Y.* **48**, 509–519 (2010).
13. Becerril, H. a. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* **2**, 463–470 (2008).
  14. 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).
  15. 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).
  16. Brodie, B. . On the atomic weight of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* 249–259 (1859).
  17. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
  18. Zhao, J., Liu, L. & Li, F. *Graphene Oxide: Physics and Applications.* (2015). doi:10.1007/978-3-662-44829-8
  19. Matyba, P. *et al.* Graphene and mobile ions: The key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices. *ACS Nano* **4**, 637–642 (2010).
  20. Han, T.-H. *et al.* Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nat. Photonics* **6**, 105–110 (2012).
  21. Blake, P. *et al.* Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett.* **8**, 1704–8 (2008).
  22. 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.* **21**, 3488–3491 (2009).
  23. Wang, X., Zhi, L. & Müllen, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* **8**, 323–327 (2008).
  24. Gaspar, D. J. & Polikarpov, E. *OLED Fundamentals. Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes.* (2015). doi:10.1201/b18485-7

25. Calil, V. L. *et al.* Transparent thermally stable poly(etherimide) film as flexible substrate for OLEDs. *Thin Solid Films* **518**, 1419–1423 (2009).
26. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 10451–10453 (2005).
27. Sutter, P. W., Flege, J.-I. & Sutter, E. a. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat. Mater.* **7**, 406–11 (2008).
28. Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706–710 (2009).
29. William S. Hummers, J. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc* **80**, 1339 (1958).
30. Botas, C. *et al.* Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon N. Y.* **65**, 156–164 (2013).
31. Min, K. *et al.* A facile route to fabricate stable reduced graphene oxide dispersions in various media and their transparent conductive thin films. *J. Colloid Interface Sci.* **383**, 36–42 (2012).
32. 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).
33. Tung, V. C. *et al.* Towards solution processed all-carbon solar cells: a perspective. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7810 (2012).
34. Castro-Neto, A. H., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
35. Jorio, A., Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems* (2011). doi:10.1002/9783527632695
36. Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. *Carbon Nanotubes* (2005). doi:10.1142/p080

37. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C 60: buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162 (1985).
38. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Lett. To Nat.* **354**, 162–3 (1991).
39. Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nat. Mater.* **9**, 868 (2010).
40. Jorio, A., Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).
41. Reich, S., Thomsen, C. & Maultzsch, J. *Carbon Nanotubes. Basis Concepts and Physical Properties. Angewandte Chemie International Edition* **43**, (2004).
42. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
43. Ferrari, A. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
44. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
45. Casiraghi, C., Pisana, S., Novoselov, K. S., Geim, A. K. & Ferrari, A. C. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 12–14 (2007).
46. Stampfer, C. *et al.* Raman imaging of doping domains in graphene on Si O<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 24–26 (2007).
47. Pimenta, M. a *et al.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–1291 (2007).
48. Das, a *et al.* Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210–215 (2008).
49. Beams, R., Canç Ado, L. G. & Novotny, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J. Phys. Condens. Matter J. Phys. Condens. Matter* **27**, 83002–26 (2015).
50. R Saito, G Dresselhaus, M. S. D. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 272

- (1998). doi:10.1063/1.56490
51. Maultzsch, J., Reich, S., Thomsen, C., Requierdt, H. & Ordejo, P. Phonon Dispersion in Graphite. 1–4 (2004). doi:10.1103/PhysRevLett.92.075501
  52. Mafra, D. L. materials. *PhD Propos.* (2012).
  53. Saito, R. *et al.* Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering. **6**, 4–7 (2002).
  54. Mafra, D. L. *et al.* Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. 3–6 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.76.233407
  55. Piscanec, S., Lazzeri, M., Mauri, F. & Ferrari, A. C. Optical phonons of graphene and nanotubes. **170**, 159–170 (2007).
  56. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite R. **1126**, 3–8 (2011).
  57. Thomsen, C. & Reich, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. 1–4 (2000).
  58. Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. & Canc, L. G. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy w. 1276–1291 (2007). doi:10.1039/b613962k
  59. Eckmann, A. *et al.* Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. (2012).
  60. Lucchese, M. M. *et al.* Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 1592–1597 (2010).
  61. Cançado, L. G. *et al.* Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett.* **11**, 3190–3196 (2011).
  62. Edges, G., Beams, R., Canc, L. G. & Novotny, L. Low Temperature Raman Study of the Electron Coherence Length. 1177–1181 (2011).
  63. Canc, L. G. Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite

- Edges. **247401**, 5–8 (2004).
64. Casiraghi, C. *et al.* Raman Spectroscopy of Graphene Edges 2009. (2009).
  65. Nemanich, R. J. First and second order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical* **20**, (1979).
  66. Tuinstra, F. & Koenig, L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
  67. Chhowalla, M., Ferrari, A. C., Robertson, J. & Amaratunga, G. A. J. Evolution of sp<sup>2</sup> bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1419 (2000).
  68. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **362**, 2477–2512 (2004).
  69. Matthews, M., Pimenta, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. & Endo, M. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys. Rev. B* **59**, R6585–R6588 (1999).
  70. Gómez-Navarro, C. *et al.* Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett.* **7**, 3499–3503 (2007).
  71. Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P. & Hamilton, J. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide using High Resolution In Situ X-Ray based Spectroscopies. *J. Phys. Chem.* 17009–17019 (2011). doi:10.1021/jp203741y
  72. 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).
  73. Salze, D. *et al.* Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1481–1487 (1898).
  74. Kovtyukhova, N. I. *et al.* Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater.* **11**, 771–

- 778 (1999).
75. 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).
  76. Gao, W. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. (Springer US, 2015).
  77. 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).
  78. Su, C. Y. *et al.* Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. *Chem. Mater.* **21**, 5674–5680 (2009).
  79. 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).
  80. Park, S. *et al.* Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.* **9**, 1593–1597 (2009).
  81. Mkhoyan, K. *et al.* Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. *Microsc. Microanal.* **16**, 1704–1705 (2010).
  82. Su, C. Y. *et al.* Highly efficient restoration of graphitic structure in graphene oxide using alcohol vapors. *ACS Nano* **4**, 5285–5292 (2010).
  83. Marcano, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
  84. Tour, J. M. Pristine Graphite Oxide. (2011).
  85. Sinitskii, A., Dimiev, A., Kosynkin, D. V. & Tour, J. M. Graphene nanoribbon devices produced by oxidative unzipping of carbon nanotubes. *ACS Nano* **4**, 5405–5413 (2010).
  86. Dreyer, D. R., Todd, A. D. & Bielawski, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5288–301 (2014).
  87. Hofmann, U. & Holst, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von

- Graphitoxyd. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **72**, 754–771 (1939).
88. Chua, C. K., Sofer, Z. & Pumera, M. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 13453–13459 (2012).
  89. Singh, R. K., Kumar, R. & Singh, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv.* **6**, 64993–65011 (2016).
  90. Pei, S. & Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* **50**, 3210–3228 (2012).
  91. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. (2010). doi:10.1039/b917103g
  92. Eigler, S., Dotzer, C. & Hirsch, A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon N. Y.* **50**, 3666–3673 (2012).
  93. Chua, C. K. & Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 291–312 (2014).
  94. Bagri, A. *et al.* Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat. Chem.* **2**, 581–587 (2010).
  95. Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P. & Hamilton, J. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide using High Resolution In Situ X-Ray based Spectroscopies. 17009–17019 (2011). doi:10.1021/jp203741y
  96. Long, D. *et al.* Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide. *Langmuir* **26**, 16096–16102 (2010).
  97. Lee, K. H. *et al.* Large scale production of highly conductive reduced graphene oxide sheets by a solvent-free low temperature reduction. *Carbon N. Y.* **69**, 327–335 (2014).
  98. Dong, X. *et al.* Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2164–2169

- (2010).
99. Zhang, J. *et al.* Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 1112–1114 (2010).
  100. Park, S. *et al.* Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N. Y.* **49**, 3019–3023 (2011).
  101. Jaber-Ansari, L. & Hersam, M. C. Solution-processed graphene materials and composites. *MRS Bull.* **37**, 1167–1175 (2012).
  102. Stankovich, S. *et al.* Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.* **16**, 155–158 (2006).
  103. Pu, N. W. *et al.* Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **43**, 140–146 (2012).
  104. Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101–105 (2008).
  105. Wang, S. J., Geng, Y., Zheng, Q. & Kim, J.-K. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon N. Y.* **48**, 1815–1823 (2010).
  106. He, Q. *et al.* Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films: Fabrication and sensing applications. *ACS Nano* **4**, 3201–3208 (2010).
  107. Robinson, J. T. *et al.* Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. *Nano Lett.* **8**, 3441–3445 (2008).
  108. Park, S. *et al.* Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nat. Commun.* **3**, 638 (2012).
  109. Dimiev, Ayrat M.; Eigler, S. *Graphene Oxide: fundamentals and applications*. (John Wiley & Sons, Inc., 2016).
  110. Dreyer, D. R., Todd, A. D. & Bielawski, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5288–301 (2014).

111. Dimiev, A. M. & Polson, T. A. Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media. *Carbon N. Y.* **93**, 544–554 (2015).
112. Dave, S. H., Gong, C., Robertson, A. W., Warner, J. H. & Grossman, J. C. Chemistry and Structure of Graphene Oxide via Direct Imaging. *ACS Nano* **10**, 7515–7522 (2016).
113. 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).
114. Jia, J., Kan, C. M., Lin, X., Shen, X. & Kim, J. K. Effects of processing and material parameters on synthesis of monolayer ultralarge graphene oxide sheets. *Carbon N. Y.* **77**, 244–254 (2014).
115. 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).
116. Lim, C. S., Chua, C. K. & Pumera, M. Permanganate-Route-Prepared Electrochemically Reduced Graphene Oxides Exhibit Limited Anodic Potential Window. (2014).
117. Poh, H. L. *et al.* Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale* **4**, 3515 (2012).
118. Ruess, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie* **76**, 381–417 (1947).
119. Scholz, W. & Boehm, H. P. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **369**, 327–340 (1969).
120. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240 (2010).
121. Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited.

- J. Phys. Chem. B* **102**, 4477–4482 (1998).
122. Szabó, T. *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* **18**, 2740–2749 (2006).
  123. Botas, C. *et al.* Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon N. Y.* **52**, 476–485 (2013).
  124. Gómez-Navarro, C. *et al.* Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.* **10**, 1144–1148 (2010).
  125. Erickson, B. K. *et al.* Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. 4467–4472 (2010). doi:10.1002/adma.201000732
  126. 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).
  127. Dimiev, A. M., Alemany, L. B. & Tour, J. M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano* **7**, 576–588 (2013).
  128. Cai, W. *et al.* Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of <sup>13</sup>C-Labeled Graphite Oxide. *Science (80-. )*. **321**, 1815–1817 (2008).
  129. Casabianca, L. B. *et al.* NMR-Based Structural Modeling of Graphite Oxide Using Multidimensional <sup>13</sup>C Solid-State NMR and ab Initio Chemical Shift Calculations. 5672–5676 (2010).
  130. S, R. R. Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced At Low Temperatures. *Nano Lett.* **8**, 4283 (2008).
  131. Eda, G. *et al.* Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Adv. Mater.* **22**, 505–509 (2010).
  132. Wei, Z. *et al.* Nanoscale Tunable Reduction of graphene oxide for graphene electronics. **0**, (2010).
  133. Luo, D., Zhang, G., Liu, J. & Sun, X. Evaluation criteria for reduced graphene oxide.

- J. Phys. Chem. C* **115**, 11327–11335 (2011).
134. Editors, S., Bhushan, P. A. B. & Sakaki, K. V. K. H. *Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications*. Springer (Springer, 2012). doi:10.1007/978-3-642-01495-6
  135. Bae, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574–578 (2010).
  136. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
  137. Du, X., Skachko, I., Barker, A. & Andrei, E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 491–495 (2008).
  138. Li, X. *et al.* Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett.* **9**, 4359–4363 (2009).
  139. Web, I. S. I. *et al.* Graphene : Status and Prospects. **1530**, 1530–1535 (2014).
  140. Cote, L. J., Kim, F. & Huang, J. Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single layers. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1043–1049 (2009).
  141. Feng, H., Cheng, R., Zhao, X., Duan, X. & Li, J. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nat. Commun.* **4**, 1539 (2013).
  142. Eda, G. *et al.* Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 1–4 (2008).
  143. Konios, D. *et al.* Reduced graphene oxide micromesh electrodes for large area, flexible, organic photovoltaic devices. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2213–2221 (2015).
  144. Hüfner, S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. (2003). doi:10.1007/978-3-662-03209-1
  145. Thomas, H. R. The structure and reactivity of graphene oxide. (2015).
  146. Als-Nielsen J., M. D. *Elements of Modern X-Ray Physics.pdf*. (2001).
  147. Freisinger, B. Investigation of P3HT/PCBM Particle- Based Solar Cells. (2013).

148. Ionashiro, M. Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. *Giz Editor*. 10–45 (2004).
149. Bom, D. *et al.* Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes : Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes : Evidence for the Role of Defect . *Nano* (2002).
150. Dikin, D. a *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **448**, 457–460 (2007).
151. Rourke, J. P. *et al.* The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 3173–3177 (2011).
152. Acik, M. *et al.* The role of intercalated water in multilayered graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 5861–5868 (2010).
153. Ado Jorio, G. D. & Dresselhaus, M. S. *Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Materials Today* **11**, (2008).
154. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1968).
155. Duvenhage, M. M. *et al.* Determination of the optical band gap of Alq3 and its derivatives for the use in two-layer OLEDs. *Opt. Mater. (Amst)*. **42**, 193–198 (2015).
156. Mathkar, A. *et al.* Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. *Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 986–991 (2012).
157. Shen, Y. *et al.* Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level. *Carbon N. Y.* **62**, 157–164 (2013).
158. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–46 (2013).
159. Ferraro, J. R., Nakamoto, K. & Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy Second edition. Direct* (2003).
160. 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).
161. Kang, J. H. *et al.* Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method. *Chem. Mater.* **28**, 756–764 (2016).
  162. Vieira, M. A. *et al.* Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance. *Carbon N. Y.* **98**, 496–503 (2016).
  163. Hirata, M., Gotou, T., Horiuchi, S., Fujiwara, M. & Ohba, M. Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles. *Carbon N. Y.* **42**, 2929–2937 (2004).
  164. 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).
  165. Sun, L. & Fugetsu, B. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.* **109**, 207–210 (2013).
  166. Huang, N. M., Lim, H. N., Chia, C. H., Yarmo, M. a. & Muhamad, M. R. Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide. *Int. J. Nanomedicine* **6**, 3443–3448 (2011).
  167. Zhao, J., Pei, S., Ren, W., Gao, L. & Cheng, H. M. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS Nano* **4**, 5245–5252 (2010).
  168. Eda, G. & Chhowalla, M. Graphene-based composite thin films for electronics. *Nano Lett.* **9**, 814–818 (2009).
  169. Masukazu Hirata, Takuya Gotou, Shigeo Horiuchi, Masahiro Fujiwara, M. O. *Thin film particles of graphite oxide 1: High yield synthesis and flexibility of the particles.* 2929–2937 (Carbon, 2004).
  170. Su, C.-Y. *et al.* Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. *Chem. Mater.* **21**, 5674–5680 (2009).
  171. Pham, V. H. *et al.* Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-

- converted graphene film by spray-coating. *Carbon N. Y.* **48**, 1945–1951 (2010).
172. Dimiev, A. M. & Eigler, S. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. (2017).
  173. Park, J. *et al.* Highly Dispersible Edge Selectively Oxidized Graphene with Improved Electrical Performance. *Nanoscale* 1699–1708 (2016).
  174. Shirley, D. A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* **5**, 4709–4714 (1972).
  175. Esmaeili, a. & Entezari, M. H. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* **432**, 19–25 (2014).
  176. Rani, J. R. *et al.* Epoxy to carbonyl group conversion in graphene oxide thin films: Effect on structural and luminescent characteristics. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19010–19017 (2012).
  177. Eda, G., Mattevi, C., Yamaguchi, H., Kim, H. & Chhowalla, M. Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *J. Phys. Chem. C* **113**, 15768–15771 (2009).
  178. Loh, K. P., Bao, Q., Eda, G. & Chhowalla, M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat. Chem.* **2**, 1015–1024 (2010).
  179. Li, S. S. *et al.* Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *ACS Nano* **4**, 3169–3174 (2010).
  180. Acik, M. & Chabal, Y. J. A Review on Reducing Graphene Oxide for Band Gap Engineering. *J. Mater. Sci. Res.* **2**, 101–112 (2012).
  181. Velasco-Soto, M. A. *et al.* Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. *Carbon N. Y.* **93**, 967–973 (2015).
  182. Hunt, A., Kurmaev, E. Z. & Moewes, A. Band gap engineering of graphene oxide by chemical modification. *Carbon N. Y.* **75**, 366–371 (2014).
  183. Jeong, H. K., Jin, M. H., So, K. P., Lim, S. C. & Lee, Y. H. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *J. Phys. D. Appl.*

- Phys.* **42**, 65418 (2009).
184. Ci, L. *et al.* Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nat. Mater.* **9**, 430–435 (2010).
  185. Chabot, V., Kim, B., Sloper, B., Tzoganakis, C. & Yu, A. High yield production and purification of few layer graphene by gum arabic assisted physical sonication. *Sci. Rep.* **3**, 1378 (2013).
  186. Acik, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.* **9**, 840–845 (2010).
  187. Chen, W., Yan, L. & Bangal, P. R. Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds. *J. Phys. Chem. C* **114**, 19885–19890 (2010).
  188. Galande, C. *et al.* Quasi-Molecular Fluorescence from Graphene Oxide. *Sci. Rep.* **1**, 1–5 (2011).
  189. Stylianakis, M. M., Mikroyannidis, J. a. & Kymakis, E. A facile, covalent modification of single-wall carbon nanotubes by thiophene for use in organic photovoltaic cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 267–274 (2010).
  190. Thakur, S. & Karak, N. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon N. Y.* **50**, 5331–5339 (2012).
  191. Mermoux, M., Chabre, Y. & Rousseau, A. FTIR and <sup>13</sup>C NMR study of graphite oxide. *Carbon N. Y.* **29**, 469–474 (1991).
  192. Szabó, T., Tombácz, E., Illés, E. & Dékány, I. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon N. Y.* **44**, 537–545 (2006).
  193. Cerveny, S., Barroso-Bujans, F., Alegría, Á. & Colmenero, J. Dynamics of water intercalated in graphite oxide. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2604–2612 (2010).
  194. Paulo, J., Mendonça, A. De, Lima, A. H. De, Maria, G. & Junqueira, A. Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models : theoretical and

- experimental results. *Mater. Res. Express* **3**, 1–10
195. Si, Y. & Samulski, E. T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.* **8**, 1679–82 (2008).
  196. Mao, S., Pu, H. & Chen, J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *RSC Adv.* **2**, 2643 (2012).
  197. Acik, M. *et al.* The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19761–19781 (2011).
  198. Jeong, H.-K. *et al.* Thermal stability of graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **470**, 255–258 (2009).
  199. Wang, G., Yang, Z., Li, X. & Li, C. Synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine)-intercalated graphite oxide composite by delamination/reassembling method. *Carbon N. Y.* **43**, 2564–2570 (2005).
  200. Wang G, Yang J, Park J, Gou X, Wang B, Liu H, E. A. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **112**, 8192–5 (2008).
  201. 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).
  202. 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).
  203. Shin, H. J. *et al.* Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1987–1992 (2009).
  204. Ramesh, P., Bhagyalakshmi, S. & Sampath, S. Preparation and physicochemical and electrochemical characterization of exfoliated graphite oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **274**, 95–102 (2004).
  205. Szab, T. *et al.* Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides Evolution of Surface Functional Groups in a Series of

- Progressively Oxidized Graphite Oxides. 2740–2749 (2006).
206. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240 (2010).
  207. Liu, J. & Dai, L. Graphene oxide derivatives as hole- and electron- extraction layers for high-performance polymer solar cells. 1297–1306 (2014).
  208. Shahriary, L. & Athawale, A. a. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* **2**, 58–63 (2014).
  209. Graf, D. *et al.* Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Lett.* **7**, 238–242 (2007).
  210. Moon, I. K., Lee, J., Ruoff, R. S. & Lee, H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nat. Commun.* **1**, 73 (2010).
  211. Voggu, R., Das, B., Rout, C. S. & Rao, C. N. R. Effects of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy and cognate techniques. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 472204 (2008).
  212. Mowry, M., Palaniuk, D., Luhrs, C. C. & Osswald, S. Insitu Raman spectroscopy and thermal analysis of the formation of nitrogen-doped graphene from urea and graphite oxide. *RSC Adv.* **3**, 21763 (2013).
  213. O'Connor, D. J., Sexton, B. A. & Smart, R. S. C. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Surface Analysis Methods in Materials Science* (2003).
  214. Chua, C. K. & Pumera, M. The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach. *Chem. Commun.* **52**, 72–75 (2016).
  215. Chua, C. K. & Pumera, M. The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach. *Chem. Commun.* **52**, 72–75 (2016).
  216. He, H., Klinowski, J., Forster, M. & Lerf, A. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53–56 (1998).

217. Wu, J. *et al.* Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **92**, (2008).
218. Zhu, Y., Cai, W., Piner, R. D., Velamakanni, A. & Ruoff, R. S. Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 10–12 (2009).
219. Shi, H. *et al.* Transparent conductive reduced graphene oxide thin films produced by spray coating. *Sci. China Physics, Mech. Astron.* **58**, 1–5 (2015).
220. Zheng, Q. *et al.* Structure control of ultra-large graphene oxide sheets by the Langmuir–Blodgett method. *RSC Adv.* **3**, 4680 (2013).
221. Lin, X., Jia, J., Yousefi, N., Shen, X. & Kim, J.-K. Excellent optoelectrical properties of graphene oxide thin films deposited on a flexible substrate by Langmuir-Blodgett assembly. *J. Mater. Chem. C* **1**, 6869–6877 (2013).
222. Zheng, Q. Bin *et al.* Improved electrical and optical characteristics of transparent graphene thin films produced by acid and doping treatments. *Carbon N. Y.* **49**, 2905–2916 (2011).
223. Zheng, Q. *et al.* Transparent Conductive Films Consisting of Ultra large Graphene Sheets Produced by Langmuir-Blodgett Assembly. *ACS Nano* **5**, 6039–6051 (2011).
224. Kim, K.-B. *et al.* Relationship between Surface Roughness of Indium Tin Oxide and Leakage Current of Organic Light-Emitting Diode. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L438–L440 (2003).
225. Sygellou, L., Paterakis, G., Galiotis, C. & Tasis, D. Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films. *J. Phys. Chem. C* [acs.jpcc.5b09234](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09234) (2015).
226. Schlaf, R., Murata, H. & Kafafi, Z. . Work function measurements on indium tin oxide films. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **120**, 149–154 (2001).
227. Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. Plastic solar cells. *Adv. Funtional Mater.* **11**, 15–26 (2001).
228. Shaheen, S. E., Ginley, D. S. & Jabbour, G. E. Organic-Based Photovoltaics:

- Toward Low-Cost Power Generation. *MRS Bull.* **30**, 10–15 (2005).
229. 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).
  230. Blom, P. W. M., Mihailetschi, V. D., Koster, L. J. A. & Markov, D. E. Device physics of polymer:Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **19**, 1551–1566 (2007).
  231. Li, G. *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.* **4**, 864–868 (2005).
  232. 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**, 73508 (2006).
  233. 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).
  234. Jung, J. *et al.* Highly Efficient Organic Photovoltaic Cells with Molybdenum Oxide Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 05EB05 (2010).
  235. 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).
  236. 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).
  237. Tu, K.-H. *et al.* Solution processable nanocarbon platform for polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3521 (2011).
  238. 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).

239. Liu, J., Durstock, M. & Dai, L. Graphene oxide derivatives as hole- and electron-extraction layers for high-performance polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1297–1306 (2014).
240. Yan, L., Punckt, C., Aksay, I. A., Mertin, W. & Bacher, G. Local Voltage Drop in a Single Functionalized Graphene Sheet Characterized by Kelvin Probe Force Microscopy. 3543–3549 (2011).
241. Kong, B., Geng, J. & Jung, H. Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions w. 2174–2176 (2009).
242. Yin, Z. *et al.* Electrochemical Deposition of ZnO Nanorods on Transparent Reduced Graphene Oxide Electrodes for Hybrid Solar Cells. 307–312 (2010).
243. Scharber, B. M. C. *et al.* Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells — Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency \*\*. **5090**, 789–794 (2006).
244. Takahashi, T., Tokailin, H. & Sagawa, T. Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy of the unoccupied band structure of graphite. **32**, 8317–8324 (1985).
245. Hansen, W. N. & Hansen, G. J. Standard reference surfaces for work function measurements in air. **481**, 172–184 (2001).
246. Yu, Y. *et al.* Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect. 1–5 (2009).
247. Lee, N. J. *et al.* The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by Kelvin probe force microscopy The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by Kelvin probe force microscopy. **222107**, (2013).
248. Chen, C. & Lee, M. Ab initio calculations of dimensional and adsorbate effects on the workfunction of single-walled carbon nanotube. **12**, 565–571 (2003).
249. Yang, D. *et al.* Chemically modified graphene oxides as a hole transport layer in organic solar cells. **48**, 8078–8080 (2012).
250. Garg, R., Dutta, N. & Choudhury, N. Work Function Engineering of Graphene.

- Nanomaterials* **4**, 267–300 (2014).
251. Kumar, P. V, Bernardi, M. & Grossman, J. C. The Impact of Functionalization on the Stability , Work Function , and Photoluminescence of Reduced Graphene Oxide. 1638–1645 (2013).
  252. 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**, 6925–31 (2014).
  253. Murray, I. P. *et al.* Graphene oxide interlayers for robust, high-efficiency organic photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 3006–3012 (2011).
  254. Jeon, Y., Yun, J., Kim, D., Na, S. & Kim, S. High-performance polymer solar cells with moderately reduced graphene oxide as an efficient hole transporting layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105**, 96–102 (2012).
  255. Liu, J. *et al.* Hole and Electron Extraction Layers Based on Graphene Oxide Derivatives for High-Performance Bulk Heterojunction Solar Cells. 2228–2233 (2012).
  256. Yun, J., Yeo, J., Kim, J., Jeong, H. & Kim, D. Solution-Processable Reduced Graphene Oxide as a Novel Alternative to PEDOT : PSS Hole Transport Layers for Highly Efficient and Stable Polymer Solar Cells. 4923–4928 (2011).
  257. Liu, J., Xue, Y. & Dai, L. Sulfated Graphene Oxide as a Hole-Extraction Layer in High- Performance Polymer Solar Cells. (2012).
  258. Gao, Y. *et al.* Anode modification of inverted polymer solar cells using graphene oxide Anode modification of inverted polymer solar cells using graphene oxide. **203306**, 10–13 (2010).
  259. Liu, X., Kim, H. & Guo, L. J. Optimization of thermally reduced graphene oxide for an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *Org. Electron.* **14**, 591–598 (2013).
  260. Kwon, S., Jung, C. & Na, S. Electron-beam-induced reduced graphene oxide as an alternative hole-transporting interfacial layer for high-performance and reliable

polymer solar cells. *Org. Electron.* **34**, 67–74 (2016).