

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

Iuri Kistenmacker Machado

**Fabricação e Caracterização de Sensores de Umidade Híbridos Baseados em
Óxido de Grafeno Rico em Grupo Hidroxila e Nanopartículas de Ouro Via
Espectroscopia de Impedância**

Juiz de Fora

2024

Iuri Kistenmacker Machado

**Fabricação e Caracterização de Sensores de Umidade Híbridos Baseados em
Óxido de Grafeno Rico em Grupo Hidroxila e Nanopartículas de Ouro Via
Espectroscopia de Impedância**

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

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

Juiz de Fora

2024

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

Machado, Iuri.

Fabricação e Caracterização de Sensores de Umidade Híbridos Baseados em Óxido de Grafeno Ricos em Grupo Hidroxila (HGO) e Nanopartículas de Ouro via Espectroscopia de Impedância / Iuri Machado. -- 2024.

74 f. : il.

Orientador: Welber Quirino

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Sensor de Umidade. 2. Materiais a Base de Carbono. 3. Óxido de Grafeno Rico em Grupos Hidroxila. 4. Nanopartículas. 5. Mecanismo de Condução. I. Quirino, Welber, orient. II. Título.

Iuri Kistenmacker Machado

Fabricação e Caracterização de Sensores de Umidade Híbridos Baseados em Óxido de Grafeno Ricos em Grupo Hidroxila (HGO) e Nanopartículas de Ouro via Espectroscopia de Impedância

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

Aprovada em 30 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 22/07/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Welber Gianini Quirino**, **Membro**, em 30/08/2024, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Benjamin Fragneaud**, **Membro**, em 30/08/2024, às 16:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ivan Helmuth Bechtold**, **Usuário Externo**, em 30/08/2024, às 16:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1877111** e o código CRC **53BCD20A**.

Dedico este trabalho aos meus pais que me inspiram e me auxiliaram nessa realização.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha mãe Cristiane e meu pai Idalino por todo apoio que recebi. Agradeço também a minha namorada Júlia que esteve ao meu lado. Agradeço meus tios Heloína e Herval que me acompanharam nessa caminhada.

Agradeço ao meu orientador Welber pela orientação e oportunidade de participar do grupo Nano e aos professores Benjamin e Indhira. Aos integrantes do grupo: Anne, Camila, Giovanni, Marina, Matheus e Nayton que sempre mostraram disposição em ajudar e ensinar. Meus agradecimentos também a Juliany, Letícia, Wellerson e Yago.

Agradeço aos meus amigos do Departamento de Química: Paulo Henrique, Flávia, Hudson, Thaís, Linus, Gabi, Daphne, Kaique e um agradecimento especial para o Rafael que teve uma grande contribuição com o trabalho.

Agradeço aos meus amigos do Várzea: Allan; Antônio Henrique; João Pedro; Gabriel; Gustavo; Luca; Matheus Elerati; Matheus Lanziotti; Thiago e Victor. Aos meus amigos Igor e Alícia e também Guilherme, Rafael e Rodrigo

Agradeço à Universidade Federal de Juiz de Fora pela formação acadêmica e pelo crescimento pessoal. Aos professores que se empenharam a ensinar e às agências de fomento que contribuem para o financiamento das pesquisas.

RESUMO

Sensores de umidade têm aplicações em monitoramento meteorológico, processos industriais/agrícolas, armazenamento de alimentos, dispositivos médicos, sistemas automotivos e gestão de energia, entre outros. Portanto, melhorias contínuas dos sensores visam aprimorar suas propriedades e aplicações. Esse desenvolvimento envolve, por exemplo a inserção de materiais específicos, como cerâmicas, filmes finos orgânicos, polímeros e materiais à base de carbono. Entre eles, os nanomateriais de carbono como os baseados em Óxido de Grafeno (GO), têm aprimorado as propriedades de detecção, prometendo avanços significativos na tecnologia de sensores de umidade. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de óxido de grafeno rico em grupos hidroxila (HGO) e a fabricação de dispositivos contendo HGO e nanopartículas de ouro (AuNP) com a finalidade de aplicá-los na detecção eficiente de umidade. Diferentes configurações de dispositivos foram avaliadas, incluindo deposição de filmes finos camada por camada desses dois materiais bem como a deposição de um único filme da mistura HGO:AuNP. Análises espectroscópicas dos materiais destacaram a bem-sucedida modificação do HGO com AuNP através de mudanças espectrais, indicativas de distorções estruturais na rede do HGO. Microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica revelaram a distribuição das nanopartículas sobre as folhas de HGO, assim como seus tamanhos, com diâmetro médio de 18 nm. Por espectroscopia de impedância observou-se alta sensibilidade com $0.032 \log Z / \%UR$ e tempos de resposta de aproximadamente de 0,2 segundos do sensor de HGO modificado com AuNP, destacando a sinergia entre ambos os materiais, principalmente através de um processo de transferência de carga elucidado por uma revisão do mecanismo de detecção de umidade.

Palavras-chave: Sensor de umidade; Materiais a base de carbono; Óxido de grafeno rico em grupos hidroxila; Nanopartículas; Mecanismo de condução.

ABSTRACT

Humidity sensors have applications in meteorological monitoring, industrial/agricultural processes, food storage, medical devices, automotive systems, and energy management, among others. Continuous improvements to these sensors aim to enhance their properties and applications. This development involves the incorporation of specific materials, such as ceramics, organic thin films, polymers, and carbon-based materials. Among them, carbon nanomaterials, like Graphene Oxide (GO), have enhanced detection properties, promising significant advancements in humidity sensor technology. In this context, this work aims to synthesize and characterize hydroxyl-rich graphene oxide (HGO) and fabricate devices containing HGO and gold nanoparticles (AuNP) for efficient humidity detection. Different device configurations were evaluated, including layer-by-layer deposition of thin films of these two materials and the deposition of a single film of the HGO mixture. Spectroscopic analyses of the materials highlighted the successful modification of HGO with AuNP through spectral changes indicative of structural distortions in the HGO lattice. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy revealed the distribution of nanoparticles on HGO sheets and their sizes, with an average diameter of 18 nm. Impedance spectroscopy showed high sensitivity with $0.032 \log Z / \%RH$ and response times of approximately 0.2 seconds for the HGO sensor modified with AuNP, highlighting the synergy between both materials, primarily through a charge transfer process elucidated by a review of the humidity detection mechanism.

Keywords: Humidity sensor; Carbon-based materials; Hydroxyl-rich graphene oxide; Nanoparticles; Conduction mechanism.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Representação da estrutura do Óxido de Grafeno proposto por <i>Lerf-Klinowski</i>14
Figura 2	– Imagens da síntese de GO rica em hidroxila. Em (a) início da reação oxidativa em banho de água gelada, (b) reação submetida a 55 °C, (c) após adição de água, (d) fim do processo oxidativo com inserção do H ₂ O ₂ , (e) etapa de purificação usando centrifugação e (f) a pasta GO rica em hidroxila purificada antes de sua secagem18
Figura 3	– (a) Máscara para deposição do interdigitado de alumínio. (b) <i>Glovebox</i> da MBRAUN com sistema de deposição por <i>sputtering</i> e evaporação térmica resistiva. (c) Câmara de alto vácuo. (d) Câmara de evaporação térmica resistiva19
Figura 4	– Representação do interdigitado pronto com suas respectivas dimensões.....20
Figura 5	– Representação da deposição dos materiais no IDE.....21
Figura 6	– Representação do processo da caracterização elétrica dos sensores.....22
Figura 7	– Representação das transições energéticas para o espalhamento elástico e inelástico da luz.....24
Figura 8	– Transições eletrônicas possíveis na região do ultravioleta-visível.....25
Figura 9	– Esquema de operação da microscopia de força atômica.....27
Figura 10	– Comportamento da força em função da distância ponta-amostra.....28
Figura 11	– Representação do gráfico de Nyquist para o circuito equivalente a um capacitor em paralelo com um resistor.....33

Figura 12	– Representação do gráfico de Nyquist para o circuito equivalente a um resistor R_1 em série com um capacitor em paralelo com um resistor R_2	34
Figura 13	– Representação do gráfico de Nyquist para o circuito equivalente a um resistor R_1 em série com um capacitor em paralelo com um resistor R_2 em série com a impedância de Warburg.....	34
Figura 14	– Diagrama esquemático para a interação das moléculas de água com estruturas de HGO/AuNP sob (A) condições de baixa umidade e (B) condições de alta umidade. (C) Representação esquemática do mecanismo de Grotthuss para o transporte de prótons. (D) Diagrama de energia para HGO e AuNP antes e depois do contato físico, e após a adsorção de água.....	36
Figura 15	– Espectro Raman dos quatro sensores.....	39
Figura 16	– Comportamento da razão ID/IG em função da distância média entre defeitos. Figura retirada e adaptada de Lucchese et al.....	40
Figura 17	– (A) Espectroscopia do UV-VIS do HGO, AuNP e da mistura dos dois materiais.(B) Número de partículas em função da distribuição de seus diâmetros.....	42
Figura 18	– Espectros de FT-IR de HGO e mistura HGO.....	43
Figura 19	– Imagens do sensor HGO com aproximações de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10000x.....	44
Figura 20	– Imagens do sensor HGO/AuNP com aproximações de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10000x.....	45
Figura 21	– Imagens do sensor HGO:AuNP com aproximações de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10000x.....	45
Figura 22	– Imagens do sensor AuNP/HGO com aproximações de (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10000x.....	45
Figura 23	– Imagens (a,c) 2D e (b,d) 3D de AFM para uma área de 100,0 μm^2 e 16,0 μm^2 no sensor HGO/AuNP.....	46

Figura 24	– Gráfico de Nyquist para cada valor de umidade. Quatro sensores diferentes: (A) HGO; (B) HGO/AuNP; (C) HGO:AuNP; (D) AuNP/HGO.....	47
Figura 25	– (A-D) Gráfico e Nyquist para os quatro sensores a 85% de umidade relativa. (E) Circuito equivalente referente ao semicírculo. (F) Circuito equivalente referente ao semicírculo com o acréscimo da impedância de Warburg.....	48
Figura 26	– Relação da (A) resistência de contato, (B) resistência do material e (C) capacitância com a umidade relativa para os quatro sensores.....	50
Figura 27	– Gráfico de Bode para os quatro sensores em diferentes umidades relativa.....	52
Figura 28	– Gráfico indicando o módulo da impedância em função da umidade relativa para diferentes frequências.....	53
Figura 29	– Comparação do comportamento da impedância nos quatro sensores na frequência de 100 Hz.....	54
Figura 30	– Variação da impedância no processo de adsorção e dessorção, indicando a histerese dos sensores.....	56
Figura 31	– Tempo de resposta e recuperação para o sensor (a) HGO e (b) AuNP/HGO.....	58
Figura 32	– Estabilidade do sensor (A) HGO e (B) AuNP/HGO expostos a 11%, 52%, 85% UR.....	59
Figura 33	– Gráficos da corrente elétrica em função da tensão para (a) HGO (b) HGO/AuNP (c) HGO:AuNP (d) AuNP/HGO.....	60
Figura 34	– Comparação do comportamento da resistência nos quatro sensores na tensão de 1 V.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Identificação e detalhes dos sensores fabricados.....	21
Tabela 2	– Valores das razões ID IG para cada sensor.....	41

Tabela 3	– Valores de sensibilidade, linearidade e intervalo de umidade para cada sensor em termos da impedância.....	55
Tabela 4	– Valores calculados da histerese para o sensor HGO e AuNP/HG.....	56
Tabela 5	– Valores de sensibilidade, linearidade e intervalo de umidade para cada sensor.....	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA	16
3 METODOLOGIA	16
3.1 Fabricação dos materiais	16
3.1.1 Síntese do óxido de grafeno rico em grupos hidroxila	16
3.1.2 Síntese das nanopartículas de ouro	18
3.2 Fabricação dos sensores de umidade	18
3.2.1 Fabricação dos eletrodos interdigitados (IDE)	18
3.2.2 Deposição dos materiais ativos	20
3.3 Caracterização dos sensores	22
4 DISCUSSÃO TEÓRICA	23
4.1 Técnicas experimentais	23
4.1.1 Espectroscopia raman	23
4.1.2 Espectroscopia de absorção no UV-VIS	24
4.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho	26
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
4.1.5 Microscopia de força atômica (AFM)	27
4.2 Espectroscopia de impedância	28
4.3 Mecanismo de condução	35
5 RESULTADOS	38
5.1 Técnicas de caracterização	38
5.1.1 Espectroscopia raman	38
5.1.2 Espectroscopia de absorção no UV-Vis	41
5.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho	42
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
5.1.5 Microscopia de força atômica (AFM)	46
5.2 Espectroscopia de impedância	47
5.2.1 Gráfico de Nyquist	47
5.2.2 Gráfico de Bode e a análise da frequência	51
5.2.3 Relação direta da impedância com a umidade relativa	53
5.2.4 Histerese dos sensores	55
5.2.5 Tempo de resposta e recuperação	57
5.2.6 Durabilidade dos sensores	58
5.3 Medidas elétricas com tensão contínua	59
5.3.1 Medidas corrente-tensão (IV)	59
5.3.2 Mudança da resistência devido umidade relativa	60
6 CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS	62

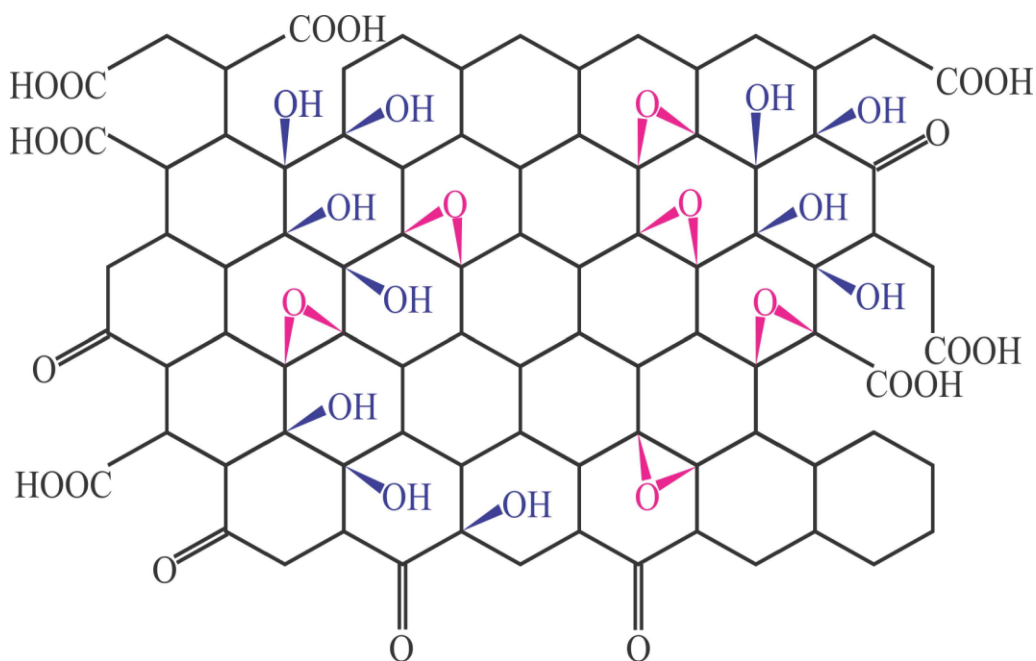
1 INTRODUÇÃO

Os sensores de umidade estão presentes em diversos ramos da nossa sociedade, sendo de extrema importância em laboratórios de pesquisa; setores alimentícios; indústrias (farmacêuticas, química, têxtil, etc.); aplicações médicas; agricultura, entre diversas outras aplicações que estão presentes no cotidiano [1-3]. Nesse sentido, o aprimoramento desses sensores é uma busca contínua, visando melhorar suas propriedades e aplicações. A base desse desenvolvimento está na inserção de materiais com características específicas, que ajudam a melhorar os dispositivos. Dentre esses, estão materiais a base de cerâmica, filmes finos orgânicos, polímeros e materiais a base de carbono, que são promissores. Dentre esses materiais, os baseados em nanomateriais a base de carbono figura entre os materiais promissores para o desenvolvimento de sensores de umidade de alta performance. No entanto, desafios como baixa sensibilidade e condutividade, alta histerese e tempo de resposta são fatores que comprometem a eficiência desses sensores. Como exemplo podemos citar trabalhos utilizando grafeno como material ativo, mas estes sensores apresentam alta condutividade elétrica, porém com baixa sensibilidade à variações de umidade. Ao contrário do grafeno, o Óxido de Grafeno (GO), possui baixa condutividade elétrica, exibe boa sensibilidade devido ao seu comportamento hidrofílico [4-6]. Assim, pesquisas em sensores de umidade contendo GO como meio ativo vem crescendo nos últimos anos.

O GO é um material a base de carbono, quimicamente modificado derivado do grafite. Este material pode ser solúvel em água, o que facilita a produção em larga escala. O GO foi reportado pela primeira vez a mais de 150 anos, porém os estudos entorno desse material começaram a avançar depois da popularidade do grafeno após seu isolamento em 2004 [7]. Nesses avanços, a aplicação em sensores de umidade começou a se destacar devido a algumas características particulares desse nanomaterial. O GO é formado por uma rede hexagonal de átomos de carbono e possui grupos funcionais oxigenados na sua estrutura como grupos carbonila ($C=O$), hidroxila ($-OH$), epóxi ($C-O-C$) e carboxílico ($HO-C=O$) [8]. A presença destes grupos quebra a rede sp^2 do carbono, gerando defeitos estruturais e alterando as propriedades do material. Além disso, o GO possui uma superfície rugosa com grande área superficial. Essas características fazem do GO um material hidrofílico e propício

à absorção de água [9-13]. A Figura 1 apresenta o modelo estrutural proposto por *Lerf-Klinowski*, que é o modelo mais aceito atualmente.

Figura 1: Representação da estrutura do Óxido de Grafeno proposto por *Lerf-Klinowski*.



Fonte: Figura retirada elaborada pelo próprio autor.

Estudos mostram que grupos hidroxila e epóxi contribuem para uma maior condutividade, enquanto grupos carboxila interferem na transferência de carga [14], [15], [16]. Portanto, o GO é um dos grandes candidatos entre os materiais baseados em carbono a ser aplicado em sensores de umidade.

Para este trabalho, o Óxido de Grafeno rico em hidroxila (HGO) foi sintetizado pelo método de Hummer's modificado previamente relatado por Shi *et al.* [17] e reproduzido por De Lima *et al.* [18] no grupo Nano. Escolhemos este material porque os grupos hidroxila interagem melhor com a água devido às ligações químicas presentes na interação, aumentando a eficiência na adsorção de água. Um estudo na literatura que abordou diretamente o impacto do HGO em sensores de umidade foi realizado por Fátima *et al.* [11], mostrando que a concentração desses grupos melhora significativamente o desempenho do sensor.

Há diversos trabalhos com estudos de GO para sensores de umidade [19], [20-24]. Porém o GO é um material muito resistivo, obtendo assim uma condução extremamente baixa, o que muitas vezes pode influenciar diretamente nas medidas

elétricas e sua aplicação prática como sensor. Para superar esse comportamento, surgiram pesquisas baseadas em GO em sinergia com nanomateriais metálicos, como nanopartículas de prata (AgNP) [25], [26] e ouro (AuNP) [27], [28] precisamente para melhorar propriedades específicas e o desempenho dos sensores. O estudo de Pi-Guey-Su *et al.* [27] investiga o comportamento de impedância usando um material composto por AuNP, GO e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. Enquanto isso, Ning Li *et al.* [26] desenvolveram um sensor capacitivo baseado em GO e AgNP, explorando também a relação entre a impedância e a interação entre os materiais. Ambos os estudos demonstram a importância da adição desses materiais para melhorar as propriedades do sensor. Assim, metais nanoestruturados tem sido amplamente utilizados devido à sua ampla aplicabilidade em várias áreas tecnológicas recentes, devido às suas propriedades ópticas, químicas e estruturais únicas, como biocompatibilidade, alta relação área/volume, estabilidade química, alta condutividade térmica e elétrica, além de ser útil em aplicações catalíticas sozinho ou em sinergia com outros materiais [29-31]. Além de aumentar a condutividade, essa interação metal/GO contribui para aumentar a sensibilidade do sensor, facilitando assim a detecção de umidade, mas poucos estudos abordaram esse efeito combinado para sensores de umidade. O presente estudo se destaca pela originalidade ao comparar o desempenho do sensor contendo apenas HGO com aqueles contendo a adição de nanopartículas, permitindo uma investigação mais aprofundada da interação entre esses materiais e seu impacto na eficiência dos dispositivos investigados. Além disso, este trabalho é o primeiro a estudar a deposição desses dois nanomateriais de maneiras diferentes, e veremos que a forma como são depositados impacta de forma significativa no seu funcionamento e influenciando diretamente a eficiência do sensor.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do grupo de Nanociência e Nanomateriais (NANO) onde foram fabricados quatro sensores diferentes, sendo um sensor com apenas HGO e os outros três com a adição de AuNP com configurações distintas. Técnicas de análise óptica foram usadas para caracterizar as propriedades estruturais e ópticas dos sensores de umidade. As propriedades elétricas foram avaliadas principalmente por medidas de impedância, resistência e capacitância usando um potenciostato. Os sensores foram caracterizados por espectroscopia de impedância elétrica variando a umidade relativa (UR) na faixa de 11 a 85%. Operando com tensão otimizada, os dispositivos apresentaram excelente desempenho em termos de propriedades de detecção de

água, como sensibilidade, histerese, linearidade, durabilidade, tempo de resposta e recuperação.

2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

O objetivo deste trabalho é mostrar as interações entre os nanomateriais, como se comportam em diferentes modos de deposição e a partir disso, mostrar que, adicionar pequenas quantidades de AuNPs ao HGO pode levar a uma melhoria significativa na eficiência do sensor. Para alcançar esse objetivo, foram utilizadas uma variedade de técnicas de caracterização de materiais, como Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção no UV-Vis, Espectroscopia de absorção no infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura. Finalmente as caracterizações elétricas (I-V e Espectroscopia de Impedância), tendo informações suficientes para comparar os diferentes sensores e obter as devidas conclusões.

3 METODOLOGIA

3.1 Fabricação dos materiais

3.1.1 Síntese do óxido de grafeno rico em grupos hidroxila

A síntese do HGO foi feita utilizando o método de Hummer's modificado [32], baseado no estudo descrito por Chen *et al.* [17] e De Lima *et al.* [18]. Foram realizadas duas etapas de oxidação sendo a primeira com o objetivo de inserir grupos funcionais oxigenados no grafite e assim havendo a esfoliação das suas camadas. A segunda etapa é focada na inserção de água. Foi mostrado que o controle do teor de água impacta diretamente na estequiometria do GO, obtendo maiores quantidades de grupos hidroxila.

Na primeira etapa de oxidação, foi adicionado água deionizada (DI) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em um Becker que estava cercado por um banho de gelo, havendo constante monitoramento da temperatura. Em seguida, com um agitador magnético na solução, esperou-se a temperatura estabilizar em 10 graus e posteriormente foi

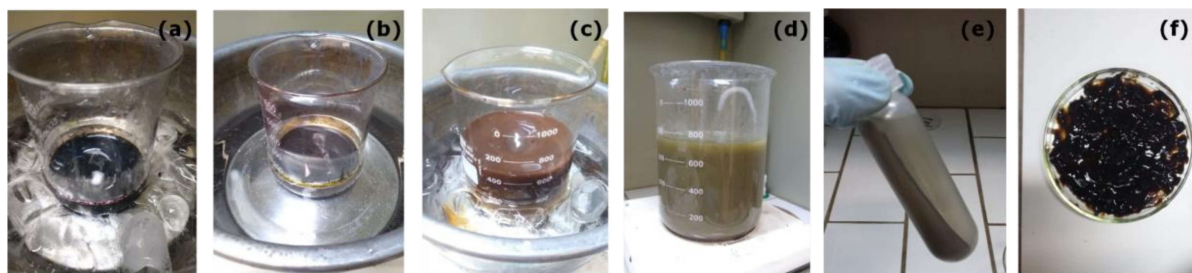
adicionado grafite em pó como visto na Figura 2a. Ainda nesta primeira etapa, o permanganato de potássio (KMnO_4) foi dividido em três partes para ser introduzido gradualmente (6 gramas em 30 minutos), auxiliando no controle da temperatura. Depois desta etapa, foi colocada uma temperatura na chapa aquecedora de 100 graus. A dispersão atingiu 55 graus e ficou no banho de gelo por mais 2 horas (Figura 2b). Em seguida retirou-se a solução do banho de gelo, deixando-a na temperatura ambiente, terminando assim a primeira etapa de oxidação da síntese.

A Figura 2c mostra o início da segunda etapa de oxidação que começa inserindo 600 ml de água deionizada em um recipiente e esfriando até chegar a 10 graus. Em seguida esse recipiente é colocado em um banho de gelo e a solução feita anteriormente é adicionada junto com o agitador magnético por 20 minutos. Nesse processo são formados íons permanganato (MnO_4^-) que é o principal agente oxidante da síntese do HGO. Este ao reagir com a água pode transformar em dióxido de manganês (MnO_2) e íons hidróxido (OH^-). Outros agentes oxidantes formados são o Mn_2O_7 e o MnO_3^+ , as reações contendo estes agentes são responsáveis pela formação de radicais hidroxila (OH). O recipiente foi retirado do banho de gelo e colocado a temperatura ambiente. Depois disso, foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o intuito de parar o processo de oxidação (Figura 2d). O recipiente foi tampado e a dispersão ficou decantando por 48 horas e então começou o processo de purificação.

Neste processo inicialmente é colocado 180 ml de água deionizada em um Becker junto a um agitador magnético. Foi acrescentado ácido clorídrico (HCl) e em seguida foi adicionada a dispersão preparada anteriormente, ficando sob agitação por 5 minutos. A dispersão é colocada em uma centrífuga a 7000 rpm por 5 minutos e então é retirado o material no fundo do tubo falcon (Figura 2e) e colocado em uma Placa de Petri. Isso foi feito repetidas vezes para retirar todo o material dos tubos. A pasta formada é colocada em uma membrana de diálise que é introduzida em um recipiente com água deionizada. Essa água é trocada diariamente até que o pH esteja próximo de 6, indicando que não há impurezas na pasta. Dessa forma a pasta é colocada para secar como mostra na Figura 2f e depois armazenada em tubos falcon.

Para preparar a dispersão de HGO, 100 mg das folhas do material foram dispersas em 100 ml de água deionizada por ultra-som usando um sonicador de ponta ajustado em uma potência de 140 W por 15 min.

Figura 2: Imagens da síntese de GO rica em hidroxila. Em (a) início da reação oxidativa em banho de água gelada, (b) reação submetida a 55 °C, (c) após adição de água, (d) fim do processo oxidativo com inserção do H_2O_2 , (e) etapa de purificação usando centrifugação e (f) a pasta GO rica em hidroxila purificada antes de sua secagem.



Fonte: figura elaborada pelo próprio autor

3.1.2 Síntese das nanopartículas de ouro

A suspensão aquosa coloidal de AuNP foi preparada adaptando o método de redução de Creighton [33] e reproduzido pelo Laboratório de nanoestruturas plasmônicas (LabNano) do departamento de química da UFJF, da seguinte forma: 15,0 mL de uma solução recém-preparada de NaBH_4 $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi misturada com 50,0 μL de uma solução de NH_2OH $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, e então a mistura foi colocada em um banho de gelo sob agitação vigorosa. Ao mesmo recipiente foi adicionado 5,0 mL de uma solução de HAuCl_4 $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ recém-preparada, observando imediatamente o surgimento de uma cor vermelho sangue, característica de AuNP muito pequenas. A suspensão coloidal foi mantida no banho de gelo sob agitação contínua e vigorosa por duas horas, para estabilização das nanopartículas.

3.2 Fabricação dos sensores de umidade

3.2.1 Fabricação dos eletrodos interdigitados (IDE)

Os eletrodos interdigitados são dispositivos feitos depositando-se um filme fino de alumínio (Al) diretamente em substratos de vidro, com auxílio de uma máscara

delimitadora no formato desejado. Para a fabricação do IDE, os substratos de vidro foram cortados com dimensões 12,5 mm x 25 mm. Após o corte, os substratos passam por um processo de limpeza rigorosa. Primeiramente é realizada uma lavagem com água deionizada e detergente alcalino, depois são feitos diversos enxágues com água deionizada. Finalmente os substratos são inseridos em solução *piranha* ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ na proporção 7:3) durante 30 min a 80 °C com o objetivo de remover materiais orgânicos (resíduos de carbono, gorduras, polímeros, etc.). Em seguida, estes substratos são armazenados em um frasco contendo álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

Antes da deposição, os substratos precisam ser secados através de jatos de nitrogênio e então, colocados em uma máscara (Figura 3a) que limita a área que o Al será depositado. Em seguida esta máscara é levada para a *Glovebox* (Figura 3b) onde se encontra uma câmara de evaporação térmica (Figura 3c). Nesta câmara, a máscara com os substratos é encaixada em um suporte na parte superior como pode ser visto na Figura 3d. Na parte inferior, há um cadinho onde são colocados pequenos pedaços de alumínio. A câmara então é fechada e é feito um vácuo com o intuito de eliminar o gás residual e consequentemente aumentar o livre caminho médio das partículas. Quando a pressão atinge a ordem de 10^{-6} mBar, é possível começar a deposição. O cadinho aquece o material por efeito Joule, e então o alumínio é evaporado e depositado sobre os substratos.

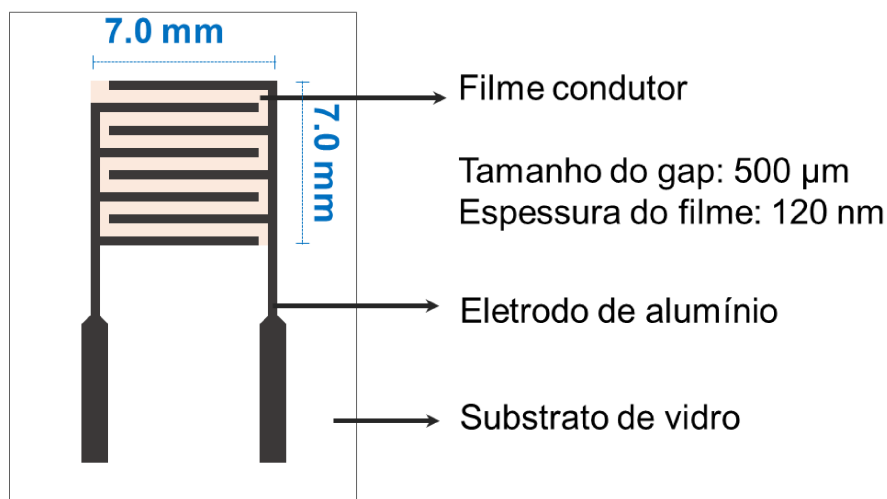
Figura 3: (a) Máscara para deposição do interdigitado de alumínio. (b) *Glovebox* da MBRAUN com sistema de deposição por *sputtering* e evaporação térmica resistiva. (c) Câmara de alto vácuo. (d) Câmara de evaporação térmica resistiva.



Fonte: figura elaborada pelo próprio autor

Depois de todo esse processo, temos o IDE pronto. Na Figura 4 está representado o dispositivo contendo uma área de dimensões 7mm x 7mm, espessura de 120 nm e lacuna de 0,5 mm.

Figura 4: Representação do interdigitado pronto com suas respectivas dimensões.



Fonte: figura elaborada pelo próprio autor

3.2.2 Deposição dos materiais ativos

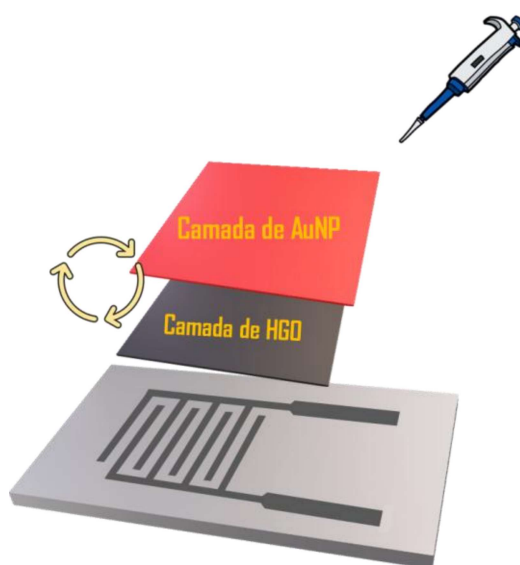
A deposição dos materiais sintetizados é a última etapa para a fabricação dos sensores. A técnica conhecida como *drop casting*, que envolve a aplicação por meio de pipeta, foi empregada para depositar HGO e AuNP com concentrações de 1,00 mg/ml e 0,07 mg/ml, respectivamente. Desta maneira, foram desenvolvidos quatro sensores diferentes, apresentados detalhadamente na Tabela 1.

Tabela 1: Identificação e detalhes dos sensores fabricados.

Sensores	Volume (μl)	Modo de deposição
HGO	40	Apenas uma camada de HGO depositado
HGO/AuNP	40 HGO 10 AuNP	Uma camada de HGO primeiro e AuNP em seguida
HGO:AuNP	50	deposição da mistura dos dois materiais na proporção 4:1
AuNP/HGO	40 HGO 10 AuNP	Uma camada de AuNP primeiro e HGO em seguida

Um dos principais pontos de destaque deste estudo reside na análise dos sensores em diferentes configurações de deposição. Como será evidenciado mais adiante nos resultados, mesmo utilizando os mesmos materiais na mesma proporção, observam-se mudanças substanciais nas propriedades dos sensores. Na Figura 5 abaixo, é apresentada uma representação das diferentes configurações de deposição dos materiais.

Figura 5: Representação da deposição dos materiais no IDE.

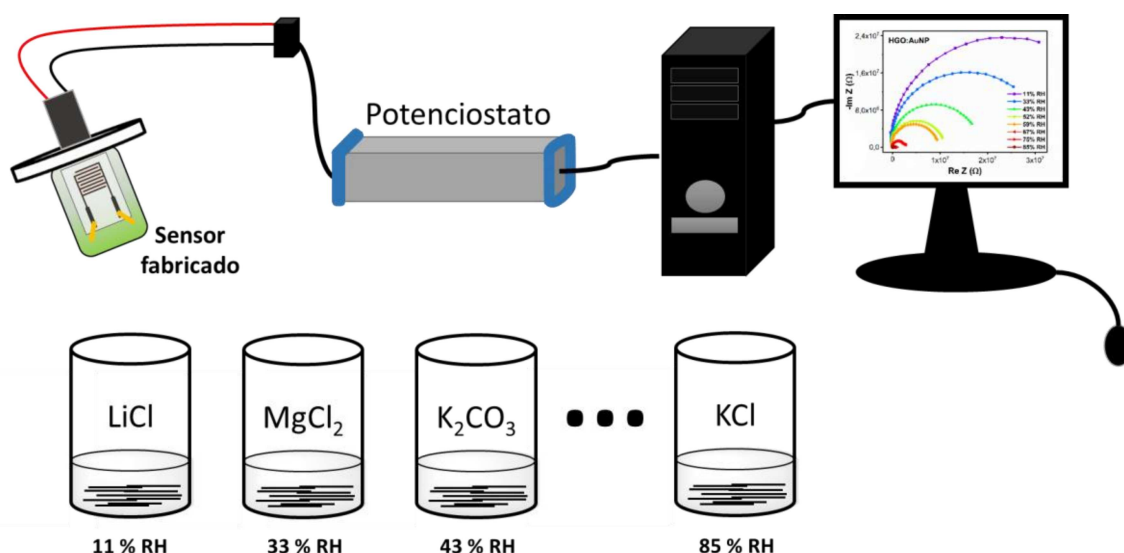


Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor

3.3 Caracterização dos sensores

A caracterização elétrica dos sensores é realizada através de recipientes hermeticamente fechados, cada um contendo uma umidade relativa diferente. Isso ocorre devido ao fato de que esses recipientes contêm soluções salinas saturadas, sendo oito ao todo: LiCl (11% RH); MgCl_2 (33% RH); K_2CO_3 (43% RH); $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (52% RH); NaBr (59% RH); CuCl_2 (67% RH); NaCl (75% RH); KCl (85% RH). São colocados dois sensores nesses potes. Um sensor de umidade comercial conectado a uma placa arduino com o intuito de controlar e monitorar a umidade dentro dos recipientes, sendo possível identificar o momento em que a umidade se estabiliza podendo assim dar início às medidas. O outro é o sensor fabricado no laboratório, este conectado a uma placa de circuito impresso (PCB), que por sua vez está conectada a um potenciostato usando a configuração de dois eletrodos. Este potenciostato é responsável por enviar sinais elétricos e receber a resposta do dispositivo. Assim, os resultados são exibidos em um computador que executa um software responsável pelo controle do equipamento. O processo de caracterização está representado na Figura 6 abaixo.

Figura 6: Representação do processo da caracterização elétrica dos sensores.



Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor

Várias informações sobre o sensor são obtidas como, a corrente elétrica, resistência, impedância, capacitância, entre outras. O sensor é então exposto a vários

potes em uma sequência crescente de umidade, realizando medidas em cada um deles. Em seguida, o mesmo procedimento é repetido, porém com os potes em ordem decrescente de umidade relativa. O experimento é feito dessa forma para observar a diferença no processo de adsorção e dessorção, sendo um dos resultados que será discutido posteriormente.

4 DISCUSSÃO TEÓRICA

Nesta seção, o objetivo é explicar como o material reage a determinados estímulos e aprofundar nos conceitos físicos de algumas técnicas de caracterização. Além disso, também será discutido como é a interação da água no material e como ocorre a condução no mesmo.

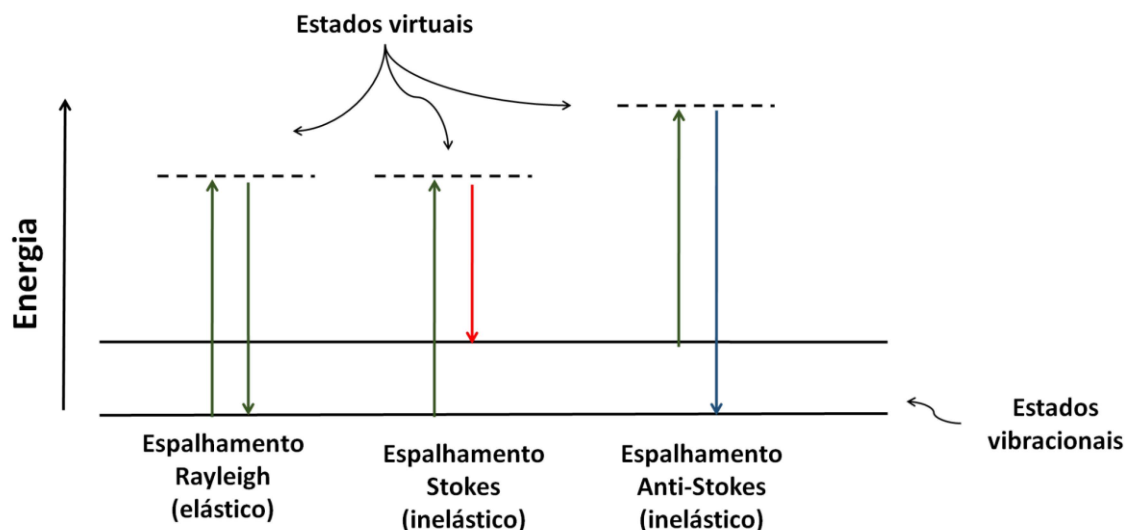
4.1 Técnicas experimentais

4.1.1 Espectroscopia raman

Esta técnica é caracterizada por incidir uma luz monocromática no material que será espalhada, fornecendo assim um deslocamento Raman. Esse deslocamento depende da interação da luz com o material. Quando a radiação atinge uma molécula, normalmente ocorre um espalhamento elástico, ou seja, há a excitação da molécula para um estado mais energético e em seguida o relaxamento, voltando ao estado fundamental, emitindo um fóton de mesma energia. Este processo é chamado de espalhamento Rayleigh. Por mais que esse processo seja o mais comum, há alguns casos em que isso não acontece, e em vez disso tem-se um espalhamento inelástico da luz. Esse espalhamento é dividido em Stokes e anti-Stokes [34][35]. No espalhamento Stokes a luz espalhada excita a rede para um estado de maior energia, em seguida na fase de relaxamento emite um fóton de menor energia. Já no espalhamento anti-Stokes, as moléculas se encontram em um estado excitado, dessa forma, quando houver o relaxamento, irá emitir um fóton de maior energia em relação ao fóton incidente [36]. Na Figura 7 estão representadas todas essas transições. O deslocamento Raman então é dado pela diferença no comprimento de onda do fóton

emitido em relação ao fóton incidido. Como cada ligação química tem um nível vibracional específico, o espectro obtido nos traz informações sobre a estrutura do material.

Figura 7: Representação das transições energéticas para o espalhamento elástico e inelástico da luz.



Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

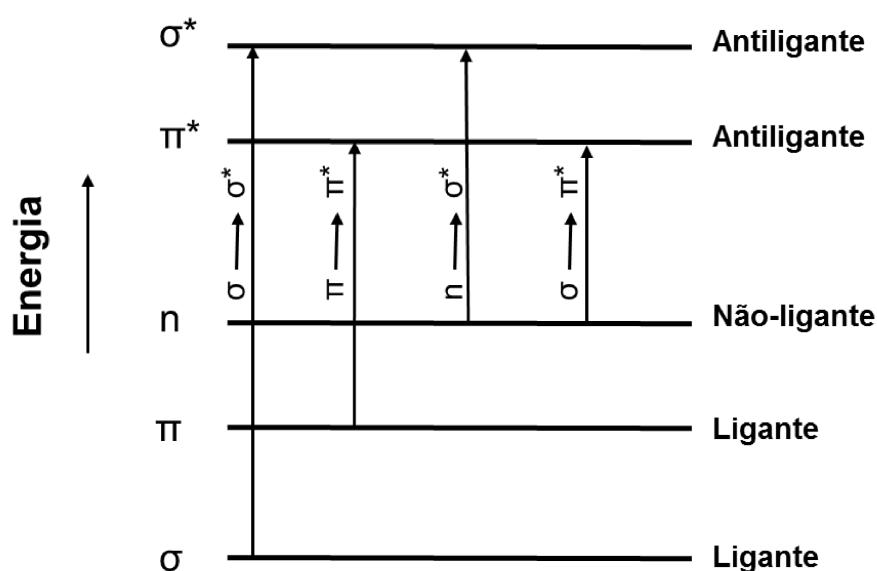
Ao incidir um feixe de luz monocromática, haverá um campo elétrico gerado por essa interação. A facilidade de as nuvens eletrônicas das moléculas mudarem com o campo elétrico diz respeito a polarizabilidade [37]. No caso do GO, as ligações químicas envolvidas ao interagirem com a radiação espalhada, nos permite obter uma série de informações como: Defeitos na estrutura; número de camadas; análise do alargamento ou estiramento das bandas. Todas essas propriedades serão discutidas detalhadamente na seção de resultados, onde teremos a análise dos espectros Raman obtidos.

4.1.2 Espectroscopia de absorção no UV-VIS

A espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível é uma técnica baseada na absorção da radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível, cujos comprimentos de onda variam de 175 a 800 nm. A luz nesse espectro incide no

material, este que será transparente para algumas faixas. Em outras faixas específicas o material absorve a radiação, formando um espectro. Quando a radiação é absorvida, consequentemente há uma absorção de energia no material. Essa energia (que é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação) é suficiente para a realização de transições eletrônicas, diferente da absorção por infravermelho, por exemplo, onde ocorrem apenas interações vibracionais. Nas transições do UV-VIS, átomos ou moléculas mudam do estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia). Essas transições vão excitar elétrons dos orbitais ligantes π para os orbitais anti-ligantes π^* que, em carbonos sp^2 , correspondem a banda de valência (HOMO) e a banda de condução (LUMO) respectivamente. Também podem ser envolvidos os orbitais σ (sigma) e σ^* (sigma estrela). Os orbitais σ estão associados às ligações sigma, que são ligações químicas covalentes formadas por sobreposição de orbitais atômicos ao longo do eixo de ligação. Da mesma forma, os orbitais σ^* são os estados excitados correspondentes aos orbitais σ [38]. A figura 8 mostra um esquema detalhado dessas transições.

Figura 8: Transições eletrônicas possíveis na região ultravioleta-visível.



Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

Neste trabalho foi aplicada a técnica UV-VIS para o HGO, AuNP e a mistura dos dois materiais. Para o HGO foi aplicada para verificar a oxidação do grafite e verificar suas bandas características. Para as AuNPs a técnica foi aplicada para

investigar se houve de fato a formação de nanopartículas de ouro e suas características como seu formato e diâmetro. Além disso, também é verificado se não houve qualquer contaminação no material sintetizado.

4.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Esta técnica consiste em incidir radiações na faixa do infravermelho (10000 cm^{-1} a 10 cm^{-1}) sobre o material. Cada molécula presente na amostra tem sua própria vibração. Quando a radiação é incidida, há uma interação com essas vibrações moleculares ocorrendo a absorção da energia do infravermelho em frequências específicas [39]. Dessa forma é possível obter o gráfico da intensidade da absorção em função do número de onda ou comprimento de onda. Como cada grupo funcional tem sua frequência de absorção característica no infravermelho, é possível identificar as ligações químicas e os grupos funcionais no espectro. Nesse sentido, podemos perceber a importância dessa técnica, uma vez que esses grupos têm um impacto direto na capacidade de detecção de água.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é uma ferramenta essencial na análise de materiais, pois permite a visualização detalhada da morfologia e da topografia das amostras em escala nanométrica a micrométrica. Essa técnica utiliza um feixe focalizado de elétrons que varre a superfície da amostra. Quando o feixe interage com os átomos do material, são gerados diferentes tipos de sinais, principalmente elétrons secundários e elétrons retroespalhados, que são coletados por detectores para formar imagens de alta resolução. Esses sinais fornecem informações sobre a forma, textura e composição da superfície analisada.

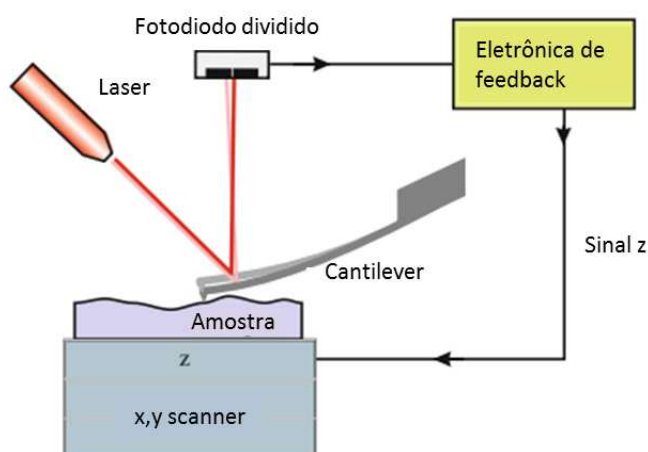
No contexto deste estudo, compreender a morfologia do material é essencial, especialmente considerando as propriedades físicas e estruturais do óxido de grafeno que apresenta características em sua superfície fundamentais para a detecção da umidade. Além disso, essa técnica possibilita a observação clara de aglomerados de nanopartículas.

Nas próximas seções, serão apresentadas imagens obtidas por meio desta técnica, permitindo uma análise mais detalhada e discussões aprofundadas sobre as características do material em estudo.

4.1.5 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que permite a análise de topografia de materiais ao medir as interações de força entre a ponta e a amostra. No AFM, um laser é direcionado para um cantilever, que oscila enquanto varre a superfície da amostra. A luz refletida pelo cantilever é detectada por um fotodiodo. Enquanto a ponta é escaneada nas direções x e y ao longo da superfície, um sistema de feedback ajusta continuamente a altura da ponta, mantendo-a a uma distância constante da amostra. Este processo é ilustrado na Figura 9 abaixo.

Figura 9: Esquema de operação da microscopia de força atômica.

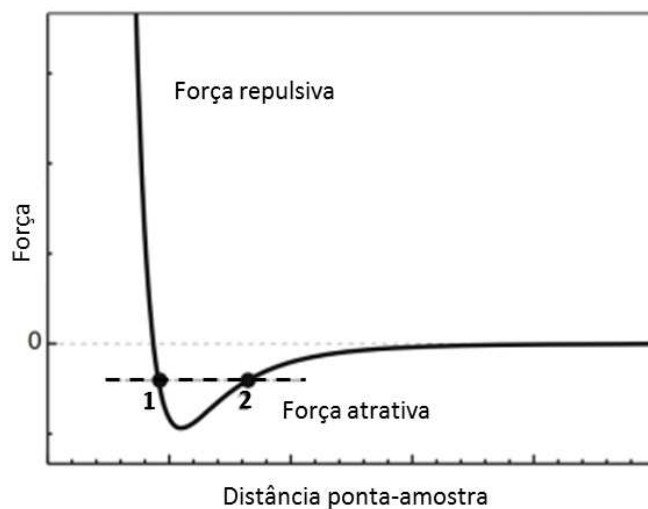


Fonte: Figura retirada e adaptada de Kaliannan et. al [40].

No modo estático do AFM, a força é medida através da deflexão do cantilever. Conhecendo a constante de mola do cantilever, a força pode ser determinada pela Lei de Hooke ($F = -kz$), onde z representa a deflexão do cantiliver. No Modo de Contato, durante a medição, ajusta-se a distância z para manter a força constante, o que

permite mapear a superfície da amostra com alta resolução topográfica. Por outro lado, o AFM também pode operar no modo dinâmico, onde a interação entre a ponta e a amostra ocorre na região de atração. Nesse modo, o cantilever é excitado ao vibrar próximo à sua frequência de ressonância. Quando a ponta se aproxima da superfície, a interação modifica a frequência de vibração do cantilever, e essa mudança na amplitude da oscilação é utilizada como sinal de feedback para ajustar a distância ponta-amostra. Esse método permite investigar propriedades mecânicas e interações superficiais com sensibilidade elevada [40].

Figura 10: Comportamento da força em função da distância ponta-amostra.



Fonte: Figura retirada e adaptada de Kaliannan et. al [40].

Na figura 10, é mostrada a relação da força com a distância entre a ponta e a amostra. Quando a ponta está distante, nenhuma força é detectada. À medida que a ponta se aproxima da amostra, surgem forças atrativas. Porém, quando a ponta está muito próxima da amostra, ocorrem forças repulsivas.

4.2 Espectroscopia de impedância

A impedância é uma grandeza que representa a resistência de um circuito à passagem de um sinal alternado. Além dos resistores, capacitores e indutores também oferecem resistência a uma corrente alternada, são as chamadas reatâncias. Dessa forma são obtidas respostas de todos os componentes elétricos envolvidos [41].

Dada uma corrente instantânea $i = I \cos \omega t$, podemos escrever a tensão instantânea de cada componente.

$$v_R = RI \cos \omega t \quad (1)$$

$$v_C = \frac{1}{\omega C} I \omega t \quad (2)$$

$$v_L = - \omega L I \omega t \quad (3)$$

Fazendo,

$$\frac{1}{\omega C} = X_C \quad (4)$$

$$\omega L = X_L \quad (5)$$

Temos,

$$V = RI \quad (6)$$

$$V_C = X_C I \quad (7)$$

$$V_L = X_L I \quad (8)$$

X_C e X_L dados em Ohms, medem a resistência à corrente alternada pelo capacitor e indutor respectivamente.

Calculando a tensão instantânea total,

$$v = v_R + v_C + v_L \quad (9)$$

$$v = RI \cos \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right) I \sin \omega t \quad (10)$$

Considerando agora a seguinte relação trigonométrica,

$$a \cos \cos x + b \sin x = A \cos (x + \phi), \text{ com } A = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (11)$$

Então a tensão instantânea pode ser reescrita como,

$$v = V \cos \cos (\omega t + \phi) \quad (12)$$

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right)^2} \quad (13)$$

Podemos obter agora uma relação com a lei de Ohm onde definimos a impedância,

$$V = ZI \quad (14)$$

A impedância então é descrita como,

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right)^2} \quad (15)$$

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (16)$$

Podemos escrever funções seno e cosseno na forma complexa pela relação de Euler,

$$e^{j\omega t} = \cos \cos \omega t + j \sin \omega t \quad (17)$$

Então, $i = I \cos \omega t$ pode ser substituída por,

$$i^* = I e^{j\omega t} \quad (18)$$

Assim, a tensão instantânea total será,

$$v^* = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) I e^{j\omega t} \quad (19)$$

$$v^* = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) i^* \quad (20)$$

A fator entre parênteses é a impedância complexa onde é obtido um termo real que corresponde a resistência e um termo imaginário que representa efeitos capacitivos e indutivos.

$$Z^* = R + \left(j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) \quad (21)$$

$$Z^* = R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \quad (22)$$

$$Z^* = R + j(X_L - X_C) \quad (23)$$

Podemos calcular o módulo da impedância da seguinte forma,

$$|Z| = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (24)$$

No caso do GO, não existem efeitos indutivos. Portanto iremos trabalhar apenas com efeitos resistivos e capacitivos.

$$Z^* = R \quad (25)$$

$$Z^* = \left(-\frac{1}{\omega C} \right) j \quad (26)$$

Para o estudo da espectroscopia de impedância nos materiais, é necessário ter um circuito equivalente que representa o comportamento elétrico do material. No caso do GO é um circuito RC paralelo, ou seja, um resistor em paralelo com um capacitor. Dessa forma a impedância é calculada da seguinte forma,

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (27)$$

Sendo Z_1 a componente resistiva e Z_2 a componente capacitiva. Substituindo a Eq 25 e 26 na Eq 27, obtemos,

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{-\frac{1}{\omega C}j} \quad (28)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_1} + j\omega C \quad (29)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1 + j\omega CR_1}{R_1} \quad (30)$$

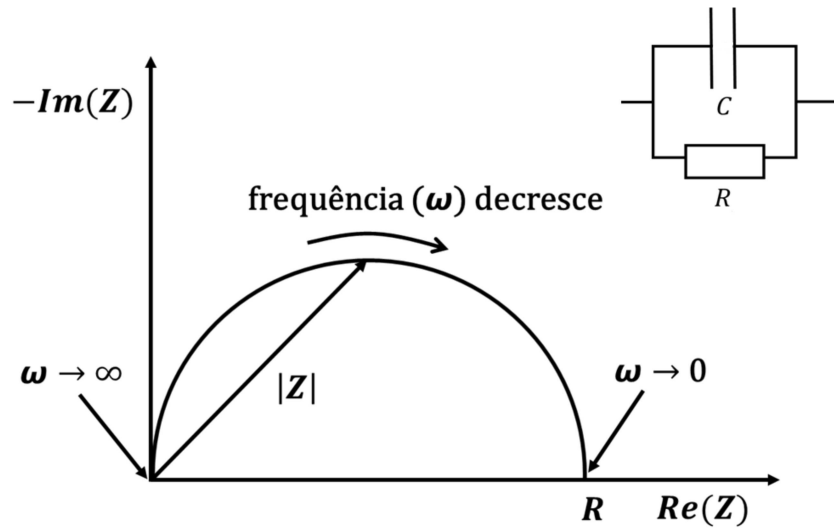
$$Z = \frac{R_1}{1 + j\omega CR_1} \quad (31)$$

Multiplicando o numerador e denominador pelo fator $1 - j\omega CR_1$,

$$Z = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C)^2} + \frac{\omega R_1^2 C}{1 + (\omega R_1 C)^2} j \quad (32)$$

O espectro de impedância para esse circuito equivalente é dado por um gráfico contendo um eixo imaginário e um eixo real, chamado de gráfico de Nyquist [42], [43]. A Figura 11 representa o espectro variando da maior para a menor frequência.

Figura 11: Representação do gráfico de Nyquist para o circuito equivalente a um capacitor em paralelo com um resistor.



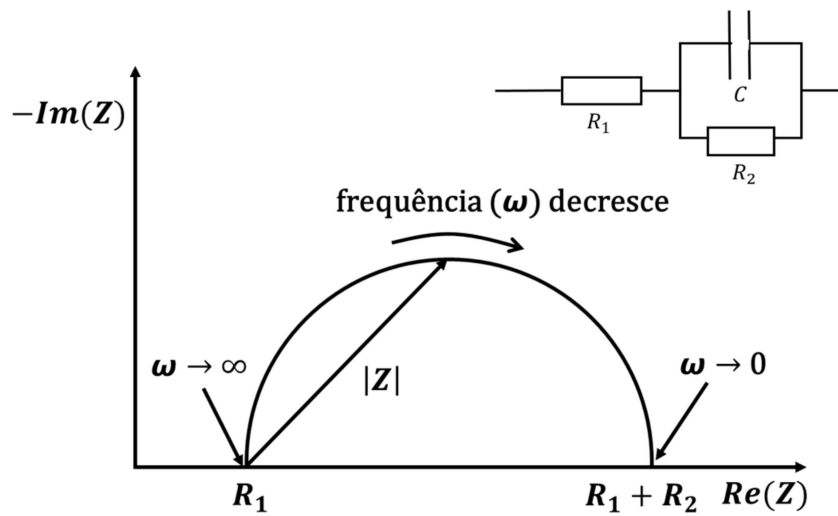
Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

É possível perceber a concordância do espectro com a fórmula obtida. Quando os valores de frequência tendem a infinito, a impedância tende a 0 e, quando a frequência tende a 0, a impedância tende ao valor da resistência.

Para uma melhor representação das propriedades elétricas do GO, é inserido no circuito equivalente uma resistência de contato deslocando o semicírculo, que representa a resistência devido ao contato do material com o IDE. O espectro então é representado na Figura 12, correspondendo à Eq 33.

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1+(\omega R_2 C)^2} + \frac{\omega R_2^2 C}{1+(\omega R_2 C)^2} j \quad (33)$$

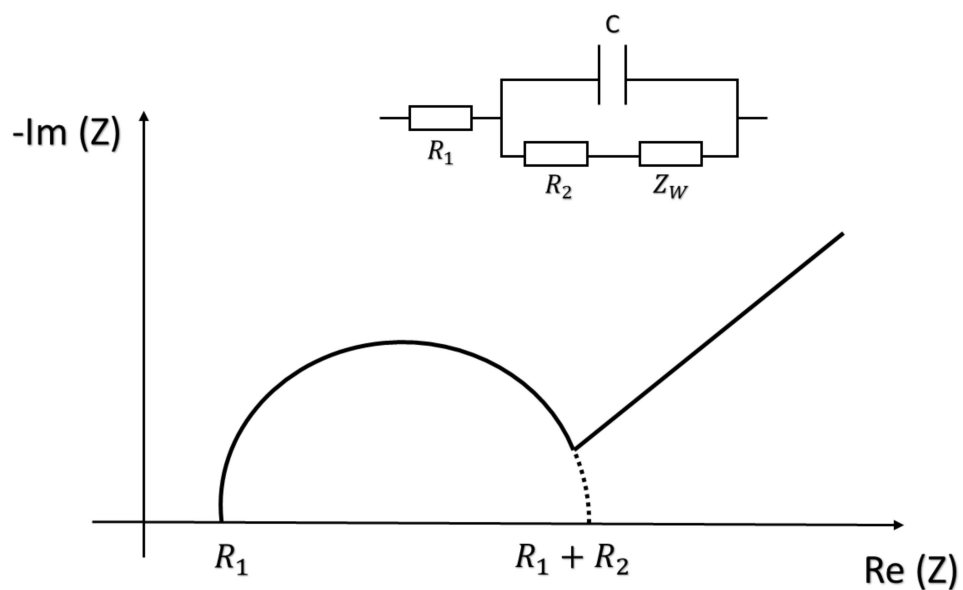
Figura 12: Representação do gráfico de Nyquist para o circuito equivalente a um resistor R_1 em série com um capacitor em paralelo com um resistor R_2 .



Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

Na Figura 13 a seguir, está representado o gráfico de Nyquist com a resistência de contato, um capacitor em paralelo com um resistor, porém agora com uma nova componente: a impedância de Warburg [44].

Figura 13: Representação do gráfico de Nyquist para o circuito equivalente a um resistor R_1 em série com um capacitor em paralelo com um resistor R_2 em série com a impedância de Warburg.



Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

Esta impedância representa o processo de difusão iônica, observado apenas para baixas frequências. O elemento de Warburg é definido pela seguinte equação:

$$Z_W = \sigma(j\omega)^{-\frac{1}{2}} \quad (34)$$

Sendo σ o coeficiente de Warburg que depende do potencial de difusão. A impedância de Warburg é válida apenas para uma camada de difusão semi-infinita. Para considerar um volume finito da camada de difusão, devemos expressar a impedância no domínio de baixas frequências. A chamada impedância de circuito aberto representada pela Eq 35, apresenta uma resistência capacitiva maior devido à presença de espécies adsorvidas na região de fronteira.

$$Z_0 = \frac{R \coth \coth [(jT\omega)^P]}{(jT\omega)^P} \quad (35)$$

Sendo R a resistência, P o expoente que define a inclinação das curvas, enquanto T representa a razão entre o comprimento da camada de difusão (L) e o coeficiente de difusão das espécies envolvidas no processo (D). Assim, temos que $T = \frac{L^2}{D}$. Essa impedância representa uma camada de difusão com comprimento finito que será considerada para o estudo [45].

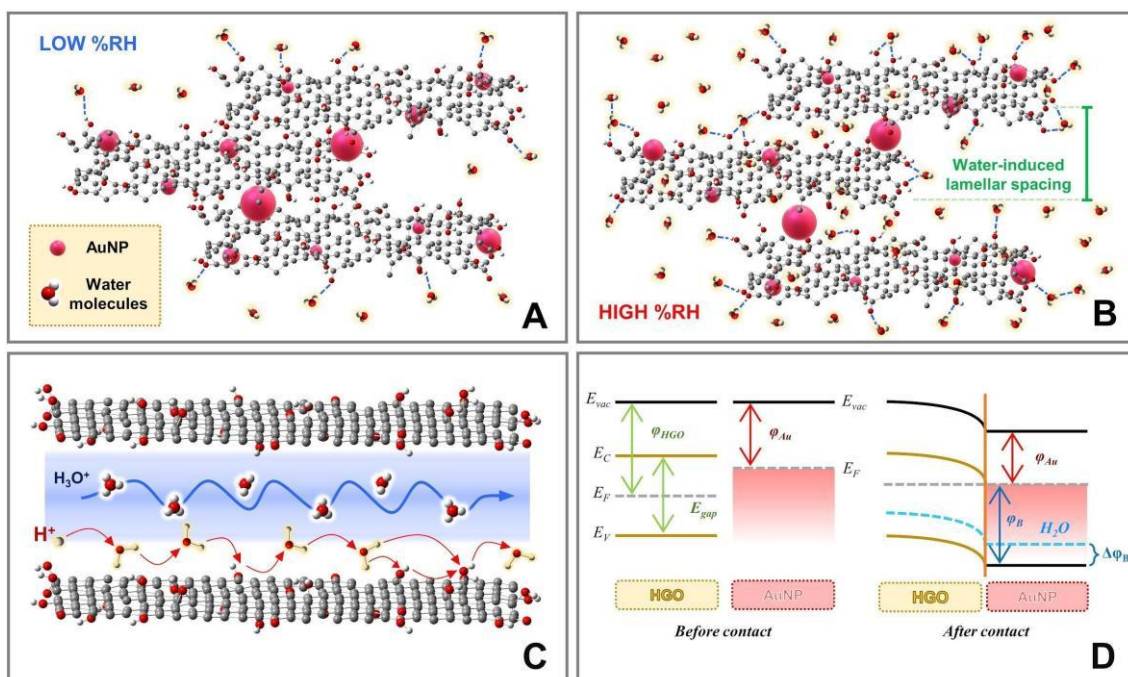
4.3 Mecanismo de condução

Em um estudo teórico prévio do Huang et al [42], foi detalhado que a espectroscopia de impedância traz importantes informações a respeito da caracterização elétrica e se mostrou fundamental para obter os resultados dos sensores. Nesse sentido, foi possível detectar as variações elétricas em consequência dos mecanismos de condução que ocorrem no material, sendo o principal deles o mecanismo de Grotthuss [46-48]. Esse mecanismo descreve o salto de prótons H^+ (liberados dos grupos hidroxila) entre moléculas de água, formando íons hidrônio (H_3O^+) como mostra a Eq 36.



Isso acontece porque as moléculas de água, ao entrarem em contato com o HGO, são fortemente ligadas por ligações de hidrogênio nos grupos oxigenados, principalmente nos grupos hidroxila [48]. As técnicas de caracterização vistas anteriormente demonstram quais grupos funcionais estão presentes na rede, o grau de defeito, rugosidade, tipos de ligação, entre outras características que contribuem para a absorção de água na estrutura. Devido a essa capacidade de absorção significativa, o mecanismo mencionado torna-se evidente, facilitando assim a detecção das variações de umidade.

Figura 14: Diagrama esquemático para a interação das moléculas de água com estruturas de HGO/AuNP sob (A) condições de baixa umidade e (B) condições de alta umidade. (C) Representação esquemática do mecanismo de Grotthuss para o transporte de prótons. (D) Diagrama de energia para HGO e AuNP antes e depois do contato físico, e após a adsorção de água.



Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

Como ilustra a Figura 14A, em baixas umidades, poucas moléculas de água se ligam à superfície do GO. Isso resulta na formação de monocamadas de água quimicamente adsorvidas o que não é suficiente para haver uma condução por meio de salto de prótons devida a alta energia de ativação necessária [11]. À medida que mais camadas são adicionadas, a água começa a ser fisicamente adsorvida (Figura 14B), permitindo que os saltos de H^+ predominem na rede. Além disso, o campo eletrostático aplicado por uma tensão externa induz a polarização das moléculas de água e auxilia para produzir maiores quantidades de H_3O^+ como portadores de cargas. Nesse sentido, com o aumento da umidade, as moléculas tendem a intercalarse entre as camadas do GO, aumentando a distância entre as camadas do material e formando maiores quantidades de cadeias de Grotthuss (Figura 14C) [13], [49]. Quando a umidade estiver muito alta, haverá a difusão iônica onde muitos íons H_3O^+ e H^+ irão se mover livremente na superfície e entre as camadas da estrutura fazendo com que a condução aumente consideravelmente. Essa difusão iônica está diretamente ligada com a impedância de Warburg, com isso, será possível analisar não só o comportamento elétrico, mas também o comportamento dos íons na estrutura [50], [51].

Apesar do mecanismo mencionado, a água é má condutora, logo a corrente elétrica obtida é extremamente baixa. Com a adição de AuNPs é possível melhorar a condução do material pela sua capacidade de doar elétrons para o sistema. Quando uma energia externa é aplicada às NP metálicas, seu plasmon de superfície é excitado e um dipolo elétrico é formado, gerando regiões negativamente e positivamente carregadas em sua superfície. Além disso, como demonstrado por Moskovits *et al.* [52], um metal nanoestruturado de metais nobres como o Au pode gerar um fenômeno intensificado de emissão de fotoelétrons quando excitado, em comparação com o mesmo metal em sua forma bulk, o que pode ser uma das principais razões para o aumento na corrente do sistema. Em nosso estudo, a energia absorvida foi devido ao campo elétrico gerado pela tensão aplicada aos dispositivos, desempenhando um papel na excitação do plasmon e no aumento da transferência de carga das NP, resultando em maior condução e sensibilidade nos sensores contendo AuNP.

Outro fator que influencia diretamente a condutividade é o efeito da junção Schottky, conforme representado na Figura 14D. O impacto da umidade na condutividade nas junções Schottky entre GO e AuNP é um fenômeno significativamente relevante em aplicações de dispositivos híbridos. Essas junções

ocorrem quando um semicondutor e um condutor entram em contato, resultando em uma barreira de potencial que afeta a transferência de carga [22]. GO e AuNPs possuem níveis de Fermi e funções trabalho diferentes, com valores de 4,7 eV para GO e 5,1 eV para AuNP [29]. Essa disparidade cria inicialmente uma barreira de potencial que dificulta a condução elétrica na junção, tornando o HGO o principal condutor da operação do sensor em baixas umidades. No entanto, sob condições de alta umidade, a presença de água na superfície desempenha um papel crucial. A água tende a atrair elétrons para a superfície da estrutura, reduzindo efetivamente a função trabalho dos materiais e diminuindo a barreira de potencial. Esse efeito leva a um aumento na condutividade da junção, facilitando a movimentação de cargas entre GO e AuNPs [25]. Portanto, compreender o papel da umidade na modulação das propriedades de condutividade nas junções Schottky entre GO e AuNPs é essencial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos sensíveis à umidade.

5 RESULTADOS

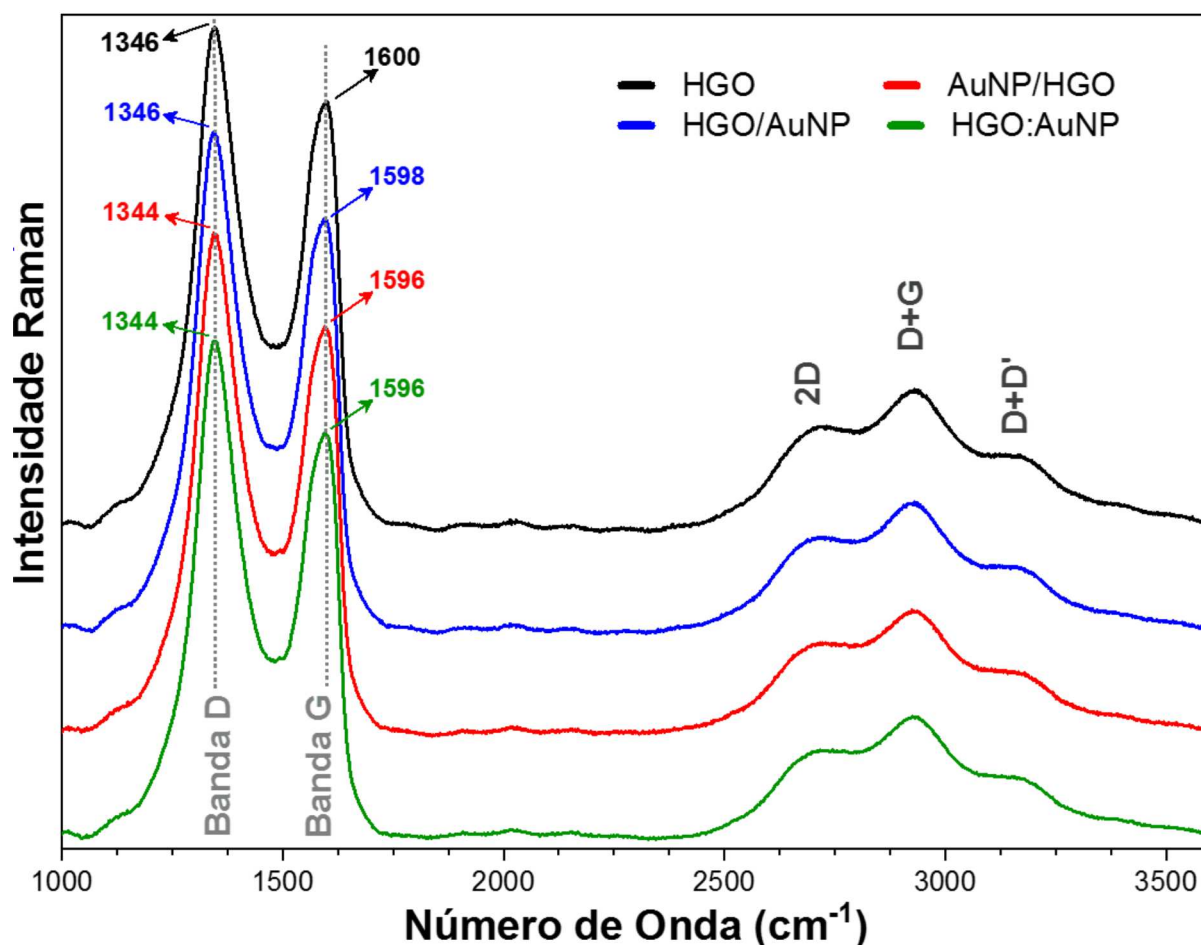
5.1 Técnicas de caracterização

5.1.1 Espectroscopia raman

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Raman Bruker SENTERRA, equipado com detector de dispositivo de carga acoplada, um microscópio óptico Olympus BX51 e linha de laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm, gerado por um laser Nd com duplicador de frequência. Para a aquisição de todos os espectros, foi utilizado um objetivo de trabalho de longa distância 50x e as amostras foram submetidas a uma potência nominal de laser de 0,2 mW.

A Figura 15 a seguir mostra o espectro Raman dos quatro sensores fabricados para esse trabalho. O sensor HGO possui suas três principais bandas características: banda D em 1346 nm; banda G em 1600 nm e banda 2D em 2650 nm. Já nos sensores que possuem o acréscimo das AuNPs, apresentaram uma diferença mínima em relação ao sensor HGO.

Figura 15: Espectro Raman dos quatro sensores.



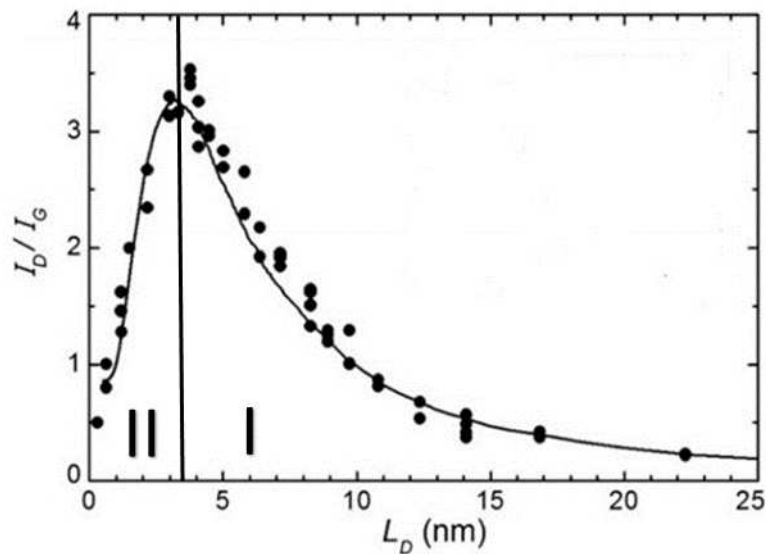
Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

O deslocamento da banda D para menores números de onda e da banda G para maiores números de onda está associado ao aumento da desordem estrutural do material, frequentemente relacionado à maior presença de carbono com hibridização sp^3 [53]. Esses deslocamentos indicam uma grande desordem na estrutura. A banda 2D está associada ao número de camadas e grau de esfoliação do HGO. A presença da banda 2D como um único pico simétrico no espectro Raman sugere que as folhas de grafeno apresentam uma ou poucas camadas (geralmente ≤ 3), indicando um alto grau de esfoliação obtido pelo método de Hummer's modificado [54]. A análise espectroscópica por Raman é de extrema importância, pois além de atuar como uma "impressão digital" da estrutura do óxido de grafeno, fornece informações sobre o grau

de defeitos estruturais que são parâmetros cruciais para a intercalação de água entre as camadas devido à presença de grupos oxigenados e imperfeições estruturais.

As razões ID/IG nos espectros Raman de materiais grafiticos com estrutura sp^2/sp^3 têm sido amplamente empregadas para avaliar o tamanho médio dos domínios sp^2 nesses materiais. No entanto, como destacado por Lucchese et al. [55], devemos considerar duas condições distintas no comportamento da razão ID/IG. No regime de baixa densidade de defeitos, à medida que a desordem na estrutura do grafeno aumenta, a razão ID/IG inicialmente cresce, como mostra na região I da Figura 16. No regime de alta densidade de defeitos, com o contínuo aumento da desordem e a perda consequente de átomos de carbono da estrutura, a razão ID/IG começa a diminuir devido à atenuação não linear das bandas Raman representado assim na região II. Neste ponto, o material inicia o processo de amorfização. Dessa forma podemos dizer que, o aumento da razão ID/IG de materiais que possuem uma grande quantidade de defeitos como o GO, representa uma diminuição da densidade de defeitos.

Figura 16: Comportamento da razão ID/IG em função da distância média entre defeitos.



Fonte: Figura retirada e adaptada de Lucchese et al [55].

A Tabela 2 a seguir mostra essa razão para todos os sensores.

Tabela 2: Valores das razões ID/IG para cada sensor.

Sensores	HGO	HGO/AuNP	HGO:AuNP	AuNP/HGO
Razão $\frac{I_D}{I_G}$	1,16±0,02	1,22±0,03	1,21±0,02	1,22±0,03

O HGO apresenta o grau de defeito esperado. Ao adicionar as nanopartículas, houve um aumento sutil nas razões (sendo o maior no sensor AuNP/HGO), o que indicaria uma restauração na rede do material, diminuindo os defeitos na estrutura. Porém, a diferença apresentada não é suficiente para fazermos tal afirmação, logo, a espectroscopia Raman não mostra diretamente os efeitos das AuNPs.

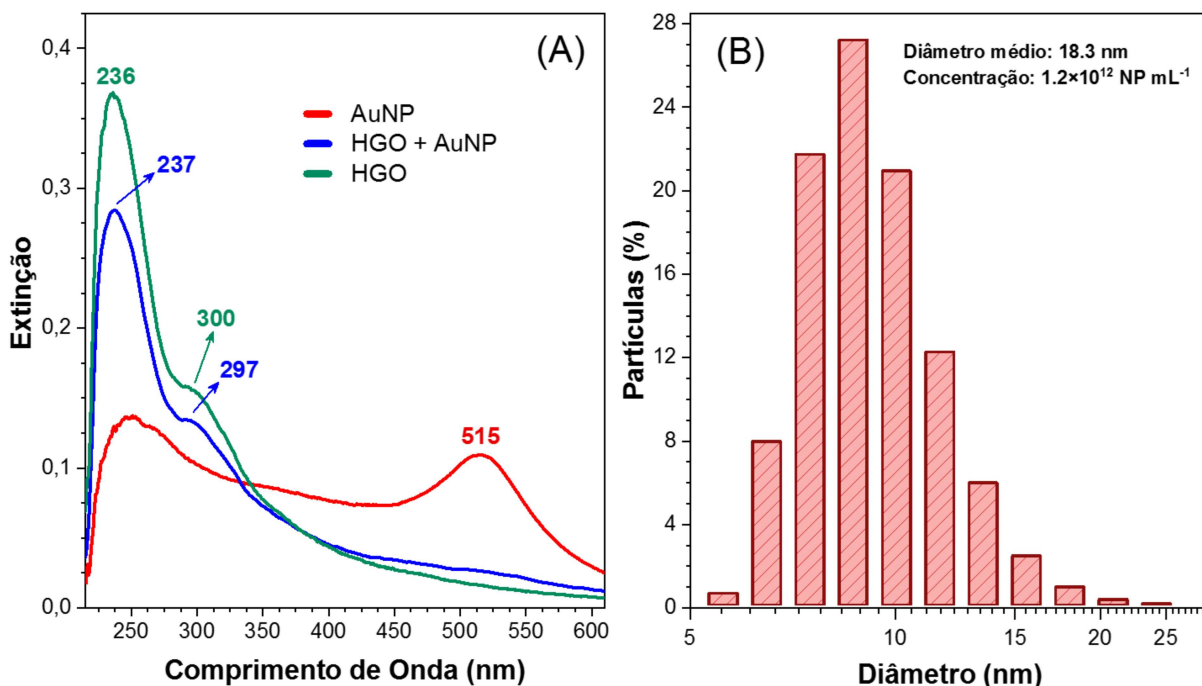
5.1.2 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Os espectros UV-VIS foram coletados em um espectrômetro Ocean Optics USB 2000+ XR1-ES, NIR 256-2.1, no modo de absorção, com faixa espectral de 200 a 1100 nm e NIR, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 0,5 cm. As análises de diâmetro hidrodinâmico foram realizadas em um instrumento de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) Malvern Nano ZS90, operando com um laser He-Ne de comprimento de onda 632,8 nm, detecção a 90° e cubetas de vidro com caminho óptico de 1,0 cm.

A Figura 17A apresenta os espectros de UV-VIS das AuNPs puras, do HGO e de sua mistura. No espectro do HGO, observa-se uma banda de absorção máxima em 236 nm, associada às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, que correspondem às ligações C=C dos anéis aromáticos. Além disso, há uma banda de baixa intensidade em 300 nm, atribuída às transições $n \rightarrow \pi^*$ relacionadas aos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do GO [56]. A banda de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR) em 515 nm, atribuída à AuNP, indica que as nanopartículas sintetizadas são pequenas. Como a banda não é muito larga, isso significa que ela possui uma distribuição de tamanho menor, com diâmetros variando entre 5 nm e 25 nm, de acordo com a Figura 14B [28]. O espectro da mistura

HGO:AuNP mostra uma sobreposição dos espectros de HGO e AuNPs, evidenciando a interação entre os materiais.

Figura 17: (A) Espectroscopia do UV-VIS do HGO, AuNP e da mistura dos dois materiais. (B) Número de partículas em função da distribuição de seus diâmetros.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

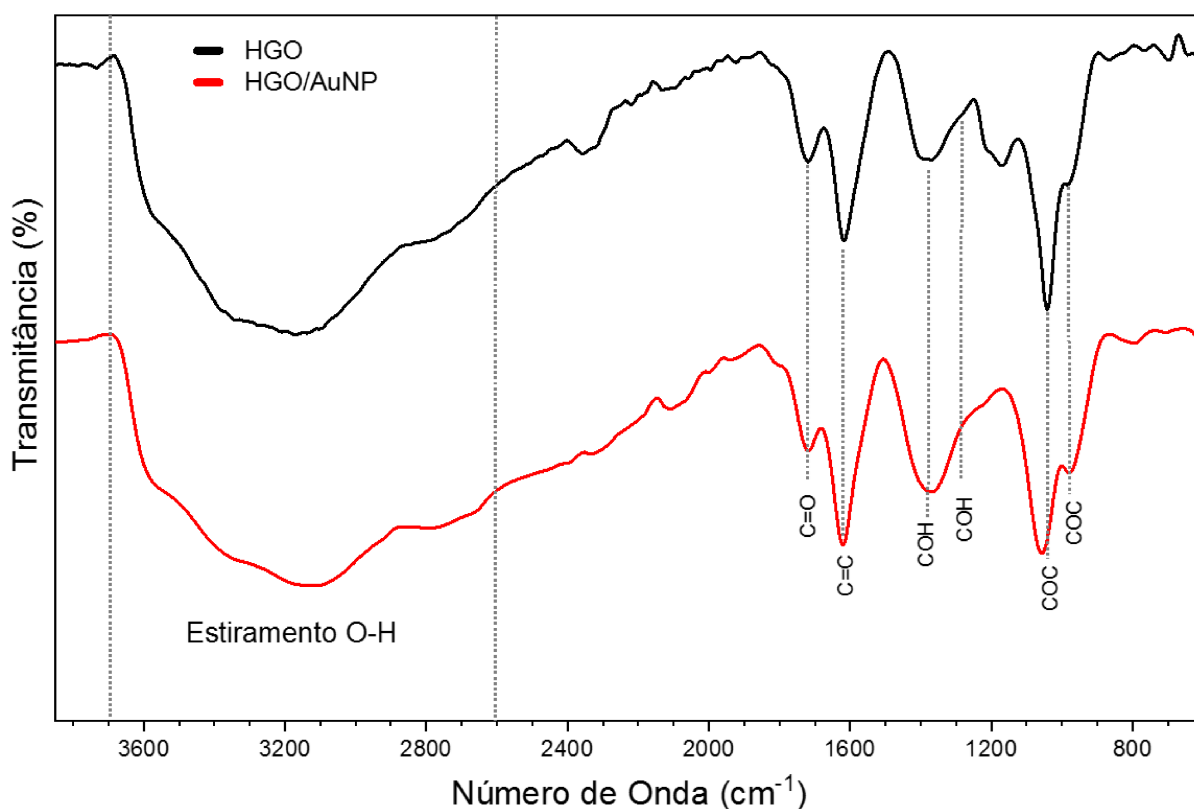
5.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de transmissão FT-IR foram coletados em um instrumento Bruker Vertex 70 com acessório de reflectância total atenuada, operando na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução espectral de 4 cm⁻¹.

A Figura 18 mostra os espectros de transmitância FT-IR do HGO puro e da mistura HGO:AuNP. No espectro do HGO, são observados os grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do GO. A banda larga e intensa entre 3700 e 3000 cm⁻¹ é atribuída aos modos de estiramento O-H, principalmente dos grupos hidroxila, além dos grupos carboxílicos, com possível sobreposição das ligações C-H na faixa de 3100 a 2600 cm⁻¹ [8]. A banda em 1720 cm⁻¹ é atribuída aos modos de estiramento C=O dos grupos carbonila e carboxílicos, enquanto a banda em 1620 cm⁻¹ corresponde aos modos de estiramento das ligações C=C em regiões não oxidadas

do GO [57]. A banda larga em torno de 1400 cm^{-1} e a banda de ombro em 1280 cm^{-1} são atribuídas aos modos de flexão e estiramento dos grupos COH, enquanto as bandas em 1040 e 980 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de estiramento e flexão fora do plano dos grupos epóxi C-O-C [58], [59]. De maneira geral, o espectro da mistura HGO:AuNP apresenta um perfil espectral semelhante, com ligeiro alargamento e deslocamento sutil das bandas, além de um aumento na transmitância. Esses resultados sugerem uma interação química entre os materiais e modificações estruturais, como mudanças nos comprimentos de ligação e ângulos, decorrentes das distorções na estrutura do GO devido à presença das AuNP.

Figura 18: Espectros de FT-IR de HGO e mistura HGO.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

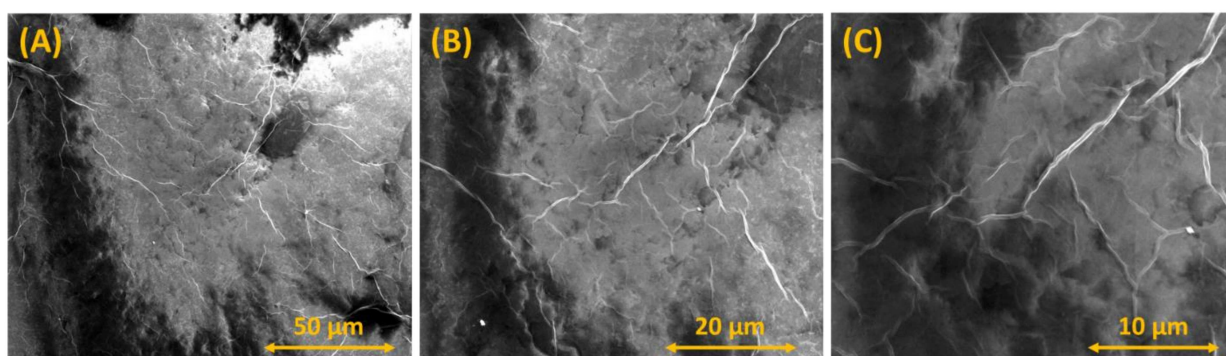
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Medidas de MEV foram realizadas utilizando um microscópio FEI Quanta 250, operando com tensão de feixe de elétrons de 2×10^4 kV e condições de vácuo elevado, com pressão variando de 10^{-5} a 10^{-6} mbar.

Nas figuras a seguir estão representadas as figuras do MEV ampliadas em 2000x, 5000x e 10000x em cada sensor. A Figura 19 exibe uma imagem da estrutura do HGO nas três ampliações diferentes. É possível perceber o contorno das folhas, que formam uma superfície irregular e não homogênea. Já a Figura 20 mostra o sensor HGO/AuNP onde, além da estrutura do HGO, podemos observar diversos aglomerados de nanopartículas. Isso se deve ao fato das AuNPs serem depositadas por cima do HGO, então, quando o microscópio foca na estrutura esses aglomerados ficam evidentes. Na Figura 21 está representado o sensor HGO:AuNP. Nesse caso, como houve a mistura dos materiais, as nanopartículas ficaram mais espaçadas tendo uma distribuição mais uniforme, sendo possível observar poucas partículas nas imagens obtidas. Finalmente, na Figura 22 mostra o sensor AuNP/HGO, onde as nanopartículas estão localizadas embaixo das folhas do HGO. Por mais que as AuNPs sejam identificáveis, são observadas na verdade, deformações na estrutura devido a essas partículas.

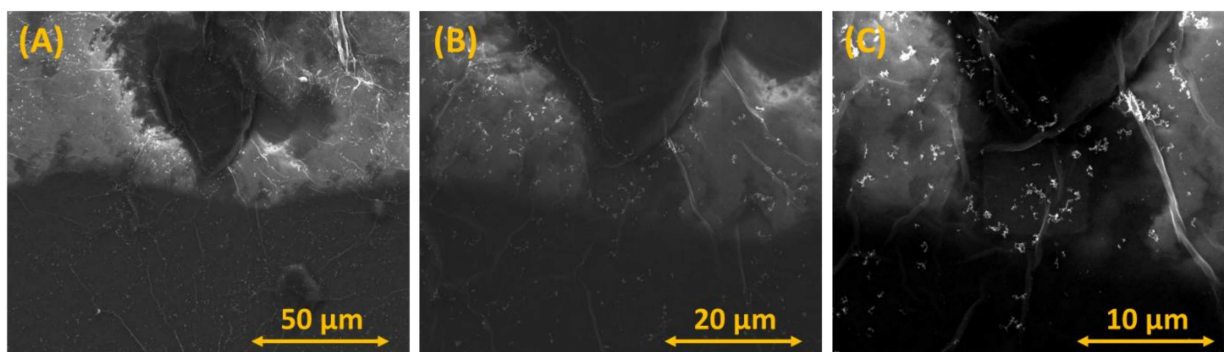
No MEV é possível perceber também que a estrutura é bem rugosa e não homogênea, o que aumenta sua área superficial. Isso reforça a vantagem do material na aplicação para sensores, a água aglomera na estrutura com grande facilidade e, quanto mais fácil é essa absorção, mais eficiente é o sensor [60], [61].

Figura 19: Imagens do sensor HGO com aproximações de (A) 2000x, (B) 5000x, (C) 10000x.



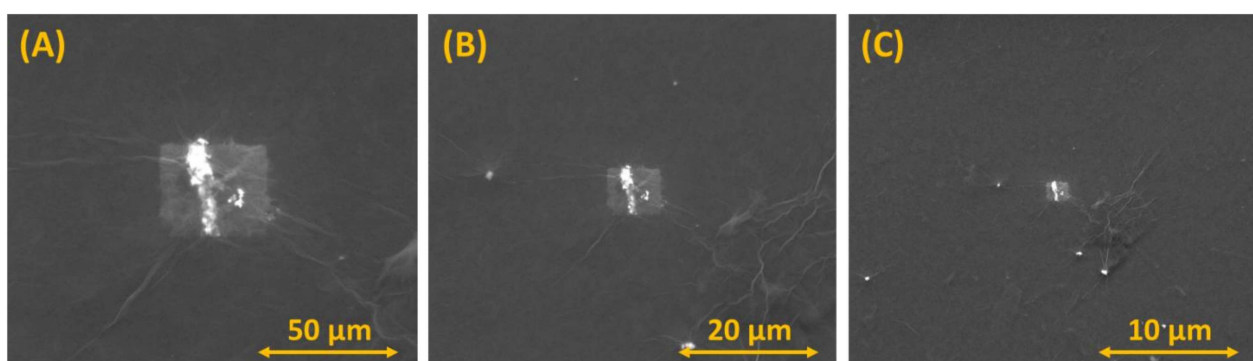
Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

Figura 20: Imagens do sensor HGO/AuNP com aproximações de (A) 2000x, (B) 5000x, (C) 10000x.



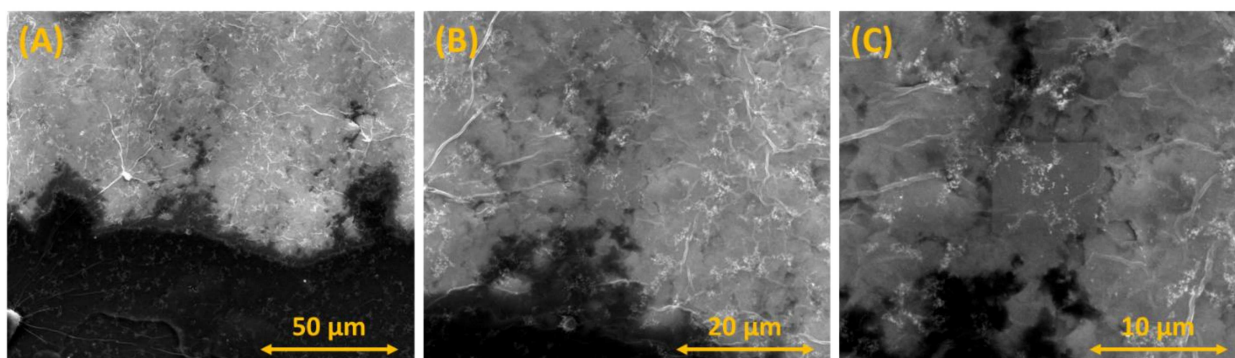
Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

Figura 21: Imagens do sensor HGO:AuNP com aproximações de (A) 2000x, (B) 5000x, (C) 10000x.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

Figura 22: Imagens do sensor AuNP/HGO com aproximações de (A) 2000x, (B) 5000x, (C) 10000x.



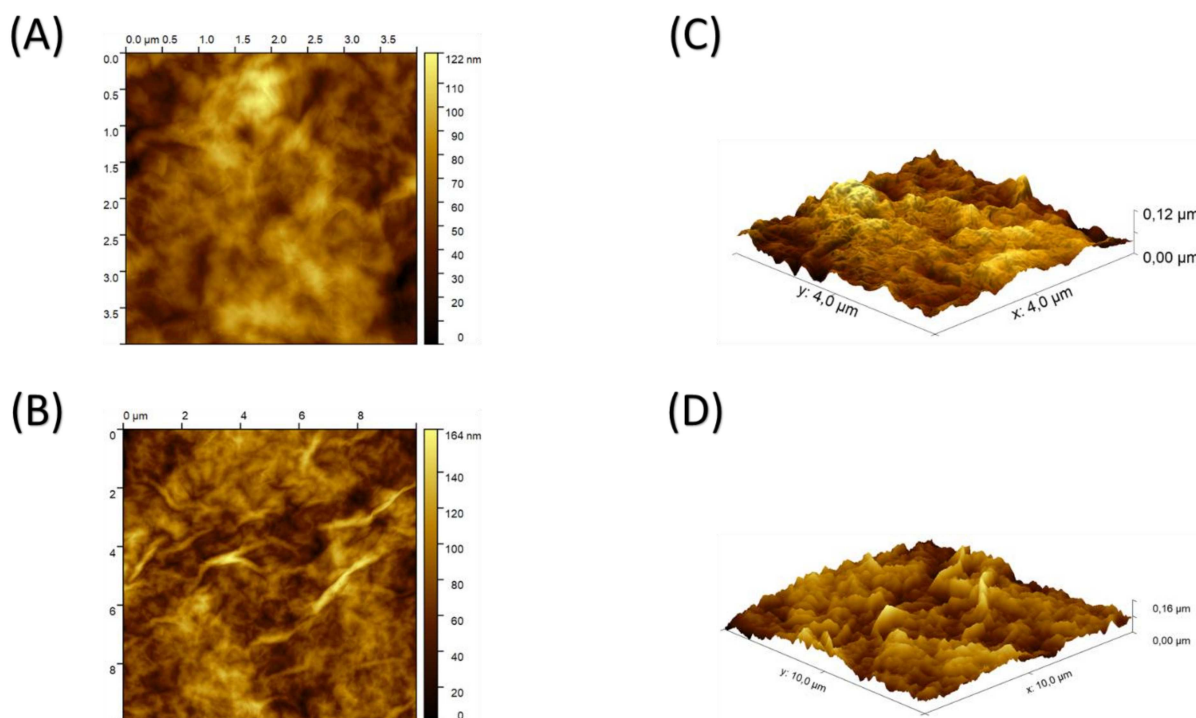
Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

5.1.5 Microscopia de força atômica (AFM)

Medidas de AFM em modo *tapping* foram realizadas em um instrumento Park System NX10, operando com frequência de 700 kHz e ponta de silício revestida com diamante

Na Figura 23 é mostrada a morfologia da superfície do filme HGO/AuNP através da análise por AFM. A partir dos dados de AFM, é evidente a rugosidade na escala de nanômetros do sensor, atribuída tanto à presença de rugas na superfície resultantes da deposição das folhas de HGO esfoliadas, quanto à presença de agregados de AuNP. Uma rugosidade média quadrática (*root mean square*) de 18,30 nm e uma rugosidade média de 14,41 nm também foram encontradas.

Figura 23: Imagens (A,C) 2D e (B,D) 3D de AFM para uma área de 100,0 μm^2 e 16,0 μm^2 no sensor HGO/AuNP.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

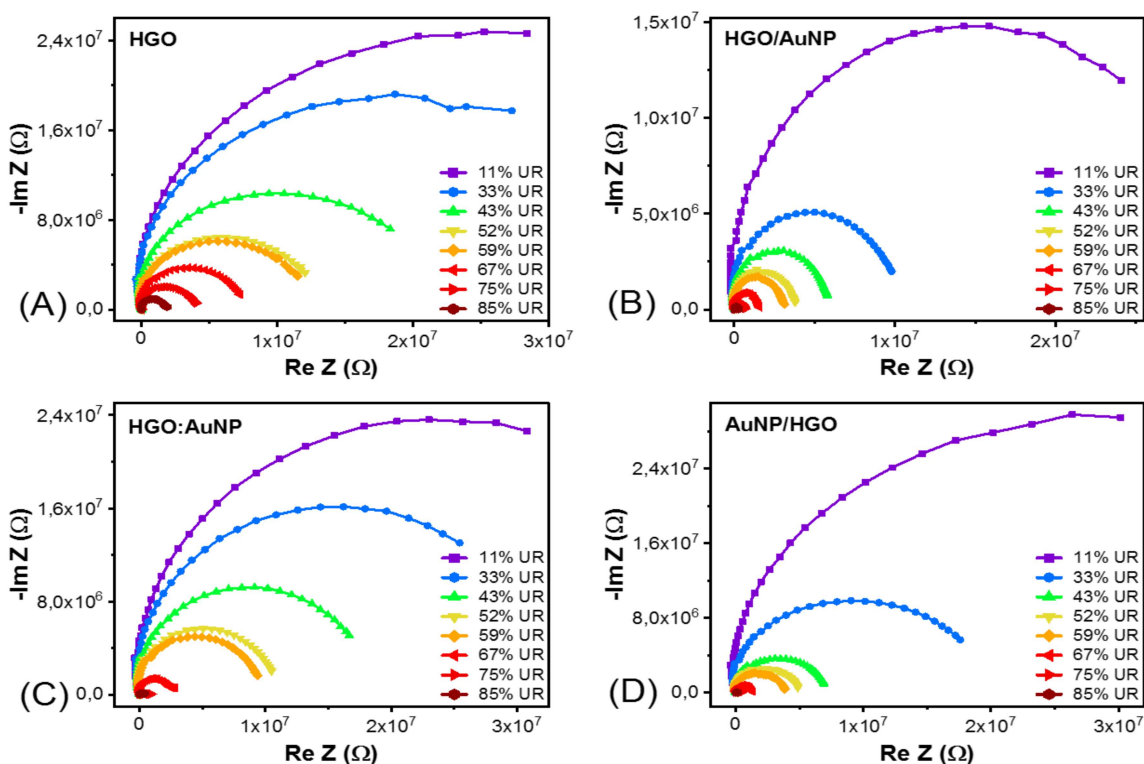
5.2 Espectroscopia de impedância

Medidas de impedância foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato CompactStat da Ivium Technologies em configuração de dois eletrodos, utilizando uma faixa de frequência de 10^2 a 10^6 Hz e amplitude de 0,01 V.

5.2.1 Gráfico de Nyquist

O gráfico de Nyquist foi apresentado anteriormente na discussão teórica da espectroscopia de impedância. Agora vamos observar como a impedância se comporta para diferentes UR e comparar a contribuição resistiva e capacitiva em cada sensor. A Figura 24 apresenta os gráficos de Nyquist para os quatro sensores fabricados nas respectivas umidades relativas, mostrando a impedância imaginária em função da impedância real após a aplicação de uma tensão alternada de 0,5 V.

Figura 24: Gráfico de Nyquist para cada valor de umidade. Quatro sensores diferentes: (A) HGO; (B) HGO/AuNP; (C) HGO: AuNP; (D) AuNP/HGO.

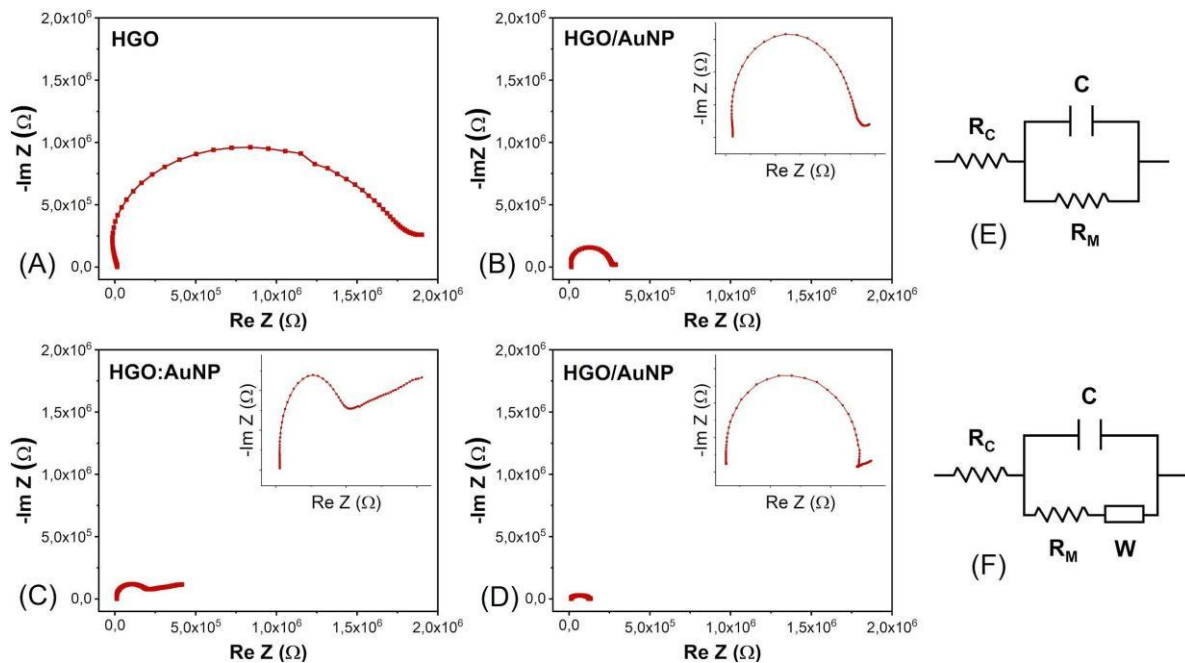


Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

O filme depositado é responsável pela variação no diâmetro do semicírculo, o qual está diretamente relacionado à resistência do sensor e varia conforme a umidade. Observa-se que a tendência dos semicírculos é diminuir para todos os sensores após o aumento da umidade, o que indica uma redução na impedância e na resistência ao transporte de carga pelos sensores [62], [63].

Nos gráficos apresentados, não foi possível observar detalhadamente os espectros em altas umidades. Nesse sentido, para uma melhor análise, a Figura 25 mostra qual o comportamento dos sensores no maior valor de umidade relativa (85 %).

Figura 25: (A-D) Gráfico e Nyquist para os quatro sensores a 85% de umidade relativa. (E) Circuito equivalente referente ao semicírculo. (F) Circuito equivalente referente ao semicírculo com o acréscimo da impedância de Warburg.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

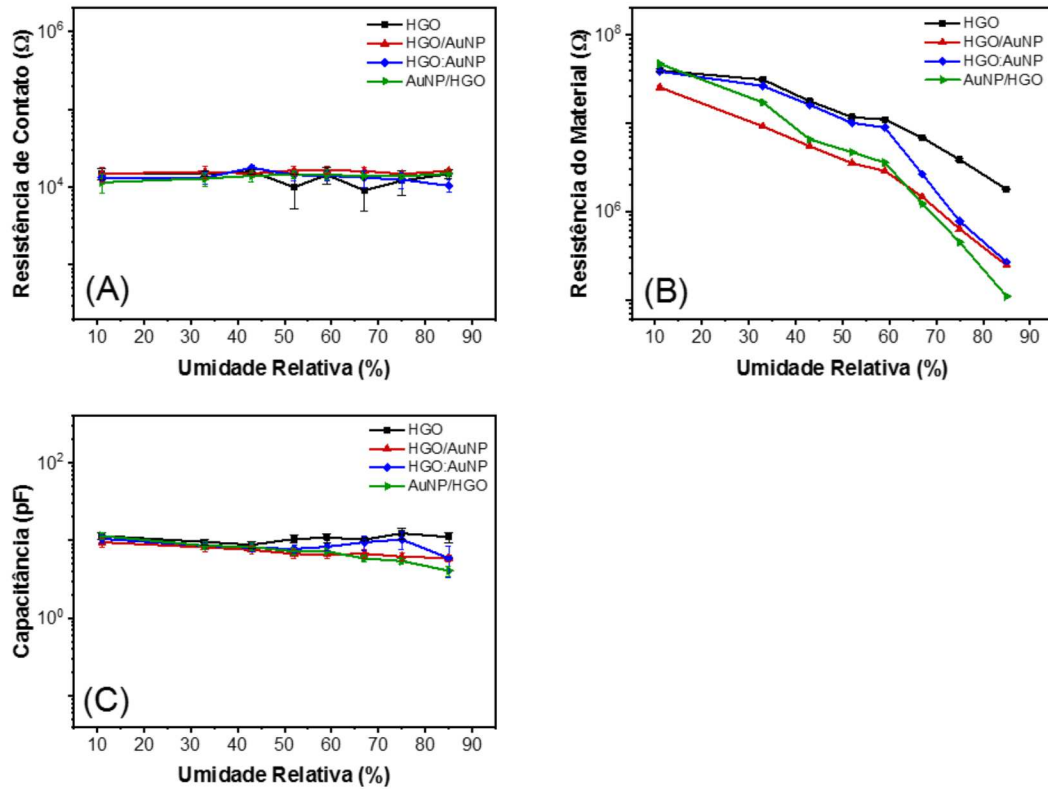
Além da diminuição no raio do semicírculo, ao analisar a impedância na maior umidade, conforme destacado nas Figuras 25A-D, pode-se observar um comportamento diferente. Para entender melhor esses comportamentos, circuitos equivalentes são adquiridos através do *fitting* realizado pelo *software* Zview,

auxiliando na análise elétrica do sensor por meio de componentes de circuito. Na Figura 25E, o circuito equivalente que melhor representa o comportamento do sensor é composto por uma resistência de contato (R_c), resistência do material (R_M) e capacitância (C). Esse modelo representa com precisão o comportamento do sensor de HGO em toda a faixa de umidade relativa. Na Figura 25F, o circuito equivalente apresenta outro componente correspondente que é a impedância de Warburg (Z_w), presente em sensores com AuNPs sob condições de alta umidade.

A condução associada ao semicírculo corresponde à condução protônica, onde ocorre a passagem de prótons H^+ formando H_3O^+ [50], [64-67]. Nesse sentido, é possível observar esta condução em todos os sensores, porém apenas os sensores com nanopartículas detectam a impedância de Warburg, o qual está associado com a difusão iônica [68], [69]. Em condições de alta umidade, íons movem-se livremente, aumentando ainda mais a condução e, conseqüentemente, é formada essa impedância adicional. A presença da impedância de Warburg é mais evidente no sensor HGO:AuNP. Entretanto, em todos os casos ocorre difusão iônica, mas somente nos sensores com nanopartículas essa difusão é explicitamente observável.

É possível obter os valores das componentes dos circuitos equivalentes, coletando informações ainda mais detalhadas sobre os sensores. Nos gráficos a seguir, são mostrados os valores da resistência de contato (Figura 26A), da resistência do material (Figura 26B) e da capacitância (Figura 26C) para todos os sensores. O cálculo desses valores foi realizado através do Zview, onde foram introduzidos os dados experimentais e então fitados, fornecendo os valores das grandezas desejadas.

Figura 26: Relação da (A) resistência de contato, (B) resistência do material e (C) capacitância com a umidade relativa para os quatro sensores.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

O semicírculo do gráfico de Nyquist inicia-se depois do zero ohm, o que representa a existência de uma resistência de contato na interface Al-GO [44], [64]. A partir do gráfico obtido, percebe-se que esse valor para a resistência de contato não sofre alterações significativas, permanecendo praticamente constante com o aumento da umidade. É crucial que não haja mudança nessa componente, pois indica que a análise elétrica não é afetada pelo contato, e os efeitos são essencialmente da camada sensora. Já as resistências dos materiais tiveram um decréscimo acentuado como previsto. Porém, a capacitância não sofreu alterações significativas. Para explicar este fato, vamos considerar que o material se comporta como placas paralelas [70], portanto há três fatores que podem contribuir para a mudança da capacitância de acordo com a seguinte fórmula:

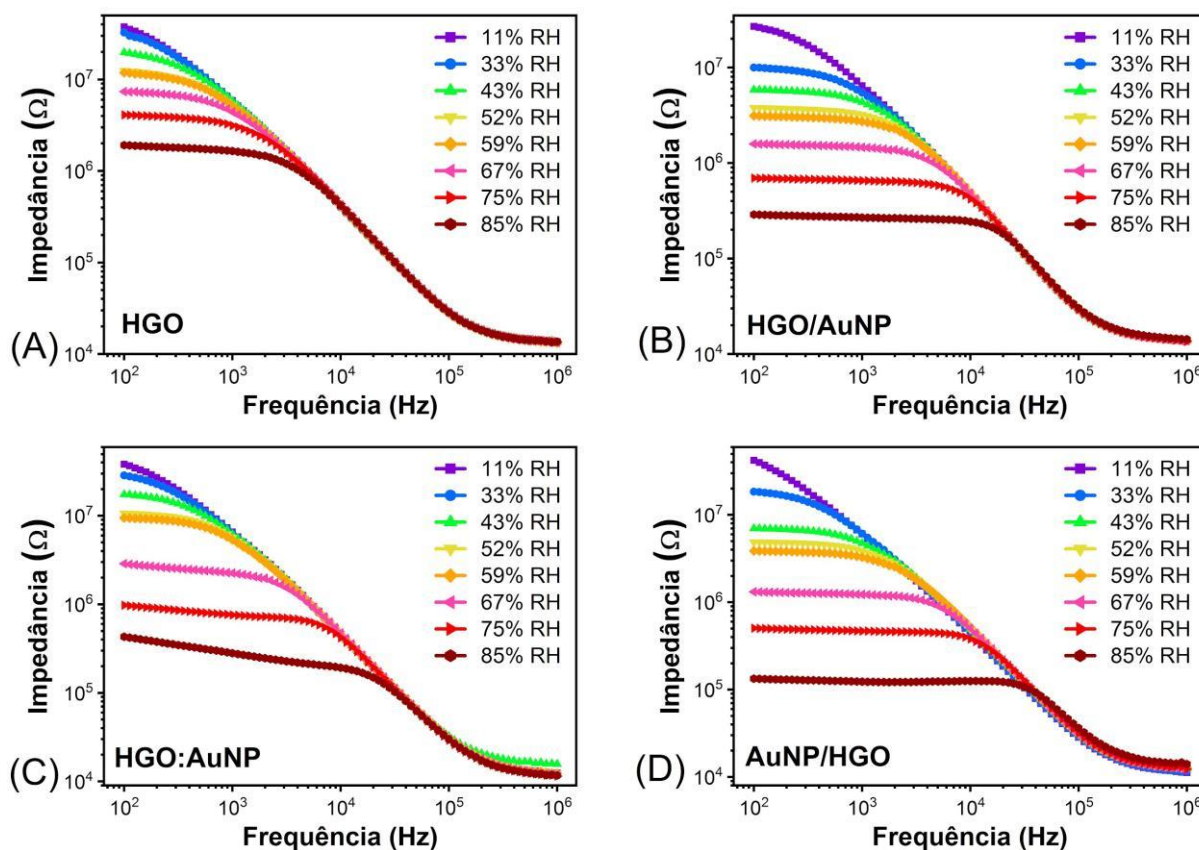
$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (37)$$

Sendo ϵ a constante dielétrica, A a área superficial e d representa a distância entre as placas. Porém não estamos analisando placas e sim, camadas do HGO. Partindo do pressuposto que a área superficial é constante, quando a água é inserida entre as camadas, por consequência há um distanciamento entre elas (aumento de d) e assim a capacitância diminui. Em contrapartida, com o aumento da umidade, a própria água se torna um dielétrico, aumentando a constante dielétrica e também a capacitância. Dessa forma, nesses materiais estudados, estes dois fatores se equilibram tendo uma diferença insignificante nos valores de capacitância. É importante salientar que nem sempre isso vai acontecer, há trabalhos na literatura onde é perceptível uma drástica mudança na capacitância, ou seja, uma dessas grandezas se sobressai em relação a outra [71-74], [24].

5.2.2 Gráfico de Bode e a análise da frequência

A frequência também é um fator que afeta diretamente o comportamento da impedância. Os gráficos de Bode exibidos na Figura 27 nos mostram a relação da impedância em função da frequência para cada valor de umidade. Observa-se que a variação da impedância com a umidade relativa só é vista para baixas frequências. Porém, para os sensores com AuNP (Figura 27b, 27c, 27d), é possível perceber a variação da umidade com frequências mais altas quando comparado ao sensor HGO (Figura 27a). O gráfico está de acordo com a fórmula obtida anteriormente para o circuito equivalente dos sensores mostrando que, quando a frequência aumenta significativamente, a impedância converge para o valor da resistência de contato; enquanto em frequências mais baixas, a impedância é determinada pela resistência do filme.

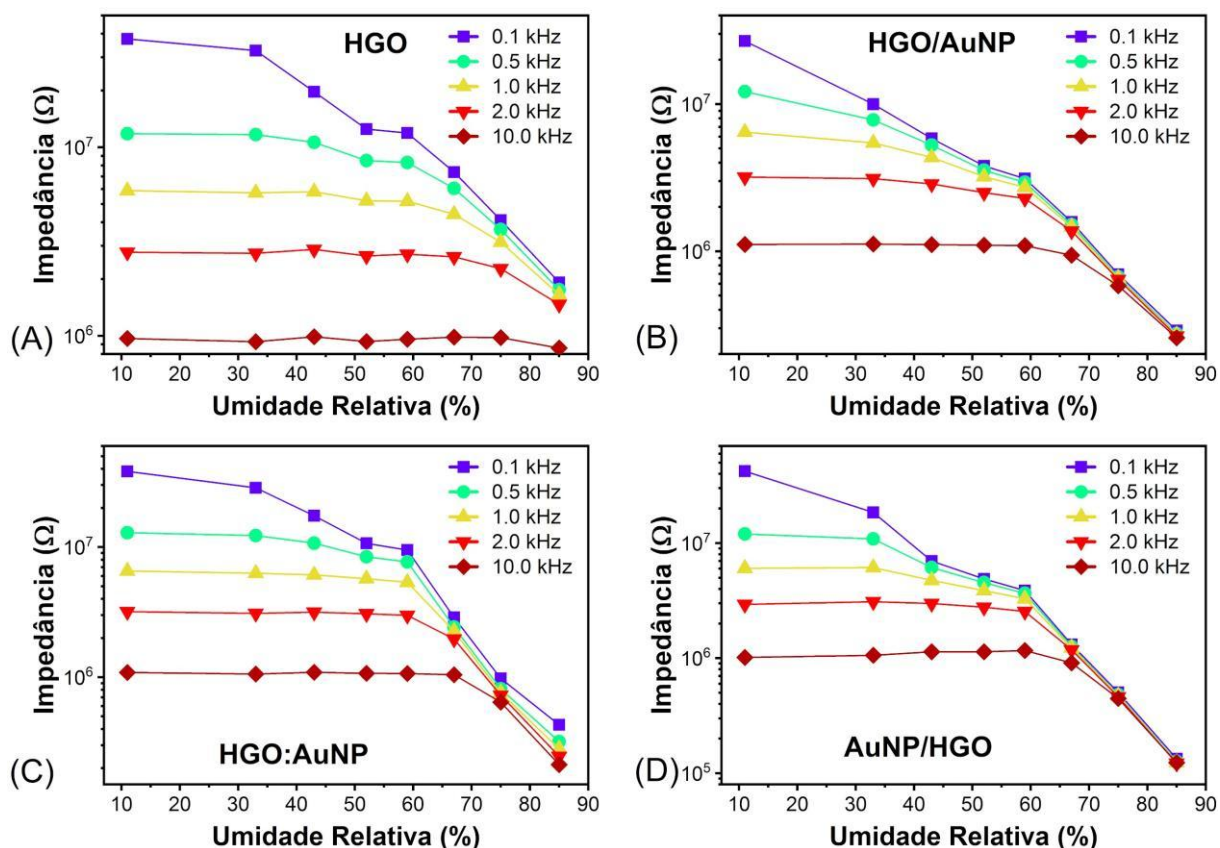
Figura 27: Gráfico de Bode para os quatro sensores em diferentes umidades relativa.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

No momento em que o sensor é sujeito a uma tensão alternada a altas frequências, os íons das moléculas de água não acompanham a taxa de variação do campo elétrico aplicado, dificultando a detecção da variação da umidade [75]. É escolhido então a menor frequência obtida na medida para comparar os sensores fabricados e da literatura. Na Figura 28 estão representados os gráficos da impedância em função da umidade relativa para diferentes valores de frequência, confirmando que para baixas frequências há uma melhor detecção de água.

Figura 28: Gráfico indicando o módulo da impedância em função da umidade relativa para diferentes frequências.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

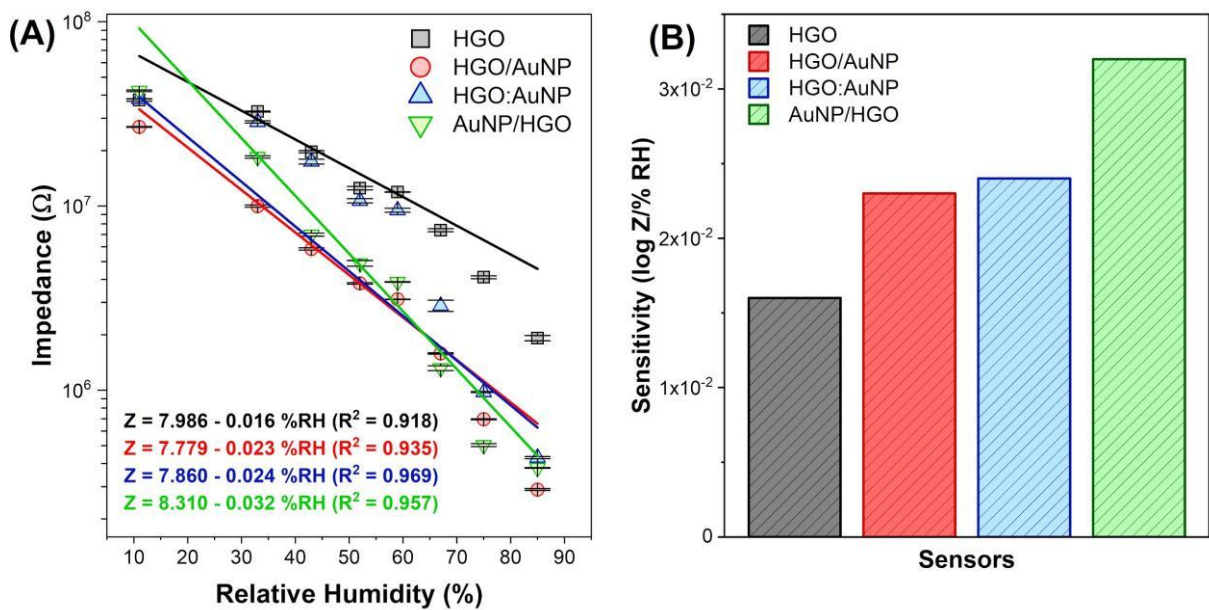
5.2.3 Relação direta da impedância com a umidade relativa

Para analisar características fundamentais dos sensores, como sensibilidade e linearidade, todos os sensores foram submetidos à mesma frequência de 100 Hz. Em seguida, foi construído um gráfico da impedância em função da UR (Figura 29), representando as curvas para os quatro dispositivos fabricados. Ao analisar os gráficos, fica evidente que os sensores contendo AuNP demonstram uma maior condutividade e sensibilidade em comparação com o sensor de HGO. Este resultado concorda com a discussão em relação a adição de nanopartículas condutoras, havendo transferência de cargas entre os materiais. Os valores das sensibilidades dos sensores foram calculados seguindo a Equação 37 e posteriormente inseridos na tabela 3. Observa-se que o sensor AuNP/HGO é o que tem maior capacidade de detecção. Apesar de o campo elétrico gerado pela diferença de potencial aplicada ter o mesmo efeito em todos os métodos de deposição, o sensor AuNP/HGO destacou-se possivelmente devido ao contato direto das AuNPs com o eletrodo interdigitado de

alumínio. Alguns estudos demonstram que a interação entre esses dois materiais influencia diretamente na movimentação de cargas na estrutura [76], [77], [78], justificando a maior sensibilidade desse sensor. Nos outros dois sensores, embora utilizem métodos de deposição diferentes, a interação ocorre apenas entre o HGO e as AuNPs, resultando em uma capacidade de detecção semelhante entre eles.

$$S = \frac{\log Z_{MAX} - \log Z_{MIN}}{UR_{MAX} - UR_{MIN}} \quad (38)$$

Figura 29: Comparação do comportamento da impedância nos quatro sensores na frequência de 100 Hz.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

Embora as AuNPs tenham contribuído significativamente para melhorar a condução e a sensibilidade dos sensores, observa-se que não houve mudanças tão marcantes em baixas umidades em comparação com altas umidades. Isso era esperado devido às barreiras de potencial formadas pela junção Schottky. A barreira Schottky dificulta a movimentação e transferência dos elétrons entre os materiais, resultando em uma diferença pouco perceptível entre os quatro sensores em condições de baixa umidade. No entanto, quando a umidade é aumentada, essa barreira diminui em decorrência do próprio excesso de moléculas de água no meio, permitindo que as cargas se movam

mais livremente na rede, aumentando assim a condução de cargas e a sensibilidade dos sensores.

Tabela 3: Valores de sensibilidade, linearidade e intervalo de umidade para cada sensor em termos da impedância.

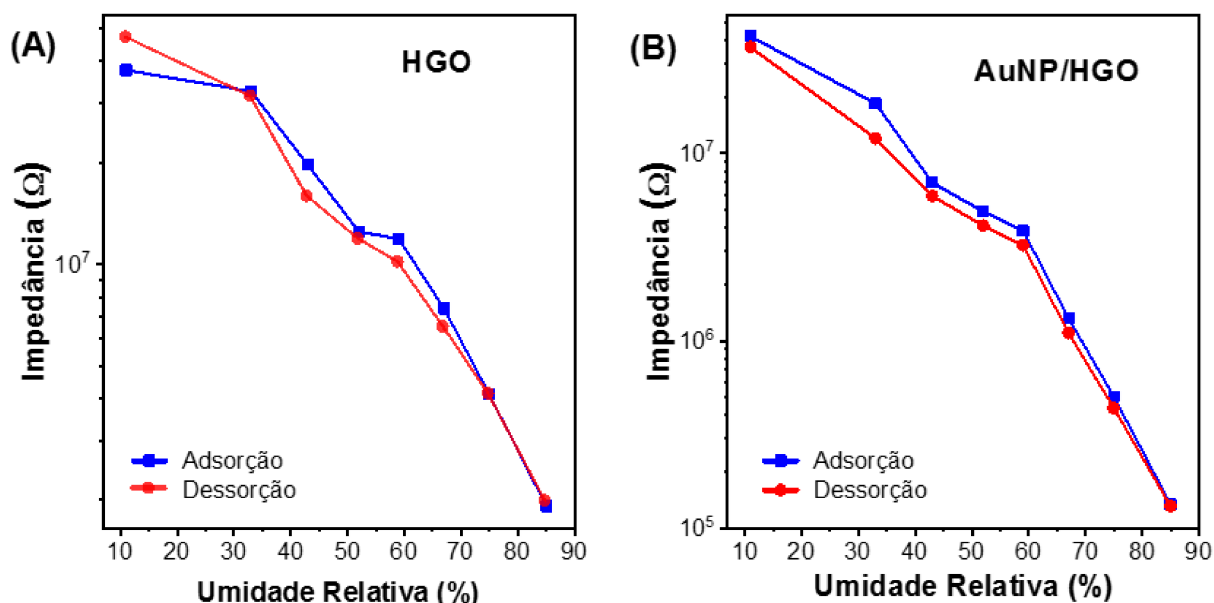
Sensores	Sensibilidade (logZ/%RH)	Linearidade (%)	Intervalo de UR (%)
HGO	$0,016 \pm 0,001$	92	11-85
HGO/AuNP	$0,023 \pm 0,001$	94	11-85
HGO:AuNP	$0,024 \pm 0,001$	97	11-85
AuNP/HGO	$0,032 \pm 0,001$	96	11-85

A partir desse ponto, os próximos resultados como histerese, tempo de resposta e recuperação e durabilidade, serão analisados através da comparação entre o sensor HGO e o AuNP/HGO, por ser o melhor sensor obtido entre os quatro.

5.2.4 Histerese dos sensores

Na Figura 30 estão representadas as histereses dos sensores HGO e AuNP/HGO. A histerese é uma medida realizada para verificar a diferença da adsorção e desorção, ou seja, a diferença quando a umidade aumenta e quando diminui. O ideal é obter o mesmo valor de impedância para os mesmos pontos da adsorção e desorção, porém, na prática dificilmente não haverá algum valor de histerese devido justamente às diferenças entre a capacidade de adsorção e desorção desse conjunto AuNP/HGO. Nos gráficos obtidos, observa-se que não há diferenças significativas na histerese dos dois sensores, mostrando que o acréscimo de AuNP não afeta na confiabilidade do dispositivo.

Figura 30: Variação da impedância no processo de adsorção e dessorção, indicando a histerese dos sensores.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

Para calcular os valores de histerese para cada ponto, é utilizada a seguinte equação:

$$H = \frac{\log(Z_{ADS}) - \log(Z_{DES})}{\log(Z_{MAX}) - \log(Z_{MIN})} \times 100 \quad (39)$$

Sendo Z_{ADS} o valor da impedância durante o processo de adsorção, Z_{DES} a impedância durante o processo de dessorção, e Z_{MAX} e Z_{MIN} os valores máximo e mínimo de impedância observados na etapa de adsorção, respectivamente. Os valores obtidos estão na tabela abaixo (Tabela 4). A tabela indica a histerese em cada valor de umidade nos dois sensores.

Tabela 4: Valores calculados da histerese para o sensor HGO e AuNP/HGO.

Umidade Relativa (%)	Histerese(%)	
	HGO	AuNP/HGO
11	$7,47 \pm 2,16$	$2,34 \pm 0,56$
33	$1,24 \pm 2,42$	$7,48 \pm 1,18$
43	$7,33 \pm 1,20$	$2,84 \pm 0,81$
52	$1,86 \pm 1,90$	$3,00 \pm 2,74$
59	$5,54 \pm 1,26$	$3,11 \pm 1,74$
67	$4,40 \pm 1,79$	$3,09 \pm 2,44$
75	$0,10 \pm 1,92$	$2,46 \pm 1,58$

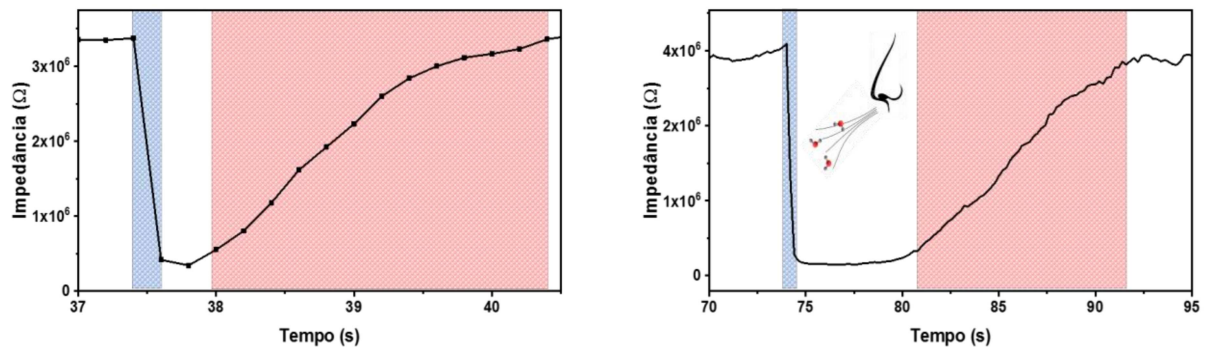
85	$3,92 \pm 0,04$	$0,39 \pm 0,24$
----	-----------------	-----------------

Os valores de histerese observados ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção são baixos e consistentes, indicando uma boa repetibilidade e, portanto, a confiabilidade do sensor nas diferentes condições de umidade testadas.

5.2.5 Tempo de resposta e recuperação

O tempo de resposta é o tempo que o sensor demora para detectar a variação da umidade quando são adicionadas moléculas de água diretamente no filme. Por outro lado, o tempo de recuperação é o tempo para o sensor voltar a estabilidade depois de sofrer uma mudança brusca. Há algumas formas de perceber essa variação: aumentando o vapor de água no ambiente; secando momentaneamente com jatos de N₂; soprando sobre o sensor, entre outros. Neste trabalho, as medidas foram realizadas respirando sobre o sensor. Ao expirar, moléculas de água entram em contato com o sensor, causando uma diminuição momentânea na impedância. Em seguida inicia-se o processo de recuperação, no qual a impedância aumenta novamente voltando ao seu estado inicial. Na Figura 31 estão apresentados os gráficos da impedância em função do tempo para o sensor HGO e o sensor AuNP/HGO. Ao expirar, a impedância diminuiu de 3,37 MΩ para 0,42 MΩ em 0,2 s no sensor HGO, tendo um rápido tempo de resposta. No processo de recuperação, a impedância aumentou de 0,55 MΩ para 3,17 MΩ em 2,0 s. Um rápido tempo de resposta também foi obtido para o sensor AuNP/HGO, mudando a impedância de 3,71 MΩ para 0,21 MΩ em 0,8 segundos, porém a recuperação obteve um tempo maior, sendo 12,6 segundos após variar de 0,28 MΩ para 3,53 MΩ.

Figura 31: Tempo de resposta e recuperação para o sensor (a) HGO e (b) AuNP/HGO.

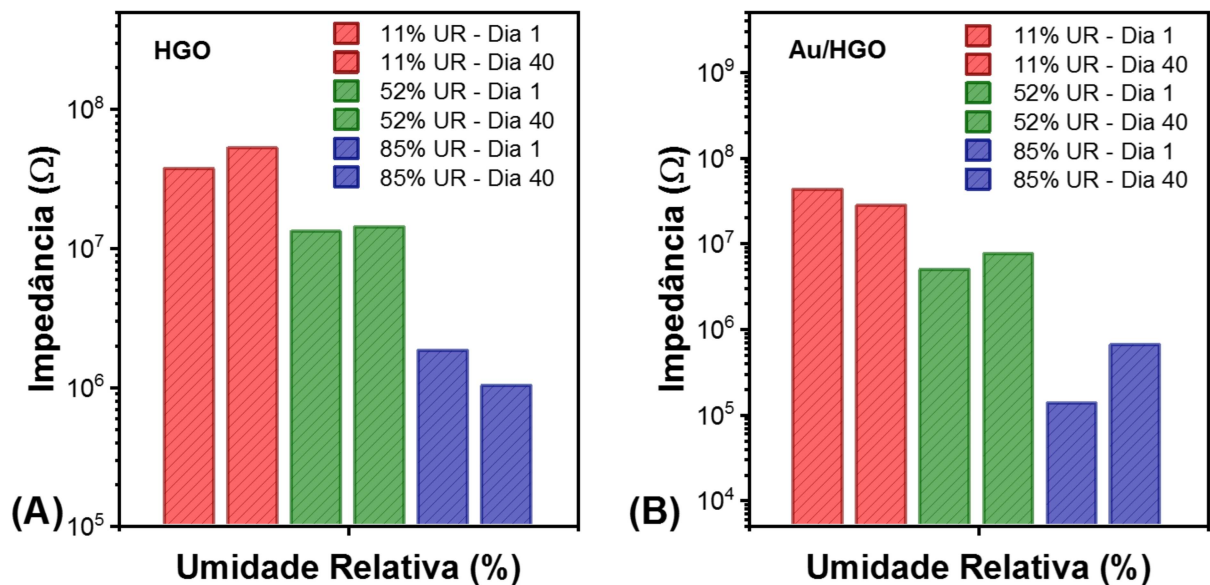


Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

5.2.6 Durabilidade dos sensores

Além da alta eficiência dos sensores, a durabilidade é um parâmetro crucial para as propriedades de detecção de umidade de um material com possível aplicação comercial. Os valores de impedância dos sensores de HGO e Au/HGO foram testados sob níveis fixos de umidade ao longo de um período de 40 dias. Os resultados mostrados na Figura 32 são satisfatórios, pois não há mudanças significativas nas magnitudes de impedância, indicando que a detecção de umidade permanece eficaz mesmo após um longo período de tempo.

Figura 32. Estabilidade do sensor (A) HGO e (B) AuNP/HGO expostos a 11%, 52% e 85% UR.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

5.3 Medidas elétricas com tensão contínua

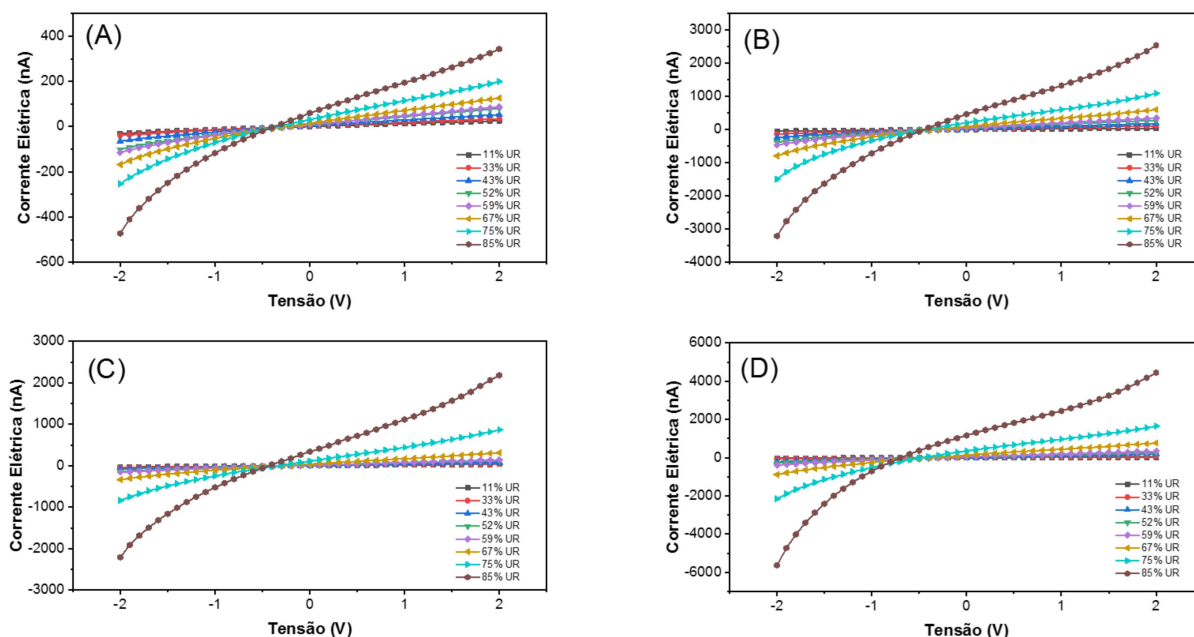
Estas medidas foram realizadas com o intuito de comparar e complementar com o estudo realizado da impedância, tendo uma análise ainda mais completa relacionada ao comportamento elétrico dos sensores. Nesse caso os resultados são derivados da aplicação de uma tensão contínua, analisando principalmente, a resistência em relação a umidade relativa.

5.3.1 Medidas corrente-tensão (IV)

As medidas IV foram realizadas variando a tensão de -2 a 2 Volts, enquanto monitora-se o comportamento da corrente elétrica para cada umidade. A corrente aumenta com o aumento da UR, indicando que este HGO se comporta como um semicondutor do tipo-N [12]. No caso em que o material se comporta como um semicondutor do tipo-P acontece o contrário, a corrente elétrica diminui com o aumento da umidade [11]. Contudo, a Figura 33 exibe o gráfico para os quatro

sensores, sendo evidente a diferença na corrente elétrica quando comparamos o sensor HGO com os outros. Dessa forma, percebemos também os efeitos das AuNPs no material nesse tipo de medida.

Figura 33: Gráficos da corrente elétrica em função da tensão para (a) HGO (b) HGO/AuNP (c) HGO:AuNP (d) AuNP/HGO.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

Considerando a faixa de tensão de -1 a 1 Volt, percebe-se um comportamento ôhmico, ou seja, está de acordo com a lei de Ohm e o gráfico IV é linear. Sendo assim, é possível transformar esses dados em valores de resistência elétrica.

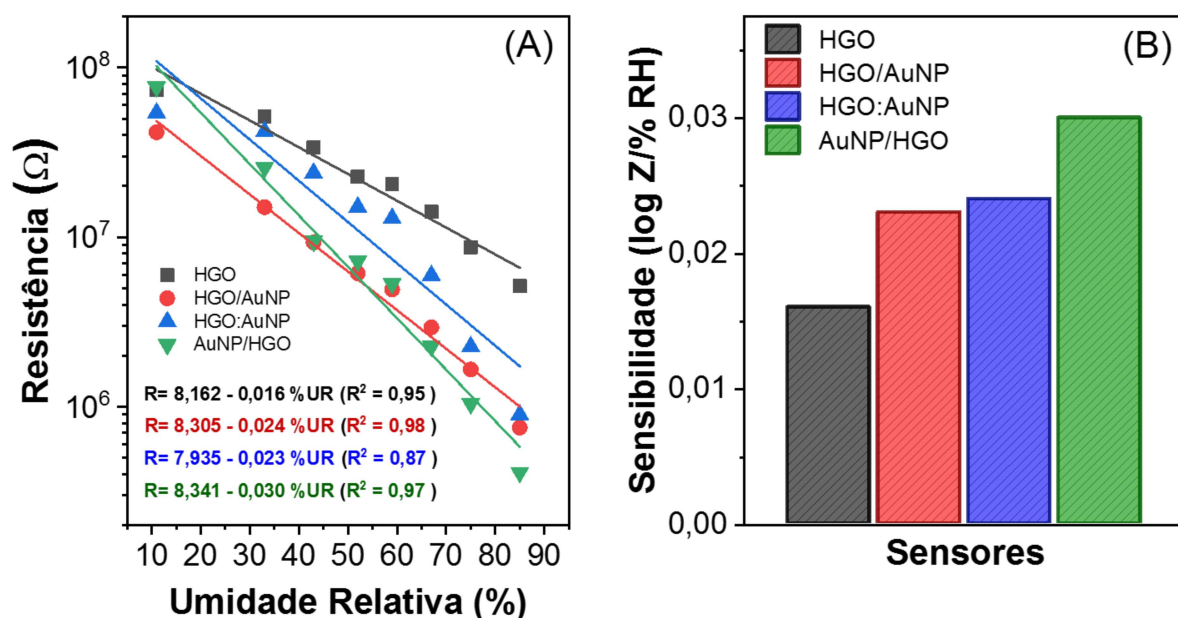
5.3.2 Mudança da resistência devido umidade relativa

Escolhemos nos gráficos IV a tensão de 1 V para fazer a análise da mudança da corrente com a umidade. Foi então calculada a resistência pela lei de Ohm para a tensão de 1 V e em seguida foi construído o gráfico da resistência em função da UR como mostrado na Figura 34. O cálculo da sensibilidade foi realizado da mesma maneira que no estudo da impedância, conforme indicado pela Equação 39. Desta forma, foram obtidas as mesmas informações analisadas anteriormente e inseridas na Tabela 5.

$$S = \frac{\log R_{MAX} - \log R_{MIN}}{UR_{MAX} - UR_{MIN}} \quad (40)$$

Onde R_{MAX} e R_{MIN} são a maior e menor resistência respectivamente, UR_{MAX} e UR_{MIN} a maior e menor umidade relativa. Como esperado, os sensores com nanopartículas sobressaíram em relação ao HGO. Além disso, os resultados de todos os sensores concordam com aqueles vistos no estudo da impedância.

Figura 34: Comparação do comportamento da resistência nos quatro sensores na tensão de 1 V.



Fonte: figura produzida pelo próprio autor.

Tabela 5: Valores de sensibilidade, linearidade e intervalo de umidade para cada sensor.

Sensores	Sensibilidade ($\log R/\% RH$)	Linearidade (%)	Intervalo de UR (%)
HGO	$0,016 \pm 0,001$	96	11-85
HGO/AuNP	$0,023 \pm 0,001$	98	11-85
HGO: AuNP	$0,024 \pm 0,001$	89	11-85
AuNP/HGO	$0,031 \pm 0,001$	98	11-85

Isso confirma que a resistência foi o principal fator para a detecção da umidade. Comprovando ainda mais a ausência de efeitos capacitivos que poderiam alterar os sinais elétricos, diferenciando as duas medidas.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi estudada a resposta de impedância de HGO rico em hidroxila com nanopartículas de ouro (AuNP) e sua aplicação na detecção de umidade. Foi verificado neste trabalho o grande potencial dos sensores de umidade propostos, com o aprimoramento das propriedades elétricas do HGO através da sua modificação com AuNP. A estruturação do sensor em relação à ordem de deposição dos materiais foi investigada, um resultado que não se encontra na literatura de sensores elétricos. Verificou-se uma maior eficiência de detecção quando as AuNP são primeiramente depositadas diretamente sobre o filme interdigitado de Al devido à influência direta da interação desses dois metais na movimentação de cargas na estrutura. Nas medidas de histerese não há mudanças significativas nos sensores de HGO e AuNP/HGO, além do comportamento satisfatório de adsorção e desorção na superfície do material. Foi observado um excelente tempo de resposta de adsorção, assim como um tempo de resposta satisfatório de desorção, considerando aplicações de monitoramento de umidade. Análises de impedância permitiram o estudo das propriedades resistivas e capacitivas de cada um dos sensores fabricados, revelando comportamento resistivo com variações na umidade relativa e constância em suas capacitâncias. O mecanismo de detecção de umidade foi revisitado e relacionado aos resultados apresentados aqui, identificando tanto a condução de prótons quanto a difusão iônica como mecanismos operacionais para os sensores apresentados. Adicionalmente, o efeito de difusão iônica tornou-se mais evidente nas análises de umidade relativa quando as AuNP foram utilizadas no sistema, principalmente com a observação do comportamento de impedância de Warburg nos gráficos de Nyquist. Este estudo revelou que, ao contrário do que é comumente descrito na literatura, a sensibilidade do sensor é aumentada não apenas pela maior absorção de água, mas também pela melhoria na detecção com a diminuição da barreira de Schottky devido às interações com as moléculas de água adsorvidas. Esta descoberta foi confirmada usando diferentes métodos de preparação de sensores, como a inversão de camadas durante a deposição.

REFERÊNCIAS

- [1] T. Delipinar, A. Shafique, M. S. Gohar, and M. K. Yapici, "Fabrication and Materials Integration of Flexible Humidity Sensors for Emerging Applications," *ACS Omega*, vol. 6, no. 13, pp. 8744–8753, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c06106.
- [2] D. Kim, J. Lee, M. K. Park, and S. H. Ko, "Recent developments in wearable breath sensors for healthcare monitoring," *Commun. Mater.*, vol. 5, no. 1, p. 41, Mar. 2024, doi: 10.1038/s43246-024-00480-w.
- [3] C.-A. Ku and C.-K. Chung, "Advances in Humidity Nanosensors and Their Application: Review," *Sensors*, vol. 23, no. 4, p. 2328, Feb. 2023, doi: 10.3390/s23042328.
- [4] V. I. Popov, D. V. Nikolaev, V. B. Timofeev, S. A. Smagulova, and I. V. Antonova, "Graphene-based humidity sensors: The origin of alternating resistance change," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 35, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7b6e.
- [5] Y. Pang *et al.*, "Wearable humidity sensor based on porous graphene network for respiration monitoring," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 116, pp. 123–129, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.bios.2018.05.038.
- [6] H. Bi *et al.*, "Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 5 V, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1038/srep02714.
- [7] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [8] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of graphite oxide revisited," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [9] R. Qiu *et al.*, "Effects of Edge Functional Groups on Water Transport in Graphene Oxide Membranes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 8, pp. 8483–8491, Feb. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b00492.
- [10] A. Paneri and S. Moghaddam, "Impact of synthesis conditions on physicochemical and transport characteristics of graphene oxide laminates," *Carbon N. Y.*, vol. 86, pp. 245–255, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.01.024.
- [11] Q. Fatima *et al.*, "The critical role of hydroxyl groups in water vapor sensing of

- graphene oxide,” *Nanoscale Adv.*, vol. 1, no. 4, pp. 1319–1330, 2019, doi: 10.1039/c8na00135a.
- [12] A. A. Haidry *et al.*, “Thermally reduced graphene oxide showing n- to p-type electrical response inversion with water adsorption,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 531, no. June, p. 147285, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147285.
- [13] N. V Medhekar, A. Ramasubramaniam, R. S. Ruoff, and V. B. Shenoy, “Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: Structure and mechanical properties,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 2300–2306, 2010, doi: 10.1021/nn901934u.
- [14] B. H. Wee, W. H. Khoh, A. K. Sarker, C. H. Lee, and J. D. Hong, “High-Performance Moisture Sensor based on Ultralarge Graphene Oxide,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 42, pp. 17805–17811, 2015, doi: 10.1039/c5nr05726d.
- [15] M. Koinuma *et al.*, “Photochemical engineering of graphene oxide nanosheets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 37, pp. 19822–19827, 2012, doi: 10.1021/jp305403r.
- [16] M. R. Karim *et al.*, “Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 22, pp. 8097–8100, 2013, doi: 10.1021/ja401060q.
- [17] J. Chen *et al.*, “Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups,” *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 1874–1881, 2016, doi: 10.1039/c5sc03828f.
- [18] A. H. Lima, “Alessandro Henrique de Lima,” 2017.
- [19] S. Borini *et al.*, “Ultrafast graphene oxide humidity sensors,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 11166–11173, 2013, doi: 10.1021/nn404889b.
- [20] D. T. Phan and G. S. Chung, “Effects of rapid thermal annealing on humidity sensor based on graphene oxide thin films,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 220, pp. 1050–1055, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.06.055.
- [21] C. Zhu *et al.*, “Graphene oxide humidity sensor with laser-induced graphene porous electrodes,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 325, no. August, p. 128790, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128790.
- [22] Y. Xu *et al.*, “Contacts between Two- and Three-Dimensional Materials: Ohmic, Schottky, and p-n Heterojunctions,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 5, pp. 4895–4919, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b01842.
- [23] Y. Yao, X. Chen, H. Guo, Z. Wu, and X. Li, “Humidity sensing behaviors of

- graphene oxide-silicon bi-layer flexible structure," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 1053–1058, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2011.12.007.
- [24] R. Alrammouz *et al.*, "Highly porous and flexible capacitive humidity sensor based on self-assembled graphene oxide sheets on a paper substrate," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 298, no. April, p. 126892, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.126892.
- [25] G. Chaloeipote, J. Samarnwong, P. Traiwatcharanon, T. Kerdcharoen, and C. Wongchoosuk, "High-performance resistive humidity sensor based on Ag nanoparticles decorated with graphene quantum dots," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 0–10, 2021, doi: 10.1098/rsos.210407.
- [26] N. Li, X. Chen, X. Chen, X. Ding, and X. Zhao, "Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide combined with Ag nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 73, pp. 45988–45996, 2017, doi: 10.1039/c7ra06959f.
- [27] P. G. Su, W. L. Shiu, and M. S. Tsai, "Flexible humidity sensor based on Au nanoparticles/graphene oxide/thiolated silica sol-gel film," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 216, pp. 467–475, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.04.070.
- [28] P. Assari, A. A. Rafati, A. Feizollahi, and R. Asadpour Joghani, "An electrochemical immunosensor for the prostate specific antigen based on the use of reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles," *Microchim. Acta*, vol. 186, no. 7, 2019, doi: 10.1007/s00604-019-3565-8.
- [29] L. Torrisi, L. Silipigni, and G. Salvato, "Graphene oxide/Cu junction as relative humidity sensor," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, no. May, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03648-5.
- [30] T. Xiao, J. Huang, D. Wang, T. Meng, and X. Yang, "Au and Au-Based nanomaterials: Synthesis and recent progress in electrochemical sensor applications," *Talanta*, vol. 206, no. April 2019, p. 120210, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120210.
- [31] S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, and F. Hu, "Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: A review," *Microchim. Acta*, vol. 180, no. 1–2, pp. 15–32, 2013, doi: 10.1007/s00604-012-0904-4.
- [32] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [33] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, and M. G. Albrecht, "Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol

- particles of size comparable to the excitation wavelength,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 75, pp. 790–798, 1979, doi: 10.1039/F29797500790.
- [34] R. Graves, *Practical Raman Spectroscopy*. 1989. doi: 10.1007/978-3-642-74040-4.
- [35] R. S. Krishnan and R. K. Shankar, “Raman effect: History of the discovery,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 10, pp. 1–8, 1981.
- [36] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [37] C. P. Marshall, H. G. M. Edwards, and J. Jehlicka, “Understanding the application of Raman spectroscopy to the detection of traces of Life,” *Astrobiology*, vol. 10, no. 2, pp. 229–243, 2010, doi: 10.1089/ast.2009.0344.
- [38] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *in Graphene Related Systems The Authors*. 2011.
- [39] O. Sala, “Vibrações em cristais,” 2008.
- [40] M. Kaliannan, K. Rajagopalan, P. Thangavadivel, and S. Kulandaivel, *Scanning probe microscope*. 2023. doi: 10.1016/B978-0-323-91150-4.00019-7.
- [41] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro, and R. Hessel, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Rev. Bras. Ensino Fis.*, vol. 30, no. 4, 2008, doi: 10.1590/s1806-11172008000400013.
- [42] J. Huang, Z. Li, B. Y. Liaw, and J. Zhang, “Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations,” *J. Power Sources*, vol. 309, pp. 82–98, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.073.
- [43] P. Electrochemistry, C. Elements, C. Equivalent, and C. Models, “Application-Note-EIS,” *Gamry instruments*, vol. 3, 2006.
- [44] X. LIU *et al.*, “Impedance of carbon aerogel/activated carbon composites as electrodes of electrochemical capacitors in aprotic electrolyte,” *New Carbon Mater.*, vol. 22, no. 2, pp. 153–158, 2007, doi: 10.1016/s1872-5805(07)60015-8.
- [45] A. R. dos Santos, “Análise por impedância eletroquímica ‘on-line’ de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrna polimérica (PEMFC),” p. 147, 2007.

- [46] L. Madauß *et al.*, “Selective Proton Transport for Hydrogen Production Using Graphene Oxide Membranes,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 21, pp. 9415–9420, 2020, doi: 10.1021/acs.jpclett.0c02481.
- [47] N. Agmon, “CHEMICAL PHYSICS The Grotthuss mechanism,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 50, no. October, pp. 456–462, 1995.
- [48] K. D. Kreuer, “Proton conductivity: Materials and applications,” *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 610–641, 1996, doi: 10.1021/cm950192a.
- [49] N. Wei, X. Peng, and Z. Xu, “Understanding water permeation in graphene oxide membranes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 8, pp. 5877–5883, 2014, doi: 10.1021/am500777b.
- [50] X. Yu, X. Chen, X. Ding, X. Chen, X. Yu, and X. Zhao, “High-sensitivity and low-hysteresis humidity sensor based on hydrothermally reduced graphene oxide/nanodiamond,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 283, no. July 2018, pp. 761–768, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2018.12.057.
- [51] S. J. Kim, H. J. Park, E. S. Yoon, and B. G. Choi, “Preparation of Reduced Graphene Oxide Sheets with Large Surface Area and Porous Structure for High-Sensitivity Humidity Sensor,” *Chemosensors*, vol. 11, no. 5, 2023, doi: 10.3390/chemosensors11050276.
- [52] M. Moskovits, “Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 36, no. 6–7, pp. 485–496, 2005, doi: 10.1002/jrs.1362.
- [53] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1291, 2007, doi: 10.1039/b613962k.
- [54] L. G. Cançado *et al.*, “Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, 2011, doi: 10.1021/nl201432g.
- [55] M. M. Lucchese *et al.*, “Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1592–1597, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.057.
- [56] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [57] A. Mathkar *et al.*, “Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of

- graphene oxide,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 986–991, 2012, doi: 10.1021/jz300096t.
- [58] J. P. Almeida de Mendonça *et al.*, “Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models: theoretical and experimental results,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 5, p. 055020, 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/5/055020.
- [59] C. Galande *et al.*, “Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide,” *Sci. Rep.*, vol. 1, pp. 1–5, 2011, doi: 10.1038/srep00085.
- [60] G. Hassan, M. Sajid, and C. Choi, “Highly Sensitive and Full Range Detectable Humidity Sensor using PEDOT:PSS, Methyl Red and Graphene Oxide Materials,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-51712-w.
- [61] D. Zhang, J. Tong, and B. Xia, “Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 197, pp. 66–72, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.02.078.
- [62] X. Feng, W. Chen, and L. Yan, “Free-standing dried foam films of graphene oxide for humidity sensing,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 215, pp. 316–322, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.03.068.
- [63] D. Zhang, J. Tong, and B. Xia, “Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 197, pp. 66–72, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.02.078.
- [64] P. Songkeaw, K. Onlaor, T. Thiawong, and B. Tunhoo, “Transparent and flexible humidity sensor based on graphene oxide thin films prepared by electrostatic spray deposition technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 15, pp. 12206–12215, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03766-0.
- [65] A. De Luca *et al.*, “Temperature-modulated graphene oxide resistive humidity sensor for indoor air quality monitoring,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 8, pp. 4565–4572, 2016, doi: 10.1039/c5nr08598e.
- [66] D. Zhang, X. Zong, and Z. Wu, “Fabrication of tin disulfide/graphene oxide nanoflower on flexible substrate for ultrasensitive humidity sensing with ultralow hysteresis and good reversibility,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 287, no. November 2018, pp. 398–407, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.01.123.

- [67] D. Zhang, H. Chang, P. Li, R. Liu, and Q. Xue, "Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 225, pp. 233–240, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.11.024.
- [68] S. Cruz-Manzo and P. Greenwood, "An impedance model based on a transmission line circuit and a frequency dispersion Warburg component for the study of EIS in Li-ion batteries," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 871, p. 114305, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114305.
- [69] T. Q. Nguyen and C. Breitkopf, "Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 14, pp. E826–E831, 2018, doi: 10.1149/2.1151814jes.
- [70] M. Mohammedtore, S. Al Hashmi, J. Y. Lu, M. Gutierrez, A. M. K. Esawi, and M. Al Teneiji, "Numerical Study of a Capacitive Graphene Oxide Humidity Sensor with Etched Configuration," *ACS Omega*, vol. 6, no. 44, pp. 29781–29787, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04242.
- [71] R. Guo, W. Tang, C. Shen, and X. Wang, "High sensitivity and fast response graphene oxide capacitive humidity sensor with computer-aided design," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 111, pp. 289–293, 2016, doi: 10.1016/j.commatsci.2015.09.032.
- [72] D. Hernández-Rivera, G. Rodríguez-Roldán, R. Mora-Martínez, and E. Suaste-Gómez, "A capacitive humidity sensor based on an electrospun PVDF/graphene membrane," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 5, 2017, doi: 10.3390/s17051009.
- [73] H. Bi *et al.*, "Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 5 V, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1038/srep02714.
- [74] X. Li, X. Chen, X. Chen, X. Ding, and X. Zhao, "High-sensitive humidity sensor based on graphene oxide with evenly dispersed multiwalled carbon nanotubes," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 207, pp. 135–140, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.12.033.
- [75] Y. Yao, X. Chen, J. Zhu, B. Zeng, Z. Wu, and X. Li, "The effect of ambient humidity on the electrical properties of graphene oxide films," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 2–19, 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-363.
- [76] O. A. Yeshchenko *et al.*, "Gold nanoparticle plasmon resonance in near-field coupled Au NPs layer/Al film nanostructure: Dependence on metal film

- thickness,” *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, vol. 29, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1016/j.photonics.2017.12.005.
- [77] T. Ding, D. Sigle, L. Zhang, J. Mertens, B. De Nijs, and J. Baumberg, “Controllable Tuning Plasmonic Coupling with Nanoscale Oxidation,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 6, pp. 6110–6118, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b01283.
- [78] N. Yadav, P. Chaudhary, K. K. Dey, S. Yadav, B. C. Yadav, and R. R. Yadav, “Non-functionalized Au nanoparticles can act as high-performing humidity sensor,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 20, pp. 17843–17854, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04338-y.