

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

**Síntese e Caracterização de Nanofios de Prata e
Óxido de Grafeno rico em grupos hidroxila para
aplicações em Eletrônica Orgânica**

Marina Costa Totti

JUIZ DE FORA
MARÇO, 2023

Síntese e Caracterização de Nanofios de Prata e Óxido de Grafeno rico em grupos hidroxila para aplicações em Eletrônica Orgânica

MARINA COSTA TOTTI

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Mestrado em Física

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

JUIZ DE FORA

MARÇO, 2023

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

Totti, Marina Costa .

Síntese e Caracterização de Nanofios de Prata e Óxido de Grafeno rico em grupos hidroxila para aplicações em Eletrônica Orgânica / Marina Costa Totti. -- 2023.

147 f. : il.

Orientador: Welber Gianini Quirino

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Nanofios de Prata. 2. Óxido de Grafeno rico em grupos Hidroxila. 3. Eletrodos Condutores Transparentes. 4. Eletrônica Orgânica. 5. Figura de Mérito. I. Quirino, Welber Gianini , orient. II. Título.

Marina Costa Totti

"Síntese e Caracterização de Nanofios de Prata e Óxido de Grafeno rico em grupos hidroxila para aplicações em Eletrônica Orgânica"

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 10 de março de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Marco Cremona

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Cristiano Legnani

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Pazzini Massote

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 06/03/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Welber Gianini Quirino, Coordenador(a)**, em 10/03/2023, às 18:16, 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 **Marco Cremona, Usuário Externo**, em 10/03/2023, às 18:17, 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 **Daniel Vasconcelos Pazzini Massote, Professor(a)**, em 10/03/2023, às 18:17, 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 **Cristiano Legnani, Professor(a)**, em 10/03/2023, às 18:17, 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 **Marina Costa Totti, Usuário Externo**, em 10/03/2023, às 18:23, 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 **1174190** e o código CRC **96907A6A**.

Dedico este trabalho à Nina, minha fiel companheira canina! Agradeço por ter me dado a oportunidade de viver esses 11 anos com você. As saudades serão eternas, assim como meu amor incondicional por você, que agora apenas passou para outra dimensão! Espero que esse adeus seja um até breve! Até algum dia, minha grande amiga!

Resumo

Neste trabalho foram realizadas a síntese e caracterização de Nanofios de Prata (AgNWs) e Óxido de Grafeno rico em grupos Hidroxila (HGO), com o intuito de fabricar Eletrodos Condutores Transparentes (TCEs - do inglês *Transparent Conductive Electrodes*), a partir da combinação desses dois nanomateriais. A síntese do HGO foi preparada utilizando uma rota química baseada no método de Hummers' modificado, e posteriormente foi feito um processo de redução química no HGO, dando origem ao Óxido de Grafeno reduzido (rHGO), enquanto a síntese de AgNWs foi realizada a partir de um método de poliol modificado, e as amostras desses nanomateriais foram caracterizadas por diferentes técnicas espectroscópicas. Foram fabricados e otimizados filmes finos separados de AgNWs e rHGO e, posteriormente, foram produzidos filmes híbridos, utilizando diferentes concentrações dos coloides de AgNWs/rHGO dispersos em etanol e diferentes tipos de deposição. Através das caracterizações elétricas e ópticas, foi possível obter filmes híbridos otimizados que apresentaram resistências de folha de 1.08×10^1 Ohm/sq, cujas transmitâncias foram de 83.57% a 550 nm. Esses são resultados excelentes e comparáveis ao Óxido de Índio e Estanho (ITO - $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ - do inglês *Indium Tin Oxide*), que possui resistência de folha entre 1×10^1 Ohm/sq e 3×10^1 Ohm/sq e transmitância acima de 90%, e que é classificado como um Óxido Condutor Transparente (TCO - do inglês *Transparent Conductive Oxide*), muito utilizado na área de Eletrônica Orgânica. Além disso, a Figura de Mérito (FOM) foi calculada e apresentou um valor de $\sigma_{DC}/\sigma_{OP} = 186.40$, indicando que os filmes híbridos têm desempenho significativamente superior ao padrão exigido pela indústria, que é de $\sigma_{DC}/\sigma_{OP} > 35$, o que mostra uma alternativa competitiva aos materiais tradicionais, como o ITO, sendo promissores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos flexíveis.

Palavras-chave: Nanofios de Prata, Óxido de Grafeno rico em grupos Hidroxila, Óxido de Grafeno reduzido, Eletrodos Condutores Transparentes, Óxido Condutor Transparente, Eletrônica Orgânica, Figura de Mérito.

Abstract

In this work, the synthesis and characterization of Silver Nanowires (AgNWs) and Hydroxyl Group-rich Graphene Oxide (HGO) were carried out with the aim of manufacturing Transparent Conductive Electrodes (TCEs) from the combination of these two nanomaterials. The synthesis of HGO was prepared using a chemical route based on the modified Hummers' method, followed by a chemical reduction process on the HGO, resulting in Reduced Graphene Oxide (rHGO). The synthesis of AgNWs was performed using a modified polyol method, and the samples of these nanomaterials were characterized by different spectroscopic techniques. Thin films of AgNWs and rHGO were fabricated and optimized separately, and hybrid films were then produced using different concentrations of AgNWs/rHGO colloids dispersed in ethanol and various deposition methods. Through electrical and optical characterizations, optimized hybrid films were obtained, showing sheet resistances of 1.08×10^1 Ohm/sq, with transmittance values of 83.57% at 550 nm. These are excellent results comparable to Indium Tin Oxide (ITO - $\text{Sn:In}_2\text{O}_3$), which has a sheet resistance between 1×10^1 Ohm/sq and 3×10^1 Ohm/sq and a transmittance above 90%, and is classified as a Transparent Conductive Oxide (TCO), widely used in Organic Electronics. Furthermore, the Figure of Merit (FOM) was calculated and presented a value of $\sigma_{DC}/\sigma_{OP} = 186.40$, indicating that the hybrid films perform significantly better than the industry standard, which is $\sigma_{DC}/\sigma_{OP} > 35$, showing a competitive alternative to traditional materials like ITO, and being promising for applications in flexible optoelectronic devices.

Keywords: Silver Nanowires, Hydroxyl Group-rich Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide, Transparent Conductive Electrodes, Transparent Conductive Oxide, Organic Electronics, Figure of Merit.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Odete e José de Paulo, e ao meu irmão, Paulo Henrique Totti, pelo apoio e investimento nos meus estudos.

Ao meu noivo, Daniel Gustavo, por todo amor, carinho e companheirismo durante todos esses anos que estivemos juntos, e por todo o acompanhamento e incentivo na minha trajetória acadêmica.

Ao meu orientador, Welber, por todo o conhecimento compartilhado e, principalmente, por toda a confiança depositada em mim quando aceitou me orientar, mesmo sabendo que a minha mudança da física teórica para a experimental seria um desafio.

A todos os professores do Departamento de Física que contribuíram para a minha formação, em especial ao professor Bruno Rizzuti, por todo o conhecimento passado durante a minha graduação, o qual foi fundamental e diferencial para que eu conseguisse ser aprovada nas disciplinas do mestrado.

Aos amigos da Física, que vou levar para toda a vida, Michelly, Rodrigo e João Victor, por estarem presentes em todos os momentos, sempre me incentivando e me dando forças para continuar.

Aos amigos da Química, Thaís e Paulo Henrique Toledo, pela amizade de sempre e por estarem junto comigo nos momentos bons e ruins do dia a dia.

Aos amigos do Grupo de Nanociências e Nanotecnologia (Grupo Nano), da Física: Iuri, Camila T., Giovanni, Anne, Nayton, Nathália, Letícia, Wellerson, Yago, Juliany, por toda a amizade, ajuda e convívio no laboratório e, em especial, Alessandro, sem o qual eu não teria chegado até aqui, que mesmo estando distante agora sempre esteve disposto a me ajudar com o meu trabalho e, além disso, se tornou um grande amigo também.

Aos amigos do Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano), do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) e do Laboratório de Química Bioinorgânica e Cristalografia (LQBIn), da Química: Rafael, Hudson, Flávia, Daphne, Kaíque, Camila K., por todo o empréstimo de materiais para a minha pesquisa, e por sempre estarem dispostos a ajudar, e, em especial, Álvaro, pela amizade e por tornar os dias no laboratório mais divertidos.

Aos amigos que fiz durante o mestrado: Eloah, Benny, Victor, Jhonnes, Antônio, André e Raony, pelo convívio e parceria durante esses 2 anos.

Às minhas amigas Lizandra, Naiara, Anna, Pryscilla e Gabriela Paula, por todo o apoio nas minhas decisões e por sempre estarem presentes em todas as minhas conquistas.

Ao Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) e ao Laboratório de Química Bioinorgânica e Cristalografia (LQBIn), da Química, pela parceria com a Física, para que eu pudesse utilizar os equipamentos para realizar as caracterizações das minhas amostras.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica, da Física, e ao técnico Pedro, por sempre estar disposto a ajudar e pelas imagens do MEV que permitiram que eu concluísse meu trabalho com êxito.

Às agências financiadoras, CNPq, CAPES e FAPEMIG, pela oportunidade de ser bolsista no mestrado e pelo investimento na minha pesquisa.

À Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), por me permitir construir minha carreira acadêmica e de alguma maneira contribuir para a ciência.

*“Duas coisas são infinitas: o universo e a
estupidez humana. Mas, em relação ao
universo, ainda não tenho certeza
absoluta.”*

Albert Einstein

Conteúdo

Lista de Figuras	10
Lista de Tabelas	14
1 Introdução	16
1.1 Grafeno	16
1.2 Óxido de Grafeno (GO)	21
1.3 Óxido de Grafeno rico em grupos Hidroxila (HGO)	25
1.4 Nanofios de Prata (AgNWs)	26
2 Objetivos e Justificativa	28
3 Procedimentos experimentais	30
3.1 Síntese do Óxido de Grafeno rico em grupos Hidroxila (HGO)	30
3.2 Dispersão aquosa do HGO	37
3.3 Redução química do HGO com hidrazina (N_2H_4): rHGO	38
3.4 Síntese de Nanofios de Prata (AgNWs)	40
3.5 Fabricação de filmes finos	49
4 Técnicas Experimentais	55
4.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	55
4.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IR)	57
4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman	58
4.4 Difração de Raios-X (XRD)	60
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.6 Caracterizações Elétricas	63
4.7 Transmittância Óptica	64
5 Resultados e discussões	67
5.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	67
5.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IR)	70
5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman	72
5.4 Difração de Raios-X (XRD)	77
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
5.6 Aplicações dos filmes finos em Eletrônica Orgânica	85
5.6.1 Filmes finos como Eletrodos Condutores Transparentes (TCEs)	85
5.6.2 Figuras de Mérito (FoM)	112
6 Conclusões e Perspectivas	124
Bibliografia	125

Lista de Figuras

1.1	Representação dos formatos dos orbitais atômicos s, p_x , p_y e p_z	17
1.2	Configuração eletrônica do carbono nos estados fundamental e excitado, onde as setas rosas representam um único elétron.	17
1.3	Representação da formação dos orbitais hibridizados sp^3 , sp^2 e sp	18
1.4	Representação estrutural do (a) Grafite e do (b) Grafeno.	19
1.5	Estrutura do Óxido de Grafeno baseada nas modificações do modelo proposto por Lerf-Klinowski.	23
1.6	Estruturas do Óxido de Grafeno e do Óxido de Grafeno reduzido com hidrazina.	24
1.7	Diferentes Óxidos de Grafeno e suas diferentes rotas de síntese esquematizadas.	25
1.8	Esquema ilustrativo da estrutura do Nanofio de Prata.	27
3.1	Primeiro banho de gelo da síntese do HGO - adição da água deionizada, ácido sulfúrico e grafite em pó. (a) Banho de gelo. (b) Dispersão cinza após adicionar água DI, H_2SO_4 e grafite em pó.	31
3.2	Primeiro banho de gelo da síntese do HGO - adição do permanganato de potássio. (a) Dispersão na cor preta após adicionar a primeira parte do $KMnO_4$. (b) Dispersão azulada após adicionar a segunda parte do $KMnO_4$. (c) Dispersão azul escura após adicionar a terceira parte do $KMnO_4$	32
3.3	Banho de gelo durante 2 h. (a) Dispersão no banho de gelo após 2 h. (b) Dispersão cinza azulada ao atingir a temperatura ambiente.	33
3.4	Segundo banho de gelo da síntese de HGO - adição de água deionizada. (a) Dispersão marrom clara ao adicionar água DI. (b) Dispersão marrom escura com fundo vinho após 20 min. (c) Dispersão vinho após atingir a temperatura ambiente.	35
3.5	Final do processo de oxidação da síntese de HGO. (a) e (b) Dispersão amarelada ao adicionar o H_2O_2 . (c) Dispersão após 48 h de decantação.	35
3.6	Processo de purificação do HGO. (a) Pasta de HGO formada após a purificação. (b) Folhas de HGO secas.	37
3.7	Dispersão aquosa do HGO a uma concentração de 0.2 mg/mL.	38
3.8	Banho de glicerina para redução do HGO com hidrazina.	38
3.9	Reação de redução química do HGO com hidrazina. (a) Dispersão de HGO antes da redução com N_2H_4 . (b) Dispersão dentro banho de glicerina. (c) Dispersão de HGO depois da redução com N_2H_4	40
3.10	Limpeza de vidraria com água régia. (a) Água régia usada. (b) e (c) Água régia nova.	41
3.11	Síntese de AgNWs esquematizada.	42
3.12	Soluções preparadas para a síntese de AgNWs. (a) Solução base. (b) Solução semente. (c) Solução precursora.	43
3.13	Preparo do banho de silicone para a síntese de AgNWs. (a) Montagem do banho de silicone. (b) Estabilização da temperatura do silicone em 120 °C.	44
3.14	Variações na coloração da solução durante a primeira hora decorrida da síntese de AgNWs. Cores da solução: (a) amarelo claro. (b) laranja claro. (c) laranja intenso. (d) laranja claro. (e) marrom claro com fundo laranja.	45

3.15	Variações na coloração da solução entre a primeira e a quarta hora decorrida da síntese de AgNWs. (a) Aparecimento do menisco esverdeado. Cores da solução: (b) marrom levemente esverdeada. (c) verde musgo com fundo marrom. (d) superfície esverdeada. (e) verde musgo. (f) verde clara. (g) superfície verde clara.	46
3.16	Variações na coloração da solução a quarta e quinta hora decorrida da síntese de AgNWs. Cores da solução: (a) acinzentada. (b) cinza esverdeada.	47
3.17	Coloide de AgNWs resfriado à temperatura ambiente após o final da síntese. . .	48
3.18	Purificação do coloide de AgNWs. (a) Após adicionar acetona no coloide. (b) Após redispersar o coloide em etanol.	48
3.19	Limpeza dos substratos. (a) Substratos cortados com dimensões 1.5 cm x 1.5 cm. (b) Substratos limpos armazenados em álcool isopropílico.	50
3.20	Deposição por <i>sprayer</i> esquematizada.	51
3.21	Dispersão e filmes de rHGO. (a) Dispersão do rHGO em etanol a uma concentração de 0.1 mg/mL. (b) e (c) Filmes transparentes de rHGO com um volume de 4 mL para uma altura da caneta em 20 cm.	52
3.22	Dispersão e filmes de AgNWs. (a) Dispersão de AgNWs em etanol a uma concentração de 2 wt%. (b) Filme transparente de AgNWS com um volume de 3 mL para uma altura da caneta em 17 cm.	52
3.23	Misturas das dispersões de AgNWs e rHGO com diferentes proporções. (a) 90%/10%. (b) 80%/20%. (c) 70%/30%. (d) 60%/40%. (e) 50%/50%.	53
3.24	Filmes híbridos produzidos com as misturas dos coloides de AgNWs e rHGO. .	54
3.25	Filmes híbridos produzidos com a deposição em camadas AgNWs/rHGO. . . .	54
3.26	Filmes híbridos produzidos com a deposição em camadas rHGO/AgNWs. . . .	54
5.1	Espectro de absorbância UV-VIS para a dispersão aquosa de HGO, normalizado ao máximo da intensidade da banda em 230 nm.	67
5.2	Espectro de absorbância UV-VIS para a dispersão aquosa de rHGO, normalizado ao máximo da intensidade da banda em 265 nm.	68
5.3	Espectro de extinção UV-VIS para os AgNWs purificados, normalizado ao máximo da intensidade da banda em 388 nm.	69
5.4	Espectro FTIR normalizado para o grafite em pó.	70
5.5	Espectro FTIR normalizado para o HGO.	71
5.6	Espectro FTIR normalizado para o rHGO.	72
5.7	Espectro Raman para o grafite em pó, normalizado ao máximo da intensidade da banda G em 1578 cm^{-1}	73
5.8	Espectro Raman para o HGO, normalizado ao máximo da intensidade da banda D em 1330 cm^{-1}	74
5.9	Espectro Raman para o rHGO, normalizado ao máximo da intensidade da banda D em 1330 cm^{-1}	75
5.10	Espectros Raman do HGO e do rHGO, com a razão entre as intensidades das bandas D e G, normalizados ao máximo da intensidade da banda D em 1330 cm^{-1}	76
5.11	Difratograma para o grafite em pó, normalizado ao máximo da intensidade do pico em $2\theta = 26.5^\circ$	77
5.12	Difratograma para o HGO, normalizado ao máximo da intensidade do pico em $2\theta = 10.8^\circ$	78
5.13	Difratograma normalizado para o rHGO, normalizado ao máximo da intensidade do pico em $2\theta = 5.0^\circ$	79

5.14	Difratograma para os AgNWs, normalizado ao máximo da intensidade do pico em $2\theta = 38.2^\circ$	80
5.15	Imagens do MEV de diferentes regiões e com diferentes magnificações da primeira amostra, com concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol de 5 wt%. (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Região 3. (d) Região 4.	81
5.16	Estimativa dos diâmetros dos AgNWs em diferentes regiões e com diferentes magnificações para a primeira amostra, com concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol de 5 wt%. (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Região 3.	82
5.17	Imagens do MEV de diferentes regiões e com diferentes magnificações da segunda amostra, com concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol de 0.5 wt%. (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Região 3. (d) Região 4.	83
5.18	Estimativa dos diâmetros dos AgNWs em diferentes regiões e com diferentes magnificações para a segunda amostra, com concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol de 0.5 wt%. (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Região 3.	84
5.19	Resistência de folha e transmitância para os filmes de rHGO dispersos em etanol a uma concentração de 0.1 mg/mL, com altura da caneta em 20 cm.	86
5.20	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 15 cm.	90
5.21	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 16 cm.	91
5.22	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 17 cm.	92
5.23	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 18 cm.	94
5.24	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 19 cm.	95
5.25	Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos da mistura dos coloides de AgNWs e rHGO.	101
5.26	Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos com a deposição em camadas AgNWs/rHGO.	103
5.27	Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos com a deposição em camadas rHGO/AgNWs.	105
5.28	Imagens de MEV para os filmes de rHGO, AgNWs e híbridos 1, 6 e 11 antes do teste de aderência. Parte central do filme (a) de rHGO. (b) de AgNWs. (c) Híbrido 1 (mistura dos coloides de AgNWs e rHGO). (d) Híbrido 6 (deposição em camadas do tipo AgNWs por baixo e rHGO por cima). (e) Híbrido 11 (deposição em camadas do tipo rHGO por baixo e AgNWs por cima).	110
5.29	Imagens de MEV para os filmes de rHGO, de AgNWs e híbridos 1, 6 e 11 após o teste de aderência. Parte central do filme (a) de rHGO. (b) de AgNWs. (c) Híbrido 1 (mistura dos coloides de AgNWs e rHGO). (d) Híbrido 6 (deposição em camadas do tipo AgNWs por baixo e rHGO por cima). (e) Híbrido 11 (deposição em camadas do tipo rHGO por baixo e AgNWs por cima).	111
5.30	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de rHGO produzidos com altura da caneta em 20 cm.	114
5.31	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 15 cm.	115
5.32	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 16 cm.	115
5.33	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 17 cm.	116

5.34	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 18 cm.	116
5.35	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 19 cm.	117
5.36	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes híbridos produzidos com mistura dos coloides de AgNWs e rHGO	117
5.37	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes híbridos produzidos com a deposição em camadas AgNWs/rHGO	118
5.38	Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes híbridos produzidos com a deposição em camadas rHGO/AgNWs.	118
5.39	Figura de Mérito versus transmitância óptica para os filmes de rHGO produzidos.	119
5.40	Figura de Mérito versus transmitância óptica para os filmes de AgNWs produzidos.	120
5.41	Figura de Mérito versus transmitância óptica para os filmes Híbridos produzidos.	120

Lista de Tabelas

5.1	Resistência de folha e transmitância para os filmes de rHGO dispersos em etanol a uma concentração de 0.1 mg/mL com altura da caneta em 20 cm.	86
5.2	Comparação entre filmes de rGO reportados na literatura e os obtidos neste trabalho.	87
5.3	Número de portadores e mobilidade de carga para os melhores filmes de rHGOs dispersos em etanol a uma concentração de 0.1 mg/mL, com altura da caneta aerógrafo em 20 cm.	88
5.4	Comparação de valores da literatura para a mobilidade de carga do grafeno monocamada, do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido.	88
5.5	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 15 cm.	90
5.6	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 16 cm.	91
5.7	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 17 cm.	93
5.8	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 18 cm.	94
5.9	Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 19 cm.	95
5.10	Comparação entre filmes de AgNWs reportados na literatura e os obtidos neste trabalho.	97
5.11	Melhores filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt%, com diferentes volumes do coloide e diferentes alturas da caneta aerógrafo. . .	98
5.12	Número de portadores e mobilidade de carga para os melhores filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt%, com diferentes volumes do coloide e diferentes alturas da caneta aerógrafo.	99
5.13	Proporção dos coloides de AgNWs e rHGO escolhida para cada filme híbrido para a deposição da mistura líquida dos dois coloides.	100
5.14	Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos da mistura dos coloides de AgNWs e rHGO.	101
5.15	Volume escolhido dos coloides de AgNWs e de rHGO para cada filme híbrido para a deposição em camadas do tipo AgNWs por baixo e rHGO por cima. . . .	102
5.16	Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos com a deposição em camadas AgNWs/rHGO.	103
5.17	Volume escolhido dos coloides de AgNWs e de rHGO para cada filme híbrido para a deposição em camadas do tipo AgNWs por baixo e rHGO por cima. . . .	104
5.18	Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos com a deposição em camadas rHGO/AgNWs.	105
5.19	Comparação entre filmes híbridos de AgNWs e rGO reportados na literatura e os obtidos neste trabalho.	106
5.20	Resistência de folha e transmitância para os melhores filmes híbridos de AgNWs e rHGO, com diferentes proporções entre os coloides e diferentes tipos de deposição.	107

5.21	Número de portadores e mobilidade de carga para os melhores filmes híbridos de AgNWs e rHGO, com diferentes proporções entre os coloides e diferentes tipos de deposição.	108
5.22	Comparação de materiais, resistência de folha (R_s), transmitância a 550 nm (T) e figura de mérito (FOM) entre este trabalho e dados da literatura.	122

1 Introdução

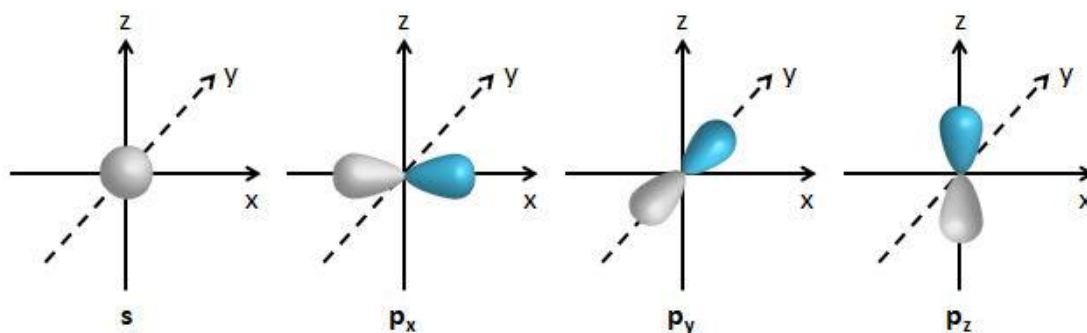
Neste primeiro capítulo, será apresentada uma introdução teórica sobre nanomateriais bidimensionais (2D) e unidimensionais (1D).

1.1 Grafeno

O carbono é o sexto elemento químico da tabela periódica e é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre. O carbono representa toda a base da Química Orgânica, que é uma área da Química que se dedica a estudar os diversos compostos formados por esse elemento [1]. O átomo de carbono possui 6 prótons, 6 elétrons, e pode ter 6, 7 ou 8 nêutrons, que correspondem aos isótopos ^{12}C , ^{13}C e ^{14}C , respectivamente [2]. O isótopo ^{12}C é o mais comum na natureza e corresponde 99% dos átomos de carbono, enquanto o isótopo ^{13}C corresponde a apenas 1%. Já o ^{14}C , apesar de ser o menos abundante, possui extrema importância nos estudos de datação geológica, visto que possui um elevado tempo de meia-vida [3], [4].

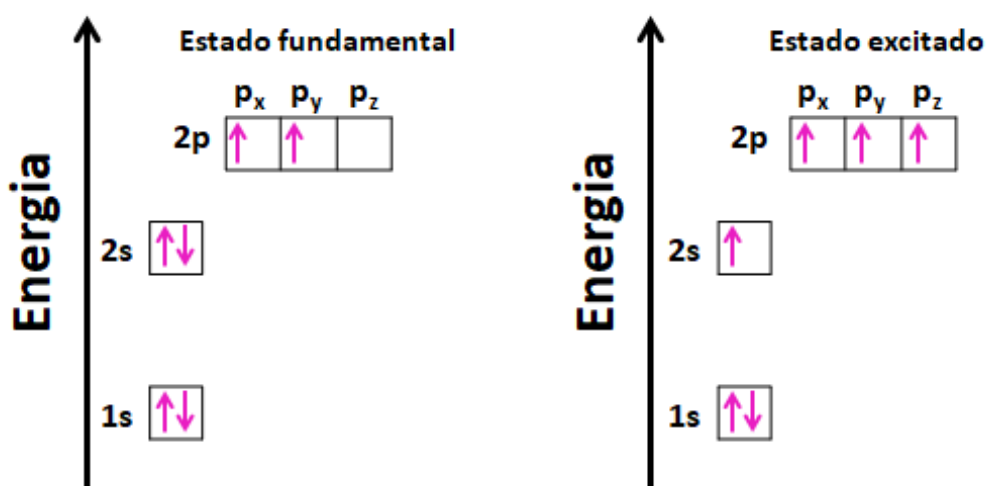
No estado fundamental, os 6 elétrons do carbono possuem uma configuração $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. O nível $1s^2$ é ocupado por dois elétrons, que estão fortemente ligados ao núcleo e que não participam das ligações químicas. Dessa forma, eles possuem uma pequena influência nas propriedades físicas dos materiais à base de carbono [5]. Já os níveis $2s^2$ e $2p^2$ são ocupados pelos outros quatro elétrons, que compõem a camada de valência. A presença de outros átomos juntamente com a pequena diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$, faz com que um dos elétrons que ocupa o orbital $2s$ seja promovido para um orbital p . Os orbitais ocupados são chamados de p_x e p_y , enquanto o orbital para o qual o elétron é promovido é chamado de p_z [6]. As figuras 1.1 e 1.2 seguintes apresentam, respectivamente, os formatos dos orbitais atômicos s , p_x , p_y e p_z e a configuração eletrônica do carbono nos estados fundamental e excitado.

Figura 1.1: Representação dos formatos dos orbitais atômicos s, p_x , p_y e p_z .



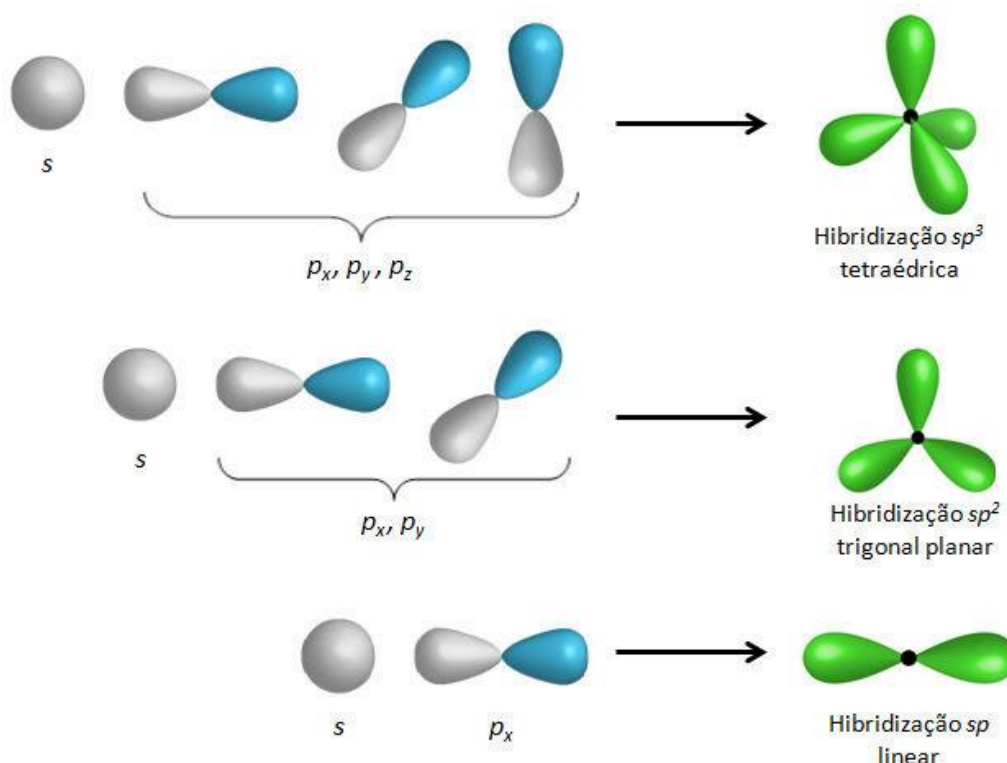
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 1.2: Configuração eletrônica do carbono nos estados fundamental e excitado, onde as setas rosas representam um único elétron.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Logo após ocorrer essa promoção do elétron do orbital 2s para um orbital desocupado 2p, acontece uma sobreposição desses orbitais, e tal fenômeno é denominado hibridização. A sobreposição do orbital 2s com os orbitais p_x , p_y e p_z , dão origem aos orbitais hibridizados sp, sp^2 e sp^3 , respectivamente. Isso permite que cada átomo de carbono faça até quatro ligações covalentes com outros átomos vizinhos [6]. O formato dos orbitais hibridizados sp, sp^2 e sp^3 são apresentados na figura 1.3 abaixo.

Figura 1.3: Representação da formação dos orbitais hibridizados sp^3 , sp^2 e sp .

Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

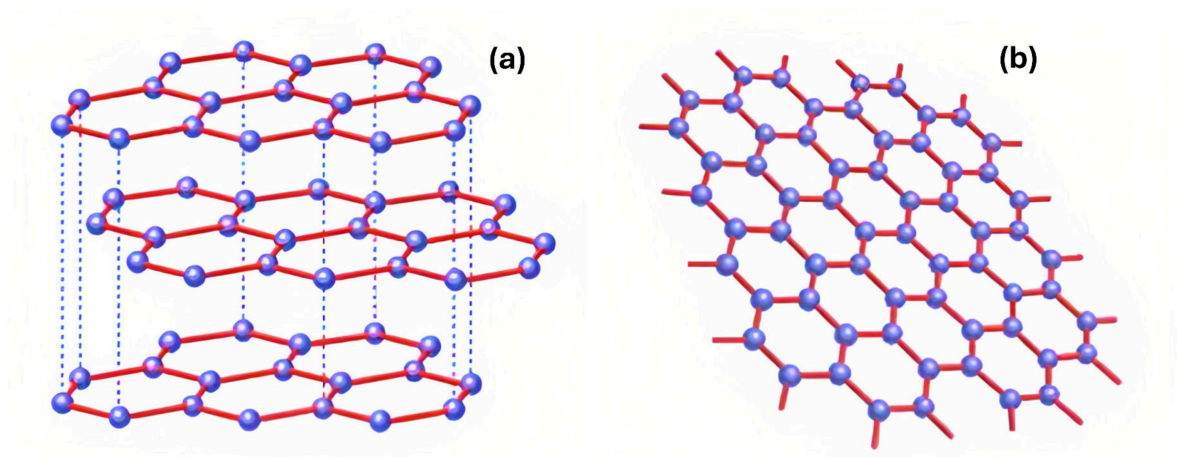
A hibridização é bastante importante, uma vez que a natureza das ligações químicas entre os átomos tem uma influência direta nas propriedades físico-químicas dos materiais, principalmente nas suas propriedades elétricas e mecânicas [7], [8], [9], como as propriedades condutoras e semicondutoras de compostos orgânicos, que estão relacionadas com a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono que compõem a cadeia orgânica principal [10]. Essa alternância é denominada conjugação eletrônica [11], [12].

Quando se estuda nanomateriais à base de carbono, os orbitais sp^2 e sp^3 são os mais importantes, pois eles explicam os dois alótropos originais do carbono, que são o diamante e o grafite. O diamante é composto unicamente por átomos de carbono que possuem hibridização sp^3 , na qual cada átomo realiza quatro ligações simples, que formam uma geometria tetraédrica. Já o grafite, é formado pelo empilhamento de múltiplas camadas de átomos de carbono com hibridização sp^2 , em que cada átomo faz duas ligações simples e uma ligação dupla, o que configura uma geometria trigonal plana [2]. Desse modo, a diferença entre os tipos de ligações existentes no diamante e no grafite faz com que esses materiais tenham propriedades eletrônicas muito distintas. Enquanto o diamante é um isolante, o grafite é eletricamente condutor na

direção planar, e essa condutividade elétrica tem origem na existência de elétrons livres que ocupam os orbitais p_z , situados acima e abaixo do plano constituído pelos orbitais sp^2 . A combinação e a deslocalização desses orbitais são responsáveis pela condutividade elétrica das folhas do grafite.

Para realizar ligações químicas covalentes, é preciso que aconteça um compartilhamento de elétrons entre os átomos, e isso é feito através da combinação dos orbitais atômicos. Quando ocorrem sobreposições frontais, elas dão origem às ligações denominadas sigma (σ). Quando as sobreposições são laterais, elas dão origem às ligações chamadas de pi (π) [2]. A combinação entre dois orbitais sp^3 formam orbitais ligantes e não ligantes, σ e σ^* , entre dois átomos de carbono, como é o caso do diamante. Já nos materiais sp^2 , como é o caso do grafite, os orbitais p_z formam ligações deslocalizadas com os átomos de carbono vizinhos, e a combinação dos orbitais p_z resultam nos orbitais ligantes e antiligantes, π e π^* , que são responsáveis pela deslocalização eletrônica, por exemplo, no grafeno, que é uma das formas alotrópicas do carbono, que nada mais é que o equivalente a uma única camada do grafite. A figura 1.4 a seguir mostra as estruturas do grafite e do grafeno.

Figura 1.4: Representação estrutural do (a) Grafite e do (b) Grafeno.



Fonte: Imagens retiradas de NETO *et al.* [1]

Em materiais que têm um grande número de átomos de carbono, como é o caso do grafite e do grafeno, os orbitais π e π^* formam as bandas de valência e condução, respectivamente, e a diferença de energia entre essas bandas que irá determinar as propriedades elétricas de um material. Mais especificamente, para materiais com hibridização sp^2 , essa diferença de energia ocorre entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO - do inglês *Highest Occupied*

Molecular Orbital) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO - do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [13]. Essa diferença de energia é chamada de *gap*. Se o *gap* é muito grande, é necessária muita energia para promover um elétron do HOMO para o LUMO, e isso restringe o movimento eletrônico, o que é característico de um material isolante. Em contrapartida, se o *gap* é suficientemente pequeno, é mais fácil excitar um elétron para o LUMO, o que caracteriza materiais semicondutores. Ademais, existe o caso excepcional do grafeno, que é um semicondutor de *gap* nulo, e que, por isso, possui excelentes condutividade e mobilidade eletrônica, que são obtidas através de baixíssimas energias [14].

O grafeno é um material bidimensional, formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 , dispostos em uma estrutura hexagonal, conforme foi mostrado na figura 1.4. O grafeno foi isolado a primeira vez por Geim e Novoselov [15], em 2004, através de um trabalho que consistiu em utilizar um método simples, no qual eles utilizaram fitas adesivas comerciais para a esfoliação de sucessivas camadas do grafite. A camada única isolada foi posteriormente chamada de grafeno.

O grafeno também ganhou grande destaque devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas, químicas, elétricas e ópticas, tais como suas altas condutividades elétricas e térmicas, elevada resistência mecânica e flexibilidade, transparência óptica superior a 95% na região do visível, uma enorme área superficial, alta mobilidade eletrônica, além de apresentar elevado módulo de Young, por exemplo [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22]. Essas propriedades permitem que o grafeno, assim como alguns de seus derivados como o Óxido de Grafeno (GO - do inglês, *Graphene Oxide*) e o Óxido de Grafeno Reduzido (rGO - do inglês, *Reduced Graphene Oxide*) possam ser aplicados em diversos produtos tecnológicos. Algumas de suas aplicações dentro do âmbito da eletrônica orgânica são em Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs), eletrodos transparentes, sensores diversos e em baterias. Atualmente a produção de grafeno em larga escala, com poucos defeitos estruturais e baixo custo ainda é um desafio para as indústrias [23], [24], [25]. A técnica de crescimento químico na fase vapor (CVD) é amplamente utilizada para se obter grafeno (mono, bicamada ou de múltiplas camadas) apresentando poucos defeitos estruturais, entretanto, essa técnica exige diversas condições que dificultam sua plena implementação na indústria. No método CVD [26], [27], [28], o grafeno é crescido em substratos metálicos e são utilizadas altas temperaturas (superiores a 1000

°C). Após seu crescimento, é necessário transferi-lo para o substrato no qual ele será utilizado. Esse processo de transferência do grafeno para os mais diversos substratos (vidro, poliméricos, entre outros) causam defeitos estruturais e morfológicos que podem comprometer suas excelentes propriedades físico-químicas. Nesse contexto, técnicas alternativas, como a esfoliação mecânica e a oxidação e esfoliação química do grafite vêm sendo amplamente empregadas para se obter tanto o grafeno quanto seus derivados como os GOs e rGOs. A oxidação e esfoliação química do grafite permite sintetizar o GO, que pode ser interpretado como a versão oxidada do grafeno. Esse material pode ser produzido em larga escala e com custos de produção relativamente baixos quando comparados aos custos do sistema. O GO também pode ser facilmente disperso nos mais diversos meios, sejam eles orgânicos ou aquosos, sem que seja necessário o uso de surfactantes para estabilizar suas dispersões [29]. Os surfactantes são materiais eletricamente isolantes que limitam o processamento e o uso desses nanomateriais de carbono em dispositivos optoeletrônicos.

Neste trabalho, serão abordadas exclusivamente a síntese, as caracterizações e as aplicações tecnológicas dos Óxidos de Grafeno (GOs) e Óxidos de Grafeno reduzidos (rGOs) e, para um melhor entendimento de suas propriedades, será discutido mais sobre a obtenção e caracterização do GO na próxima seção.

1.2 Óxido de Grafeno (GO)

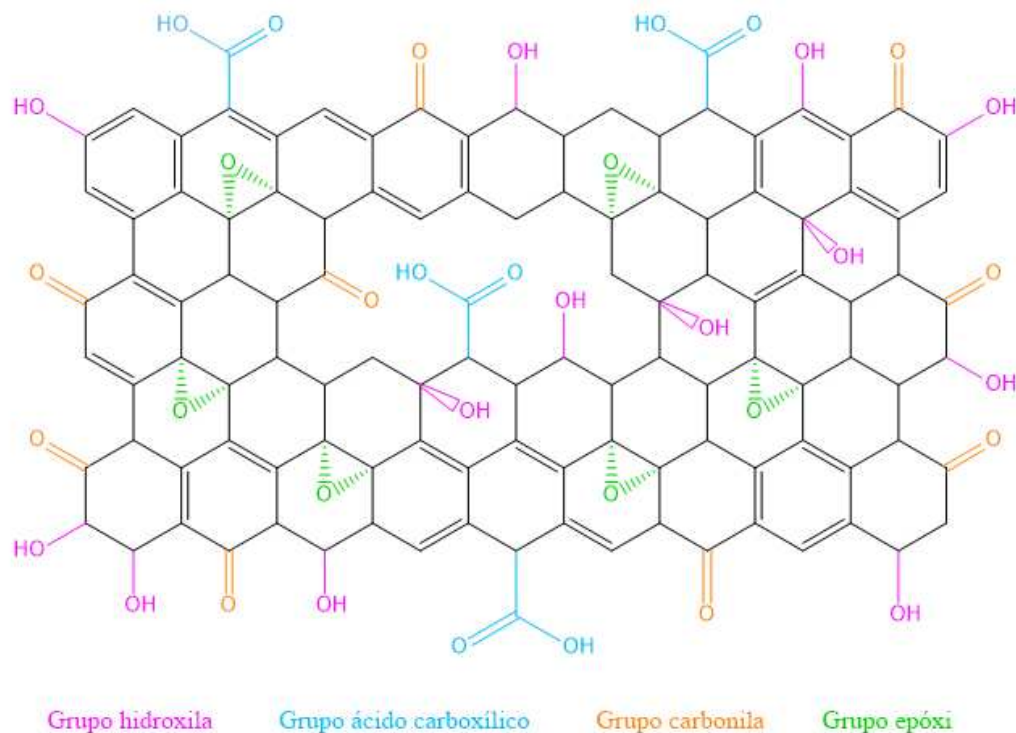
Com o avanço das pesquisas, vários materiais bidimensionais passaram a ser amplamente estudados e utilizados na ciência e tecnologia atualmente, tais como dissulfeto de molibdênio (MoS_2) [30], diseleneto de tungstênio (WSe_2) [31], nitreto de boro hexagonal (h-BN) [32], fosforeno [33], entre outros.

O Óxido de Grafeno, por sua vez, é um nanomaterial à base de carbono e é produzido a partir da oxidação e esfoliação química do grafite, ou seja, uma forma modificada do grafeno, onde grupos funcionais contendo oxigênio são adicionados à estrutura do grafeno [34], [35], [36]. Essas modificações ocorrem devido a um processo de oxidação do grafite, através do qual são inseridos diferentes grupos funcionais oxigenados na estrutura do grafite, tais como carbonilas (C=O), hidroxilas (OH), epóxi (C-O-C) e ácidos carboxílicos ou carboxilas (HO-C=O).

Em resumo, o GO é um nanomaterial composto por átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 ligados a diferentes grupos funcionais oxigenados. Assim, o Óxido de Grafeno não é um material bidimensional propriamente dito. Ele possui uma estrutura lamelar composta por camadas de grafeno funcionalizadas com esses grupos oxigenados. Apesar de não ser considerado estritamente bidimensional, o GO ainda apresenta propriedades interessantes, como condutividade elétrica, alta área superficial e estabilidade química, entre outros, como será visto mais adiante.

Existem diferentes modelos que foram propostos para o GO [36], [37], [38], mas o modelo que foi mais aceito pela comunidade científica foi originalmente proposto por Lerf-Klinowski [34]. Esse modelo define que os planos do GO são formados por dois tipos de domínios que estão aleatoriamente distribuídos: os domínios não oxidados, que são formados por áreas de grafeno puro com átomos de carbono com hibridização sp^2 , e os domínios oxidados, nos quais os átomos de carbono possuem hibridização sp^3 . Desse modo, os grupos epóxi e hidroxilas estão distribuídos de maneira aleatória no plano basal, e os grupos carboxilas e carbonilas se localizam nas bordas das folhas de GO [39]. Com o avanço das pesquisas, foi possível compreender melhor a estrutura do GO. Os estudos realizados por Gómez-Navarro *et al.* [40] e Erickson *et al.* [41], no ano de 2010, confirmaram que as estruturas dos Óxido de Grafeno e dos Óxido de Grafeno reduzidos realmente eram compostas por dois tipos de domínios, como proposto por Lerf-Klinowski. Entretanto, eles mostraram que esses domínios eram maiores do que foi previsto anteriormente por Lerf-Klinowski, e foi observado também que além desses domínios, existiam ainda vacâncias e buracos nessas estruturas. A estrutura do GO, mostrada na figura 1.5 abaixo, é baseada nas modificações do modelo proposto por Lerf-Klinowski.

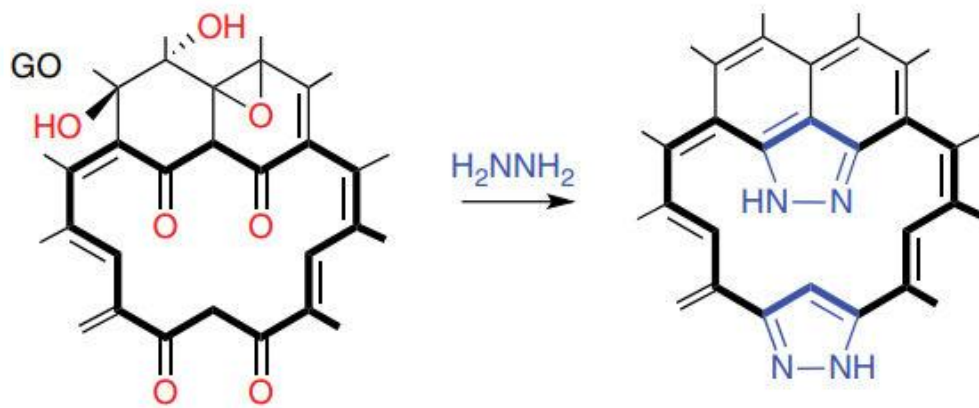
Figura 1.5: Estrutura do Óxido de Grafeno baseada nas modificações do modelo proposto por Lerf-Klinowski.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

No entanto, a maioria dos processos de esfoliação química utilizados para obter o Óxido de Grafeno resultam em um material não condutor [42], [43]. Para contornar esse problema, existem alguns processos que são realizados após a esfoliação, sendo um deles a redução química com hidrazina (N_2H_4), que dá origem ao Óxido de Grafeno reduzido. Esse nanomaterial ficou bastante conhecido através do trabalho de Stankovich *et al.* [44], que consistiu em preparar nanofolhas de grafeno, através da redução química de soluções aquosas do GO, utilizando hidrazina hidratada.

Figura 1.6: Estruturas do Óxido de Grafeno e do Óxido de Grafeno reduzido com hidrazina.



Fonte: Figura retirada de DIMIEV *et al.* [39]

A hidrazina é muito utilizada porque é um reagente que tem se mostrado bastante eficiente para realizar a redução química da dispersão aquosa do Óxido de Grafeno. Além disso, também é um poderoso agente redutor, capaz de remover grande parte dos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO [39], [44], [45], [46].

Enfim, o Óxido de Grafeno é um nanomaterial que vem sendo bastante utilizado atualmente na produção de Eletrodos Condutores Transparentes (TCEs), devido às suas boas propriedades elétricas e ópticas e, além disso, em geral, por possuir uma excelente aderência quando depositado em diferentes tipos de substratos [47], [48], [49]. Para a deposição de GO, os métodos mais comuns são baseados em técnicas de solução. O método de deposição mais utilizado é o *spin coating*, onde uma solução contendo GO é aplicada em um substrato giratório e, em seguida, é removido o solvente, deixando uma camada de GO depositada na superfície [50]. Outro método comumente utilizado é a deposição por *sprayer*, em que uma solução de GO é pulverizada sobre o substrato [51]. Também existem técnicas de deposição por impressão a jato de tinta (*inkjet*) [52], *dip coating* [53] e deposição a vácuo de soluções (*vacuum filtration*) [54]. Essas técnicas são mais adequadas para a deposição de Óxido de Grafeno em substratos planos.

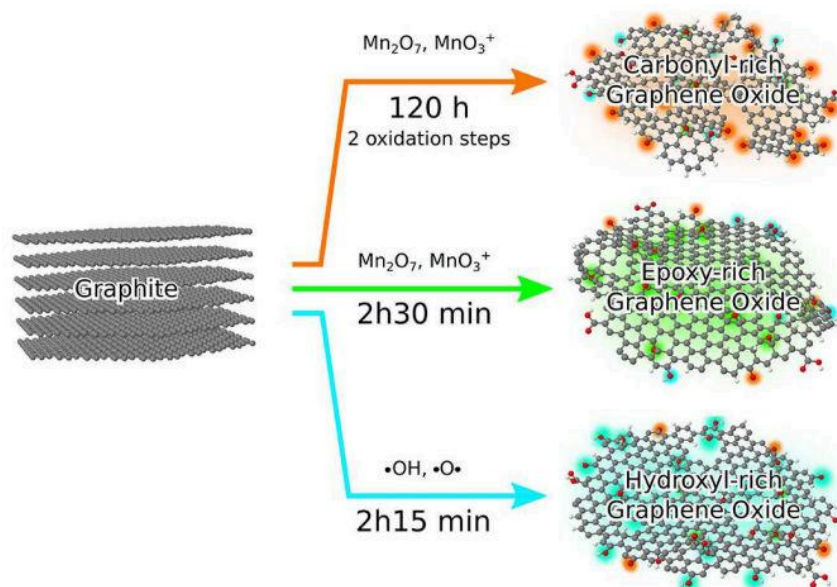
A aderência do Óxido de Grafeno depositado em diferentes tipos de substratos pode variar dependendo de vários fatores, como a natureza do substrato, o método de deposição utilizado e as condições do processo. Como dito, geralmente a aderência do GO é excelente, mas pode ser influenciada por interações químicas e físicas entre o Óxido de Grafeno e o subs-

trato. Por isso, caso seja necessário melhorar a aderência, podem ser aplicados métodos de funcionalização do substrato ou tratamentos de superfície antes da deposição do GO. Isso pode envolver a introdução de grupos químicos específicos na superfície do substrato, por exemplo, a fim de promover uma melhor ancoragem do Óxido de Grafeno.

1.3 Óxido de Grafeno rico em grupos Hidroxila (HGO)

O Grupo Nano da UFJF possui o foco de suas pesquisas voltado para as sínteses dos diferentes Óxidos de Grafeno, dentre eles, o CGO (Óxido de Grafeno rico em grupos Carbonila), o EGO (Óxido de Grafeno rico em grupos Epóxi) e o HGO (Óxido de Grafeno rico em grupos Hidroxila) [55]. Sendo assim, as sínteses dos GOs são reproduzidas e modificadas seguindo alguns trabalhos da literatura, como os de KRISHNAMOORTHY *et al.* [56] e de CHEN *et al.* [57]. As diferentes rotas de síntese dos GOs feitas pelo grupo são esquematizadas na figura 1.7 seguinte.

Figura 1.7: Diferentes Óxidos de Grafeno e suas diferentes rotas de síntese esquematizadas.



Fonte: Figura retirada de DE LIMA *et al.* [55]

Para este trabalho, foi escolhido o GO rico em grupos hidroxila (HGO), devido ao fato de ele apresentar uma melhor resistência de folha e também uma melhor condutividade elétrica [55], [58], se comparado demais GOs produzidos pelo Grupo Nano, que são características desejáveis para a fabricação de TCEs. Através do trabalho CHEN *et al.* [57], foi mostrado

que, modificando parte da rota de síntese do GO, é possível alterar a quantidade de espécies de grupos funcionais oxigenados presentes na sua estrutura, ou seja, é possível ter a predominância de um grupo em detrimento dos outros. Para a síntese do GO rico em grupos hidroxila, são feitas mudanças no meio oxidante, o que permite a formação de nanofolhas com quantidades aumentadas de grupos hidroxila, em comparação aos outros grupos funcionais presentes na estrutura.

1.4 Nanofios de Prata (AgNWs)

Novas pesquisas em nanomateriais mostraram a possibilidade de se desenvolver e estudar os chamados materiais unidimensionais. Dentre eles, se destacam os nanofios metálicos, em especial, os Nanofios de Prata (AgNWs - do inglês, *Silver Nanowires*), que são estruturas extremamente simples, formadas por fios constituídos por núcleos de átomos de prata.

Os AgNWs são nanomateriais unidimensionais com propriedades únicas que têm sido amplamente estudados e utilizados em diversas áreas da ciência e tecnologia. Eles possuem diâmetros na faixa de nanômetros e comprimentos na escala micrométrica. Os AgNWs são conhecidos por sua alta condutividade elétrica, o que os torna adequados para aplicações em eletrônica e dispositivos optoeletrônicos. Eles podem ser incorporados em eletrodos transparentes flexíveis, como filmes ou revestimentos, permitindo a fabricação de telas sensíveis ao toque, células solares, *displays* eletrocromáticos e dispositivos de iluminação [59], [60], [61], [62], [63], [64], [65].

Além disso, os AgNWs também mostram propriedades antimicrobianas, o que tem levado ao seu uso em revestimentos antibacterianos para superfícies, como equipamentos médicos, embalagens de alimentos e tecidos. Essa capacidade de inibir o crescimento de microrganismos é de grande interesse para a área de saúde e pode ajudar a prevenir infecções hospitalares [66], [67]. Os AgNWs também têm sido explorados em aplicações catalíticas, devido à sua alta área de superfície e propriedades químicas especiais. Eles podem ser usados como catalisadores eficientes em reações químicas, como a redução de compostos orgânicos, a produção de hidrogênio e a síntese de materiais nanocompósitos [68], [69]. Em resumo, os Nanofios de Prata oferecem um potencial significativo em diversas áreas da ciência e tecnologia, incluindo

eletrônica, optoeletrônica, antimicrobianos e catálise. Seu uso promissor está impulsionando pesquisas contínuas e desenvolvimento de novas aplicações.

A figura 1.8 a seguir mostra um esquema que ilustra a estrutura de um Nanofio de Prata (AgNW).

Figura 1.8: Esquema ilustrativo da estrutura do Nanofio de Prata.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Devido à prata ser um metal condutor, a síntese de AgNWs é amplamente empregada para produzir eletrodos altamente transparentes e condutores. Assim, de acordo com o que mostram diversos trabalhos na literatura [70], [71], [72], [73], [74], [75], é possível obter TCEs com propriedades comparáveis ou até superiores às do ITO, [76], [77], que é um óxido condutor transparente, muito utilizado na área de Eletrônica Orgânica.

Além das excelentes características ópticas e elétricas, esse material permite também a deposição direta sobre a superfície de substratos rígidos ou flexíveis utilizando técnicas mais baratas e escaláveis como impressão *inkjet* (jato de tinta) [78], *spray coating* (cobertura por spray) [79], *spin coating* (cobertura por rotação) [80] e *dip coating* (cobertura por gotejamento) [81], assim como alguns nanomateriais de carbono como o Óxido de Grafeno, por exemplo.

Os Nanofios de Prata ainda possuem uma afinidade com materiais à base de carbono. Devido a isso, os AgNWs juntamente como o GO, têm sido recentemente utilizados para fabricar Eletrodos Condutores Transparentes. Diversos trabalhos na literatura mostram que é possível obter eletrodos altamente transparentes e condutores, e ainda flexíveis, através da combinação desses dois nanomateriais, com valores baixos para a resistência de folha e altos para a transmitância [82], [83], [84], [85], [86], [87], [88]. Assim, essas pesquisas mostram que esses TCEs podem ser utilizados como uma alternativa ao ITO, para a fabricação de diversos dispositivos optoeletrônicos, dentre eles, Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) e células solares.

2 Objetivos e Justificativa

Nas últimas décadas os Eletrodos Condutores e Transparentes (TCEs) têm sido amplamente estudados, devido à crescente necessidade de produzir novos Dispositivos Eletrônicos. Um dos TCEs mais utilizados é o Óxido de Índio e Estanho (ITO), sendo seu principal uso como filme fino condutor transparente, aplicado em dispositivos eletrônicos. Porém, o ITO possui a desvantagem de ser rígido e frágil, o que o torna inadequado para ser aplicado em dispositivos eletrônicos flexíveis, além também de possuir um alto custo comercial [89], [90]. Para contornar esse problema, é necessário o desenvolvimento de novos Filmes Transparentes e Condutores (FTCs). Os FTCs podem ser construídos de vários materiais que combinam transparência e condutividade. Alguns desses materiais incluem nanofios de prata, nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno, malhas metálicas e polímeros condutores. Todos esses materiais podem ser depositados ou transferidos para substratos flexíveis. As malhas metálicas consistem em um fino padrão metálico feito de prata ou cobre em forma de uma malha que pode ser transferido ou laminado diretamente sobre um substrato flexível, por exemplo [91]. Os polímeros condutores são materiais orgânicos que também apresentam condutividade e flexibilidade. Dentre os polímeros mais utilizados da atualidade pode-se citar o poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) e o polyaniline (PANI) [92].

Os materiais à base de carbono, como nanotubos de carbono, grafeno e óxido de grafeno podem apresentar excelente condutividade elétrica e flexibilidade. Eles podem ser incorporados em filmes finos e transparentes ou serem depositados diretamente sobre superfícies flexíveis para criar novos FTCs. Pode-se usar também os nanofios metálicos, tais como os nanofios de prata. Os nanofios metálicos oferecem sempre ótimas condutividades elétricas e transparência. Esses materiais têm despontado como promissores materiais para a fabricação de eletrodos condutores e transparentes para eletrônica em geral. Dessa forma, esses novos materiais tecnológicos estão sendo estudados e apontados como uma alternativa concreta para contornar as limitações do ITO como FTC para dispositivos flexíveis. Cada uma dessas opções tem suas próprias vantagens e desafios, e as pesquisas mais recentes objetivam o aprimoramento de suas performances, durabilidade e os processos de produção para sua adoção em larga escala

na eletrônica de dispositivos flexíveis [93], [94].

Dentre os nanomateriais de carbono mais estudados atualmente, neste trabalho será dado destaque aos Óxidos de Grafeno. Eles têm se mostrado um material interessante para essas aplicações, tendo em vista que podem apresentar alta transmitância, alta flexibilidade e boas condutividades elétricas sob certas condições específicas. Alguns Óxidos de Grafeno reduzidos já foram reportados na literatura com características elétricas e ópticas bem próximas dos Óxidos Condutores Transparentes, porém, ao custo de altas temperaturas [48], o que inviabiliza o uso em materiais flexíveis, como plásticos. Porém, existem pesquisas voltadas para a produção de rGOs a baixas temperaturas [95], como as que são desenvolvidas pelo Grupo Nano [58]. Apesar de o rGO produzido pelo grupo possuir ainda uma resistência de folha com algumas ordens de grandeza maiores que a do ITO, ele possui a grande vantagem de formar filmes finos muito transparentes, flexíveis e bastante aderentes na maioria dos substratos tradicionalmente usados na eletrônica, inclusive em substratos flexíveis.

Neste trabalho também será dado destaque aos Nanofios de Prata, que têm apresentado resultados bastante promissores para os objetivos propostos. Resultados da literatura mostram que é possível obter filmes finos com resistência de folha e transmitância óptica comparável aos óxidos metálicos transparentes convencionais [96], [97]. Atualmente, os filmes finos produzidos com AgNWs reportados na literatura apresentam, ao mesmo tempo, grande condutividade elétrica, altas transmitâncias e resistências de folha menores que a do ITO. Apesar de não serem tão aderentes aos substratos na formação de filmes finos como o GO, os AgNWs têm sido apontados também como um material a ser desenvolvido para aplicações em eletrônica [98], [99], [100], [101].

Este trabalho foi concebido com o intuito de estudar e aproveitar as boas características de ambos os materiais para produzir e otimizar filmes finos que possam atuar como Eletrodos Condutores Transparentes para aplicações em eletrônica flexível. O objetivo foi produzir filmes finos híbridos de Óxido de Grafeno reduzido rico em grupos Hidroxila (rHGO) e Nanofios de Prata, combinando a excelente aderência e flexibilidade do GO com as altas condução e transparência, e as baixas resistência de folha dos AgNWs.

3 Procedimentos experimentais

Neste capítulo, serão descritos todos os procedimentos utilizados para sintetizar o HGO, o rHGO e os AgNWs e para fabricar os filmes finos utilizando esses nanomateriais.

3.1 Síntese do Óxido de Grafeno rico em grupos Hidroxila (HGO)

Neste trabalho, o HGO foi sintetizado utilizando o método de Hummers' modificado [43], que consiste em obter o Óxido de Grafeno através da oxidação do grafite, realizando duas etapas: a primeira etapa, que é a oxidação, consiste em incorporar os diferentes grupos funcionais oxigenados na estrutura do grafite, promovendo um afastamento entre as suas camadas e, conseqüentemente, a esfoliação delas; e a segunda etapa, em que há uma continuação da oxidação e da esfoliação dessas camadas, e na qual também ocorre a inserção de água, tendo em vista que suas moléculas exercem um papel fundamental em relação à estequiometria do GO, o que permite obter um GO que possui nanofolhas com uma predominância dos grupos hidroxila em relação aos outros grupos funcionais presentes na sua estrutura. Além disso, esse método permite que as nanofolhas de HGO apresentem menos defeitos estruturais permanentes, como buracos e vacâncias em seu plano basal [55]. A rota química e procedimentos utilizados foram baseados nos trabalhos propostos por DE LIMA *et al.* [55] e por CHEN Ji *et al.* [57].

Os reagentes utilizados nesta síntese foram: ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Qhemis, reagente 1080 Q P.A. A.C.S.), grafite em pó puro (Synth, reagente analítico), permanganato de potássio (KMnO_4 , Sigma-Aldrich, reagente P.A. A.C.S.), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Sigma-Aldrich, reagente P.A.) e ácido clorídrico (HCl , Qhemis, reagente 37% P.A. A.C.S.). Aqui é válido ressaltar que é de extrema importância sempre manter os fornecedores de cada reagente utilizado, tendo em vista que qualquer mudança na pureza ou composição desses reagentes pode alterar os resultados das diferentes reações químicas que acontecem durante a síntese e, como consequência, o material final.

Para realizar a primeira etapa da síntese do HGO, que é a oxidação do grafite, um béquer de 600 mL foi colocado em uma cuba de metal, contendo um banho de gelo-água. Essa cuba foi posicionada em cima de uma chapa aquecedora, a princípio sem temperatura. Em seguida, foram adicionados no béquer, uma barra magnética, 24 mL de água deionizada (DI) e, lentamente, 92 mL de H_2SO_4 , respectivamente, sempre monitorando com um termômetro digital, para que a temperatura da dispersão não ultrapassasse 30 °C. Essa mistura foi submetida a uma agitação mecânica com rotação de 200 rpm, até que a temperatura se estabilizasse em 10 °C. Depois, foi adicionado no béquer 2g de grafite em pó, mantendo a agitação, durante um intervalo de tempo de 5 min. Nesse primeiro momento, a cor da dispersão se manteve cinza escuro, que é a cor característica do grafite. Esses processos são mostrados na figura 3.1 a seguir.

Figura 3.1: Primeiro banho de gelo da síntese do HGO - adição da água deionizada, ácido sulfúrico e grafite em pó. (a) Banho de gelo. (b) Dispersão cinza após adicionar água DI, H_2SO_4 e grafite em pó.

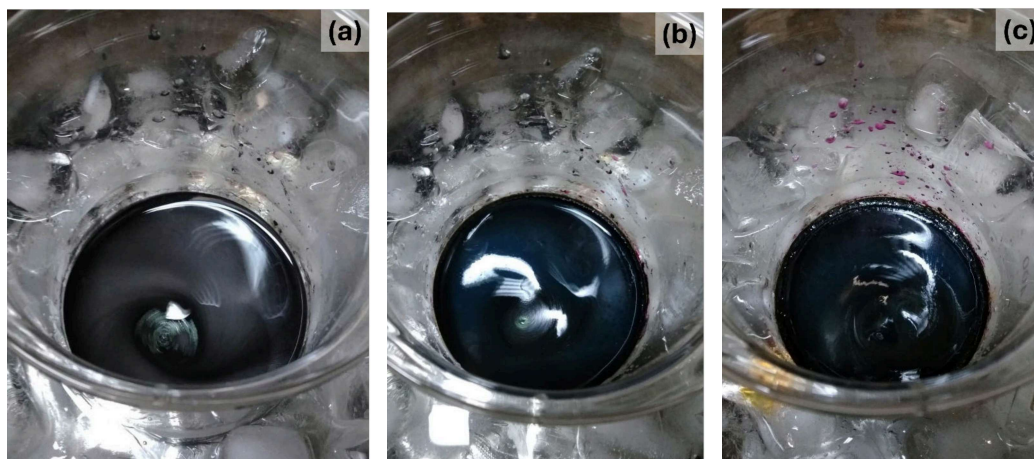


Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Em seguida, a fim de evitar grandes variações na temperatura da dispersão, os 6g permanganato de potássio foram divididos em três partes iguais de 2g, sendo que cada uma delas foi adicionada no béquer a cada 10 min, totalizando 30 min. Durante esse intervalo de tempo, não foi observada nenhuma mudança na coloração para verde escuro intenso, que está relacionada à formação dos íons permanganil (MnO_3^+) e do heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7), que é um forte agente oxidante, como geralmente é relatado na literatura para a síntese de GO [55], [102]. Assim, após adicionar a primeira parte do KMnO_4 , a cor da dispersão mudou de cinza escuro para preto. Já ao adicionar a segunda parte, a cor mudou de preto para uma tonalidade azul escura. E, finalmente, ao adicionar a terceira e última parte, a coloração da dispersão se tornou azul escura bem intensa. Logo, apesar de ter sido observada uma coloração escura, ela

não está relacionada à presença de Mn_2O_7 . Essas mudanças são mostradas na próxima figura 3.2.

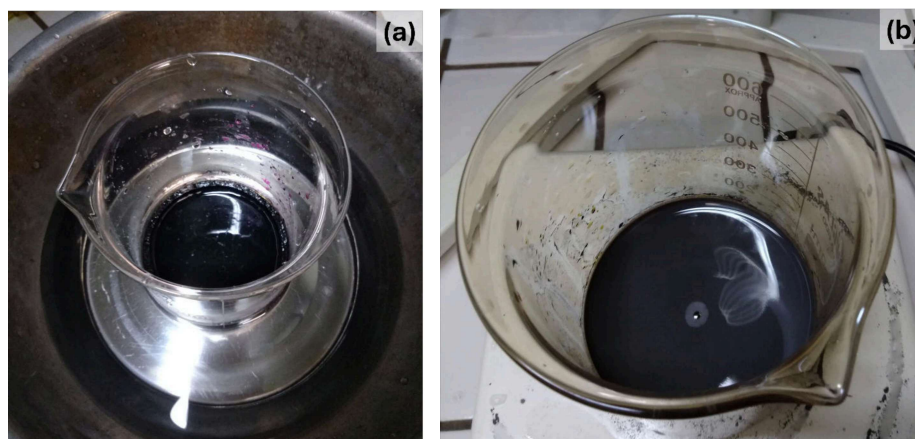
Figura 3.2: Primeiro banho de gelo da síntese do HGO - adição do permanganato de potássio. (a) Dispersão na cor preta após adicionar a primeira parte do KMnO_4 . (b) Dispersão azulada após adicionar a segunda parte do KMnO_4 . (c) Dispersão azul escura após adicionar a terceira parte do KMnO_4 .



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

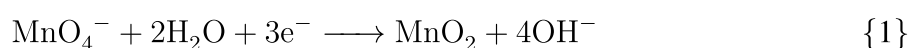
Ao término dessa etapa, ainda mantendo a rotação de 200 rpm, foi colocada uma temperatura de 100 °C na chapa aquecedora, e as temperaturas, tanto da dispersão, quanto da água presente no banho de gelo, foram monitoradas utilizando termômetros digitais. Decorridos 10 min, foi verificado que a água atingiu uma temperatura de 40 °C, enquanto a dispersão atingiu 55 °C. Neste momento, a dispersão permaneceu no banho de gelo durante mais 2 h. Após esse intervalo de tempo, o béquer contendo a dispersão foi retirada do banho de gelo e resfriada à temperatura ambiente, mantendo ainda a agitação. Por fim, ao atingir a temperatura ambiente, a dispersão se manteve em um tom de cinza azulado, como mostrado na figura 3.3 abaixo.

Figura 3.3: Banho de gelo durante 2 h. (a) Dispersão no banho de gelo após 2 h. (b) Dispersão cinza azulada ao atingir a temperatura ambiente.



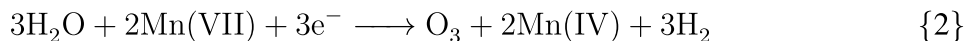
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Já para iniciar a segunda etapa da síntese de HGO, na qual ocorre um aumento na quantidade de grupos hidroxila (apesar de os outros grupos também estarem presentes na estrutura), foram adicionados 600 mL de água deionizada em um béquer de 1 litro, que foi levado na geladeira até que a água atingisse a temperatura de 10 °C. Novamente, outro banho de gelo-água foi preparado de maneira semelhante, e o béquer foi adicionado nele. Após isso, a dispersão preparada anteriormente foi adicionada nesse béquer contendo a água gelada, no decorrer de 20 min, sob agitação de 200 rpm. Após esse tempo, a cor da nova dispersão mudou para marrom, com um fundo vinho, sendo que essa mudança na coloração está relacionada à continuação da oxidação e da esfoliação do grafite, e geralmente está associada à formação de íons permanganato (MnO_4^-), que poderia ser considerado o principal oxidante na síntese do HGO, devido ao fato de que no início da oxidação foi adicionada água DI no H_2SO_4 antes da adição do KMnO_4 . Porém, é necessário considerar que durante a síntese, ocorrem muitas reações simultâneas no meio oxidado. Logo, ao adicionar a água DI, os íons permanganato podem se transformar em dióxido de manganês (MnO_2), no qual o manganês está no estado de oxidação +4 (Mn(IV)), através de sua decomposição devido à absorção de água, conforme mostra o trabalho de CHENEY *et al.* [103]. Essa reação química é mostrada a seguir.

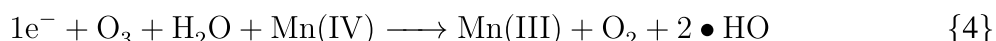
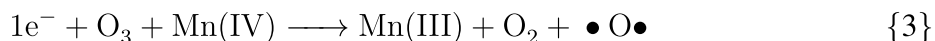


onde OH^- é o íon hidróxido. Recentemente, o trabalho de CHEN *et al.* [57] propôs

que o MnO_2 influencia bastante na estequiometria de GOs preparados com a adição de água em seu oxidante médio, mostrando que a decomposição pela água do Mn(VII), que é o manganês no estado de oxidação +7, produz moléculas de Ozônio (O_3), conforme mostra a reação química seguinte.



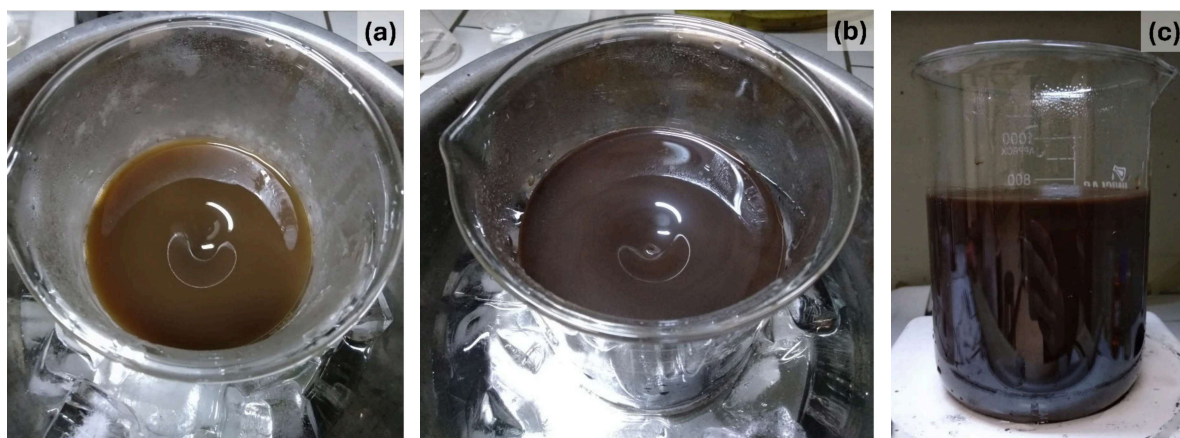
Como o meio oxidante utilizado para preparar o HGO foi composto por H_2SO_4 , KMnO_4 e água DI, e como também não ocorre a formação de Mn_2O_7 , MnO_4^- e MnO_3^+ , que são as principais espécies oxidantes responsáveis pela formação de GOs [55], é possível assumir que as moléculas de água interagiram com o H_2SO_4 e com KMnO_4 , produzindo outros agentes oxidantes. De fato, o trabalho de CHEN *et al.* [57] mostrou que o principal agente oxidante neste caso é o Ozônio, que pode ser decomposto pelo Mn(IV) no oxigênio atômico. Em contrapartida, as moléculas de O_3 também podem reagir na presença de Mn(IV), o que pode levar à formação de radicais hidroxila (OH). Essas reações químicas são apresentadas a seguir.



As moléculas de O_3 são fortes oxidantes. Além disso, a ausência de Mn_2O_7 , MnO_4^- e MnO_3^+ sugere que radicais de oxigênio e hidroxila são as principais espécies químicas responsáveis pela oxidação do grafite para formar o HGO.

Em seguida, o béquer foi retirado do banho de gelo, e foram aguardados alguns minutos até que a dispersão atingisse a temperatura ambiente. As modificações na coloração da dispersão, que indicam que as reações mencionadas acima aconteceram, são mostradas a seguir na figura 3.4.

Figura 3.4: Segundo banho de gelo da síntese de HGO - adição de água deionizada. (a) Dispersão marrom clara ao adicionar água DI. (b) Dispersão marrom escura com fundo vinho após 20 min. (c) Dispersão vinho após atingir a temperatura ambiente.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Na sequência, para interromper o processo de oxidação, foi adicionado à dispersão 10 mL de peróxido de hidrogênio, sob agitação de 200 rpm. Imediatamente após adicionar o H_2O_2 , a cor da dispersão se tornou amarelada, o que pode indicar um alto grau de oxidação sofrido pelo grafite [104]. Após isso, a dispersão permaneceu tampada e decantando durante 48 h. Após esse intervalo, foi descartado o máximo possível do sobrenadante que foi formado para, assim, dar início à purificação do HGO. Todo esse processo é mostrado a seguir na figura 3.5.

Figura 3.5: Final do processo de oxidação da síntese de HGO. (a) e (b) Dispersão amarelada ao adicionar o H_2O_2 . (c) Dispersão após 48 h de decantação.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

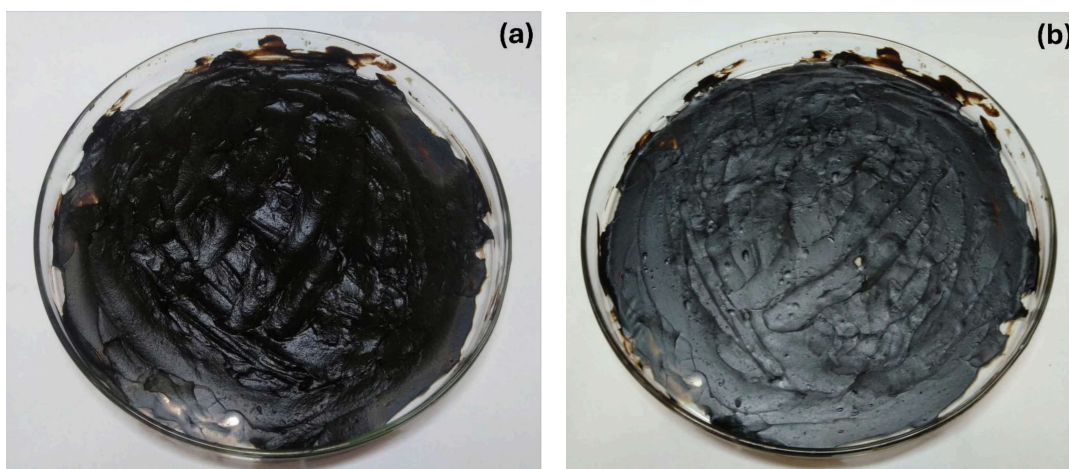
Para a purificação, foram necessárias 3 lavagens. Para a primeira lavagem, foram

adicionados 180 mL de água deionizada e uma barra magnética em um béquer de 600 mL. O béquer então foi colocado em cima de uma chapa aquecedora, sob agitação de 200 rpm. Então, lentamente, foi adicionado no béquer 20 mL de HCl. Logo em seguida, a dispersão preparada anteriormente foi adicionada no béquer e foi deixada agitando durante 5 min. Em seguida, a dispersão foi passada para tubos falcon para centrifugação a 7000 rpm, a uma temperatura de 10 °C, durante 5 min. Após isso, os tubos foram retirados da centrífuga, o sobrenadante formado foi descartado, e a pasta escura que foi depositada no fundo dos tubos foi retirada com uma espátula e armazenada em uma Placa de Petri de vidro. Esse processo foi repetido até que toda a dispersão virasse pasta. Para as próximas lavagens, foram repetidos exatamente os mesmos passos descritos anteriormente.

Finalmente, a pasta de HGO formada foi colocada em uma membrana de diálise, suspensa dentro de um béquer contendo água deionizada, com o intuito de terminar o processo de purificação e evitar quebra na estrutura do GO, geralmente causadas quando o GO é levado diversas vezes na centrífuga. Esse sistema de diálise durou 7 dias, havendo trocas frequentes da água deionizada, até que o pH estivesse próximo de 6 (que é o pH da água DI), indicando que todas as impurezas na pasta de GO foram eliminadas.

Por último, a membrana foi retirada da água, e a pasta de HGO foi passada para uma Placa de Petri de vidro, que foi levada em uma estufa secadora a uma temperatura de 60 °C, até que estivesse totalmente seca. Após retirar da estufa e aguardar esfriar à temperatura ambiente, o HGO seco foi armazenado em tubos falcon.

Figura 3.6: Processo de purificação do HGO. (a) Pasta de HGO formada após a purificação. (b) Folhas de HGO secas.

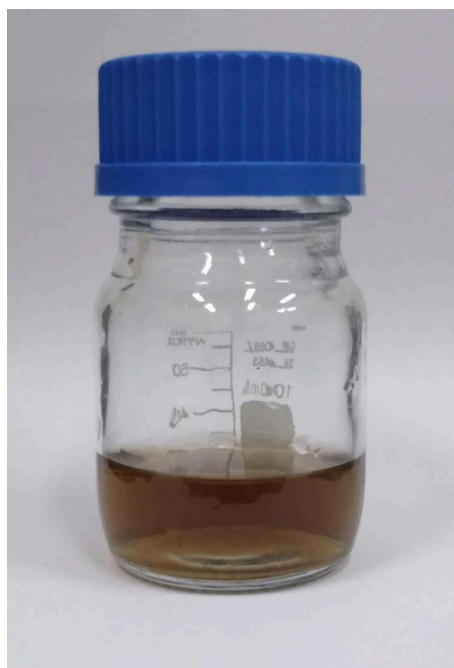


Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

3.2 Dispersão aquosa do HGO

Dispersões aquosas do HGO foram preparadas a uma concentração de 0,2 mg/mL. Para isso, 10 mg das folhas secas do HGO foram pesados em uma balança analítica e colocados em um béquer de 100 mL contendo 50 mL de água deionizada. Essa dispersão foi levada em um sonicador, durante 30 min. O coloide já disperso foi armazenado em um frasco reagente de vidro com tampa, onde permaneceu decantando durante 24 h. A coloração final apresentada foi marrom claro transparente, conforme mostra a figura 3.7.

Figura 3.7: Dispersão aquosa do HGO a uma concentração de 0.2 mg/mL.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

3.3 Redução química do HGO com hidrazina (N_2H_4): rHGO

A redução química do HGO (0,2 mg/mL) com hidrazina foi feita em duas etapas, e os reagentes utilizados foram hidrazina hidratada (N_2H_4 , Merck Schuchardt OHG, reagente 80% em água) e hidróxido de amônio (NH_4OH , P.A./ISO).

Na primeira etapa, foi preparado um banho térmico com 500 mL de glicerina a 80 °C, montado conforme mostrado na figura 3.8 abaixo.

Figura 3.8: Banho de glicerina para redução do HGO com hidrazina.



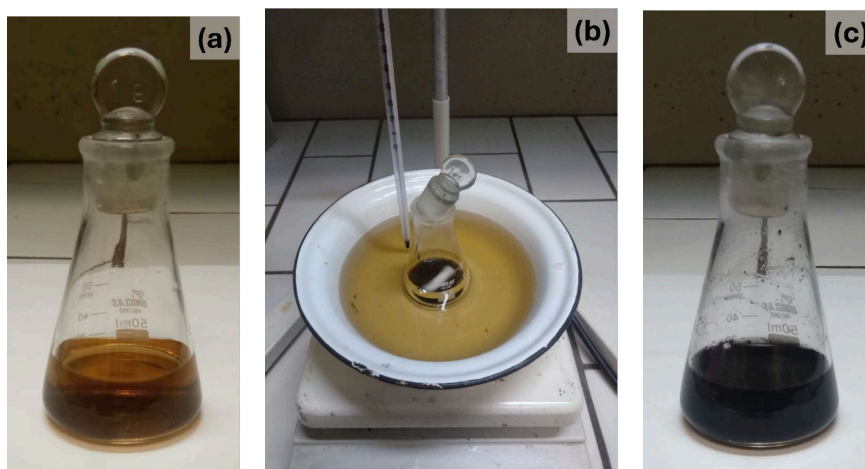
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Na segunda etapa, 12 mL do HGO já disperso na concentração de 0,2 mg/mL foram adicionados em um Erlenmeyer de 50 mL junto com uma barra magnética. O Erlenmeyer foi colocado sobre uma segunda chapa aquecedora, sob agitação magnética contínua de 200 rpm. Logo em seguida, foram adicionadas porções de 20 em 20 μl de NH_4OH na dispersão, e o seu pH foi monitorado, até que estivesse entre 11 e 12. Na sequência, foram adicionados 47 μl de hidrazina no Erlenmeyer e a dispersão foi tampada e permaneceu sob agitação durante alguns minutos, apenas para ocorrer a completa dissolução dos reagentes.

A hidrazina é um composto químico inorgânico com fórmula molecular N_2H_4 . Aqui é válido ressaltar dois pontos: i) que essa correção de pH com N_2H_4 se deve ao fato de que a hidrazina possui pH básico, enquanto o HGO possui pH levemente ácido. Logo, se não houver esse ajuste, ao adicionar a hidrazina, o HGO pode formar agregados e precipitar durante o processo de redução; e ii) a hidrazina é um líquido incolor com um odor característico que lembra amônia, e é um composto altamente reativo e tóxico, sendo inflamável e corrosivo. A hidrazina tem várias aplicações. Devido à sua alta reatividade, ela pode ser utilizada como combustível em motores de foguetes para fornecer energia e propulsão. Além disso, a hidrazina é usada como agente redutor em reações químicas, na remoção de oxigênio, na produção de pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos. Ela é utilizada na prevenção da corrosão em sistemas de água de resfriamento. Outra aplicação importante da hidrazina é como um componente em sistemas de controle de temperatura e pressão em usinas de energia nuclear. Portanto, apesar das inúmeras aplicações da hidrazina, ela deve ser manuseada com extrema precaução. É necessário seguir as regulamentações de segurança adequadas ao trabalhar com esse composto químico devido aos seus riscos potenciais para a saúde e o meio ambiente [105].

Com a dispersão já preparada, o Erlenmeyer com a tampa semiaberta foi inserido dentro banho térmico de glicerina (ainda mantido a 80°C na primeira chapa aquecedora) e foi submetido a uma agitação constante de 200 rpm, durante 1 h. Decorrido esse tempo, o Erlenmeyer foi retirado da glicerina e resfriado até a temperatura ambiente. Ao final de todo esse processo, a coloração final da dispersão se tornou preta, confirmando que ocorreu a redução química.

Figura 3.9: Reação de redução química do HGO com hidrazina. (a) Dispersão de HGO antes da redução com N_2H_4 . (b) Dispersão dentro banho de glicerina. (c) Dispersão de HGO depois da redução com N_2H_4 .



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

3.4 Síntese de Nanofios de Prata (AgNWs)

Limpeza de vidraria

Primeiramente, foi feita uma limpeza rigorosa em toda a vidraria que foi utilizada para essa síntese, pelo fato de que contaminantes de qualquer tipo (orgânicos e/ou metais) podem afetar negativamente a formação de nanoestruturas [106].

Os reagentes utilizados para essa limpeza foram: ácido clorídrico (HCl, Qhemis, reagente 37% P.A. A.C.S.), ácido nítrico (HNO_3 , P.A. A.C.S.), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Qhemis, reagente 1080 Q P.A. A.C.S.) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Sigma-Aldrich, reagente P.A.). Também foi utilizado detergente alcalino Extran (Merck S.A., MA 01).

Em um primeiro momento, a vidraria foi levada em um ultrassom de banho, durante 30 min, a uma temperatura de 60 °C, em um recipiente contendo água deionizada e um pouco de detergente alcalino. Depois, ela foi levada novamente no ultrassom de banho, mas dessa vez apenas com água deionizada, durante 15 min, a 60 °C. Após esse processo, toda a vidraria foi enxaguada diversas vezes com água deionizada.

Após o passo anterior, as vidrarias foram preenchidas com água régia usada, na proporção de 3:1 (60 mL de HCl, para 20 mL de HNO_3), e assim permaneceram durante 10 min. Depois, novamente, todas as vidrarias foram enxaguadas com água deionizada. Logo após, foi prepa-

rada uma água régia nova, também na proporção 3:1. A solução ficou reagindo durante 30 min, com o frasco semiaberto, para que os gases formados na reação fossem eliminados. Após isso, as vidrarias foram enchidas novamente, e assim permaneceram durante mais 10 min. Na sequência, foram enxaguadas com água deionizada.

Figura 3.10: Limpeza de vidraria com água régia. (a) Água régia usada. (b) e (c) Água régia nova.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Por fim, a vidraria foi limpa utilizando solução Piranha, que foi preparada na proporção 3:1 (6 mL de H_2SO_4 , para 2 mL de H_2O_2), em um béquer de 10 mL, onde ficou reagindo durante 15 min. Após a reação, a solução foi passada em toda a vidraria e esta, por sua vez, novamente foi enxaguada diversas vezes com água deionizada.

Após todo esse procedimento de limpeza, toda a vidraria foi levada em uma estufa de esterilização e secagem a uma temperatura de 80 °C, até que estivesse completamente seca, e depois foi armazenada em um recipiente limpo com tampa, para a posterior utilização na síntese.

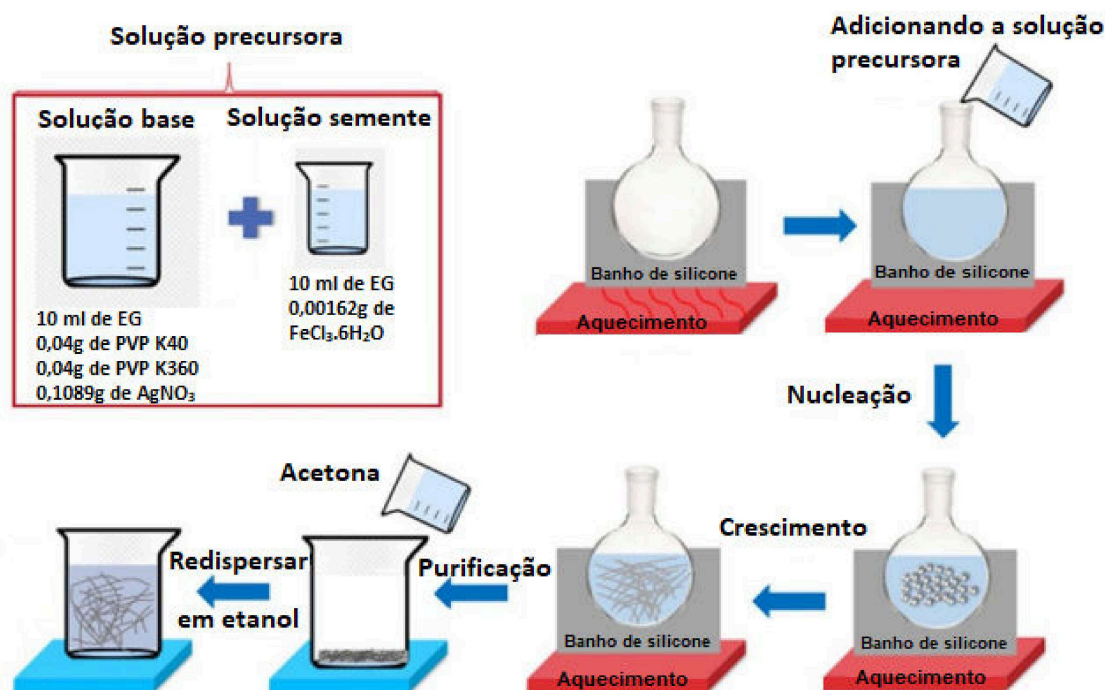
Síntese

Neste trabalho, os AgNWs foram sintetizados através de um processo de poliol modificado [107], devido ao seu alto rendimento e baixo custo. A rota química e procedimentos utilizados foram baseados nas propostas de VASEEM *et al* [72] e LI *et al* [73], nas quais foram feitas algumas modificações.

A figura 3.11 a seguir mostra um esquema que representa todo o processo da síntese de AgNWs, desde o preparo das soluções necessárias, bem como todos os reagentes utilizados

para prepará-las, passando pelo processo de reação química, até as últimas etapas, que são a purificação e a redispersão do coloide de nanofios.

Figura 3.11: Síntese de AgNWs esquematizada.



Fonte: Figura adaptada VASEEM *et al* [72].

Os reagentes utilizados nesta síntese foram: nitrato de prata (AgNO₃, Sigma-Aldrich, reagente P.A. A.C.S.), etilenoglicol (EG, C₂H₆O₂, Sigma-Aldrich), cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl₃.6H₂O, Sigma-Aldrich, reagente P.A.), polivinilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich; Mw = 40 000; Mw = 360 000), acetona ((CH₃)₂CO, Synth, reagente P.A. A.C.S.), e etanol puro (C₂H₅OH, Sigma-Aldrich, reagente A.C.S., ≥99,5%). Novamente, é válido enfatizar a importância de manter sempre os mesmos fornecedores de cada reagente utilizado, para que não haja nenhuma mudança na sua pureza e composição, de modo a garantir a reprodutibilidade da síntese. É válido ainda ressaltar que o nitrato de prata foi pesado no escuro, pelo fato de a prata ser um elemento químico fotossensível.

Para esta síntese, foram preparadas 3 soluções: uma solução base, uma solução semente e uma solução precursora. Tanto para a solução base, quanto para a solução semente, foram utilizados balões de 25 mL, e dentro de cada um deles foi colocada uma barra magnética de formato oval. Esses balões foram presos, cada um, por uma garra em um suporte e posicio-

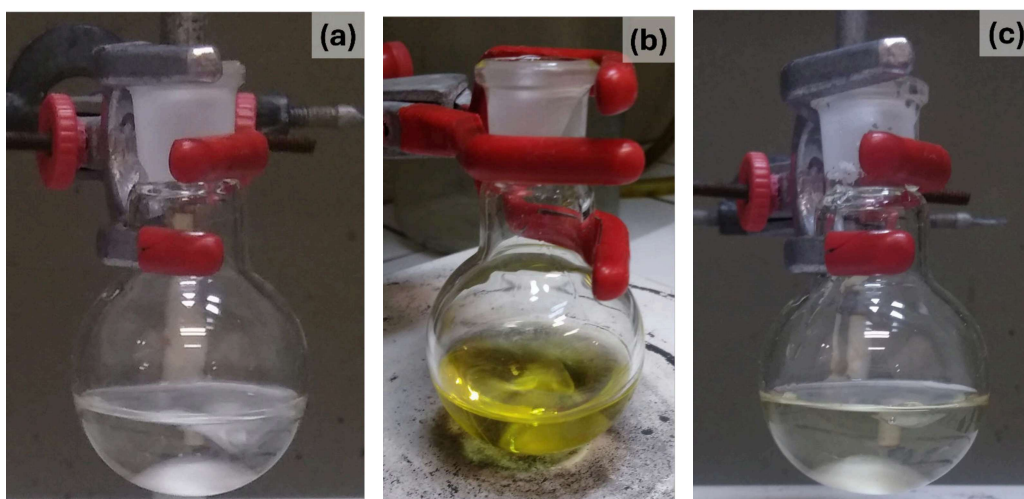
nados em cima de uma chapa aquecedora.

Para preparar a solução base, foram adicionados no balão, 10 mL de etilenoglicol e, em seguida, sob rotação constante de 600 rpm, 0,04 g do PVP de 40 000 juntamente com 0,04 g do PVP de 360 000, no decorrer de 45 min. Logo após, a solução permaneceu em agitação por mais 30 min, para haver a completa dissolução dos PVP's.

Já para o preparo da solução semente, também foram adicionados no balão 10 mL de etilenoglicol e colocada uma rotação constante de 600 rpm. Logo depois, foram adicionados, de uma só vez, 0,00162 g do FeCl_3 , onde foi possível observar imediatamente a mudança de cor da solução de transparente para amarela. Assim, a solução permaneceu sob agitação durante 45 min, até que ocorresse a total dissolução dos componentes.

Por último, uma solução precursora foi preparada, adicionando 0,1089g de AgNO_3 na solução base, deixando sob agitação de 600 rpm, durante 15 min. Decorrido esse tempo, 3 g da solução semente foram adicionados na solução base, e instantaneamente ocorreu uma mudança na coloração de amarela para amarela com um tom um pouco mais claro. Em seguida, a solução foi mantida sob a mesma agitação por 2 min.

Figura 3.12: Soluções preparadas para a síntese de AgNWs. (a) Solução base. (b) Solução semente. (c) Solução precursora.

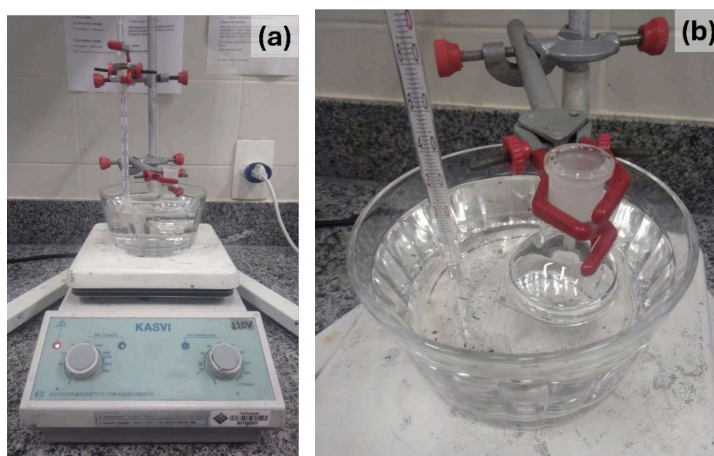


Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Após o preparo das três soluções descrito anteriormente, foi preparado um banho de silicone: foi montada outra chapa aquecedora, e posicionado sobre ela um recipiente de vidro, contendo silicone. Além disso, dessa vez, foram colocadas atrás da chapa aquecedora 2 garras

em um mesmo suporte. Na primeira garra, foi fixado outro balão de 25 mL vazio e, na segunda, um termômetro de mercúrio. Então, o balão e o termômetro foram submergidos dentro do silicone, mas de modo que não encostassem no fundo do recipiente, para evitar atrito e/ou choque térmico. Na sequência, a temperatura na chapa aquecedora foi aumentada gradativamente, até que a temperatura do silicone se estabilizasse em 120 °C. Nesse momento, a temperatura da chapa aquecedora permaneceu em torno de 250 °C.

Figura 3.13: Preparo do banho de silicone para a síntese de AgNWs. (a) Montagem do banho de silicone. (b) Estabilização da temperatura do silicone em 120 °C.



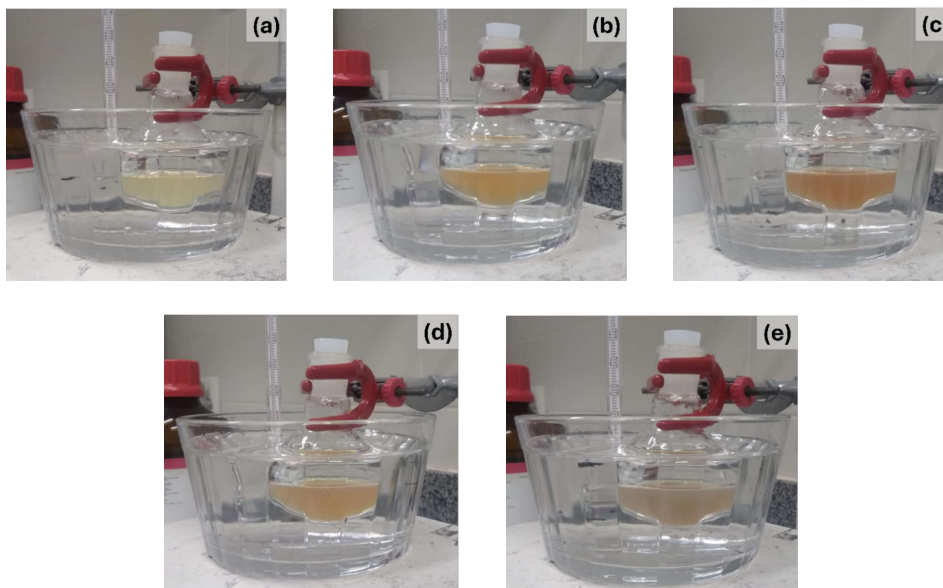
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

A solução precursora já pronta foi transferida então para o balão aquecido no banho de silicone, e imediatamente tampado com uma rolha de silicone, embebida em etilenoglicol, de modo que a reação ocorresse sem qualquer influência de gás oxigênio (O_2). Desse modo, deu-se início à reação.

Durante todo o processo da reação química, que durou exatamente 5 h, foram observadas mudanças na cor da solução: no início, quando o balão foi tampado, a cor da solução se manteve amarela com um tom mais claro.

Durante a primeira hora decorrida, a cor mudou para amarelo claro, laranja claro, laranja mais intenso, laranja claro e marrom bem claro com fundo laranja, necessariamente nessa ordem, o que indica a ocorrência do processo de nucleação, do início ao fim. Essas transições são mostradas na figura 3.14 a seguir.

Figura 3.14: Variações na coloração da solução durante a primeira hora decorrida da síntese de AgNWs. Cores da solução: (a) amarelo claro. (b) laranja claro. (c) laranja intenso. (d) laranja claro. (e) marrom claro com fundo laranja.

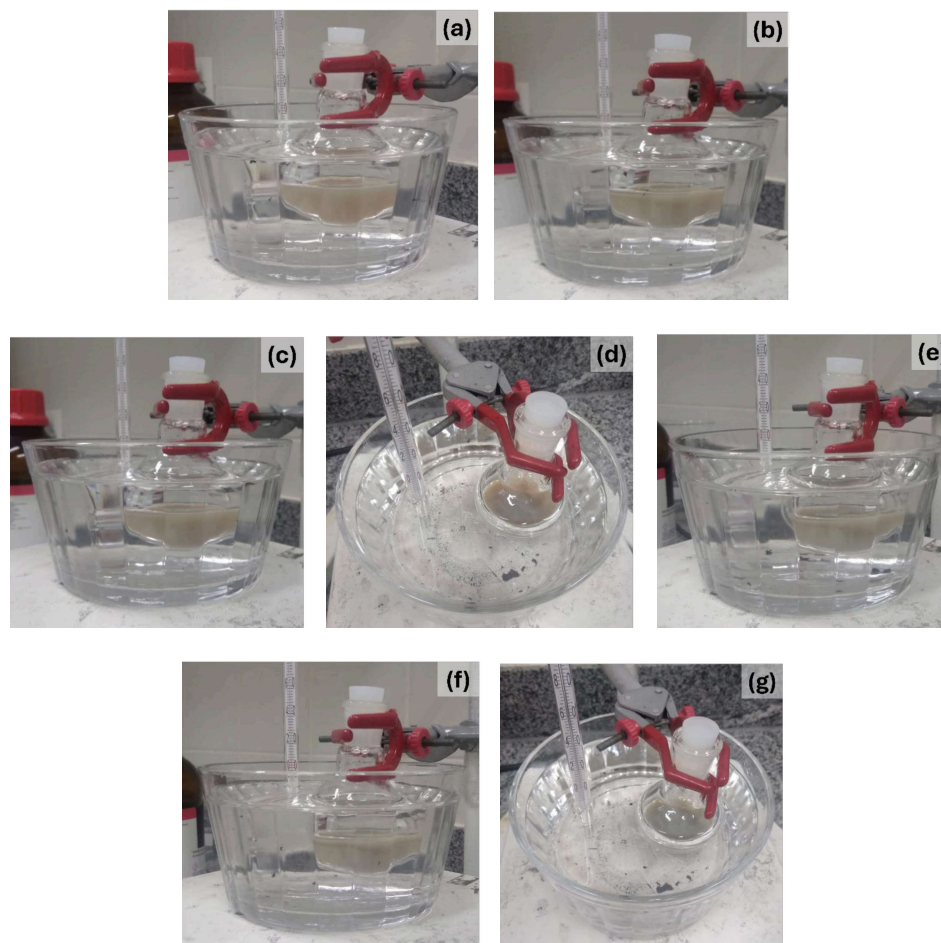


Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Já entre a primeira e a segunda hora de reação, a cor se manteve marrom claro e surgiu um leve menisco esverdeado, que foi se tornando mais visível com o decorrer do tempo, o que sugere o início da formação dos Nanofios de Prata. Em seguida, a cor da solução começou a se tornar levemente esverdeada, mudando lentamente para verde clara com fundo marrom claro. Entre 2 e 3 h de reação, a cor permaneceu predominantemente verde musgo. Em seguida, a superfície da solução começou a adquirir uma coloração esverdeada, e a solução em sua maior parte se tornou verde musgo mais escuro.

Após 3 h de reação, a coloração estava quase totalmente verde clara. Todos esses processos descritos mostram a predominância da cor verde na solução, o que indica que houve uma formação uniforme de nanofios, que ocorreu de forma lenta e gradual. Esses processos são mostrados na figura 3.15 a seguir.

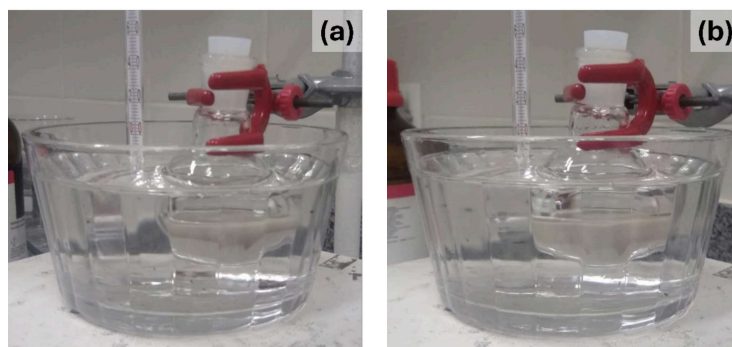
Figura 3.15: Variações na coloração da solução entre a primeira e a quarta hora decorrida da síntese de AgNWs. (a) Aparecimento do menisco esverdeado. Cores da solução: (b) marrom levemente esverdeada. (c) verde musgo com fundo marrom. (d) superfície esverdeada. (e) verde musgo. (f) verde clara. (g) superfície verde clara.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Após 4 h de reação, lentamente, a cor da solução começou a se tornar acinzentada. Cerca de 30 min antes de completar as 5 h de reação, a cor da solução precursora foi se tornando cinza esverdeada e assim permaneceu, indicando a finalização na formação dos Nanofios de Prata.

Figura 3.16: Variações na coloração da solução a quarta e quinta hora decorrida da síntese de AgNWs. Cores da solução: (a) acinzentada. (b) cinza esverdeada.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

É válido destacar que, durante essas 5 h de reação, primeiro ocorre a nucleação e, em seguida, a formação dos nanofios. O etilenoglicol atua tanto como solvente, quanto como agente redutor, enquanto o AgNO_3 fornece os íons de prata (Ag). Já o PVP atua como um capeamento agente, que dirige a montagem anisotrópica dos átomos de prata (núcleos) em nanofios. Nessa rota de síntese, foi utilizada uma mistura de dois PVPs que possuem diferentes pesos moleculares ($M_w = 40\,000$ e $M_w = 360\,000$), com o intuito de obter uma grande densidade de fios com comprimentos que sejam bem longos. A literatura sugere que quanto maior o comprimento da cadeia de moléculas de PVP, a força de ligação é mais forte, logo, maior é a proporção de AgNWs formados. Além disso, moléculas de PVP com cadeias mais curtas têm maior eficiência de capeamento, o que leva ao crescimento anisotrópico de núcleos de cristal de Ag [108]. Além do mais, não há relatos na literatura sobre a utilização de PVP com mistura de peso molecular para controlar o crescimento de AgNWs e nem para obter AgNWs com um pequeno diâmetro [109]. Por fim, o FeCl_3 atua como um ácido que permite a redução do poliol prosseguir a um ritmo mais lento facilitando, assim, um crescimento uniforme dos Nanofios de Prata.

Após exatamente 5 h de reação, o balão foi retirado do banho de silicone, interrompendo o aquecimento, e resfriado à temperatura ambiente, conforme mostra a figura 3.17.

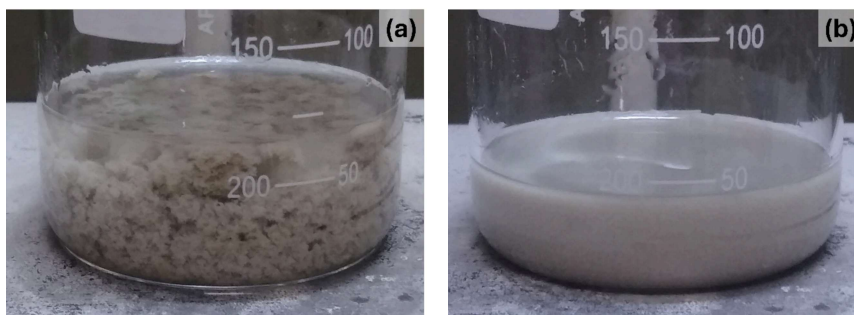
Figura 3.17: Coloide de AgNWs resfriado à temperatura ambiente após o final da síntese.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Com o coloide já resfriado, o balão foi destampado e se deu início à etapa de purificação dos AgNWs. Para isso, o coloide foi transferido para um béquer de 250 mL, contendo uma barra magnética dentro, que foi posicionado sobre uma chapa aquecedora. Em seguida, foi adicionada acetona no béquer, cujo volume utilizado foi aproximadamente o dobro do volume do coloide resfriado, sob agitação contínua de 1 minuto, a 600 rpm. Nesse momento, ao cessar a agitação, foi possível observar, de imediato, a precipitação dos AgNWs no fundo do béquer, e a formação de um sobrenadante. Este, por sua vez, foi retirado e descartado, e foram adicionados cerca de 2,8 mL de etanol no precipitado para redispersar os AgNWs, sob agitação de 500 rpm.

Figura 3.18: Purificação do coloide de AgNWs. (a) Após adicionar acetona no coloide. (b) Após redispersar o coloide em etanol.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Ao término da purificação, foi retirada uma alíquota do coloide já purificado, para posterior análise e caracterização e o restante foi armazenado resfriado em um frasco reagente

de vidro âmbar.

A fim de determinar a concentração do coloide, foi retirado 0,5 mL do coloide já purificado e armazenado em um *eppendorf*. Em seguida, este foi levado na centrífuga, a uma rotação 1500 rpm, durante 8 min. Com isso, houve a formação de um precipitado e de um sobrenadante que, por sua vez, foi descartado. O *eppendorf* então foi levado na estufa à vácuo, a uma temperatura de 90 °C, durante 45 min, até que todo o solvente fosse evaporado. Finalmente, o precipitado já seco foi levado em uma balança analítica, onde foi obtida uma massa de 0,0105g, ou 10,5 mg. Assim, foi possível obter a concentração do coloide, que foi de 21 mg/mL.

3.5 Fabricação de filmes finos

Preparo e limpeza dos substratos

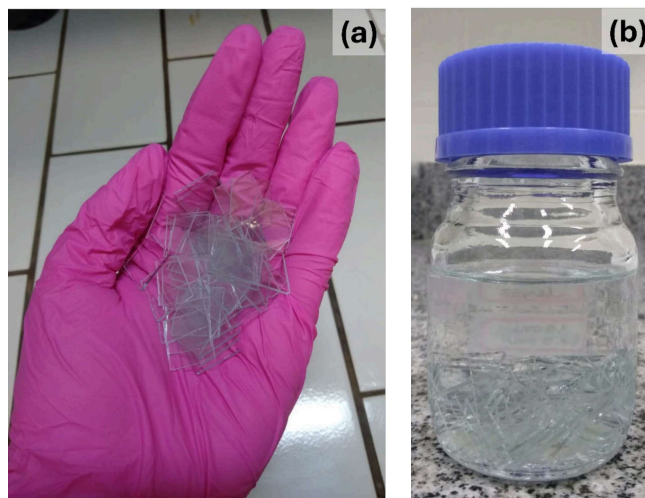
Antes de iniciar as deposições nos filmes finos, é imprescindível preparar e limpar as lâminas de vidro que serão utilizadas como substratos.

Aqui é válido ressaltar que apesar de os materiais estudados nesse trabalho terem o objetivo de serem utilizados em TCEs flexíveis, neste primeiro momento o estudo foi conduzido com substratos de vidro, devido à maior facilidade e simplicidade no trato experimental, para que o substrato em si não fosse, nesse momento, uma variável a ser considerada.

Assim, primeiramente, as lâminas foram cortadas em um tamanho padronizado, formando quadrados de dimensões 1,5 cm x 1,5 cm. Depois, com a finalidade de eliminar quaisquer contaminações existentes, as lâminas passaram por um processo de limpeza.

Os substratos já cortados foram colocados em uma cuba de vidro, na qual foram adicionados água deionizada e um pouco de Extran alcalino, de modo a cobrir todos os vidros. A cuba então foi levada no ultrassom de banho, a uma temperatura de 60 °C, durante 25 min. Em seguida, a água da cuba foi descartada e os vidros foram enxaguados até sair toda a espuma que foi formada. Depois, novamente, a cuba foi cheia, mas apenas com água DI, e levada no ultrassom de banho a 60 °C, durante mais 5 min, e no final a água foi descartada. Este último processo se repetiu por mais uma vez de forma idêntica e, em seguida, em vez de água foi utilizado acetona e álcool isopropílico para fazer as lavagens. Por fim, os substratos limpos foram armazenados em um frasco reagente de vidro com tampa, contendo álcool isopropílico.

Figura 3.19: Limpeza dos substratos. (a) Substratos cortados com dimensões 1.5 cm x 1.5 cm. (b) Substratos limpos armazenados em álcool isopropílico.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Imediatamente antes de iniciar as deposições por *sprayer*, os substratos foram secos utilizando um jato de gás nitrogênio (N_2).

Deposição por *Sprayer*

A deposição por *sprayer*, que foi utilizada neste trabalho, é uma técnica bastante utilizada, devido ao seu baixo custo e fácil utilização. Para aplicar essa técnica, foram utilizados uma caneta aerógrafo, um mini compressor de ar, uma chapa aquecedora e um suporte universal com uma garra, conforme ilustra o esquema a seguir, na figura 3.20.

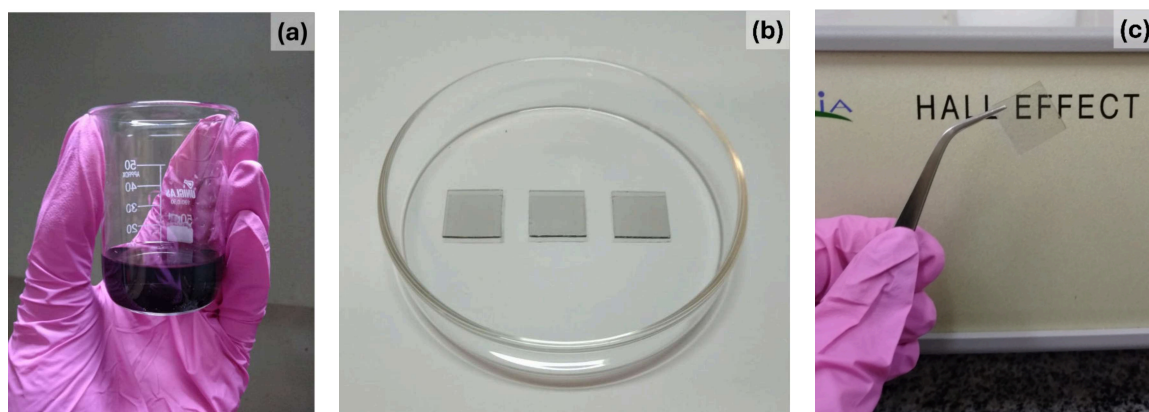
Figura 3.20: Deposição por *sprayer* esquematizada.

Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Como foram feitos filmes finos de rHGO, de AgNWs e também filmes híbridos desses dois materiais, as dispersões foram realizadas de maneiras diferentes, bem como o ajuste dos parâmetros.

Para o rHGO, a dispersão de 0,2 mg/mL foi diluída na proporção 1:1 em etanol, de modo a obter uma dispersão com concentração de 0.1 mg/mL. No momento da pulverização, os substratos foram colocados na chapa aquecedora com temperatura entre 120 °C e 130 °C, e a distância entre o bico da caneta aerógrafo e a chapa foi fixada em 20 cm. Como será discutido mais adiante na seção 5.6.1 neste trabalho, foram testados alguns volumes, sendo que o volume total escolhido para cada filme foi de 4 mL, que foram depositados em pequenas porções, com o objetivo de formar filmes uniformes. A dispersão feita e os filmes de rHGO são mostrados na figura 3.21 a seguir.

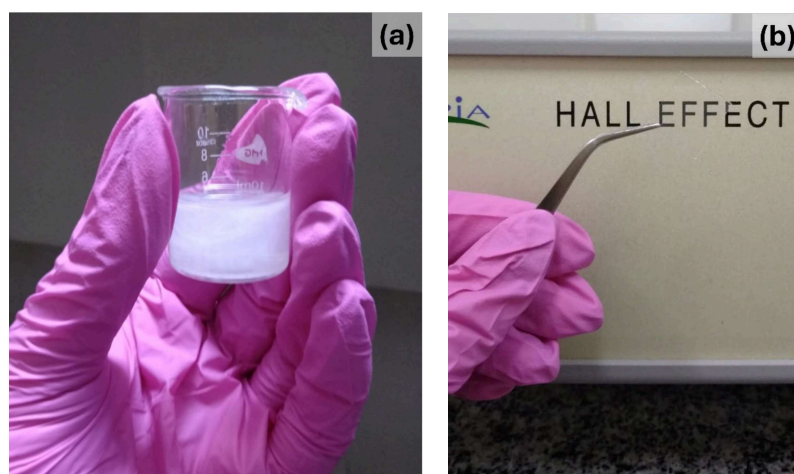
Figura 3.21: Dispersão e filmes de rHGO. (a) Dispersão do rHGO em etanol a uma concentração de 0.1 mg/mL. (b) e (c) Filmes transparentes de rHGO com um volume de 4 mL para uma altura da caneta em 20 cm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Para os AgNWs, o coloide de concentração 21 mg/mL, foi diluído em etanol, na proporção 1:50, o que representa uma nova concentração de 2 wt%. Os substratos, no momento da pulverização, foram colocados na chapa aquecedora, com uma temperatura entre 90 °C e 100 °C e a distância entre o bico do aerógrafo e a chapa variou entre 15 cm e 19 cm, sendo que a altura de 17 cm foi a que apresentou um melhor resultado. Como também será discutido na seção 5.6.1 deste trabalho, o volume total escolhido para cada filme variou entre 1 mL e 5 mL, sendo que, os melhores filmes, na sua maior parte, tiveram uma variação de volume entre 3 mL e 4 mL. A dispersão feita e um filme de AgNWs são mostrados na figura 3.22 abaixo.

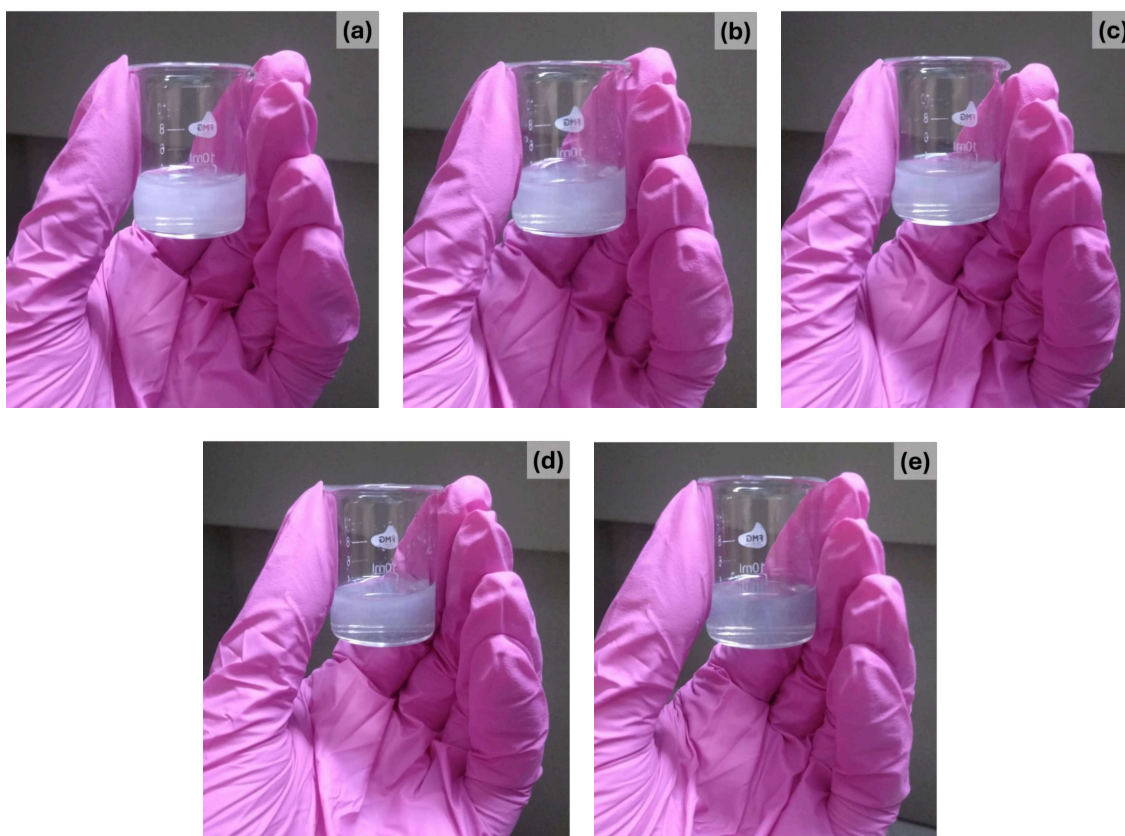
Figura 3.22: Dispersão e filmes de AgNWs. (a) Dispersão de AgNWs em etanol a uma concentração de 2 wt%. (b) Filme transparente de AgNWS com um volume de 3 mL para uma altura da caneta em 17 cm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

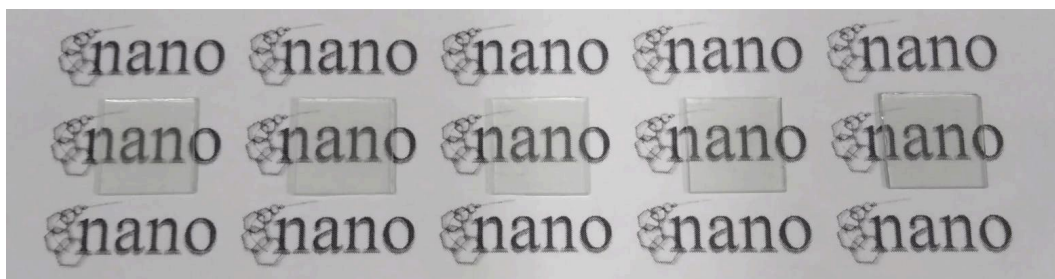
Já para os filmes híbridos, foi escolhido um volume de 4 mL para cada filme, e também foram testadas diferentes deposições e proporções entre os coloides de AgNWs e de rHGO, mantendo a altura da caneta aerógrafo em 18,5 cm, que é uma altura intermediária entre as alturas para os melhores filmes de AgNWs (17 cm) e os melhores filmes de rHGO (20 cm), conforme será discutido mais a fundo nas seções 5.6.1 e 5.6.2 deste trabalho. A temperatura na chapa aquecedora variou entre 90°C e 130°C. As figuras 3.23, 3.24, 3.25 e 3.26 abaixo mostram os coloides das misturas de rHGO e AgNWs e também os diferentes filmes obtidos variando os parâmetros citados anteriormente.

Figura 3.23: Misturas das dispersões de AgNWs e rHGO com diferentes proporções. (a) 90%/10%. (b) 80%/20%. (c) 70%/30%. (d) 60%/40%. (e) 50%/50%.



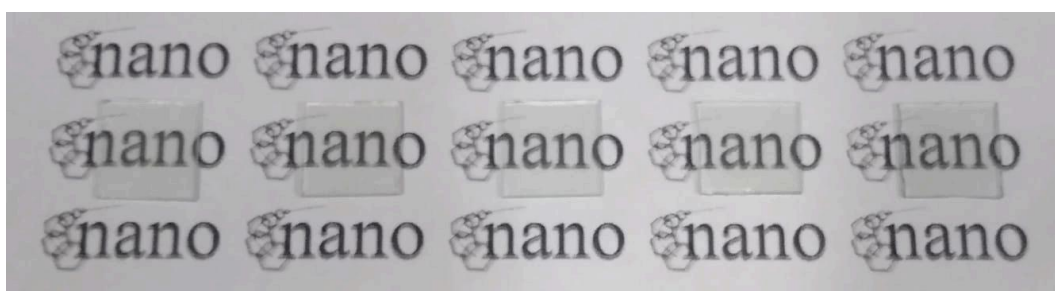
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 3.24: Filmes híbridos produzidos com as misturas dos coloides de AgNWs e rHGO.



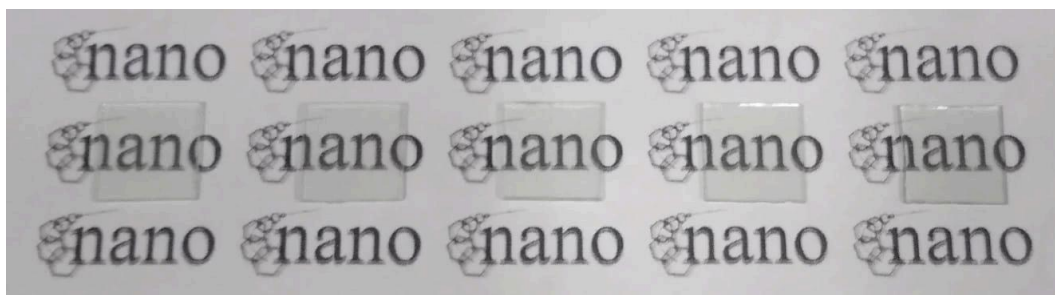
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 3.25: Filmes híbridos produzidos com a deposição em camadas AgNWs/rHGO.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 3.26: Filmes híbridos produzidos com a deposição em camadas rHGO/AgNWs.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Pode-se, então, perceber que as misturas dos dois coloides, mesmo com diferentes proporções AgNWs/rHGO, são bastante homogêneas e também que todos os diferentes 15 filmes híbridos são transparentes.

Ao final das deposições, todos os filmes foram colocados sobre uma chapa aquecedora a 100 °C e permaneceram secando durante 1 hora. Depois, foram armazenados em uma Placa de Petri de vidro e levados para caracterizações elétricas e ópticas.

4 Técnicas Experimentais

Neste capítulo será feita uma breve introdução teórica sobre as técnicas experimentais que foram utilizadas para caracterizar as amostras de HGO, rHGO e AgNWs.

4.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS, do inglês *Ultraviolet and visible absorption spectroscopy*) é uma técnica de caracterização baseada na absorção da radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível, cujos comprimentos de onda variam entre 160 e 780 nm [110].

A técnica de espectroscopia UV-VIS é baseada na absorção de radiação por materiais. Quando um material não absorve radiação em uma determinada faixa espectral, ele é considerado transparente nessa faixa. Por outro lado, se o material absorve radiação, um espectro de absorção é gerado, revelando os comprimentos de onda que foram absorvidos e os que não sofreram alteração. Essa absorção de energia resulta em transições eletrônicas, nas quais átomos ou moléculas mudam do estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado). Esse processo de excitação é quantizado, e a radiação eletromagnética absorvida possui energia ressonante igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental [111].

Na técnica UV-VIS, os orbitais moleculares mais envolvidos na absorção de radiação são geralmente os orbitais de valência. Os orbitais de valência são os orbitais externos da molécula que contêm elétrons de valência, ou seja, os elétrons envolvidos nas ligações químicas e nas interações químicas da molécula. A absorção de radiação UV-VIS ocorre principalmente devido a transições eletrônicas nos orbitais de valência. Durante a absorção, um elétron é promovido de um orbital de valência de menor energia para um orbital de valência de maior energia, como resultado da interação com a radiação eletromagnética. Essas transições eletrônicas

envolvem a excitação de elétrons para níveis de energia mais elevados. Os orbitais moleculares envolvidos na absorção de radiação UV-VIS são tipicamente os orbitais π (pi) e π^* (pi estrela), que estão associados às ligações π (pi) e às interações eletrônicas na molécula. Na técnica UV-VIS, as transições eletrônicas que ocorrem durante a absorção de radiação também podem envolver 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 [2].

Ao considerar as transições eletrônicas na técnica UV-VIS, é útil entender os conceitos de HOMO (Orbital Molecular de Maior Energia Ocupado) e LUMO (Orbital Molecular de Menor Energia Desocupado). O HOMO refere-se ao orbital molecular mais elevado que contém elétrons, enquanto o LUMO é o orbital molecular mais baixo que não contém elétrons. No contexto das transições eletrônicas na espectroscopia UV-VIS, quando um elétron é excitado de um orbital HOMO para um orbital LUMO, ocorre uma transição eletrônica. Essa transição pode envolver os orbitais π , π^* , σ ou σ^* , dependendo da natureza da molécula e das ligações envolvidas. Portanto, na técnica UV-VIS, as transições eletrônicas podem ocorrer entre os orbitais π , π^* , σ e σ^* , e os orbitais HOMO e LUMO desempenham um papel importante na compreensão das transições eletrônicas e da absorção de radiação.

A espectroscopia de absorção no UV-VIS é amplamente utilizada na determinação quantitativa de uma grande variedade de espécies inorgânicas e orgânicas. Neste trabalho foi aplicada a técnica UV-VIS para o HGO e para o rHGO, que é utilizada com a finalidade de verificar a oxidação do grafite, bem como a restauração da rede sp^2 durante a etapa de redução química [112]. Essa técnica foi aplicada também para os AgNWs, com o objetivo de investigar se houve a formação dos nanofios e quais as suas características, como seus comprimentos médios, além de analisar se existem contaminações, como nanopartículas de prata, entre os AgNWs [113].

Dispersões aquosas do HGO e do rHGO foram diluídas em água DI, enquanto o coloide de AgNWs foi diluído em etanol, e ambos foram adicionados em uma cubeta de quartzo para que fossem feitas as medidas no UV-VIS. O equipamento utilizado para obter essas medidas foi o Espectrofotômetro Ocean Optics Fiber USB 2000 + XR1-ES, NIR 256-2.1, no modo

de absorção, com faixa espectral de 200 a 1100 nm e NIR.

4.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica analítica que permite investigar as interações entre a radiação infravermelha e as moléculas. A radiação infravermelha está na faixa de comprimento de onda entre cerca de 700 nanômetros e 1 milímetro, e está associada às vibrações moleculares. Quando a radiação infravermelha interage com uma amostra, algumas dessas vibrações moleculares podem absorver a energia do infravermelho em frequências específicas, resultando em transições eletrônicas. Essas transições estão relacionadas com mudanças na distribuição das cargas elétricas nas moléculas. A espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada para identificar e analisar a presença de diferentes grupos funcionais e ligações químicas nas moléculas. Cada tipo de ligação química ou grupo funcional possui frequências de absorção características no espectro infravermelho, permitindo a identificação qualitativa de compostos. O espectro de absorção no infravermelho é representado graficamente como um espectro que mostra a intensidade da absorção em função do número de onda ou do comprimento de onda. As regiões do espectro infravermelho são geralmente divididas em três faixas principais: infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR) [111].

Em resumo, a espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica que utiliza a interação entre a radiação infravermelha e as vibrações moleculares para obter informações sobre as ligações químicas e grupos funcionais presentes em uma substância. É amplamente utilizada em química, bioquímica, ciências dos materiais e outras áreas relacionadas à análise molecular.

Neste trabalho, as análises das amostras sólidas em pó do grafite, do HGO e do rHGO foram feitas utilizando a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR), na região espectral entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , utilizando o Espectrômetro no infravermelho Bruker, modelo Alpha.

4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica de análise molecular baseada no fenômeno conhecido como espalhamento Raman. Ela permite estudar a interação entre a luz e a matéria, fornecendo informações sobre a estrutura molecular, composição química e características físicas das substâncias. O espalhamento Raman é um processo no qual a luz incidente interage com a amostra, resultando em um desvio de frequência da luz espalhada em relação à frequência da luz incidente. Esse desvio é conhecido como “efeito Raman” e é causado pelas mudanças nas vibrações moleculares da amostra. Durante a interação luz-matéria na espectroscopia de espalhamento Raman, parte da luz incidente é espalhada sem sofrer alterações significativas em sua frequência (espalhamento Rayleigh), enquanto outra parte da luz é espalhada com um desvio de frequência característico das vibrações moleculares da amostra (espalhamento Raman). A diferença entre as frequências da luz incidente e da luz espalhada é chamada de “deslocamento Raman”. Assim, podemos apresentar a espectroscopia de espalhamento Raman como uma técnica de análise molecular que se baseia no espalhamento inelástico da luz. Durante a interação da luz com uma amostra, ocorrem três tipos de espalhamento: Rayleigh, Stokes e anti-Stokes [110].

O espalhamento Rayleigh é o espalhamento elástico da luz, onde a frequência da luz espalhada é a mesma da luz incidente. Esse espalhamento é o mais intenso e não fornece informações significativas sobre a amostra [114]. Por outro lado, o espalhamento Raman ocorre quando a luz interage com a amostra e a frequência da luz espalhada é alterada devido às vibrações moleculares da amostra. Existem dois tipos de espalhamento Raman: espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes. No espalhamento Stokes, a luz espalhada tem uma frequência menor do que a luz incidente. Esse fenômeno ocorre quando a amostra absorve energia da luz incidente e a energia vibracional é transferida para a amostra, resultando em um deslocamento Raman para frequências menores. Em contrapartida, no espalhamento anti-Stokes, a luz espalhada tem uma frequência maior do que a luz incidente. Nesse caso, a amostra cede energia para a luz incidente, resultando em um deslocamento Raman para frequências maiores. A diferença de frequência entre a luz incidente e a luz espalhada, seja no espalhamento Stokes ou no anti-Stokes, é chamada de deslocamento Raman [115]. Esse deslocamento Raman é característico das vibrações moleculares específicas da amostra e pode ser utilizado para identi-

ficar grupos funcionais, ligações químicas e conformações moleculares. Ao analisar o espectro Raman, mede-se a intensidade da luz espalhada em diferentes deslocamentos Raman. Cada banda de intensidade corresponde a uma vibração molecular específica da amostra, permitindo a identificação e a caracterização das propriedades moleculares da amostra.

Em resumo, a espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica que explora o espalhamento inelástico da luz para fornecer informações detalhadas sobre as vibrações moleculares de uma amostra, sendo útil na análise de materiais e compostos em diversas áreas científicas e industriais. A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa e está entre as técnicas espectroscópicas mais utilizadas para a análise de Óxido de Grafeno, fornecendo informações valiosas sobre sua estrutura, qualidade e características vibracionais. Algumas das informações que podem ser obtidas são: (i) Identificação e quantificação de camadas de Óxido de Grafeno. Através do espectro Raman, é possível distinguir o número de camadas de Óxido de Grafeno presentes na amostra. A banda D, indica a presença de defeitos estruturais, enquanto a banda G é associada às vibrações. A relação entre a intensidade da banda D e a banda G (I_D/I_G) pode ser usada para determinar a qualidade ou a concentração de Óxido de Grafeno numa amostra; (ii) Caracterização estrutural. A espectroscopia Raman fornece informações sobre as ligações químicas e a estrutura do Óxido de Grafeno. Além das bandas D e G, outras bandas, como a 2D e a D+D', podem estar presentes, permitindo avaliar a presença de diferentes formas de oxidação e identificar a presença de funcionalidades específicas; (iii) Monitoramento das interações eletrônicas. O espectro Raman também pode fornecer informações sobre as propriedades eletrônicas do Óxido de Grafeno. Os deslocamentos e alargamentos das bandas Raman podem ser utilizados para investigar a dopagem, a dopagem elétrica e as interações com outros materiais; (iv) Estudo das propriedades vibracionais. O espectro Raman permite investigar as vibrações moleculares características do Óxido de Grafeno. Além das bandas principais (D, G, 2D), outras bandas relacionadas a modos vibracionais específicos, como o modo de estiramento da ligação C-O (banda D+G), podem ser identificadas. Essas informações vibracionais auxiliam na compreensão da estrutura e das propriedades físicas do Óxido de Grafeno [116].

Os espectros Raman para o grafite em pó, para o HGO e para o rHGO foram obtidos utilizando o Espectrômetro FT-Raman Bruker-RFS-100, modelo SENTERRA, em que foi utilizada uma radiação excitante com comprimento de onda de 633 nm, potência de 2 mW e

resolução espectral de 3 cm^{-1} . As amostras das dispersões aquosas do HGO e do rHGO foram depositadas em substratos de dióxido de silício, e levadas na estufa secadora e esterilizadora até que estivessem secas e, posteriormente, foram levadas para análise.

4.4 Difração de Raios-X (XRD)

A difração por raio X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) é uma técnica amplamente utilizada para determinar a estrutura cristalina de materiais sólidos. Ela se baseia na interação dos raios X com os átomos da amostra, resultando em um padrão característico de difração que contém informações sobre a organização espacial dos átomos no material. São denominados raios X uma fração da radiação eletromagnética que possui comprimentos de onda curtos, cujo intervalo varia de 10^{-5} Å até 100 Å . Essa radiação pode ser produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia, ou então por transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos [110].

O princípio básico da difração por raio X é o espalhamento construtivo dos raios X por um arranjo periódico de átomos em um cristal. Quando os raios X incidem sobre a superfície de um cristal, eles interagem com os elétrons dos átomos e sofrem desvios de trajetória devido à estrutura periódica do cristal. De acordo com a lei de Bragg, para que ocorra a difração construtiva, os raios X devem satisfazer a condição de interferência construtiva entre os feixes de raios X espalhados por diferentes planos cristalinos. Essa condição é expressa pela equação:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.1)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência dos raios X.

Ao variar o ângulo de incidência dos raios X e registrar a intensidade dos raios X espalhados, obtém-se um padrão de difração, conhecido como padrão de difração por raio X. Esse padrão consiste em uma série de picos de intensidade correspondentes aos diferentes planos cristalinos presentes na amostra. A partir do padrão de difração, é possível determinar a distância entre os planos cristalinos, a orientação dos planos cristalinos e a simetria da estrutura cristalina. Utilizando técnicas matemáticas e métodos de análise, como a transformada

de Fourier, é possível obter informações precisas sobre a estrutura tridimensional dos átomos na amostra. A difração por raio X é amplamente utilizada em áreas como a cristalografia, a determinação de estruturas de proteínas, a caracterização de materiais, a análise de fases cristalinas, a investigação de defeitos e a determinação de parâmetros estruturais. É uma técnica essencial para a compreensão das propriedades físicas e químicas dos materiais cristalinos [117].

Para os materiais utilizados neste trabalho, a difração por raio X permite determinar a estrutura cristalina dos Óxidos de Grafeno. A partir dos padrões de difração, é possível identificar as posições dos picos correspondentes aos planos cristalinos e determinar os parâmetros de rede, como as distâncias interatômicas entre camadas do Óxido de Grafeno e os ângulos de ligação. A análise dos picos de difração por raio X pode fornecer informações sobre a espessura e o tamanho médio dos cristalitos presentes nos Óxidos de Grafeno. Por exemplo, a largura dos picos de difração pode ser utilizada para estimar a espessura média dos cristalitos, enquanto a forma dos picos pode indicar a presença de cristalitos com diferentes tamanhos. Essas informações são cruciais para entender a morfologia e a qualidade dos Óxidos de Grafeno. Como é bem conhecido, os Óxidos de Grafeno apresentam defeitos estruturais, como substituições atômicas, vacâncias e desordem na rede cristalina. A difração por raio X pode revelar a presença desses defeitos, pois eles podem levar a uma ampliação ou deformação dos picos de difração. A análise da forma, largura e intensidade dos picos de difração pode fornecer informações sobre a natureza e a densidade dos defeitos estruturais nos Óxidos de Grafeno [118].

A difração por raio X também pode ser utilizada na caracterização de Nanofios de Prata. Com base nos padrões de difração, é possível determinar os picos de difração característicos que correspondem aos planos cristalinos da prata. A partir desses picos, é possível identificar a estrutura cristalina predominante, como cúbica de face centrada (FCC) ou hexagonal compacta (HCP), que são comuns em Nanofios de Prata [119]. Por fim, a difração por raio X também pode revelar informações sobre defeitos cristalinos, como deslocamentos de planos atômicos, distorções na rede cristalina e tensões residuais nos Nanofios de Prata. Esses defeitos podem afetar as propriedades mecânicas e elétricas dos nanofios e podem ser detectados pela análise dos picos de difração e sua forma, intensidade e posição relativa.

Neste trabalho, foram realizadas as medidas de difração de raios X das amostras em pó

do grafite, do HGO, do rHGO e dos AgNWs, através de um difratômetro de raios X da marca Bruker, modelo D8 Advance, que operou com comprimento de onda de 1.54 Å e com uma faixa de ângulos de incidência 2θ variando de 5° a 90°.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura se tornou um equipamento indispensável para realizar caracterizações de nanomateriais, tendo em vista que através das imagens que são geradas por ele, é possível fazer uma análise morfológica da estrutura estudada. O Microscópio Eletrônico de Varredura oferece uma visão detalhada da superfície da amostra em escala microscópica, permitindo a obtenção de imagens de alta resolução e informações topográficas, além de possibilitar análises químicas e estruturais [120]. Ele também permite a visualização direta da morfologia e estrutura dos Óxidos de Grafeno e Nanofios de Prata. Através das imagens obtidas pela microscopia, é possível observar a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação dos Nanofios de Prata, bem como a estrutura em camadas do Óxido de Grafeno. Essas informações são cruciais para compreender a organização dos materiais e o efeito das propriedades estruturais em suas características físicas e químicas. Essa análise é importante para avaliar a uniformidade da amostra, a presença de agregados e a qualidade dos materiais. Além disso, a Microscopia Eletrônica de Varredura pode auxiliar na identificação de características como degraus, fraturas, descontinuidades e outras estruturas relacionadas à superfície.

Neste trabalho, as medidas de microscopia foram obtidas através de um microscópio da marca FEI (modelo Quanta 250). O aparelho operou com feixe de elétrons com energia de 20000 kV e foram realizadas medidas no modo alto vácuo, com a pressão variando na ordem de 10^{-5} e 10^{-6} mbar. Aqui é válido destacar que devido às limitações do equipamento, não foi possível medir com precisão os diâmetros dos nanofios. Dessa forma, em algumas imagens existem algumas marcações (na cor verde), com o objetivo apenas de ilustrar a ordem de grandeza dessas variações dos diâmetros.

Para obter a caracterização dos AgNWs, através do microscópio eletrônico de varredura, foram preparadas duas amostras. Para a primeira amostra, foi feita uma diluição do coloide de AgNWs na proporção de 1:20 em etanol, ou 5 wt%. Para a segunda amostra, a diluição

foi de 1:200, ou 0.5 wt%, para obter uma imagem com os AgNWs mais espaçados. Em seguida, foram depositados 5 mL de cada dispersão em dois substratos ITO, posicionados em cima de uma chapa aquecedora a uma temperatura de 90 °C. O método de deposição utilizado foi por *drop casting*, que consiste em gotejar lentamente a dispersão no substrato, utilizando uma micropipeta, e aguardar até que todo o solvente evapore, de forma que resta apenas o material depositado. Após as deposições os substratos permaneceram sob aquecimento durante 10 min, depois foram levados para análise.

4.6 Caracterizações Elétricas

Ao sintetizar um material para aplicação em Eletrônica Orgânica, é de extrema importância determinar seu comportamento elétrico e óptico. No presente trabalho, como já foi descrito anteriormente, todos os filmes finos de rHGO, de AgNWs e híbridos de rHGO e AgNWs foram fabricados utilizando um sistema de deposição por *sprayer*.

O Efeito Hall é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de filmes finos semicondutores. Ele se baseia na medição da tensão Hall, que é gerada quando uma corrente elétrica flui através do filme em um campo magnético perpendicular a ele. A partir dessa medição, é possível obter informações valiosas sobre as propriedades elétricas e magnéticas do filme. Ao aplicar um campo magnético perpendicular a um filme semicondutor, a presença de portadores de carga (elétrons ou buracos) resulta na deflexão do movimento desses portadores, o que gera uma diferença de potencial conhecida como tensão Hall. A magnitude e a polaridade dessa tensão dependem da densidade dos portadores de carga, da mobilidade desses portadores e da intensidade do campo magnético. Através da medição da tensão Hall, é possível determinar a concentração dos portadores de carga no filme semicondutor. Isso fornece informações sobre a dopagem do material, ou seja, a quantidade de impurezas adicionadas intencionalmente para modificar suas propriedades elétricas. Além disso, a mobilidade dos portadores de carga pode ser obtida a partir da relação entre a tensão Hall e a densidade de corrente aplicada, permitindo a avaliação da qualidade do transporte de carga no filme. Outra informação importante que pode ser extraída é a natureza dos portadores de carga. Com base na polaridade da tensão Hall, é possível determinar se o filme é dopado com elétrons (tipo N) ou com buracos (tipo P). Isso

ajuda a caracterizar o tipo de semicondutor presente no filme e a entender seu comportamento elétrico [121]. Além disso, o efeito Hall também permite a determinação da resistividade do filme semicondutor. A partir da tensão Hall e da geometria do dispositivo utilizado na medição, é possível calcular a resistividade do material, que representa sua capacidade de se opor ao fluxo de corrente elétrica. Essa informação é fundamental para avaliar a qualidade do filme e sua aplicabilidade em dispositivos eletrônicos.

As caracterizações elétricas desses filmes foram feitas através de um sistema de Efeito Hall HMS-3000 (também denominado sistema de quatro pontas) [122], que é um instrumento utilizado para a obtenção de diversos parâmetros, dentre eles, os que foram utilizados e discutidos neste trabalho, foram a resistência de folha e o número e mobilidade de portadores de carga, ambos determinados através da concentração de portadores de carga móvel na amostra estudada. O equipamento operou utilizando um campo magnético de 0,564 T.

Uma das medidas elétricas realizadas foi a da resistência de folha. Esta é a medida que fornece a dificuldade sofrida pela corrente elétrica ao passar por uma seção quadrada, que é a superfície do material. Essa superfície é colocada em contato com quatro eletrodos de tamanhos iguais, que são utilizados então para medir a resistividade dessa superfície, sendo que a distância entre esses eletrodos, que pode ser variável, delimita a área da superfície a ser analisada. Devido a isso, a unidade da resistência de folha é dada por “ohms por quadrado” (Ohm/sq), o que significa que a resistência de folha é idêntica à resistência de um quadrado feito de filme fino. O sistema de Efeito Hall também fornece a informação sobre o número e a mobilidade de portadores de carga, que são medidos através dos eletrodos que estão em contato com a superfície da amostra, por meio de uma transferência de elétrons, que ocorre através da passagem de corrente elétrica [123].

4.7 Transmitância Óptica

A técnica de transmitância óptica é amplamente utilizada na caracterização de semicondutores transparentes e condutores devido à sua capacidade de fornecer informações sobre a capacidade desses materiais de transmitir a luz incidente em diferentes faixas espectrais. Essa técnica é particularmente relevante para aplicações que requerem materiais transparentes e con-

dutores, como dispositivos optoeletrônicos, células solares, OLEDs, telas sensíveis ao toque, janelas inteligentes, entre outros [124]. Através da medida da transmitância óptica, é possível obter informações sobre as propriedades ópticas do material, incluindo a sua transmitância, refletância e absorvância em uma determinada faixa de comprimento de onda. Isso permite avaliar a eficiência do material em transmitir a luz incidente e entender como suas propriedades ópticas podem afetar o desempenho do dispositivo.

A transmitância óptica é uma medida importante para avaliar semicondutores e condutores, que possuem a capacidade de conduzir eletricidade e, ao mesmo tempo, transmitir a luz. Um exemplo desses materiais é o óxido de índio e estanho, que é amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. A condutividade elétrica em semicondutores transparentes tem um impacto significativo na sua transmitância óptica. A relação entre a condutividade elétrica e a transmitância óptica é determinada pela interação dos elétrons livres (ou buracos) presentes no material com a luz incidente. Quando um material semicondutor é dopado para se tornar condutor, ou seja, quando elétrons livres ou buracos são introduzidos no material, ocorre um aumento na condutividade elétrica. Esses portadores de carga podem interagir com a luz incidente de duas maneiras principais: absorção e dispersão. Na absorção, os portadores de carga podem absorver parte da energia da luz incidente. Isso resulta em uma redução na transmitância óptica do material, pois a luz é absorvida e convertida em energia térmica. Quanto maior a condutividade elétrica, maior a probabilidade de absorção ocorrer, o que resulta em uma menor transmitância óptica. Na dispersão, os portadores de carga também podem dispersar a luz incidente, desviando sua trajetória. Isso pode levar a um espalhamento da luz em diferentes direções, resultando em uma diminuição da transmitância óptica. A dispersão da luz ocorre devido a interações entre a luz e os portadores de carga em movimento [125].

Portanto, a condutividade elétrica afeta a transmitância óptica dos semicondutores transparentes de duas maneiras opostas: a absorção de luz pelos portadores de carga e a dispersão da luz devido às interações com esses portadores. O equilíbrio entre esses dois efeitos determina a transmitância óptica final do material. Em aplicações práticas, é importante encontrar um balanço adequado entre a condutividade elétrica e a transmitância óptica, dependendo das necessidades do dispositivo. Por exemplo, em dispositivos optoeletrônicos, como células solares ou OLEDs, é desejável que o material apresente alta transmitância óptica para permitir

a passagem eficiente da luz incidente ou emitida e alta condutividade elétrica para facilitar o transporte de cargas eletroeletrônicas [126]. Devido a isso, é necessário otimizar as propriedades do material para obter uma combinação ideal de transmitância óptica e condutividade elétrica. E é justamente esse o cerne desse trabalho, ou seja, encontrar a melhor combinação entre óxido de grafeno e nanofios de prata que maximizem essas duas características.

Em relação à caracterização óptica, foi realizada a medida da transmitância óptica de cada um dos filmes produzidos, a fim de determinar o quanto esses filmes finos são transparentes. Essas medidas foram feitas no UV-VIS, utilizando o Espectrofotômetro Ocean Optics Fiber USB 2000 + XR1–ES, NIR 256-2.1, no modo de transmissão, em 550 nm, pois esse comprimento de onda corresponde à região do visível com maior sensibilidade para o olho humano [127].

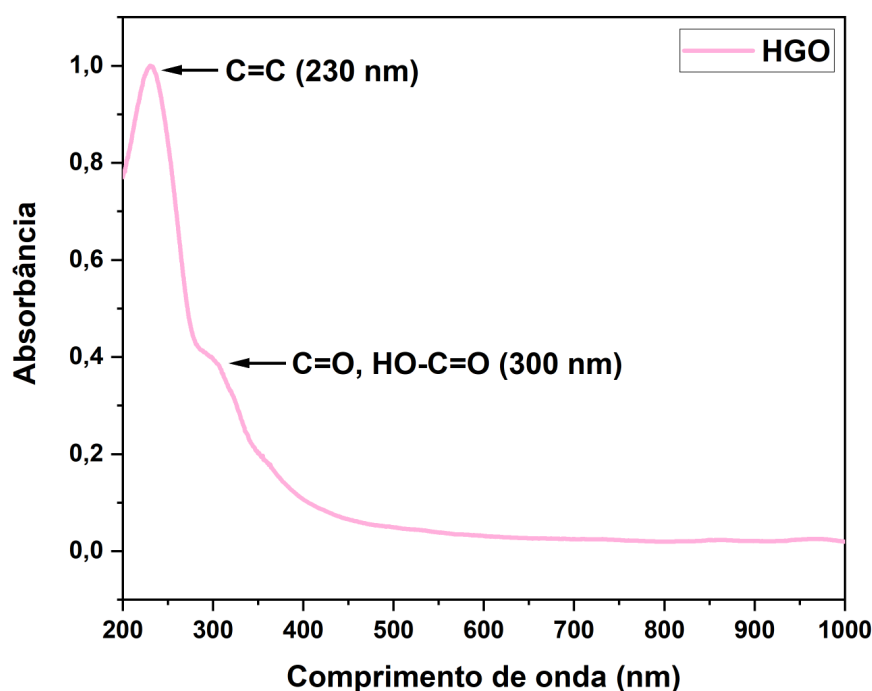
5 Resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações ópticas e espectroscópicas das amostras de HGO, rHGO e AgNWs produzidas, bem como as caracterizações elétricas e ópticas dos filmes finos que foram fabricados, ambos já descritos anteriormente.

5.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3 a seguir, são apresentados os espectros de absorção obtidos para as dispersões aquosas de HGO e rHGO e o espectro de extinção para o coloide purificado de AgNWs disperso em etanol.

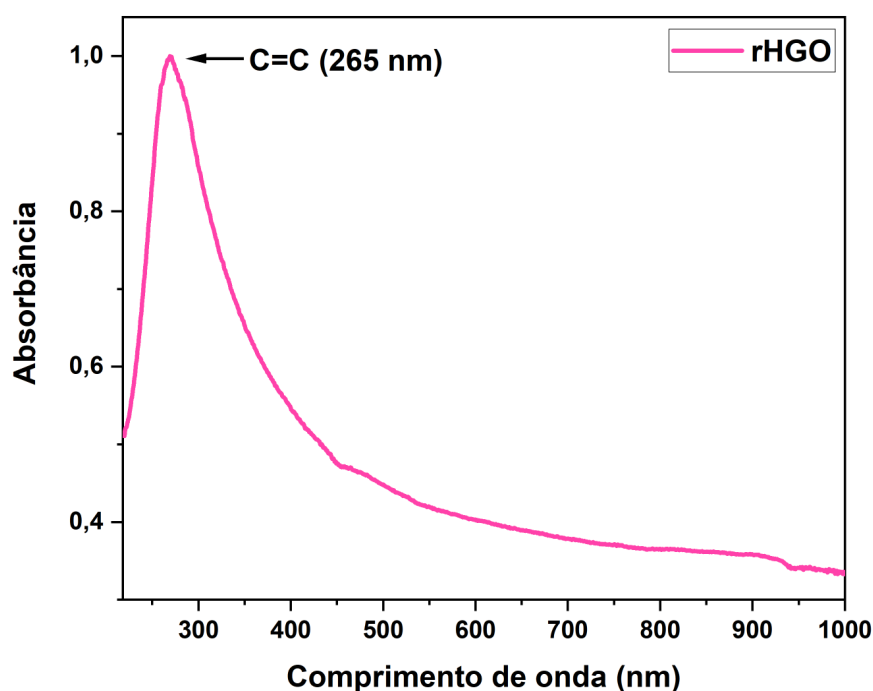
Figura 5.1: Espectro de absorbância UV-VIS para a dispersão aquosa de HGO, normalizado ao máximo da intensidade da banda em 230 nm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

O espectro UV-VIS para o HGO mostra duas bandas características, as quais estão de acordo com o reportado na literatura [55], [58], [112]. A primeira banda, centrada em torno de 230 nm, é mais estreita e possui alta intensidade, e representa as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (orbitais ligantes e antiligantes) das ligações C=C dos anéis aromáticos. Já a segunda banda, em torno de 300 nm, é mais larga e possui baixa intensidade, e por sua vez representa as transições $n \rightarrow \pi^*$ (orbital não ligante para orbital antiligante), dos grupos funcionais oxidados, carbonila C=O e carboxila HO-C=O [35].

Figura 5.2: Espectro de absorbância UV-VIS para a dispersão aquosa de rHGO, normalizado ao máximo da intensidade da banda em 265 nm.

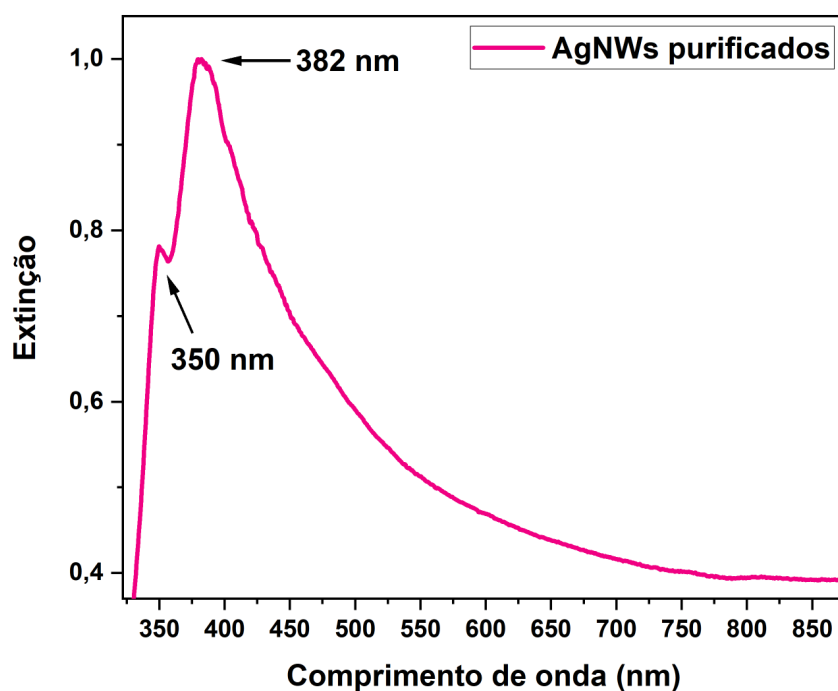


Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Já em relação ao espectro UV-VIS para o rHGO, observa-se que a banda de absorção em 230 nm, referente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, sofreu um deslocamento para aproximadamente 265 nm. Além disso, é possível observar que houve um aumento na intensidade de absorção em toda a região espectral. Isso se deve ao fato de que, durante o processo de redução química com hidrazina, as conjugações eletrônicas dentro das folhas do GO são parcialmente restauradas e, conseqüentemente, ocorre um aumento na quantidade de carbono sp^2 na rede, o que resulta em um maior grau de deslocalização eletrônica [112], [128]. Esse aumento também

é evidenciado pelo completo desaparecimento da banda em 300 nm, e isso ocorre, pois, as transições responsáveis por ela têm uma menor probabilidade de ocorrência após a redução do GO com hidrazina, o que confirma uma diminuição na quantidade de grupamentos oxigenados, se comparado com o espectro UV-VIS para o HGO.

Figura 5.3: Espectro de extinção UV-VIS para os AgNWs purificados, normalizado ao máximo da intensidade da banda em 388 nm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

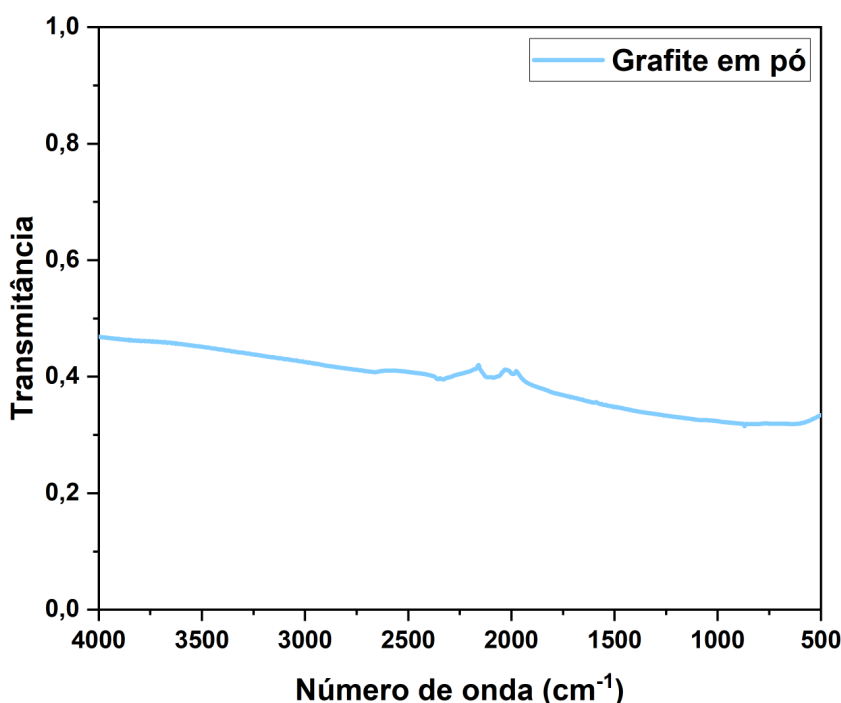
É possível observar para os AgNWs que o espectro de extinção, que é a soma da absorbância com o espalhamento, possui duas bandas de ressonância de plasmon bem definidos, em conformidade com a literatura [113]. A primeira banda, em 350 nm, está relacionada ao plasmon resposta de AgNWs longos, ou seja, está associado ao comprimento dos nanofios, que são longos, enquanto a banda em torno 382 nm está atribuída ao plasmon de modo transversal de AgNWs, o que está associado aos diâmetros dos AgNWs. Em outras palavras, esses dados corroboram a informação que primeiro houve a formação dos núcleos de átomos de prata, e posteriormente o crescimento e a formação dos nanofios. Além disso, como a banda em 382 nm é intensa e estreita, isso mostra que o processo de purificação da síntese de AgNWs foi realizada com êxito, pois se a banda fosse muito larga, poderia indicar a presença de uma

contaminação por nanopartículas de prata, que possui uma banda bem característica em torno de 410 nm, todavia, não há indícios dessa banda no espectro obtido.

5.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IR)

Os espectros FTIR obtidos para o grafite em pó, para o HGO e para o rHGO são mostrados na figuras 5.4, 5.5 e 5.6 a seguir.

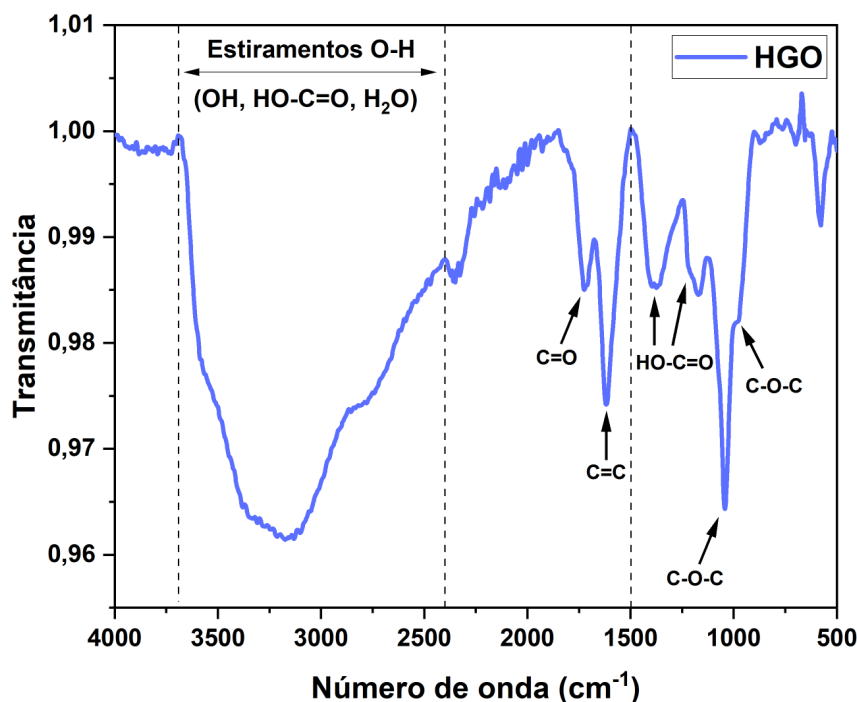
Figura 5.4: Espectro FTIR normalizado para o grafite em pó.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Ao analisar o espectro de FTIR para o grafite em pó, não foram observadas bandas significativas. Isso indica que o grafite na sua forma bulk (ou seja, em massa, sem modificações químicas) não apresenta grupos funcionais detectáveis nessa técnica, indicando que ele é quimicamente inerte. Em outras palavras, o grafite puro não interage com a luz infravermelha de maneira que gere sinais característicos, sugerindo que sua estrutura química é estável e não contém grupos ativos que poderiam reagir [129], [130].

Figura 5.5: Espectro FTIR normalizado para o HGO.

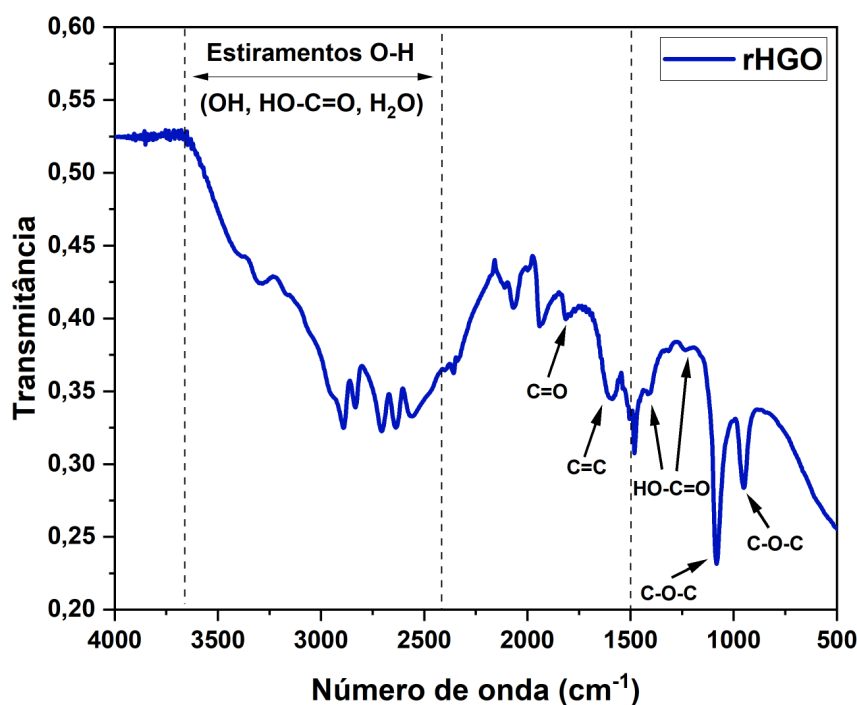


Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

A partir da análise do espectro FTIR para o HGO, que abrange a faixa espectral de 500 até 4000 cm^{-1} , é possível identificar 3 regiões bem características. A primeira região, delimitada entre 3750 e 2400 cm^{-1} , possui uma banda larga e intensa e representa os modos de estiramento das ligações O-H, ou seja, corresponde aos grupos hidroxila (OH) e carboxila (HO-C=O), que são grupos oxigenados presentes na estrutura do HGO, como previsto no modelo estrutural proposto por Lerf-Klinowski [34], além das vibrações das moléculas de água (H_2O) intercaladas entre as folhas do GO. Já para a segunda região, a banda em 1720 cm^{-1} é atribuída aos modos de estiramento das ligações C=O, que correspondem aos grupos carbonilas, enquanto a banda em 1620 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações C=C, que constituem as regiões não oxidadas do GO [131], [132]. No entanto, não existe um consenso na literatura sobre a origem correta dessas vibrações, sendo que alguns trabalhos atribuem essa banda às vibrações de deformação angular das moléculas de água presentes na estrutura do GO [133], [134], [135], [136]. No que diz respeito à terceira região, a banda em 1410 cm^{-1} corresponde ao grupo hidroxila e a banda em 1250 cm^{-1} ao grupo carboxila, sendo que ambos configuram

os modos de deformação e estiramento das ligações C-OH. Já as bandas em 1070 cm^{-1} e em 980 cm^{-1} estão associadas aos modos de estiramentos e deformações angulares fora do plano C-O, correspondendo aos grupos epóxi C-O-C [137], [138], [139], [140]. Por fim, a banda presente em 829 cm^{-1} está relacionada com a deformação fora do plano das ligações do tipo C-H [132], [141]. Esses resultados corroboram com a literatura [55], [57], [137].

Figura 5.6: Espectro FTIR normalizado para o rHGO.



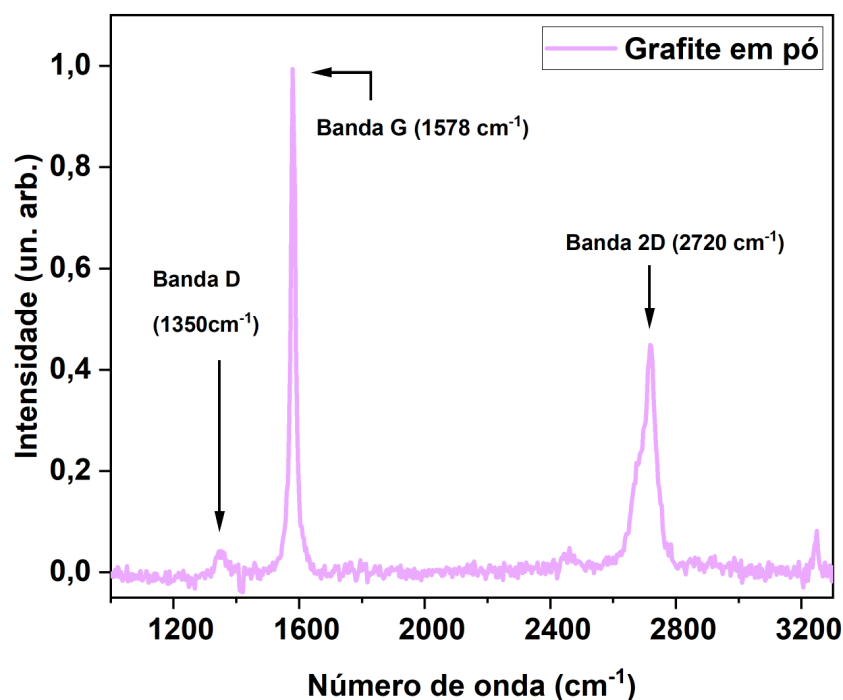
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Para o rHGO, todas as bandas correspondem às encontradas para o HGO, porém com intensidade reduzida. Isso demonstra que a redução com hidrazina foi bem-sucedida, removendo parte dos grupos funcionais oxigenados da estrutura do GO. Esses resultados estão em concordância com a literatura [55], [57], [112], [137].

5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

As figuras 5.7, 5.8 e 5.9 a seguir mostram os espectros Raman para o grafite em pó, para o HGO e para o rHGO.

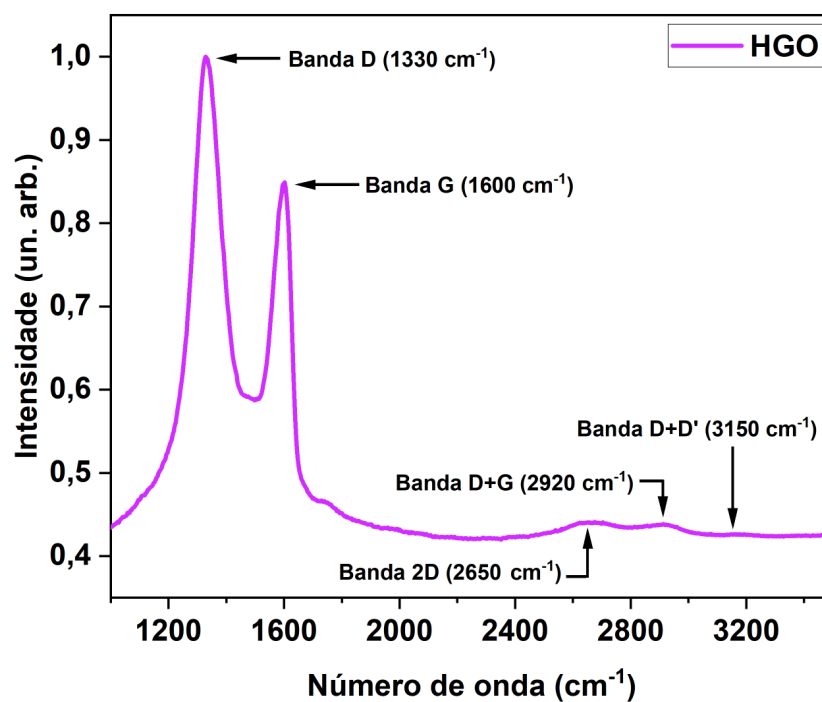
Figura 5.7: Espectro Raman para o grafite em pó, normalizado ao máximo da intensidade da banda G em 1578 cm^{-1} .



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

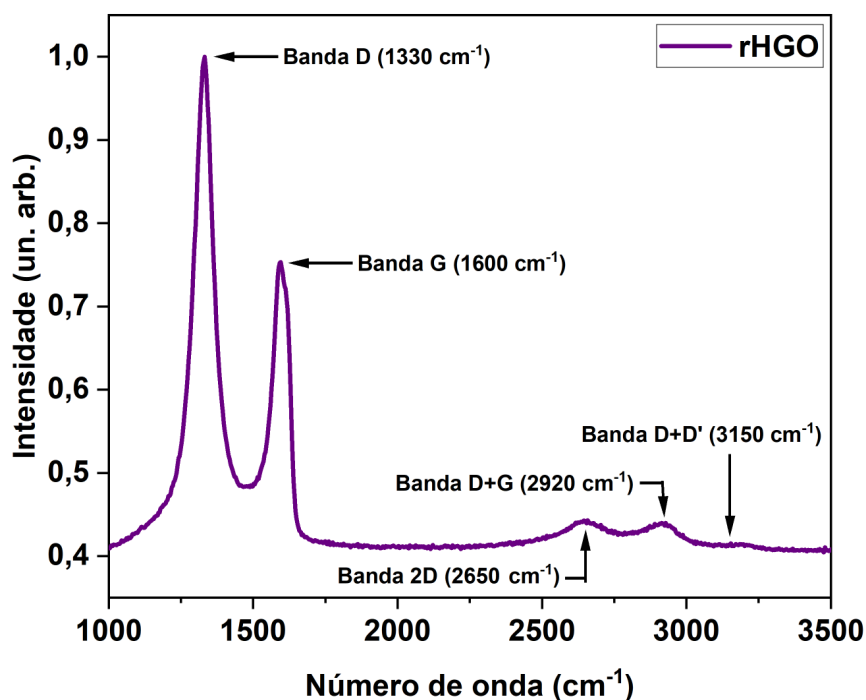
É possível notar que o espectro para o grafite em pó possui três bandas características: uma localizada em 1350 cm^{-1} , que possui baixíssima intensidade, que apesar de ser um modo proibido, é associada às bordas e aos defeitos que estão presentes na estrutura cristalina do grafite, o que torna esse modo ativo, denominada de banda D [142]; outra em 1578 cm^{-1} , relacionada aos estiramentos no plano das ligações C-C, chamada de banda G; e por último outra em 2720 cm^{-1} , associada ao número de camadas do grafite, denominada de banda 2D. Esses dados estão de acordo com a literatura [143].

Figura 5.8: Espectro Raman para o HGO, normalizado ao máximo da intensidade da banda D em 1330 cm^{-1} .



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.9: Espectro Raman para o rHGO, normalizado ao máximo da intensidade da banda D em 1330 cm^{-1} .



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

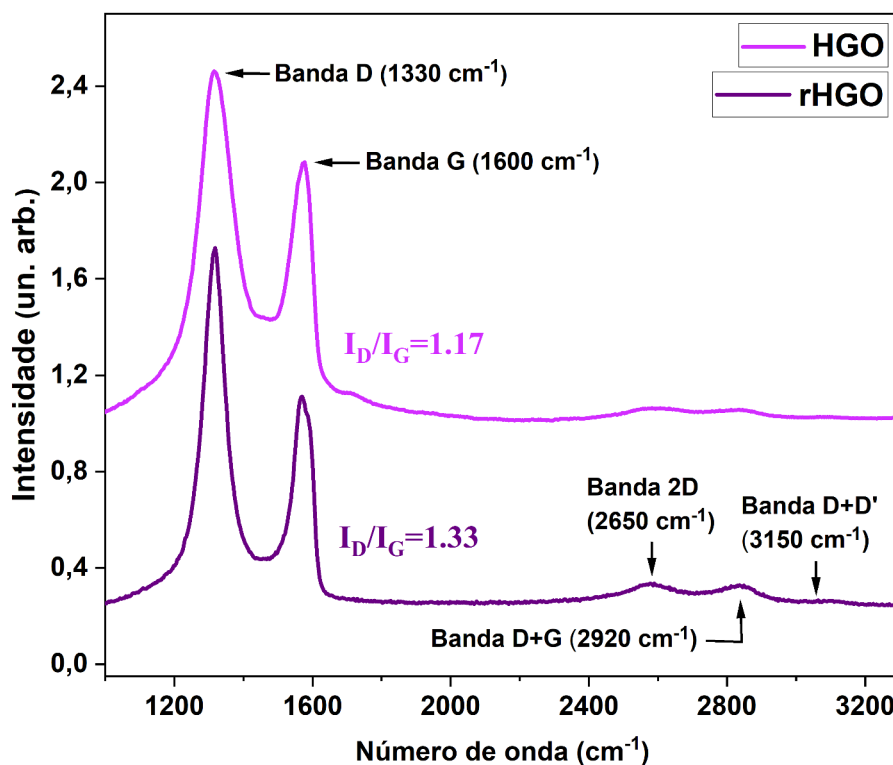
Assim como o grafite em pó, as duas amostras apresentam as três bandas características: D, G e 2D. Porém, agora, tanto no HGO quanto no rHGO as bandas D e G são mais intensas e largas, localizadas em 1330 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , respectivamente. O aumento da desordem no grafeno provoca um deslocamento da banda D para menores números de onda e um deslocamento da banda G para maiores números de onda, o que está associado ao aumento da quantidade de carbonos com hibridização sp^3 [144], [145]. Realmente, os processos de oxidação e esfoliação do grafite causam um rompimento na rede do grafeno, formando pequenos domínios isolados de carbonos com hibridização sp^2 , que vibram em frequências mais altas do que a banda G do grafite [142], [146], [147]. Logo, esses deslocamentos das bandas D e G indicam que as estruturas dessas amostras são imensamente desordenadas, se comparadas com o grafite. A banda 2D, também sofreu um deslocamento, estando agora na posição 2650 cm^{-1} e, embora sua intensidade seja baixa, através dela é possível estimar o número de camadas e qual foi o grau de esfoliação do GO produzido. Como a posição da banda 2D apresenta uma única componente, isso é consistente com folhas de grafeno constituídas por menos de três camadas, o que

sugere que esse GO produzido pelo método de Hummers' modificado apresenta um excelente grau de esfoliação [143], [148], [149].

No entanto, além dessas três bandas, também aparecem as chamadas bandas D+G e D+D'. Estas, por sua vez, que estão localizadas, respectivamente 2920 cm^{-1} e 3150 cm^{-1} , são largas e de baixa intensidade, se comparadas às bandas D e G, e são sinais induzidos pela presença de defeitos e desordens [150].

Ademais, é possível avaliar o grau de defeitos presentes tanto na estrutura do HGO quanto na do rHGO. Isso pode ser feito calculando a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) [145]. Esses valores são apresentados na figura 5.10 seguinte.

Figura 5.10: Espectros Raman do HGO e do rHGO, com a razão entre as intensidades das bandas D e G, normalizados ao máximo da intensidade da banda D em 1330 cm^{-1} .



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

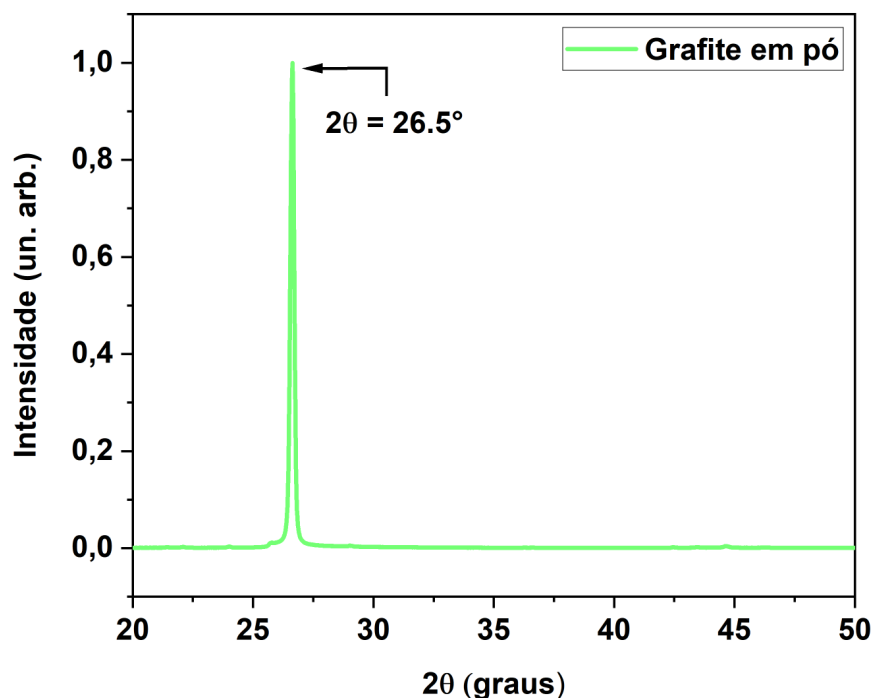
Portanto, é possível notar que a razão para o HGO foi de 1.17 e para o rHGO foi de 1.33. Esses resultados indicam que a rede hexagonal foi parcialmente restaurada após a redução química com hidrazina. A redução química com hidrazina envolve a remoção ou redução dos grupos funcionais presentes no Óxido de Grafeno. Esses grupos funcionais contribuem para

a desordem estrutural e podem causar distorções na estrutura cristalina do GO. De fato, há um aumento da intensidade das bandas nos espectros, o que justifica esse aumento da razão I_D/I_G após a redução, e sugere que tanto o HGO quanto o rHGO possuem uma grande densidade de defeitos [145]. No entanto, é importante ressaltar que a interpretação dos valores da razão I_D/I_G deve ser considerada juntamente com outras técnicas de caracterização e análise para obter uma compreensão completa das mudanças estruturais e químicas ocorridas durante o processo de redução química e suas implicações nas propriedades do Óxido de Grafeno. Assim, podemos dizer que a interpretação da mudança nos valores I_D/I_G estão de acordo com as observações já feitas no UV-VIS e FTIR.

5.4 Difração de Raios-X (XRD)

Os difratogramas para o grafite em pó, para o HGO, para o rHGO e para os AgNWs são apresentados nas figuras 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14 seguintes.

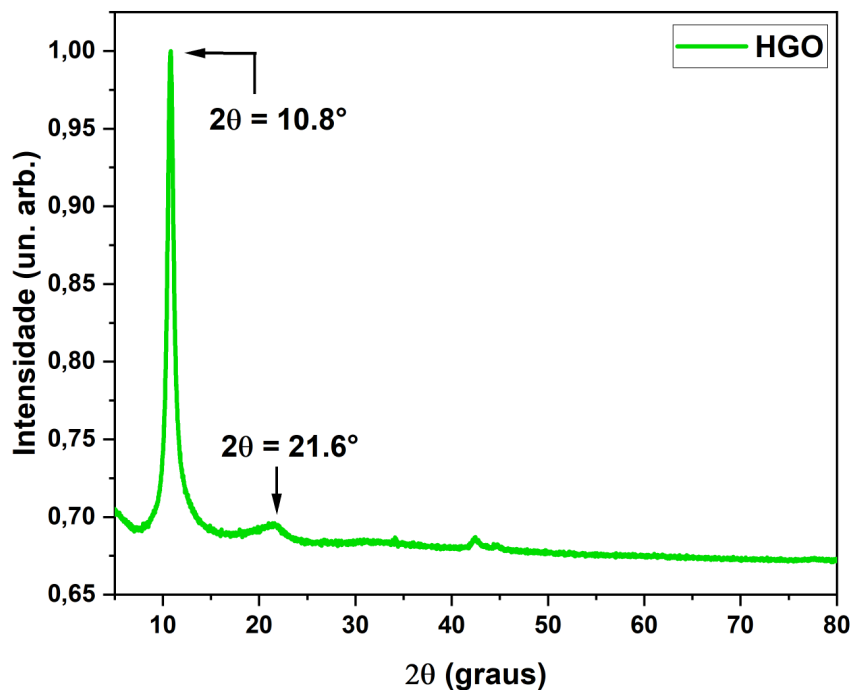
Figura 5.11: Difratograma para o grafite em pó, normalizado ao máximo da intensidade do pico em $2\theta = 26.5^\circ$.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Como pode ser observado, existe um pico bem estreito e intenso em $2\theta = 26.5^\circ$, o que caracteriza o plano cristalino de difração (002), que é paralelo às camadas do grafite. A distância entre essas camadas, que é medida através desse plano, é denominada de distância interplanar, e é calculada através da lei de Bragg. Para o grafite em pó, essa distância foi estimada em aproximadamente 3.36 Å. Esse resultado indica que o grafite possui uma estrutura hexagonal compacta e altamente organizada, o que corrobora com os resultados encontrados na literatura [151], [152].

Figura 5.12: Difratoograma para o HGO, normalizado ao máximo da intensidade do pico em $2\theta = 10.8^\circ$.



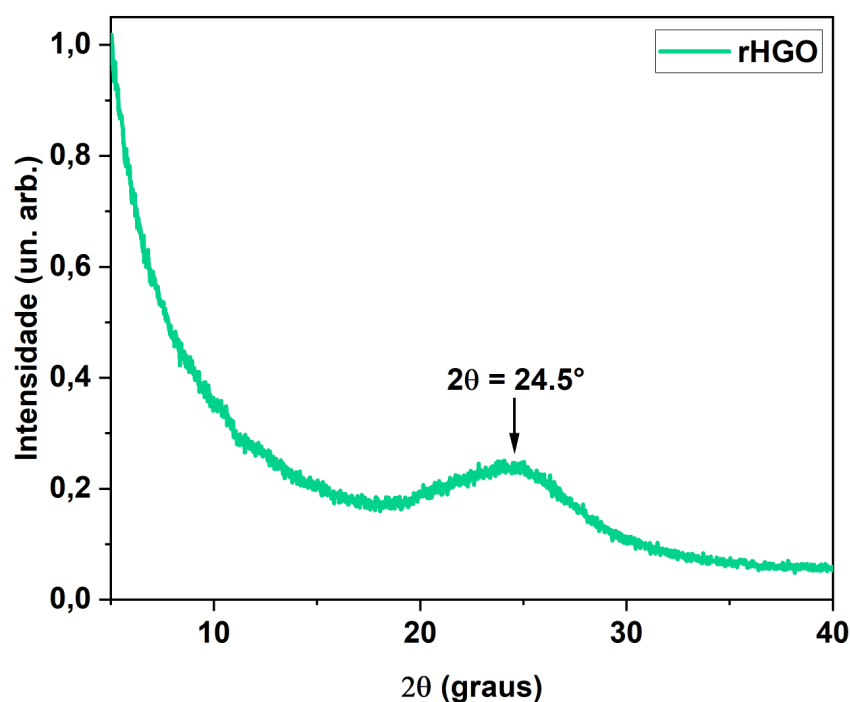
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Em comparação ao resultado obtido para o grafite, pode-se observar que para o HGO não existe mais o pico em $2\theta = 26.5^\circ$. Agora, existem dois novos picos: o primeiro, mais largo, em $2\theta = 10.8^\circ$, e o segundo, menos intenso, em aproximadamente $2\theta = 21.6^\circ$.

Para o primeiro pico, a distância interplanar encontrada agora foi de 8.18 Å, e está também relacionada ao plano cristalino (002). Além disso, como ela é cerca de 2.5 vezes maior que a do grafite, isso significa que durante o processo de síntese houve a formação de folhas de GO completamente desacopladas. Já para o segundo pico a distância interplanar foi menor,

de 4.11 Å, o que indica que as folhas de GO estão mais próximas, devido ao fato de existir a presença de grafite parcialmente esfoliado, ou seja, com folhas afastadas, em relação ao grafite puro. Esse resultado mostra que a síntese de GO realizada neste trabalho possui um excelente grau de esfoliação [151], [153], [154].

Figura 5.13: Difratoograma normalizado para o rHGO, normalizado ao máximo da intensidade do pico em $2\theta = 5.0^\circ$.

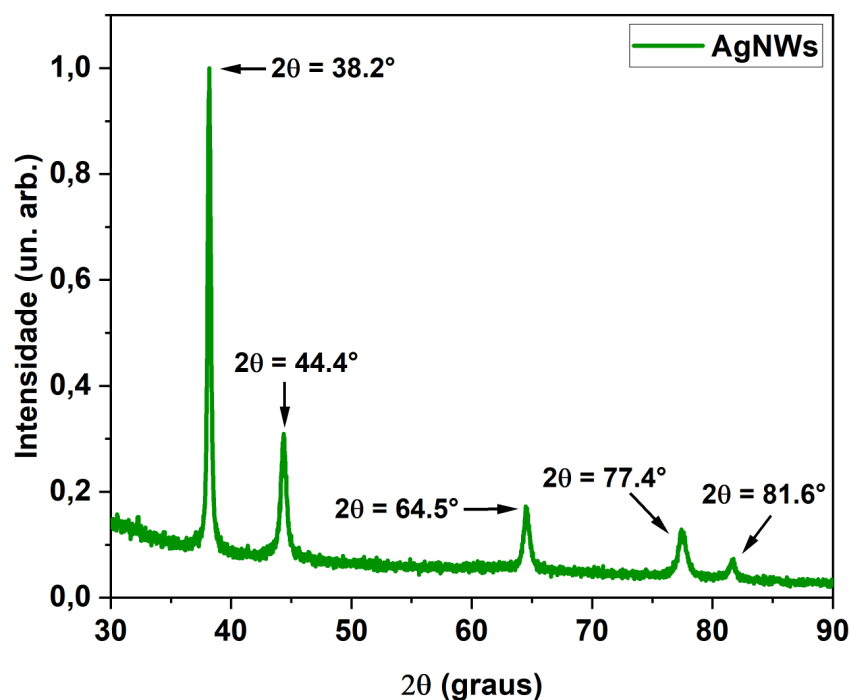


Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

No difratograma do rHGO, observa-se uma banda larga também relacionada ao plano (002), com uma distância interplanar estimada em 3,63 Å, menor que a do HGO e maior que a do grafite, sugerindo que a redução com hidrazina leva a uma diminuição da separação entre as folhas de GO. Isso também indica que, mesmo após a redução química, ainda há grupos funcionais presentes na estrutura do material [6].

Ao comparar os valores encontrados com a célula unitária ideal do grafeno, de 2,46 Å, observa-se que a rede hexagonal do HGO e do rHGO está distorcida [155].

Figura 5.14: Difratoograma para os AgNWs, normalizado ao máximo da intensidade do pico em $2\theta = 38.2^\circ$.



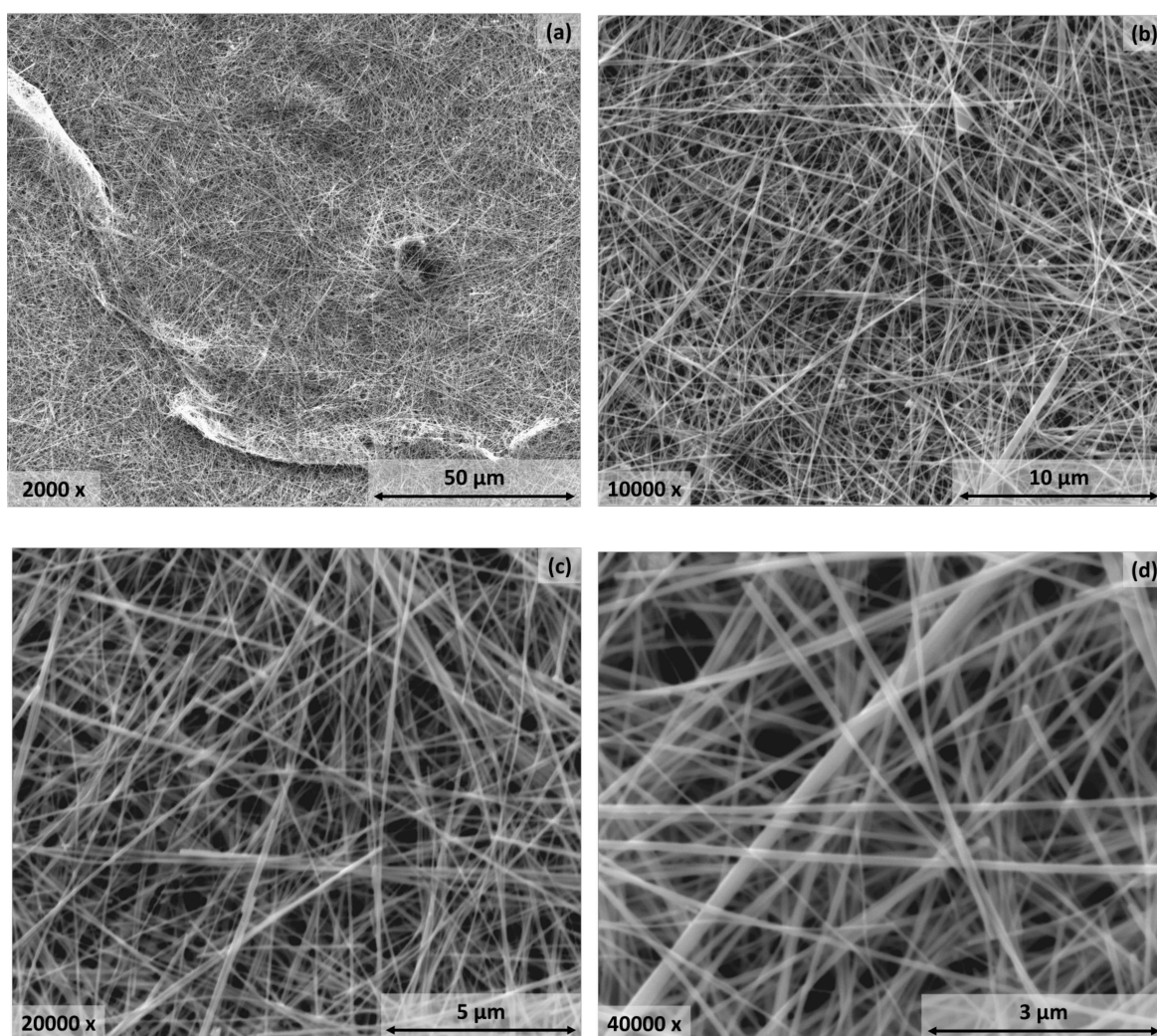
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

O difratograma para os AgNWs mostra cinco picos bem definidos: um mais intenso, em $2\theta = 38.2^\circ$, e outros quatro menos intensos, localizados em $2\theta = 44.4^\circ$, $2\theta = 64.5^\circ$, $2\theta = 77.4^\circ$ e $2\theta = 81.6^\circ$. Esses picos correspondem então, respectivamente, aos planos de difração (111), (200), (220), (311) e (222), que é um padrão que indica que existe uma rede cúbica de face centrada (FCC) para a prata, cujo parâmetro de rede pode ser estimado em 4.0869 Å. Ainda é válido enfatizar que o pico mais intenso em $2\theta = 38.2^\circ$ indica que os AgNWs cresceram ao longo da reflexão (111) de Bragg, o que é concomitante com os resultados apresentados na literatura [107], [156], [157]. Além do mais, nesse difratograma não há vestígios que poderiam indicar a presença de outros compostos além da prata, o que confirma que os AgNWs sintetizados neste trabalho possuem um alto grau de pureza, o que está de acordo com estudos anteriores [158], [159].

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

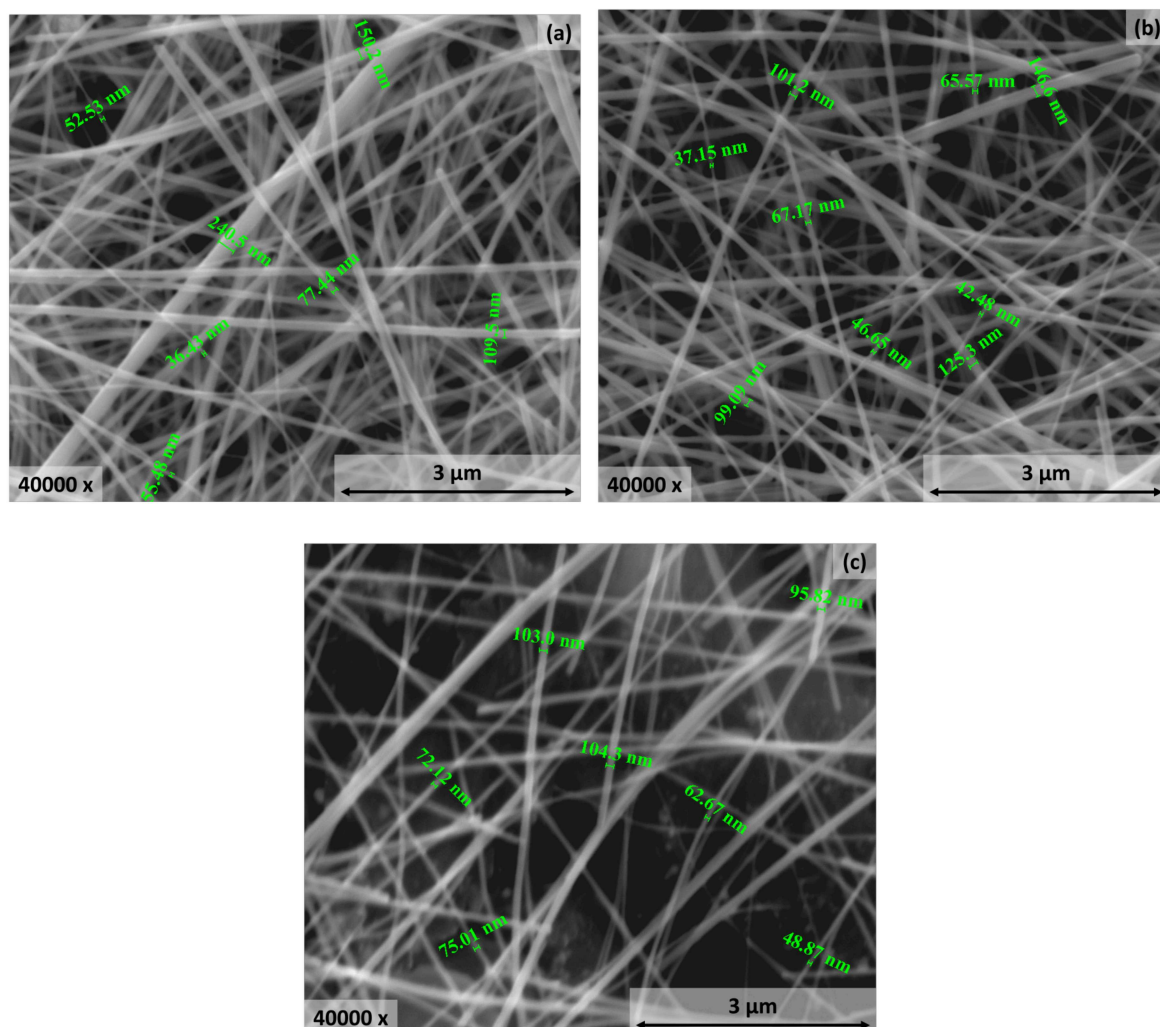
As imagens obtidas pelo microscópio para a primeira amostra, cuja concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol foi de 5 wt%, são apresentadas nas figuras 5.15 e 5.16 a seguir.

Figura 5.15: Imagens do MEV de diferentes regiões e com diferentes magnificações da primeira amostra, com concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol de 5 wt%. (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Região 3. (d) Região 4.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

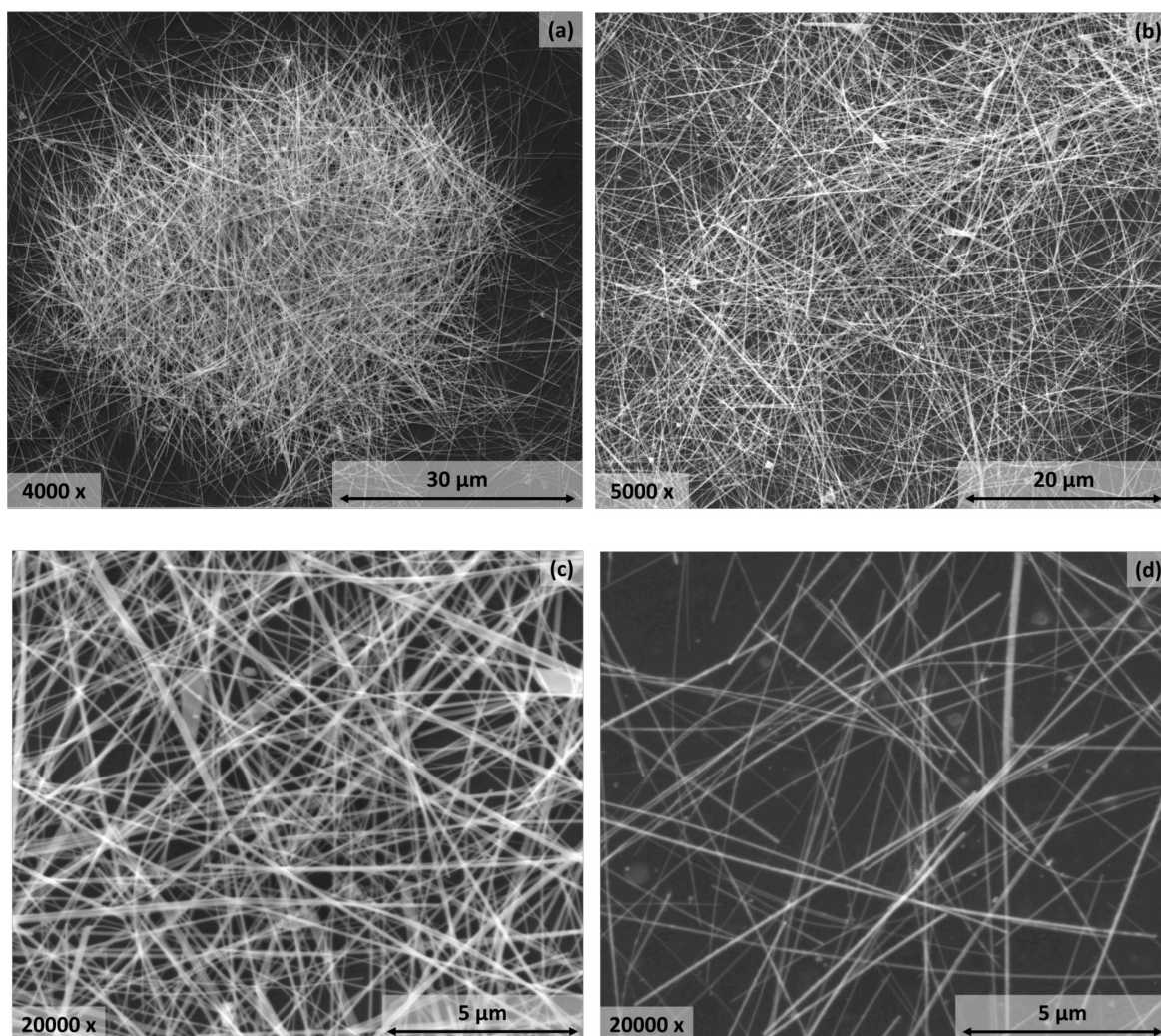
Figura 5.16: Estimativa dos diâmetros dos AgNWs em diferentes regiões e com diferentes magnificações para a primeira amostra, com concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol de 5 wt%. (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Região 3.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Já as imagens obtidas pelo microscópio para a segunda amostra, cuja concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol foi de 0.5 wt%, são apresentadas nas figuras 5.17 e 5.18 seguintes.

Figura 5.17: Imagens do MEV de diferentes regiões e com diferentes magnificações da segunda amostra, com concentração do coloide de AgNWs disperso em etanol de 0.5 wt%. (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Região 3. (d) Região 4.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

calibração precisa para esse fim. Por isso, os dados aqui obtidos para comprimento e diâmetros servem apenas para uma ideia de ordem de grandeza. É possível observar pelas imagens que os AgNWs formados apresentam comprimentos muitos longos, na ordem de μm , enquanto os diâmetros apresentam tamanhos variados, de maneira geral, entre 30 nm e 100 nm (marcações em algumas imagens na cor verde). Além disso, é evidente que não existem subprodutos ou contaminações presentes nas imagens, como nanopartículas de prata, o que confirma que a síntese foi realizada com êxito, desde a limpeza de vidraria até a purificação. Ao comparar com a literatura, é possível notar que os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com o que era esperado [72].

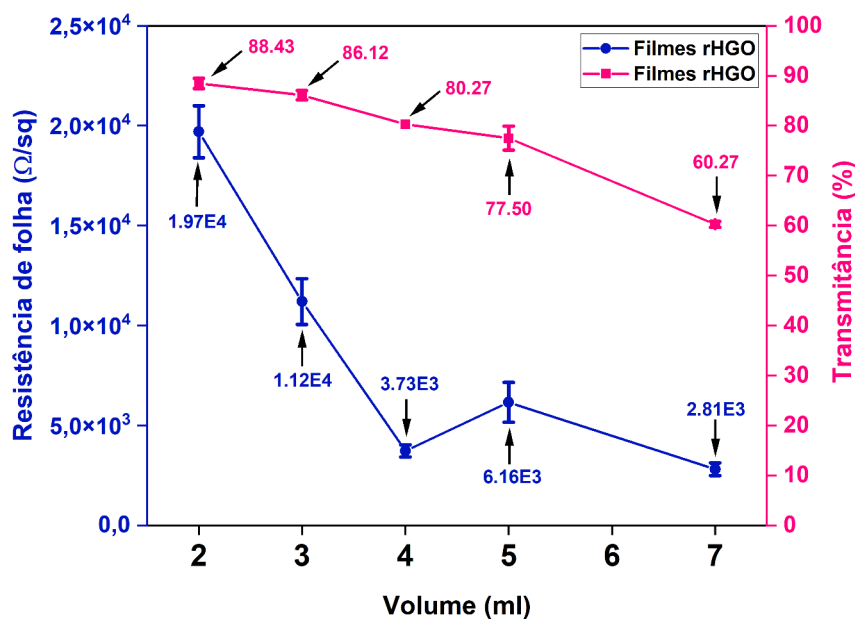
5.6 Aplicações dos filmes finos em Eletrônica Orgânica

5.6.1 Filmes finos como Eletrodos Condutores Transparentes (TCEs)

Filmes de rHGO

Para os filmes de rHGO, foram feitos diversos testes, variando o volume de material depositado no substrato, entre 2 mL e 7 mL, e mantendo a distância da caneta aerógrafo até a chapa aquecedora em 20 cm. Para todos os testes, a corrente elétrica utilizada pelo equipamento de Efeito Hall para obter esses resultados foi na ordem de μA . As medidas de resistência de folha e de transmitância desses filmes são mostradas na figura 5.19 e na tabela 5.1 a seguir.

Figura 5.19: Resistência de folha e transmitância para os filmes de rHGO dispersos em etanol a uma concentração de 0.1 mg/mL, com altura da caneta em 20 cm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.1: Resistência de folha e transmitância para os filmes de rHGO dispersos em etanol a uma concentração de 0.1 mg/mL com altura da caneta em 20 cm.

Volume (mL)	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
2	1.97E4	88.43
3	1.12E4	86.12
4	3.73E3	80.27
5	6.16E3	77.50
7	2.81E3	60.27
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Portanto, é possível notar que os melhores filmes apresentam um volume de 4 mL, pois possuem ao mesmo tempo, a menor resistência de folha possível, de 3.73×10^3 Ohm/sq, e a maior transmitância, de aproximadamente 80.3%. Esse valor encontrado para a resistência de folha está muito bom para o tratamento de redução parcial com hidrazina aqui proposto. Os trabalhos realizados por LIMA, A.H. [58], [102], demonstraram que o melhor valor de

resistência de folha para o rGO previamente desenvolvido pelo Grupo Nano, não vai além de 3×10^3 Ohm/sq. Os melhores filmes finos condutores de GO já produzidos anteriormente pelo grupo exibiram uma resistência de folha de 3.2×10^3 Ohm/sq e transmitância de 80% em 550nm, após tratamento com hidrazina e tratamento térmico em torno de 400°C. A evolução obtida na síntese do rHGO deste trabalho vai além, conseguindo uma resistência de folha e transmitância de mesmo valor, porém sem aplicar uso de tratamento térmico.

Ao comparar com valores previamente reportados na literatura, os filmes de rHGO obtidos neste estudo demonstraram desempenho superior, especialmente no que se refere ao balanço entre resistência de folha e transmitância óptica. A tabela 5.2 sintetiza esses resultados comparativos e evidencia as melhorias alcançadas a partir do protocolo de redução empregado e das condições de deposição cuidadosamente otimizadas.

Tabela 5.2: Comparação entre filmes de rGO reportados na literatura e os obtidos neste trabalho.

Material	R_s (Ohm/sq)	T (% a 550 nm)	Referência
rGO (sem tratamento térmico)	3.73×10^3	80.3	Este trabalho
rGO (sem tratamento térmico)	0.20×10^3	70.0	[160]
rGO (sem tratamento térmico)	2.2×10^3	80.0	[161]
rGO (sem tratamento térmico)	21.75×10^3	82	[162]
rGO (sem tratamento térmico)	3.85×10^3	84	[163]
rGO (com tratamento térmico)	1.25×10^3	80	[163]
rGO (com tratamento térmico)	1.63×10^3	92.63	[164]
rGO (com tratamento térmico)	12.55×10^3	97.98	[165]

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Com esses resultados obtidos para os melhores filmes de rHGO, foram então observadas mais propriedades elétricas além da resistência de folha, que foram o número portadores de carga e a mobilidade de carga, que são mostrados na tabela 5.3 a seguir.

Tabela 5.3: Número de portadores e mobilidade de carga para os melhores filmes de rHGOs dispersos em etanol a uma concentração de 0.1 mg/mL, com altura da caneta aerógrafo em 20 cm.

Melhores Filmes de rHGO	Número de portadores (/cm²)	Mobilidade (cm²/Vs)
Volume de 4 ml	3.3E+15	2.2E+0
ITO	1.36E+16	3.84E+1

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Aqui é bastante interessante fazer uma análise comparando as propriedades elétricas de alguns nanomateriais à base de carbono, como o grafeno monocamada, o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido. Os valores encontrados na literatura para esses materiais estão apresentados na próxima tabela 5.4.

Tabela 5.4: Comparação de valores da literatura para a mobilidade de carga do grafeno monocamada, do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido.

Material	Mobilidade (cm²/Vs)
Grafeno monocamada	2.0E+3–2.0E+6
Óxido de Grafeno	Isolante
Óxido de Grafeno Reduzido	1.0E0–2.0E2

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Quando o grafeno monocamada é depositado em uma superfície extremamente limpa e que não possui defeitos, a mobilidade dos portadores de carga pode alcançar valores de até 2×10^6 cm²/Vs, o que o torna um material bastante atrativo para aplicações eletrônicas e optoeletrônicas. Entretanto, a mobilidade dos portadores do grafeno puro se torna altamente limitada em uma situação real, variando entre 2×10^3 cm²/Vs e 15×10^3 cm²/Vs, o que está relacionado a efeitos de espalhamento, ondulações e defeitos estruturais [166], [167], [168], [169], [170].

Diferentemente do grafeno puro, as propriedades elétricas do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido estão longe de serem ideais, pois são limitadas devido à quebra da estrutura sp², como já foi discutido ao longo deste trabalho. Mesmo utilizando tratamentos químicos e térmicos (que geralmente necessitam de altas temperaturas), a mobilidade dos portadores de carga ainda possuem ordens de grandeza menores que a do grafeno, conforme é

apresentado na literatura [29], [148], [171], [172], [173], [174], o que está em concordância com o resultado para o rHGO encontrado neste trabalho, que foi de $2.2 \times 10^0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Finalmente, como foi explicado acima, a mobilidade nos óxidos de grafeno está limitada devido à quantidade excessiva de defeitos, se comparada ao grafeno puro. A mobilidade encontrada para o rHGO é uma ordem de grandeza menor que a reportada para o ITO, que é de $3.84 \times 10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o que ainda é um resultado muito bom. Em relação ao número de portadores por centímetro quadrado encontrado, o valor de 3.3×10^{15} também é uma ordem de grandeza menor que a o ITO, que é de 1.36×10^{16} , o que é um resultado satisfatório.

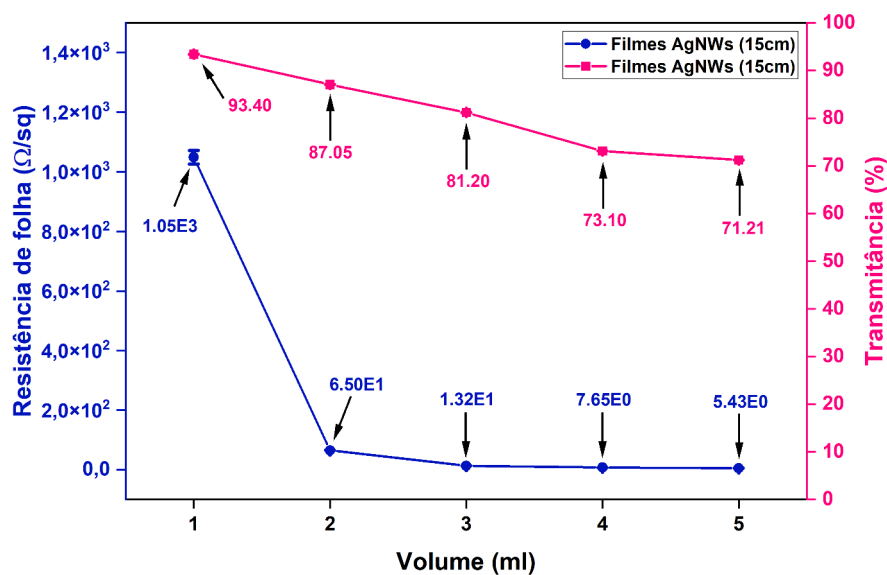
Logo, devido aos resultados encontrados para resistência de folha, transmitância, número de portadores e mobilidade de carga, para os filmes de rHGO, é possível concluir que os valores para esses parâmetros são aceitáveis para começarem a ser aplicados em dispositivos optoeletrônicos [47], [48], [49]. Por isso, neste trabalho, foi proposto o uso do rHGO como suporte às boas características elétricas dos nanofios de prata, como será visto a seguir.

Filmes de AgNWs

Já para os filmes de AgNWs, foram feitos diversos testes, variando o volume do coloide depositado no substrato, bem como a altura da caneta aerógrafo, com a finalidade de analisar o comportamento das propriedades elétricas e ópticas ao variar esses parâmetros. Para todos os testes, a corrente elétrica operada pelo equipamento de Efeito Hall para obter esses resultados foi na ordem de mA.

Para um primeiro teste, foi escolhida uma altura da caneta em 15 cm, e variou-se o volume depositado entre 1 mL e 5 mL. Os resultados obtidos são mostrados na figura 5.20 e na tabela 5.5 a seguir.

Figura 5.20: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 15 cm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.5: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 15 cm.

Volume (mL)	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
1	1.05E3	93.40
2	6.50E1	87.05
3	1.32E1	81.20
4	7.65E0	73.10
5	5.43E0	71.21
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

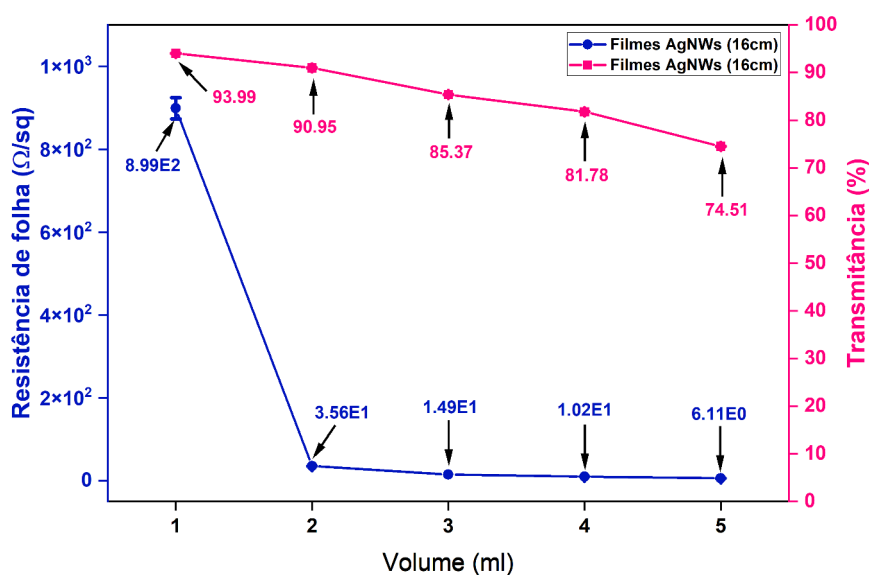
Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Para essa altura de 15 cm, é fácil perceber que as resistências de folha possuem valores bem pequenos, sendo para os filmes de 1 mL a 5 mL, respectivamente, 1.05×10^3 Ohm/sq, 6.50×10^1 Ohm/sq, 1.32×10^1 Ohm/sq, 7.65×10^0 Ohm/sq e 5.43×10^0 Ohm/sq. Já as transmitâncias foram de 93.40%, 87.05%, 81.20%, 73.10% e 71.21%, respectivamente. Logo, para altura em 15 cm os melhores filmes apresentaram um volume de 3 mL, com resistência de folha de 1.32×10^1 Ohm/sq e transmitância em 81.20%.

Assim, como para a altura da caneta em 15 cm foi possível obter filmes com resistências de folha e transmitâncias comparáveis ao ITO, com o intuito de conseguir mais filmes otimizados, foram feitos outros testes, variando a altura da caneta, aumentando 1 cm por vez.

Para uma altura da caneta em 16 cm, os resultados encontrados são mostrados na figura 5.21 e na tabela 5.6 abaixo.

Figura 5.21: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 16 cm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.6: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 16 cm.

Volume (mL)	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
1	1.62E2	93.99
2	3.56E1	90.95
3	1.49E1	85.37
4	1.02E1	81.78
5	6.11E0	74.51
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

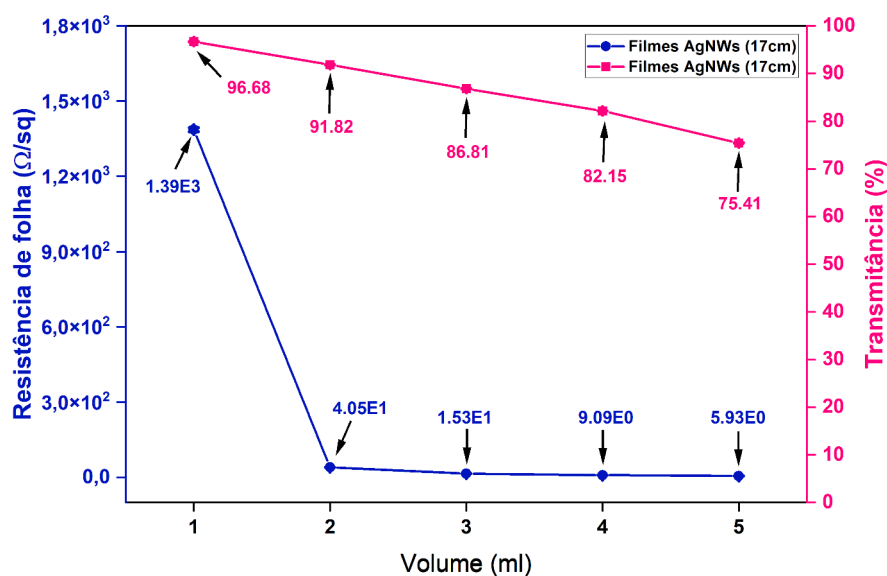
Ao comparar os resultados dos testes feitos com a caneta com a altura em 16 cm

com a altura em 15 cm, é possível perceber que os resultados já são um pouco melhores, na medida em que os valores de resistência de folha são um pouco menores, de 1.62×10^2 Ohm/sq, 3.56×10^1 Ohm/sq, 1.49×10^1 Ohm/sq, 1.02×10^1 Ohm/sq e 6.11×10^0 Ohm/sq, e os valores das transmitâncias são um pouco maiores, de 93.99%, 90.95%, 85.37%, 81.78%, e 74.51%, respectivamente, para os filmes de 1 mL a 5 mL.

Agora, foram obtidos três melhores filmes: o primeiro, com volume de 2 mL, com resistência de folha de 3.56×10^1 Ohm/sq e transmitância de 90.95%; o segundo, com volume de 3 mL, com resistência de folha de 1.49×10^1 Ohm/sq e transmitância de 85.37%; e o terceiro, com volume de 4 mL, com resistência de folha de 1.02×10^1 Ohm/sq e transmitância de 81.78%. Assim, o sistema com altura em 16 cm é bastante adequado para obter filmes otimizados de AgNWs.

Da mesma maneira, com a altura em 17 cm, foram obtidos os seguintes resultados, mostrados na figura 5.22 e na tabela 5.7.

Figura 5.22: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 17 cm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.7: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 17 cm.

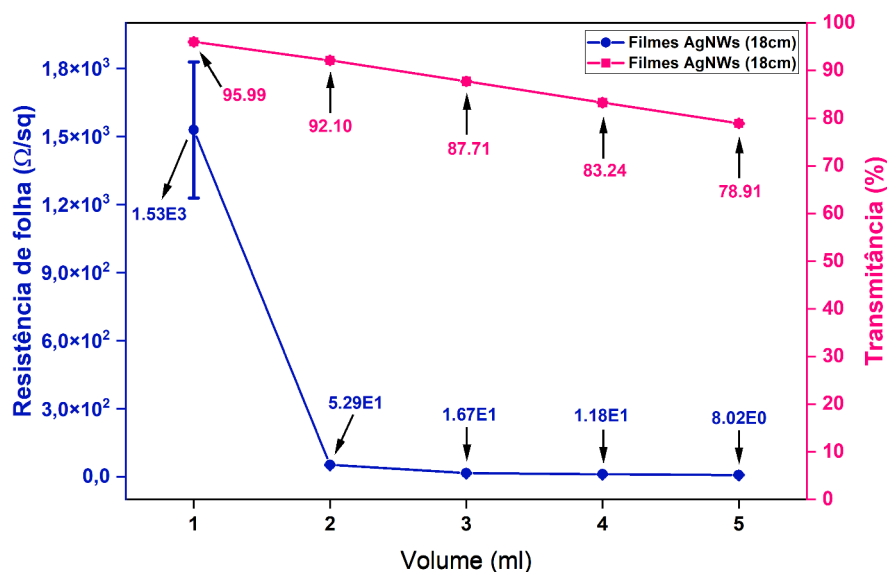
Volume (mL)	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
1	1.39E3	96.68
2	4.05E1	91.82
3	1.53E1	86.81
4	9.09E0	82.15
5	5.93E0	75.41
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Já para os filmes com altura da caneta em 17 cm, os resultados foram bastante semelhantes com os resultados para a altura em 16 cm, e as resistências de folha variaram na ordem de 10^3 Ohm/sq até 10^0 Ohm/sq, e as transmitâncias variaram entre 96.68% e 75.41%, sendo que apenas o filme com volume 5 mL teve uma transmitância um pouco abaixo de 80%. Dessa forma, foi possível obter três melhores filmes: o primeiro, com resistência de folha em 4.05×10^1 Ohm/sq e transmitância de 91.82%; o segundo, com volume de 3 mL, de resistência de folha em 1.53×10^1 Ohm/sq e transmitância de 86.31%; e o terceiro, com volume de 4 mL, de resistência de folha em 9.09×10^0 Ohm/sq e transmitância de 82.15%. Com isso, a altura da caneta em 17 cm mostrou ser o melhor sistema para obter filmes otimizados de AgNWs, pois foi possível obter bons filmes, com volumes que variaram entre 2 mL e 4 mL, com excelentes valores tanto para as resistências de folha, quanto para as transmitâncias, se comparado ao ITO.

Também foram feitos filmes com a caneta posicionada a uma distância de 18 cm, e os valores encontrados são mostrados na figura 5.23 e na tabela 5.8.

Figura 5.23: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 18 cm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.8: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 18 cm.

Volume (mL)	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
1	1.53E3	95.99
2	5.29E1	92.10
3	1.67E1	87.71
4	1.18E1	83.24
5	8.02E0	78.91
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

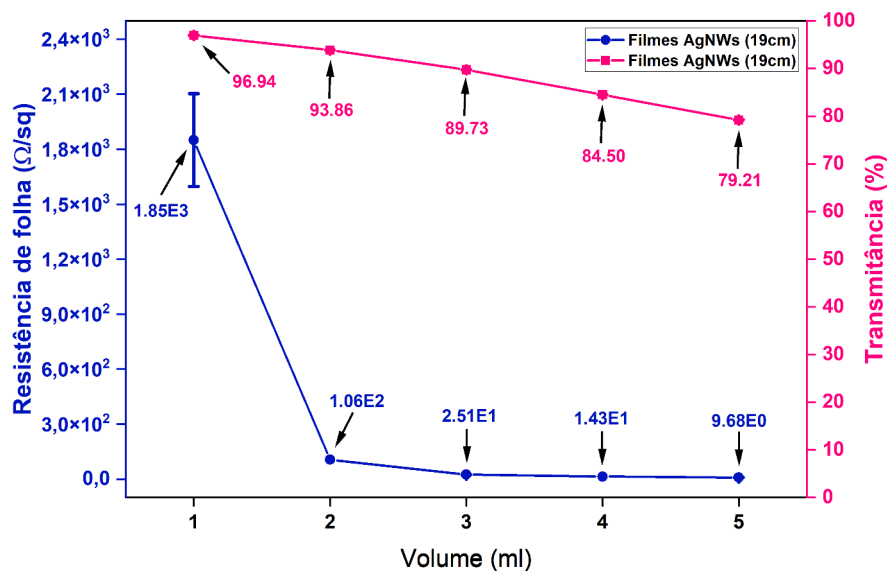
Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Para os filmes com altura de 18 cm, as resistências de folha e as transmitâncias também mostraram valores satisfatórios, variando na ordem de 10^3 Ohm/sq até 10^0 Ohm/sq, e entre 95.99% e 78.91%, respectivamente. Logo, agora há dois melhores filmes: o de volume de 3mL com resistência de folha de 1.67×10^1 Ohm/sq e transmitância de 87.71%, e o filme com volume de 4 mL com resistência de folha de 1.18×10^1 Ohm/sq e transmitância de 83.24%.

Finalmente, o último teste foi feito para uma altura da caneta em 19 cm, e os resultados

obtidos são mostrados na figura 5.24 e na tabela 5.9 a seguir.

Figura 5.24: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 19 cm.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.9: Resistência de folha e transmitância para os filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt% com altura da caneta em 19 cm.

Volume (mL)	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
1	1.85E3	96.94
2	1.06E2	93.86
3	2.51E1	89.73
4	1.43E1	84.50
5	9.68E0	79.21
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Ao analisar esses resultados, percebe-se que para todos os filmes, entre 1 mL e 5 mL, os valores de transmitância foram bastante satisfatórios, com quase todos os filmes apresentando transmitância acima de 80% (apenas o filme com volume de 5 mL ficou um pouco abaixo de 80%). Já para as resistências de folha, os valores encontrados variam na ordem de 10^3 Ohm/sq até 10^0 Ohm/sq, que são também são resultados muito bons. Portanto, para a altura da caneta

em 19 cm, existem também 2 melhores filmes comparáveis ao ITO: o filme com volume de 3 mL, com resistência de folha de 2.51×10^1 Ohm/sq e transmitância de 89.73%, e o filme com volume de 4 mL, com resistência de folha de 1.43×10^1 Ohm/sq e transmitância de 84.50%.

Ao comparar o desempenho elétrico e óptico obtido para os filmes de AgNWs, é possível perceber que eles superam a maioria dos sistemas de AgNW relatados anteriormente, conforme resumido na tabela 5.10 a seguir, demonstrando a eficácia dos parâmetros de deposição otimizados para alcançar alta transparência e baixa resistência superficial.

Tabela 5.10: Comparação entre filmes de AgNWs reportados na literatura e os obtidos neste trabalho.

Material	R_s (Ohm/sq)	T (% a 550 nm)	Referência
AgNWs	1.53×10^1	86.31	Este trabalho
AgNWs	3.3×10^1	85	[61]
AgNWs	$(1.7-2) \times 10^0$	78-83	[72]
AgNWs	$(1.1-9.2) \times 10^0$	75.2-92.6	[73]
AgNWs	3.8×10^1	76.36	[85]
AgNWs	1.55×10^2	97.70	[175]
AgNWs	2.02×10^1	94.7	[176]
AgNWs	1.30×10^2	81	[177]
AgNWs	2.0×10^1	81	[178]
AgNWs	8.6×10^1	88	[179]
AgNWs	4.6×10^1	68	[180]
AgNWs	3.0×10^1	80	[181]
AgNWs	1.35×10^2	92	[182]
AgNWs	4.56×10^0	89.8	[183]
AgNWs	6.0×10^1	84.55	[184]
AgNWs	1.136×10^1	81.6	[185]
AgNWs	1.4×10^1	87	[186]
AgNWs	$1.705 \times 10^1 - 1.053 \times 10^2$	76.8 - 91.8	[187]
AgNWs	2.8×10^0	85	[188]
AgNWs	2.5×10^1	90	[189]
AgNWs	1.1×10^1	68	[190]
AgNWs	1.87×10^1	91.7	[191]
AgNWs	1.889×10^1	85.96	[192]
AgNWs	3.3×10^1	92.7	[193]
AgNWs	4.7×10^0	95.2	[194]
AgNWs	9.8×10^0	88.3	[195]
AgNWs	1.0×10^1	92.6	[196]
AgNWs	1.9×10^0	73	[197]
AgNWs	$2.009 \times 10^1 - 3.5811 \times 10^2$	84.19 - 88.12	[198]
AgNWs	4.3×10^1	89.5	[199]
AgNWs	8.32×10^1	92.8	[200]
AgNWs	7.6×10^1	81.4	[201]
AgNWs	2.75×10^1	91.07	[202]
AgNWs	1.02×10^1	89.9	[203]

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

É possível perceber então que mesmo variando os parâmetros na fabricação dos filmes de AgNWs, tais como o volume do coloide e a altura da caneta aerógrafo, apesar de não apresentarem uma aderência tão boa quanto aos filmes de rHGO, foi possível obter 11 melhores filmes que se assemelham ao ITO [85], tanto em resistência de folha, quanto em transmitância, conforme mostra a próxima tabela 5.11.

Tabela 5.11: Melhores filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt%, com diferentes volumes do coloide e diferentes alturas da caneta aerógrafo.

Melhores Filmes de AgNWs	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
Volume de 3 ml, altura de 15 cm	1.32E1	81.20
Volume de 2 ml, altura de 16 cm	3.56E1	90.95
Volume de 3 ml, altura de 16 cm	1.49E1	85.37
Volume de 4 ml, altura de 16 cm	1.02E1	81.78
Volume de 2 ml, altura de 17 cm	4.05E1	91.82
Volume de 3 ml, altura de 17 cm	1.53E1	86.81
Volume de 4 ml, altura de 17 cm	9.09E0	82.15
Volume de 3 ml, altura de 18 cm	1.67E1	87.71
Volume de 4 ml, altura de 18 cm	1.18E1	83.24
Volume de 3 ml, altura de 19 cm	2.51E1	89.73
Volume de 4 ml, altura de 19 cm	1.43E1	84.50
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

A partir da seleção dos melhores filmes de AgNWs, foram então analisadas outras propriedades elétricas, que foram o número e a mobilidade de portadores de carga, que são apresentados na tabela 5.12 a seguir:

Tabela 5.12: Número de portadores e mobilidade de carga para os melhores filmes de AgNWs dispersos em etanol a uma concentração de 2 wt%, com diferentes volumes do coloide e diferentes alturas da caneta aerógrafo.

Melhores Filmes de AgNWs	Número de portadores (/cm²)	Mobilidade (cm²/Vs)
Volume de 3 ml, altura de 15 cm	1.89E+19	1.22E-1
Volume de 2 ml, altura de 16 cm	1.73E+18	6.50E-1
Volume de 3 ml, altura de 16 cm	1.58E+18	2.54E-1
Volume de 4 ml, altura de 16 cm	2.41E+17	8.17E-1
Volume de 2 ml, altura de 17 cm	9.02E+16	6.04E-1
Volume de 3 ml, altura de 17 cm	1.79E+18	1.12E-1
Volume de 4 ml, altura de 17 cm	2.99E+18	3.28E-1
Volume de 3 ml, altura de 18 cm	6.45E+17	5.31E-1
Volume de 4 ml, altura de 18 cm	3.67E+16	4.54E0
Volume de 3 ml, altura de 19 cm	4.68E+17	7.48E-1
Volume de 4 ml, altura de 19 cm	2.15E+18	4.18E-1
ITO	1.36E+16	3.84E+1

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Como era de se esperar, a prata por ser um material metálico que é conhecido por ser um bom condutor elétrico, a concentração de portadores de carga é da mesma ordem ou de até três ordens de grandeza maiores que a do ITO. Porém, a mobilidade de carga nos filmes finos é prejudicada pelo alto número de interfaces e das condições dessas superfícies de contato no emaranhamento dos fios que compõe os filmes finos [70], [71], [72], [73], [74], [75], [121]. Ainda há poucas referências que se dedicam a discutir sobre esses parâmetros em filmes de AgNWs, pois o foco das discussões na sua maior parte está relacionado à medida de resistência de folha, logo, novos estudos ainda são necessários para um melhor entendimento desse comportamento elétrico. Além disso, é também de conhecimento comum que a aderência de filmes de nanofios de prata sobre os mais variados substratos é baixa e ainda um problema a ser superado [98], [99], [100], [101].

Então, com o objetivo de produzir filmes finos para uso como eletrodos para dispositivos optoeletrônicos, foi proposto neste trabalho o uso conjunto dos dois materiais aqui apresen-

tados. O objetivo foi unir a alta aderência e flexibilidade dos filmes de rGO com as excelentes características elétricas, ópticas e flexibilidade dos filmes de AgNWs para esse fim. Assim, na seção a seguir, foi feito um estudo onde houve a junção desses dois interessantes nanomateriais, de duas formas: 1) misturando ambos os nanomateriais ainda na fase líquida e em várias proporções antes da deposição dos filmes finos; e 2) deposição de filmes finos em camadas, uma vez com AgNWs/rHGO, e outra com rHGO/AgNWs, conforme será apresentado na sequência.

Filmes híbridos de AgNWs e rHGO

Para os filmes híbridos, também foram feitos diversos testes. Para isso, foi escolhido um volume total de 4 mL para todos os filmes, variando as proporções entre os coloides de AgNWs e de rHGO. Com essas proporções então definidas, foram feitos três tipos diferentes de deposições, conforme será detalhado a seguir. Para todos os testes, a corrente elétrica utilizada pelo equipamento de Efeito Hall para obter esses resultados foi na ordem de mA.

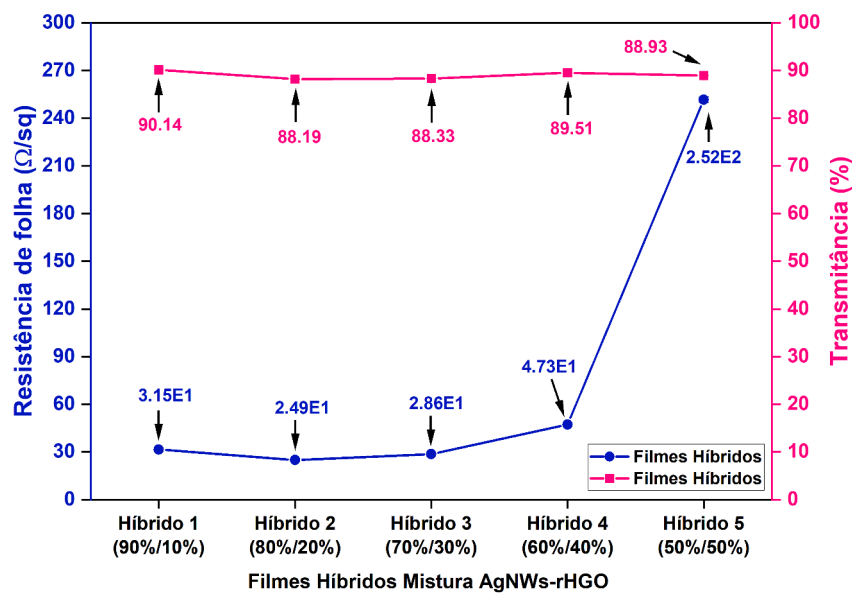
Para a primeira deposição, foi feita uma mistura líquida dos dois coloides, que foram depositados com a caneta em uma altura em 18,5 cm, que é uma altura intermediária às alturas utilizadas para os melhores filmes de AgNWs e rHGO (17 cm e 20 cm, respectivamente), e a temperatura na chapa aquecedora variou entre 90 °C e 130 °C, sendo ajustada conforme a necessidade. As proporções escolhidas entre os coloides estão apresentadas na tabela 5.13 a seguir, e os resultados obtidos são mostrados na figura 5.25 e na tabela 5.14.

Tabela 5.13: Proporção dos coloides de AgNWs e rHGO escolhida para cada filme híbrido para a deposição da mistura líquida dos dois coloides.

Filme Híbrido	Proporção AgNWs/rHGO
Híbrido 1	90% de AgNWs (3,6 mL) para 10% de rHGO (0,4 mL)
Híbrido 2	80% de AgNWs (3,2 mL) para 20% de rHGO (0,8 mL)
Híbrido 3	70% de AgNWs (2,8 mL) para 30% de rHGO (1,2 mL)
Híbrido 4	60% de AgNWs (2,4 mL) para 40% de rHGO (1,6 mL)
Híbrido 5	50% de AgNWs (2,0 mL) para 50% de rHGO (2,0 mL)

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Figura 5.25: Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos da mistura dos coloides de AgNWs e rHGO.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.14: Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos da mistura dos coloides de AgNWs e rHGO.

Volume de 4 mL	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
Híbrido 1 (90%/10%)	3.15E1	90.13
Híbrido 2 (80%/20%)	2.49E1	88.19
Híbrido 3 (70%/30%)	2.86E1	88.33
Híbrido 4 (60%/40%)	4.73E1	89.50
Híbrido 5 (50%/50%)	2.52E2	88.93
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Logo, para a deposição utilizando a mistura dos dois coloides, foi possível perceber que todas as transmitâncias estão excelentes, variando em torno de 90% (entre 88.93% e 90.13%). Aqui é importante destacar o filmes Híbridos 1, 2 e 3, cujas resistências de folha são de 3.15×10^1 Ohm/sq, 2.49×10^1 Ohm/sq e 2.86×10^1 Ohm/sq, e cujas transmitâncias são de 90.13%, 88.19% e 88.33%, respectivamente, estão muito próximas dos valores estabelecidos para o ITO, que é de aproximadamente entre 1×10^1 Ohm/sq e 3×10^1 Ohm/sq para a resistência

de folha, e acima de 90% para a transmitância. Entretanto, os filmes Híbridos 4 e 5 apresentaram uma resistência de folha de 4.73×10^1 Ohm/sq e 2.52×10^2 Ohm/sq, respectivamente, que não são valores ruins, porém, se comparados também ao ITO, se tornam um pouco distantes do objetivo desejado.

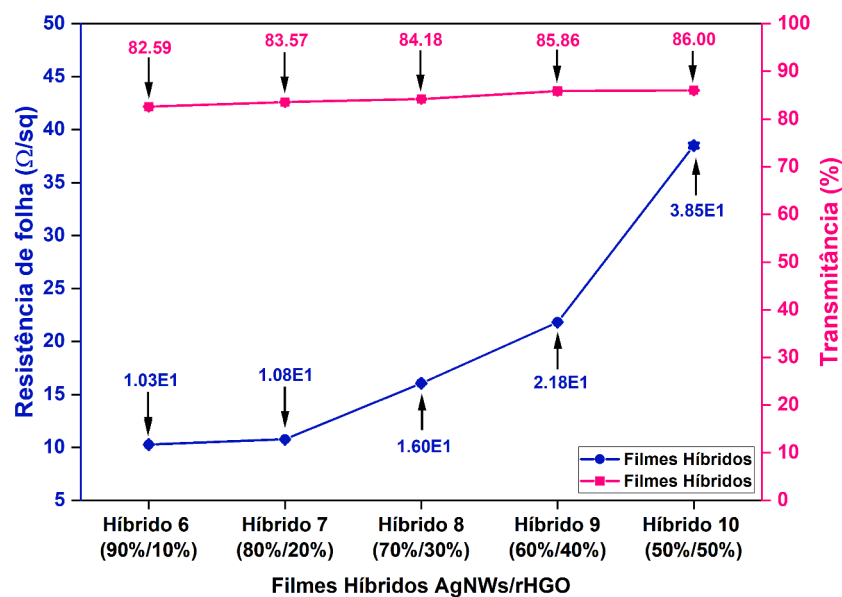
Para o segundo teste, foi feita uma deposição em 2 camadas: primeiramente foi depositada uma camada de AgNWs no substrato, com temperatura da chapa aquecedora em torno de 90 °C à 100 °C, e o filme foi totalmente seco em outra chapa aquecedora a 100°C. Posteriormente, com o filme já seco, foi depositada uma camada de rHGO, com temperatura variando entre 120 °C e 130 °C, e o filme foi colocado para secar, agora a 120 °C. A tabela 5.15 a seguir mostra o volume escolhido para cada camada de cada coloide, e os resultados obtidos são mostrados na figura 5.26 e na tabela 5.16.

Tabela 5.15: Volume escolhido dos coloides de AgNWs e de rHGO para cada filme híbrido para a deposição em camadas do tipo AgNWs por baixo e rHGO por cima.

Filme Híbrido	Volumes de AgNWs e de rHGO
Híbrido 6	3,6 mL de AgNWs e 0,4 mL de rHGO
Híbrido 7	3,2 mL de AgNWs e 0,8 mL de rHGO
Híbrido 8	2,8 mL de AgNWs e 1,2 mL de rHGO
Híbrido 9	2,4 mL de AgNWs e 1,6 mL de rHGO
Híbrido 10	2,0 mL de AgNWs e 2,0 mL de rHGO

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Figura 5.26: Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos com a deposição em camadas AgNWs/rHGO.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.16: Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos com a deposição em camadas AgNWs/rHGO.

Volume de 4 mL	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
Híbrido 6	1.03E1	82.59
Híbrido 7	1.08E1	83.57
Híbrido 8	1.60E1	84.18
Híbrido 9	2.18E1	85.86
Híbrido 10	3.85E1	86.00
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Portanto, para a deposição com uma camada de AgNWs depositados por baixo e rHGO por cima, é possível notar que todos os filmes são ótimos, e a maioria deles (Híbridos 6, 7, 8 e 9) possui resistência de folha menor que a do ITO (aproximadamente entre 1×10^1 Ohm/sq e 3×10^1 Ohm/sq), que são de 1.03×10^1 Ohm/sq, 1.08×10^1 Ohm/sq, 1.60×10^1 Ohm/sq e 2.18×10^1 Ohm/sq, sendo que apenas um deles (Híbrido 10) possui resistência de folha de 3.85×10^1 Ohm/sq, que é um valor um pouco maior que a do ITO. Porém, apesar de as trans-

mitâncias serem um pouco menores que a do ITO, que é maior que 90%, todas estão acima de 80%, variando entre 82.59% e 86.00%, que é um resultado satisfatório, o que caracteriza que são filmes realmente finos, homogêneos e transparentes.

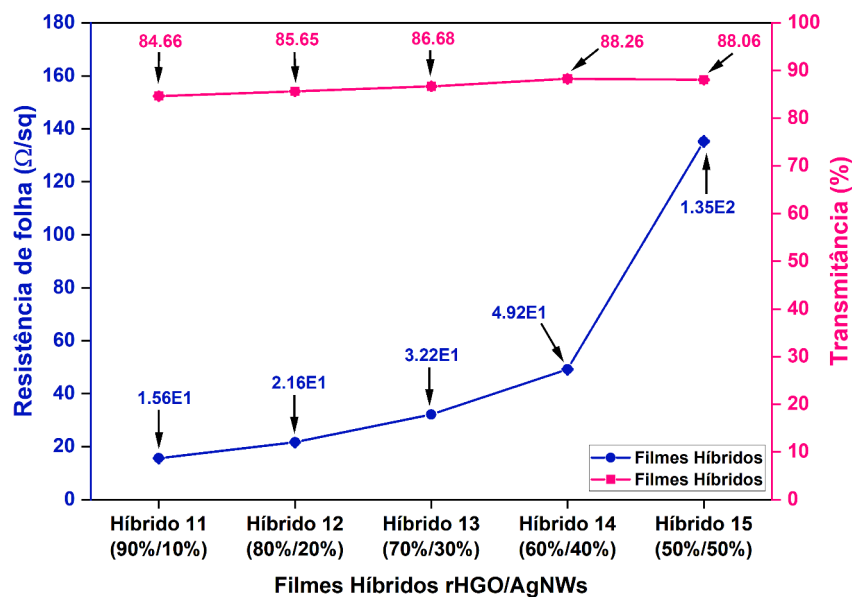
Para o terceiro teste, também foi feita uma deposição em 2 camadas: agora, primeiramente foi depositado o rHGO no substrato com temperatura da chapa aquecedora variando entre 120 °C e 130 °C, e este foi colocado para secar a 120 °C. Depois, foi depositada a outra camada, de AgNWs, com temperatura variando entre 90 °C e 100 °C, e o filme foi seco a uma temperatura de 100 °C. A tabela 5.17 a seguir mostra o volume escolhido para cada camada de cada coloide, e os resultados obtidos são mostrados na figura 5.27 e na tabela 5.18.

Tabela 5.17: Volume escolhido dos coloides de AgNWs e de rHGO para cada filme híbrido para a deposição em camadas do tipo AgNWs por baixo e rHGO por cima.

Filme Híbrido	Volumes de AgNWs e de rHGO
Híbrido 6	3,6 mL de AgNWs e 0,4 mL de rHGO
Híbrido 7	3,2 mL de AgNWs e 0,8 mL de rHGO
Híbrido 8	2,8 mL de AgNWs e 1,2 mL de rHGO
Híbrido 9	2,4 mL de AgNWs e 1,6 mL de rHGO
Híbrido 10	2,0 mL de AgNWs e 2,0 mL de rHGO

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Figura 5.27: Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos com a deposição em camadas rHGO/AgNWs.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Tabela 5.18: Resistência de folha e transmitância para os filmes híbridos com a deposição em camadas rHGO/AgNWs.

Volume de 4 mL	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
Híbrido 11	1.56E1	84.63
Híbrido 12	2.16E1	85.65
Híbrido 13	3.22E1	86.67
Híbrido 14	4.92E1	88.25
Híbrido 15	1.35E2	88.07
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Finalmente, para a deposição em camadas com rHGO depositado por baixo e AgNWs por cima, todos os filmes apresentaram boas transmitâncias, acima de 80%, variando entre 84.63% e 88.07%, que são valores muito bons, se comparados ao valor do ITO (acima de 90%). Os três filmes com maior concentração de AgNWs (Híbridos 11, 12 e 13) possuem resistências de folha menores ou próximas à do ITO (que é entre 1×10^1 Ohm/sq e 3×10^1 Ohm/sq), de 1.56×10^1 Ohm/sq, 2.16×10^1 Ohm/sq e 3.22×10^1 Ohm/sq, respectivamente, enquanto os filmes

com maior concentração de rHGO (Híbridos 14 e 15) apresentam resistências de folha um pouco maiores, de 4.92×10^1 Ohm/sq e 1.35×10^2 Ohm/sq, o que ainda representa um resultado muito bom, se for feita uma comparação com os filmes de rHGO apenas, que possuem resistência de folha na ordem de 10^3 .

A tabela 5.19 abaixo mostra uma comparação detalhada dos resultados obtidos para os filmes híbridos com dados publicados anteriormente, ressaltando a qualidade e a relevância tecnológica dos materiais produzidos.

Tabela 5.19: Comparação entre filmes híbridos de AgNWs e rGO reportados na literatura e os obtidos neste trabalho.

Material	R_s (Ohm/sq)	T (% a 550 nm)	Referência
Híbrido (Mistura AgNWs-rHGO)	2.49×10^1	88.19	Este trabalho
Híbrido (Camadas AgNWs/rHGO)	1.08×10^1	83.57	Este trabalho
Híbrido (Camadas rHGO/AgNWs)	2.16×10^1	85.65	Este trabalho
Híbrido (AgNWs/rGO)	$1.73 \times 10^1 - 2.045 \times 10^2$	92 – 97.7	[82]
Híbrido (AgNWs/rGO)	1.533×10^1	80.1	[84]
Híbrido (AgNWs/rGO)	2.73×10^1	71.79	[85]
Híbrido (AgNWs/rGO)	2.7×10^1	78.2	[86]
Híbrido (rGO/AgNWs)	2.5×10^1	87.6	[87]
Híbrido (AgNW/rGO)	3.2×10^1	87	[199]
Híbrido (AgNWs/rGO)	5.3×10^0	64.9	[204]
Híbrido (AgNW@rGO)	3.3×10^0	91.1	[205]
Híbrido (AgNWs/rGO)	2.5×10^1	94.68	[206]
Híbrido (AgNW/rGO)	8×10^0	86.2	[207]
Híbrido (rGO/AgNWs)	8.386×10^1	91.488	[208]
Híbrido (AgNWs/r-GO)	7×10^0	82	[209]
Híbrido (R(nGO)/AgNW)	1.75×10^1	85 – 92	[210]
Híbrido (rGO/SNWs)	7.0×10^1	80	[211]
Híbrido (UL-GO/AgNW)	$(1.3 - 4.8) \times 10^1$	71.9 – 91.2	[212]

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Sendo assim, é possível observar que foram obtidos filmes híbridos de AgNWs e rHGO que possuem resistências de folha e transmitâncias comparáveis ao ITO, utilizando diferentes

proporções entre os coloides e diferentes tipos de deposições, conforme é resumido na tabela 5.20 a seguir.

Tabela 5.20: Resistência de folha e transmitância para os melhores filmes híbridos de AgNWs e rHGO, com diferentes proporções entre os coloides e diferentes tipos de deposição.

Melhores Filmes Híbridos	Resistência de folha (Ohm/sq)	Transmitância (%)
Híbrido 1	3.15E1	90.13
Híbrido 2	2.49E1	88.19
Híbrido 3	2.86E1	88.33
Híbrido 6	1.03E1	82.59
Híbrido 7	1.08E1	83.57
Híbrido 8	1.60E1	84.18
Híbrido 9	2.18E1	85.86
Híbrido 11	1.56E1	84.63
Híbrido 12	2.16E1	85.65
Híbrido 13	3.22E1	86.67
ITO	1.0E1–3.0E1 ($\approx 2.0E1$)	> 90.0

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

A partir desses resultados obtidos para os melhores filmes híbridos, foram então analisados o número e a mobilidade de portadores de carga, que são apresentados na tabela 5.21 a seguir.

Tabela 5.21: Número de portadores e mobilidade de carga para os melhores filmes híbridos de AgNWs e rHGO, com diferentes proporções entre os coloides e diferentes tipos de deposição.

Melhores Filmes Híbridos	Número de portadores (/cm²)	Mobilidade (cm²/Vs)
Híbrido 1	4.77E+16	4.71E0
Híbrido 2	8.90E+18	4.18E-1
Híbrido 3	2.45E+17	2.31E-1
Híbrido 6	5.92E+18	2.18E0
Híbrido 7	2.55E+17	8.79E-1
Híbrido 8	2.07E+17	2.82E0
Híbrido 9	1.94E+16	1.85E0
Híbrido 11	5.48E+17	1.28E0
Híbrido 12	2.23E+18	9.88E-1
Híbrido 13	8.64E+16	2.87E0
ITO	1.36E+16	3.84E+1

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

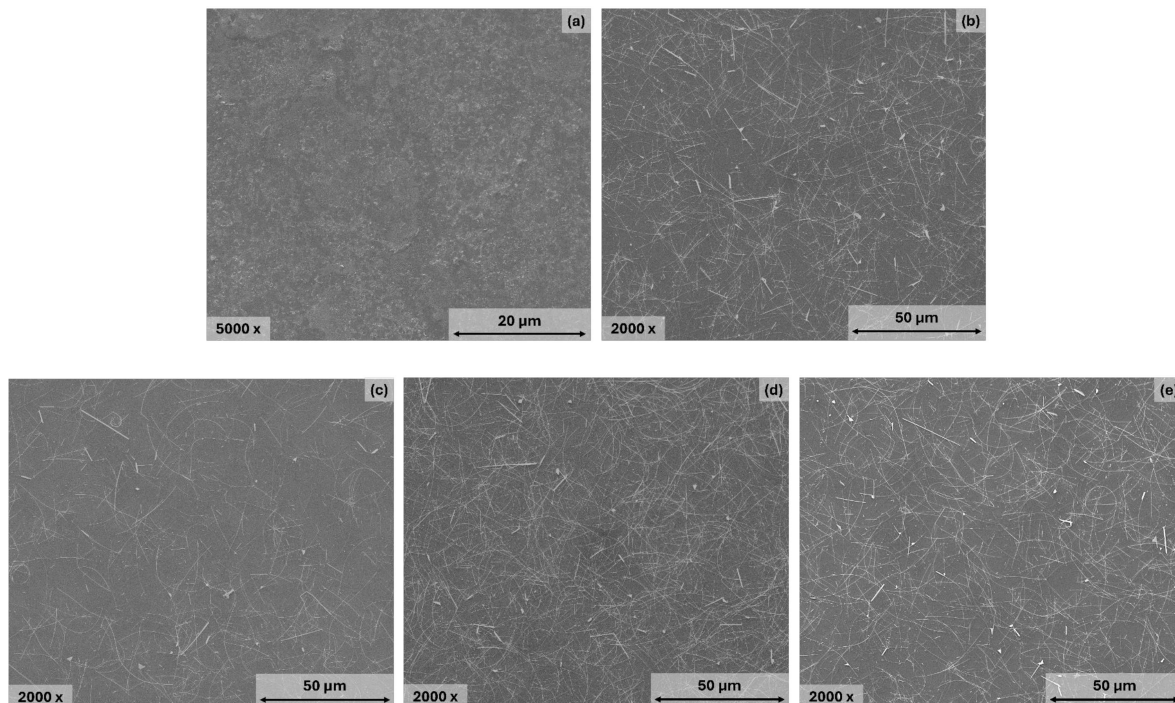
Ao analisar os resultados obtidos para esses filmes híbridos, que estão apresentados nas tabelas acima, é possível notar que existem algumas diferenças. Para a primeira deposição que foi realizada, que foi a mistura dos coloides de AgNWs e rHGO, os três filmes Híbridos (1, 2 e 3) otimizados apresentam valores de resistência de folha e de transmitância muito próximos aos do ITO, o que mostra que essa é a melhor deposição escolhida. Já para o segundo tipo de deposição, que foi em camadas de AgNWs/rHGO, os quatro filmes Híbridos (6, 7, 8 e 9) otimizados possuem uma vantagem de apresentarem resistências de folha um pouco menores se comparadas à primeira deposição, no entanto, a desvantagem é que as transmitâncias são um pouco menores. Por último, para o terceiro tipo de deposição utilizada, que foi também em camadas, mas de rHGO/AgNWs, os três filmes Híbridos (11, 12 e 13) otimizados apresentaram transmitâncias e resistências de folha com valores intermediários aos encontrados para os outros dois tipos de deposição, o que são resultados ótimos também. Como era esperado, do ponto de vista da mobilidade e do número de portadores de cargas, os filmes híbridos otimizados apresentaram valores mais próximos àqueles dos filmes de AgNWs puros, o que é justificado

devido à alta concentração destes com relação ao rHGO. Porém, se for feita uma comparação da mobilidade nos filmes de AgNWs com os filmes híbridos, é evidente que houve uma melhora, pois alguns filmes híbridos possuem uma mobilidade na ordem de $10^0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Alguns trabalhos na literatura já sugerem porque ocorre esse aumento, mostrando que nos filmes híbridos pode ocorrer uma sobreposição de AgNWs, que podem criar caminhos de condução de elétrons através das folhas do GO [213].

Por fim, ao término de todas as medidas necessárias nos filmes produzidos, foram reproduzidos alguns filmes para fazer imagens de MEV com o intuito de fazer uma análise da aderência desses filmes no substrato. Para isso, foram escolhidos 5 filmes: um de rHGO, um de AgNWs e um híbrido para cada uma das 3 deposições feitas. Foi feito então um teste simples padronizado: na metade de cada filme, foi colada uma fita comercial do tipo Kapton poliamida. Cada filme foi levado em uma prensa durante 2 minutos, todos sob a mesma pressão. Após isso, a fita foi retirada de maneira cautelosa, sempre da extremidade para o centro do filme. Ao retirar a fita, não foi possível perceber mudanças a olho nu nas superfícies dos filmes. Por isso, todos esses filmes foram então levados no Microscópio Eletrônico de Varredura, e tiveram que ser a priori metalizados com ouro, pois o vidro é um material isolante, o que dificulta a visualização das imagens. Todas as imagens foram feitas com o equipamento operando em alto vácuo, com pressão entre 10^{-5} e 10^{-6} mbar e energia de 20000 kV. Em todas as imagens é possível visualizar algumas sujeiras no substrato, tendo em vista que mesmo armazenados em um ambiente inerte até o momento de realizar as medidas, esses filmes estão sujeitos a contaminações do ambiente, como poeira e até mesmo alguma sujeira que pode estar presente na caneta aerógrafo no momento das deposições e nas pinças durante sua manipulação.

A figura 5.28 a seguir mostra as imagens obtidas para os filmes antes do teste de aderência.

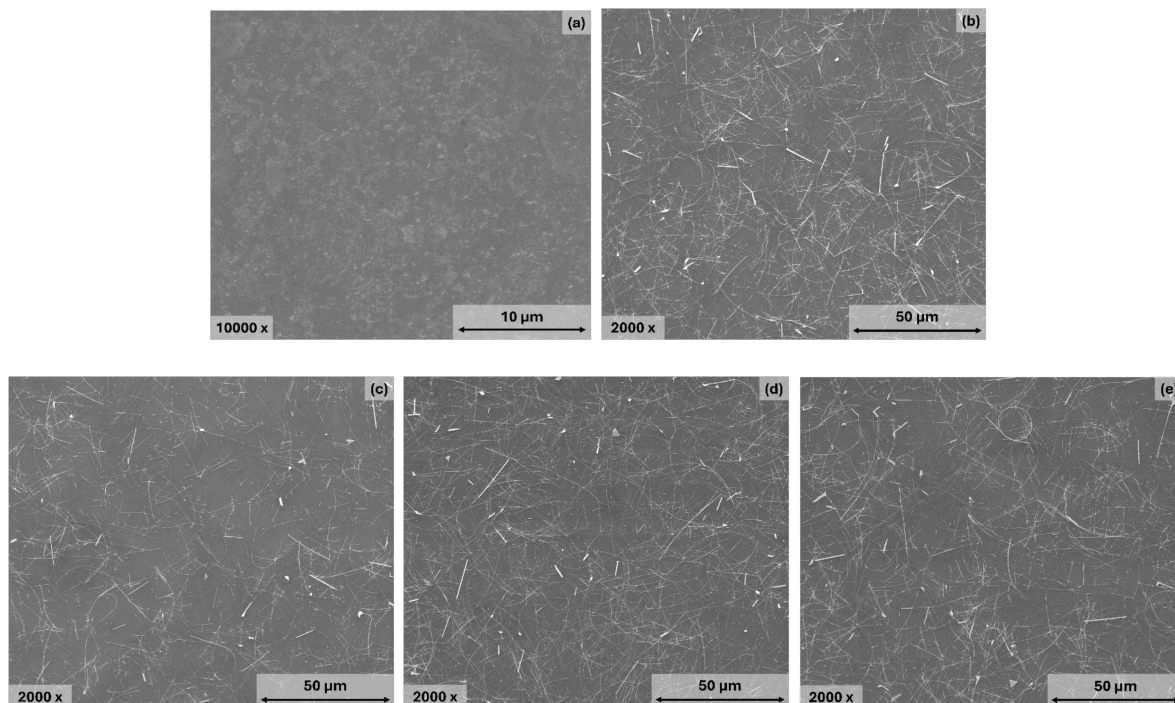
Figura 5.28: Imagens de MEV para os filmes de rHGO, AgNWs e híbridos 1, 6 e 11 antes do teste de aderência. Parte central do filme (a) de rHGO. (b) de AgNWs. (c) Híbrido 1 (mistura dos coloides de AgNWs e rHGO). (d) Híbrido 6 (deposição em camadas do tipo AgNWs por baixo e rHGO por cima). (e) Híbrido 11 (deposição em camadas do tipo rHGO por baixo e AgNWs por cima).



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Para os filmes de rHGO, de AgNWs e híbridos 1, 6 e 11 em que foi feito o teste de aderência, as imagens obtidas são mostradas na figura 5.29 a seguir.

Figura 5.29: Imagens de MEV para os filmes de rHGO, de AgNWs e híbridos 1, 6 e 11 após o teste de aderência. Parte central do filme (a) de rHGO. (b) de AgNWs. (c) Híbrido 1 (mistura dos coloides de AgNWs e rHGO). (d) Híbrido 6 (deposição em camadas do tipo AgNWs por baixo e rHGO por cima). (e) Híbrido 11 (deposição em camadas do tipo rHGO por baixo e AgNWs por cima).



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Para todos os filmes das imagens da figura 5.29, a metade superior dos filmes não foi colada com a fita, enquanto a metade inferior foi colada com a fita e, para todos eles, não foi possível perceber com nitidez a divisão das duas regiões na parte central do filme. Para o filme de rHGO, é possível notar que a quantidade de GO nas duas regiões não foi alterada, o que comprova a excelente aderência desse nanomaterial no substrato, corroborando com a literatura. Para o filme de AgNWs, também não é possível notar grandes alterações no filme em que foi colada a fita, o que confirma mais uma vez a qualidade dos nanofios produzidos neste trabalho, que apresentam uma boa aderência ao substrato utilizado. Por fim, para os filmes híbridos 1 (mistura dos coloides), 6 (deposição em camadas do tipo AgNWs/rHGO) e 11 (deposição em camadas do tipo rHGO/AgNWs), a partir da comparação entre a região superior do filme na qual não foi colada a fita, com a região inferior em que foi colada a fita, é possível perceber que a quantidade de material depositado no substrato foi mantida, logo, mesmo após colar a fita não houve perda de material no filme, o que indica uma excelente aderência ao substrato.

Pode-se, pois, perceber que independentemente do tipo de deposição feita, os filmes híbridos de AgNWs e rHGO apresentam uma excelente aderência ao substrato e propriedades elétricas e ópticas que podem ser comparadas ao ITO. Entretanto, por mais que as diferenças entre os resultados das três deposições escolhidas sejam muito pequenas,

a deposição em camadas do tipo AgNWs/rHGO foi a que se apresentou mais interessante neste trabalho, pois os filmes híbridos otimizados apresentaram uma excelente aderência ao substrato, tendo como resultados de resistência de folha de 1.03×10^1 Ohm/sq, 1.08×10^1 Ohm/sq, 1.60×10^1 Ohm/sq e 2.18×10^1 Ohm/sq, e transmitâncias de 82.59%, 83.57%, 84.18% e 85.86%, respectivamente, que são realmente valores bem próximos aos do ITO.

5.6.2 Figuras de Mérito (FoM)

A figura de mérito (FoM) é um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de filmes finos, levando em conta dois aspectos fundamentais: a alta transparência e a baixa resistência de folha. A relação entre resistência de folha e transmitância já foi amplamente estudada, demonstrando que esses dois parâmetros estão interligados e dependem da resposta dos elétrons a campos elétricos. Essa resposta pode ocorrer tanto em campos elétricos estáticos, associados a tensões contínuas (DC), que influenciam a condutividade elétrica do material, quanto em campos elétricos dinâmicos, associados a tensões alternadas (OP), que afetam a interação do material com a luz [214]. Além disso, a resistência de folha (R_s) é determinada pela condutividade elétrica tridimensional do material (σ_{DC}), de acordo com uma relação do tipo:

$$R_s = (t\sigma_{DC})^{-1} \quad (5.1)$$

onde t representa a espessura do filme. A transmitância (T) é controlada pela condutividade óptica (σ_{OP}) por:

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2} t\sigma_{OP}\right)^{-2} \quad (5.2)$$

onde $Z_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} = 377$ é a impedância do espaço livre [215]. Podemos combinar as equações 5.1 e 5.2, eliminando t , para obter uma relação entre T e R_s para um filme condutor:

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s} \cdot \frac{\sigma_{OP}}{\sigma_{DC}} \right)^{-2} \quad (5.3)$$

A relação entre a transmitância (T) e a resistência de folha (R_s) é controlada pela razão das condutividades $\sigma_{DC/OP} = \frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{OP}}$, ou seja, pela comparação entre a condutividade elétrica direta (σ_{DC}) e a condutividade óptica (σ_{OP}) do material. Este parâmetro, $\sigma_{DC/OP}$, pode ser utilizado como um fator de mérito (FoM), ou seja, como um indicador para classificar o material de acordo com suas propriedades desejadas, como alta transparência (alta transmitância T) e baixa resistência de folha (alto valor de condutividade). Quando o valor de $\sigma_{DC/OP}$ é alto, o material apresenta as características desejadas de alta transmitância e alta condutividade, o que é ideal para filmes finos utilizados em dispositivos eletrônicos transparentes. Ao analisar a equação 5.3 da transmitância, é possível isolar $\sigma_{OP/DC}$, revelando que a razão entre as condutividades pode ser expressa pela equação:

$$FoM = \sigma_{DC/OP} = \frac{Z_0}{2R_s \left(T^{-\frac{1}{2}} - 1 \right)} \quad (5.4)$$

Com a equação 5.4, é possível obter experimentalmente os valores de T e R_s e, assim, calcular os valores para a figura de mérito (FoM), classificando os filmes finos.

Quando o *spray* é posicionado a uma altura “ h ” acima da superfície do filme, fixando-se o ângulo máximo de deposição do *spray* (devido ao padrão cônico de dispersão do *spray*), e considerando-se que a taxa de fluxo de volume depositado é constante, observa-se que a espessura do filme apresenta uma relação linear com o volume depositado. Isso ocorre porque a quantidade de material depositado sobre a superfície do filme é proporcional ao volume de *spray* aplicado, determinando diretamente a espessura do filme formado. A equação que descreve essa relação é dada por:

$$V_{ol} \approx \pi (\tan(\alpha)h)^2 t \quad (5.5)$$

Portanto, o volume inicial de deposição é proporcional à espessura final do filme. Como T e R_s são funções não lineares do volume, e considerando que:

$$R_s = a_1 (V_{ol})^{-b_1} \quad (5.6)$$

$$T = a + a_2 (V_{ol})^{-c_1} \quad (5.7)$$

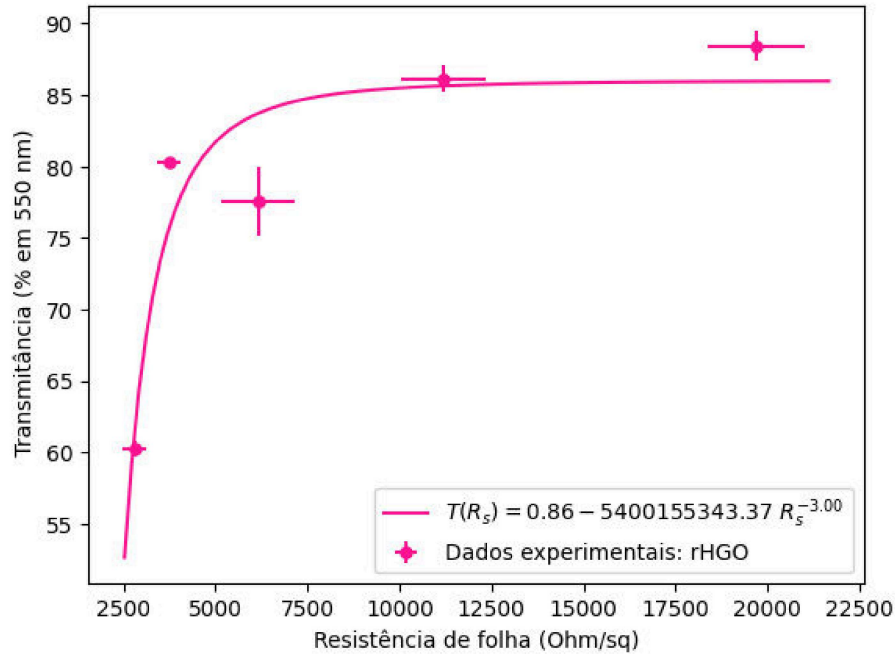
obtem-se de forma genérica as transmitâncias como uma função da resistência de folha, na forma $T = T(R_s)$ [216]. Usando o volume como parâmetro e substituindo a equação 5.6 na equação 5.7, chega-se a:

$$T(R_s) = a + a_2 \left(\frac{R_s}{a_1} \right)^{-\frac{c_1}{b_1}} = a + b (R_s)^c \quad (5.8)$$

onde os parâmetros a , b e c serão ajustados com base nos dados experimentais.

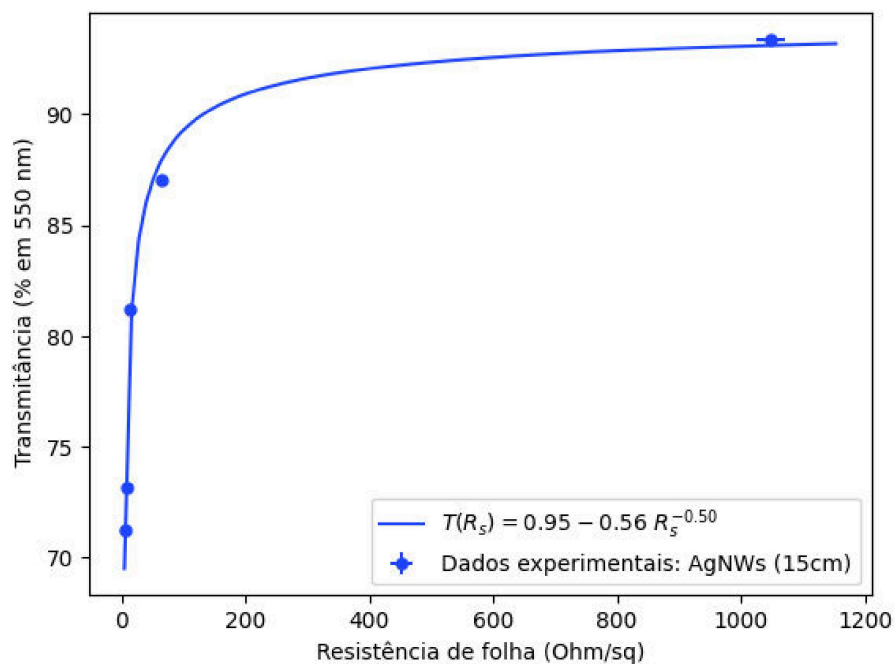
As figuras 5.30 a 5.38 a seguir mostram as correlações $T - R_s$ experimentais e ajustadas. As linhas contínuas correspondem ao modelo ajustado e os símbolos preenchidos representam os dados experimentais de FoM obtidos usando a equação 5.4.

Figura 5.30: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de rHGO produzidos com altura da caneta em 20 cm.



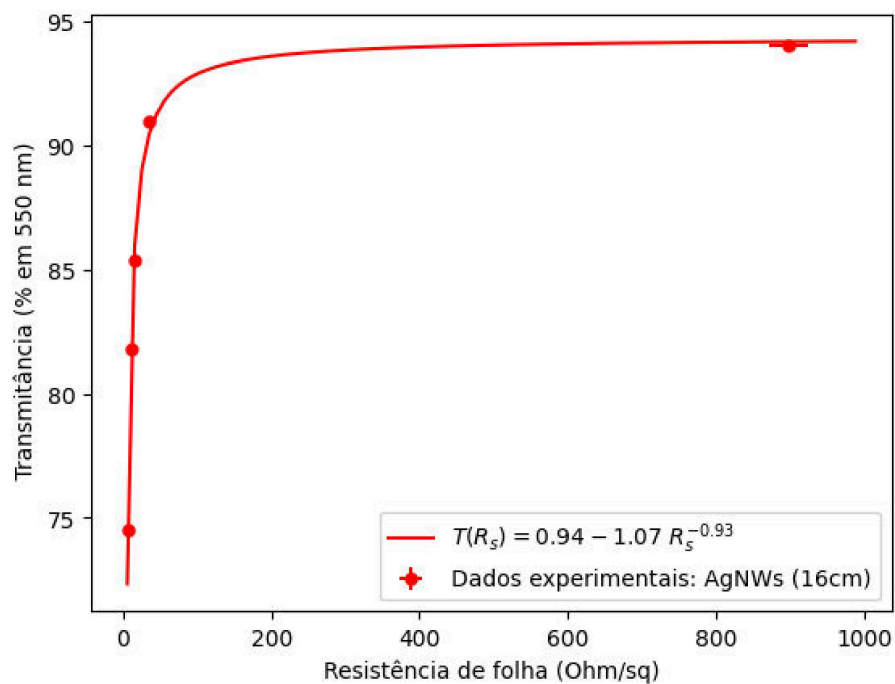
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.31: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 15 cm.



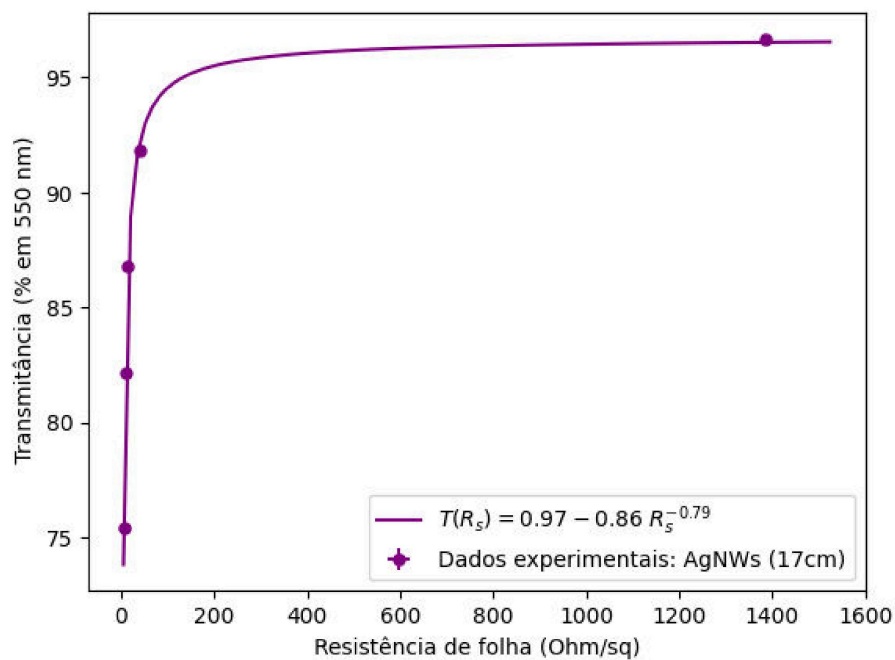
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.32: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 16 cm.



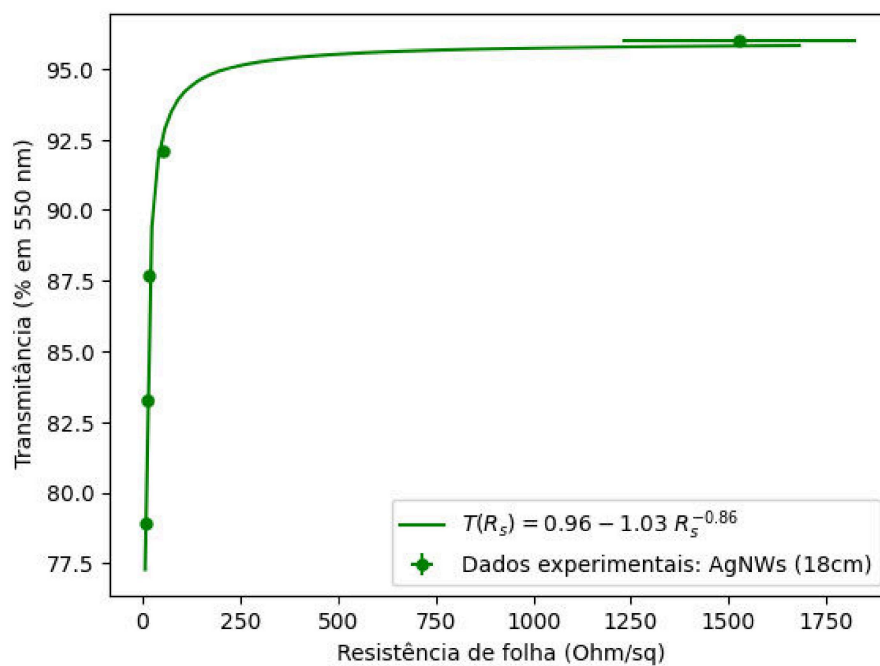
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.33: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 17 cm.



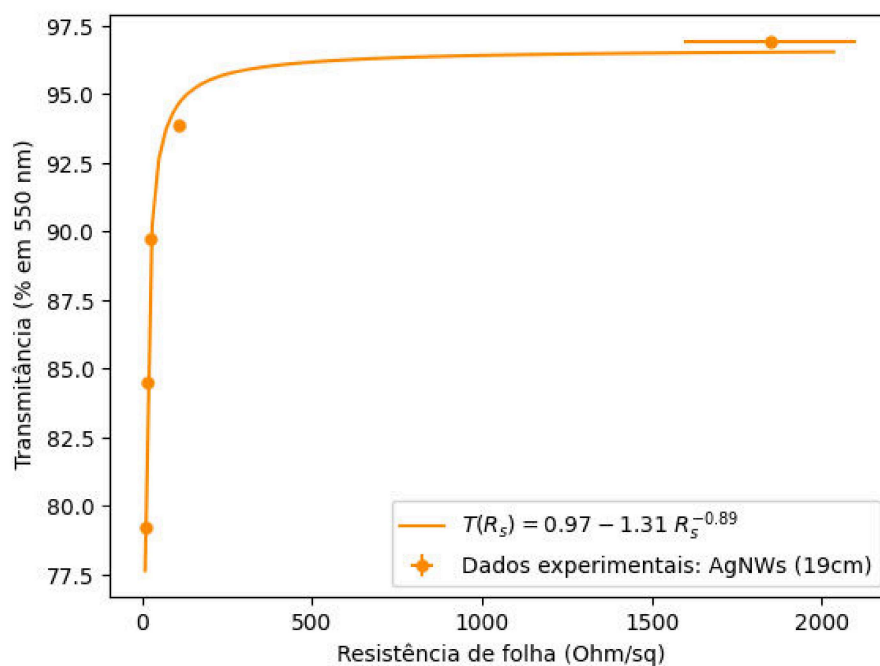
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.34: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 18 cm.



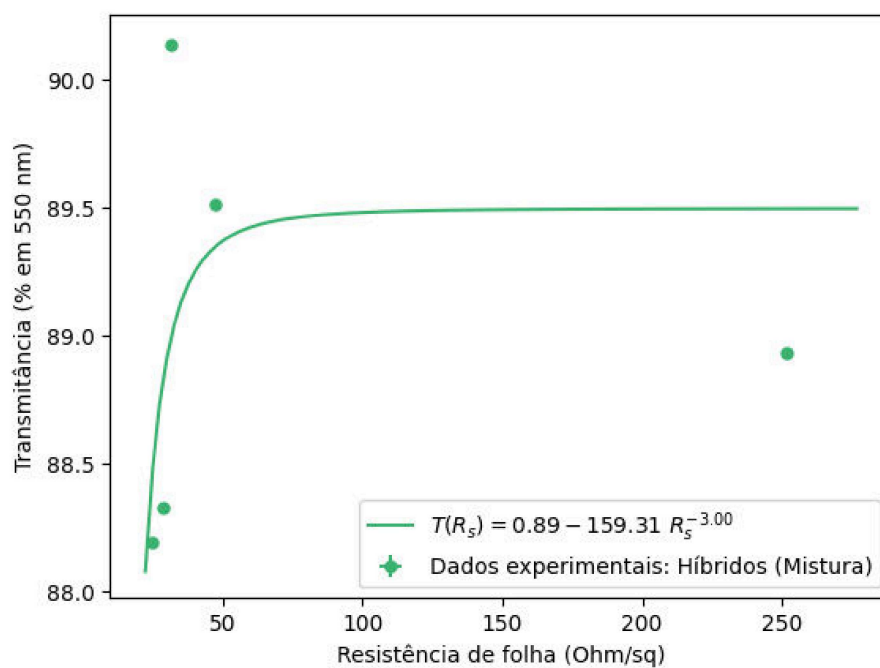
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.35: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes de AgNWs produzidos com altura da caneta em 19 cm.



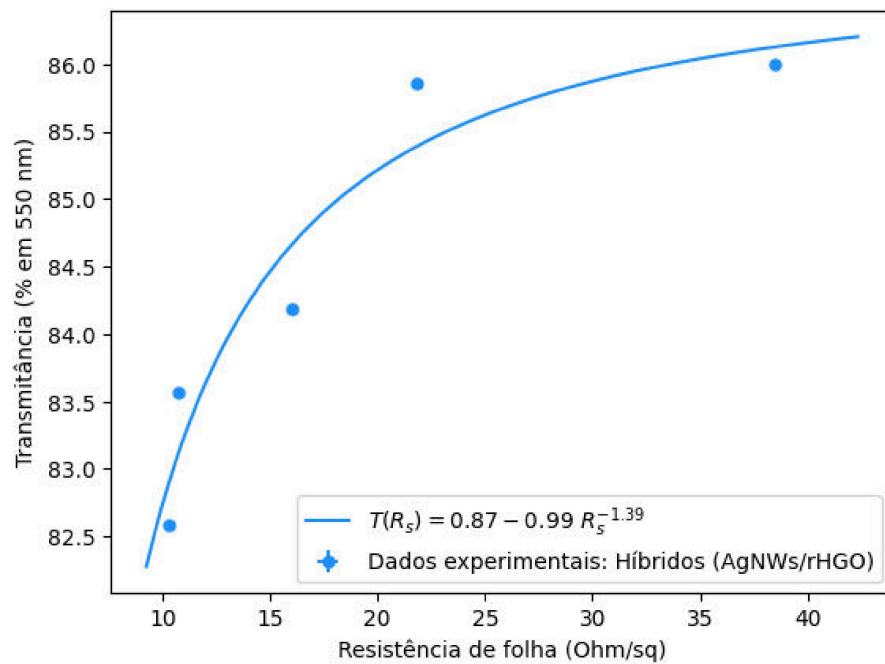
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.36: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes híbridos produzidos com mistura dos coloides de AgNWs e rHGO.



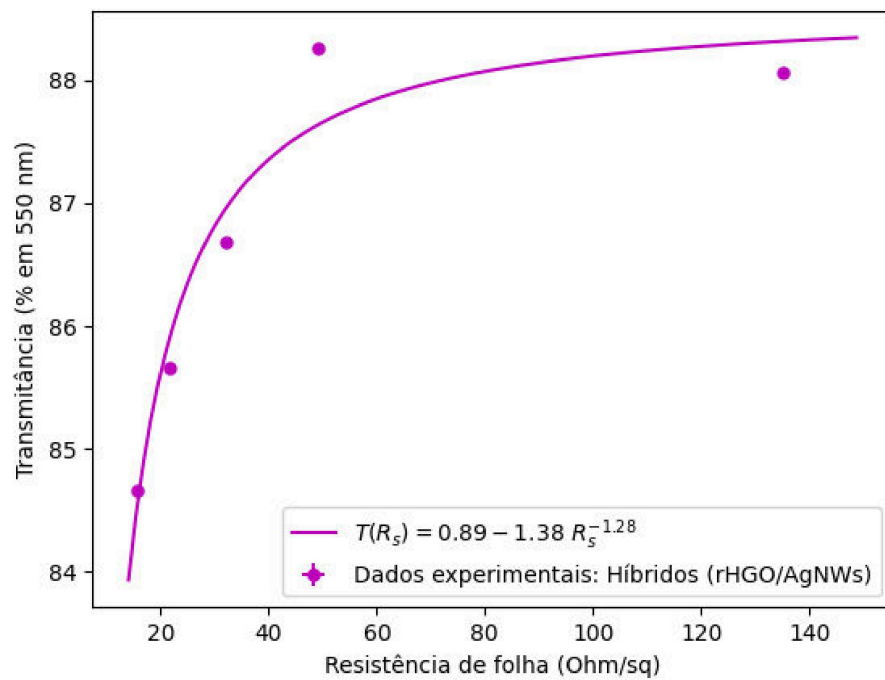
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.37: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes híbridos produzidos com a deposição em camadas AgNWs/rHGO .



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.38: Gráfico para a transmitância óptica versus resistência de folha para os filmes híbridos produzidos com a deposição em camadas rHGO/AgNWs.



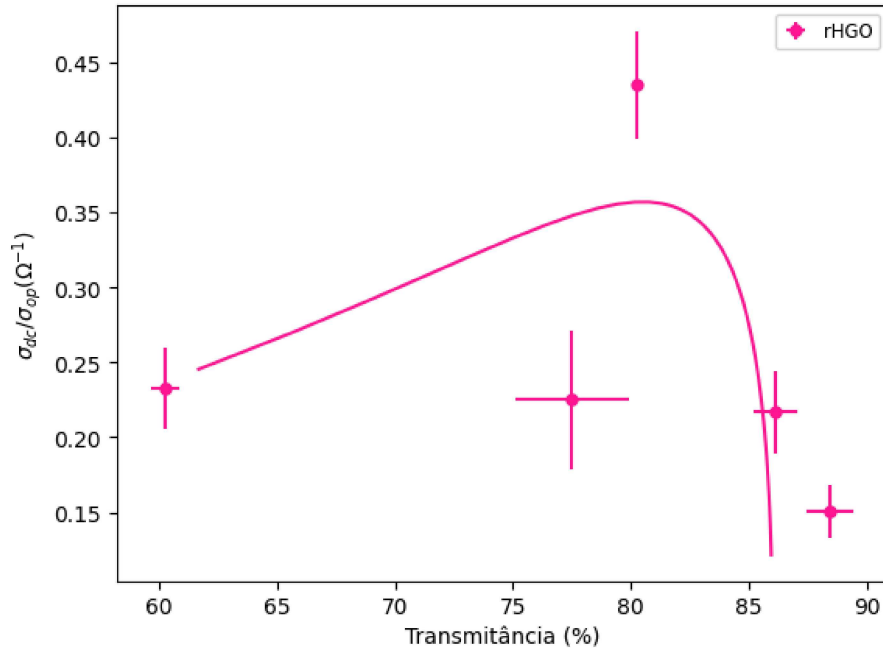
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Após esse ajuste, utilizando métodos de mínimos quadrados, a equação 5.4 da FoM foi

escrita em função da transmitância T , para fins de comparação entre os diferentes tipos de filmes produzidos. Os gráficos das figuras 5.39 a 5.41 a seguir mostram os valores de $\sigma_{OP/DC}$ em função de T . Os pontos preenchidos correspondem aos dados experimentais calculados diretamente a partir da equação 5.4, enquanto as linhas sólidas são obtidas por meio do ajuste dos parâmetros da equação 5.8 e, conseqüentemente, calculadas utilizando a equação 5.9 seguinte:

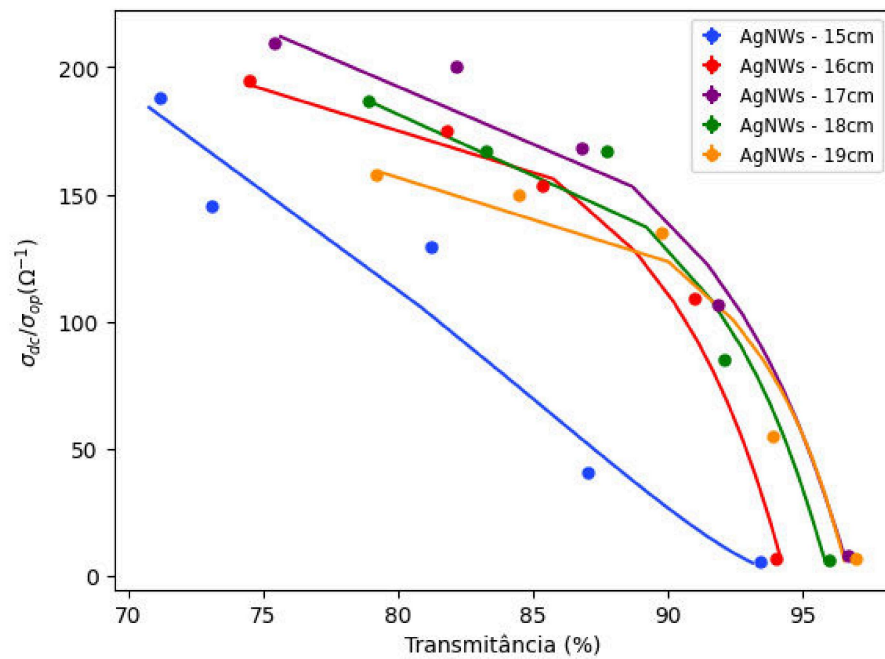
$$FoM = \sigma_{DC/OP} = \frac{Z_0}{2 \left(\left(\frac{T}{b} - \frac{a}{b} \right)^{1/c} \right) (T^{-1/2} - 1)} \quad (5.9)$$

Figura 5.39: Figura de Mérito versus transmitância óptica para os filmes de rHGO produzidos.



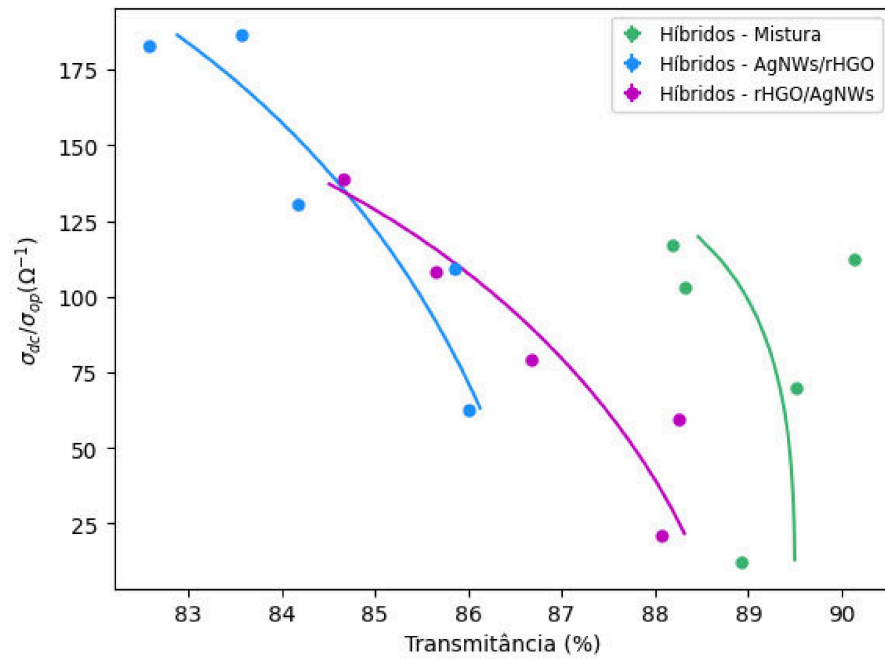
Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.40: Figura de Mérito versus transmitância óptica para os filmes de AgNWs produzidos.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

Figura 5.41: Figura de Mérito versus transmitância óptica para os filmes Híbridos produzidos.



Fonte: Figura elaborada pela própria autora.

O padrão mínimo da indústria para materiais alternativos ao ITO estabelece que a resistência de folha deve ser inferior a $R_s < 100 \text{ Ohm/sq}$, enquanto a transmitância no espectro visível deve ser superior a $T > 90\%$. Com base na equação 5.9, essa exigência corresponde a

uma razão $\sigma_{\text{DC/OP}}$ superior a 35 [85], [214].

Os filmes de rHGO otimizados apresentaram uma razão $\sigma_{\text{DC/OP}}$ de 0.44, obtida para uma altura de deposição de 20 cm e um volume de 4 mL, resultando em $R_s = 3.73 \times 10^3$ Ohm/sq e $T = 80.3\%$, que é um valor bem abaixo do limite industrial. Esse valor está de acordo com relatos da literatura que indicam que redes baseadas em rGO raramente excedem $\sigma_{\text{DC/OP}}$ de aproximadamente 0.7 [214]. Embora esses filmes apresentem alta transparência óptica, sua condutividade elétrica limitada exige melhorias adicionais para atender aos padrões comerciais, o que justifica a incorporação de nanofios metálicos para melhorar o transporte de carga.

Os filmes de AgNWs otimizados demonstraram um desempenho significativamente superior, com uma razão $\sigma_{\text{DC/OP}}$ de 168.24. Para esse caso, a deposição ocorreu a uma altura de 17 cm, com um volume de 3 mL, resultando em $R_s = 1.53 \times 10^1$ Ohm/sq e $T = 86.31\%$. A menor resistência de folha aliada à elevada transmitância sugere que esses filmes possuem um excelente equilíbrio entre condutividade elétrica e transparência óptica, tornando-se uma alternativa altamente viável para aplicações em eletrodos transparentes.

Nos filmes híbridos, nos quais AgNWs e rHGO foram depositados em camadas alternadas, a razão $\sigma_{\text{DC/OP}}$ alcançou um valor ainda maior, de 186.40. Esse resultado foi obtido para deposições em camadas com alturas de 17 cm e 20 cm e um volume de 4 mL, produzindo filmes com $R_s = 1.08 \times 10^1$ Ohm/sq e $T = 83.57\%$. A melhora no desempenho pode ser atribuída à elevada concentração de AgNWs nesses filmes, que contribui para uma maior condutividade elétrica, enquanto a presença de rHGO pode atuar na estabilidade estrutural e na modulação das propriedades ópticas.

Notavelmente, embora os filmes de AgNWs já alcancem valores de FoM comparáveis ao ITO comercial $\sigma_{\text{DC/OP}} \approx 174$ [178], [217], o desempenho superior dos filmes híbridos indica que a combinação dos dois materiais pode ser uma abordagem promissora para aplicações que exigem um equilíbrio otimizado entre transparência e condutividade elétrica.

A tabela 5.22 a seguir apresenta os valores de resistência de folha, transmitância e figura de mérito de outros trabalhos da literatura envolvendo eletrodos condutores transparentes produzidos a partir de rGO e AgNWs.

Tabela 5.22: Comparação de materiais, resistência de folha (R_s), transmitância a 550 nm (T) e figura de mérito (FOM) entre este trabalho e dados da literatura.

Material	R_s (Ohm/sq)	T (% a 550 nm)	FOM (Ohm ⁻¹)	Referência
rHGO	3.73×10^3	80.3	0.44	Este trabalho
rGO	1.5×10^3	75	0.81	[218]
AgNWs	1.53×10^1	86.31	168.24	Este trabalho
AgNWs	3.3×10^1	85	75–350	[61]
AgNWs	$(1.1–9.2) \times 10^0$	75.2–92.6	300	[73]
AgNWs	27.3	71.79	38	[85]
AgNWs	2.02×10^1	94.7	338	[176]
AgNWs	2.0×10^1	81	84.81	[178]
AgNWs	6.0×10^1	84.55	35.8	[184]
AgNWs	1.1×10^1	68	82	[190]
AgNWs	1.87×10^1	91.7	228	[191]
AgNWs	1.889×10^1	85.96	126.99	[192]
AgNWs	3.3×10^1	92.7	118	[193]
AgNWs	4.7×10^0	95.2	1210	[194]
AgNWs	9.8×10^0	88.3	317.1	[195]
AgNWs	1.0×10^1	92.6	400	[196]
AgNWs	1.9×10^0	73	136	[197]
AgNWs	2.009×10^1	84.19	104.42	[198]
AgNWs	4.3×10^1	89.5	4.9	[199]
AgNWs	8.32×10^1	92.8	114.93	[200]
AgNWs	7.6×10^1	81.4	24.50	[201]
AgNWs	2.75×10^1	91.07	143.99	[202]
AgNWs	1.02×10^1	89.9	339	[203]
AgNWs/rHGO	1.08×10^1	83.57	186.4	Este trabalho
AgNWs/rGO	2.73×10^1	71.79	38	[85]
AgNW/rGO	3.2×10^1	87	6.6	[199]
AgNWs/rGO	5.3×10^0	64.9	190	[204]
rGO/AgNWs	8.386×10^1	91.488	49.418	[208]

Fonte: Tabela elaborada pela própria autora.

Os resultados obtidos neste trabalho superam a maior parte dos dados reportados na literatura, particularmente em termos de menor resistência de folha, maior transmitância ou FOM

superior. Todos os dados experimentais e os valores dos parâmetros ajustados a , b e c estão armazenados nas bases de dados em formatos de tabela e foram analisados utilizando código proprietário, desenvolvido na linguagem de programação Python, utilizando a plataforma Google Colab. Este código está no formato de notebook ipython. Essa informação possivelmente será depositada em uma plataforma aberta para análise futura, que poderá ser utilizada para cálculos de figuras de mérito no futuro.

6 Conclusões e Perspectivas

Este trabalho apresentou a síntese e caracterização de dois nanomateriais — o Óxido de Grafeno reduzido rico em grupos Hidroxila (rHGO) e os Nanofios de Prata (AgNWs) — a partir dos quais foram produzidos eletrodos condutores transparentes (TCEs). Inicialmente, filmes individuais de rHGO e AgNWs foram obtidos e avaliados; posteriormente, com base no desempenho isolado de cada material, foram preparados filmes híbridos de AgNWs/rHGO em diferentes concentrações e por distintos métodos de deposição. Tanto os filmes individuais quanto os híbridos apresentaram resultados coerentes com o esperado e alinhados aos dados reportados na literatura.

A integração decorrente da combinação complementar entre a elevada condutividade elétrica dos AgNWs e a estabilidade mecânica e química do rHGO resultou em TCEs híbridos de alto desempenho, alcançando resistência de folha de $1,08 \times 10^1$ Ohm/sq e transmitância óptica de 83,57% a 550 nm. Esses valores superam aqueles obtidos para filmes individuais e se aproximam — ou até excedem, em alguns aspectos — as métricas do Óxido de Índio e Estanho (ITO), principal material comercial utilizado atualmente. A figura de mérito calculada ($FoM = 186.40$) confirma o excelente equilíbrio entre transparência e condutividade, posicionando os filmes híbridos deste trabalho entre os mais eficientes já relatados. Além disso, a deposição por pulverização demonstrou ser um método simples, escalável e de baixo custo, garantindo filmes uniformes e com bom controle de espessura e composição.

Assim, os resultados evidenciam que é possível fabricar filmes híbridos que simultaneamente apresentam elevada condutividade, alta transmitância, baixa resistência de folha e boa aderência ao substrato, consolidando sua viabilidade como alternativa sustentável, flexível e economicamente atrativa ao ITO. A perspectiva futura indica que esses TCEs podem ser aplicados em substratos flexíveis para a fabricação de dispositivos orgânicos dobráveis, ampliando significativamente o potencial tecnológico dessa arquitetura híbrida. Ademais, o trabalho introduz ao Grupo Nano da UFJF um novo nanomaterial estratégico — os nanofios de prata — cuja rota de síntese, recente e promissora, abre caminho para investigações de ponta e novas aplicações dentro da Eletrônica Orgânica.

Bibliografia

- [1] NETO, AH Castro *et al.* The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- [2] BROWN, Theodore L. *et al.* **Chemistry: the central science**. Pearson Educación, 2002.
- [3] FARIAS, RF dos. A química do tempo: carbono 14. **Química nova na escola**, v. 16, p. 6-8, 2002.
- [4] ARNOLD, James R.; LIBBY, Willard F. Age determinations by radiocarbon content: checks with samples of known age. **Science**, v. 110, n. 2869, p. 678-680, 1949.
- [5] JORIO, Ado *et al.* Measuring disorder in graphene with the G and D bands. **Physica status solidi (b)**, v. 247, n. 11-12, p. 2980-2982, 2010.
- [6] SMITH, Christopher Toby Gibb. **Graphene oxide material interfaces in electronics, energy and environmental membranes**. University of Surrey (United Kingdom), 2016.
- [7] MO, Yirong *et al.* Bond-distorted orbitals and effects of hybridization and resonance on CC bond lengths. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 28, p. 11569-11572, 1996.
- [8] WEI, Wei; DAI, Ying; HUANG, Baibiao. Hybridization effects between silicene/silicene oxides and Ag (111). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 36, p. 20192-20198, 2016.
- [9] D'AVINO, Gabriele *et al.* Charge separation and recombination at polymer–fullerene heterojunctions: Delocalization and hybridization effects. **The journal of physical chemistry letters**, v. 7, n. 3, p. 536-540, 2016.
- [10] KERTESZ, Miklos; CHOI, Cheol Ho; YANG, Shujiang. Conjugated polymers and aromaticity. **Chemical reviews**, v. 105, n. 10, p. 3448-3481, 2005.

- [11] SHIRAKAWA, Hideki *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578-580, 1977.
- [12] CHIANG, Chwan K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical review letters**, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- [13] VIVEK, K.; AGRAWAL, G. Organic Solar Cells: Principles Mechanism and Recent Developments. **Hypothesis**, v. 17, p. 18, 2014.
- [14] HWANG, E. H.; ADAM, S.; SARMA, S. Das. Carrier transport in two-dimensional graphene layers. **Physical review letters**, v. 98, n. 18, p. 186806, 2007.
- [15] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Y. 58 Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, AA Firsov. **Science**, v. 59, p. 306, 2004.
- [16] SUN, Yiqing; WU, Qiong; SHI, Gaoquan. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 4, p. 1113-1132, 2011.
- [17] LEE, Changgu *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.
- [18] BALANDIN, Alexander A. *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, v. 8, n. 3, p. 902-907, 2008.
- [19] SCHEDIN, Fredrik *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 9, p. 652-655, 2007.
- [20] NAIR, Rahul Raveendran *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1308-1308, 2008.
- [21] EDA, Goki; CHHOWALLA, Manish. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. **Advanced materials**, v. 22, n. 22, p. 2392-2415, 2010.
- [22] LEE, Jae-Ung; YOON, Duhee; CHEONG, Hyeonsik. Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy. **Nano letters**, v. 12, n. 9, p. 4444-4448, 2012.

- [23] YANG, Sheng *et al.* Organic radical-assisted electrochemical exfoliation for the scalable production of high-quality graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 43, p. 13927-13932, 2015.
- [24] WAN, Xiangjian; HUANG, Yi; CHEN, Yongsheng. Focusing on energy and optoelectronic applications: a journey for graphene and graphene oxide at large scale. **Accounts of chemical research**, v. 45, n. 4, p. 598-607, 2012.
- [25] WANG, Guoxiu *et al.* Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation. **Carbon**, v. 47, n. 14, p. 3242-3246, 2009.
- [26] CHEN, Xiangping; ZHANG, Lili; CHEN, Shanshan. Large area CVD growth of graphene. **Synthetic Metals**, v. 210, p. 95-108, 2015.
- [27] KIM, Keun Soo *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, n. 7230, p. 706-710, 2009.
- [28] ZHANG, Y. I.; ZHANG, Luyao; ZHOU, Chongwu. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 10, p. 2329-2339, 2013.
- [29] BECERRIL, Héctor A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS nano**, v. 2, n. 3, p. 463-470, 2008.
- [30] GUPTA, Deepika; CHAUHAN, Vishnu; KUMAR, Rajesh. A comprehensive review on synthesis and applications of molybdenum disulfide (MoS₂) material: Past and recent developments. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 121, p. 108200, 2020.
- [31] AZAM, Ashraful *et al.* Tungsten diselenides (WSe₂) quantum dots: Fundamental, properties, synthesis and applications. **Progress in Materials Science**, p. 101042, 2022.
- [32] ROY, Soumyabrata *et al.* Structure, properties and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride. **Advanced Materials**, v. 33, n. 44, p. 2101589, 2021.
- [33] KOU, Liangzhi; CHEN, Changfeng; SMITH, Sean C. Phosphorene: fabrication, properties, and applications. **The journal of physical chemistry letters**, v. 6, n. 14, p. 2794-2805, 2015.

- [34] LERF, Anton *et al.* Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.
- [35] MARCANO, Daniela C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. **ACS nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.
- [36] DREYER, D. R. S.; Park, CW; R, Bielawski.; and Ruoff, RS The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
- [37] HOFMANN, Ulrich; HOLST, Rudolf. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, v. 72, n. 4, p. 754-771, 1939.
- [38] SCHOLZ, Werner; BOEHM, H. P. Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 369, n. 3-6, p. 327-340, 1969.
- [39] DIMIEV, Ayrat M.; EIGLER, Siegfied (Ed.). **Graphene oxide: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2016.
- [40] GÓMEZ-NAVARRO, Cristina *et al.* Atomic structure of reduced graphene oxide. **Nano letters**, v. 10, n. 4, p. 1144-1148, 2010.
- [41] ERICKSON, Kris *et al.* Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Advanced materials**, v. 22, n. 40, p. 4467-4472, 2010.
- [42] BRODIE, Benjamin Collins. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, n. 149, p. 249-259, 1859.
- [43] HUMMERS JR, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- [44] STANKOVICH, Sasha *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.
- [45] PARK, Sungjin *et al.* Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. **Nature communications**, v. 3, n. 1, p. 1-8, 2012.

- [46] CHUA, Chun Kiang; PUMERA, Martin. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.
- [47] CHOI, Wook *et al.* Ion transport through thermally reduced and mechanically stretched graphene oxide membrane. **Carbon**, v. 114, p. 377-382, 2017.
- [48] WANG, Shu Jun *et al.* Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. **Carbon**, v. 48, n. 6, p. 1815-1823, 2010.
- [49] ZHU, Yanwu *et al.* Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 10, p. 103104, 2009.
- [50] OLUMUREWA, Kayode Oladele; ELERUJA, Marcus Adebola. Investigation of the thermal and light sensing properties of graphene oxide and reduced graphene oxide films obtained by spin coating method. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 30, n. 9, p. 913-922, 2022.
- [51] ELUYEMI, M. S. *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide thin films deposited by spray pyrolysis method. **Graphene**, v. 5, n. 3, p. 143-154, 2016.
- [52] SCHMIEDOVA, Veronika *et al.* Physical properties investigation of reduced graphene oxide thin films prepared by material inkjet printing. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.
- [53] SUN, H. B. *et al.* Preparation of reduced graphene oxide films by dip coating technique and their electrical conductivity. **Materials Technology**, v. 29, n. 1, p. 14-20, 2014.
- [54] EDA, Goki *et al.* Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 23, p. 209, 2008.
- [55] DE LIMA, Alessandro Henrique *et al.* Origin of optical bandgap fluctuations in graphene oxide. **The European Physical Journal B**, v. 93, n. 6, p. 105, 2020.
- [56] KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan *et al.* The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38-49, 2013.

- [57] CHEN, Ji *et al.* Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. **Chemical science**, v. 7, n. 3, p. 1874-1881, 2016.
- [58] LIMA, A. H. *et al.* Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications. **Organic Electronics**, v. 49, p. 165-173, 2017.
- [59] ZHU, Yuwen *et al.* Flexible transparent electrodes based on silver nanowires: material synthesis, fabrication, performance, and applications. **Advanced Materials Technologies**, v. 4, n. 10, p. 1900413, 2019.
- [60] LI, Dongdong *et al.* Printable transparent conductive films for flexible electronics. **Advanced materials**, v. 30, n. 10, p. 1704738, 2018.
- [61] MADARIA, Anuj R.; KUMAR, Akshay; ZHOU, Chongwu. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens. **Nanotechnology**, v. 22, n. 24, p. 245201, 2011.
- [62] BASARIR, Fevzihan *et al.* Recent progresses on solution-processed silver nanowire based transparent conducting electrodes for organic solar cells. **Materials Today Chemistry**, v. 3, p. 60-72, 2017.
- [63] SHINDE, Mahesh A.; KIM, Haekyoung. Flexible electrochromic device with simple solution processed stable silver: Nanowire based transparent conductive electrodes. **Synthetic Metals**, v. 254, p. 97-105, 2019.
- [64] ZHANG, Wenzhi *et al.* Conducting polymer/silver nanowires stacking composite films for high-performance electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 200, p. 109919, 2019.
- [65] HOU, Shuping *et al.* Recent advances in silver nanowires electrodes for flexible organic/perovskite light-emitting diodes. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, p. 864186, 2022.
- [66] SHARAF, Mohamed H. *et al.* A new strategy to integrate silver nanowires with water-borne coating to improve their antimicrobial and antiviral properties. **Pigment & Resin Technology**, n. ahead-of-print, 2022.

- [67] JONES, Richard S.; DRAHEIM, Roger R.; ROLDO, Marta. Silver nanowires: Synthesis, antibacterial activity and biomedical applications. **Applied Sciences**, v. 8, n. 5, p. 673, 2018.
- [68] HA, Heebo *et al.* Mini review of synthesis strategies of silver nanowires and their applications. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 50, p. 100663, 2022.
- [69] LI, Zhuolin *et al.* Simple synthesis of PdAg porous nanowires as effective catalysts for polyol oxidation reaction. *Inorganic Chemistry*, v. 61, n. 25, p. 9693-9701, 2022.
- [70] JUNAIDI, Junaidi *et al.* Conductive Layers Based on Silver Nanowires by Spray Coating Process. **Revista de Chimie (Rev. Chim.)**, 2020.
- [71] LIU, Cai-Hong; YU, Xun. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. **Nanoscale research letters**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2011.
- [72] VASEEM, Mohammad *et al.* High-conductivity screen-printable silver nanowire Ink for optically transparent flexible radio frequency electronics. **Flexible and Printed Electronics**, v. 7, n. 4, p. 044001, 2022.
- [73] LI, Weiwei *et al.* Highly transparent and conductive electrodes enabled by scalable printing-and-sintering of silver nanowires. **Nanotechnology**, v. 31, n. 39, p. 395201, 2020.
- [74] LI, Bo *et al.* Synthesis and purification of silver nanowires to make conducting films with a transmittance of 99%. **Nano letters**, v. 15, n. 10, p. 6722-6726, 2015.
- [75] LEE, Jin-Young; SHIN, Dongkyun; PARK, Jongwoon. Fabrication of silver nanowire-based stretchable electrodes using spray coating. **Thin Solid Films**, v. 608, p. 34-43, 2016.
- [76] MINAMI, Tadatsugu. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 17, p. 5822-5828, 2008.
- [77] LAYANI, Michael; KAMYSHNY, Alexander; MAGDASSI, Shlomo. Transparent conductors composed of nanomaterials. **Nanoscale**, v. 6, n. 11, p. 5581-5591, 2014.

- [78] WANG, Yuehui *et al.* Novel insights into inkjet printed silver nanowires flexible transparent conductive films. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 14, p. 7719, 2021.
- [79] CHOI, Yumi; KIM, Chang Su; JO, Sungjin. Spray deposition of Ag nanowire–graphene oxide hybrid electrodes for flexible polymer–dispersed liquid crystal displays. **Materials**, v. 11, n. 11, p. 2231, 2018.
- [80] SHI, Liren. Flexible transparent silver nanowires conductive films fabricated with spin-coating method. **Micro & Nano Letters**, v. 18, n. 1, p. e12151, 2023.
- [81] AHN, Kwanguk *et al.* Analysis of transparent conductive silver nanowire films from dip coating flow. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, p. 855-862, 2015.
- [82] AHN, Yumi; JEONG, Youngjun; LEE, Youngu. Improved thermal oxidation stability of solution-processable silver nanowire transparent electrode by reduced graphene oxide. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 12, p. 6410-6414, 2012.
- [83] LIANG, Jiajie *et al.* Silver nanowire percolation network soldered with graphene oxide at room temperature and its application for fully stretchable polymer light-emitting diodes. **ACS nano**, v. 8, n. 2, p. 1590-1600, 2014.
- [84] ZHANG, Bo *et al.* Flexible transparent and conductive films of reduced-graphene-oxide wrapped silver nanowires. **Materials Letters**, v. 201, p. 50-53, 2017.
- [85] MEENAKSHI, P. *et al.* Investigations on reduced graphene oxide film embedded with silver nanowire as a transparent conducting electrode. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 264-269, 2014.
- [86] ELSOKARY, Amal *et al.* Fabrication of composite transparent conductive electrodes based on silver nanowires. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 3045, 2024.
- [87] ZHANG, Yan *et al.* Facile preparation of flexible and highly stable graphene oxide-silver nanowire hybrid transparent conductive electrode. **Materials Research Express**, v. 7, n. 1, p. 016413, 2020.

- [88] KIM, Jihyeon *et al.* Reduced graphene oxide wrapped core–shell metal nanowires as promising flexible transparent conductive electrodes with enhanced stability. **Nanoscale**, v. 8, n. 45, p. 18938-18944, 2016.
- [89] EMMOTT, Christopher JM; URBINA, Antonio; NELSON, Jenny. Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 97, p. 14-21, 2012.
- [90] RIEDE, Moritz; SPOLTORE, Donato; LEO, Karl. Organic solar cells—the path to commercial success. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 1, p. 2002653, 2021.
- [91] FAN, Xing *et al.* Conductive mesh based flexible dye-sensitized solar cells. **Applied physics letters**, v. 90, n. 7, 2007.
- [92] POPOV, Anton *et al.* Comparative study of polyaniline (PANI), poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and PANI-PEDOT films electrochemically deposited on transparent indium thin oxide based electrodes. **Polymer**, v. 172, p. 133-141, 2019.
- [93] JUNAIDI, Junaidi *et al.* Thin films of silver nanowires for flexible, transparent, and conductive (FTC) electrodes. **International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology**, v. 10, n. 1, p. 137-144, 2020.
- [94] TRIYANA, K. *et al.* High-performance silver nanowire film on flexible substrate prepared by meyer-rod coating. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 012055.
- [95] WU, Shixin *et al.* Electrochemical deposition of semiconductor oxides on reduced graphene oxide-based flexible, transparent, and conductive electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 27, p. 11816-11821, 2010.
- [96] HU, Liangbing *et al.* Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes. **ACS nano**, v. 4, n. 5, p. 2955-2963, 2010.
- [97] RATHMELL, Aaron R. *et al.* The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films. **Advanced materials**, v. 22, n. 32, p. 3558-3563, 2010.

- [98] LI, Yang *et al.* Highly bendable, conductive, and transparent film by an enhanced adhesion of silver nanowires. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 18, p. 9155-9160, 2013.
- [99] AZANI, Mohammad-Reza; HASSANPOUR, Azin; TORRES, Tomás. Benefits, problems, and solutions of silver nanowire transparent conductive electrodes in indium tin oxide (ITO)-free flexible solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 48, p. 2002536, 2020.
- [100] LEE, Hanleem *et al.* Well-ordered and high density coordination-type bonding to strengthen contact of silver nanowires on highly stretchable polydimethylsiloxane. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 21, p. 3276-3283, 2014.
- [101] LIU, Gui-Shi *et al.* Fabrication of embedded silver nanowires on arbitrary substrates with enhanced stability via chemisorbed alkanethiolate. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 17, p. 15130-15138, 2017.
- [102] LIMA, A. H. de. Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e Aplicações em Eletrônica Orgânica. 2017.
- [103] CHENEY, Marcos A. *et al.* Synthesis and characterization of two phases of manganese oxide from decomposition of permanganate in concentrated sulfuric acid at ambient temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 307, n. 1-3, p. 62-70, 2007.
- [104] HUANG, Nay Ming *et al.* Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide. **International journal of nanomedicine**, p. 3443-3448, 2011.
- [105] TROYAN, James E. Properties, production, and uses of hydrazine. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 2608-2612, 1953.
- [106] FISCHER, Lee M. *et al.* Gold cleaning methods for electrochemical detection applications. **Microelectronic engineering**, v. 86, n. 4-6, p. 1282-1285, 2009.
- [107] ZHANG, Pei *et al.* Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 223, p. 1-23, 2017.

- [108] HAO, Lei *et al.* One-Step Synthesis of High-Purity and High-Aspect-Ratio Silver Nanowires by a Solvothermal Process with Mixed Polymer Capping Agents. **Journal of Electronic Materials**, v. 51, n. 6, p. 3216-3225, 2022.
- [109] RAN, Yunxia *et al.* A one-step route to Ag nanowires with a diameter below 40 nm and an aspect ratio above 1000. **Chemical communications**, v. 50, n. 94, p. 14877-14880, 2014.
- [110] SKOOG, Douglas A. *et al.* **Princípios de análise instrumental**. 2002.
- [111] PAVIA, Donald L. *et al.* Introdução à espectroscopia: Tradução da 4ª edição norte-americana. **São Paulo: Cengage Learning**, 2010.
- [112] ESMAEILI, A.; ENTEZARI, Mohammad Hassan. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. **Journal of colloid and interface science**, v. 432, p. 19-25, 2014.
- [113] GEBEYEHU, Molla Bahiru *et al.* Synthesis and highly effective purification of silver nanowires to enhance transmittance at low sheet resistance with simple polyol and scalable selective precipitation method. **RSC advances**, v. 7, n. 26, p. 16139-16148, 2017.
- [114] LONG, D. A. Introductory raman spectroscopy. john r. ferraro, kazuo nakamoto and chris w. brown. academic press, amsterdam, 2003. xiii+ 434. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 10, p. 1012-1012, 2005.
- [115] SALA, Oswaldo. Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho. 1996.
- [116] ADETAYO, Adeniji *et al.* Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review. **Open journal of composite materials**, v. 9, n. 02, p. 207, 2019.
- [117] BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena Gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289-299, 2015.
- [118] TANIGUCHI, Takaaki *et al.* Revisiting the two-dimensional structure and reduction process of graphene oxide with in-plane X-ray diffraction. **Carbon**, v. 202, p. 26-35, 2023.

- [119] LIU, Xiaohua; LUO, Jun; ZHU, Jing. Size effect on the crystal structure of silver nanowires. **Nano letters**, v. 6, n. 3, p. 408-412, 2006.
- [120] ZHOU, Weilie *et al.* Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). **Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications**, p. 1-40, 2007.
- [121] REZENDE, Sergio Machado. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. Editora Livraria da Física, 2004.
- [122] PAUW, L. J. VAN DER. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. **Philips Research Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–9, 1958.
- [123] TILLI, Markku *et al.* (Ed.). **Handbook of silicon based MEMS materials and technologies**. Elsevier, 2020.
- [124] YANG, Zhenghui *et al.* Synthesis and characterization of amide-bridged colorless polyimide films with low CTE and high optical performance for flexible OLED displays. **Polymer Chemistry**, v. 12, n. 37, p. 5364-5376, 2021.
- [125] RAMAIAH, Kodigala Subba *et al.* Optical, structural and electrical properties of tin doped indium oxide thin films prepared by spray-pyrolysis technique. **Semiconductor science and technology**, v. 15, n. 7, p. 676, 2000.
- [126] ULLAH, Naveed *et al.* Structural, optical, and electrical characterizations of silver nanowire/single-layer graphene oxide composite film. **Applied Surface Science**, v. 602, p. 154343, 2022.
- [127] BOUMA, H. Size of the static pupil as a function of wave-length and luminosity of the light incident on the human eye. **Nature**, v. 193, n. 4816, p. 690-691, 1962.
- [128] LI, Dan *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101-105, 2008.
- [129] KARTICK, B. *et al.* Green synthesis of graphene. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 13, n. 6, p. 4320-4324, 2013.

- [130] TAN, Lling-Lling *et al.* Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. **Nanoscale research letters**, v. 8, p. 1-9, 2013.
- [131] MATHKAR, Akshay *et al.* Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. **The journal of physical chemistry letters**, v. 3, n. 8, p. 986-991, 2012.
- [132] GALANDE, Charudatta *et al.* Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. **Scientific reports**, v. 1, n. 1, p. 1-5, 2011.
- [133] MERMOUX, M.; CHABRE, Y.; ROUSSEAU, A. FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide. **Carbon**, v. 29, n. 3, p. 469-474, 1991.
- [134] SZABÓ, Tamás *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 11, p. 2740-2749, 2006.
- [135] Szabó, T., Tombácz, E., Illés, E. & Dékány, I. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. **Carbon** v. 44, n. 3, p. 537-545, 2006.
- [136] Dimiev, A. M., Alemany, L. B. & Tour, J. M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. **ACS Nano** v. 7, n. 1, p. 576-588, 2013.
- [137] ACIK, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. **Nature materials**, v. 9, n. 10, p. 840-845, 2010.
- [138] FERNÁNDEZ-MERINO, María Jesús *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426-6432, 2010.
- [139] CERVENY, Silvina *et al.* Dynamics of water intercalated in graphite oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 6, p. 2604-2612, 2010.
- [140] DE MENDONÇA, João Paulo Almeida *et al.* Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models: theoretical and experimental results. **Materials Research Express**, v. 3, n. 5, p. 055020, 2016.

- [141] SI, Yongchao; SAMULSKI, Edward T. Synthesis of water soluble graphene. **Nano letters**, v. 8, n. 6, p. 1679-1682, 2008.
- [142] FERRARI, Andrea C.; ROBERTSON, John. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical review B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.
- [143] FERRARI, Andrea C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
- [144] PIMENTA, M. A. *et al.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical chemistry chemical physics**, v. 9, n. 11, p. 1276-1290, 2007.
- [145] CANÇADO, L. Gustavo *et al.* Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano letters**, v. 11, n. 8, p. 3190-3196, 2011.
- [146] VOGGU, Rakesh *et al.* Effects of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy and cognate techniques. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 47, p. 472204, 2008.
- [147] MOON, In Kyu *et al.* Reduced graphene oxide by chemical graphitization. **Nature communications**, v. 1, n. 1, p. 73, 2010.
- [148] EDA, Goki; FANCHINI, Giovanni; CHHOWALLA, Manish. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 5, p. 270-274, 2008.
- [149] GRAF, Davy *et al.* Spatially resolved Raman spectroscopy of single-and few-layer graphene. **Nano letters**, v. 7, n. 2, p. 238-242, 2007.
- [150] SHAHRIARY, Leila; ATHAWALE, Anjali A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. **Int. J. Renew. Energy Environ. Eng**, v. 2, n. 01, p. 58-63, 2014.
- [151] STOBINSKI, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014.

- [152] KANIYOOR, Adarsh *et al.* Wrinkled graphenes: a study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 36, p. 17660-17669, 2011.
- [153] KANG, Jong Hun *et al.* Hidden second oxidation step of Hummers method. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 3, p. 756-764, 2016.
- [154] PENG, Shuge *et al.* Green synthesis and characterization of graphite oxide by orthogonal experiment. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 4, p. 2213-2217, 2013.
- [155] FAIZ, MS Amir *et al.* Low cost and green approach in the reduction of graphene oxide (GO) using palm oil leaves extract for potential in industrial applications. **Results in Physics**, v. 16, p. 102954, 2020.
- [156] LU, Jing; LIU, Di; DAI, Junfu. Preparation of highly conductive silver nanowires for electrically conductive adhesives. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 16, p. 15786-15794, 2019.
- [157] YUAN, Ximin *et al.* A novel synthesis of silver nanowires by using 6-chlorohexylzinc bromide as an additive for low haze transparent conductive films. **RSC advances**, v. 9, n. 33, p. 18868-18873, 2019.
- [158] TANG, Xinling; TSUJI, Masaharu. Syntheses of silver nanowires in liquid phase. **Nanowires science and technology**, v. 402, p. 25-42, 2010.
- [159] WU, Bin *et al.* Microstructure-hardened silver nanowires. **Nano letters**, v. 6, n. 3, p. 468-472, 2006.
- [160] NEKAHI, Atiye; MARASHI, P. H.; HAGHSHENAS, DJASS. Transparent conductive thin film of ultra large reduced graphene oxide monolayers. **Applied Surface Science**, v. 295, p. 59-65, 2014.
- [161] JEONG, Seung Yol *et al.* High-performance transparent conductive films using rheologically derived reduced graphene oxide. **Acs Nano**, v. 5, n. 2, p. 870-878, 2011.
- [162] ZHAO, Chunlin *et al.* Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified PET substrates using drop-casting method. **Particuology**, v. 17, p. 66-73, 2014.

- [163] VAN KHAI, Tran *et al.* Combined experimental and theoretical studies on enlarged band-gap and improved photoelectrochemical properties of reduced graphene oxide film by hydrogen annealing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 900, p. 115722, 2021.
- [164] SA, Kadambinee; MAHANANDIA, Pitamber. Conducting reduced graphene oxide film as transparent electrode. **Thin Solid Films**, v. 692, p. 137594, 2019.
- [165] KUMAR, Raj *et al.* Thermally reduced graphene oxide film on soda lime glass as transparent conducting electrode. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 931-937, 2017.
- [166] NOVOSELOV, Kostya S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [167] BAE, Sukang *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature nanotechnology**, v. 5, n. 8, p. 574-578, 2010.
- [168] GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Konstantin S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007.
- [169] DU, Xu *et al.* Approaching ballistic transport in suspended graphene. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 8, p. 491-495, 2008.
- [170] LI, Xuesong *et al.* Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. **Nano letters**, v. 9, n. 12, p. 4359-4363, 2009.
- [171] SU, Ching-Yuan *et al.* Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5674-5680, 2009.
- [172] WANG, Shu Jun *et al.* Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. **Carbon**, v. 48, n. 6, p. 1815-1823, 2010.
- [173] COTE, Laura J.; KIM, Franklin; HUANG, Jiaying. Langmuir – Blodgett assembly of graphite oxide single layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 3, p. 1043–1049, 2009.

- [174] FENG, Hongbin *et al.* A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. **Nature communications**, v. 4, n. 1, p. 1539, 2013.
- [175] ZHANG, Ye *et al.* One-pot synthesis and purification of ultralong silver nanowires for flexible transparent conductive electrodes. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 30, p. 25465-25473, 2017.
- [176] L. José Andrés *et al.*, “Rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for tailor-made transparent conductive electrodes: proof of concept in organic solar cells”, **Nanotechnology**, vol. 26, no 26, p. 1–9, jul. 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/26/265201.
- [177] XIE, Hui *et al.* Flexible transparent conductive film based on random networks of silver nanowires. **Micromachines**, v. 9, n. 6, p. 295, 2018.
- [178] LAHANE, T. Kishor; AGRAWAL, J.; SINGH, V. Optimization of polyol synthesized silver nanowires for transparent conducting electrodes application. **Materials Today: Proceedings**, v. 59, p. 257-263, 2022.
- [179] SINGH, Virendra *et al.* Effect of the Concentration of PVP Capping Agent on Silver Nanowires Synthesized via $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Mediated Polyol Route. **Physics of Metals and Metallography**, v. 125, n. 13, p. 1569-1577, 2024.
- [180] KIDTANG, Suteeporn *et al.* Polyvinylpyrrolidone-Free Silver Nanowires for Alternating Current Electroluminescence Electrode Devices. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, n. 11, p. 5829-5840, 2025.
- [181] SALAM, Ahmed Abdel *et al.* Preparation of silver nanowires with controlled parameters for conductive transparent electrodes. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 20986, 2024.
- [182] LAU, Kam Sheng *et al.* Silver nanowires as flexible transparent electrode: Role of PVP chain length. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 803, p. 165-171, 2019.
- [183] CHEN, Tianrui *et al.* Mixed polyols synthesis of high aspect ratio silver nanowires for transparent conductive films. **Materials Research Express**, v. 5, n. 6, p. 066426, 2018.

- [184] CHEN, Cui-yu *et al.* Preparation and properties of double-sided AgNWs/PVC/AgNWs flexible transparent conductive film by dip-coating process. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 315, 2015.
- [185] YANG, Hui *et al.* One-pot rapid synthesis of high aspect ratio silver nanowires for transparent conductive electrodes. **Materials Research Bulletin**, v. 102, p. 79-85, 2018.
- [186] WANG, Shang *et al.* The role of chloride ions in rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for flexible electrodes. **Materials Research Express**, v. 3, n. 7, p. 075007, 2016.
- [187] ALHARSHAN, Gharam A. *et al.* Developing a simple, effective, and quick process to make silver nanowires with a high aspect ratio. **Materials**, v. 16, n. 15, p. 5501, 2023.
- [188] HU, Hebing *et al.* Aligned silver nanowires enabled highly stretchable and transparent electrodes with unusual conductive property. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 33, p. 1902922, 2019.
- [189] SOREL, Sophie *et al.* The dependence of the optoelectrical properties of silver nanowire networks on nanowire length and diameter. **Nanotechnology**, v. 23, n. 18, p. 185201, 2012.
- [190] LEE, Mark *et al.* Multiobjective optimization of silver-nanowire deposition for flexible transparent conducting electrodes. **ACS Applied Nano Materials**, v. 6, n. 19, p. 17364-17368, 2023.
- [191] CHEN, Chao *et al.* Formulation of concentrated and stable ink of silver nanowires with applications in transparent conductive films. **RSC Advances**, v. 7, n. 4, p. 1936-1942, 2017.
- [192] C. Chen *et al.*, “Research on femtosecond laser welding process of silver nanowire transparent electrodes”, **Journal of Materials Research and Technology**, vol. 26, p. 9157–9168, set. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.09.211.
- [193] YOU, Jinseon *et al.* Highly transparent conducting electrodes based on a grid structure of silver nanowires. **Coatings**, v. 11, n. 1, p. 30, 2020.

- [194] WANG, Xiao-Ming *et al.* Ultra-uniform and very thin ag nanowires synthesized via the synergy of Cl^- , Cr^- and Fe^{3+} for transparent conductive films. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 237, 2020.
- [195] GERLEIN, Luis Felipe; BENAVIDES-GUERRERO, Jaime Alberto; CLOUTIER, Sylvain G. High-performance silver nanowires transparent conductive electrodes fabricated using manufacturing-ready high-speed photonic sinterization solutions. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 24156, 2021.
- [196] PHAM, Sy Hieu *et al.* Nanoscale electrical investigation of transparent conductive electrodes based on silver nanowire network. **Advanced Materials Interfaces**, v. 9, n. 18, p. 2200019, 2022.
- [197] LI, Weiwei; YANG, Shuai; SHAMIM, Atif. Screen printing of silver nanowires: balancing conductivity with transparency while maintaining flexibility and stretchability. **npj Flexible Electronics**, v. 3, n. 1, p. 13, 2019.
- [198] LI, Xiaopeng *et al.* Effects of concentration and spin speed on the optical and electrical properties of silver nanowire transparent electrodes. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2219, 2021.
- [199] CHANGKAKOTY, Parinita *et al.* Polyethylenimine-Supported rGO Conformal Coating over AgNWs to Fabricate Strongly Stable and Flexible Transparent Heaters. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 6, n. 11, p. 8424-8436, 2024.
- [200] ROSLI, Mohd Mustaqim *et al.* Propylene Glycol Directed Synthesis of Silver Nanowires for Transparent Conducting Electrode Application. **Journal of Electronic Materials**, v. 51, n. 9, p. 5150-5158, 2022.
- [201] SAEIDI, Muhammad; ESHAGHI, Akbar; AGHAEI, Abbas Ali. Electro-optical properties of silver nanowire thin film. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 2, p. 110, 2023.
- [202] WANG, Shengyong *et al.* Cross-Aligned Silver Nanowires With Broad-Spectrum High Transmittance and Conductivity for Photodetectors. **IEEE Sensors Journal**, 2024.

- [203] SEPULVEDA-MORA, Sergio B.; CLOUTIER, Sylvain G. Figures of merit for high-performance transparent electrodes using dip-coated silver nanowire networks. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, n. 1, p. 286104, 2012.
- [204] KWAN, Yue Chau Garen; LE, Quang Luan; HUAN, Cheng Hon Alfred. Time to failure modeling of silver nanowire transparent conducting electrodes and effects of a reduced graphene oxide over layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 144, p. 102-108, 2016.
- [205] YANG, Yang *et al.* Reduced graphene oxide conformally wrapped silver nanowire networks for flexible transparent heating and electromagnetic interference shielding. **ACS Nano**, v. 14, n. 7, p. 8754-8765, 2020.
- [206] LAI, Yi-Ting; TAI, Nyan-Hwa. One-step process for high-performance, adhesive, flexible transparent conductive films based on p-type reduced graphene oxides and silver nanowires. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 33, p. 18553-18559, 2015.
- [207] LI, Lingying *et al.* Efficient assembly of high-performance reduced graphene oxide/silver nanowire transparent conductive film based on in situ light-induced reduction technology. **Applied Surface Science**, v. 459, p. 732-740, 2018.
- [208] ZHANG, Rui *et al.* A facile and economical process for high-performance and flexible transparent conductive film based on reduced graphene oxides and silver nanowires. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 2, p. 39, 2020.
- [209] YAN, Xingzhen *et al.* Effect of silver nanowire plasmons on graphene oxide coatings reduction for highly transparent electrodes. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2018, n. 1, p. 5045427, 2018.
- [210] CHAE, Woo Hyun; PATIL, Jatin J.; GROSSMAN, Jeffrey C. Conformal encapsulation of silver nanowire transparent electrodes by nanosized reduced graphene oxide leading to improved all-round stability. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 30, p. 34997-35009, 2022.

- [211] ANIS, Badawi *et al.* Preparation of highly conductive, transparent, and flexible graphene/silver nanowires substrates using non-thermal laser photoreduction. **Optics & Laser Technology**, v. 103, p. 367-372, 2018.
- [212] SHI, Lifang *et al.* Molecular level controlled fabrication of highly transparent conductive reduced graphene oxide/silver nanowire hybrid films. **RSC Advances**, v. 4, n. 81, p. 43270-43277, 2014.
- [213] RAHMAN, Md Tawabur *et al.* Graphene oxide–silver nanowire nanocomposites for enhanced sensing of Hg²⁺. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 8, p. 4842-4851, 2019.
- [214] DE, Sukanta; COLEMAN, Jonathan N. Are there fundamental limitations on the sheet resistance and transmittance of thin graphene films?. **ACS nano**, v. 4, n. 5, p. 2713-2720, 2010.
- [215] DAN, Budhadipta; IRVIN, Glen C.; PASQUALI, Matteo. Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films. **ACS nano**, v. 3, n. 4, p. 835-843, 2009.
- [216] SEPULVEDA-MORA, Sergio B.; CLOUTIER, Sylvain G. Figures of merit for high-performance transparent electrodes using dip-coated silver nanowire networks. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, n. 1, p. 286104, 2012.
- [217] CHEN, Zhangxian *et al.* Fabrication of highly transparent and conductive indium–tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing. **Langmuir**, v. 29, n. 45, p. 13836-13842, 2013.
- [218] SHARMA, Neeraj *et al.* Study of optical and electrical properties of graphene oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 730-735, 2021.