

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

Janaína Luiza Cristino Lucas

**Síntese e Caracterização de Dispersões Coloidais de Óxido de Grafeno Reduzido e Dopado
com Nitrogênio para Aplicação em Eletrônica Orgânica**

Novembro de 2018
Juiz de Fora – MG, Brasil

Janaína Luiza Cristino Lucas

Síntese e Caracterização de Dispersões Coloidais de Óxido de Grafeno Reduzido e Dopado com Nitrogênio para Aplicação em Eletrônica Orgânica

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

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino
Co-orientador: Dr. Alessandro Henrique de Lima

Novembro de 2018

Juiz de Fora – MG, Brasil

*Aos meus pais, Pedro e Roseli, e
aos meus irmãos, Pedro Jr e Júlio Cesar, pelo amor incondicional.
Ao meu noivo Antônio, pelo companheirismo durante todos esses anos.
Todos vocês são essenciais em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela força concedida todos os dias da minha vida e por me ajudar a concluir mais essa etapa da minha caminhada. Aos meus pais, Pedro e Roseli, pelo apoio e amor que me faz seguir em frente e que nunca me deixa desistir dos meus sonhos. Aos meus irmãos, Pedro Jr e Júlio César pela amizade de sempre. Ao meu amado noivo, Antônio, que me acompanha desde o início da minha graduação e que está sempre presente em cada conquista da minha vida. Obrigada pelo companheirismo, paciência e amor. À minha avó Heloísa pelas orações.

Agradeço ao Prof. Dr. Welber, meu orientador e ao Dr. Alessandro, meu co-orientador, pelo aprendizado e pelos “puxões de orelhas”. Vocês foram essenciais para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas/amigos do Lab. NANO da UFJF, Bruno, Fábio, Gg (Giovanni), Hálice, Nayton, Nat (Nathália), Jeff (Jefferson), Mônica, Pedroca (Pedro), Rodriguinho (Rodrigo), Faracat (Thales) e a Camila que eu tive a honra de conhecer e conviver durante todos esses anos. Vocês sempre estarão no meu coração. Aos técnicos do ICE pela ajuda prestada. E aos professores do grupo pelo acolhimento e conhecimento adquirido.

Aos meus velhos e novos amigos, Josi (Josiane), Leisa, Delva (Delvany), Tiago, Patrick, Célio, Kemmily (Camila), Anne, Vic (Vitória), Rosi (Rosiellen), Ray (Rayza), Bárbara, Brendão (Brenda), Fran (Franciele), Camila K., Pri (Priscila), Ka (Karine), Josiel, Everton, Wesley e Bruno pela amizade, conversas e cafés (com bolo de cenoura e cobertura de chocolate) compartilhados.

Ao coordenador da pós-graduação, Pablo e ao secretário da pós-graduação, Domingos por estarem sempre dispostos a me ajudar.

Ao CNPq, Finep, FAPEMIG, CAPES e INEO pelo apoio financeiro.

RESUMO

O grafeno é um material bidimensional composto por carbono com hibridização sp^2 que tem sido amplamente estudado na comunidade científica devido suas excelentes propriedades físicas e também seus potenciais de aplicações tecnológicas. A oxidação e esfoliação química do grafite é geralmente usada para preparar o óxido de grafeno (GO). Diferentemente do grafeno, as superfícies e bordas do GO estão modificados com diferentes grupos oxigenados, tais como carboxilas, hidroxilas, carbonilas e epoxi. Neste trabalho, GO com grandes quantidades de grupos carbonila foi sintetizado através de modificações do método de Hummers usando dois processos de oxidação. Dispersões aquosas altamente estáveis de óxido de grafeno quimicamente reduzido (rGO) foram preparadas usando diferentes concentrações de hidrato de hidrazina como agente redutor. Além disso, soluções aquosas de GO foram simultaneamente reduzidas e dopadas com nitrogênio (N-rGO) usando reagentes químicos e tratamentos hidrotérmicos para induzir uma dopagem do *tipo-n* neste material. Filmes finos altamente uniformes de rGO e N-rGO foram fabricados sobre substratos de vidro, e tratamentos térmicos subsequentes foram feitos para melhorar suas propriedades elétricas e ópticas. Estes dois materiais (rGO e N-rGO), tanto em filme quanto em solução, foram caracterizados usando diferentes técnicas espectroscópicas (Raman, UV-VIS, FT-IR, EDS, etc), e os resultados mostram que dispersões aquosas de GO com elevado grau de oxidação e esfoliação foram apropriadamente reduzidas e dopadas de forma a obtermos materiais com propriedades optoeletrônicas acetáveis para serem aplicados em protótipos de dispositivos orgânicos. Os melhores filmes finos N-rGO apresentaram uma resistência de folha de aproximadamente $8,0 \times 10^3 \Omega / sq$ com 67% de transmitância em 550 nm e concentração de folha de $1,1 \times 10^{15} (cm^2)$ após os tratamentos térmicos realizados a baixas temperaturas. (400 °C) Esses resultados mostram que o rGO e o N-rGO são materiais promissores para aplicações em Eletrônica Orgânica, como a fabricação de eletrodos transparentes e condutores, por exemplo.

Palavras-chaves: Óxido de Grafeno, Óxido de Grafeno Reduzido, Dispersões Aquosas, Redução Química, Dopagem com Nitrogênio, Eletrônica Orgânica.

ABSTRACT

Graphene is a two-dimensional carbon-composed material with sp^2 hybridization that has been extensively studied in the scientific community due to its excellent physical properties and potential technological applications. The oxidation and chemical exfoliation of graphite is generally used to prepare the graphene oxide (GO). In contrast to graphene, the surfaces and edges of the GO are modified with different oxygen groups, such as carboxylates, hydroxyls, carbonyls and epoxy. In this work, GO containing several carbonyl groups was synthesized through modifications of the Hummers method, for this it was used two oxidation processes. Highly stable aqueous dispersions of chemically reduced graphene oxide (rGO) were prepared using different concentrations of hydrazine hydrate as reducing agent. In addition, aqueous dispersions of GO were simultaneously reduced and doped with nitrogen (N-rGO) using chemical reagents and hydrothermal treatments in order to induce *n-type* doping in this material. Highly uniform thin films of rGO and N-rGO were made on glass substrates and subsequent heat treatments were done to improve their electrical and optical properties. These two materials (rGO and N-rGO), both film and solution, were characterized using different spectroscopic techniques (Raman, UV-VIS, FT-IR, EDS, etc.), and the results showed that GO aqueous solutions with high degree of oxidation and exfoliation were appropriately reduced and doped in order to obtain materials with optoelectronic properties to be applied in prototypes of organic devices. The best N-rGO thin film had a sheet resistance of approximately $8.0 \times 10^3 \Omega / \text{sq}$ with 67% transmittance at 550 nm and sheet concentration of $1.1 \times 10^{15} \text{ (cm}^2\text{)}$ after thermal treatments performed at low temperatures. These results show that rGO and N-rGO are promising materials for different applications in organic electronics, such as the manufacture of transparent and conductive electrodes.

Keywords: Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide, Aqueous Dispersions, Chemical Reduction, N-Doping, Organic Electronics.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Dispositivos eletrônicos à base de grafeno. (a) Sensor de Umidade. (b) Lente flexível. (c) Supercapacitor Flexível. (d) Célula fotovoltaica orgânica. (e) Bateria recarregável. (f) Oled. Figuras retiradas e adaptadas das referências. ^{8,9,10,11,12,13} | 2 |
| Figura 2: Distribuição eletrônica dos elétrons nos orbitais do carbono. Figura retirada e adaptada da fonte: https://www.algosome.com.br/quimica/atomo-de-carbono-o.html | 4 |
| Figura 3: Orbital sp^2 (no plano) e p_z (fora do plano) do átomo de carbono. O arranjo dos átomos de carbono de hibridização sp^2 ao longo do plano proporciona a formação da estrutura hexagonal. Figura retirada e adaptada de Dartora et al. ³⁶ | 5 |
| Figura 4: Empilhamento de Bernal com duas folhas de grafeno, visão por cima e perfil da rede. Figura retirada e adaptada de Alisultanov et al. ³⁸ | 6 |
| Figura 5: Forma hexagonal da estrutura cristalina do grafeno, onde $\theta = 30^\circ$, $x = 3a$ e $y = a/2$. A figura ilustra os vetores primitivos a_1 e a_2 e suas respectivas sub-redes A e B. Figura retirada e adaptada de Dartora et al. ³⁶ | 6 |
| Figura 6: Primeira zona de Brillouin onde os pontos K e K' representam a região onde são formados os cones de Dirac no espaço recíproco e com os seus respectivos vetores unitários b_1 e b_2 . Figura retirada e adaptada de Neto et al. ³⁷ | 7 |
| Figura 7: Formação das bandas π / π^* no grafeno a partir da sua dispersão eletrônica, utilizando o Método de tight binding. Figura retirada e adaptada de Neto et al. ³⁷ | 9 |
| Figura 8: Dispersão de fônons para o grafeno, destacando os seis fônons: LO, iTO, oTO, LA, iTA e oTA. Os pontos Γ , K e M, são pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do grafeno. Figura retirada e adaptada de Beams et al. ¹⁸ | 10 |
| Figura 9: Representação das vibrações dos fônons que são responsáveis pelas principais bandas Raman no grafeno. (a) Modos iTO e iLO em Γ responsáveis pela formação da banda G. (b) Modo iTO em K responsável pela formação da banda D e 2D. Figura retirada e adaptada de Beams et al. ¹⁸ | 10 |
| Figura 10: Modelo estrutural proposto por (a) Hofmann, (b) Ruess e (c) Scholz. Figura retirada e adaptada de Dreyer et al. ⁴⁰ | 13 |
| Figura 11: Modelo estrutural para o GO proposto por Lerf e Klinowski. Os círculos em vermelho, azul e verde destacam os grupos hidroxila, epóxi e ácido carboxílico, respectivamente. Figura retirada e adaptada de Dreyer et al. ⁶⁸ | 13 |
| Figura 12: Modelo estrutural proposto por Szabó. Figura retirada e adaptada de Dreyer et al. ⁴⁰ | 14 |
| Figura 13: Esquema questionando os mecanismos de como a N_2H_4 pode atuar sobre os diferentes grupos funcionais oxigenados dos GOs para se produzir os rGOs. Esse esquema pode ser estendido para os tratamentos térmicos, ou até mesmo para os mecanismos de formação dos GOs. Figura produzida e retirada de Gao et al. ⁷⁶ | 15 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 14: Método de reação proposto para reduzir os epóxios presentes na rede do óxido de grafeno. Figura retirada e adaptada de Stankovich <i>et al.</i> ³⁷ | 16 |
| Figura 15: Processo para obter o grafeno a partir do grafite, promovendo a oxidação deste e posteriormente o processo de redução química. Figura retirada e adaptada de Chua <i>et al.</i> ⁶⁷ | 16 |
| Figura 16: Alguns tipos de dopagens com nitrogênio que poderá ocorrer na rede do grafeno. Denominados de N-piridínico, N-pirrólico e N-grafítico. Figura retirada e adaptada de Akada <i>et al.</i> ¹⁰³ | 17 |
| Figura 17: Mecanismo de reação proposto para dopar os GOs/rGOs através do ataque dos grupos epóxi presentes na rede do óxido de grafeno, resultando na introdução de um átomo de nitrogênio na rede dos GOs/rGOs. Figura retirada e adaptada de Long <i>et al.</i> ⁹⁴ | 18 |
| Figura 18: (a) Banho de gelo utilizado para controlar o aumento abrupto da temperatura de reação. (b) Formação de heptóxido de dimanganês na solução (coloração esverdeada). (c) Solução obtida da primeira etapa de oxidação, após 120 h de agitação mecânica. (d) Solução obtida após realizar a segunda etapa de oxidação. Figuras produzidas pela própria autora | 20 |
| Figura 19: (a) Solução após 12 h do término da segunda etapa de oxidação. (b) Pasta de GO obtida pelo processo de centrifugação após realizar as purificações através de soluções ácidas e água DI. (c) Material seco, obtido da pasta do processo de purificação. (d) Solução aquosa de GO. Figuras reproduzidas pela própria autora. | 21 |
| Figura 20: Dispersões aquosas de GO, com diferentes concentrações. De 0.2 – 0.5 mg/ml e 1,0 mg/ml (da esquerda para a direita). Figura produzida pela própria autora. | 22 |
| Figura 21: (a) Dispersões aquosas de GO 0.2 mg/ml. (b) Esquema do banho hidrotermal utilizado para reduzir as soluções de GO. (c) Solução precipitada para tempos superiores a 60 min de redução. (d) Soluções reduzidas de 5, 50 e 100 mM de N ₂ H ₄ . Figuras produzidas pela própria autora | 23 |
| Figura 22: (a) Autoclaves utilizadas para reduzir e dopar as soluções de GO. (b) Mufla usada para manter a temperatura de redução constante. (c) Dispersões reduzidas e dopadas com nitrogênio de 5, 50 e 100 mM de N ₂ H ₄ . Figuras produzidas pela própria autora | 24 |
| Figura 23: Esquema do sistema de deposição por sprayer usado para a produção dos filmes finos. Figura retirada de Lima <i>et al.</i> ¹⁰⁶ | 25 |
| Figura 24: Filmes finos produzidos a partir de diferentes volumes de deposição, obtendo diferentes transmitâncias. Figuras produzidas pela própria autora. | 26 |
| Figura 25: Filmes finos produzidos durante o desenvolvimento desse trabalho, com diferentes volumes de deposição e diferentes transmitâncias. Figura produzida pela própria autora. | 26 |
| Figura 26: Tratamento adicionais feitos para tentar melhorar as propriedades elétricas dos filmes. (a) Esquema do tratamento térmico utilizando um forno tubular com a temperatura de 400 °C por 4 h, usando Ar e H ₂ . (b) Esquema realizado para fazer o tratamento com o vapor de N ₂ H ₄ por 24 h. (c) Filme | |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| danificado pelo tratamento com o vapor de N_2H_4 devido a transmitância ser menor que 55% em 550 nm. Figura produzida pela própria autora. | 27 |
| Figura 27: Imagens obtidas do MEV. (a) Imagem obtida da área a ser analisada. (b) Mapeamento dos elementos Carbono (em rosa) e Oxigênio (em amarelo) através da área obtida na imagem anterior. Figura produzida pela própria autora..... | 29 |
| Figura 28: Espectro de energia gerado para obter os valores dos elementos encontrados. Figura produzida pela própria autora..... | 29 |
| Figura 29: Espectro de absorção obtidos da caracterização do UV-Vis. À esquerda, soluções de rGO 0.2 mg/ml – 5 mM de N_2H_4 – 90 °C- 15, 30, 45 e 60 min. À direita, soluções de rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C- 60 min de redução. Figura produzida pela própria autora..... | 32 |
| Figura 30: Espectro de absorção obtidos da caracterização do UV-Vis, para as soluções de N-rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C- 180 min de redução. Figura produzida pela própria autora. | 32 |
| Figura 31: À esquerda difratogramas obtidos da difração de raios-X para as amostras sólidas de grafite, GO e rGO 0.2 mg/ml – 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 60 min. À direita Ampliação da região entre $2\theta=39^\circ$ e 47° . Figura produzida pela própria autora. | 34 |
| Figura 32: Difratogramas obtidos da difração de raios-X para as amostras sólidas de grafite, GO e N-rGO 0.2 mg/ml – 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 180 min. Figura produzida pela própria autora..... | 34 |
| Figura 33: Espectro obtido da absorção no infravermelho para a amostra sólida de GO. Figura retirada e adaptada de Lima et al. ¹⁰⁶ | 36 |
| Figura 34: Espectros obtidos da absorção no infravermelho para a amostra sólida de rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 60 min e de N-rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 180 min, produzido a partir da pastilha feita com KBr. Figura produzida pela própria autora..... | 37 |
| Figura 35: Espectro Raman do grafite em flocos utilizado na síntese do GO, usando o laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3 cm^{-1} . O espectro foi normalizado usando a banda G como referência. Figura retirada e adaptada de Lima et al. ¹⁰⁶ | 38 |
| Figura 36: Espectro Raman do GO, rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 60 min., antes e após os tratamentos adicionais. Esse espectro foi obtido usando o laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3 cm^{-1} . O espectro foi normalizado usando a banda D como referência. Figura produzida pela própria autora..... | 39 |
| Figura 37: Espectro Raman do GO, N-rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 180 min., antes e após os tratamentos térmico. Esse espectro foi obtido usando o laser de comprimento de onda 633nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3 cm^{-1} . O espectro foi normalizado usando a banda D como referência. Figura produzida pela própria autora..... | 40 |
| Figura 38: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de rGO 5 mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora..... | 44 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 39: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de rGO 50 mM de N ₂ H ₄ , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora..... | 45 |
| Figura 40: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de rGO 100 mM de N ₂ H ₄ , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora..... | 45 |
| Figura 41: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de N-rGO 73 mM de N ₂ H ₄ , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora..... | 46 |
| Figura 42: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de N-rGO 5 mM de N ₂ H ₄ , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora..... | 48 |
| Figura 43: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de N-rGO 50 mM de N ₂ H ₄ , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora..... | 48 |
| Figura 44: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de N-rGO 100 mM de N ₂ H ₄ , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora. | 49 |
| Figura 45: (a) Esquema dos orbitais ligantes e não-ligantes das bandas de valência e condução, respectivamente e do orbital não-ligante. (b) Possíveis transições eletrônicas que o elétron pode fazer entre os níveis de energia. Figura retirada e adaptada de Dolnald <i>et al.</i> ¹²⁰ | 63 |
| Figura 46: Esquema das transições eletrônicas e vibracionais que o elétron faz entre os níveis de energia eletrônicos e vibracionais. Figura retirada e adaptada de Dolnald <i>et al.</i> ⁵⁰ | 64 |
| Figura 47: Processo de difração em uma rede cristalina. Esse esquema ilustra dois feixes de raios-x, ambos contendo a mesma fase e comprimento de onda, sendo espalhados por planos diferentes. Figura retirada e adaptada de Freisinger <i>et al.</i> ¹⁴¹ | 65 |
| Figura 48: Esquema simples do interior do equipamento de difração de raios-x utilizado para fazer as medidas das amostras preparadas neste trabalho. Figura produzida pela própria autora. | 65 |
| Figura 49: Esquema simples do interior do equipamento Raman para obter o espectro da amostra. Figura produzida pela própria autora. | 67 |
| Figura 50: Diagrama de Jablonski exibindo as transições entre os níveis de energia gerando o espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Anti-Stokes. Figura produzida pela própria autora. | 68 |
| Figura 51: Processo Raman de primeira ordem dando origem a banda G. Figura produzida pela própria autora. | 69 |
| Figura 52: Processos Raman de dupla e tripla ressonância, onde dois fônons são os responsáveis pela formação da banda 2D. Figura produzida pela própria autora. | 70 |
| Figura 53: Processo Raman de segunda ordem, onde o fônon se desloca entre dois vales, dando origem à banda D. Figura produzida pela própria autora. | 71 |
| Figura 54: Processo Raman de segunda ordem (à direita) e de dupla ressonância (à esquerda) dando origem à banda D' e 2D', respectivamente. Figura produzida pela própria autora..... | 71 |
| Figura 55: Resultado obtido para a razão entre a intensidade da banda D pela intensidade da banda G vs a distância média entre defeitos no trabalho de Lucchese <i>et al.</i> ⁵⁷ | 72 |

Figura 56: Esquema simples demonstrando como é obtido a caracterização elétrica no interior do material usando um sistema do Efeito Hall. Figura reproduzida pela própria autora. 74

LISTA DE TABELAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Resultado quantitativo da média dos elementos oxigênio e carbono, a razão entre eles, respectivamente, à medida que o tempo de redução vai aumentando e depois à medida que a concentração vai aumentando. Tabela produzida pela própria autora. | 30 |
| Tabela 2: Resultado quantitativo da média dos elementos oxigênio e carbono, a razão entre eles, respectivamente, para as concentrações de 5, 50 e 100 mM de N ₂ H ₄ . Tabela produzida pela própria autora..... | 30 |
| Tabela 3: Valores da distância interplanar e entre dois carbonos simétricos, obtidos usando a Lei de Bragg, para o grafite, GO, rGO e N-rGO. Tabela produzida pela própria autora. | 35 |
| Tabela 4: Tabela com os valores de ID/IG obtida pelos espectros Raman das amostras de GO, rGO e N-rGO, antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora. | 41 |
| Tabela 5: Tabela com os valores da largura na meia altura para as bandas D e G, obtida pelos espectros Raman das amostras de GO, rGO e N-rGO, antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora..... | 42 |
| Tabela 6: Tabela com os valores da distância média entre defeitos, obtida pelo resultado do trabalho de Lucchese et al. ⁵³ Tabela produzida pela própria autora..... | 42 |
| Tabela 7: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de N-rGO 73mM de N ₂ H ₄ , antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora..... | 47 |
| Tabela 8: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para os melhores resultados obtidos (após o tratamento térmico). Tabela produzida pela própria autora..... | 50 |
| Tabela 9: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de rGO 5mM de N ₂ H ₄ , antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora. | 76 |
| Tabela 10: Tabela com os valores da resistência de folha. número de portadores e transmitância em 550 nm. para amostras de rGO 50mM de N ₂ H ₄ . antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora..... | 77 |
| Tabela 11: Tabela com os valores da resistência de folha. número de portadores e transmitância em 550 nm. para amostras de rGO 100mM de N ₂ H ₄ . antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora..... | 78 |
| Tabela 12: Tabela com os valores da resistência de folha. número de portadores e transmitância em 550 nm. para amostras de N-rGO 73mM de N ₂ H ₄ . antes e após o tratamento térmico. Tabela produzida pela própria autora..... | 79 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 13: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de N-rGO 5mM de N ₂ H ₄ , antes e após o tratamento térmico. Tabela produzida pela própria autora. | 79 |
| Tabela 14: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de N-rGO 50mM de N ₂ H ₄ , antes e após o tratamento térmico. Tabela produzida pela própria autora. | 80 |
| Tabela 15: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de N-rGO 100 mM de N ₂ H ₄ , antes e após o tratamento térmico. Tabela produzida pela própria autora..... | 81 |

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|----------------|--------------------------------------------|
| Å | Angstrom |
| DFT | <i>Density Functional Theory</i> |
| DI | Deionizada |
| DMA | Dimetilamina |
| DMF | Dimetilformamida |
| EDS/EDX | <i>Energy Dispersive Scanning</i> |
| FWHM | <i>Full Width at Half Maximum</i> |
| GO | <i>Graphene Oxide</i> |
| HOMO | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> |
| iTA | modo Acústico Transversal no plano |
| iTO | modo Óptico Transversal no plano |
| LA | modo Acústico Longitudinal |
| LO | modo Óptico Longitudinal |
| LUMO | <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> |
| MEV | Microscópio Eletrônico de Varredura |
| NMP | N-metil-2-pirrolidona |
| N-rGO | <i>N-Doped Reduced Graphene Oxide</i> |
| NRM | <i>Nuclear Magnetic Resonancer</i> |
| OLED | <i>Organic Light Emitting Diode</i> |
| OPV | <i>Organic Photovoltaic Devices</i> |
| oTO | Modo óptico transversal fora do plano |
| oTA | Modo acústico transversal fora do plano |
| rGO | <i>Reduced Graphene Oxide</i> |
| R _s | Resistência de folha |
| sq | <i>Square</i> |
| TEM | <i>Transmission Electron Microscopy</i> |
| UV-Vis | Ultravioleta-visível |
| wt% | porcentual em peso |
| λ | Comprimento de onda |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 | OBJETIVO ESPECÍFICO | 3 |
| 2.2 | OBJETIVOS GERAIS | 3 |
| 3 | INTRODUÇÃO AOS MATÉRIAS À BASE DE CARBONO | 4 |
| 3.1 | CARBONO | 4 |
| 3.2 | GRAFENO | 6 |
| 3.2.1 | <i>Estrutura cristalina</i> | 6 |
| 3.2.2 | <i>Estrutura eletrônica</i> | 7 |
| 3.2.3 | <i>Estrutura de fônons</i> | 9 |
| 4 | ÓXIDO DE GRAFENO | 11 |
| 4.1 | A SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO | 11 |
| 4.2 | OS MODELOS ESTRUTURAIS DO ÓXIDO DE GRAFENO | 12 |
| 4.3 | O ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO | 14 |
| 4.4 | O ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E DOPADO COM NITROGÊNIO | 16 |
| 5 | MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 19 |
| 5.1 | A SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO | 19 |
| 5.2 | DISPERSÃO AQUOSA DO ÓXIDO DE GRAFENO | 21 |
| 5.3 | REDUÇÃO EM SOLUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO | 22 |
| 5.4 | REDUÇÃO E DOPAGEM DO ÓXIDO DE GRAFENO | 23 |
| 5.5 | PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS | 24 |
| 5.6 | TRATAMENTOS ADICIONAIS: TRATAMENTO TÉRMICO E QUÍMICO DOS FILMES FINOS | 26 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 28 |
| 6.1 | ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA | 28 |
| 6.2 | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL | 31 |
| 6.3 | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X | 33 |
| 6.4 | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO | 35 |
| 6.5 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 38 |
| 6.6 | CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E ELÉTRICAS | 43 |
| 7 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 51 |
| | REFERÊNCIAS | 53 |
| | APÊNDICE A | 62 |
| | TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 62 |
| | APÊNDICE B | 76 |
| | TABELAS COMPLEMENTARES | 76 |

1 INTRODUÇÃO

Os pesquisadores Geim e Novoselov conseguiram isolar pela primeira vez, em 2004, o grafeno.¹ Por apresentar características físicas interessantes, sendo um material fino, leve, resistente e flexível,² e devido às suas excelentes propriedades mecânicas,³ ópticas,² térmicas⁴ e elétricas², este material pode ser usado em diferentes áreas de pesquisa^{5,6,7,8,9,10} e com um alto potencial de aplicação no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos.^{4,11}

Apesar de apresentar características interessantes, o grafeno ainda apresenta certas limitações. Sua difícil produção em larga escala acaba limitando sua aplicação na produção industrial. Dependendo da técnica, o processo de produção pode ser caro, demorado e minucioso.^{12,13} O outro fato é que o grafeno não é solúvel em água, e sim, em solventes orgânicos (Dimetilamina-DMA, Dimetilformamida-DMF e N-metil-2-pirrolidona-NMP),^{14,15} que, por sua vez, são nocivos ao meio ambiente e são caros. Assim, para contornar essas limitações, outras técnicas de produção do grafeno, como por exemplo, a esfoliação química do grafite e o crescimento epitaxial,¹² vêm sendo utilizadas. Dentre estas e outras técnicas, merece destaque a produção do óxido de grafeno (*GO-Graphene Oxide*), um material produzido a partir da esfoliação química do grafite, que pode ser descrita de forma geral como uma sequência de processos de oxidação, expansão e esfoliação das camadas do grafite. Como resultado, este material é caracterizado também pela rede hexagonal bidimensional formada pelos átomos de carbono (como o grafeno) porém, com grupos oxigenados ligados à sua rede.

A produção do GO pode ser feita em larga em escala e com custos de produção relativamente baixos, tornando sua aplicação viável em escala industrial. Além disso, a solubilidade do GO em água torna o seu manuseio fácil e não agressivo à natureza. Por apresentar diferentes grupos oxigenados, o GO apresenta baixa condutividade elétrica, fazendo com que dispositivos eletrônicos que usam o GO (rGO dopados e não dopados, por exemplo) como eletrodo apresentem desempenhos inferiores aos mesmos dispositivos fabricados usando outros materiais (como os Óxidos Transparentes Condutores – TCOs). Mesmo sendo um material isolante, o GO pode ser usado como um possível material substituto ou até mesmo como componente no desenvolvimento de dispositivos para aplicações tecnológicas.^{16,17,18,19} Porém, há casos que limitam o uso do GO por ser um material isolante, por isso, a necessidade de reduzir os grupos oxigenados presentes no GO e restabelecer suas propriedades elétricas. A redução do GO (rGO – *Reduced Graphene Oxide*) tem como objetivo eliminar parte dos grupos oxigenados presentes no material e tentar restaurar a rede grafítica. Essa redução pode ser feita através de tratamentos térmicos e químicos ou uma combinação entre eles.^{20,21,22}

A redução e dopagem do GO com nitrogênio (N-rGO – *N-Doped Reduced Graphene Oxide*), além de promover a redução, dopa do material com o átomo de nitrogênio, modificando sua estrutura eletrônica^{23,24,25}. A dopagem pode resultar como defeito e/ou pela introdução de uma molécula ou átomo à rede do material, modificando a distribuição eletrônica e alterando suas propriedades. Infelizmente,

não é possível ter um controle de como isso vai ocorrer, porém, adaptar a síntese e estudar o comportamento dela posteriormente é fundamental para uma aplicação futura.

Filmes finos condutores de óxido de grafeno e com elevada transparência óptica tem por interesse diferentes ramos da tecnologia, podendo ser aplicado na fabricação de dispositivos como sensores de umidade,²⁶ lentes flexíveis,²⁷ supercapacitores flexíveis,¹⁷ células fotovoltaicas orgânicas,²⁸ fabricação de baterias²⁹ e fabricação de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED- *Organic Light-Emitting Diode*)³⁰, como ilustrado na Figura 1.

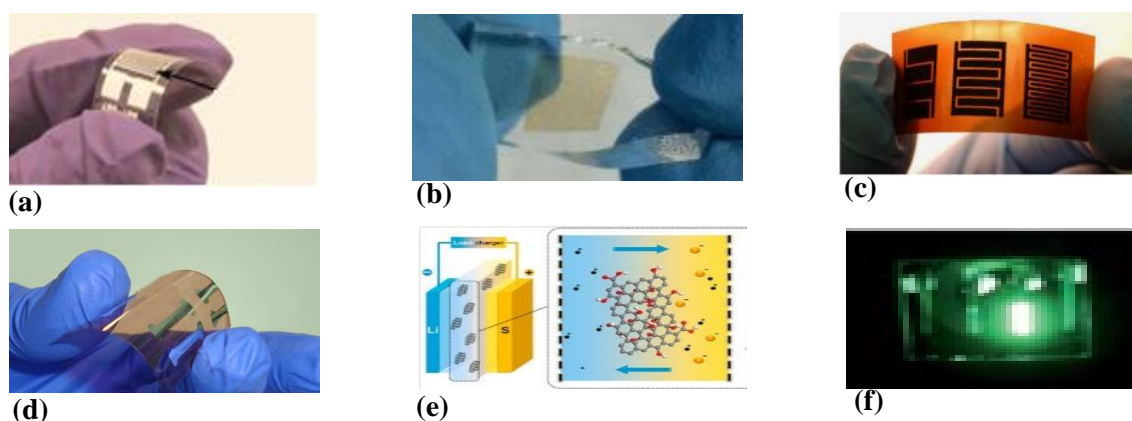


Figura 1: Dispositivos eletrônicos à base de grafeno. (a) Sensor de Umidade. (b) Lente flexível. (c) Supercapacitor Flexível. (d) Célula fotovoltaica orgânica. (e) Bateria recarregável. (f) Oled. Figuras retiradas e adaptadas das referências.^{8,9,10,11,12,13}

Dessa forma, o trabalho que foi desenvolvido tem como intuito aprender a sintetizar e caracterizar o GO rico em grupos carbonila, já sintetizado anteriormente pelo grupo Nano.³¹ A síntese desse GO foi realizada usando as modificações do método de Hummers.³² A partir desse material sintetizado, dispersões aquosas reduzidas e dopadas com nitrogênio foram preparadas para produzir filmes finos sobre substratos de vidros. Para melhorar as propriedades elétricas, tratamentos químicos e térmicos foram realizados posteriormente às deposições.

Ao longo das discussões dos resultados veremos que as rotas utilizadas para sintetizar o GO, o rGO e N-rGO discutidos neste trabalho apresentam características importantes. Desenvolver materiais de baixos custos de produção e baixos danos ambientais, que podem ser produzidos em grandes escalas a partir de processos simples de síntetização, materiais que podem ainda ser aplicados nas fabricações de dispositivos eletrônicos que são amplamente usados pela população, faz com que os estudo e as melhorias desses materiais se tornem aspectos interessante, promissores e relevantes de serem pesquisados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Específico

- Sintetizar dispersões aquosas de Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) e Óxido de Grafeno simultaneamente Reduzido e Dopado com Nitrogênio (N-rGO) para futuras aplicações em Eletrônica Orgânica.

2.2 Objetivos Gerais

- Sintetizar o óxido de grafeno rico em grupos carbonila seguindo uma metodologia previamente desenvolvida no Grupo de Nanociências e Nanotecnologia (Nano);
- Promover a redução em solução aquosa do GO, usando a Hidrato de Hidrazina (N_2H_4) como agente redutor, de modo a obtermos dispersões aquosas altamente estáveis de rGO;
- Reduzir e dopar simultaneamente o GO com nitrogênio usando uma metodologia única e simples que garante a formação de dispersões de N-rGO em meio aquoso;
- Compreender os mecanismos físicos e químicos dos processos de formação do GO rico em grupos carbonila, assim como os prováveis mecanismos de redução e dopagem do rGO e do N-rGO;
- Produzir e caracterizar filmes finos transparentes e condutores feitos a partir das soluções de rGO e N-rGO sintetizadas;
- Realizar tratamentos químicos e térmicos adicionais nos filmes produzidos, além de fazer uma vasta caracterização óptica, elétrica e espectroscópica dos materiais objeto de estudo desta dissertação.

3 INTRODUÇÃO AOS MATÉRIAS À BASE DE CARBONO

3.1 O Carbono

O carbono é um elemento químico essencial para a formação dos compostos orgânicos. Ele ocupa o grupo IV A da tabela periódica, onde seus elétrons são distribuídos nos orbitais conforme a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$ (Figura 2), obedecendo o Princípio de Exclusão de Pauli.³³

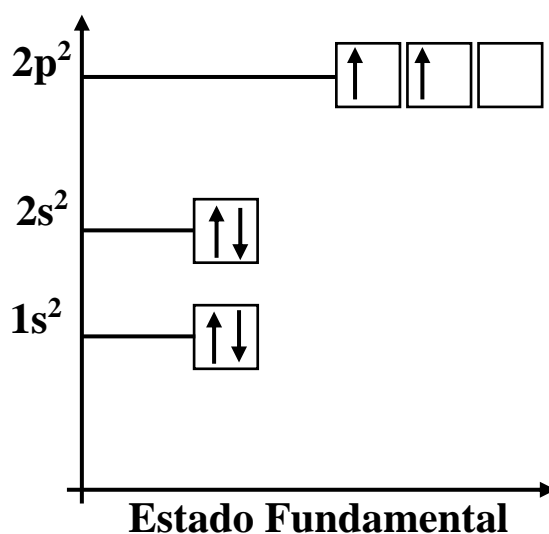


Figura 2: Distribuição eletrônica dos elétrons nos orbitais do carbono. Figura retirada e adaptada da fonte: <https://www.algosobre.com.br/quimica/atomo-de-carbono-o.html>.

Os elétrons que estão no orbital $1s^2$ estão estáveis ao núcleo, enquanto os quatro elétrons restantes, que estão nos orbitais $2s^2$ e $2p^2$, combinam entre si dando origem às ligações químicas no carbono. A hibridização ocorre quando um elétron do orbital $2s^2$ é excitado para o orbital $2p^2$ podendo se misturar para formar novos orbitais, conhecidos como orbitais hibridizados.³⁴ Neste caso, há a formação de três tipos de hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 .

Quando os átomos de carbono de hibridização do tipo sp^2 se ligam entre si e formam uma rede hexagonal bidimensional, temos um material conhecido como grafeno. A hibridização do tipo sp^2 acontece quando o orbital $2s$ combina o dois orbitais $2p$, como por exemplo $2p_x$ e $2p_y$, gerando os orbitais hibridizados sp^2 . O orbital $2p_z$ não combina com o orbital $2s$ e fica perpendicular ao plano xy (onde os orbitais hibridizados sp^2 estão situados),³⁵ como ilustrado na Figura 3. O orbital $2p_z$, que não sofre hibridização, forma uma ligação fraca, conhecida como ligação π . Por estarem fracamente ligados ao plano, os elétrons que fazem as ligações π podem se mover ao longo da rede, contribuindo com as propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno.³⁵

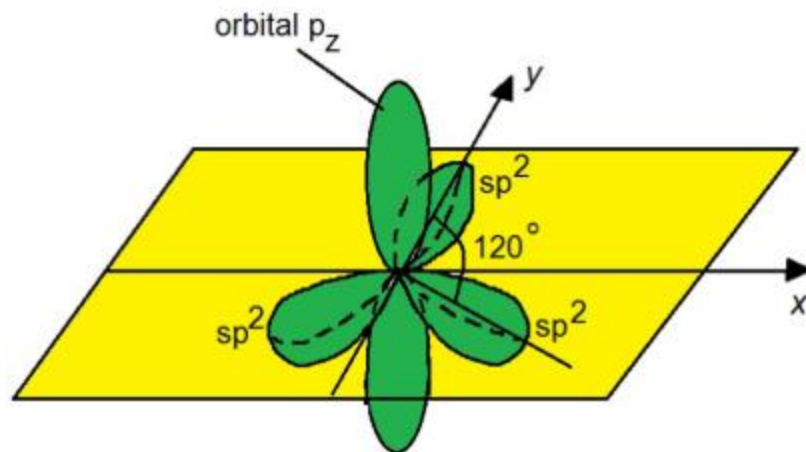


Figura 3: Orbital sp^2 (no plano) e p_z (fora do plano) do átomo de carbono. O arranjo dos átomos de carbono de hibridização sp^2 ao longo do plano proporciona a formação da estrutura hexagonal. Figura retirada e adaptada de Dartora *et al.*³⁶

A combinação que ocorre entre os orbitais atômicos de uma estrutura hexagonal, onde há seis átomos de carbonos, faz com que os orbitais p_z de cada átomo de carbono se sobreponham, então formando os orbitais ligantes (π) e antiligantes (π^*), que variam entre as ligações σ dos orbitais sp^2 .³⁶ Quando temos um sistema com um número alto de átomos de carbono, os orbitais ligantes e antiligantes dão origem às bandas de valência e de condução, respectivamente. A distância entre essas bandas é denominada *gap*. Assim, a capacidade dos elétrons se deslocarem da banda de valência para a banda de condução é o que caracteriza o material, podendo este ser isolante, condutor ou semicondutor. No caso do grafeno, a distância entre as bandas é nula (*gap* nulo).²² Assim, no grafeno os elétrons podem ser facilmente excitados de uma banda para outra, e o material é considerado um semicondutor de *gap* nulo.¹²

A abertura do *gap* pode ser feita através do empilhamento das folhas de grafeno, porém isso pode causar mudanças nas suas propriedades eletrônicas e estruturais.²² O empilhamento de Bernal seria o arranjo mais comum de ocorrer no grafeno com mais de uma camada.³⁷ Esse arranjo consiste em posicionar o átomo da sub-rede A da camada superior do grafeno com o átomo da sub-rede B da camada inferior, de tal forma que o átomo da sub-rede da camada superior esteja posicionado no centro do hexágono da camada inferior, como ilustrado na Figura 4.

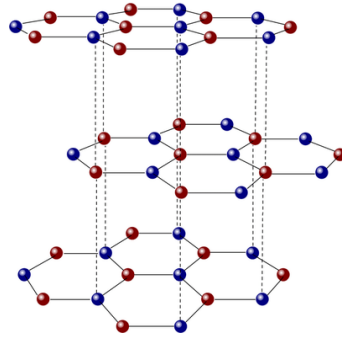


Figura 4: Empilhamento de Bernal com duas folhas de grafeno, visão por cima e perfil da rede. Figura retirada e adaptada de Alisultanov *et al.*³⁸

3.2 O Grafeno

3.2.1 Estrutura cristalina

O grafeno é caracterizado por uma rede hexagonal bidimensional (2D), formada por átomos de carbono. Cada célula unitária da rede direta do grafeno é formada por dois átomos de carbono, A e B, separados por uma distância $a_c \approx 1.42 \text{ \AA}$ (Figura 5).

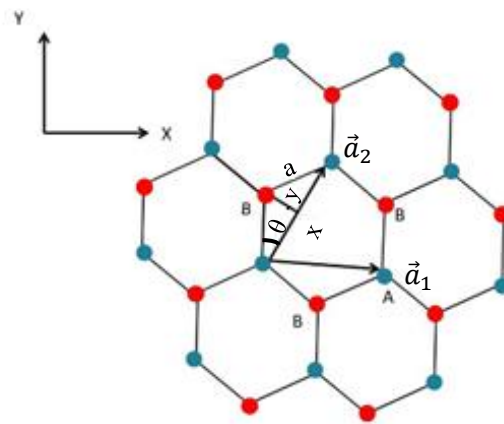


Figura 5: Forma hexagonal da estrutura cristalina do grafeno, onde $\theta = 30^\circ$, $x = \sqrt{3}a$ e $y = a/2$. A figura ilustra os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e suas respectivas sub-redes A e B. Figura retirada e adaptada de Dartora *et al.*³⁶

Os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser escritos, em coordenadas cartesianas, como:

$$\vec{a}_1 = \sqrt{3} a \hat{x} \quad e \quad \vec{a}_2 = \sqrt{3} a \left(\frac{1}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{y} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Os vetores unitários \hat{x} e \hat{y} indicam as direções no plano xy.

As propriedades cristalinas do grafeno podem ser estudadas a partir de uma rede recíproca e, será por meio dela que apresentaremos brevemente a formação de bandas eletrônicas do grafeno. Os vetores de base para a construção do espaço recíproco são determinados a partir da relação:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde $i, j=1$ ou 2 e δ_{ij} é a função Delta de Kronecker. Assim, os vetores da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3a} \hat{x} - \frac{1}{2} \hat{y} \right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{3a} \hat{y} \quad (\text{Eq. 3})$$

A Figura 6 representa a primeira zona de Brillouin, instituída no espaço recíproco, onde os pontos \mathbf{K} , \mathbf{M} e Γ são os pontos de alta simetria, dando origem o que chamamos de primeira zona de Brillouin.³⁷ O ponto Γ corresponde ao centro da área, o ponto \mathbf{M} representa a metade da distância entre os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' , onde estes são conhecidos como pontos de Dirac,³⁷ e também são os locais onde a banda de condução toca a banda de valência. Esses pontos podem ser encontrados no espaço recíproco com as seguintes coordenadas:

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \hat{x} \quad e \quad \mathbf{K}' = -\mathbf{K} \quad (\text{Eq. 4})$$

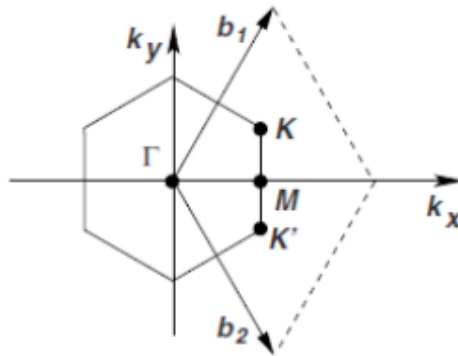


Figura 6: Primeira zona de Brillouin onde os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' representam a região onde são formados os cones de Dirac no espaço recíproco e com os seus respectivos vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Figura retirada e adaptada de Neto *et al.*³⁷

3.2.2 Estrutura eletrônica

O elétron da ligação π , como mencionado anteriormente, está fracamente ligado ao núcleo do átomo de carbono, podendo sofrer deslocamento ao longo da rede e ser facilmente excitado para outros estados

energéticos. Por estar mais próximo ao nível de Fermi (maior nível energético ocupado por partículas fermiônicas-elétrons),³⁹ o elétron π é o principal responsável pelas propriedades eletrônicas no grafeno.³⁷ O comportamento que os elétrons π descrevem próximos aos pontos K e K', obedecem a relação de dispersão eletrônica no grafeno.¹³

O método *tight binding*⁴⁰ é uma das formas teóricas para obter a relação de dispersão eletrônica do grafeno. Através deste método, podemos obter uma interpretação analítica e entender o processo de formação das bandas de energia no grafeno. Ao estudar as interações entre os primeiros vizinhos da rede do grafeno, obtêm-se o hamiltoniano do sistema, que é dado por:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{b}_{j\sigma} + \hat{b}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde t é o parâmetro de *Hopping* (energia de transferência entre os primeiros vizinhos). O operador $\hat{a}_{i\sigma}$ ($\hat{a}_{i\sigma}^\dagger$) está relacionado com a aniquilação/criação de um elétron com spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) no i -ésimo átomo da rede A e $\hat{b}_{j\sigma}$ ($\hat{b}_{j\sigma}^\dagger$) é o operador equivalente para a rede B.³⁶

Podemos determinar a estrutura eletrônica do grafeno a partir dos elétrons π , que são os responsáveis pela formação das bandas de valência e de condução desse material. Através do hamiltoniano obtido anteriormente, encontraremos que a energia de dispersão eletrônica para as bandas π/π^* do sistema é:

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}K_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}K_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}K_x a}{2}\right)} \quad (\text{Eq. 6})$$

A partir da eq. (6), temos duas soluções para a energia de dispersão eletrônica do sistema, dando origem às bandas de energia. A banda de energia para $E > 0$ é chamada de banda de valência π , e a banda de energia para $E < 0$ é chamada banda de condução π^* . Os pontos K e K' são os locais que a banda de valência toca na banda de condução. A dispersão eletrônica para o grafeno é representada na Figura 7, de acordo com o método de *tight binding*.

Na Figura 7 ainda podemos observar que a dispersão eletrônica do grafeno nas proximidades dos pontos de Dirac, formam dois cones. Para entendermos essa dispersão, precisamos fazer uma expansão da eq. (6) em série de Taylor em torno desses pontos inequivalentes da estrutura e do nível de Fermi. Desse modo, encontraremos que a relação de dispersão eletrônica pode ser escrita como:

$$E(k) = \pm \hbar v_f k \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde v_f é a velocidade de Fermi ($v_f \approx 10^6 \text{ m/s}^2$), k é o módulo do vetor de onda e \hbar é a razão da constante de Planck por 2π . Pela eq. (7) podemos observar que há uma relação de linearidade da dispersão de energia com o vetor de onda. Logo, próximo aos pontos K e K', o elétron se comporta como uma partícula relativística de Dirac de massa nula,³⁷(substituindo a velocidade da luz pela velocidade de Fermi).

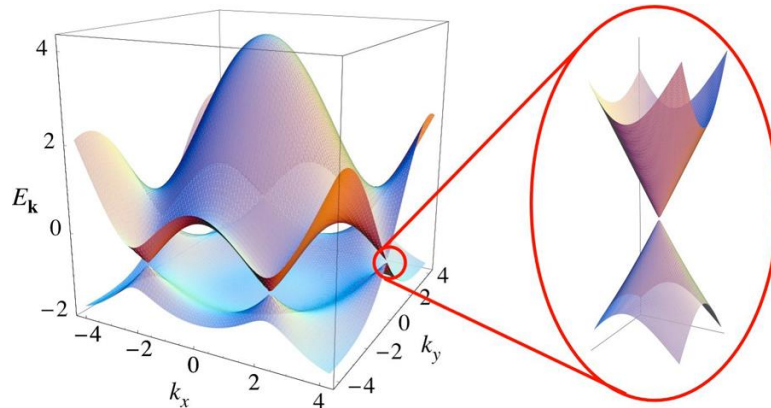


Figura 7: Formação das bandas π/π^* no grafeno a partir da sua dispersão eletrônica, utilizando o Método de *tight binding*. Figura retirada e adaptada de Neto *et al.*³⁷

3.2.3 Estrutura de fônons

As propriedades da estrutura atômica de um material, como a distinção dos materiais da família do carbono do tipo sp^2 , pode ser determinada através da espectroscopia Raman.⁴⁰ Através dessa técnica podemos determinar várias informações sobre o grafeno, como: as propriedades eletrônicas,⁴¹ níveis de dopagens,⁴² estrutura atômica,⁴³ número de camadas,⁴⁴ etc. Para interpretar os espectros gerados a partir dessa técnica, precisamos conhecer e entender a relação de dispersão dos fônons no grafeno.

Uma vez que cada célula unitária possui dois átomos de carbono A e B, no grafeno então teremos três graus de liberdade possíveis na relação de dispersão de energia do grafeno.⁴⁵ O deslocamento dos fônons podem ocorrer fora (o) ou no plano (i), longitudinalmente (L) ou transversalmente (T) e, além disso podem ser: acústicos (A) ou ópticos (O). Assim, os modos vibracionais podem ser: iTO (modo óptico transversal no plano), LO (modo óptico longitudinal), oTO (modo óptico transversal fora do plano), iTA (modo acústico transversal no plano), LA (modo acústico longitudinal) e oTA (modo acústico transversal fora do plano). A Figura 8 ilustra a dispersão desses seis modos vibracionais ao do pontos Γ -K-M- Γ .

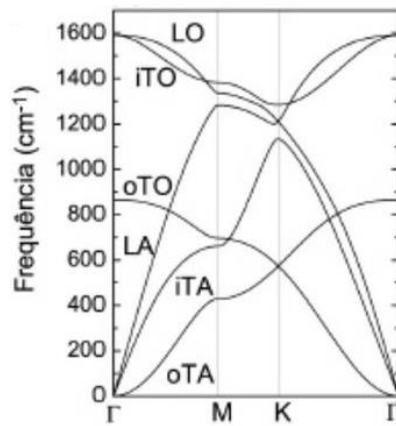


Figura 8: Dispersão de fônons para o grafeno, destacando os seis fônons: LO, iTO, oTO, LA, iTA e oTA. Os pontos Γ , K e M, são pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do grafeno. Figura retirada e adaptada de Beams et al.¹⁸

Esses seis modos são observados no ponto Γ , onde dois desses são degenerados (iTO e LO, com simetria E_{2g}). O ponto K também apresenta pontos degenerados. Essas singularidades são observadas nesses dois pontos devido a presença da anomalia de Kohn.⁴⁶ Podemos observar na Figura 9 os autovetores dos modos vibracionais degenerados iTO e LO no ponto Γ e o iTO em K.

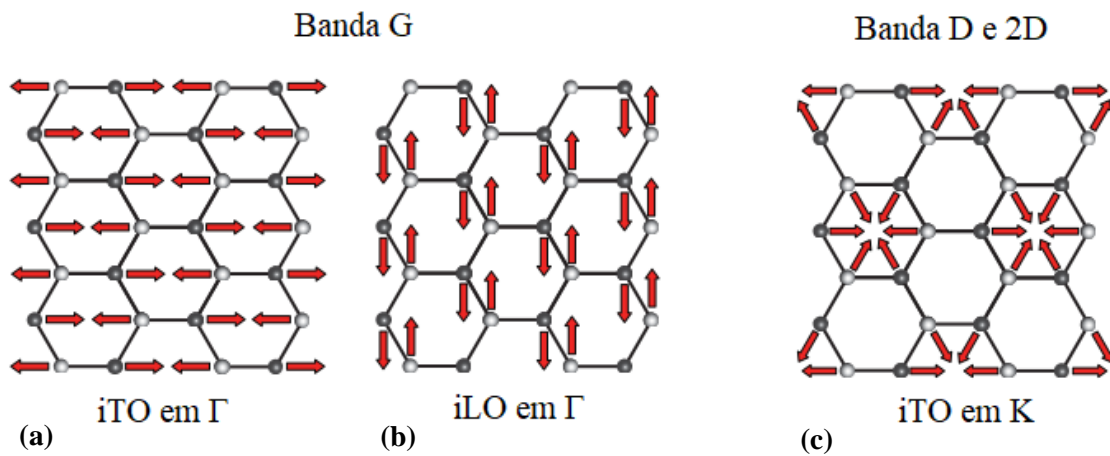


Figura 9: Representação das vibrações dos fônons que são responsáveis pelas principais bandas Raman no grafeno. (a) Modos iTO e iLO em Γ responsáveis pela formação da banda G. (b) Modo iTO em K responsável pela formação da banda D e 2D. Figura retirada e adaptada de Beams et al.¹⁸

4 ÓXIDO DE GRAFENO

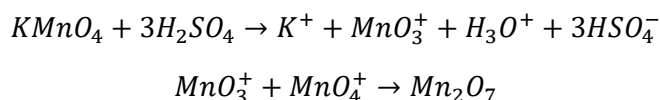
4.1 A síntese do óxido de grafeno

O químico britânico B. C. Brodie⁴⁷ estudou em 1859 sobre a reatividade dos flocos de grafite. A primeira reação desenvolvida por ele foi adicionar clorato de potássio (KClO_3) numa pasta de grafite em uma solução de ácido nítrico fumegante. Através desta reação, ele observou que a massa do grafite aumentou consideravelmente, além de ter introduzido outros elementos como oxigênio e hidrogênio, nesse grafite. Em poucas caracterizações, Brodie apenas concluiu que esse grafite passara a ser hidrofílico devido a presença de átomos de oxigênio que foram incorporados à estrutura devido a síntese realizada. Por fim, ele atribuiu uma estequiometria para este material ($\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$), que passou a chamar óxido de grafite.

L. Staudenmaier,⁴⁸ cerca de 40 anos depois, repetiu o mesmo procedimento feito por Brodie. Porém, ele foi adicionando pequenas porções de KClO_3 ao longo da reação, além de ter ineditamente introduzido o ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado para aumentar a oxidação do material. Os resultados obtidos foram altamente promissores para época, visto que Staudenmaier foi capaz de produzir um óxido de grafite fortemente oxidado quando comparado ao material obtido por Brodie.⁴⁰ Dada as condições reacionais extremas usadas por Staudenmaier, sua metodologia não fora amplamente difundida para preparar o GO. Isso fez com que novas pesquisas continuassem sendo realizadas para que o GO pudesse ser preparado em condições reacionais mais brandas.

Hummers e Offeman,³² em 1957, apresentaram uma rota alternativa e inovadora para realizar a oxidação do grafite. Usando apenas H_2SO_4 , permanganato de potássio (KMnO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) em uma reação única que ocorria em menos de duas horas, eles foram capazes de preparar um GO de elevada qualidade. A única ressalva desta metodologia era o controle da temperatura de oxidação, visto que ela pode aquecer demasiadamente quando realizada em temperaturas superiores a 45 °C. Depois de seco, esse GO foi devidamente caracterizado e se mostrou muito mais oxidado do que os óxidos obtidos por Brodie e Staudenmaier.

No decorrer do tempo outras metodologias foram propostas a fim de aperfeiçoar o método proposto por Hummers, sendo conhecidas como método de Hummers modificado. No geral, estas metodologias alteram a estequiometria entre os reagentes da reação⁴⁰, o tempo de oxidação, a temperatura, etapas de purificação, etc.^{49,50,51} Neste método e em suas modificações, o principal agente oxidante é o heptóxido de diamanganês (Mn_2O_7), um óleo altamente instável e explosivo formado de adordo com o esquema 1, a reação abaixo:



Esquema 1: Formação de óxido de manganês descrito por Trömel e Russ, onde demonstraram que essa molécula é capaz de oxidar as ligações C-C dos anéis aromáticos do grafite. Esquema produzido e adaptado de Trömel *et al.*⁵²

O grafite natural é a fonte de carbono mais comum usada no processo de esfoliação e oxidação do grafite para formar o GO. Como sabido, esses grafites passam por diversos processos de purificações, o que por sua vez induzem a formação de defeitos estruturais que facilitam o processo de esfoliação e oxidação.⁵³ Cada método apresentado anteriormente para oxidar e esfoliar o grafite foi desenvolvido e aprimorado a partir de estudos anteriores, sempre buscando otimizar os processos e melhorar a qualidade do material obtido, o GO.

4.2 Os modelos estruturais do óxido de grafeno

Diversos modelos estruturais foram apresentados e vêm sendo aprimorados há anos, isso devido à complexidade de obter uma estrutura química exata para o GO.^{54,55} O resultado para cada rota e modificação realizada varia de amostra para amostra devido ao grau de esfoliação e a origem do grafite, por exemplo.^{40,56,57} As caracterizações espectroscópicas feitas e aprimoradas ao longo do tempo foram fundamentais para a elucidação parcial da estrutura química do GO.⁵⁸ Diferentes grupos oxigenados, como epóxi, hidroxilas, carbonila e carboxilas foram sendo incorporados à estrutura dos GOs ao longo dos anos.^{40,59}

A estrutura elaborada por Hofmann e Holst⁶⁰ considera que apenas grupos epóxi estão distribuídos ao longo do plano basal da rede do GO. Russ,⁶¹ em 1946, propôs uma modificação do modelo de Hofmann e Holst, onde além dos grupos epóxi ao longo do plano basal, os grupos hidroxilas (-OH) também foram considerados pelo simples fato das suas análises indicarem a presença de átomos de hidrogênio no GO. Posteriormente, Scholz e Boeh⁶² apresentaram um outro modelo em 1969. Eles propuseram que o GO seria formado por um conjunto de cicloexanos abertos ligados a anéis aromáticos contendo grupos cetona (C=O), além de terem grupos hidroxilas (-OH). Os modelos propostos por Hofmann, Russ e Scholz estão ilustrados na Figura 10.

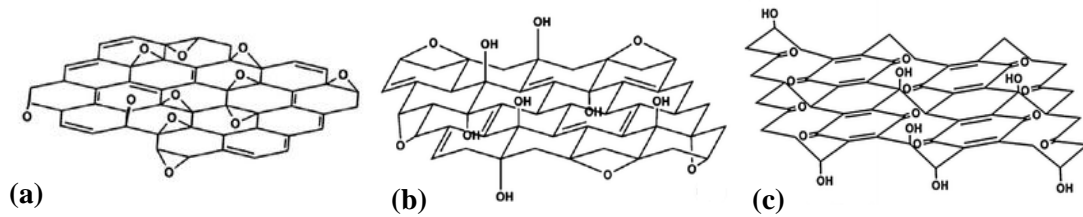


Figura 10: Modelo estrutural proposto por (a) Hofmann, (b) Ruess e (c) Scholz. Figura retirada e adaptada de Dreyer *et al.*⁴⁰

Os modelos propostos descritos até aqui foram baseados nas análises elementares dos componentes do óxido de grafite/ óxido de grafeno. Em suma, estes modelos consideram estequiometrias bem definidas para estes materiais, uma consideração que vem sendo amplamente desacreditada devido às diferentes composições dos óxidos de grafeno preparados usando metodologias distintas.^{8,32,47,48,63}

Somente com o advento e aplicações das análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NRM – *Nuclear Magnetic Resonance*) de sólidos sobre os elementos H^1 e C^{13} , foi possível que obtivéssemos informações mais acuradas sobre a composição estequiométrica do Gos. Um dos modelos mais aceitos foi proposto por Lerf e Klinowski, como ilustrado na Figura 11.^{64,65,66} Nesse modelo existem regiões planas que estão relacionadas com a presença de anéis aromáticos não oxidados, e as regiões fortemente dominadas pela presença dos diferentes grupos funcionais oxigenados.^{20,67}

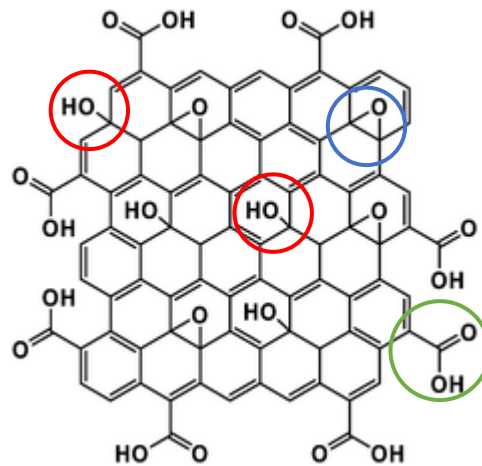


Figura 11: Modelo estrutural para o GO proposto por Lerf e Klinowski. Os círculos em vermelho, azul e verde destacam os grupos hidroxila, epóxi e ácido carboxílico, respectivamente. Figura retirada e adaptada de Dreyer *et al.*⁶⁸

As caracterizações de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de fotoemissão de elétrons (XPS- *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e NMR feitas nos GOs foram fundamentais para elaborar o modelo estrutural proposto por Szabó⁶⁹ Os grupos carbonilas e cetonas estariam ligados à estrutura hexagonal, enquanto os grupos epóxi e hidroxila estariam ligados aos cicloexanos. As deformações estruturais observadas na rede do GO em diversos trabalhos^{70,71,72} seria atribuída à quebra da periodicidade da rede hexagonal do GO devido a presença dos cicloexanos, de acordo com o modelo proposto por Szabó, como ilustrado na Figura 12.

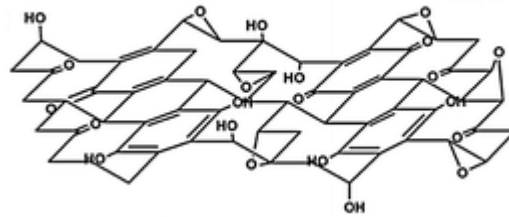


Figura 12: Modelo estrutural proposto por Szabó. Figura retirada e adaptada de Dreyer *et al.*⁴⁰

Dentre os modelos apresentados até aqui, o modelo de Lerf-Klinowski é o que demonstra uma maior coerência e conexão com os dados amplamente reportados para os GOs. Porém, não é apropriado afirmar com clareza que ele descreve a real estrutura dos GOs com elevado grau de precisão.

A estrutura química dos GOs ainda é algo que está em aberto na comunidade científica, pois existem muitos fatores que influenciam nas características físico-químicas destes materiais. A natureza do grafite que será oxidado na síntese, a rota química utilizada, o grau de pureza dos reagentes, a temperatura local da reação, dentre outros aspectos, são fatores fortemente relacionados com a estequiometria do GO.^{58,57,73}

4.3 O óxido de grafeno reduzido

Os métodos utilizados para oxidar o grafite e formar os GOs provocam uma quebra parcial (ou total, dependendo do grau de oxidação atingido) das conjugações eletrônicas da rede grafítica, fazendo com que as propriedades físico-químicas entre esses dois materiais sejam completamente distintas.^{74,75} Como forma de tentar restabelecer a maior quantidade possível das conjugações eletrônicas rompidas devido os processos oxidativos do grafite para formar o GO, a redução química e/ou térmica dos GOs (material obtido recebe o nome de óxido de grafeno reduzido – rGO) tem se mostrado um método simples e altamente eficaz.^{20,21,59,67,76}

O principal objetivo dos processos de reduções dos GOs é a completa eliminação dos grupos funcionais oxigenados presentes em sua estrutura, desse modo modificando as ligações dos átomos de carbono tipo sp^3 para o tipo sp^2 .⁷⁷ Porém, mesmo aplicando tratamentos térmicos e químicos adicionais numa tentativa de atingirmos esse objetivo, ainda não foi reportado nenhum método capaz de remover todos os grupos funcionais oxigenados presentes nos GOs. Nesse sentido, a combinação entre os tratamentos químicos e térmicos são considerados os meios mais promissores para que elevados graus de reduções dos GOs sejam obtidos.^{57,75,78}

Os tratamentos térmicos são capazes de aumentar a condutividade dos filmes de GO, pois baixas temperaturas (inferiores a 400 °C) são suficientes para que grupos funcionais oxigenados como os epóxi (C-O-C), as carbonilas/cetonas (C=O) e as carboxilas (HO-C=O) sejam apropriadamente removidos da rede dos Gos.^{53,63} Por outro lado, os grupos hidroxila (C-OH) são removidos apenas com temperaturas

elevadas (acima de 650 °C).⁷⁹ No entanto, um elevadíssimo grau de redução dos filmes de GOs podem ser atingidos quando tratamentos térmicos à temperaturas superiores a 1000 °C são realizados em filmes fabricados sobre substratos de silício (Si) e/ou quartzo.^{80,20,76} Porém, o uso de temperaturas muito elevadas é desvantajoso em comparação às reduções químicas, pois altas temperaturas requerem o uso de fornos específicos e apropriados, diferentemente do que ocorre quando as reduções químicas são realizadas, visto que o maior patamar de temperatura até então reportado fora de apenas 100 °C. Esses aspectos ressaltam a simplicidade e a acessibilidade que os tratamentos químicos podem proporcionar quando comparados às reduções térmicas.^{54,56,81}

Os tratamentos químicos são utilizados para que os reagentes atuem sobre os grupos oxigenados, removendo-os e restaurando parcialmente da rede sp^2 característica do grafeno. O agente químico redutor mais comum utilizado para reduzir os GOs é a hidrazina (N_2H_4).^{40,76,82,83,84} No entanto, outros reagentes como o ácido ascórbico,⁸⁵ a ureia²¹ e o ácido iodídrico (HI)⁸⁶ vem sendo amplamente usados. Stankovish *et al.*⁸⁷ foi o primeiro pesquisador a utilizar a N_2H_4 para reduzir o GO. Desde então ela tem sido vastamente utilizada nos processos de reduções dos GOs. A N_2H_4 geralmente é usada em forma de vapor para reduzir os filmes de GO, ou então é adicionada às dispersões de GO na tentativa de promoverem uma redução mais eficiente.^{82,87,81,88} Por ser um reagente inflamável e altamente tóxico, o seu manuseio deve ser realizado com extremo cuidado.

Dada a elevada quantidade de diferentes grupos oxigenados e a complexidade química e estrutural dos GOs, há uma deficiência de trabalhos que exploram os mecanismos de redução em função dos diferentes agentes redutores que vem sendo reportados na literatura. Não obstante, os exatos mecanismos de como as reduções procedem ainda são uma verdadeira caixa preta para a comunidade científica, como ilustrado na Figura 13. Portanto, as reações envolvendo a eliminações dos grupos oxigenados presentes no GO ainda são aspectos relevantes a serem estudados nessa classe de materiais.

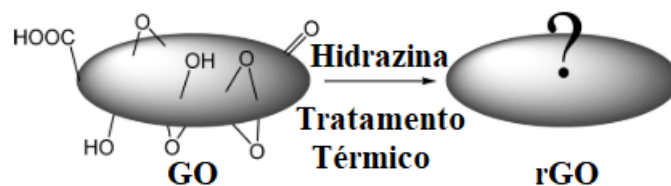


Figura 13: Esquema questionando os mecanismos de como a N_2H_4 pode atuar sobre os diferentes grupos funcionais oxigenados dos GOs para se produzir os rGOs. Esse esquema pode ser estendido para os tratamentos térmicos, ou até mesmo para os mecanismos de formação dos GOs. Figura produzida e retirada de Gao *et al.*⁷⁶

O único mecanismo de ação da hidrazina na redução dos GOs foi proposto para os grupos epóxi. Neste processo, ocorre a quebra da ligação do átomo de oxigênio ligado ao carbono de rede devido a transferência de um hidrogênio da hidrazina para o átomo de oxigênio. Conseqüentemente, temos a formação do radical $NH-NH_2$ ligado a outro carbono da rede que, por questões de estabilidade química levam o sistema a liberar uma molécula de água (H_2O) e outra de N_2H_2 . Sendo o mecanismo completo,

então temos a restauração da rede sp^2 .^{67,20} Na Figura 14 mostramos os mecanismos de reação que ocorrem no quando a hidrazina ataca os grupos epoxi dos GOs.

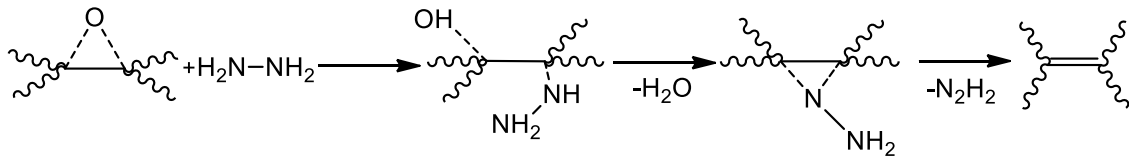


Figura 14: Método de reação proposto para reduzir os epóxios presentes na rede do óxido de grafeno. Figura retirada e adaptada de Stankovich *et al.*³⁷

Apesar dos processos de reduções químicas serem uma excelente alternativa para se obter os rGOs, um nanomaterial de carbono com propriedades físicas semelhantes ao grafeno em largas escalas e com custos reduzidos, é comum que se combine as reduções químicas com os tratamentos térmicos a baixas temperaturas para que um maior grau de redução seja atingido, assim, melhorando suas propriedades elétricas dos filmes finos de rGOs. Na Figura 15 mostramos um esquema representando as etapas necessárias para se obter o “grafeno” a partir do grafite.

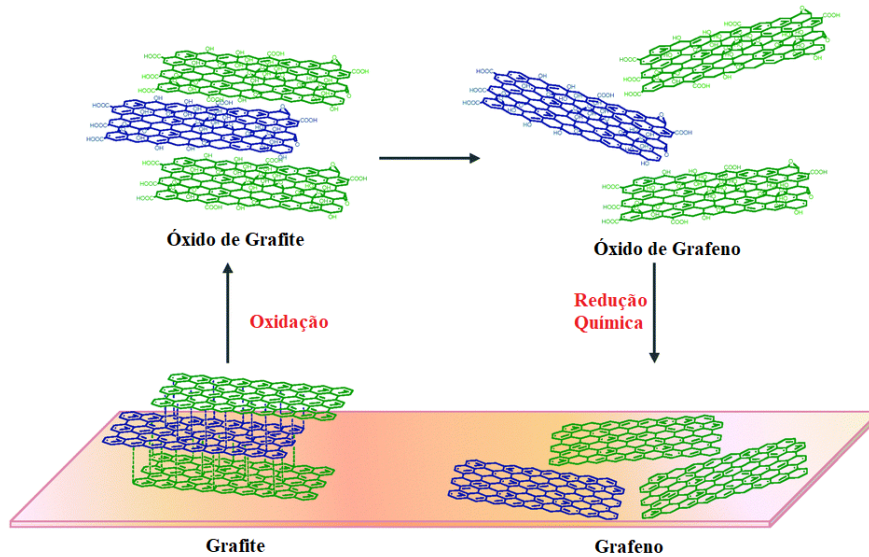


Figura 15: Processo para obter o grafeno a partir do grafite, promovendo a oxidação deste e posteriormente o processo de redução química. Figura retirada e adaptada de Chua *et al.*⁶⁷

4.4 O óxido de grafeno reduzido e dopado com nitrogênio

Com o intuito de melhorar as propriedades optoeletrônicas dos GOs, o uso de métodos envolvendo a redução e dopagem no GO veem sendo estudados e utilizados em diversas pesquisas.^{89,90,23} Os processos de reduções e a dopagem geram mudanças significativas nas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais dos GOs.^{23,25,89,91,92} Dentre uma ampla gama de dopantes, o nitrogênio (N) tem se apresentado como um forte candidato para a dopagem dos nanomateriais de carbono, em particular os sistemas sp^2 e sp^3 . Além disso, o nitrogênio possui cinco elétrons livres na camada de valência, que são

capazes de formar fortes ligações do tipo sigma com os átomos de carbono da rede do GO, em particular nas vacâncias formadas durante os processos oxidativos do grafite.^{89,91,93,94}

Diversos trabalhos tem reportado que a dopagem com nitrogênio pode levar à formação de um rGO com comportamento *tipo-n*,^{91,95,96,97} fato que se mostra altamente relevante do ponto de vista da confecção de dispositivos optoeletrônico orgânico emissores de luz (OLEDs) e as células solares (OPVs – *Organic Photovoltaic Devices*), que necessitam de camadas *tipo-n* para promoverem uma eficiente injeção/extração de elétrons a fim de maximizar suas performances.^{98,92,99} Por isso, o estudo do nosso GO rico em grupos carbonila, reduzido e dopado com nitrogênio, mostra um aspecto relevante para ser estudado e pesquisado no Nano. Diversos trabalhos têm mostrado que a incorporação do nitrogênio à rede dos GOs/rGOs altera a estrutura eletrônica destes materiais de forma substancial. No entanto, as características finais dos N-rGOs também serão afetadas pela quantidade de defeitos estruturais presentes no GO de partida, assim como pela natureza das ligações que os átomos de nitrogênio estarão realizando com os átomos de carbono da rede hexagonal do rGOs. Todos estes aspectos possuirão fortes influências sobre as performances dos dispositivos quando estes materiais forem utilizados como um dos componentes em OPVs, OLEDs, transistores, baterias, supercapacitores, etc, por exemplo.^{89,100,101,97}

Quando incorporado à rede hexagonal do grafeno, estudos teóricos^{90,100} que usam a Teoria Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) indicam que os átomos de nitrogênio podem apresentar três tipos diferente de configurações, denominados de N-piridínico, N-pirrólico e de N-grafítico, como indicado na Figura 16.¹⁰²

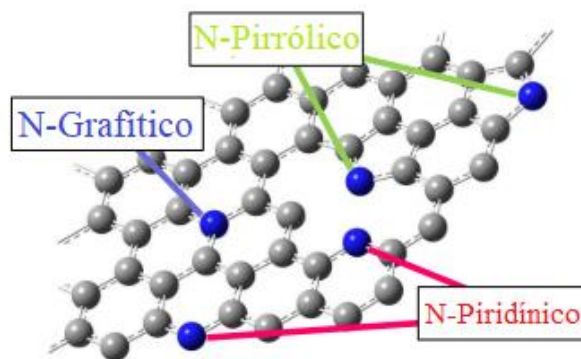


Figura 16: Alguns tipos de dopagens com nitrogênio que poderá ocorrer na rede do grafeno. Denominados de N-piridínico, N-pirrólico e N-grafítico. Figura retirada e adaptada de Akada *et al.*¹⁰³

O N-piridínico ocorre quando o nitrogênio (N) é ligado em dois átomos de carbono C doando dois elétrons p ao sistema π .¹⁰⁰ Quando o nitrogênio é ligado aos carbonos, formando um anel de cinco membros, a dopagem é tipo N-pirrólico, onde o N fica ligado em dois C doando dois elétrons p ao sistema π .¹⁰⁰ Ambos os processos sempre ocorrem nas bordas e/ou nos defeitos presentes no grafeno.¹⁰⁰ A dopagem do tipo N-grafítico ocorre quando o átomo de N é introduzido na rede, substituindo o carbono da rede sp^2 . Esse tipo de dopagem pode ocorrer tanto nas bordas quanto no plano basal das

folhas do GO/rGO.¹⁰⁴ Alguns trabalhos relatam que a dopagem do tipo N-piridínico e o N-grafítico são os responsáveis pelas atividade eletrocatalítica dos grafenos dopados com N e dos N-rGOs.^{24,90}

Atualmente existem diferentes meios para dopar os GOs com nitrogênio.^{7,96,97,102,105} Os processos químicos geralmente envolvem o uso de reagentes como hidróxido de amônio (NH₄OH),^{100,91} o hidrato de hidrazina⁹⁴ e a melamina (C₃H₆N₆),⁹⁸ por exemplo. O método adotado para realizar a dopagem do GO está relacionado ao custo gerado, a facilidade do desenvolvimento da síntese e o baixo risco de toxicidade oferecido pelos reagentes usados. Assim, o uso de hidrato de hidrazina, para dopar com nitrogênio o GO, pode ser levado em conta, pelo baixo custo gerado e o fato de podermos trabalhar a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 100 °C). Como existe uma deficiência de mecanismos de reação da ação da N₂H₄ sobre os grupos oxigenados dos GOs, existem pouquíssimos trabalhos que indiquem como os mecanismos de introdução dos átomos de N realmente acontecem durante estas dopagens. Na Figura 17 ilustramos um processo de dopagem proposto por Long *et al.*⁹⁴ onde hidrazina ataca primeiramente os grupos epóxi, promovendo sua eliminação, restauração da conjugação eletrônica e incorporando um átomo de nitrogênio na rede do material, levando à formação do N-rGO.

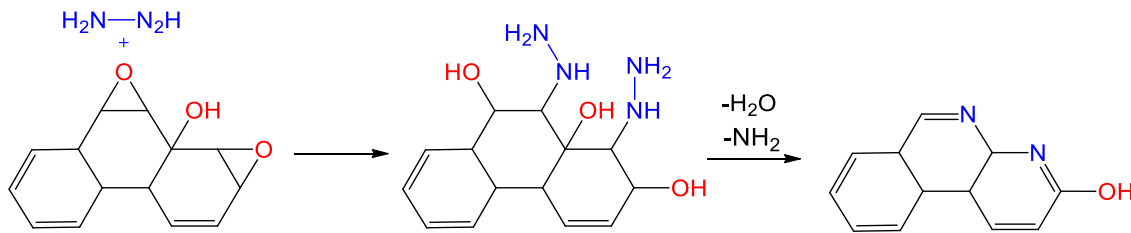


Figura 17: Mecanismo de reação proposto para dopar os GOs/rGOs através do ataque dos grupos epóxi presentes na rede do óxido de grafeno, resultando na introdução de um átomo de nitrogênio na rede dos GOs/rGOs. Figura retirada e adaptada de Long *et al.*⁹⁴

5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

5.1 A síntese do óxido de grafeno

A síntese do Óxido de Grafeno rico em grupos carbonilas ocorreu através de duas etapas de oxidação e esfoliação química do grafite em flocos. A primeira etapa de oxidação e a esfoliação química do grafite seguiu uma metodologia baseada nas modificações do método Hummers.³² O método modificado de Hummers consiste em oxidar o grafite em flocos utilizando o permanganato de potássio (KMnO_4) em meio ácido (ácido sulfúrico concentrado), como segue: 5 g de grafite em flocos (Sigma Aldrich) e 3.75 g de nitrato de sódio (NaNO_3) foram adicionados em um béquer contendo 375 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (98 wt%). Em seguida, essa solução foi mantida em agitação mecânica por um rotor, dando origem a uma solução cinza escura. Como a reação entre o permanganato de potássio e o ácido sulfúrico é exotérmica, o béquer contendo a solução foi mantido num banho de gelo (temperatura máxima de 5 °C), como mostra a Figura 18.a. Em seguida, foram adicionados 22.5 g de KMnO_4 , dividida em 4 partes iguais e adicionadas em intervalos regulares de 15 minutos (tempo total de 1 h). Esse controle é feito para evitar um aumento abrupto da temperatura da solução que, pode gerar uma explosão devido os compostos formados presentes no meio reacional. De fato, essa reação de oxidação do grafite acarreta na formação do composto heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7), um óleo verde escuro altamente explosivo (Figura 18.b).

A formação Mn_2O_7 ocorre devido à reação que há entre o permanganato de potássio e o ácido sulfúrico, como elucidado por Tromel *et al.*⁵² A solução resultante após o término da adição de KMnO_4 permaneceu no banho de gelo por mais 2 h, sempre tomando o cuidado para a temperatura não ultrapassar 5 °C. Depois dessas duas horas, o banho de gelo foi retirado e a solução ficou em agitação constante por mais 120 h (5 dias) e à temperatura ambiente. As moléculas de Mn_2O_3 e MnO_3^+ , produzidas a partir da reação que ocorre entre o KMnO_4 e H_2SO_4 , são atribuídas como sendo as espécies oxidantes do processo de oxidação do grafite do método de Hummers.⁷³ O aspecto da solução formada neste estágio é ilustrado na Figura 18.c, onde a alteração da cor está relacionada consumo de Mn_2O_7 . Esse procedimento refere-se ao método de Hummers modificado e consiste na primeira etapa de oxidação.

A solução obtida na primeira etapa de oxidação foi transferida para um béquer maior, onde foi adicionado aos poucos 700 ml de H_2SO_4 menos concentrado (5 wt%). Essa solução permaneceu sob agitação mecânica e aquecimento controlado, aumentando-se a temperatura de ambiente até 80 °C durante os trinta primeiros minutos. Neste processo observamos uma mudança da coloração da solução (amarelo claro), como mostrado na Figura 18.d. Essa mudança de coloração vem sendo relacionado ao alto grau de esfoliação que o grafite sofreu.⁷⁰ Ao longo de outros trinta minutos, a temperatura foi

finalmente ajustada para 98 °C e solução adquiriu uma tonalidade cinza escuro, associado à formação de dióxido de manganês (MnO_2).¹⁰⁶

Posteriormente, essa solução permaneceu sobre agitação mecânica e aquecimento à 98 °C por mais 2 horas, onde sua coloração começou a apresentar alguns fragmentos pretos. Em seguida, a temperatura da solução foi reduzida para 60 °C e então, foram adicionados 15 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 wt%. O H_2O_2 foi usado com o intuito de reduzir os íons de permanganato (MnO_4^-) e as moléculas de MnO_2 , interrompendo a segunda etapa do processo de oxidação utilizado neste trabalho. O que acontece na segunda etapa é a oxidação do já então formado GO durante a primeira etapa, por ação dos íons de permanganato. Esses íons em meio ácido promovem a hidrólise dos epoxi, formando uma hidroxila. Além disso, eles promovem a clivagem dos carbonos (terciários e secundários, respectivamente) insaturados, formando duas carbonilas ou um ácido carboxílico, dependendo do carbono que sofrerá a clivagem. A solução foi mantida em agitação por mais 2 h para que o H_2O_2 fosse completamente consumido. Finalizado essas 2 h, a solução resultante foi retirada da agitação e deixada para descansar por aproximadamente 12 h (uma noite). Posteriormente um sobrenadante altamente aquoso foi removido e, junto com ele, provavelmente uma série de sais inorgânicos formados ao longo dos processos de oxidação.

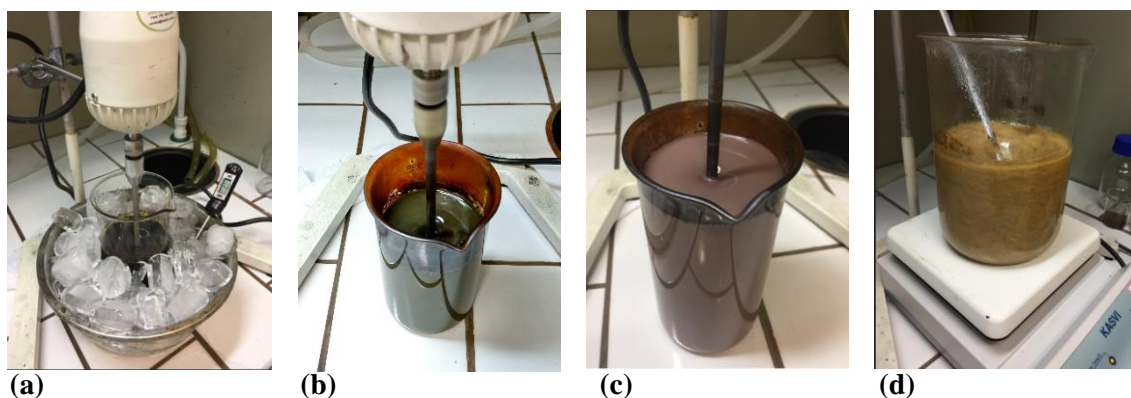


Figura 18: (a) Banho de gelo utilizado para controlar o aumento abrupto da temperatura de reação. (b) Formação de heptóxido de dimanganês na solução (coloração esverdeada). (c) Solução obtida da primeira etapa de oxidação, após 120 h de agitação mecânica. (d) Solução obtida após realizar a segunda etapa de oxidação. Figuras produzidas pela própria autora.

As etapas subsequentes foram feitas para purificar o material, eliminando os resíduos que sobraram na solução, como os íons metálicos e os resíduos inorgânicos. Inicialmente a solução gerada pela segunda etapa de oxidação e que descansou por 12 h (Figura 19.a), foi levada para centrifugação por 5 minuto a 15000 rpm. Através da centrifugação o sobrenadante (resíduos solúveis) e a pasta de GO (figura 19.b) que ficou no fundo do recipiente foram separados de tal forma que, o sobrenadante foi despejado em um béquer e a pasta de GO foi retirado com uma espátula. Para purificar o material, foi adicionado à pasta de GO obtida do processo de centrifugação, uma solução aquosa de 2 l de ácido sulfúrico menos concentrado (5 wt%) e H_2O_2 (0.5 wt%). Eles foram levemente agitados com o rotor e

depois foram sonicados usando um ultrassom de ponta durante 15 min a 140W. Esses procedimentos foram realizados para esfoliar os flocos de óxido de grafite que ainda apresentam um muitas camadas, facilitando a esfoliação futura do deste material.

Novamente a solução foi centrifugada, usando o mesmo padrão, eliminando o sobrenadante e reservando a pasta de GO. A solução aquosa de H_2SO_4 e H_2O_2 foi preparada por mais duas vezes seguindo os mesmos procedimentos: centrifugação-separação do sobrenadante e da pasta de GO-diluição da solução menos concentrada em ácido sulfúrico-sonicação. Esse processo foi realizado por três vezes consecutivas. Após o término desse processo, uma solução de 2 L de ácido clorídrico HCl 3 wt% foi preparada e usada para diluir a pasta de GO até então obtida. Essa solução ficou descansando por aproximadamente 12 h (uma noite), como descrito nas etapas anteriores. O descanso dessa solução ajuda a promover uma interação entre o reagente com o GO, ajudando na eliminação das impurezas e posteriormente, na purificação do material. Os mesmos procedimentos utilizados anteriormente, foram mantidos nessa etapa, sendo realizado por três vezes também.

Por fim, a pasta de GO foi dispersada em água deionizada, mantendo as etapas de centrifugação e remoção do sobrenadante. O pH do sobrenadante foi medido em cada processo, onde este foi repetido até que a sua o sobrenadante ficasse com o pH neutro. Por fim, quando o pH ideal foi obtido, a pasta do GO foi colocada numa placa de Petri e levada para secar em um dessecador contendo sílica gel. O GO depois de seco, como ilustrada na Figura 19.c, foi pesado, onde foram obtidos 4.07 g de material. A Figura 19.d mostra uma solução de GO dispersado em água deionizada (água DI) com uma concentração de 0.2 mg/ml.

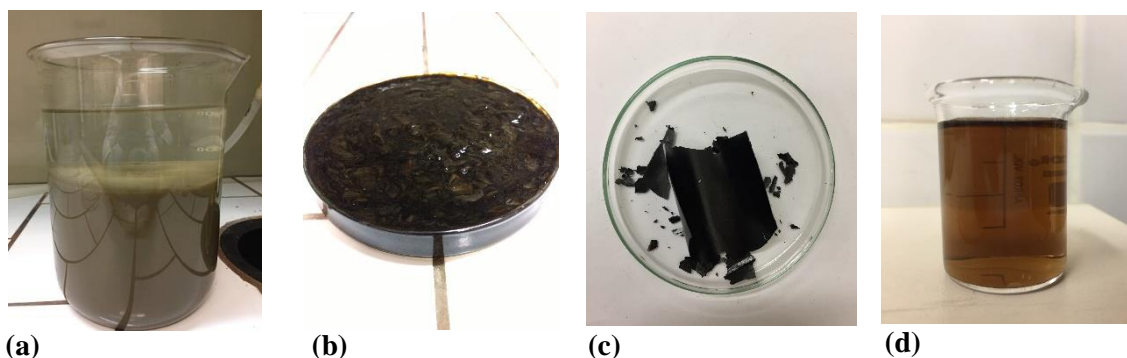


Figura 19: (a) Solução após 12 h do término da segunda etapa de oxidação. (b) Pasta de GO obtida pelo processo de centrifugação após realizar as purificações através de soluções ácidas e água DI. (c) Material seco, obtido da pasta do processo de purificação. (d) Solução aquosa de GO. Figuras reproduzidas pela própria autora.

5.2 Dispersão aquosa do óxido de grafeno

O processo de síntese do GO resulta num material com diversos grupos oxigenados aderidos à rede do grafeno, como: carbonilas, hidroxilas, epoxi e carboxilas, por exemplo.⁷² A presença desses grupos

oxigenados fazem com que o GO seja solúvel em água, além deles também serem responsáveis por enfraquecerem as forças de Van Der Waals entre as camadas do GO (isso facilita o processo de esfoliação).⁶⁶ O GO seco preparado neste trabalho foi solubilizado em água DI usando um ultrassom de ponta durante 15 min a 140 W (o tempo de sonicação pode variar dependendo da concentração final desejada). Tempos e potências padrões foram usados para preparar as soluções de GO usadas a fim de que não tivéssemos grandes variações nos tamanhos das folhas do GO uma vez que altas potências e longos períodos de sonicação danificam fortemente as folhas do GO.⁸¹ Na Figura 20 mostramos uma série de dispersões aquosas do GO estáveis, rico em grupos carbonila, preparados com diferentes concentrações.

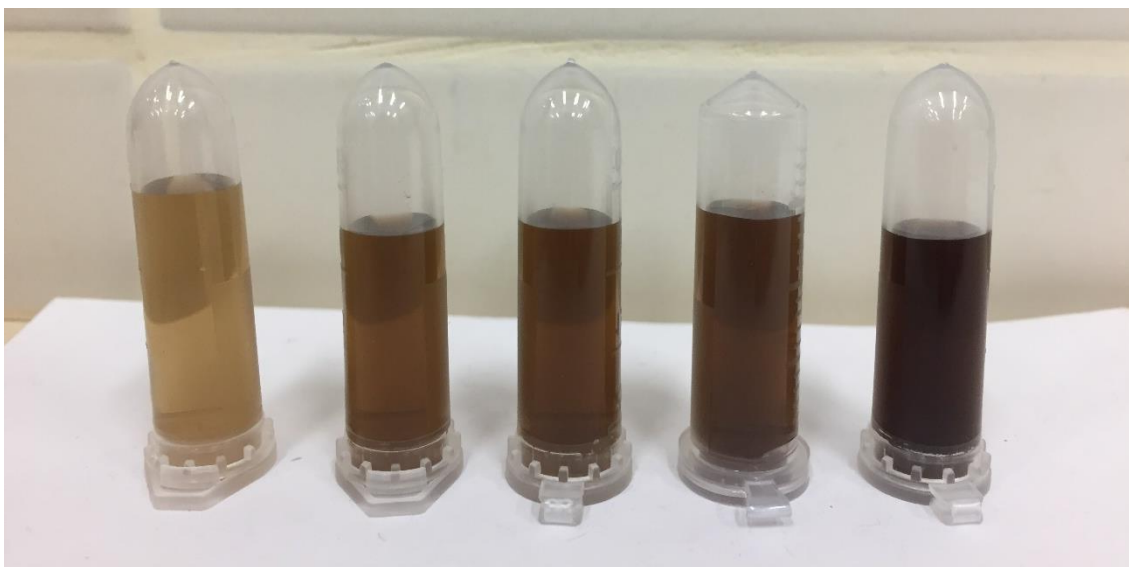


Figura 20: Dispersões aquosas de GO, com diferentes concentrações. De 0.2 – 0.5 mg/ml e 1,0 mg/ml (da esquerda para a direita). Figura produzida pela própria autora.

5.3 Redução em solução do óxido de grafeno

A redução química do GO em solução foi realizada em banho térmico, onde a hidrazina hidratada (N_2H_4) foi usada como agente redutor e hidróxido de amônio (NH_4OH) como um reagente para alterar a basicidade do meio.¹⁰⁷ Nesta redução química, foi utilizado uma concentração de 5 mM de N_2H_4 e adicionado à 20 ml da dispersão aquosa de GO (0.2 mg/ml, Figura 21) dentro de um Erlenmeyer de 50 ml. Posteriormente 100 μ L de NH_4OH 30 wt% foram adicionados à solução, e então o Erlenmeyer foi submergido num recipiente com água à 90 °C, como apresentado na Figura 21.b.

Usando esta mesma molaridade de hidrazina na solução, reduções de 15, 30, 45 e 60 min foram realizadas a fim de otimizarmos os tempos de reação. Nesta sequência de experimentos, todos os tempos superiores a 60 min se mostraram insatisfatórios, visto que o rGO precipitava e não podia mais ser dispersado, como mostra a Figura 21.c. Posteriormente foram feitas mais duas soluções reduzidas, seguindo os mesmos procedimentos de redução, porém, foram utilizadas concentrações de 50 e 100 mM de N_2H_4 e o volume de NH_4OH foi ajustado para 200 μ L a fim de aumentarmos a basicidade da meio.

Como o tempo de 60 minutos foi o maior tempo de redução atingido sem que o rGO formasse precipitados, nós então o tomamos como um limite para a realização dos demais experimentos que serão descritos. As dispersões de GO reduzidas com três concentrações diferentes (5, 50 e 100 mM de N_2H_4) estão ilustradas na Figura 21.d. A cor preta destas soluções está relacionada com a restauração parcial das conjugações eletrônicas das folhas de GO.¹⁰⁷

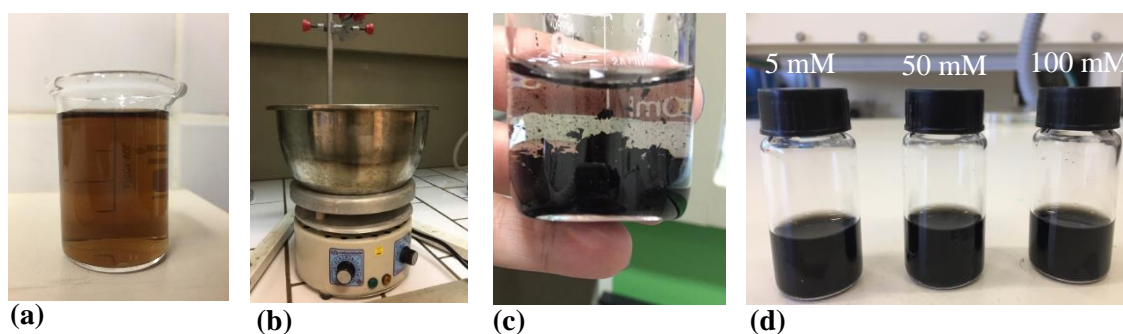


Figura 21: (a) Dispersões aquosas de GO 0.2 mg/ml. (b) Esquema do banho hidrotermal utilizado para reduzir as soluções de GO. (c) Solução precipitada para tempos superiores a 60 min de redução. (d) Soluções reduzidas de 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 . Figuras produzidas pela própria autora.

Outros trabalhos tem reportado reduções em solução dos GOs usando metodologia similares às então desenvolvidas neste trabalho.^{81,82,87} Na média, apenas curtos tempos de estabilidades (não superiores a uma semana) são reportados, um fator que representa um forte empecilho para que estas rotas sejam implementadas para a fabricação de filmes finos transparentes e condutores.^{87,77} Os rGOs produzidos no nosso trabalho se mostraram altamente estáveis durante quase um mês e apesar das semelhanças com os métodos já apresentados na literatura,^{63,82} no qual os rGOs precipitam a partir do meio reacional (aumento da interação de hidrofobicidade), devido à recuperação dos domínios de grafite,⁵⁹ o nosso método se torna vantajoso.

5.4 Redução e dopagem do óxido de grafeno

O processo para obter soluções simultaneamente reduzidas e dopadas com nitrogênio podem ser realizadas por diferentes metodologias e reagentes.^{92,91,97} Entretanto, a metodologia proposta por Long *et al.*⁹⁴ apresentou um jeito simples e eficiente de produzir dispersões aquosas de GO reduzidas e dopadas com nitrogênio. A metodologia empregada neste trabalho tem por base os procedimentos descritos por Long *et al.* Porém, uma variação das concentrações molares do agente redutor foi realizada para que os dois materiais estudados nesta dissertação (o rGO e o N-rGO) pudessem ter suas características físicas apropriadamente comparadas. Por fim, as soluções de GO, rGO e N-rGO foram utilizadas para que filmes finos, transparentes e condutores fossem depositados sobre substratos de vidro.

As autoclaves (Figura 22.a), são cilindros feitos a partir de um metal resistente, no qual a tampa também metálica é enroscada no corpo cilíndrico. Entre a tampa metálica e o recipiente de teflon, que é inserido no interior do corpo cilíndrico, há uma mola, que impede a saída da pressão. Esse recipiente de teflon, também é composto por um corpo cilíndrico com tampa, onde são colocadas as dispersões de GO e os reagentes para o processo de redução. Através do uso das autoclaves, podemos obter a redução, que ocorre pelo aquecimento da solução permitindo a reação e a dopagem, que através do aumento da pressão interna proporcionada pelo sistema, força a introdução do átomo de nitrogênio na rede.

Nesse processo, 15 ml de GO 1.0 mg/ml, 73 mM de N_2H_4 teve seu pH ajustado para 11 através da inserção de 200 μ L de NH_4OH para manter a basicidade da solução. Essa solução foi preparada no recipiente de teflon que compõe a autoclave. A solução foi agitada por 5 min e posteriormente tampada e inserida no interior do cilindro metálico da autoclave. Para aquecer a solução, foi utilizada uma mufla (Figura 22.b) configurada à 90 °C e com o tempo de aquecimento de 180 min. Essa primeira solução foi preparada usando a metodologia proposta por Long *et al*, porém, o GO rico em grupos carbonilas foi usado. Além de termos reproduzidos uma solução simultaneamente reduzida e dopada usando a molaridade acima, outras concentrações de N_2H_4 foram realizadas a fim de tentarmos otimizar o processo de dopagem do GO com nitrogênio. De modo semelhante aos rGOs (concentrações de 5, 50 e 100 mM de N_2H_4) também utilizadas no processo de redução e dopagem com nitrogênio, como ilustrado na Figura 22.c. Deste modo, foi possível compararmos os resultados obtidos em cada um dos processos. Por fim, cabe ressaltar que os tratamentos hidrotérmicos desempenham papéis significativos na dopagem do GO com nitrogênio pois, na ausência do ambiente hidrotérmico, o GO poderia ser reduzido diretamente sem a possível incorporação de nitrogênio em sua rede.¹⁰⁸

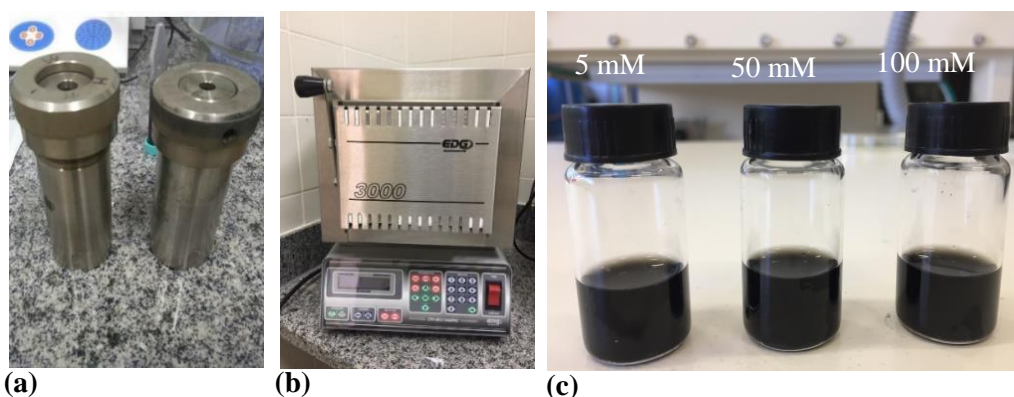


Figura 22: (a) Autoclaves utilizadas para reduzir e dopar as soluções de GO. (b) Mufla usada para manter a temperatura de redução constante. (c) Dispersões reduzidas e dopadas com nitrogênio de 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 . Figuras produzidas pela própria autora.

5.5 Produção dos filmes finos

Para produzir os filmes finos de GO, rGO e N-rGO, foi utilizado a deposição por *sprayer*, uma técnica onde os substratos de vidro foram mantidos sobre uma chapa aquecedora à 280 °C. A distância

entre o bico do aerógrafo e os substratos foi fixada em 20 cm. Na Figura 23 mostramos um esquema representativo do sistema de *sprayer* usada durante o desenvolvimento deste trabalho. Os substratos de vidros (1.25 x 1.25 cm) foram limpos conforme o padrão utilizado no Nano. Esse procedimento de limpeza é feito utilizando solução Piranha, onde os substratos são submersos em uma solução de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio (razão de volume 7:3) aquecida à 80 °C durante 30 min. Após atingir esse tempo, os substratos são retirados dessa solução Piranha e novamente submersos em um béquer contendo em água DI e levado no ultrassom de banho por 5 min. Esses procedimentos de enxágue foram repetidos mais duas vezes.

Em outro béquer contendo água DI, os substratos são mergulhados e aquecidos à 100 °C por 5 min. Por fim, os substratos enxaguados em um béquer contendo álcool isopropílico (C₃H₈O), que também fora levado no ultrassom de banho por outros 10 min (Esses procedimentos foram repetidos outras duas vezes). Após fazer essa limpeza padrão, os substratos são guardados em recipientes fechados contendo álcool isopropílico. Quando requerido o uso, eles são retirados desses frascos e secos usando uma pistola de fluxo de nitrogênio (N₂). Esses procedimentos de limpeza dos substratos são realizados para que as impurezas orgânicas e inorgânicas aderidas às superfícies das lâminas de vidro sejam devidamente removidas a fim de que elas não interfiram na qualidade dos filmes finos produzidos.



Figura 23: Esquema do sistema de deposição por *sprayer* usado para a produção dos filmes finos. Figura retirada de Lima *et al.*¹⁰⁶

Cabe ressaltar que a técnica de *sprayer* empregada neste trabalho é relativamente simples, prática e de baixo custo. Ela também permite a fabricação de filmes finos altamente uniformes. As dispersões de rGO e N-rGO foram preparadas com razão de volume (GO:etanol – 1:1), fazendo com que as dispersões ficassem com uma concentração final de 0.1 mg/ml. Essa diluição com etanol tem duas finalidades: (i) facilitar a dispersão através da caneta (já que esta possui uma ponta muito fina e que pode entupir facilmente se preparada dispersões altamente concentradas de GO/rGO ou N-rGO) e (ii) ajudar a produzir filmes homogêneos sobre os substratos, pois, quando a dispersão contendo nosso material é vaporizada sobre o substrato de vidro, o álcool evapora junto com água e, então, filmes finos de GO, rGO ou N-rGO são formados. Neste trabalho, filmes com diferentes transmitâncias foram produzidos e devidamente caracterizados. Na Figura 24 apresentamos as imagens de alguns dos filmes de rGOs.

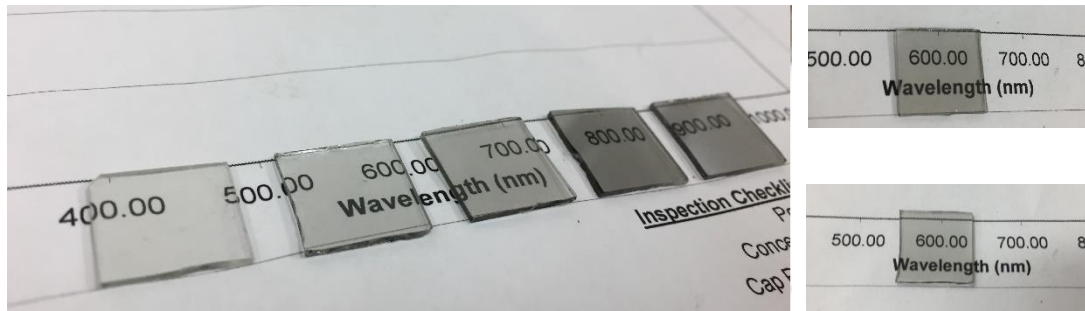


Figura 24: Filmes finos produzidos a partir de diferentes volumes de deposição, obtendo diferentes transmitâncias. Figuras produzidas pela própria autora.

Inicialmente os filmes foram produzidos usando um cronômetro para controlarmos o tempo de deposição, e tempos entre 5 e 60 s foram usados. No entanto, durante o tempo em que este trabalho vinha sendo desenvolvido, percebemos que não seria possível mantermos um padrão de reprodução dos filmes se continuássemos controlando as espessuras através do tempo. Assim, para contornar esse problema, os filmes começaram a serem produzidos por volume, onde volumes variando de 0.5 a 2.5 ml foram preparados, e compõem o conjunto de amostras cujos resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo. Na Figura 25 mostramos os conjuntos de filmes finos produzidos durante a realização deste trabalho.



Figura 25: Filmes finos produzidos durante o desenvolvimento desse trabalho, com diferentes volumes de deposição e diferentes transmitâncias. Figura produzida pela própria autora.

5.6 Tratamentos adicionais: tratamento térmico e químico dos filmes finos

Dois tratamentos adicionais foram feitos nos filmes finos produzidos a partir das soluções reduzidas de rGO e N-rGO: (i) tratamento térmico e (ii) tratamento químico. Esses tratamentos têm como propósito tentar melhorar as propriedades elétricas dos filmes, como: diminuir a resistência de folha. Jeong *et al.*⁷⁴ mostrou que alguns grupos oxigenados (carboxilas) podem ser removidos em 200 °C. O primeiro seria levar os filmes, produzidos a partir de diferentes volumes, ao forno tubular à 400 °C por 4 h, onde para evitar a oxidação foi utilizado dois gases:⁹² Ar, com 50 sccm, na rampa e no patamar e H₂, com 10 sccm, apenas no patamar. A Figura 26.a ilustra a montagem real do forno usado para realizar este tratamento térmico.

O outro tratamento consiste em dispor os filmes finos (rGO e N-rGO) em uma placa de Petri grande, e ao lado, introduzir uma placa de Petri menor contendo 3 ml de hidrazina hidratada, e então vedar a placa de Petri grande com uma fita teflon, como ilustrado na Figura 26.b. Posteriormente, esta placa é levada para uma estufa onde permanece por 24 h. Após esse tempo a placa foi retirada da estufa, destampada e os filmes foram retirados, lavados com metanol (CH₃OH) para retirar o excesso de hidrazina da superfície e secados com o jato de N₂, para não deixar resíduos do metanol nos filmes. Após esse processo, foi notado que as transmitâncias dos filmes diminuíram, indicando que houve uma redução dos filmes durante os tratamentos adicionais.

Os filmes que apresentaram transmitâncias inferiores a 55% em 550 nm foram danificados através desse tratamento usando o vapor de hidrazina. Como ilustrado na Figura 26.c, várias bolhas e buracos foram formados de forma a impossibilitar a realização das suas medidas elétricas. Assim, somente filmes que apresentaram transmitâncias superiores a 55% em 550 nm passaram por esses tratamentos.

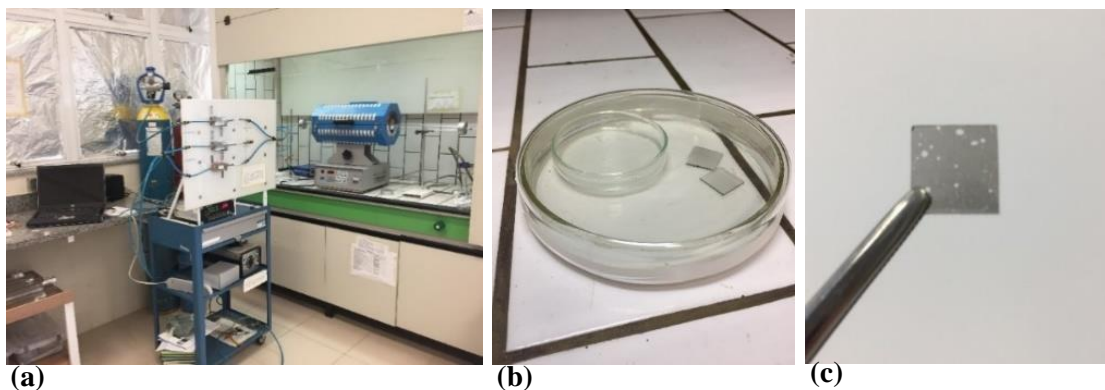


Figura 26: Tratamento adicionais feitos para tentar melhorar as propriedades elétricas dos filmes. (a) Esquema do tratamento térmico utilizando um forno tubular com a temperatura de 400 °C por 4 h, usando Ar e H₂. (b) Esquema realizado para fazer o tratamento com o vapor de N₂H₄ por 24 h. (c) Filme danificado pelo tratamento com o vapor de N₂H₄ devido a transmitância ser menor que 55% em 550 nm. Figura produzida pela própria autora.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva

Com o intuito de quantificar e identificar os elementos presentes nas amostras de rGO e N-rGO, foram realizadas análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Scanning*). As soluções obtidas como descrita nas seções 6.3 e 6.4 foram filtradas usando filtros de celulose com poros de 45 μ m. Posteriormente e após as filtrações e inúmeros enxágues com água DI, o pó das amostras de rGOs e N-rGOs foram colocadas para secar num dessecador contendo sílica gel até que elas estivessem devidamente secas.

Depois de secas, estas amostras foram raspadas da membrana e o material coletado (um pó muito fino) foi armazenado em ependorfes. Para realizar as medidas, foi utilizado uma pequena parte do pó obtido do processo de filtragem, onde o feixe de elétrons incide sobre a amostra, excitando os elétrons desta que por sua vez, emitem raios-X. A imagem da superfície a ser analisada e o feixe de elétrons são obtidos pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada TM3000 da Hitachi. Trabalha em 5 kV, 15 kV e modo EDS. O detector do espectrômetro de energia dispersiva é quem detecta, analisa e quantifica o feixe de raios-X emitidos pelas amostras, transformando a energia provinda do feixe de raio-X emitido da amostra em sinal de voltagem.¹⁰⁹

Na Figura 27 mostramos o mapa EDS do rGO 0.2 mg/ml reduzido numa concentração de 5mM de N₂H₄ à 90 °C por 60 min. Na Figura 27.a mostramos uma área da amostra com uma ampliação de 500x, onde podemos observar que a superfície da amostra sólida do rGO possui diversos defeitos e ondulações devido ao processo de empilhamento aleatório das folhas altamente esfoliadas que estavam dispersas em meio aquoso antes do processo de filtragem. Na Figura 27.b mostramos um mapa de cores EDS onde podemos identificar os elementos químicos presentes no rGO: no caso, em rosa temos os sinais referentes aos átomos de carbono e em amarelo temos os sinais dos átomos de oxigênio. Desta análise fica evidente que temos uma baixa distribuição de átomos de oxigênio nas amostras de rGO, uma vez que os tratamentos químicos e térmicos são altamente eficientes na remoção dos grupos oxigenados presentes no GO.^{20,76,79} Na Figura 28 mostramos o espectro de energias gerado a partir da emissão de raios-x pela amostra de rGO reduzido a 5 mM de N₂H₄. Estes dados são usados para quantificarmos os percentuais atômicos dos diferentes elementos presentes nas amostras que foram estudadas nesta dissertação.

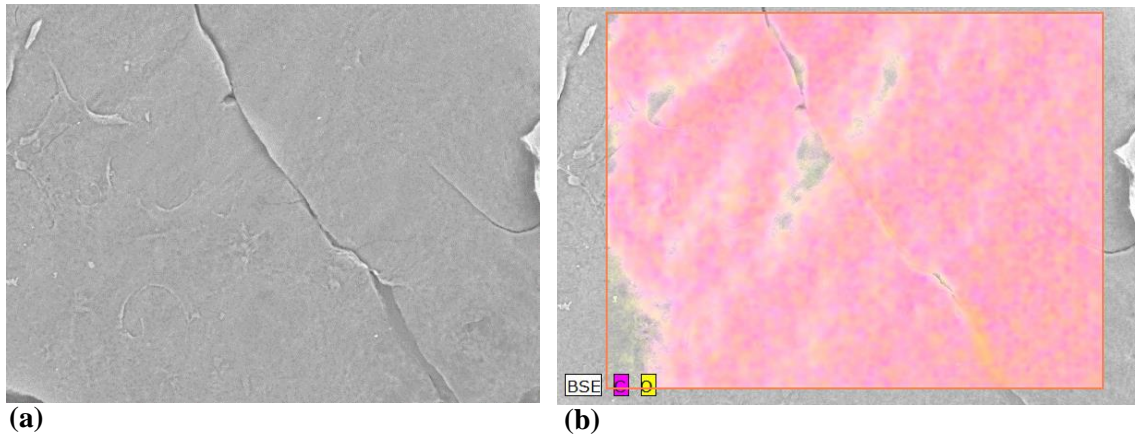


Figura 27: Imagens obtidas do MEV. (a) Imagem obtida da área a ser analisada. (b) Mapeamento dos elementos Carbono (em rosa) e Oxigênio (em amarelo) através da área obtida na imagem anterior. Figura produzida pela própria autora.

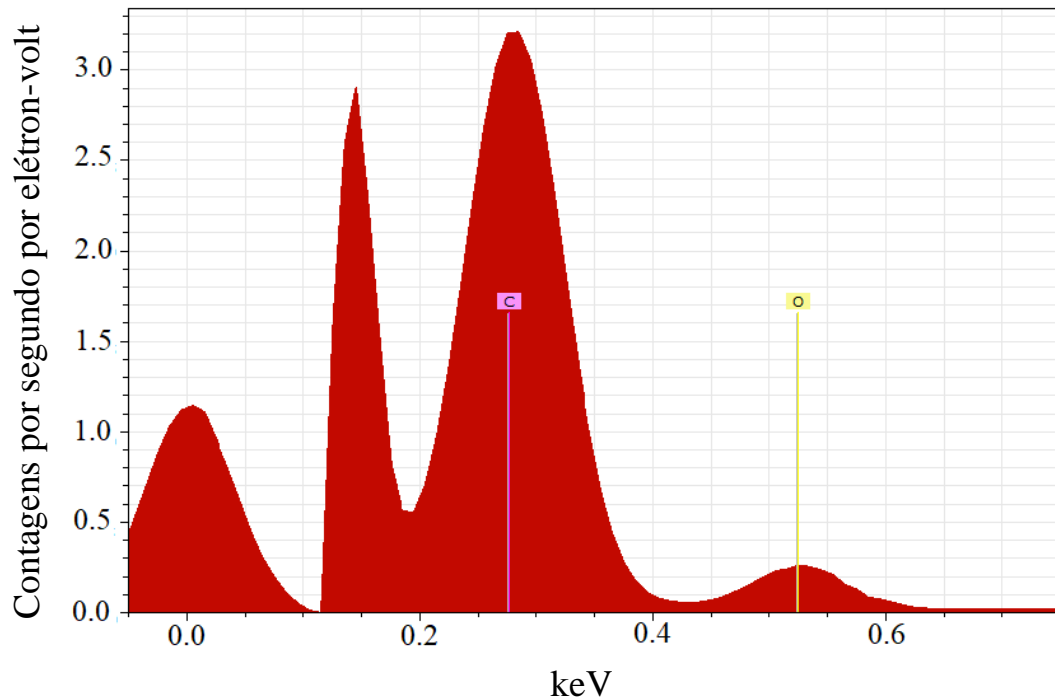


Figura 28: Espectro de energia gerado para obter os valores dos elementos encontrados. Figura produzida pela própria autora.

O resultado dos dados obtidos pelo EDS para as amostras de rGOs e N-rGOs com diferentes tempos de redução e diferentes concentrações de N_2H_4 são apresentados nas Tabelas 1 e 2. Vale salientar que os tempos de redução e dopagem dos N-rGOs foram 180 min, diferente dos tempos usados nas reduções dos GOs sem tratamentos hidrotérmicos.

Tabela 1: Resultado quantitativo da média dos elementos oxigênio e carbono, a razão entre eles, respectivamente, à medida que o tempo de redução vai aumentando e depois à medida que a concentração vai aumentando. Tabela produzida pela própria autora.

| rGO 0.2 mg/ml - 5mM – 90 °C | | | | rGO 0.2 mg/ml – 90 °C – 60 min. | | |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Elemento | 15 min. | 30 min. | 45 min. | 60 min. | 50 mM de N ₂ H ₄ | 100 mM de N ₂ H ₄ |
| Carbono | 77,00 | 80,00 | 81,00 | 82,00 | 82,20 | 83,00 |
| Oxigênio | 23,00 | 20,00 | 19,00 | 18,00 | 18,00 | 17,00 |
| O/C | 0,30 | 0,25 | 0,23 | 0,22 | 0,22 | 0,20 |

Tabela 2: Resultado quantitativo da média dos elementos oxigênio e carbono, a razão entre eles, respectivamente, para as concentrações de 5, 50 e 100 mM de N₂H₄. Tabela produzida pela própria autora.

| N-rGO 0.2 mg/ml – 90 °C – 180 min. | | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Elemento | 5 mM de N ₂ H ₄ | 50 mM de N ₂ H ₄ | 100 mM de N ₂ H ₄ |
| Carbono | 82,10 | 83,20 | 85,30 |
| Oxigênio | 17,90 | 16,80 | 14,70 |
| O/C | 0,22 | 0,20 | 0,17 |

Nas amostras de rGO 0.2 mg/ml - 5 mM de N₂H₄ – 90 °C - 15, 30, 45 e 60 min foi verificado que a razão C/O aumentou à medida que o tempo de redução no banho térmico era aumentado. Como o tempo de redução superior a 60 min mantinham as dispersões de rGO instáveis, adotamos os 60 min como nosso patamar e começamos a variar a concentração de N₂H₄ nas reduções posteriores.

Nas amostras de rGO 0.2 mg/ml - 50 e 100 mM de N₂H₄ – 90 °C – 60 min também foi observado o aumento da razão C/O à medida que a concentração de hidrazina aumentou. Neste caso das reduções sem tratamentos hidrotérmicos, soluções de GO reduzidas em concentrações superiores a 100 mM de N₂H₄ resultaram na formação de precipitados na dispersão de rGO. Consequentemente estes materiais não poderiam ser aplicados na fabricação de filmes finos processados em solução. Comparando com alguns resultados reportados na literatura, que apresentam uma metodologia difícil e demorada,^{77,82} que apresentam razão O/C = 0.36 e 0.20, conseguimos alcançar uma razão O/C de rGO igual ou maior aos trabalhos reportados na literatura.

Os resultados obtidos do processo de redução e dopagem simultânea, apresentaram uma razão O/C similar ou superiores aos obtidos para as amostras reduzidas sem o tratamento hidrotérmico. Um fator que podemos explorar está baseado na diferença de tempos em que os tratamentos foram realizados. Como anteriormente descrito, o tempo de redução e dopagem foi de 180 min, enquanto que as demais

reduções foram realizadas por apenas 60 min. Comparando com alguns resultados reportados na literatura, que apresentam uma metodologia difícil e demorada,^{94,100} que apresentam razão O/C= 0.12 e 0.11, conseguimos alcançar uma razão O/C de rGO igual ou maior aos trabalhos reportados na literatura.

As autoclaves são mais eficientes para a remoção de grupos oxigenados.⁹⁴ Aqui cabe ressaltar que limitações da técnica e do equipamento utilizado para realizamos estas medidas não permitiram que porcentagem atômica para o nitrogênio fosse estimada. Isso decorre do fato do nitrogênio apresentar transições eletrônicas próximas às transições eletrônicas do carbono, fazendo com que seus sinais caiam nos mesmos eV transmitidos para o leitor. Os resultados que serão apresentados mais adiantes, acerca das caracterizações elétricas dos filmes finos de N-rGO, evidenciarão a presença de mudanças eletrônicas que indicam que o processo de dopagem utilizado neste trabalho foi eficaz em introduzir átomos de nitrogênio na rede do GO, fazendo desta uma promissora metodologia no contexto das aplicações em eletrônica orgânica.

6.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

Informações sobre o grau de esfoliação e do início de restauração da rede carbônica sp^2 , podem ser obtidas através da espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis).^{67,107,110} Para esta análise espectroscópica foi utilizado o espectrômetro UV-1800 da *Shimadzu*, onde foram usadas cubetas de quartzo e as amostras foram analisadas em solução. Os grupos oxigenados presentes no GO possuem elétrons π e elétrons não ligantes que são capazes de absorver a luz na região do ultravioleta e do visível, elevando-os para níveis maiores de energia (orbitais anti-ligantes). A facilidade com que os elétrons conseguem ser excitados está relacionado com a grau da absorção do comprimento de onda da luz, ou seja, quanto mais fácil ocorrer a excitação, maior será a absorção do comprimento de onda da luz.

Os espectros de absorção das amostras de GO, rGO com diferentes tempos de redução, rGO com diferentes concentrações de hidrazina e N-rGO com diferentes concentrações e com o tempo de redução diferente do rGO, estão ilustradas nas Figuras 29 e 30. Vale lembrar que os espectros foram gerados mantendo a concentração das soluções constantes (50 μ L de GO, rGO ou N-rGO para 3 ml de água DI).

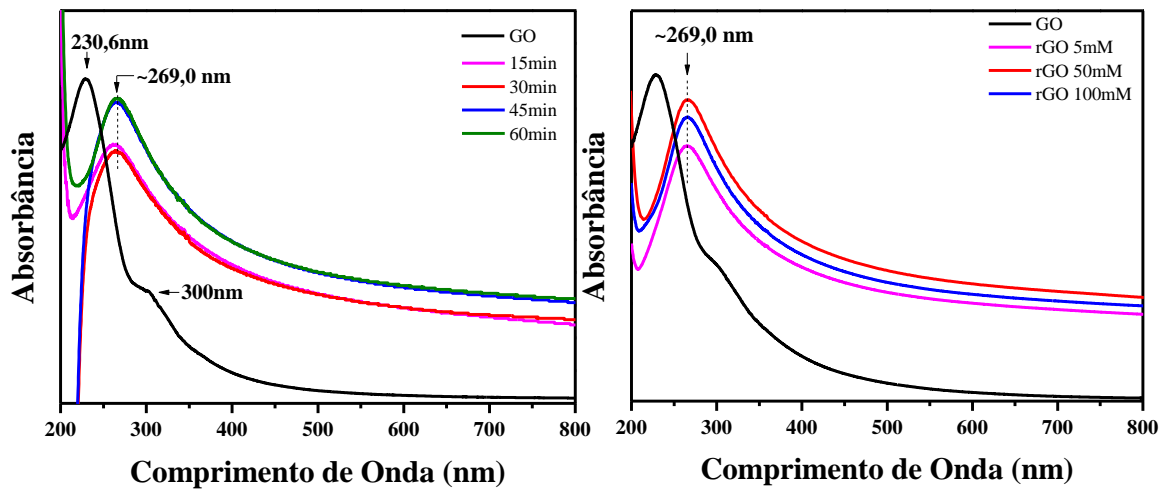


Figura 29: Espectro de absorção obtidos da caracterização do UV-Vis. À esquerda, soluções de rGO 0.2 mg/ml – 5 mM de N_2H_4 – 90 °C- 15, 30, 45 e 60 min. À direita, soluções de rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C- 60 min de redução. Figura produzida pela própria autora.

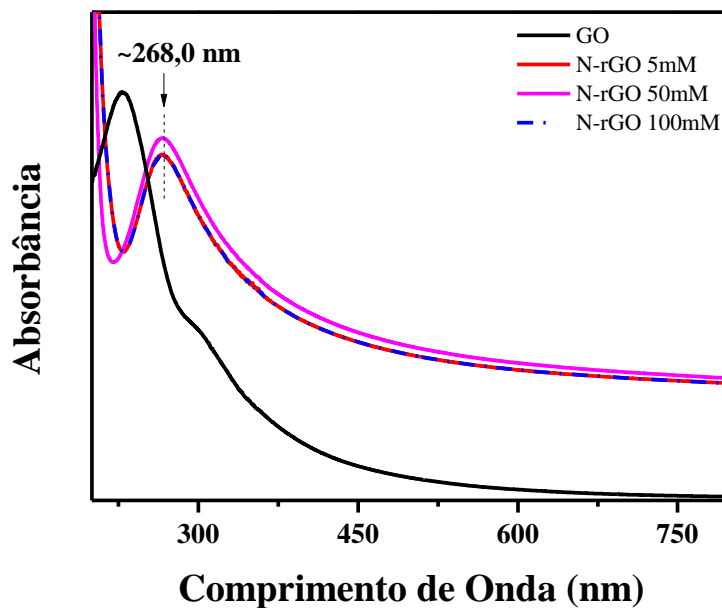


Figura 30: Espectro de absorção obtidos da caracterização do UV-Vis, para as soluções de N-rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C- 180 min de redução. Figura produzida pela própria autora.

No espectro de absorção do GO é observado o aparecimento de duas bandas de absorção: em 230 nm (banda mais intensa) e outra em 300 nm (banda menos intensa). A absorção que ocorre em 230 nm está relacionada com as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações duplas dos carbonos ($C=C$) presentes nos anéis aromáticos da rede.^{111,112} A quebra da simetria sp^2 da rede ocasionando a formação de regiões de carbono sp^3 diminuem as conjugações eletrônicas entre os anéis aromáticos da rede e a absorção

ocorre em menores comprimentos de ondas. A outra absorção identificada em 300 nm é atribuída às transições $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=O.^{113,114}

Após os processos de redução em solução usando hidrazina, foi observado o deslocamento da banda de 230 nm para maiores comprimentos de ondas (aproximadamente 270 nm), um deslocamento conhecido com red-shift.^{9,115,116,117} O desaparecimento da banda em 300 nm e um aumento da intensidade de absorção para todos comprimentos de onda também foi observado. Essas observações estão relacionadas com a redução em solução promovida pela hidrazina, que eliminou parcialmente alguns grupos oxigenados e aumentou as conjugações eletrônicas entre os carbonos, mostrando um início de restauração da rede sp^2 .^{9,115}

Para as amostras de rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 60 minutos foi observado que o espectro de absorção para a solução com 100 mM de N_2H_4 diminuiu a intensidade, ficando acima do espectro de 5 mM e abaixo do espectro de 50 mM. Uma possível explicação, relacionada a esse fato, seria que o limite de redução foi atingido, uma vez que, 100 mM de N_2H_4 pode ter ultrapassado este limite, ocasionado a redução da absorbância no espectro,¹¹⁵ fazendo com que este sofresse uma redução, como foi observado.

Nos resultados obtidos para as soluções reduzidas e dopadas de N-rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 180 min, também foi observado a diminuição do espectro de absorção para a concentração de 100 mM de N_2H_4 , sobrepondo o espectro de 5 mM. Novamente, esse fato pode estar relacionado com o limite de redução, em que a concentração de 100 mM deve ter ultrapassado este limite e coincidentemente, este espectro de absorção, sobrepôs o espectro de 5 mM.

Assim, através dos resultados obtidos da espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível, foi possível concluir que as conjugações C=C estavam sendo restauradas (devido deslocamento da banda em 230 para ~270 nm), a redução dos grupos oxigenados, como a carbonila, estavam sendo reduzidas (devido desaparecimento da banda em 300 nm) e que o limite que poderia ser usado no processo tanto de redução quanto de redução e dopagem foi atingido. Resultados posteriores, como o de absorção do infravermelho, irão corroborar com os resultados aqui apresentados.

6.3 Difração de raios-X

A fim de obter informações sobre a estrutura cristalina do óxido de grafeno antes e depois dos processos de redução (rGO) e simultânea redução e dopagem (N-rGO), foi utilizado a técnica de difração de raios-X. Os resultados foram obtidos através de um difratômetro de raios-X D8 Advance da Bruker, com uma radiação Cu-K α (1.54 Å), com uma corrente de 20 mA e variando o ângulo entre 5° e 50°, com resolução de 0.02°.

Os elétrons atingem um alvo de cobre e dão origem a um feixe de raios-X com um comprimento de onda de $\lambda=0.154$ nm e, por terem um comprimento de onda análogo a dimensão de um átomo, as

estruturas cristalinas podem ser então estudadas. Assim, com esta técnica podemos estimar o grau de oxidação sofrido pelo grafite após o processo de oxidação e, posteriormente, processo de redução e simultânea redução e dopagem.

Os difratogramas das amostras sólidas do Grafite, GO e rGO/N-rGO 0.2 mg/ml- 100 mM de N_2H_4 – 90 ° C- 60 min./ 180 min estão ilustrados nas Figuras 31 e 32.

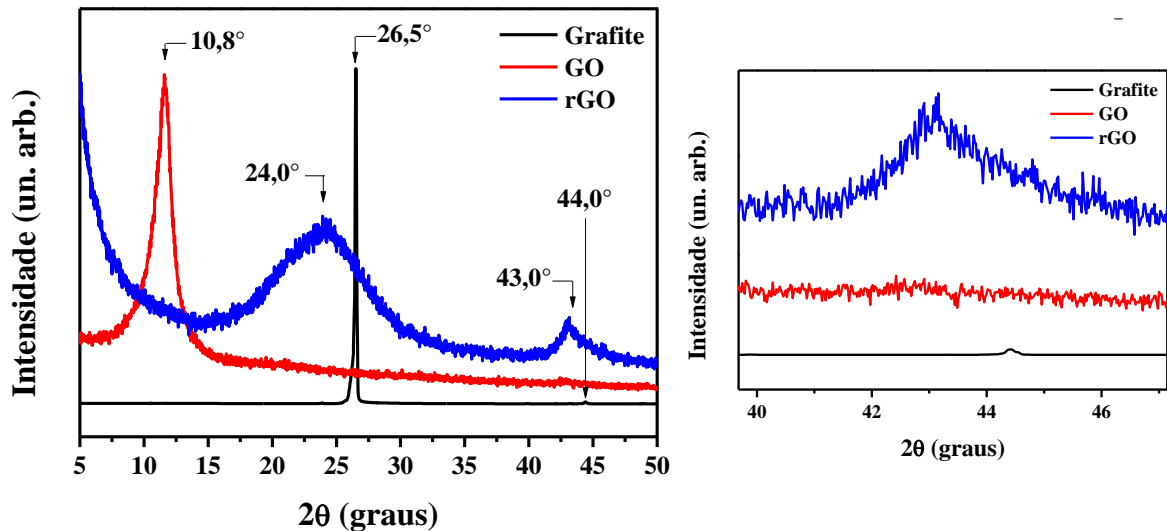


Figura 31: À esquerda difratogramas obtidos da difração de raios-X para as amostras sólidas de grafite, GO e rGO 0.2 mg/ml – 100 mM de N_2H_4 – 90 ° C – 60 min. À direita Ampliação da região entre $2\theta=39^\circ$ e 47° . Figura produzida pela própria autora.

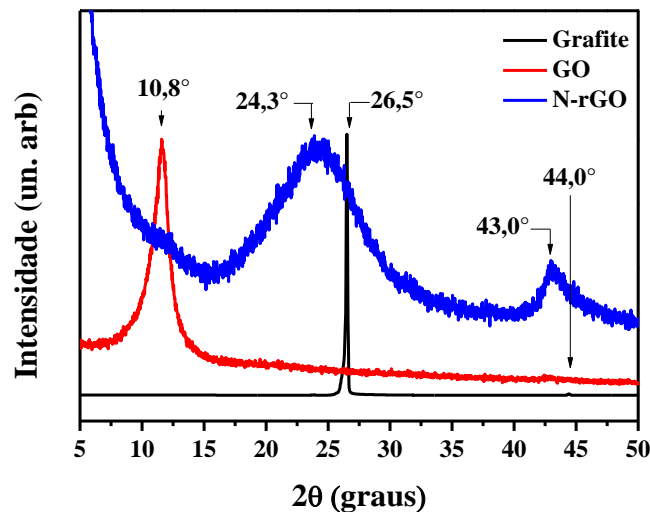


Figura 32: Difratogramas obtidos da difração de raios-X para as amostras sólidas de grafite, GO e N-rGO 0.2 mg/ml – 100 mM de N_2H_4 – 90 ° C – 180 min. Figura produzida pela própria autora

O grafite apresenta dois picos característicos em $2\theta = 26.5^\circ$ e 44.0° , que estão relacionados ao plano cristalográfico de difração (002), paralelo às suas camadas e ao plano cristalográfico de reflexão (100), perpendicular às suas camadas.^{74,97} Assim, a distância interplanar é determinada pela Lei de Bragg (eq. 8). O difratograma do GO mostra o deslocamento sofrido pelo plano (002), onde o pico $2\theta = 26.5^\circ$ desaparece e uma banda centrada em $2\theta = 10.8^\circ$ surge no difratograma. Além do deslocamento, observa-se também o alargamento do deste pico e o desaparecimento do pico centrado em $2\theta = 44.0^\circ$. Essa mudança ocorreu devido os processos de oxidação sofrido durante a esfoliação química, que quebra a simetria periódica estrutural do grafite, incorporando grupos oxigenados ao longo da sua rede, expandindo a estrutura cristalina e aumentando a distância interplanar.¹¹⁷ Após a redução foi verificado o descolamento do plano (002) com o pico centrado em $2\theta = 24.0^\circ$ e o reaparecimento do plano (100) com o pico centrado em $2\theta = 43.0^\circ$. Essas alterações observadas devem-se ao processo de redução em solução feito no GO, indicando uma evidência da restauração da estrutura grafítica, que será discutido e confirmado posteriormente com resultados obtidos da espectroscopia Raman. A remoção dos grupos oxigenados restabelece a atração entre as ligações de Van Der Walls, compactando novamente as folhas do GO e restitui a simetria estrutural da rede.⁸²

A Tabela 3 reúne os ângulos observados, os planos de difração correspondentes, os valores obtidos para a distância interplanar d e a distância entre dois carbonos simétricos, respectivamente.

Tabela 3: Valores da distância interplanar e entre dois carbonos simétricos, obtidos usando a Lei de Bragg, para o grafite, GO, rGO e N-rGO. Tabela produzida pela própria autora.

| | Plano (002) | | Plano (100) | |
|----------------|-------------|--|-------------|--|
| Material | d (Å) | | d (Å) | |
| Grafite | 3.37 | | 2.16 | |
| GO | 8.19 | | - | |
| rGO (100 mM) | 3.70 | | 2.21 | |
| N-rGO (100 mM) | 3.66 | | 2.20 | |

O valor obtido pelo grafite de partida é $3,37 \text{ \AA}$ ($0,337 \text{ nm}$), que está de acordo com os valores obtidos na literatura.^{118,119} O resultado para $8,19 \text{ \AA}$ ($0,810 \text{ nm}$), como também observado em outros trabalhos.^{86,110}

6.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Com o propósito de caracterizar os grupos oxigenados ligados à rede do GO, foi utilizado a espectroscopia de absorção no infravermelho. Os espectros foram obtidos através da exposição das amostras à radiação na região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$).¹²⁰ Para esta análise

espectroscópica foi utilizado o espectrômetro ALPHA da Bruker, os as amostras foram preparadas usando KBr para fazer as pastilhas. A Figura 33 mostra o espectro de absorção do GO sintetizado.

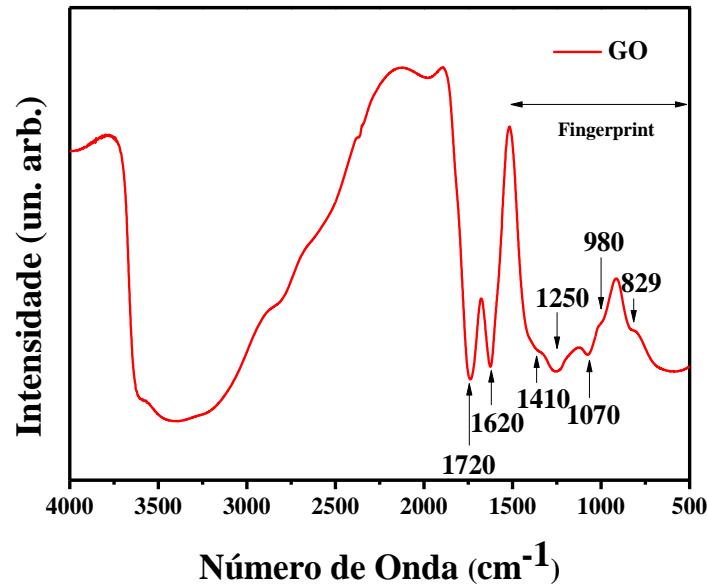


Figura 33: Espectro obtido da absorção no infravermelho para a amostra sólida de GO. Figura retirada e adaptada de Lima *et al.*¹⁰⁶

A banda larga centrada entre 3600 e 2400 cm⁻¹ está relacionada com o estiramento dos grupos -OH⁶³, que podem ser atribuídas às hidroxilas (-OH), carboxilas (-OH-C=O) e H₂O presente entre as folhas do GO.^{59,121} A banda em 1720 cm⁻¹ é atribuída principalmente ao estiramento C=O das carbonilas,¹¹⁹ mas também outros grupos que incluem a ligação C=O, como carboxilas e cetonas, podem contribuir para o surgimento dessa banda.^{122,63,59,119,78} A banda centrada em 1620 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento das ligações C=C presentes no plano.¹¹⁹ As bandas com baixa intensidade centradas em 1410 e 1250 cm⁻¹ são atribuídas às deformações e aos estiramentos -OH e C-OH dos grupos hidroxilas e carboxilas.¹²³ As bandas em 1070 e 980 cm⁻¹ são associadas aos estiramentos e deformações fora do plano das ligações C-O. Essas bandas podem ser atribuídas aos peróxidos e os grupos epoxi presente no GO.^{124,122} A banda presente em 829 cm⁻¹ está relacionada às deformações das ligações C-H que ocorrem fora do plano.^{125,126}

A Figura 34 mostra os espectros IR das soluções reduzidas de rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N₂H₄ – 90 °C – 60 min e N-rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N₂H₄ – 90 °C – 60 min.

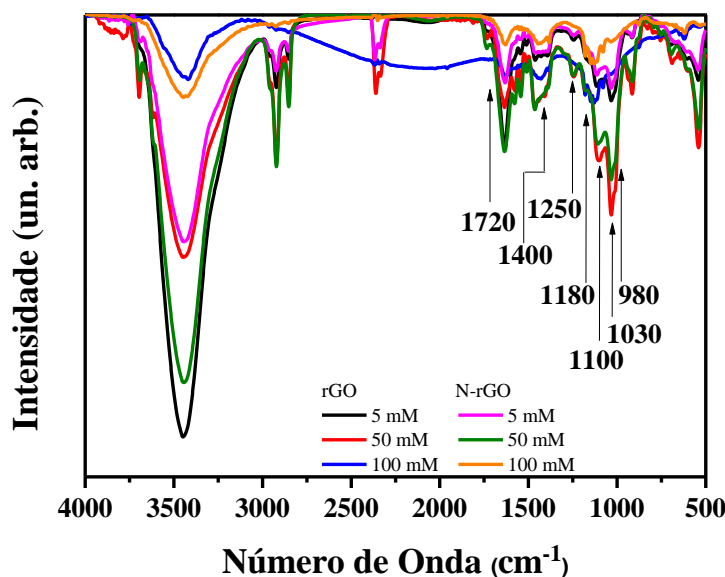


Figura 34: Espectros obtidos da absorção no infravermelho para a amostra sólida de rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 60 min e de N-rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 180 min, produzido a partir da pastilha feita com KBr. Figura produzida pela própria autora.

A redução pode ocorrer tanto nas bordas quanto nas vacâncias, lugares onde estão presentes os grupos oxigenados. O grau de redução desses grupos está relacionado às suas quantidades iniciais presentes no GO.¹²² Os espectros mostraram o aparecimento da banda dupla centradas em 2925 e 2850 cm^{-1} . Elas estão relacionadas com o modo vibracional de estiramento das ligações C-H do tipo sp^3 .¹²⁰ As bandas em 1720 (atribuídas às carbonilas), 1070 e 980 cm^{-1} (atribuídas aos epoxis) desapareceram após o processo de redução, evidenciando a eliminação desses grupos nos diferentes rGOs preparados neste trabalho.²⁰ Os espectros indicam que ainda existem alguns grupos oxigenados presentes no plano basal e nas bordas destas amostras (como as hidroxilas e carboxilas que ainda apresentam uma banda de absorção, como mostrado no espectro de infravermelho), pois nem todos os grupos podem ser removidos durante a redução usando N_2H_4 . A hidrazina pode ser a responsável pela redução e eliminação dos grupos oxigenados presentes nas amostras de rGO e N-rGO, gerando uma diminuição e/ou eliminação na intensidade de absorção,⁶³ como observado nos espectros.

Podemos observar que a maioria dos grupos oxigenados foram removidos após o processo de redução e dopagem, pois, como dito anteriormente, as bandas atribuídas às carbonilas e epoxi desaparecem e as bandas atribuídas às hidroxilas e carboxilas diminuíram a intensidade de absorção após o processo de redução e dopagem. Podemos identificar a dopagem do material através da banda localizada em 1180 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento vibracional das ligações C-N.⁹² As bandas centradas em 1100 e 1030 cm^{-1} também são atribuídas às ligações C-N.^{126,127} Porém, há uma sobreposição dessas bandas com as bandas atribuídas anteriormente às ligações C-O. Assim, através da

espectroscopia de absorção no infravermelho, podemos constatar a dopagem com o nitrogênio e a redução do material.

Os resultados obtidos por esta espectroscopia, EDS e UV-Vis, mostram que para ambos os processos utilizados para a síntese do rGO e N-rGO, foi possível obter a redução dos grupos oxigenados.

6.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é a técnica mais direta e não destrutiva para caracterizar a estrutura e a qualidade dos materiais de carbono.⁸⁹ Ela foi utilizada neste trabalho para verificar o grau de oxidação do GO, rGOs e N-rGOs (antes e após os tratamentos adicionais). Para isso, foi utilizado o espectrômetro Senterra da Bruker, usando uma fonte de laser 633 nm e uma potência de 2 mW.

Para entender melhor o que acontece com esses materiais, primeiro apresentamos o espectro Raman do grafite em flocos. O grafite exibe três bandas características: banda D (1350 cm^{-1}) de menor intensidade, banda G (1578 cm^{-1}) e banda 2D (2720 cm^{-1}) como mostrado na Figura 35. O aparecimento da banda D no grafite, mostra que os defeitos (vacâncias) estão presentes no material mesmo antes do processo de oxidação ser realizado. A banda G, de maior intensidade, está relacionada com o estiramento das ligações que há entre os carbonos sp^2 .⁴² A banda 2D, é formada devido o processo de segunda ordem da banda D e está associado à quantidade de camadas presentes no grafeno.^{128,129}

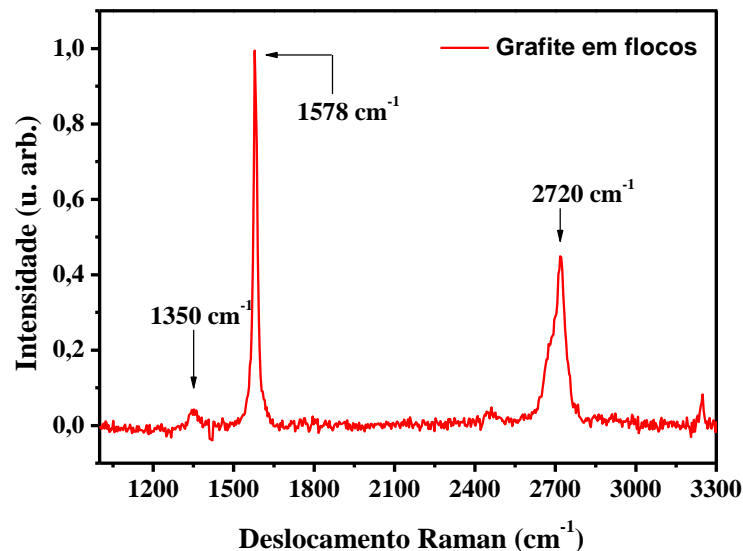


Figura 35: Espectro Raman do grafite em flocos utilizado na síntese do GO, usando o laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3 cm^{-1} . O espectro foi normalizado usando a banda G como referência. Figura retirada e adaptada de Lima *et al.*¹⁰⁶

Os espectros Raman obtidos para o GO e rGO (antes e após os tratamentos térmicos) e N-rGO (antes e após os tratamentos térmicos) em função dos diferentes tratamentos, são mostrados nas Figuras 36 e 37. Todos os espectros exibem as bandas características, banda D (1330 cm^{-1}), de maior intensidade

para esses materiais, a banda G (1600 cm^{-1}) e diferente do grafite, ainda é possível perceber os sobretons de menor intensidade (2D, D+G e D+D'). As bandas D+G (2920 cm^{-1}) e D+D' (3150 cm^{-1}) são associados aos defeitos presentes à partir do processo de oxidação do grafite.¹²⁹ As bandas 2D, D+G e D+D' apresentam menor intensidade comparado às bandas D e G. Para quantificar os defeitos, precisamos apenas da razão entre a intensidade da banda D e G,¹³⁰ não sendo necessário utilizar a intensidade das demais bandas observadas.

Na Figura 36, podemos observar que tanto para o espectro do GO quanto do rGO, as bandas D e G se deslocaram, respectivamente, para menores e maiores comprimentos de ondas.

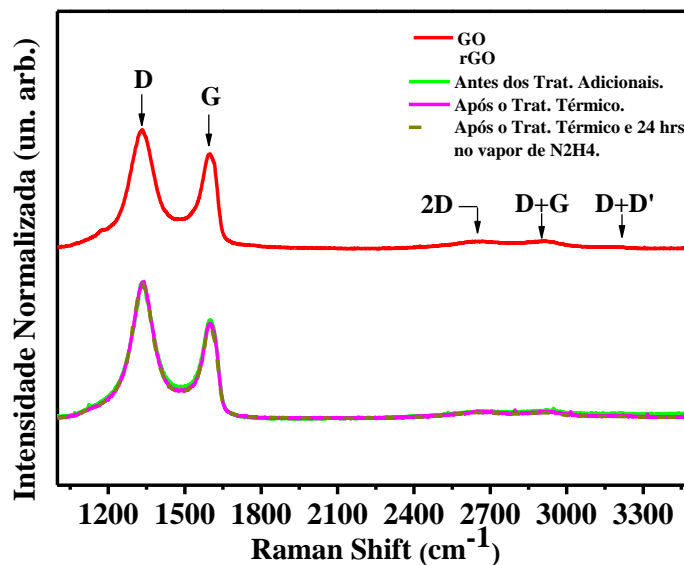


Figura 36: Espectro Raman do GO, rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – $90\text{ }^\circ\text{C}$ – 60 min., antes e após os tratamentos adicionais. Esse espectro foi obtido usando o laser de comprimento de onda 633 nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3 cm^{-1} . O espectro foi normalizado usando a banda D como referência. Figura produzida pela própria autora.

A banda D desloca para menores números de ondas (*red shift*), devido à incorporação de grupos oxigenados, aumentando a desordem na rede.^{79,130} Contudo, a banda G sofre alargamentos e deslocamentos para maiores números de ondas (*blue shift*), que além da quebra das ligações entre os carbonos sp^2 , levou aumento da quantidade de carbonos do tipo sp^3 , devido as ligações C-O no interior do material, fazendo com que frequências vibracionais mais altas sejam atingidas do que a banda G do grafite.^{131,132,133} O alargamento e o deslocamento das bandas ocorrem devido o processo de oxidação, adicionando grupos oxigenados às folhas e tornando-o diferente do material usado inicialmente, o grafite.¹³²

Após o processo de redução, a banda D ainda permanece com a intensidade maior do que a banda G, ao contrário do que estávamos esperando, pois, com a eliminação dos grupos oxigenados e a restauração da rede sp^2 , os defeitos deveriam diminuir. Isso pode ser explicado devido a diminuição do

tamanho médio dos domínios sp^2 (com tamanhos menores do que aqueles que foram formados no GO), porém em maior quantidade.⁸⁷

As dopagens que são introduzidas através das autoclaves, também contribuem para o processo de deslocamento das bandas D e G.⁴² A incorporação de átomos, como por exemplo o átomo de nitrogênio, pode introduzir defeitos na rede de grafeno que contribuem para alterar/deslocar os modos vibracionais da rede que observamos nos espectros Raman destes materiais.²⁴ Na Figura 37, podemos observar o espectro Raman do GO e do N-rGO.

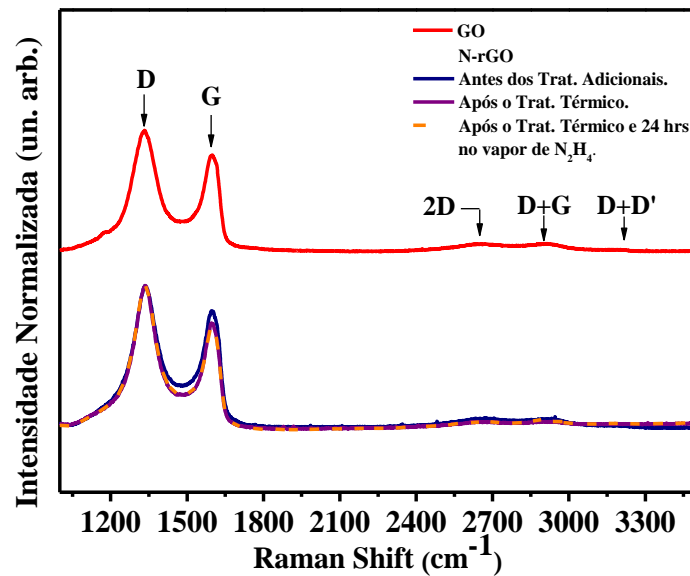


Figura 37: Espectro Raman do GO, N-rGO 0.2 mg/ml – 5, 50 e 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 180 min., antes e após os tratamentos térmico. Esse espectro foi obtido usando o laser de comprimento de onda 633nm, potência de 2 mW e resolução espectral de 3 cm⁻¹. O espectro foi normalizado usando a banda D como referência. Figura produzida pela própria autora.

A razão entre a intensidade da banda D e banda G (I_D/I_G) pode ser usada para quantificar os defeitos presentes no grafeno.¹³⁰ Usamos essa razão tanto para o processo de redução quanto para os processos de redução e dopagem, antes e após os tratamentos adicionais. Esses valores são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Tabela com os valores de ID/IG obtida pelos espectros Raman das amostras de GO, rGO e N-rGO, antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora.

| I_D/I_G | | | | | |
|---------------------------------------------------|------|------|--------------|------|------|
| GO = 1.06 | | | | | |
| rGO | | | N-rGO | | |
| Concentração de N₂H₄ | * | ** | *** | * | ** |
| 5 mM | 1,28 | 1,29 | 1,39 | 1,22 | 1,23 |
| 50 mM | 1,33 | 1,41 | 1,40 | 1,26 | 1,39 |
| 100 mM | 1,39 | 1,47 | 1,47 | 1,31 | 1,42 |

*Antes dos Tratamentos Adicionais;

**Depois do Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h;

***Depois do Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h e 24 h no vapor de N₂H₄.

Podemos observar que houve uma mudança significativa da razão I_D/I_G das amostras reduzidas e simultaneamente reduzidas e dopadas quando comparadas ao GO (I_D/I_G=1,06). Porém, não houve uma mudança significativa entre as amostras antes e após realizar o tratamento térmico à 400 °C. Isso mostra que o tratamento térmico não é o suficiente para ligar os domínios sp² da rede de forma contínua como a estrutura hexagonal observada no grafeno.^{79,134} Além disso, ao mesmo tempo que a redução promove a eliminação dos grupos oxigenados, elas formam defeitos na rede do GO.¹³⁴

O tratamento químico usando o vapor de hidrazina sobre os filmes também foi feito com o intuito de reduzir alguns grupos oxigenados remanescentes. Esse tratamento aliado ao tratamento térmico à 400 °C, mostrou ser efetivo na eliminação desses grupos remanescentes, pois foi observado que a razão I_D/I_G aumentou após o uso desses tratamentos nos filmes de rGO. Essa razão pode aumentar após o processo de redução feita pelo vapor de hidrazina e formando domínios sp² através do aquecimento.⁹²

O aumento obtido pelo cálculo da razão I_D/I_G, para as diferentes concentrações utilizadas e após os tratamentos adicionais mostraram que houve um aumento nos domínios sp² com a redução e também com a redução e dopagem do GO. Esse resultado e com os resultados obtidos pelo DRX indicam que os processos utilizados para realizar as sínteses e os tratamentos foram eficazes para restaurar parcialmente a rede do grafeno, que foi danificada pelo processo de oxidação e esfoliação química do grafite.

A identificação do regime de defeitos que grafeno se encontra, pode ser estimada pela FWHM (largura à meia altura).¹²⁹ A FWHM das bandas D e G no GO, rGOs e N-rGOs estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Tabela com os valores da largura na meia altura para as bandas D e G, obtida pelos espectros Raman das amostras de GO, rGO e N-rGO, antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora.

| FWHM (Banda D/Banda G) | | | | | |
|---------------------------------------------------|------------|--------|--------|--------------|--------|
| GO = 40/30 cm⁻¹ | | | | | |
| | rGO | | | N-rGO | |
| Concentração de N₂H₄ | * | ** | *** | * | ** |
| 5 mM | 110/75 | 113/78 | 110/75 | 116/81 | 111/83 |
| 50 mM | 107/75 | 115/78 | 104/75 | 114/83 | 104/73 |
| 100 mM | 112/80 | 112/78 | 102/75 | 116/86 | 104/78 |

Esses altos valores obtidos para a FWHM indicam que os filmes de GO, rGOs e N-rGOs, antes e após os tratamentos adicionais, se encontram no regime de alta densidade de defeitos.¹²⁹

A evolução da desordem pode ser quantificada através da relação I_D/I_G com a distância média entre defeitos (L_D).¹³⁵ A Tabela 6 estima a distância média entre os defeitos para as amostras de GO, rGOs e N-rGOs antes e após os tratamentos adicionais. Esses resultados foram obtidos através de uma estimativa feita a partir da Figura 55 na Apêndice A. Essa figura é um gráfico obtido através do trabalho de Lucchese *et al.*¹³⁵

Tabela 6: Tabela com os valores da distância média entre defeitos, obtida pelo resultado do trabalho de Lucchese *et al.*⁵³ Tabela produzida pela própria autora.

| L_D determinado a partir do trabalho de Lucchese <i>et al.</i>¹³⁵ | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------|------|--------------|------|
| GO = 1.25 nm | | | | | |
| | rGO | | | N-rGO | |
| Concentração de N₂H₄ | * | ** | *** | * | ** |
| | (nm) | (nm) | (nm) | (nm) | (nm) |
| 5 mM | 1,85 | 1,85 | 2,10 | 1,65 | 1,65 |
| 50 mM | 1,85 | 2,10 | 2,30 | 1,85 | 2,10 |
| 100 mM | 2,10 | 2,10 | 2,30 | 1,85 | 2,10 |

A Tabela 6 mostrou que foi possível estimar a distância média entre defeitos, presentes os filmes de rGO e N-rGO e, concluir que os materiais sintetizados apresentaram alta densidade de defeitos. A distância média entre defeitos foi estimada por dois métodos diferentes e mostraram resultados completamente diferentes. A relação proposta por Lucchese demonstrou que a rede hexagonal do rGO e do N-rGO, antes e após os tratamentos adicionais, foram parcialmente restauradas.

6.6 Caracterizações ópticas e elétricas

O processo de oxidação e esfoliação química do grafite introduz diversos defeitos na rede do GO, deixando-o menos condutivo que o grafeno puro. O grafeno, com quatro camadas empilhadas, podem exibir elevada transparência (cerca de 90%), com uma resistência de folha de $10 \Omega/\text{sq}$, tornando sua aplicação promissora como eletrodos em dispositivos elétricos e ópticos.¹³⁶ Já o GO, por apresentar diversos grupos oxigenados ligados à rede hexagonal, acaba se tornando menos condutivo.¹³⁷ Assim, para determinar as propriedades óptica e elétricas dos filmes finos produzidos através das soluções de rGO e N-rGO, para obter a transmitância foi utilizado o DH-2000-BAL da Ocean Optics e para obter as propriedades elétricas foi utilizado o sistema de efeito Hall HMW-3000 da ECOPIA.

A presença de grupos oxigenados no plano basal da rede (C-O e -OH) limita o transporte de cargas, elevando a resistência do material. Mas não somente isso, durante o processo, as vacâncias são introduzidas no material, dificultando também o transporte pela extensão da rede sp^2 . Podemos contornar esses problemas reduzindo os grupos oxigenados e restaurando a rede grafítica na tentativa de melhorar a sua condutividade.^{20,56}

O GO, em geral, possui elevada Resistência de Folha (R_s), cerca de $3 \times 10^{12} \Omega/\text{sq}$.¹³⁸ A R_s é uma propriedade importante obtida pela caracterização elétrica do material e possui uma relação inversamente proporcional à condutividade (*bulk conductivity*).¹³ Ou seja, quanto maior a resistência de folha de um material, menos condutivo ele será. O método utilizado para sintetizar o GO pode influenciar o valor da R_s , pois, como por exemplo, o trabalho desenvolvido por Lima *et al.* sintetizou o GO, devido alta quantidade de carbonila, gerando uma R_s cerca de $3 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$, menor do que valores reportados na literatura.^{88,138}

A Legenda 1, representa cada figura geométrica e cada cor dos resultados obtidos para cada filme das Figuras 38, 39, 40, 41, 42, 43 e 44. Estas por sua vez, mostram as propriedades elétricas e ópticas (Resistência de Folha e a Transmitância em 550 nm) para cada filme produzido a partir das soluções reduzidas de óxido de grafeno, antes e após os tratamentos adicionais.

- Antes dos Trat. Adicionais
- Depois do Trat. Térmico
- ▲ Depois do Vapor de N_2H_4
- ▼ Depois do Vapor de N_2H_4 e do Trat. Térmico
- ◆ Depois do Trat. Térmico e do Vapor de N_2H_4

Legenda 1: Informação relacionada às Figuras 38, 39, 40, 41, 42, 43 e 44. Cada figura geométrica e cor representa o tratamento feito sobre os filmes. Figura produzida pela própria autora.

O GO sintetizado, como descrito na seção 6.1, pelo método de Hummers modificado, apresenta elevada resistência de Folha ($3 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$). A fim de diminuir essa resistência de folha foram realizados os processos de redução, no qual os grupos oxigenados seriam eliminados e a rede hexagonal seria

restaurada. Desse modo, o material passaria de isolante para condutor. Para isso acontecer, diferentes concentrações de hidrazina foram utilizadas no processo de redução. A primeira concentração foi de 5 mM de hidrazina, e os resultados são apresentados na Figura 38.

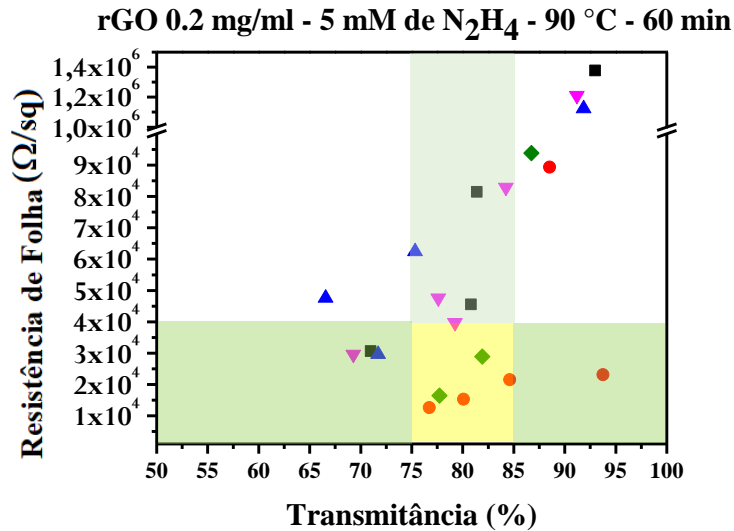


Figura 38: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de rGO 5 mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora.

A região destacada na vertical, destaca os filmes que seriam interessantes para aplicação em eletrônica orgânica como eletrodos transparentes.¹³⁸ A região destacada na horizontal foi para filmes que apresentaram R_s até $4 \times 10^4 \Omega/sq$. Essas regiões foram mantidas nas Figuras 39 e 40. Os filmes que estão presentes na interseção entre as duas regiões que foram destacadas (horizontal e vertical) são aqueles que teriam um potencial de aplicação nos dispositivos fabricados no lab. Nano da UFJF. O filme que apresentou a menor resistência de folha e transmitância entre a faixa destacada na vertical, foi o filme feito com um volume de deposição de 2.5 ml, com $1.3 \times 10^4 \Omega/sq$ de resistência de folha, $4.9 \times 10^{14} 1/cm^2$ de números de portadores e com 77% de transmitância em 550 nm. Porém, houve um filme que chamou a atenção: o filme feito com o volume de 0.5 ml apresentou resistência de folha de $2.3 \times 10^4 \Omega/sq$, número de portadores de $1.3 \times 10^{15} 1/cm^2$ e com 95 % de transmitância em 550 nm. Este filme seria excelente para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, como àqueles desenvolvidos no lab. Nano. Os resultados detalhados para cada filme produzido na Figura 38 estão na Tabela 9 no Apêndice B.

A fim de verificar se as propriedades elétricas dos filmes poderiam melhorar com o aumento da quantidade de hidrazina, foi feito a redução usando 50 mM de hidrazina. Os filmes obtidos da solução com essa concentração, são apresentados na Figura 39.

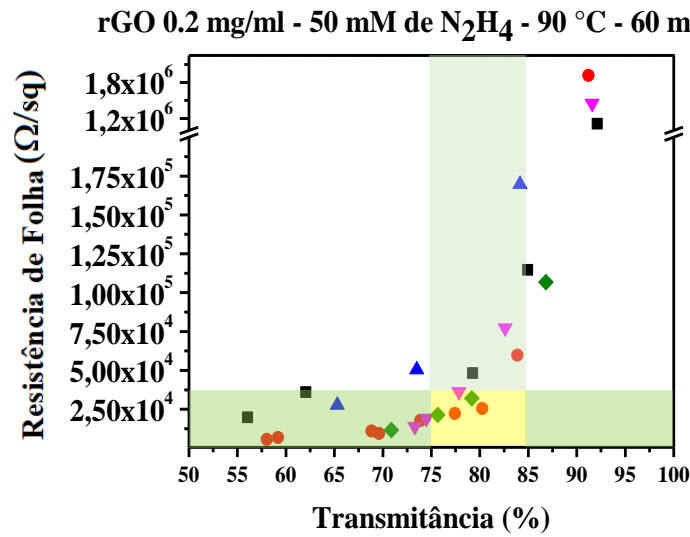


Figura 39: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de rGO 50 mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora.

A redução leva uma diminuição na transparência dos filmes.⁸⁸ Esse resultado está de acordo, pois, a solução de 50 mM é mais reduzida do que a de 5 mM, como foi visto nos resultados obtidos pelo EDS e UV-Vis.

O filme que apresentou a menor resistência de folha e transmitância entre a faixa destacada na vertical, foi o filme feito com um volume de deposição de 1.0 ml, com $2.2 \times 10^{04} \Omega/sq$ de resistência de folha, $3.6 \times 10^{14} 1/cm^2$ de números de portadores e com 77% de transmitância em 550 nm. Os resultados detalhados para cada filme produzido na Figura 39 estão na Tabela 10 no Apêndice B.

Por fim, os filmes feitos a partir das soluções de 100 mM de hidrazina, são apresentados na Figura 40.

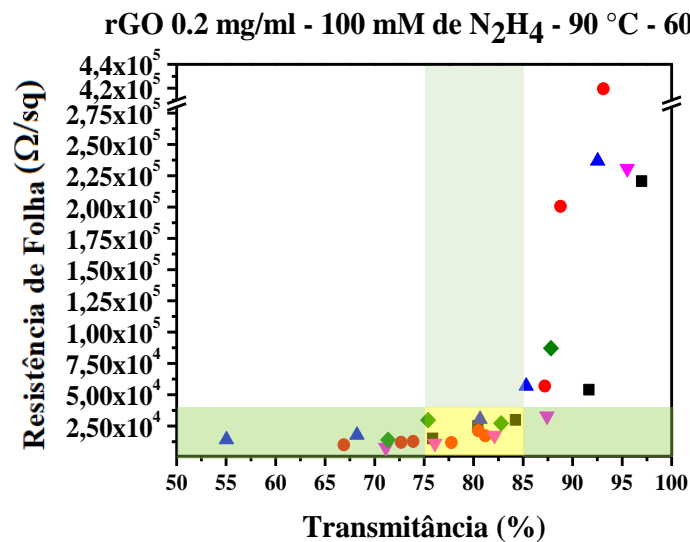


Figura 40: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de rGO 100 mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora.

O filme que apresentou a menor resistência de folha e transmitância entre a faixa destacada na vertical, foi o filme feito com um volume de deposição de 2.0 ml, com $1.2 \times 10^{14} \Omega/\text{sq}$ de resistência de folha, $8.3 \times 10^{14} 1/\text{cm}^2$ de números de portadores e com 78% de transmitância em 550 nm. Os resultados detalhados para cada filme produzido na Figura 40 estão na Tabela 11 no Apêndice B.

As propriedades elétricas e ópticas dos filmes feitos a partir da solução reduzida com 100 mM de hidrazina não apresentaram mudanças significativas, como, diminuindo a R_s . Isso nos revela que, apesar dela estar mais reduzida (como mostrado a partir dos resultados do EDS), a quantidade de hidrazina utilizada pode ter saturado a solução, influenciando a R_s dos filmes.⁸⁸

Os valores obtidos das propriedades elétricas e ópticas nos mostraram que os valores encontrados são menores ou iguais aos trabalhos já reportados na literatura utilizando metodologias similares.^{20,134} Isso prova que a redução em solução, além ser capaz de eliminar os grupos oxigenados introduzidos pela oxidação e esfoliação do grafite, foi capaz de restaurar a condutividade do GO.

A dopagem com nitrogênio é realizada a fim de melhorar as propriedades eletrônicas e ópticas do material.⁹⁵ O átomo de nitrogênio introduz na rede do grafeno elétrons, alterando a sua distribuição de carga⁹⁰ e pode afetar significativamente as características do transporte dos elétrons.⁹³ Por isso, a dopagem pode se torna um meio promissor para melhorar o desempenho de dispositivos eletrônicos.⁹⁷

A Figura 41 ilustra os resultados obtidos das propriedades elétricas e ópticas (R_s e transmitância em 550 nm) para os filmes feitos a partir das soluções coloidais reduzidas e dopadas com nitrogênio, 73 mM de hidrazina como descrita no trabalho de Long *et al.*⁹⁴ Para os resultados apresentados na Figura 57 e demais que serão apresentados mais adiante, a faixa na vertical é a região que destaca os possíveis filmes para aplicação em eletrônica orgânica como eletrodos transparentes.¹³⁸ A região destacada na horizontal foi para filmes que apresentaram R_s até $4 \times 10^4 \text{ Ohm/sq}$.

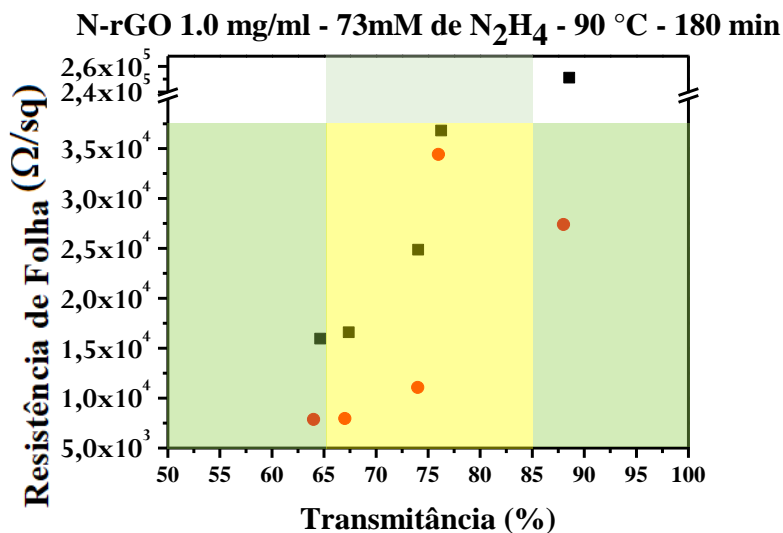


Figura 41: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de N-rGO 73 mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora.

O filme que apresentou a menor resistência de folha e transmitância entre a faixa destacada na vertical, foi o filme feito com um volume de deposição de 2.0 ml, com $8.0 \times 10^{03} \Omega/\text{sq}$ de resistência de folha, $-1.1 \times 10^{15} 1/\text{cm}^2$ de números de portadores e com 67% de transmitância em 550 nm. Os resultados detalhados para cada filme produzido na Figura 41 estão na Tabela 12 no Apêndice B.

Os resultados das propriedades elétricas e ópticas apresentaram mudanças significativas as para os filmes produzidos a partir das dispersões de N-rGOs. A transmitância dos filmes diminuiu em relação aos mesmos produzidos com as soluções de rGOs. As R_s também diminuíram, mostrando que o processo de redução e dopagem estavam sendo efetivo para gerar mudanças nas propriedades elétricas dos filmes.

Como o tratamento como vapor de hidrazina junto com o tratamento térmico modificou a propriedade elétrica do material (aumentou a R_s), como mostrado na Tabela 7, apenas o tratamento térmico foi utilizado como tratamento adicional nos filmes de N-rGO.

Tabela 7: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de N-rGO 73mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora.

| Comportamento do N-rGO | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Volume (ml) | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores ($1/\text{cm}^2$) | Transmitância (%) - em 550 nm |
| 0,5 | $4,9 \times 10^{06}$ | $3,0 \times 10^{14}$ | 79,3 |
| Após o Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h | | | |
| 1,5 | $1,9 \times 10^{04}$ | $-2,5 \times 10^{15}$ | 79,8 |
| Após o Tratamento Térmico a 400 °C e Vapor de N_2H_4 por 24 h à 90 °C | | | |
| 2,5 | $5,2 \times 10^{04}$ | $-4,0 \times 10^{17}$ | 80,9 |

A fim de comparar os resultados obtidos através da síntese de redução e dopagem com os resultados obtidos da síntese de redução sem os tratamentos hidrotérmicos, as concentrações de 5, 50 e 100 mM de hidrazina foram utilizadas. A Figura 42 apresenta os resultados obtidos das propriedades elétricas e óptica para as amostras de N-rGO com 5 mM de hidrazina.

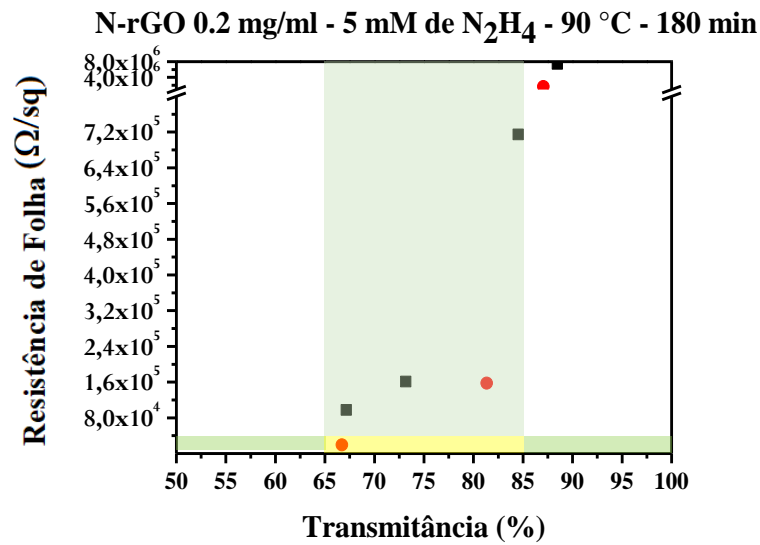


Figura 42: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de N-rGO 5 mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora.

O filme que apresentou a menor resistência de folha e transmitância entre a faixa destacada na vertical, foi o filme feito com um volume de deposição de 2.5 ml, com $1.9 \times 10^{04} \Omega/sq$ de resistência de folha, $-2.0 \times 10^{14} 1/cm^2$ de números de portadores e com 67% de transmitância em 550 nm. Os resultados detalhados para cada filme produzido na Figura 42 estão na Tabela 13 no Apêndice B.

Os filmes produzidos pelas dispersões de N-rGO de 5 mM de hidrazina não apresentaram uma mudança significativa na diminuição da R_s na casa de ordens de grandeza. Porém, esses filmes mostraram R_s bem menores do que as dos filmes feitos de GO ou rGO com a mesma molaridade de hidrazina.

Os filmes produzidos a partir das soluções de N-rGO de 50 mM de hidrazina são apresentados na Figura 43.

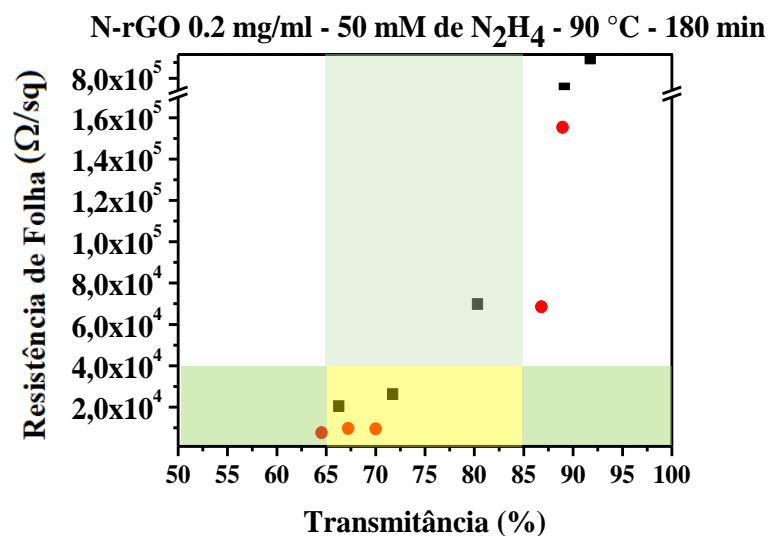


Figura 43: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de N-rGO 50 mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora.

O filme que apresentou a menor resistência de folha e transmitância entre a faixa destacada na vertical, foi o filme feito com um volume de deposição de 2.0 ml, com $9.6 \times 10^{03} \Omega/\text{sq}$ de resistência de folha, $-5.7 \times 10^{15} \text{ 1/cm}^2$ de números de portadores e com 67% de transmitância em 550 nm. Os resultados detalhados para cada filme produzido na Figura 43 estão na Tabela 14 no Apêndice B.

Podemos notar que para alguns filmes as R_s diminuíram até uma ordem de grandeza. Isso mostra que a concentração pode estar influenciando nas propriedades elétricas dos filmes. Além, disso, a transmitância também diminuiu. Este fato está relacionado a maior redução sofrida pela solução, em relação à solução de 5mM, como foi apresentada no EDS.

Por fim, os filmes produzidos a partir da solução de N-rGO com 100 mM de hidrazina estão apresentados na Figura 44.

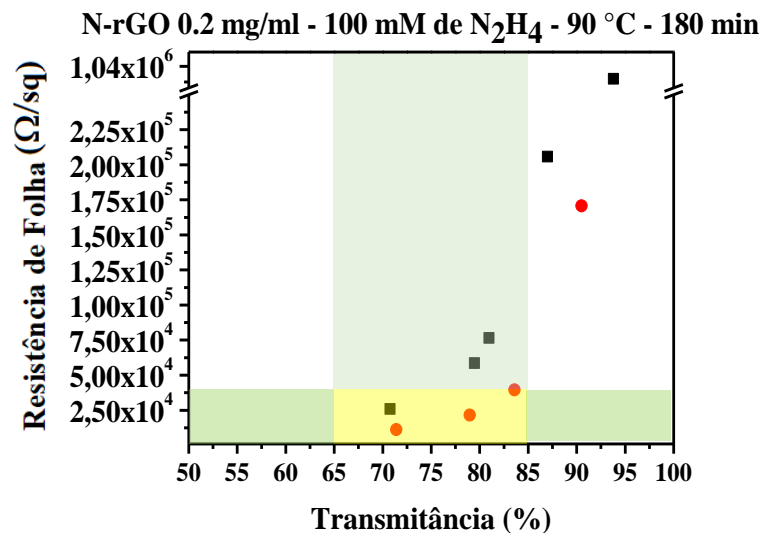


Figura 44: Diagrama de resistência de folha vs transmitância, para os filmes de N-rGO 100 mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Figura produzida pela própria autora.

O filme que apresentou a menor resistência de folha e transmitância entre a faixa destacada na vertical, foi o filme feito com um volume de deposição de 2.0 ml, com $1.1 \times 10^{04} \Omega/\text{sq}$ de resistência de folha, $-1.7 \times 10^{15} \text{ 1/cm}^2$ de números de portadores e com 71% de transmitância em 550 nm. Os resultados detalhados para cada filme produzido na Figura 44 estão na Tabela 15 no Apêndice B.

Os resultados ilustrados nos mostram que as propriedades elétricas e ópticas dos filmes feitos a partir da solução de GO reduzida e dopada com 100 mM de hidrazina não apresentaram mudanças significativas, como a diminuição da R_s , por exemplo. Isso nos revela que, apesar de ela estar mais reduzida (como mostrado a partir dos resultados do EDS), a quantidade defeitos introduzidos pela dopagem com nitrogênio pode ter aumentado a R_s dos filmes.¹³⁹

Os valores obtidos das propriedades elétricas e ópticas dos N-rGOs são maiores do que os resultados de trabalhos já reportados na literatura utilizando a dopagem com nitrogênio.^{139,140} Porém, a metodologia apresentada é bem simples e mostrou ser eficiente na produção em grande quantidade de

filmes dopados, transparentes e condutores, que poderá ser usado na produção de dispositivos eletrônicos orgânicos.

A Tabela 8 apresenta os resultados dos melhores filmes obtidos em cada processo: rGOs e N-rGOs. Esses filmes foram selecionados por apresentarem baixa R_s e alta transmitância, sendo interessante para aplicações como eletrodos transparentes para dispositivos optoeletrônicos.¹⁴⁰

Tabela 8: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para os melhores resultados obtidos (após o tratamento térmico). Tabela produzida pela própria autora.

| rGO | | |
|---------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|
| Depois do Tratamento Térmico | | |
| Concentração de N₂H₄ | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores (1/cm²) |
| 5 mM | 2.3×10^4 | 1.3×10^{15} |
| 5 mM | 1.3×10^4 | 4.9×10^{14} |
| 50 mM | 2.2×10^4 | 3.6×10^{14} |
| 100 mM | 1.2×10^4 | 8.3×10^{14} |
| N-rGO | | |
| Depois do Tratamento Térmico | | |
| 5 mM | 1.9×10^4 | -2.0×10^{14} |
| 50 mM | 9.6×10^3 | -5.7×10^{15} |
| 73 mM | 8.0×10^3 | -1.1×10^{15} |
| 100 mM | 1.1×10^4 | -1.7×10^{15} |

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram discutidos a síntese do óxido de grafeno (rico em carbonila) e posteriormente foi caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas. Também foi estudado o mecanismo físico e químico das etapas de reações. Dispersões coloidais estáveis e com diferentes concentrações foram preparadas a partir do GO sintetizado. Para promover o processo de redução foi utilizado o banho térmico com água, onde as soluções coloidais foram reduzidas com diferentes concentrações de hidrazina (5, 50 e 100 mM) a uma temperatura de 90 °C.

Num primeiro momento do nosso estudo foi analisado o tempo de redução e depois foi modificado a concentração do reagente. Para o processo de redução e dopagem, foi utilizado autoclaves para fazermos tratamentos hidrotérmicos nas amostras de GO a serem reduzidas, onde as soluções coloidais de GO foram dispersadas em água. Essa metodologia foi proposta por *Long et al.*,⁹⁴ cujos experimentos foram realizados na concentração de hidrazina de 73 mM. Sucessivamente, foram utilizadas as mesmas concentrações dos processos anteriores. Para ambos os processos, foi obtido dispersões estáveis durante semanas de óxido de grafeno reduzido (rGO) e óxido de grafeno reduzido e dopado com nitrogênio (N-rGO).

A análise de EDS mostrou que quanto maior o tempo no processo de reação de redução, as soluções estariam mais reduzidas e, não somente isso, a concentração de hidrazina também influencia, onde quanto mais hidrazina, mais reduzido o material estará.

Os resultados da absorção no Infravermelho revelaram que ambas as amostras foram reduzidas, mostrando que os métodos que foram utilizados estavam sendo eficazes no propósito do trabalho. A dopagem não pode ser realmente confirmada através dessa espectroscopia devido as sobreposições das bandas nas regiões das ligações C-N e C-O. Os resultados obtidos da espectroscopia Raman, UV-Vis e DRX mostraram que a rede sp^2 do GO foi parcialmente restaurada após os processos de redução e dopagem.

As propriedades elétricas dos filmes preparados com o rGO e N-rGO mostraram uma melhora significativa em relação aos filmes de GO sintetizado, onde foi possível alcançar resistência de folha de $8,0 \times 10^3$ Ohm/sq com 67 % de transmitância em 550 nm nos filmes produzidos com as dispersões de N-rGO. Para tentar melhorar as propriedades elétricas destes filmes, tratamentos adicionais usando um forno tubular, vapor de hidrazina e ambos os processos foram feitos sobre os filmes. Os filmes de rGOs e de N-rGOs submetidos a esses tratamentos mostraram uma melhora das suas propriedades elétricas, onde o tratamento térmico mostrou ser mais eficiente do que os tratamentos com vapor de hidrazina para ambos os filmes. O tratamento térmico e o tratamento utilizando o vapor de hidrazina mostraram que juntos aumentam a distância média entre defeitos, podendo ser eficiente na restauração da rede sp^2 .

Os filmes de N-rGO apresentaram, através dos resultados obtidos do efeito hall, números de portadores de cargas negativo na grande maioria das amostras, o que nos leva a um indício de que os N-rGOs sintetizados neste trabalho são materiais do *tipo-n*.

Várias caracterizações foram feitas sobre os materiais sintetizados e sobre os filmes produzidos usando as dispersões dos N-rGOs. Porém, ainda é preciso realizar uma análise mais acurada e quantitativa como a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X. Isso permitirá que também identifiquemos os tipos de ligações que os átomos de nitrogênio estão realizando com a rede gráfica dos r-GOs além de quantificarmos o percentual de nitrogênio presente nestas amostras. Essa análise é fundamental para entendermos a estrutura química das soluções e a partir disso, tentar melhorar esta estrutura para que melhore a performance dos filmes condutores.

Ademais, caracterizações como microscopia de Força Atômica para obter a morfologia dos materiais é um meio de determinar número de camadas.^{111,78} Estudar outras concentrações, próximas à 50 e 73 mM de hidrazina, pois, esses valores apresentaram melhores resultados das propriedades elétricas dos filmes produzidos. Produzir e comparar outras dispersões reduzidas e dopadas de óxido de grafeno com outros elementos, como por exemplo o boro, e verificar as modificações nas propriedades elétricas que isso proporcionará. Por fim, aplicar as soluções sintetizadas e os filmes produzidos a partir delas na fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos, principalmente aqueles que são produzidos no Nano da UFJF, como células solares, OLEDs e Baterias Orgânicas.

REFERÊNCIAS

1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **306**, 666–669 (2016).
2. Nair, R. R. *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* (80- .). **320**, 1308 (2008).
3. Lee, C. *et al.* Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene Scanning electron. **321**, 385–388 (2016).
4. Balandin, A. A. *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008).
5. Karim, N. *et al.* Scalable Production of Graphene-Based Wearable E-Textiles. *ACS Nano* **11**, 12266–12275 (2017).
6. Yang, Q. *et al.* Ultrathin graphene-based membrane with precise molecular sieving and ultrafast solvent permeation. *Nat. Mater.* **16**, 1198–1202 (2017).
7. Kim, C. S. *et al.* Application of N-Doped Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide Aerogel to Thin Film Loudspeaker. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 22295–22300 (2016).
8. Rauti, R. *et al.* Graphene Oxide Nanosheets Reshape Synaptic Function in Cultured Brain Networks. *ACS Nano* **10**, 4459–4471 (2016).
9. Thangavel, P. *et al.* Development of reduced graphene oxide (rGO)-isabgol nanocomposite dressings for enhanced vascularization and accelerated wound healing in normal and diabetic rats. *J. Colloid Interface Sci.* **517**, 251–264 (2018).
10. Luo, C., Zhou, L., Chiou, K. & Huang, J. Multifunctional Graphene Hair Dye. *Chem* **4**, 784–794 (2018).
11. Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. **4**, 611–622 (2010).
12. Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 2127–2150 (2010).
13. Zheng, Q. & Kim, J.-K. *Graphene for Transparent Conductors Synthesis, Properties, and Applications*. doi:10.1007/978-1-4939-2769-2
14. Bracamonte, M. V., Lacconi, G. I., Urreta, S. E. & Foa Torres, L. E. F. On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene. *J. Phys. Chem. C* **118**, 15455–15459 (2014).
15. Hernandez, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 563–568 (2008).
16. Stebunov, Y. V., Yakubovsky, D. I., Fedyanin, D. Y., Arsenin, A. V. & Volkov, V. S. Superior Sensitivity of Copper-Based Plasmonic Biosensors. *Langmuir* **34**, 4681–4687 (2018).
17. El-Kady, M. F. & Kaner, R. B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-

- supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nat. Commun.* **4**, 1475–1479 (2013).
18. El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. & Kaner, R. B. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science* (80-.). **335**, 1326–1330 (2012).
 19. Nagareddy, V. K. *et al.* Multilevel Ultrafast Flexible Nanoscale Nonvolatile Hybrid Graphene Oxide-Titanium Oxide Memories. *ACS Nano* **11**, 3010–3021 (2017).
 20. Pei, S. & Cheng, H. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* **50**, 3210–3228 (2011).
 21. Wakeland, S., Martinez, R., Grey, J. K. & Luhrs, C. C. Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion-reduction agent. *Carbon N. Y.* **48**, 3463–3470 (2010).
 22. Zhu, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
 23. Jeong, H. M. *et al.* Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Lett.* **11**, 2472–2477 (2011).
 24. Li, H. *et al.* Synthesis of three-dimensional flowerlike nitrogen-doped carbons by a copyrolysis route and the effect of nitrogen species on the electrocatalytic activity in oxygen reduction reaction. *Carbon N. Y.* **54**, 249–257 (2013).
 25. Zheng, B., Wang, J., Wang, F. Bin & Xia, X. H. Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction. *Electrochem. commun.* **28**, 24–26 (2013).
 26. Borini, S. *et al.* Ultrafast graphene oxide humidity sensors. *ACS Nano* **7**, 11166–11173 (2013).
 27. Zheng, X. *et al.* Highly efficient and ultra-broadband graphene oxide ultrathin lenses with three-dimensional subwavelength focusing. *Nat. Commun.* **6**, 1–7 (2015).
 28. Kymakis, E., Savva, K., Stylianakis, M. M., Fotakis, C. & Stratakis, E. Flexible organic photovoltaic cells with in situ nonthermal photoreduction of spin-coated graphene oxide electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 2742–2749 (2013).
 29. Huang, J. Q. *et al.* Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium-sulfur batteries. *ACS Nano* **9**, 3002–3011 (2015).
 30. Shi, S. *et al.* Solution-processable graphene oxide as an efficient hole injection layer for high luminance organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1708–1712 (2013).
 31. Lima, A. H. *et al.* Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications. *Org. Electron.* (2017).
 32. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
 33. Pauli, W. Exclusion principle and quantum mechanics. (1946).
 34. Jorio, A., Dresselhaus, M. S., Saito, R. & Dresselhaus, G. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems.* (2011).
 35. Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes.*

- (1998).
36. C. A. Dartora, Jimenez, M. J. S. & Zanella, F. Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. **3301**, (2015).
 37. Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. **81**, (2009).
 38. Alisultanov, Z. Z., Paixão, L. S. & Reis, M. S. Oscillating magnetocaloric effect of a multilayer graphene. *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014).
 39. Shroder, R., Nemanich, R. & Glass, J. Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B* **41**, 3738–3745 (1990).
 40. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruof, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.* 61–95 (2015).
 41. Thomsen, C. & Reich, S. Double resonant raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214–5217 (2000).
 42. Beams, R., Caçado, L. G. & Novotny, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, (2015).
 43. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
 44. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
 45. Search, H., Journals, C., Contact, A., Iopscience, M. & Address, I. P. Phonon eigenvectors of graphene at high-symmetry points of the Brillouin zone. **014067**, (2012).
 46. Lazzeri, M., Piscanec, S., Mauri, F., Ferrari, A. C. & Robertson, J. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–6 (2006).
 47. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **303**, 1–62 (1983).
 48. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **32**, 1394–1399 (1899).
 49. Shao, G. *et al.* Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. 4400–4409 (2012).
 50. Search, H., Journals, C., Contact, A., Iopscience, M. & Address, I. P. Tailoring the characteristics of graphite. **065418**, (2009).
 51. Marcano, D. C. *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide. **4**,
 52. Tromel, M. Dimanganese Heptoxide for the Selective Oxidation of Organic Substrates. 1001. Krishnamoorthy K, Veerapandian M, Yun K, Kim (1987).
 53. Botas, C. *et al.* The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon N. Y.* **50**, 275–282 (2012).

54. Dreyer, D. R., Todd, A. D. & Bielawski, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5288–5301 (2014).
55. Dave, S. H., Gong, C., Robertson, A. W., Warner, J. H. & Grossman, J. C. Chemistry and Structure of Graphene Oxide via Direct Imaging. *ACS Nano* **10**, 7515–7522 (2016).
56. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 217–224 (2009).
57. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. & Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* **1**, 403–408 (2009).
58. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S. J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon N. Y.* **53**, 38–49 (2013).
59. Singh, R. K., Kumar, R. & Singh, D. P. RSC Advances and frontier applications. *RSC Adv.* **6**, 64993–65011 (2016).
60. Hofmann, U. & Holst, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **72**, 754–771 (1939).
61. Ruess, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie* **76**, 381–417 (1947).
62. Scholz, W. & Boehm, H. P. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **369**, 327–340 (1969).
63. Rajagopalan, B. & Chung, J. S. Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode. 1–10 (2014).
64. He, H., Riedl, T., Lerf, A. & Klinowski, J. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem.* **100**, 19954–19958 (1996).
65. Lerf, A., He, H., Riedl, T., Forster, M. & Klinowski, J. ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics* **101–103**, 857–862 (1997).
66. Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited ¹. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477–4482 (1998).
67. Chua, C. K. & Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. 291–312 (2014).
68. Dreyer, D. R. & Bielawski, C. W. Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. 1233–1240 (2011).
69. Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D. & De, I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. 2740–2749 (2006).
70. Huang, N. M., Lim, H. N., Chia, C. H., Yarmo, M. A. & Muhamad, M. R. Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide. *Int. J. Nanomedicine* **6**, 3443–3448 (2011).

71. Kaniyoor, A. & Ramaprabhu, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **032183**, 0–13 (2012).
72. Shahriary, L. & Athawale, A. A. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. **02**, (2014).
73. Dimiev, A. M. & Eigler, S. *Graphene Oxide : Fundamentals and Applications*. (2017).
74. Jeong, H. *et al.* Thermal stability of graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **470**, 255–258 (2009).
75. Stankovich, S. *et al.* Graphene-based composite materials. **442**, (2006).
76. Gao, X., Jang, J. & Nagase, S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide : Reaction Mechanisms , Product Structures , and Reaction Design. 832–842 (2010).
77. Stobinski, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **195**, 145–154 (2014).
78. Chen, W., Yan, L. & Bangal, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon N. Y.* **48**, 1146–1152 (2009).
79. Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P. & Hamilton, J. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17009–17019 (2011).
80. Eda, G. & Chhowalla, M. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv. Mater.* **22**, 2392–2415 (2010).
81. Dong, X. *et al.* Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2164–2169 (2010).
82. Park, S. *et al.* Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N. Y.* **49**, 3019–3023 (2011).
83. Wang, C., Li, N., Wang, Q. & Tang, Z. Hybrid Nanomaterials Based on Graphene and Gold Nanoclusters for Efficient Electrocatalytic Reduction of Oxygen. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 0–6 (2016).
84. Kim, M. C. *et al.* Epoxide reduction with hydrazine on graphene : A first principles study Epoxide reduction with hydrazine on graphene : A first principles study. **064704**, 1–6 (2009).
85. Zhang, J. *et al.* Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid. *Chem. Commun.* **46**, 1112–1114 (2010).
86. Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W. & Cheng, H. M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon N. Y.* **48**, 4466–4474 (2010).
87. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
88. Eda, G., Fanchini, G. & Chhowalla, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as

- a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 270–274 (2008).
89. Lu, Z.-J. *et al.* Nitrogen-doped reduced-graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *RSC Adv.* **3**, 3990 (2013).
 90. Zhang, L. & Xia, Z. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 11170–11176 (2011).
 91. Li, X. *et al.* Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15939–15944 (2009).
 92. Du, D., Li, P. & Ouyang, J. Nitrogen-doped reduced graphene oxide prepared by simultaneous thermal reduction and nitrogen doping of graphene oxide in air and its application as an electrocatalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 26952–26958 (2015).
 93. Lee, S. U., Belosludov, R. V., Mizuseki, H. & Kawazoe, Y. Designing nanogadgets for nanoelectronic devices with nitrogen-doped capped carbon nanotubes. *Small* **5**, 1769–1775 (2009).
 94. Long, D. *et al.* Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide. *Langmuir* **26**, 16096–16102 (2010).
 95. Wei, D. *et al.* Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett.* **9**, 1752–1758 (2009).
 96. Wang, X. *et al.* N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. *Science* (80-.). **324**, 768–771 (2009).
 97. Sun, L. *et al.* Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage. *RSC Adv.* **2**, 4498–4506 (2012).
 98. Sheng, Z.-H. *et al.* Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis. *ACS Nano* **5**, 4350–4358 (2011).
 99. Xing, T. *et al.* Observation of active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped multilayer graphene. *ACS Nano* **8**, 6856–6862 (2014).
 100. Lai, L. *et al.* Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7936–7942 (2012).
 101. Wang, H. *et al.* Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties. *J. Mater. Chem.* **21**, 5430–5434 (2011).
 102. Wang, W. W., Dang, J. S., Zhao, X. & Nagase, S. Formation Mechanisms of Graphitic-N: Oxygen Reduction and Nitrogen Doping of Graphene Oxides. *J. Phys. Chem. C* **120**, 5673–5681 (2016).
 103. Akada, K., Terasawa, T., Imamura, G., Obata, S. & Saiki, K. Control of work function of graphene by plasma assisted nitrogen doping. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 131602 (2014).

104. Biddinger, E. J. & Ozkan, U. S. Role of Graphitic Edge Plane Exposure in Carbon Nanostructures for Oxygen Reduction Reaction. 15306–15314 (2010).
105. Jun, G. H. *et al.* Enhanced conduction and charge-selectivity by N-doped graphene flakes in the active layer of bulk-heterojunction organic solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3000–3006 (2013).
106. Lima, A. H. de. Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e Aplicações em Eletrônica Orgânica. (2017).
107. Zhou, Y. *et al.* Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties. 2950–2956 (2009).
108. Dong, H. *et al.* Three-dimensional nitrogen-doped graphene supported molybdenum disulfide nanoparticles as an advanced catalyst for hydrogen evolution reaction. *Sci. Rep.* **5**, 2–11 (2015).
109. Newbury, D. E. & Ritchie, N. W. M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning* **35**, 141–168 (2013).
110. Huang, H. H., De Silva, K. K. H., Kumara, G. R. A. & Yoshimura, M. Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide. *Sci. Rep.* **8**, 2–10 (2018).
111. Li, M., Cushing, S. K., Zhou, X., Guo, S. & Wu, N. Fingerprinting photoluminescence of functional groups in graphene oxide. *J. Mater. Chem.* **22**, 23374–23379 (2012).
112. Eda, B. G. *et al.* Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. 1–5 (2009).
113. Parades, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* **24**, 10560–10564 (2008).
114. Luo, Z., Lu, Y., Somers, L. A. & Johnson, A. T. C. High Yield Preparation of Macroscopic Graphene Oxide Membranes High Yield Preparation of Macroscopic Graphene Oxide Membranes. 9–11 (2015).
115. Li, D., Muller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. 101–105 (2008).
116. Zhang, X. F., Shao, X. & Liu, S. Dual fluorescence of graphene oxide: a time-resolved study. *J Phys Chem A* **116**, 7308–7313 (2012).
117. Martínez-Orozco, R. D., Rosu, H. C., Lee, S. W. & Rodríguez-González, V. Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* **263**, 52–60 (2013).
118. Li, H. *et al.* Synthesis and characterization of carbon fibrils formed by stacking graphite sheets of nanometer thickness. *Carbon N. Y.* **47**, 328–330 (2009).
119. Kaniyoor, A., Baby, T. T., Arockiadoss, T., Rajalakshmi, N. & Ramaprabhu, S. Wrinkled graphenes: A study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17660–17669 (2011).

120. Pavia, D. L. ., Lampman, G. M. ., Kriz, G. S. . & Vyvyan, J. R. *Introdução À Espectroscopia*. 733 (2015).
121. Acik, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.* **9**, 840–845 (2010).
122. Acik, M. *et al.* The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. 19761–19781 (2011).
123. Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. **44**, 3342–3347 (2006).
124. Titelman, G. I. *et al.* Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon N. Y.* **43**, 641–649 (2005).
125. Lin, Z., Waller, G. H., Liu, Y., Liu, M. & Wong, C. 3D Nitrogen-doped graphene prepared by pyrolysis of graphene oxide with polypyrrole for electrocatalysis of oxygen reduction reaction. *Nano Energy* **2**, 241–248 (2013).
126. Lin, Z., Song, M., Ding, Y., Liu, Y. & Wong, C. Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction w. 3381–3387 (2012).
127. Lin, Z., Waller, G., Liu, Y., Liu, M. & Wong, C. Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea , and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction. 884–888 (2012).
128. Das, A., Chakraborty, B. & Sood, A. K. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bull. Mater. Sci.* **31**, 579–584 (2008).
129. Cançado, L. G. *et al.* Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett.* **11**, 3190–3196 (2011).
130. Liu, J. *et al.* The Dependence of Graphene Raman D - band on Carrier Density. (2013).
131. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **61**, 95–107 (2000).
132. Kudin, K. N. *et al.* Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. 1–6 (2008).
133. Mowry, M., Palaniuk, D., Luhrs, C. C. & Osswald, S. Insitu Raman spectroscopy and thermal analysis of the formation of nitrogen-doped graphene from urea and graphite oxide. *RSC Adv.* **3**, 21763–21775 (2013).
134. Mattevi, B. C. *et al.* Evolution of Electrical , Chemical , and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films. **08854**, 2577–2583 (2009).
135. Lucchese, M. M. *et al.* Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 1592–1597 (2010).
136. De, S. & Coleman, J. N. Are There Fundamental Limitations on the Sheet Resistance and Transmittance of Thin Graphene Films ? **4**, 2713–2720 (2010).

137. Jo, G. *et al.* The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. **23**, (2013).
138. Becerril, H. A. *et al.* Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. **2**, 463–470 (2008).
139. Jeon, I. Y. *et al.* Formation of large-area nitrogen-doped graphene film prepared from simple solution casting of edge-selectively functionalized graphite and its electrocatalytic activity. *Chem. Mater.* **23**, 3987–3992 (2011).
140. Hwang, J. O. *et al.* Workfunction-tunable, N-doped reduced graphene transparent electrodes for high-performance polymer light-emitting diodes. *ACS Nano* **6**, 159–167 (2012).
141. Freisinger, B. Investigation of P3HT/PCBM Particle- Based Solar Cells. (2013).
142. John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto, C. W. B. *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier, California **36**, (2003).
143. Cardona, M. *et al.* *Light Scattering in Solids*. (1975).
144. Pimenta, M. A. *et al.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–1291 (2007).
145. Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S. & Eklund, P. C. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Lett.* **6**, 2667–2673 (2006).
146. Venezuela, P., Lazzeri, M. & Mauri, F. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 1–25 (2011).
147. Matthews, M. J. & Pimenta, M. A. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. **59**, 6585–6588 (1999).
148. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
149. Hall, E. H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. *Am. J. Math.* **2**, 287–292 (2014).

APÊNDICE A

Técnicas experimentais

Espectroscopia de energia dispersiva

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX/EDS - *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) é uma técnica semi-quantitativa capaz de analisar qualitativamente (identificando o elemento) e quantificar (determinando a porcentagem em peso atômico) a composição química de uma dada amostra. Para realizar as medidas utiliza-se um Microscópio Eletrônico de Varredura ou de Transmissão (SEM/TEM – *Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy*) acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva, onde é possível detectar e analisar os fótons de raios-x provenientes da amostra em análise. Com a ajuda de um analisador, esses raios-x são detectados e apropriadamente analisados a fim de que possamos não só identificar os elementos químicos presentes no material, mas também quantificar seus percentuais atômicos.¹⁰⁹

Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

Quando uma onda eletromagnética atinge um material, parte dela é absorvida, parte é espalhada e uma outra é refletida.¹²⁰ A parte espalhada é o que origina os espalhamentos Rayleigh e Raman. A parte absorvida é estudada na Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível, ou simplesmente, UV-VIS.¹²⁰ Os espectros de absorção UV-VIS apresentam bandas de absorção oriundas das transições eletrônicas que ocorrem no material. Estas transições ocorrem quando o elétron absorve um fóton com energia suficiente para deslocá-lo da banda de valência para a banda de condução. Existem diversas transições eletrônicas envolvidas quando analisamos um espectro UV-VIS, mas no geral as mais comuns envolvem as transições que ocorrem entre os orbitais da banda de valência π (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital da banda de condução π^* (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)^{34,141,137}

Os orbitais são divididos em: orbital ocupado de menor energia σ (banda de valência), orbital desocupado de maior energia σ^* (banda de condução), orbital ocupado de maior energia π (banda de valência), orbital ocupado de menor energia π^* (banda de valência) e orbitais não-ligantes n . A Figura 45.a mostra como os níveis eletrônicos estão posicionados nos orbitais e a Figura 45.b exibe os tipos de transições que podem ocorrer entre um orbital e outro, através do acoplamento spin-órbita.^{37,120}

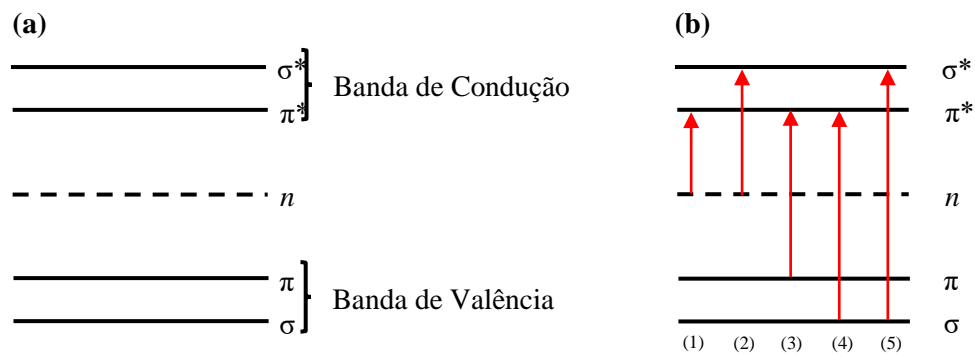


Figura 45: (a) Esquema dos orbitais ligantes e não-ligantes das bandas de valência e condução, respectivamente e do orbital não-ligante. (b) Possíveis transições eletrônicas que o elétron pode fazer entre os níveis de energia. Figura retirada e adaptada de Dolnald *et al.*¹²⁰

Essas transições podem acontecer obedecendo a Regra de Seleção, onde a multiplicidade de spin é satisfeita ($\Delta S=0$). Quando a multiplicidade de spin é diferente de zero, ou seja, quando há uma alteração do número quântico de spin por decorrência de uma transição, o elétron não obedece a Regra de Seleção e faz transições que chamamos de Transições Proibidas. As transições (1) e (2) da Figura 45.b são transições proibidas. As transições (3), (4) e (5) da Figura 21.b são as que obedecem a Regra de Seleção e são, portanto, transições permitidas.¹²⁰

A origem a formação das bandas no UV-VIS

Para que uma partícula absorva no ultravioleta transições entre dois níveis de energia, de estados eletrônicos distintos, devem ocorrer. Porém, o que ocorre é que esses níveis são muito próximos uns dos outros e muitos comprimentos de ondas são “perdidos” nas transições feitas pelo elétron. Para que uma faixa maior de comprimentos de ondas seja absorvida, precisamos considerar um conjunto de partículas (moléculas). Ao considerar a absorção feita por uma única molécula teremos que levar em conta as excitações vibracionais e rotacionais, pois os níveis energéticos desses modos estão compõem estados eletrônicos específicos, como mostrado na Figura 46. Como poderá ocorrer transições em faixas muito pequenas, o detector não é capaz de distinguir todas elas e passará enxergar estas transições como faixas contínuas, que naturalmente observamos como bandas de absorção nos espectros UV-VIS.¹²⁰

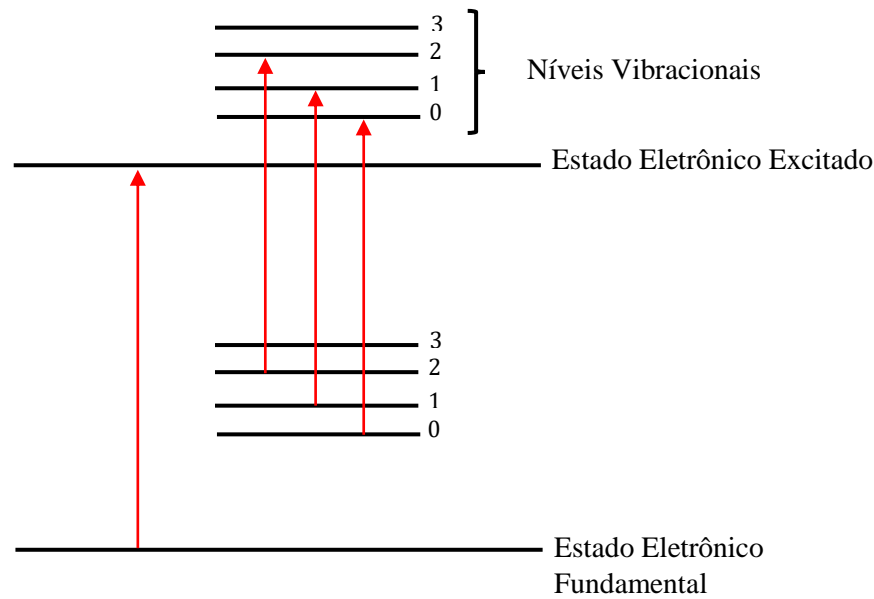


Figura 46: Esquema das transições eletrônicas e vibracionais que o elétron faz entre os níveis de energia eletrônicos e vibracionais. Figura retirada e adaptada de Dolnald *et al.*⁵⁰

A Lei de Beer-Lambert

Como a intensidade da absorção UV-VIS de determinada amostra está intimamente relacionada à sua capacidade de absorver determinados comprimentos de ondas, quanto maior a quantidade de moléculas capaz de absorverem um determinado comprimento de onda, maior será a intensidade de absorção. Essa relação é empiricamente conhecida como Lei de Beer-Lambert. A quantidade de radiação absorvida por um dado material é determinada pela equação:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde A é a absorbância, I e I_0 são as intensidades da luz que entra e que sai do compartimento da amostra, c é a concentração do soluto, l é o comprimento do compartimento da amostra e ϵ é a absortividade molar (está relacionado com a capacidade da amostra absorver a radiação para uma determinada frequência).^{14,142}

Difração de raios-X

A difração de raios-x é uma técnica amplamente utilizada para determinar, classificar e interpretar a estrutura cristalina dos materiais. Esta técnica consiste em bombardear elétrons, com uma energia muito alta, sobre um alvo metálico, como por exemplo um alvo de cobre. Ao atingir a amostra, os raios-X são “freados” pelos átomos que compõem a estrutura cristalina do material, interagindo com eles de duas formas: inelástica e elástica. A interação inelástica, conhecida como interação Compton, ocorre

quando os feixes de raios-X, que incidem sobre a amostra, são absorvidos pelo sistema e ejetam elétrons. A interação elástica é a que dá origem à difração de Raio-X (Figura 18). Esta interação ocorre quando há interferência construtiva entre dois planos da rede cristalina. A condição que deverá ser satisfeita para que ocorra esta interferência será dada pela Lei de Bragg:

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

Onde d é a distância entre os planos, λ é o comprimento de onda do feixe, θ é o ângulo entre o feixe incidente (igual ao feixe refletido) em relação ao plano da estrutura cristalina, n é um número natural, múltiplo do comprimento de onda.

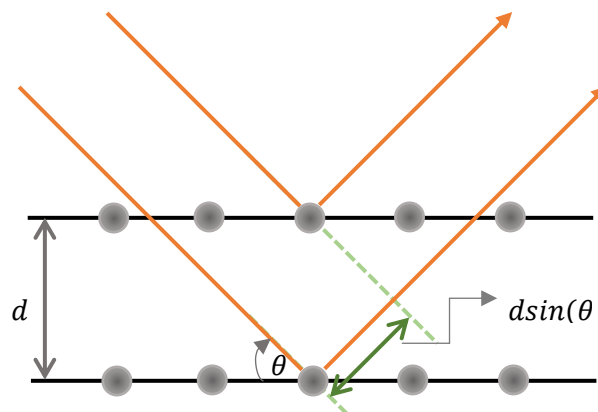


Figura 47: Processo de difração em uma rede cristalina. Esse esquema ilustra dois feixes de raios-x, ambos contendo a mesma fase e comprimento de onda, sendo espalhados por planos diferentes. Figura retirada e adaptada de Freisinger *et al.*¹⁴¹

As medidas são feitas mantendo a amostra em um ângulo θ' fixa e movendo fonte de raios-x e o detector em um ângulo $2\theta'$, como ilustrado na Figura 48. Assim, um aumento da quantidade de fótons no detector irá ocorrer quando a amostra estiver numa posição em que o ângulo θ' satisfaça a condição de Bragg, gerando então os picos do espectro. A distinção dos materiais é feita através desses picos, gerados a partir da distância que há entre os planos compostos pelos átomos da rede cristalina do material em análise.

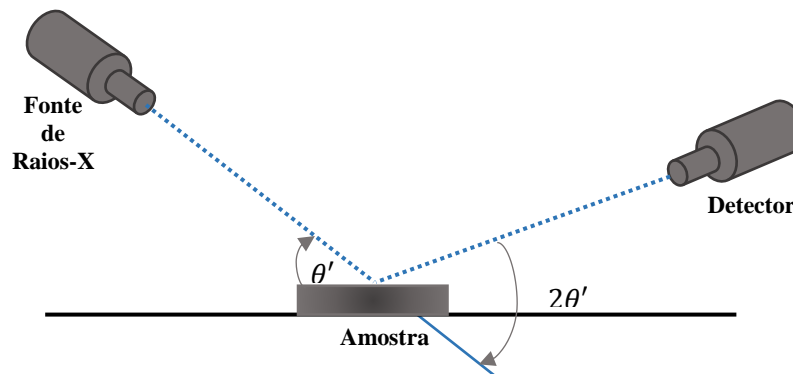


Figura 48: Esquema simples do interior do equipamento de difração de raios-x utilizado para fazer as medidas das amostras preparadas neste trabalho. Figura produzida pela própria autora.

Espectroscopia de absorção no infravermelho

Esse tipo de caracterização envolve o estudo das moléculas absorverem a radiação eletromagnética em comprimentos de ondas acima de 750 nm, ou seja, comprimentos de ondas que estão acima do comprimento de onda da região do visível. Nessa técnica identificamos as transições vibracionais dos diferentes grupos funcionais presentes na estrutura das amostras em análise. Os dois modos vibracionais que dão origem às bandas no espectro do infravermelho são os modos de estiramento e os modos de dobramento/torções que há entre as ligações moleculares.

Para cada tipo de ligação podemos associar uma frequência vibracional. Compostos diferentes absorvem em regiões específicas do espectro infravermelho, uma característica que nos permite elucidar parte dos diferentes grupos funcionais presentes num dado material, por exemplo.¹²⁰

Espectroscopia Raman

Inicialmente, para entendermos espalhamento Raman no grafeno, precisamos ter em mente como os processos físicos envolvidos nesse fenômeno. Somente a partir desta compreensão seremos capazes de fazer uma interpretação acurada e minuciosa dos os espectros Raman obtidos para um determinado tipo de amostra. Quando uma radiação eletromagnética (luz) monocromática incide sobre uma matéria, ela pode interagir e ser espalhada. Essa condição de espalhamento que a luz pode sofrer, é dada por duas formas: o espalhamento inelástico e o espalhamento elástico. O fenômeno mais provável de acontecer é o espalhamento elástico, também conhecido como o espalhamento Rayleigh.^{12,142} O fenômeno que ocorre com menor frequência e intensidade é o que origina os espectros Raman. Nesse espalhamento, o fóton incidente tem uma energia maior ou menor que o fóton emitido, onde um fônon pode ser criado (espalhamento Raman Stokes) ou pode ser aniquilado (espalhamento Raman Anti-Stokes).^{120, 142}

Interpretação clássica

A radiação eletromagnética é uma composição de dois campos oscilantes, elétrico e magnético. Ao atingir a matéria, ocorre uma interação do campo elétrico com a nuvem eletrônica da matéria, deformando-a e formando dipolos induzidos ou simplesmente perturbar aqueles já existentes, formando assim, uma polarização do material. Essa relação que há entre o campo elétrico e a polarização pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde o tensor \vec{a} está relacionada com a resposta que o sistema dá ao campo elétrico após a interação, ou seja, está relacionado aos modos vibracionais do material. O campo elétrico oscilante pode ser escrito como:

$$E = E_0 \sin(\omega_i t) \quad (\text{Eq. 11})$$

Substituindo a eq. 11 na eq. 10 e o tensor referente a cada tipo de espalhamento, podemos escrever a polarização, que o campo elétrico induziu no sistema, como:

$$\vec{P} = \vec{a}_0 \sin(\omega_i t) + \frac{1}{2} \vec{a}_1 \cos(\omega_i t - \omega_q t) - \frac{1}{2} \vec{a}_1 \cos(\omega_i t + \omega_q t) E_0 \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde o tensor \vec{a}_0 , representa o tensor Rayleigh e o tensor \vec{a}_1 , representa o tensor Raman.

O primeiro termo da eq. 12 representa a oscilação que ocorre nos dipolos e espalhou a luz elasticamente com uma frequência ω_i . O segundo termo está relacionado com a oscilação que ocorreu no dipolo e fez com que a luz seja espalhada inelasticamente com uma frequência $\omega_i t - \omega_q t$. E o terceiro termo está relacionado com a oscilação que ocorreu no dipolo e faz com que a luz seja espalhada inelasticamente com uma frequência $\omega_i t + \omega_q t$.¹⁴³

A diferença de frequência ocorrida através da oscilação dos dipolos induzidos é o que ativa os modos vibracionais do material. Esse espalhamento clássico é retratado na Figura 49.

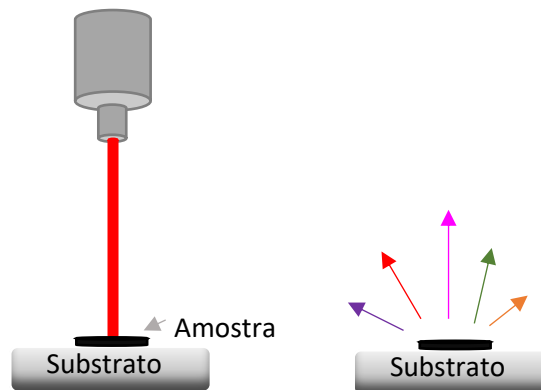


Figura 49: Esquema simples do interior do equipamento Raman para obter o espectro da amostra. Figura produzida pela própria autora.

Interpretação quântica

A luz incidir no material faz com que o elétron saia de um estado vibracional e ocupe um estado virtual, permanecendo neste por alguns instantes e depois decai para o estado vibracional emitindo um fóton. No espalhamento Rayleigh, um fóton excita o elétron (que se encontra no estado vibracional, no

nível v_0) com uma energia suficiente para este atingir um nível do estado virtual. Depois de permanecer neste estado por alguns instantes, ele decai, retornando para o mesmo nível do estado vibracional inicial e emitindo um fóton com a mesma energia do fóton da luz incidente. No espalhamento Raman Stokes, um fóton excita o elétron (que se encontra no estado vibracional, no nível v_0) com uma energia suficiente para este atingir um nível do estado virtual. Depois de permanecer por alguns instantes, ele decai para um nível maior do que o nível inicial, emitindo um fóton com uma energia menor do que a energia fornecida pelo fóton da luz incidente. E no espalhamento Raman Anti-Stokes, um fóton excita o elétron (que se encontra no estado vibracional, no nível v_1) com uma energia suficiente para este atingir um nível no estado virtual. Depois de permanecer por alguns instantes, ele decai para um nível menor do que o inicial, e emite um fóton com uma energia maior do que a energia do fóton da luz incidente. A Figura 50 exibe de forma geral o fenômeno de espalhamento.

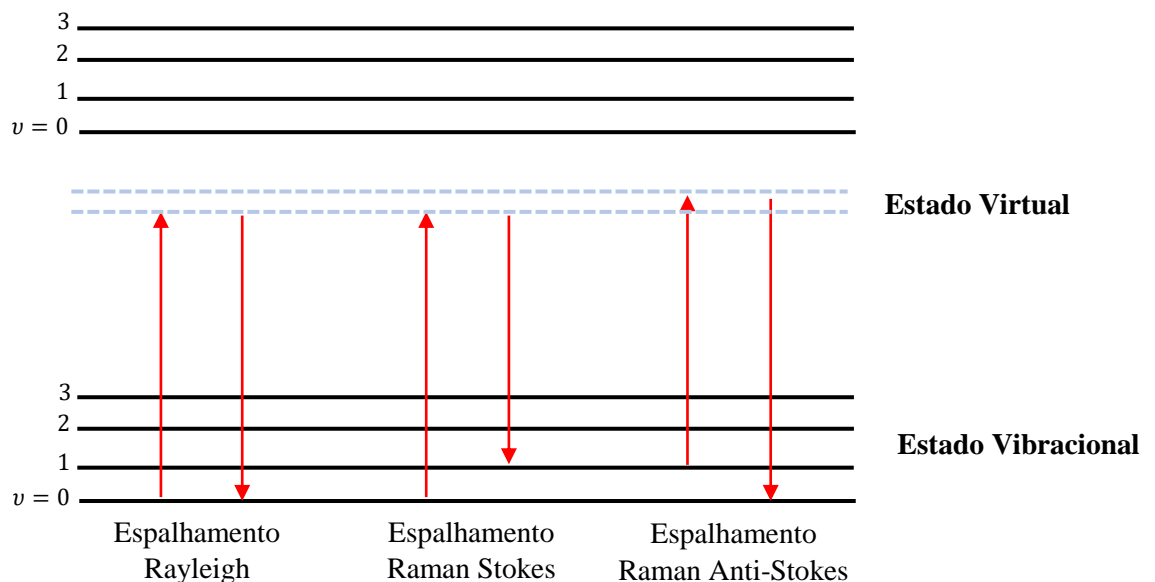


Figura 50: Diagrama de Jablonski exibindo as transições entre os níveis de energia gerando o espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Anti-Stokes. Figura produzida pela própria autora.

Espalhamento Raman ressonante e formação das bandas no grafeno

Entender o espalhamento Raman ressonante é essencial para explicar a estrutura de formação das bandas no grafeno. O espalhamento Raman ocorre devido à transferência de energia entre o elétron e fônon e que depois ao decair emite um fóton, que detectado e transfere a informação por meio de um espectro. A energia que um fóton fornece ao sistema é suficiente para deslocar um elétron da banda de condução para a banda de valência, fazendo com que aumente a probabilidade de um espalhamento elétron-fônon.¹⁴² Assim, o elétron ao ser excitado por um fóton com uma frequência w_i , saindo da banda de valência para a banda de condução, é espalhado por um fônon com uma frequência w_q para um estado

virtual e, após alguns instantes decai para a banda de valência, emitindo um fóton de frequência w_s . Esse tipo de espalhamento é conhecido como Raman Ressonante.³⁴

A formação das bandas G (centrada em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), 2D (centrada em $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$), D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) e 2D', onde cm^{-1} representa o comprimento de onda 1 cm do fônon, são explicadas através do espalhamento elétron-fônon e elétron-buraco. Assim, será feita uma descrição detalhada sobre a formação de cada banda.

A banda G

A banda G no grafeno ocorre devido a uma ressonância de primeira ordem, envolvendo os fônons degenerados (iTO e LO) no ponto Γ .¹⁴⁴ As tensões que ocorrem na extensão do plano das ligações de carbono-carbono, são associadas ao pico dessa banda.¹⁴⁵ Como podemos observar, essa banda está presente nos espectros Raman para vários materiais da família do carbono sp^2 . A origem da formação da banda G é exibida na Figura 51. Próximo ao nível de Fermi a dispersão eletrônica é linear e as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos K e K'. A origem da banda ocorre quando um fóton da luz incidente excita o elétron fazendo-o deslocar da banda de π para a banda π^* . Imediatamente, o elétron é espalhado inelasticamente por um fônon (iTO ou LO), de tal forma que ele passe a ocupar um nível e depois decaia para o estado inicial e emitindo um fóton.

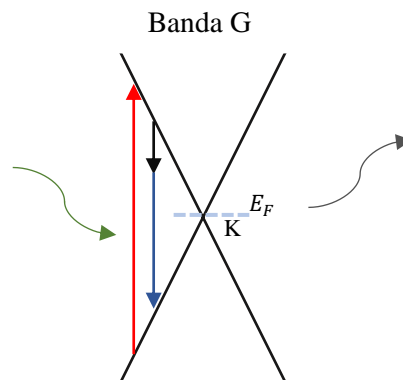


Figura 51: Processo Raman de primeira ordem dando origem a banda G. Figura produzida pela própria autora.

A banda 2D

A formação da banda 2D ocorre devido ao processo de espalhamento Raman de segunda ordem envolvendo dois fônons. A presença dessa banda é essencial para a determinação do grau de esfoliação do grafeno, dos GOs/rGOs e N-rGOs^{44,128} devido ao seu caráter dispersivo, cuja posição e formato são sensíveis ao número de camadas quimicamente acopladas.

A Figura 52 mostra os processos para a formação dessa banda. Um elétron (com vetor de onda \mathbf{k} , medido do ponto do círculo em volta do ponto K) absorve um fóton do laser (com energia E_{laser}). O

elétron é então espalhado inelasticamente por um fônon iTO (com vetor de onda \mathbf{q} , com energia $E_{\text{fônon}}$), ocupando um ponto pertencente ao círculo em torno do ponto k' . Em seguida, ele é espalhado e retorna ao estado \mathbf{k} , e ao se recombinar com um buraco, um fóton é emitido.¹⁴⁶ A formação da banda 2D consiste em dois processos de espalhamentos, ambos inelásticos e envolvendo dois fônons.

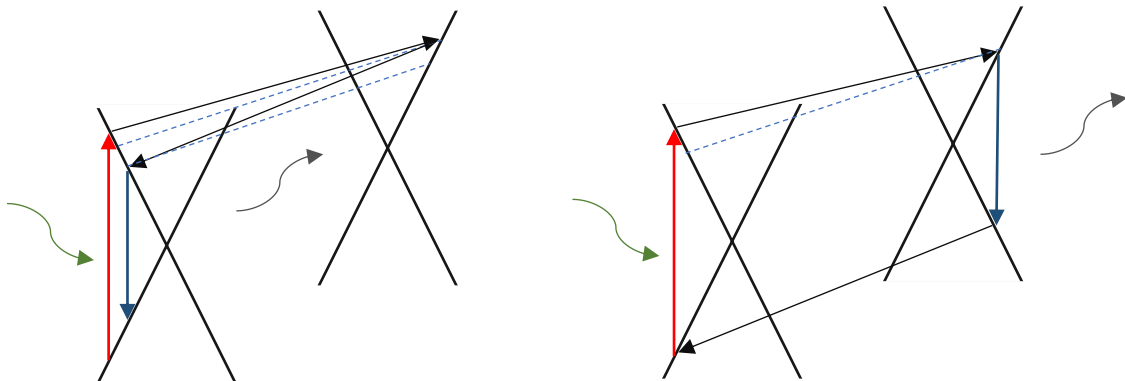


Figura 52: Processos Raman de dupla e tripla ressonância, onde dois fônons são os responsáveis pela formação da banda 2D. Figura produzida pela própria autora.

A banda D

A banda D, ativada pela presença de defeitos, ocorre devido ao modo de respiração de um anel de seis membros.⁷³ A presença do defeito faz com que o processo de espalhamento Raman de primeira ordem não ocorra, pois, não é possível ocorrer a conservação do momento no processo. Assim, outros modos são ativados no interior da primeira zona de Brillouin e a formação da banda D se dá através de processos de segunda ordem. O processo da formação da banda D é resumido na Figura 53. Esse processo é parecido ao que ocorre na banda 2D (G') para uma dupla ressonância, por isso o deslocamento Raman para essa banda equivale à metade do deslocamento Raman para a banda 2D.¹⁴⁷ No caso da formação da banda D, dois processos de espalhamentos ocorrem: (i) um espalhamento elástico, devido o defeito do cristal e (ii) espalhamento inelástico, devido a eliminação ou absorção de fônon.

O mecanismo dos processos de dupla ressonância que ocorre na formação das bandas D e 2D são chamados de processos inter-vales, pois há a conexão entre dois pontos nos círculos em torno dos pontos K e K' .

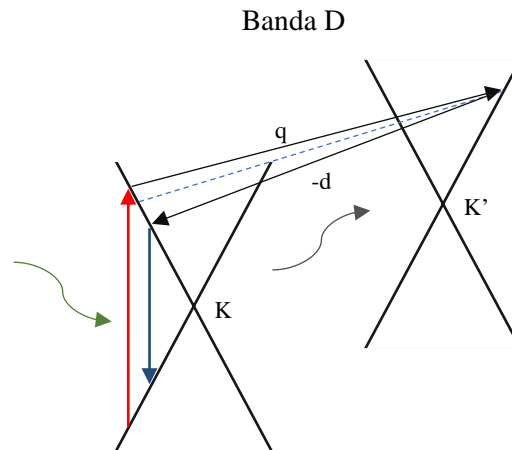


Figura 53: Processo Raman de segunda ordem, onde o fônon se desloca entre dois vales, dando origem à banda D. Figura produzida pela própria autora.

As outras bandas D' e $D+D'$

O processo de formação para outras bandas como a D' e $D+D'$ que são observadas no grafeno estão associados aos espalhamentos induzidos pela grande quantidade de defeitos que o nanomaterial de carbono possam conter. As origens dessas bandas são bem parecidas, uma envolve uma interação elétron-fônon e a outra envolve uma interação elétron-defeito, para as bandas D' e $D+D'$, respectivamente. Esses processos estão apresentados de forma resumida na Figura 54. O fóton excita o elétron, fazendo com que este seja espalhado inelasticamente por um fônon (com momentum q) para outro ponto do mesmo cone de Dirac, ocupando um nível no estado virtual. Em seguida é espalhado por um defeito (com momentum d), ocupando outro nível no estado virtual, em outro ponto do vale do mesmo cone e, finalmente decai emitindo um fóton. Esse processo está relacionado com a origem da banda D' . Para o processo de formação da banda $D+D'$ é equivalente ao processo de formação da banda D' , porém, ao ser espalhado de volta para outro ponto do cone, o elétron ao invés de ser espalhado por um defeito, ele é espalhado por um fônon.

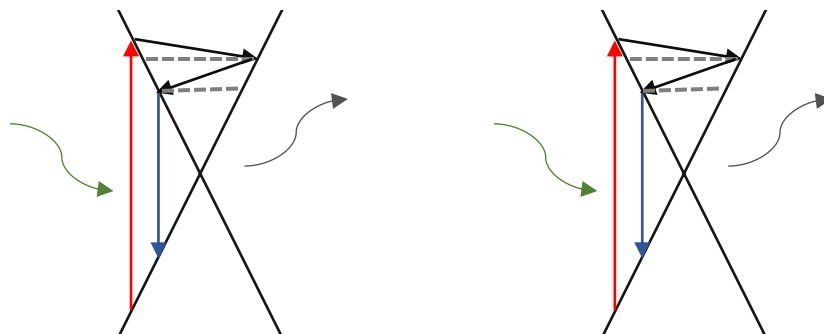


Figura 54: Processo Raman de segunda ordem (à direita) e de dupla ressonância (à esquerda) dando origem à banda D' e $D+D'$, respectivamente. Figura produzida pela própria autora.

A razão I_D/I_G para determinar a quantidade de defeitos do grafeno

Uma maneira que podemos usar para determinar a quantidade de defeitos que o grafeno, GOs, os rGOs e os N-rGOs podem ter é através da avaliação do comportamento razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) presentes nos espectros Raman destes materiais. O comportamento desta razão é descrito em função de dois regimes: o de baixa e o de alta densidade de defeitos. O primeiro regime está relacionado com o aumento da razão I_D/I_G em relação ao aumento da quantidade de desordem da rede. Essa relação apresenta esse comportamento até que um valor máximo ser atendido (esse valor é dependente da linha de excitação do laser).¹²⁹ Depois que o máximo é alcançado, o sistema entra no segundo regime, onde a razão I_D/I_G diminui em relação ao aumento da quantidade de defeitos presentes na rede carbônica destes nanomateriais. Isso ocorre porque a desordem vai se tornando tão grande, que alguns átomos de carbono vão sendo desintegrado da rede, conseqüentemente entrando no regime de amorfização. A Figura 55 exibe o comportamento da razão I_D/I_G como função da distância média entre defeitos proposta por Lucchese *et al.*¹³⁵

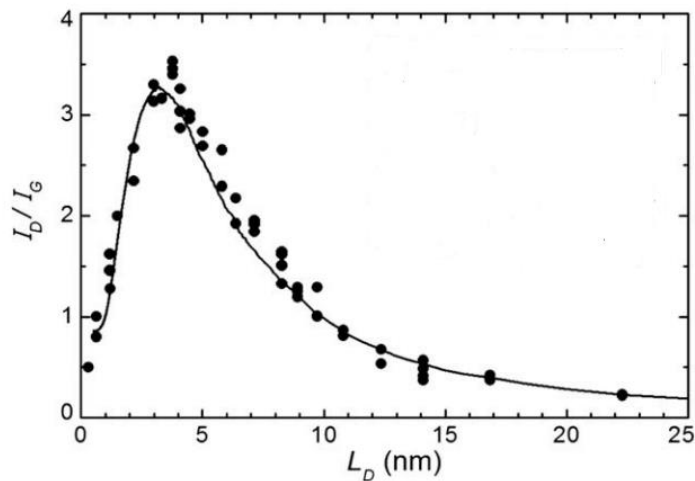


Figura 55: Resultado obtido para a razão entre a intensidade da banda D pela intensidade da banda G vs a distância média entre defeitos no trabalho de Lucchese *et al.*⁵⁷

Neste trabalho, nossas análises são feitas dentro do regime de altas concentração de defeitos, visto que os GOs, rGOs e N-rGOs sintetizados possuem espectros Raman com características típicas de materiais que possuem uma elevadíssima quantidade de defeitos estruturais, como será apropriadamente discutido durante as discussões dos resultados dessa dissertação. A relação empírica que descreve o ajuste teórico dos pontos apresentados na Figura 29 é dada por:

$$\frac{I_D}{I_G} = C_A \frac{r_A^2 - r_S^2}{r_A^2 - 2r_S^2} \left[\exp\left(-\frac{\pi r_S^2}{L_D^2}\right) - \exp\left(-\pi \left(\frac{r_A^2 - r_S^2}{L_D^2}\right)\right) \right] + C_S \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi r_S^2}{L_D^2}\right) \right] \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde C_A é uma medida do valor máximo possível da razão I_D/I_G no grafeno, C_S é o valor da razão I_D/I_G no limite altamente desordenado, r_A e r_S são os raios da região circular estruturalmente desordenada e da região ativada pela presença de defeitos, respectivamente, onde estes raios foram estimados baseados no ponto m que um íon de Ar^+ choca com uma folha de grafeno.

Uma outra relação amplamente usada para determinar a distância média entre defeitos nos GOs e rGOs é a expressão originalmente proposta por Tuinstra-Koenig.¹⁴⁸ Esta relação é utilizada para regimes com alta densidade de defeitos. De acordo com este modelo, cuja detalhamento específicos fogem do escopo desta dissertação, a relação entre a razão I_D/I_G e a distância média entre defeitos (L_D)¹⁴⁸ é dada por:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_D} \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde $C(\lambda)$ assume os valores de 44 e 83 Å para as linhas de laser 514 e 633 nm, respectivamente.

Caracterizações elétricas por efeito Hall

Uma corrente elétrica (portadores de cargas em movimento) pode ser gerada no interior de um material aplicando-se de uma tensão. Quando um campo magnético externo é aplicado perpendicularmente ao plano do deslocamento desses portadores, uma força magnética ($\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$) causa um desvio das cargas, fazendo que ocorra um acúmulo de cargas nas laterais do material, como ilustrado na Figura 56. As deflexões ocorrem devido à Força de Lorentz e é a responsável pela tensão transversal gerada no interior do material.¹⁴⁹

O acúmulo de cargas positivas de um lado e negativas do outro lado, gera um campo elétrico e, por sua vez, exerce uma força elétrica contrária à força magnética aplicada. Chega um determinado instante que a força elétrica se equilibra com a força de Lorentz, porém as deflexões ainda estão ocorrendo no interior do material. A diferença de potencial gerada a partir do campo elétrico das cargas acumuladas nas laterais é denominada por Tensão de Hall e é dada pela seguinte relação:

$$V_H = Eb \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde b é a largura da amostra. A relação estabelecida entre a corrente que percorre o material e a Tensão de Hall é denominada Resistência de Hall

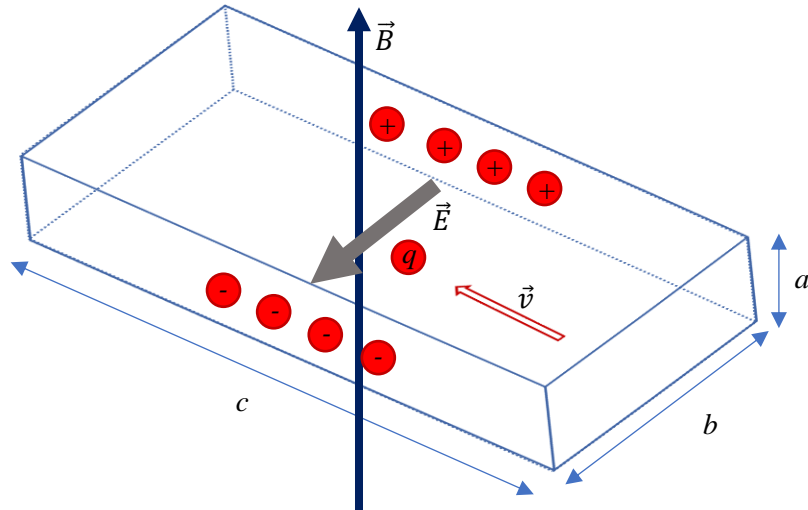


Figura 56: Esquema simples demonstrando como é obtido a caracterização elétrica no interior do material usando um sistema do Efeito Hall. Figura reproduzida pela própria autora.

A resistência de Hall pode ser obtida através das seguintes relações abaixo descritas e cujos cálculos são detalhadamente apresentados. Inicialmente, temos a condição de equilíbrio estabelecida entre os campos elétricos e magnéticos, dado por:

$$q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} = 0 \quad (\text{Eq. 16})$$

Da definição de corrente, temos:

$$I = \frac{dq}{dt} = nqAv \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde n é a quantidade de partículas por volume, A é a área e v a velocidade. Como a densidade de corrente é dada por:

$$J = \frac{I}{A} = nqv \quad (\text{Eq. 18})$$

Vem que a a velocidade das partículas no interior do material é dada por

$$v = \frac{I}{Anq} \quad (\text{Eq. 19})$$

Substituindo a equação (19) em (16) e isolando o campo elétrico, temos:

$$E = -\frac{I}{Anq}B \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde B é o campo magnético aplicado. Substituindo o campo elétrico obtido em (20) e realizando outra substituição na eq. (15), obtemos a Tensão de Hall, que é dada por:

$$V_H = -\frac{I}{anq}B \quad (\text{Eq. 21})$$

A resistência de Hall pode ser obtida a partir da equação 21, relacionamos o deslocamento dos portadores de cargas gerados em razão da tensão de Hall. Essa resistência é dada por:

$$R_H = \frac{V_H}{I} = \frac{B}{n'q} \quad (\text{Eq. 22})$$

Onde n' é a quantidade de partículas que se deslocam na extensão do plano. Sendo assim, informações como: a densidade de portadores, tipo desses portadores (tipo-n elétrons e tipo-p buracos) e resistência de folha, podem ser determinadas através do Efeito Hall.

APÊNDICE B

Tabelas complementares

Tabela 9: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de rGO 5mM de N_2H_4 , antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora.

| rGO 0.2 mg/ml – 5 mM de N_2H_4 – 90 °C – 60 min | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Volume | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores (1/cm²) | Transmitância (%) - em 550 nm |
| 0.5 | 1.4×10^{06} | 1.4×10^{13} | 92.9 |
| 1.0 | 1.3×10^{05} | 3.7×10^{14} | 83.9 |
| 1.5 | 8.1×10^{04} | 3.2×10^{14} | 81.4 |
| 2.0 | 4.5×10^{04} | 4.7×10^{14} | 80.8 |
| 2.5 | 3.1×10^{04} | -1.6×10^{14} | 70.9 |
| Após o Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h | | | |
| 0.5 | 2.3×10^{04} | 1.3×10^{15} | 93.7 |
| 1.0 | 8.9×10^{04} | -2.5×10^{13} | 88.5 |
| 1.5 | 2.1×10^{04} | 9.8×10^{14} | 84.6 |
| 2.0 | 1.5×10^{04} | -6.2×10^{17} | 80.1 |
| 2.5 | 1.3×10^{04} | 4.9×10^{14} | 76.7 |
| Após o Vapor de N_2H_4 por 24 h à 90 °C | | | |
| 0.5 | 1.1×10^{06} | -4.9×10^{12} | 91.8 |
| 1.0 | 1.5×10^{05} | 1.3×10^{12} | 83.9 |
| 1.5 | 6.2×10^{04} | 3.9×10^{14} | 75.3 |
| 2.0 | 4.8×10^{04} | 3.8×10^{14} | 66.5 |
| 2.5 | 3.0×10^{04} | 8.5×10^{14} | 71.7 |
| Após o Vapor de N_2H_4 por 24 h à 90 °C e o Tratamento Térmico a 400 °C | | | |
| 0.5 | 1.2×10^{06} | 5.5×10^{12} | 91.2 |
| 1.0 | 8.3×10^{04} | -2.8×10^{14} | 84.2 |
| 1.5 | 4.0×10^{04} | -1.5×10^{14} | 79.2 |
| 2.0 | 4.7×10^{04} | 3.8×10^{14} | 77.6 |
| 2.5 | 2.9×10^{04} | 8.5×10^{14} | 69.3 |

| Após o Tratamento Térmico a 400 °C e Vapor de N₂H₄ por 24 h à 90 °C | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|------|
| 0.5 | 1.7x10 ⁰⁵ | -2.1x10 ¹³ | 95.8 |
| 1.0 | 2.0x10 ⁰⁵ | -2.7x10 ¹³ | 89.6 |
| 1.5 | 9.4x10 ⁰⁴ | 1.5x10 ¹⁴ | 86.7 |
| 2.0 | 2.9x10 ⁰⁴ | 1.5x10 ¹⁵ | 81.9 |
| 2.5 | 1.6x10 ⁰⁴ | 3.7x10 ¹⁴ | 77.7 |

Tabela 10: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de rGO 50mM de N₂H₄, antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora.

| rGO 0.2 mg/ml – 50 mM de N₂H₄ – 90 °C – 60 min | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Volume | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores (1/cm²) | Transmitância (%) - em 550 nm |
| 0.5 | 1.1x10 ⁰⁶ | -9.6x10 ¹² | 92.1 |
| 1.0 | 1.1x10 ⁰⁵ | 2.1x10 ¹⁴ | 84.9 |
| 1.5 | 4.8x10 ⁰⁴ | 3.4x10 ¹⁴ | 79.3 |
| 2.0 | 3.6x10 ⁰⁴ | 3.5x10 ¹⁴ | 62.0 |
| 2.5 | 2.0x10 ⁰⁴ | 8.1x10 ¹⁴ | 56.0 |
| Após o Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h | | | |
| 0.5 | 1.9x10 ⁰⁶ | -1.0x10 ¹⁰ | 91.2 |
| 1.0 | 6.0x10 ⁰⁴ | 3.6x10 ¹⁴ | 83.9 |
| 1.5 | 2.5x10 ⁰⁴ | 1.1x10 ¹⁵ | 80.3 |
| 2.0 | 1.7x10 ⁰⁴ | 1.2x10 ¹⁵ | 73.9 |
| 2.5 | 9.4x10 ⁰³ | 1.8x10 ¹⁵ | 69.6 |
| Após o Vapor de N₂H₄ por 24 h à 90 °C | | | |
| 0.5 | 2.7x10 ⁰⁵ | 6.2x10 ¹⁴ | 93.2 |
| 1.0 | 1.7x10 ⁰⁵ | 4.0x10 ¹⁵ | 84.1 |
| 1.5 | 7.6x10 ⁰⁴ | 7.3x10 ¹⁴ | 76.3 |
| 2.0 | 5.0x10 ⁰⁴ | 6.8x10 ¹⁴ | 73.5 |
| 2.5 | 2.8x10 ⁰³ | 1.3x10 ¹⁵ | 65.3 |
| Após o Vapor de N₂H₄ por 24 h à 90 °C e o Tratamento Térmico a 400 °C | | | |
| 0.5 | 1.4x10 ⁰⁶ | 7.7x10 ¹¹ | 91.6 |
| 1.0 | 7.7x10 ⁰⁴ | 2.3x10 ¹¹ | 82.6 |
| 1.5 | 3.6x10 ⁰⁴ | 3.8x10 ¹⁴ | 77.8 |
| 2.0 | 1.9x10 ⁰⁴ | 4.2x10 ¹³ | 74.5 |

| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|------|
| 2.5 | 1.4×10^{04} | 8.4×10^{14} | 73.3 |
| Após o Tratamento Térmico a 400 °C e Vapor de N₂H₄ por 24 h à 90 °C | | | |
| 0.5 | 3.9×10^{05} | 3.5×10^{10} | 94.8 |
| 1.0 | 1.1×10^{05} | 2.7×10^{12} | 86.8 |
| 1.5 | 3.2×10^{04} | 2.9×10^{15} | 79.2 |
| 2.0 | 2.1×10^{04} | 1.3×10^{15} | 75.6 |
| 2.5 | 1.2×10^{04} | 8.0×10^{16} | 70.9 |

Tabela 11: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de rGO 100mM de N₂H₄, antes e após os tratamentos adicionais. Tabela produzida pela própria autora.

| rGO 0.2 mg/ml – 100 mM de N₂H₄ – 90 °C – 60 min | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Volume | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores (1/cm²) | Transmitância (%) - em 550 nm |
| 0.5 | 2.2×10^{05} | 1.7×10^{13} | 97.0 |
| 1.0 | 5.4×10^{04} | 1.2×10^{14} | 91.6 |
| 1.5 | 3.0×10^{04} | 1.3×10^{14} | 84.2 |
| 2.0 | 2.5×10^{04} | 6.0×10^{14} | 80.4 |
| 2.5 | 1.5×10^{04} | 1.6×10^{14} | 75.9 |
| Após o Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h | | | |
| 0.5 | 4.2×10^{05} | 6.6×10^{11} | 93.1 |
| 1.0 | 2.0×10^{05} | 4.6×10^{14} | 88.8 |
| 1.5 | 1.7×10^{04} | 1.6×10^{15} | 81.2 |
| 2.0 | 1.2×10^{04} | 1.2×10^{15} | 77.7 |
| 2.5 | 1.3×10^{04} | 3.6×10^{14} | 73.9 |
| Após o Vapor de N₂H₄ por 24 h à 90 °C | | | |
| 0.5 | 2.4×10^{05} | 1.0×10^{14} | 92.5 |
| 1.0 | 5.7×10^{04} | -1.7×10^{13} | 85.3 |
| 1.5 | 3.0×10^{04} | 2.3×10^{14} | 80.6 |
| 2.0 | 1.8×10^{04} | 3.8×10^{17} | 68.2 |
| 2.5 | 1.4×10^{04} | 6.8×10^{14} | 55.0 |
| Após o Vapor de N₂H₄ por 24 h à 90 °C e o Tratamento Térmico a 400 °C | | | |
| 0.5 | 2.3×10^{05} | 5.3×10^{13} | 95.5 |
| 1.0 | 3.3×10^{04} | 6.4×10^{11} | 87.4 |

| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|------|
| 1.5 | 1.7×10^{04} | 6.3×10^{12} | 82.1 |
| 2.0 | 1.1×10^{04} | 1.8×10^{14} | 76.1 |
| 2.5 | 8.0×10^{03} | -1.0×10^{15} | 71.1 |
| Após o Tratamento Térmico a 400 °C e Vapor de N₂H₄ por 24 h à 90 °C | | | |
| 0.5 | 1.2×10^{06} | 2.5×10^{10} | 96.0 |
| 1.0 | 8.7×10^{04} | -8.2×10^{14} | 87.8 |
| 1.5 | 2.7×10^{04} | -4.2×10^{14} | 82.8 |
| 2.0 | 3.0×10^{04} | 1.6×10^{15} | 75.4 |
| 2.5 | 1.4×10^{04} | -1.8×10^{15} | 71.4 |

Tabela 12: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de N-rGO 73mM de N₂H₄, antes e após o tratamento térmico. Tabela produzida pela própria autora.

| N-rGO 1.0 mg/ml – 73 mM de N₂H₄ – 90 °C – 180 min | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Volume | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores (1/cm²) | Transmitância (%) - em 550 nm |
| 0.5 | 2.5×10^{06} | 5.0×10^{11} | 88.6 |
| 1.0 | 3.7×10^{04} | 4.1×10^{14} | 76.3 |
| 1.5 | 2.5×10^{04} | 4.4×10^{14} | 74.1 |
| 2.0 | 1.7×10^{04} | 4.7×10^{14} | 67.4 |
| 2.5 | 1.6×10^{04} | 4.8×10^{14} | 64.6 |
| Após o Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h | | | |
| 0.5 | 3.4×10^{04} | 2.5×10^{15} | 88.0 |
| 1.0 | 2.8×10^{04} | 1.4×10^{15} | 76.0 |
| 1.5 | 1.1×10^{04} | -3.2×10^{15} | 74.0 |
| 2.0 | 8.0×10^{03} | -1.1×10^{15} | 67.0 |
| 2.5 | 7.9×10^{03} | -2.4×10^{15} | 64.0 |

Tabela 13: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de N-rGO 5mM de N₂H₄, antes e após o tratamento térmico. Tabela produzida pela própria autora.

| N-rGO 0.2 mg/ml – 5 mM de N₂H₄ – 90 °C – 180 min | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|
|-------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|

| Volume | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores ($1/\text{cm}^2$) | Transmitância (%) - em 550 nm |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|
| 0.5 | 2.5×10^6 | 5.0×10^{11} | 92.8 |
| 1.0 | 7.4×10^5 | 5.7×10^{13} | 88.5 |
| 1.5 | 7.1×10^5 | -3.8×10^{13} | 84.5 |
| 2.0 | 1.6×10^5 | -3.1×10^{13} | 73.2 |
| 2.5 | 9.8×10^4 | 1.3×10^{14} | 67.1 |
| Após o Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h | | | |
| 0.5 | 1.4×10^6 | 5.3×10^{13} | 90.5 |
| 1.0 | 1.2×10^5 | 3.6×10^{14} | 87.1 |
| 1.5 | 8.2×10^4 | 4.4×10^{14} | 81.3 |
| 2.0 | 5.9×10^4 | 4.2×10^{14} | 74.5 |
| 2.5 | 1.9×10^4 | -2.0×10^{14} | 66.7 |

Tabela 14: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm, para amostras de N-rGO 50mM de N_2H_4 , antes e após o tratamento térmico. Tabela produzida pela própria autora.

| N-rGO 0.2 mg/ml – 50 mM de N_2H_4 – 90 °C – 180 min | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|
| Volume | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores ($1/\text{cm}^2$) | Transmitância (%) - em 550 nm |
| 0.5 | 1.3×10^6 | -3.0×10^{12} | 91.7 |
| 1.0 | 5.4×10^5 | -9.1×10^{12} | 89.1 |
| 1.5 | 7.0×10^4 | -2.0×10^{14} | 80.3 |
| 2.0 | 2.6×10^4 | 3.4×10^{14} | 71.7 |
| 2.5 | 2.0×10^4 | 4.1×10^{13} | 66.3 |
| Após o Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h | | | |
| 0.5 | 1.5×10^5 | 8.7×10^{13} | 88.9 |
| 1.0 | 6.8×10^4 | 6.2×10^{13} | 86.8 |
| 1.5 | 9.6×10^3 | -8.9×10^{15} | 70.0 |
| 2.0 | 9.5×10^3 | -5.7×10^{15} | 67.2 |
| 2.5 | 7.6×10^3 | -7.7×10^{15} | 64.5 |

Tabela 15: Tabela com os valores da resistência de folha, número de portadores e transmitância em 550 nm. para amostras de N-rGO 100 mM de N_2H_4 . antes e após o tratamento térmico. Tabela produzida pela própria autora.

| N-rGO 0.2 mg/ml – 100 mM de N_2H_4 – 90 °C – 180 min | | | |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Volume | Resistência de Folha (Ω/sq) | Número de Portadores ($1/cm^2$) | Transmitância (%) - em 550 nm |
| 0.5 | 9.9×10^{05} | -9.6×10^{12} | 93.8 |
| 1.0 | 2.0×10^{05} | -1.7×10^{13} | 87.0 |
| 1.5 | 7.6×10^{04} | 6.3×10^{14} | 80.9 |
| 2.0 | 5.9×10^{04} | -1.1×10^{15} | 79.4 |
| 2.5 | 2.6×10^{04} | 4.5×10^{14} | 70.8 |
| Após o Tratamento Térmico à 400 °C por 4 h | | | |
| 0.5 | 1.7×10^{05} | 8.7×10^{13} | 90.5 |
| 1.0 | 3.9×10^{04} | 6.2×10^{13} | 83.6 |
| 1.5 | 2.1×10^{04} | -8.9×10^{15} | 79.0 |
| 2.0 | 1.1×10^{04} | -5.7×10^{15} | 71.4 |
| 2.5 | 1.0×10^{04} | -7.3×10^{15} | 60.0 |