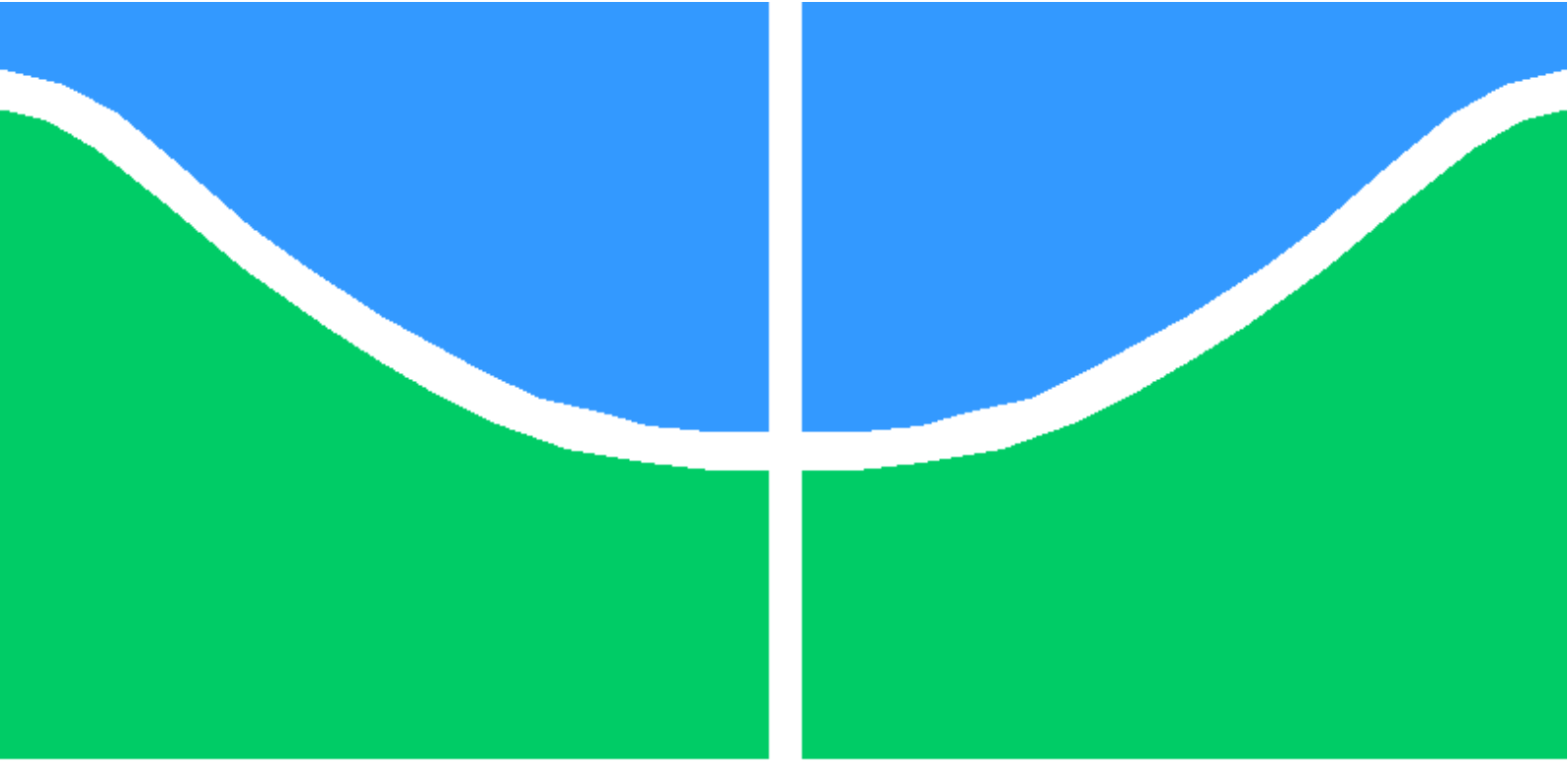


TRABALHO DE GRADUAÇÃO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Marcus Vinicius Bezerra da Silva

Gabriel Tomé Vilela

Brasília, Julho de 2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASILIA
Faculdade de Tecnologia

TRABALHO DE GRADUAÇÃO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Marcus Vinicius Bezerra da Silva

Gabriel Tomé Vilela

Relatório submetido ao Departamento de Engenharia Elétrica como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Eletricista

Banca Examinadora

Prof. Artemis Marti Ceschin, ENE/UnB _____
Orientadora

Prof. Stefan Michael Blawid, ENE/UnB _____
Examinador interno

Prof. William Cunha, IF/UnB _____
Examinador externo

Dedicatórias

A Darcy Ribeiro e Anísio Teixeira pela persistência em um ideal que me trouxe até aqui.

Gabriel Tomé Vilela

Ao Deus Trino e à Maria Santíssima, mãe de Deus.

Marcus Vinicius Bezerra da Silva

Agradecimentos

Eu agradeço a Deus Trino e Onipotente, que é o meu refúgio e fortaleza, agradeço por suas graças, pelo dom da vida, sabedoria e inteligência.

Agradeço aos meus pais, Sebastião Francisco e Silvana Bezerra, por me educarem, por serem um modelo para a minha vida, por me orientarem em todos os momentos e por me amarem incondicionalmente. Agradeço aos meus irmãos, Lucas Bezerra e Gabriela Maria, pelo amor fraternal, pelo total apoio e pelas alegrias que compartilhamos.

Agradeço à minha namorada, Geiza Mendonça, pelo seu amor, pelo seu carinho e companheirismo, por sua paciência e apoio constante, que apesar da distância sempre se faz presente todos os dias em minha vida. Ao meu amigo Gabriel Tomé, pela dedicação, pela força de vontade e pelo companheirismo durante este Trabalho de Conclusão de Curso.

Aos meus amigos, Lucas Schin, Guilherme Tolentino e Zé Henrique, pela amizade e risadas e aos muitos bons momentos durante esse longo período de faculdade. Aos meus amigos canadenses em especial ao Mathew Sloan e família, Jon Reid, Dyane Lagadouro, Rose Needham, aos Padres Victor De Gagné e Norberto Eyule. Aos meus amigos e companheiros Flávio Gonçalves e Davi Porto. Aos amigos Juan Marx e Guilherme Pinheiro por me incentivar nos estudos, principalmente fazendo suas provas e teste durante o Ensino Médio. Ao amigo Pedro Henrique Melo e Lucas Maldi pelos longos anos de amizade.

A todas as pessoas e familiares que de alguma forma contribuíram para a minha formação acadêmica e para o meu crescimento como indivíduo.

Agradeço à Universidade de Brasília, ao Departamento de Engenharia Elétrica, a todos os meus professores em especial a minha orientadora Artemis Ceschin pelo apoio e ao meu co-orientador Leonardo Paterno. A todos do LDCI e do LabPol por me ajudarem e me incentivarem.

Marcus Vinicius Bezerra da Silva

Não há palavras que expressem tamanha gratidão que tenho aos meus pais, Sérgio e Lúcia,e meus irmãos, Miguel e Júlia, por tornarem possível mais essa conquista em minha vida. Agradeços a eles por confiarem, acreditarem, apoiarem e torcerem por mim em todos os momentos de minha vida. Não haverá distância que nos separe ou tempo que disface esse amor que tenho por vocês.

Agradeço ao meu grande amigo Marcus Vinícius pela paciência, persistência e companheirismo em todos os momentos que partilhamos na realização deste trabalho.

À minha querida família brasiliense, amigos que levarei para sempre no coração, companheiros de qualquer momento, estando longe ou perto, Rolando, Lucas, Henrique, Natália, Paulo, Ana Maria, Emília e Maria Vitória.

À Natália, por todo o encanto que faz de qualquer momento ao seu lado algo muito especial e por todo o amor que compartilha comigo.

À Professora Artemis pela orientação e dedicação durante todo o projeto, e ao Professor Leonardo pela ajuda, pelas sugestões e pelo incentivo. Agradeço também a todos os amigos e companheiros da UnB, LDCI e do LabPol, que nos ajudaram na realização deste trabalho.

Gabriel Tomé Vilela

RESUMO

A eletrônica orgânica desenvolve-se a cada ano e, mais especificamente, o óxido de grafeno e o produto da sua redução tecem novas perspectivas para o futuro dos dispositivos eletrônicos. A possibilidade de criar produtos baratos, eficientes e com características peculiares como flexibilidade, leveza e alta resistência à tração faz com que cada vez mais este tema ganhe atenção. Neste trabalho são apresentados e explorados metodologias de deposição e redução do óxido de grafeno, retratando os desafios encontrados assim como as soluções sugeridas para tais problemas. Realiza-se conjuntamente uma análise das características elétricas, estruturais e morfológicas dos filmes visando a fabricação de supercapacitores orgânicos e dispositivos termoacústicos.

ABSTRACT

Every year the field of organic electronics expands and, more specifically, the graphene oxide and the product of its reduction weaves new perspectives to the electronic devices future. The possibility to create efficient and cheap products with some unique characteristics such as flexibility, lightweight and high tensile strength make them gain even more attention. In this work some deposition and reduction methods of the graphene oxide are presented and explored, demonstrating the challenges faced as well as the solutions suggested for such problems. Furthermore, electrical, structural and morphological characteristics analysis are made, aiming the fabrication of organic supercapacitors and thermoacustic devices.

SUMÁRIO

1 Introdução 1

1.1 Contextualização 1

1.2 Definição do problema 2

1.3 Objetivos do projeto 2

1.4 Apresentação do manuscrito 2

2 Fundamentos Teóricos e Práticos 3

2.1 Fundamentos do Grafeno 3

2.1.1 Obtenção do Grafeno 5

2.2 Fundamentos do Óxido de Grafeno 7

2.3 Supercapacitores 9

2.4 Transdutor Termoacústico 11

3 Materiais e Métodos 13

3.1 Óxido de Grafeno 13

3.2 Materiais 14

3.2.1 Substratos 14

3.2.2 Limpeza dos substratos 15

3.3 Métodos de deposição 16

3.3.1 Deposição por gotejamento 16

3.3.2 Auto-montagem por camadas 16

3.4 Redução do Óxido de Grafeno 18

3.4.1 Ultravioleta (UV) 18

3.4.2 Hidrazina 19

3.4.3 Citrato de Sódio 19

3.4.4 LightScribe 20

3.5 Caracterizações 22

3.5.1 Espectroscopia Raman 22

3.5.2 Espectroscopia de Ultravioleta Visível 25

3.5.3 Microscopia de Força Atômica 27

3.5.4 Equipamentos Utilizados 29

4 Resultados Experimentais 32

4.1 PET ... 32
4.1.1 Deposições ... 32
4.1.2 Reduções ... 34
4.1.3 Caracterização ... 37
4.1.4 Medidas Elétricas ... 43
4.1.5 Discussão ... 45
4.2 Poliéster ... 46
4.2.1 Caracterização ... 46
4.2.2 Medidas Elétricas ... 47
4.2.3 Discussão ... 49
4.3 Vidro ... 49
4.3.1 Deposição ... 50
4.3.2 Redução ... 51
4.3.3 Caracterização ... 52
4.3.4 Medidas Elétricas ... 53
4.3.5 Discussão ... 54
4.4 Papel ... 54
4.4.1 Deposições ... 54
4.4.2 Redução ... 55
4.4.3 Caracterização ... 55
4.4.4 Medidas Elétricas ... 56
4.4.5 Discussão ... 56
4.5 Superpacacitor ... 57

5 Conclusões ... 62

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ... 64

Anexos ... 68

I Comparativo dos Gráficos ... 69

I Arquiteturas LightScribe ... 72

LISTA DE FIGURAS

2.1 (a) O grafeno constitui a base de todos os outros materiais grafíticos. Da esquerda para a direita temos representado: o fulereno, o nanotubo de carbono e o grafite .(b) A hexagonal em favo de mel do grafeno, resultado da relação das redes triangulares A e B.[1] 4

2.2 (a) Representação hexagonal da zona de Brillouin da rede do grafeno, mostrando as bandas eletrônicas cônicas. As bandas lineares e os dois vales em K e K' dão propriedades elétricas inusitadas ao grafeno. (b) Estrutura das bandas de energia no grafeno. [2] 4

2.3 Ilustração do método de clivagem do grafeno a partir de camadas de grafite divididas e depositadas sobre um substrato: (a) fita adesiva é aplicada sobre um cristal 2D de grafite colando algumas camadas à fita (b). (c) A fita é novamente aplicada sobre uma superfície desejada. (d) Ao retiramos a fita a primeira camada permanece no substrato.[3] 5

2.4 Ilustração do método de deposição por vapor químico: (a) e (b) Cristais 2D são crescidos por vapor químico de algum elemento contendo carbono sobre uma superfície metálica. (c) Uma camada que será posteriormente sacrificada é colocada sobre a camada cristalina depositada por CVD. (d) O metal de substrato é eliminado. (e) A camada utilizada como sacrifício é transferida para o substrato desejado. (f) Remove-se a camada sacrificada. [3] 6

2.5 Ilustração do método de exfoliação química: (a) Grafite puro. (b) Expansão química do grafite.(c) Inserção de solventes atuante entre as camadas. (d) Sonicação para separação completa das camadas. (e) Centrifugação para a eliminação dos reagentes. [4] 6

2.6 (a) A grafita, minério de grafite e b) O grafite em sua estrutura de folhas de grafeno empacotadas e unidas por forças de Van der Waals com uma distância inter-planar de aproximadamente 0,34 nm .[5] 7

2.7 (a)Modelo proposto por Scholz-Boehm em 1969 [6] e (b) Modelo proposto por Szabó [7] em 2006 incluindo uma distorção no eixo z da rede basal de carbonos, criando uma estrutura corrugada.[2] 8

2.8 Supercapacitores planos e sanduíches (a) Capacitor planar em diferentes padrões litográficos. (b) Supercapacitor de estrutura sanduíche feito com redução a laser. [8] 10

2.9 Funcionamento eletrônico dos capacitores de estrutura sanduíche e estrutura interdigitada. [9] 11

2.10 (a) Ilustração do dispostivo termo-acústico de grafeno. (b) Representação da análise prática do dispositivo.[10] 12

3.1 Óxido de grafeno fornecido pela Graphenea 13
3.2 Deposição de material por gotejamento (*drop casting*) 16
3.3 Ilustração de um ciclo de deposição por LBL de camadas de nanotubos de carbono, procedimento semelhante utilizado no trabalho [11]. 18
3.4 Ilustração da redução do GO baseada na irradiação UV. [12] 19
3.5 Microscopia eletrônica de varredura do rGO e GO. **(a)** Superfície rGO reduzida por Laserscribe. **(b)** Detalhe da superfície destacando a linha de aplicação do Laserscribe. **(c)** Superfície do GO sem reduzir, na mesma escala em que (a). **(d)** Detalhe da redução por laserscribe e sua altura resultante. **(e)** Detalhe da sobreposição das camadas de grafeno. **(f)** Detalhe da mínima camada de GO denso, com cerca de 1μm de espessura. [13] 21
3.6 Ilustração do processo de redução do GO em LSG utilizando a tecnologia Lightscribe [9]. 22
3.7 Diagrama de níveis de energia ilustrando os espalhamentos: (a) Rayleigh (b) Stokes (c) anti-Stokes [14] 23
3.8 Gráfico de espectroscopia Raman evidenciando os espalhamentos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes [14] 23
3.9 Espectroscopia Raman do grafeno [15] 24
3.10 Ilustração de diferentes espectros Raman de materiais alotrópicos do grafeno, além do próprio grafeno.[16] 25
3.11 Espectro UV-Vis do filme de GO antes do tratamento com hidrazina e depois do tratamento com hidrazina transformando o filme em rGO [17]. 26
3.12 Princípio de funcionamento do AFM. A ponteira escaneia a superfície da amostra e e deflexões do feixe de luz refletido é registrado no fotodiodo e a imagem tográfica da superfície da amostra é construída [18] 27
3.13 Ilustração do modo de operação tapping do AFM [19] 29
3.14 Foto dos equipamentos utilizados: (a) Jandel RM3000; (b) UV-Vis Evolution 300; (c) Ultrassom, marca Thorton; (d) Perfilômetro Dektak; (e) AFM, marca Veeco; (f) Central de teste; (g) Sputter ScanCoat, marca Edwards; (h) Fonte de tensão Keysight B2901A (acima) e medidor LCR Agilent 4284A(abaixo); (i) Estufa, marca Marconi 31

4.1 Molde utilizado para a fabricação do dispositivo termoacústico. 33
4.2 Resultado da deposição por LBL utilizando o molde de plástico 33
4.3 Resultado de um deposição por gotas evidenciando o problema de aglomeração de GO em determinadas regiões, observando as manchas marrom sobre o papel verificamos o vazamento de GO para ele. 34
4.4 Caixa para redução ultravioleta. 35
4.5 (a) Amostra antes da redução. (b) Amostra depois da redução. 36

4.6 (a) Amostra antes de GO. (b) Amostra depois de 40 minutos de exposição à luz ultravioleta. 36
4.7 Amostra: reduzida com o citrato de sódio 37
4.8 (a) Amostra depositada sobre o CD antes da redução, (b) amostra após a redução. . 37
4.9 Espectro UV-Vis da solução de GO diluída (0,01mg/ml). 38
4.10 Espectro UV-Vis: substrato PET reduzido no LightScribe. 38
4.11 Imagem da topografia AFM da amostra PET-GO 39
4.12 Imagem da topografia AFM da amostra Citrato de Sódio 40
4.13 Imagem da topografia AFM da amostra (supercapacitor) sobre o GO 41
4.14 Imagem da topografia da amostra (supercapacitor) sobre o rGO 41
4.15 Espectroscopia Raman 0,03mg/ml e 4mg/mL, óxido de grafeno adiquirido da empresa Graphenea 42
4.16 Espectroscopia Raman da amostra PET-LSG (rGO) e GO 43
4.17 Curva IxV obtida para a amostra LSG-PET 45
4.18 Amostra utilizando subtrato de poliéster, após ser reduzida 47
4.19 Espectroscopia ultravioleta-visível da amostra poliéster. 47
4.20 Curva IxV obtida para a amostra poliéster 48
4.21 Mini-pregadores utilizados no processo de deposição LBL 50
4.22 Amostra de vidro: Deposição por LBL de 50 bicamadas de GO/PDAC. 50
4.23 Resultado da tentativa de redução do filme de GO com a hidrazina aquecida..... 52
4.24 Espectroscopia UV-Vis da amostra de vidro (GO)..... 53
4.25 Imagens da AFM da amostra de vidro: GO depositado por LBL formando um filme de 50 bicamadas..... 53
4.26 Dispositivo termoacústico de papel. O dispositivo termoacústico da esquerda foi feito sobre o papel espesso e o dispositivo da direita foi feito sobre o papel fino. 55
4.27 Imagem topográfica da amostra de papel (tipo etiquetas). 56
4.28 Ilustração dos capacitores de estruturas interdigitadas e a relação entre difusão iônica, energia e densidade de potência destes dispositivos.[9] 57
4.29 Capacitores interdigitados desenvolvidos pela técnica Lightscribe. 58
4.30 Análise da capacitância do dispositivo quando aplicado NaCl+H_2O. 59

I.1 Espectro UV-Vis da solução de GO diluída (0,01mg/ml). 69
I.2 Espectro UV-Vis: substrato PET reduzido no LightScribe. 69
I.3 Espectroscopia ultravioleta-visível da amostra poliéster. 70
I.4 Espectroscopia UV-Vis da amostra de vidro (GO)..... 70
I.5 Espectroscopia Raman 0,03mg/ml e 4mg/mL, óxido de grafeno adiquirido da empresa Graphenea 70
I.6 Espectroscopia Raman da amostra PET-LSG (rGO) e GO 71
I.7 Curva IxV obtida para a amostra LSG-PET 71
I.8 Curva IxV obtida para a amostra poliéster 71

I.1 Primeiro label criado..... 73
I.2 Segundo label criado. 73

I.3 Terceiro label criado. 74
I.4 Quarto label criado. 74

LISTA DE TABELAS

4.1 Parâmetros de rugosidade RA e RMS para três regiões diferentes da amostra PET-GO. 39
4.2 Parâmetros de rugosidade RA e RMS para duas regiões diferentes da amostra Citrato de Sódio. 40
4.3 Rugosidade - amostra (supercapacitor) 41
4.4 Resistência de folha da amostra LSG-PET 44
4.5 Ajuste linear da curva IxV da amostra LSG-PET 45
4.6 Resistência de folha da amostra com poliéster. 48
4.7 Ajuste linear da curva IxV da amostra poliéster 49
4.8 Propriedades térmicas de vários materiais [20]. 50
4.9 Parâmetros de rugosidade RA e RMS para a amostra de vidro (GO). 52
4.10 Número de gotas depositadas em cada papel. 55
4.11 Parâmetros de rugosidade RA e RMS para o papel do tipo etiquetas. 56
4.12 Tabela das capacitâncias medidas 58
4.13 Análise da capacitância ao aplicarmos NaCl+H_2O 58
4.14 Tabela dos métodos de deposição e redução utilizados para cada tipo de amostra. ... 60
4.15 Tabela das caracterizações e medidas IxV realizadas para cada tipo de amostra. 60
4.16 Tabela das técnicas de redução utilizadas para as amostras feitas com a deposição por gotejamento. 61
4.17 Tabela das técnicas de redução utilizadas para as amostras feitas com a deposição por camadas. 61

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

O avanço tecnológico, especialmente o avanço da eletrônica nas últimas décadas, tem possibilitado a criação de dispositivos cada vez menores e mais rápidos. Hoje essa evolução é evidenciada em tudo aquilo que nos cerca como computadores, celulares, câmeras, televisões, etc. A possibilidade de utilizar materiais orgânicos em dispositivos eletrônicos é estimulante, uma vez que todo o processo de mineração dos metais até a sua manufatura é muito caro. Com a eletrônica orgânica é possível criar dispositivos com características inovadoras, uma vez que os materiais orgânicos são baratos, leves, flexíveis e de fácil manufatura.

O grafeno é um desses novos materiais que atraem a atenção da comunidade científica e de engenheiros gerando novas perspectivas e grande entusiasmo. Há algumas décadas já supunham a existência do grafeno teorizando e especulando sobre uma monocamada de carbonos interligados. Por acreditarem ser termodinamicamente instável, por isso impossível de ser isolado, permaneceu no campo teórico até 2004 quando Andre Geim e Novoselov comprovaram experimentalmente sua existência [4]. Já foi verificado por meio de diversas pesquisas cientificas e até mesmo aplicações comerciais que esse novo material possui excelentes propriedades elétricas e mecânicas, além de características distintas como comportamento semicondutor, alta mobilidade de portadores, alta condutividade térmica, flexibilidade e até transparência.

O grafeno abre novas possibilidades e oportunidades na produção e design de dispositivos. Entretanto, a utilização do grafeno ainda é prejudicada pela inacessibilidade dos métodos de produção atuais, tornando-o caro e inexplorável em larga escala. O óxido de grafeno, derivado químico do grafeno, se apresenta como alternativa acessível e barata, sendo ele a base principal no desenvolvimento deste trabalho.

1.2 Definição do problema

Na busca por estar a par do estado da arte na pesquisa de materiais orgânicos nós, do Laboratório de Desenvolvimento de Circuitos Integrados (LDCI),nos deparamos sempre com a dificuldade na elaboração de filmes condutores para os dispositivos que desenvolvemos como células fotovoltáicas, sensores,capacitores e até mesmo simples contatos condutores, contidos na elaboração prática ou simulação de dispositivos orgânicos. A busca por materiais que se adaptem melhor às condições de trabalho e que proporcionem novos horizontes à pesquisa é um problema rotineiro no desenvolvimento de dispositivos de qualquer natureza.

1.3 Objetivos do projeto

Temos como objetivo neste projeto explorar os resultados obtidos no desenvolvimento de filmes de óxido de grafeno no LDCI para a utilização em distintos dispositivos com os quais já se trabalha no laboratório e também novos dispositivos que serão descritos neste projeto. Por meio de experimentos e tentativas de implementação buscamos apresentar aqui, os desafios e dificuldades encontrados na fabricação de filmes finos de óxido de grafeno reduzido aplicados a alguns dispositivos e componentes descritos e testados individualmente.

Este projeto também tem como objetivo conduzir futuros trabalhos que possam se beneficiar do óxido de grafeno como material no desenvolvimento de dispositivos. A idéia é tornar possível o aproveitamento do conteúdo aqui apresentado em projetos mais específicos, seja em dispositvos semelhantes aos aqui estudados ou em outros dispositivos que apresentam o óxido de grafeno como base constituinte.

1.4 Apresentação do manuscrito

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre o tema de estudo. Logo em seguida, o capítulo 3 descreve a metodologia e materiais empregados no desenvolvimento do projeto. Os resultados experimentais de nossa pesquisa são discutidos no capítulo 4, seguido das conclusões no capítulo 5. Os apêndices contêm material complementar.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Práticos

2.1 Fundamentos do Grafeno

Descoberto em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov [21],[22],o grafeno é tido como uma nova classe de materiais bidimensionais, estabelecendo uma nova fase no estudo de materiais cristalinos, fato pelo qual Geim e Novoselov foram laureados em 2010 com o Prêmio Nobel. Devido às suas propriedades físicas e químicas como excelentes condutividades elétrica e térmica, estabilidades mecânicas e eletromecânicas superiores e boa transparência, o grafeno tem ganhado grande foco no desenvolvimento científico e tecnológico nos últimos anos.

Definido como um material alotrópico, o grafeno é o bloco básico em duas dimensões de todos os outros materiais grafíticos, como o grafite (várias folhas de grafeno sobrepostas), nanotubos de carbono (uma folha de grafeno enrolada em forma de tubo) e fulerenos (uma folha em arranjo esférico), como ilustrado na figura 2.1-(a).

O grafeno possui uma única camada de átomos de carbono sp^2 organizados em uma rede plana com a espessura de um átomo. Podemos pensar na unidade do grafeno como o anel hexagonal do benzeno, cujo o diâmetro é calculado teoricamente como 284pm. O Benzeno,C_6H_6, tem um elétron por átomo ligado a um átomo de hidrogênio em cada posição do anel. No caso do grafeno o hidrôgenio não existe e os elétrons por átomo que se ligariam aos hidrogênios ficam delocalizados sobre o cristal. A rede perfeitamente ordenada dos anéis de grafeno tem a forma de um favo de mel ("honeycomb").

A figura 2.1-(b) nos mostra a rede de Bravais que forma o grafeno através da interpenetração das redes triangulares A e B. Os vetores bases que formam esta rede são dados por: $\mathbf{a_1} = (\sqrt{3}/2, -1/2)a$, $\mathbf{a_2} = (0, 1)a$, e as subredes são conectadas por: $\mathbf{b_1} = (1/2\sqrt{3}, 1/2)a$, $\mathbf{b_2} = (1/2\sqrt{3}, -1/2)a$, $\mathbf{b_3} = (-1/\sqrt{3}, 0)a$; onde a = 142pm.

As ligações entre os átomos A e B são covalentes entre orbitais sp^2. Três dos elétrons de valência do átomo de carbono formam ligações σ, enquanto que o quarto elétron de valência não atua na ligação covalente e está orientado no plano z, formando a banda π. A zona de Brillouin do grafeno, representada na figur2.2-a, é definida pelos vetores b1 e b2 do espaço recíproco. Em

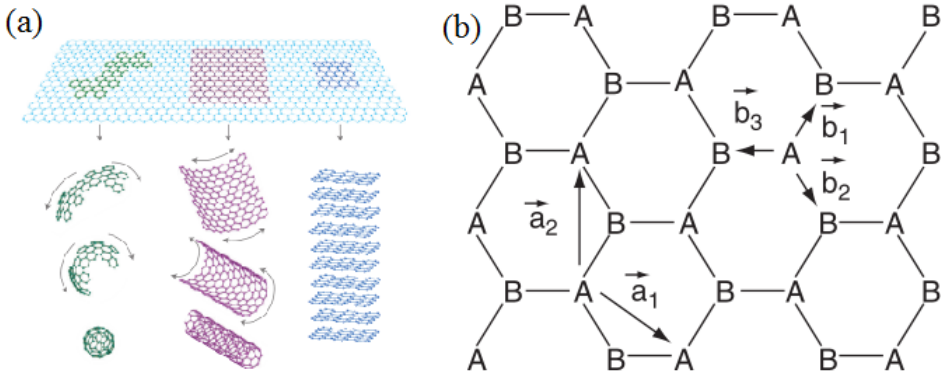


Figura 2.1: (a) O grafeno constitui a base de todos os outros materiais grafíticos. Da esquerda para a direita temos representado: o fulereno, o nanotubo de carbono e o grafite .(b) A hexagonal em favo de mel do grafeno, resultado da relação das redes triangulares A e B.[1]

uma aproximação mais simples podemos definir o grafeno como um metal por não possuir banda proibida, "zero band gap conductor", como vemos pela presença de duas bandas lineares nos extremos da zona de Brillouin, figura 2.2-a. O grafeno não possui um hiato de energia entre a banda de valência e a banda de condução, do mesmo modo que os metais. Ainda assim ele se difere dos metais por possuir bandas eletrônicas cônicas em vez de parabólicas, como ilustrado na figura 2.2-b. Tais fatores explicam a origem de fenômenos quânticos especiais tais como a condução balística na escala micrométrica. A relação entre suas bandas de valência e condução pode ser alterada, incrementando seu nível de Fermi, podendo ser alterado para torná-lo do tipo N ou P por adições químicas ou, mais comumente, pela ação de um campo elétrico externo, podendo também ser descrito como um semicondutor de gap (banda proibida) zero. Desde a primeira publicação de Geim e Novoselov, onde demonstravam a existência dos filmes ultrafinos de grafeno e comprovavam suas características já conhecidas na teoria, a comunidade científica mundial vem explorando cada vez mais as impressionantes características do grafeno, produzindo diversos dispositivos eletrônicos inovadores e investigando meios de obtenção mais viáveis.

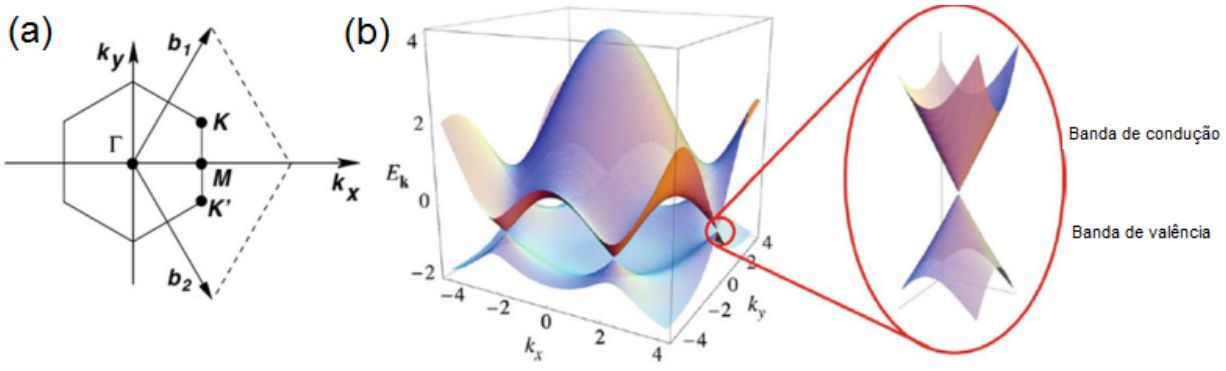


Figura 2.2: (a) Representação hexagonal da zona de Brillouin da rede do grafeno, mostrando as bandas eletrônicas cônicas. As bandas lineares e os dois vales em K e K' dão propriedades elétricas inusitadas ao grafeno. (b) Estrutura das bandas de energia no grafeno. [2]

2.1.1 Obtenção do Grafeno

O grafeno é obtido principalmente pela exfoliação ou clivagem mecânica do grafite cristalino como no primeiro experimento realizado por Geim e Novoselov, ou também quimicamente, ou por síntese direta com aparatos de deposição química por vapor de gases que contenham carbono.

A clivagem mecânica do grafite cristalino foi a forma simples que Novoselov e Geim [23] utilizaram para conseguir obter uma única camada de grafeno. Eles descrevem o método como a utilização de fitas adesivas para mecanicamente dividir o grafite em planos individuais, prosseguindo o processo até achar, por análise óptica, uma única camada de grafeno. A figura 2.3 ilustra como o grafeno é obtido através do método de clivagem. Apesar de simples o método exige diversas realizações para obtermos êxito, o que torna quase impossível obtermos grafeno em grandes escalas, tornando-o impraticável em qualquer contexto produtivo.

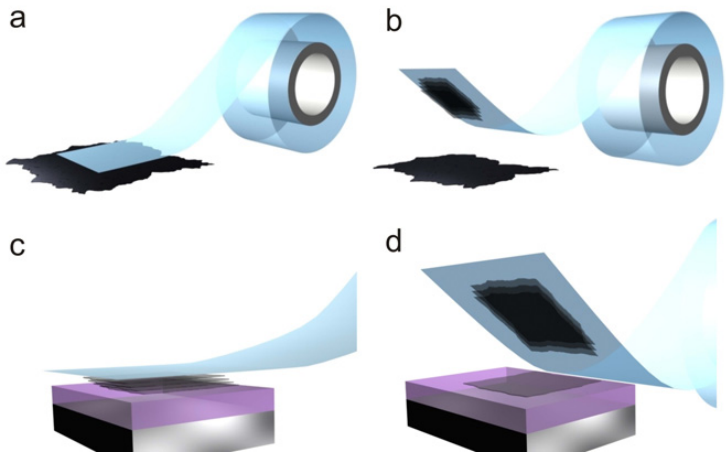


Figura 2.3: Ilustração do método de clivagem do grafeno a partir de camadas de grafite divididas e depositadas sobre um substrato: (a) fita adesiva é aplicada sobre um cristal 2D de grafite colando algumas camadas à fita (b). (c) A fita é novamente aplicada sobre uma superfície desejada. (d) Ao retiramos a fita a primeira camada permanece no substrato.[3]

Outro método bem explorado e que se aproxima mais da clivagem mecânica é o crescimento por vapor químico (CVD-*Chemical Vapor Deposition*). Na deposição química a vapor, ou CVD, uma superfície de metal é colocada dentro de um forno com algum gás que contenha carbono em sua composição. Quando a temperatura ideal é atingida, a molécula do gás é dissociada e o carbono adere à superfície de metal, formando o grafeno. Apesar de parecer uma descrição simples, a CVD é de difícil realização e depende muito dos materiais e equipamentos necessários, além de não ser um meio de produção em grande escala.

Dentre os métodos mais utilizados para a obtenção em maiores escalas do grafeno está a exfoliação química. Há desde muito tempo, relatos de métodos para a exfoliação do grafite em flocos ou folhas de diversos tamanhos, por isso a evolução deste método se deu rapidamente e tem nos fornecido soluções mais acessíveis para a obtenção de grafeno. Podemos separar a exfoliação do grafite em três partes simples, primeiro a oxidação do grafite, segundo a exfoliação química por auxílio mecânico e ao final a separação dos produtos.

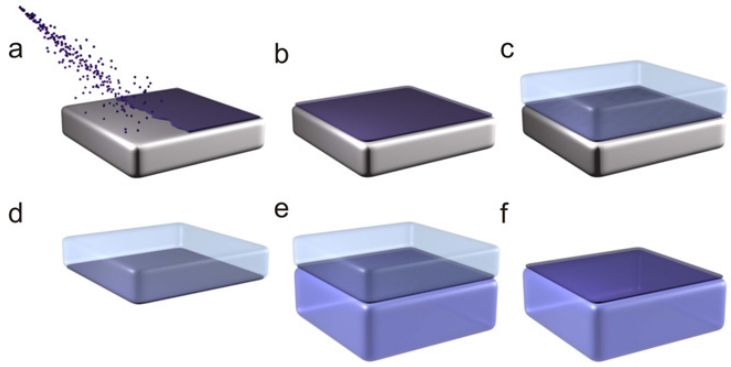


Figura 2.4: Ilustração do método de deposição por vapor químico: (a) e (b) Cristais 2D são crescidos por vapor químico de algum elemento contendo carbono sobre uma superfície metálica. (c) Uma camada que será posteriormente sacrificada é colocada sobre a camada cristalina depositada por CVD. (d) O metal de substrato é eliminado. (e) A camada utilizada como sacrifício é transferida para o substrato desejado. (f) Remove-se a camada sacrificada. [3]

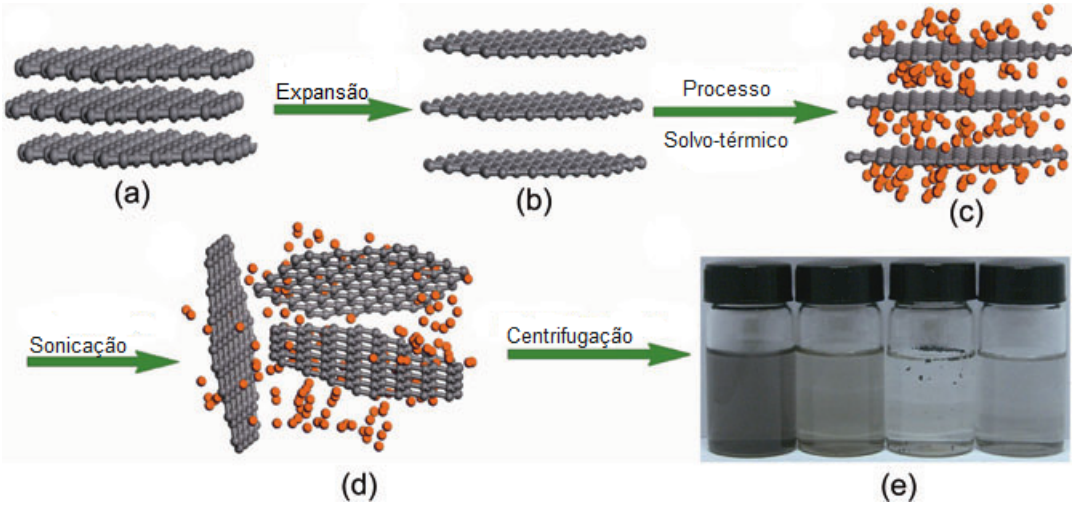


Figura 2.5: Ilustração do método de exfoliação química: (a) Grafite puro. (b) Expansão química do grafite.(c) Inserção de solventes atuante entre as camadas. (d) Sonicação para separação completa das camadas. (e) Centrifugação para a eliminação dos reagentes. [4]

O resultado da exfoliação química não se compara a pureza obtida pela clivagem mecânica utilizada por Novoselov mas nos permite trabalhar mais facilmente com o grafeno. Uma vez obtida a solução do óxido de grafeno, produto da exfoliação química do grafite, temos um composto relativamente estável e solúvel em água, mas que ainda deve sofrer um último processo de redução para assim chegarmos em algo semelhante ao grafeno. Como veremos a diante, a oxidação seguida da redução nos leva a uma série de defeitos no grafeno.

2.2 Fundamentos do Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno apresenta-se como uma alternativa simples e barata dentre os métodos de obtenção do grafeno, principalmente por sua reprodutibilidade em grandes escalas. Temos como fonte um material abundante, já muito conhecido e estudado e de baixo custo que é o grafite. O óxido de grafeno – GO (*graphene oxide*) - consiste na monocamada do óxido de grafite, figura 2.6, material já conhecido e sintetizado há mais de um século.

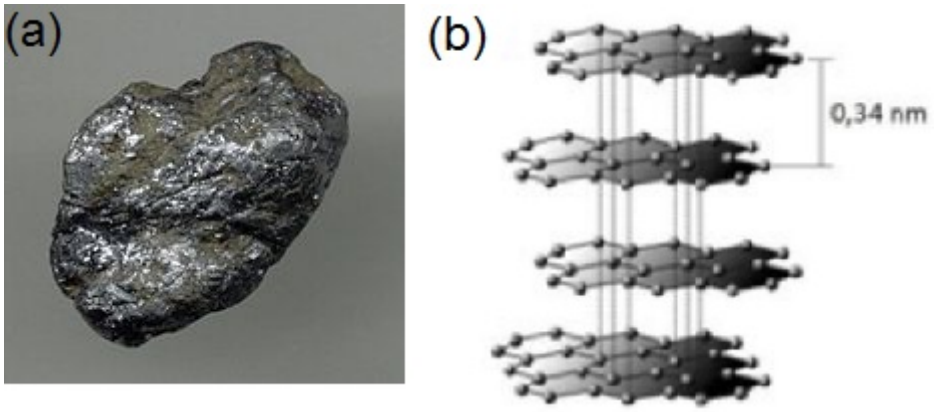


Figura 2.6: (a) A grafita, minério de grafite e b) O grafite em sua estrutura de folhas de grafeno empacotadas e unidas por forças de Van der Waals com uma distância inter-planar de aproximadamente 0,34 nm .[5]

Parte-se primeiro da oxidação do grafite por adições químicas. Uma das metodologias de exfoliação química mais utilizadas hoje e também usada na síntese do GO aplicado em nossos experimentos é o método de Hummers, desenvolvido em 1958 [24] onde se reage o grafite com uma mistura de $NaNO_3$ e H_2SO_4 concentrado, seguido da adição de $KMnO_4$ como catalisador e do auxílio mecânico da sonicação. Muitos aprimoramentos no método de Hummers já foram realizados para a melhora dos resultados e a redução na utilização de diferentes reagentes, principalmente pelas melhorias nos métodos de sonicação e centrifugação. Para a obtenção das monocamadas existem diversos métodos térmicos e mecânicos mas utiliza-se normalmente a sonicação em água ou em meio polar orgânico, por ser o método mais rápido em comparação aos outros.

O resultado é uma estrutura complexa de monocamadas formadas pelas redes de carbono e grupos funcionais. Ligados a esta estrutura complexa estão átomos de oxigênio e hidrogênio que caracterizam a qualidade do grafeno que será obtido pela redução do produto. Não se tem ainda um consenso sobre o modelo estrutural do óxido de grafeno. Vários já foram propostos e aprimorados devido à utilização de técnicas mais modernas para a caracterização dos átomos e das ligações que constituem a estrutura, técnicas como a espectroscopia de ressonância magnética núclear (NMR) ou a espectroscopia fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) . Em 2006 Szabó et al. [7] modificaram um modelo proposto em 1969 por Scholz e Boehm [6] adicionando a ele uma rede corrugada de carbonos incluindo um arranjo de hexágonos planos conectados por ligações duplas C=C. Incluindo assim duas distribuições de dois domínios distintos: ciclohexanos trans e os hexágonos corrugados, como apresentado na figura 2.7.

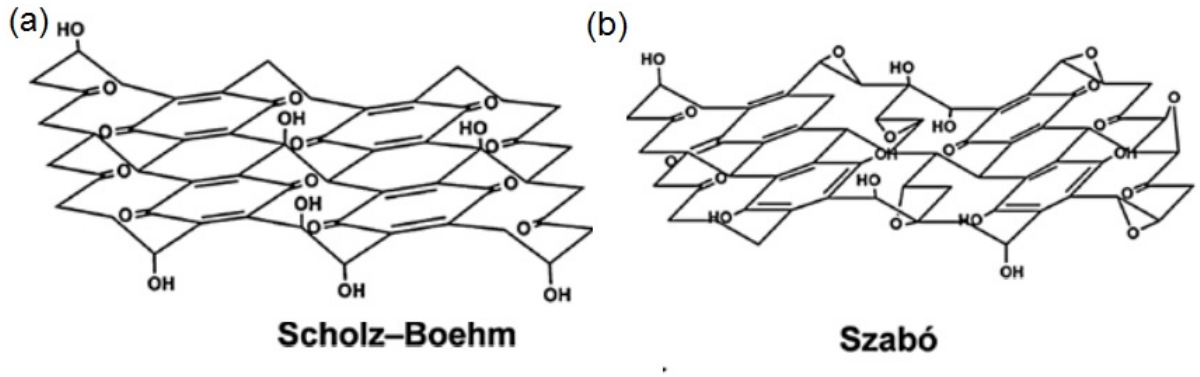


Figura 2.7: (a)Modelo proposto por Scholz-Boehm em 1969 [6] e (b) Modelo proposto por Szabó [7] em 2006 incluindo uma distorção no eixo z da rede basal de carbonos, criando uma estrutura corrugada.[2]

.

Como vemos na figura 2.7 as estruturas apresentadas são ambas estruturadas em planos basais de carbonos em forma hexagonal atrelados a diversos grupos. Esses grupos são diversos mas evidencia-se a maior presença de grupos epóxi, C-O-C, hidroxila C-OH e carboxila COOH (O=C-OH). Ainda assim considera-se o GO como um composto termicamente estável, mas por outro lado as propriedades físicas do GO são totalmente ligadas à cobertura, ao nível e ao arranjo dos grupos funcionais presentes.

Para chegarmos o mais próximo ao grafeno em si temos de realizar a redução do GO, produzindo o chamado rGO (*reduced graphene oxide*). Para isso existem diversos métodos para diversos materiais e com diferentes resultados. A redução do GO consiste basicamente na eliminação dos grupos funcionais contidos no plano do grafeno. A extração dos grupos é possível, mas sempre haverá impurezas e imperfeições, por isso medimos sempre a qualidade do resultado final, avaliando principalmente a presença de imperfeições na estrutura, analisada pela presença em especial de ligações sp^3 C-O contidas na estrutura.

O resultado de tantas oxidações e reduções não nos dá um produto perfeito como o grafeno ideal monocamada, por isso mesmo muitas vezes o rGO é descrito como grafeno de baixa qualidade, como dito por Novoselov [23]. Apesar disso muito se tem pesquisado sobre o GO e o rGO e muitas aplicações já foram produzidas, com resultados impressionantes e de grande utilidade tanto na ciência quanto em aplicações tecnológicas.

As propriedades eletrônicas do GO e do rGO podem ser controladas variando a cobertura dos grupos funcionais, sua composição química, a espessura do filme e sua morfologia. Podemos controlar também sua transparência, tornando-o um material promissor na pesquisa de filmes finos transparentes e condutores, além de podermos explorar outras propriedades ópticas como a fluorescência intrínseca em certos comprimentos de onda.

A fina camada atômica presente no rGO pode ser altamente transparente no espectro visível, como resultado o rGO aparece como potencial candidato para aplicações em filmes condutores podendo substituir o óxido de Índio-Estanho (ITO- Indium Tin Oxide) em aplicações já muito

conhecidas como células solares [25] ou telas de toque de aparelhos eletrônicos [26].

O avanço na eletrônica flexível demanda o desenvolvimento de materiais finos, resistentes, flexíveis e leves, pontos que o grafeno na forma rGO atende bem quando depositado em filmes plásticos também resistentes e flexíveis. Diferentes morfologias e métodos de deposição do GO são estudados, e também diferentes métodos de redução, na busca por materiais flexíveis como dispositivos de memória [27], transistores flexíveis [28], dispositivos emissores de luz [29] , além de sensores elétricos [30].

2.3 Supercapacitores

Dispositivos para o armazenamento de energia também têm aparecido como foco em pesquisas com óxido de grafeno. Suas propriedades elétricas e mecânicas favorecem o desenvolvimento de capacitores flexíveis com alta capacidade de armazenamento, alta densidade de potência e ótima resposta em altas frequências. Temos visto na literatura o desenvolvimento de capacitores de óxido de grafeno com níveis de armazenamento e densidade entre os mais altos já atingidos.

Os capacitores de óxido de grafeno, já denominados como supercapacitores na literatura atual, são fabricados em diferentes arquiteturas, como apresentado nas figuras 2.8 e 2.9, tendo cada uma diferentes qualidades e propriedades. Dentre essas, duas se destacam pela reprodutibilidade, além de serem estruturas já conhecidas e analisadas. Supercapacitores de disposição vertical, ou supercapacitores sanduíches, dotados de duas superfícies condutoras paralelas e um meio dielétrico seguem o método já convencional de armazenamento de energia dos já conhecidos capacitores de placas paralelas. El-Kady [31] e outros [32] demonstraram a fabricação de supercapacitores sanduíche com uma alta performance em potência e uma excelente resposta em frequência. Eles se baseiam na optimização da estrutura pela condutividade do grafeno além da capacidade de armazenamento do campo elétrico no meio eletrolítico, testando diversos eletrólitos aquosos como KOH e MnO_2.

Outra arquitetura proposta e também já realizada com outros materiais, são os supercapacitores de estrutura interdigitada. Com uma proposta para a miniaturização dos capacitores, os interdigitados de óxido de grafeno reduzido têm apresentado qualidades superiores dentre as atuais tecnologias propostas no meio científico. Sua estrutura planar utiliza-se do meio dielétrico da parte não reduzida, puro óxido de grafeno, como meio armazenador da energia. Isso se consegue através da utilização de métodos de redução litográficos como o laser, descrito na seção 3.3.4 deste manuscrito. A redução por laser permite a criação de qualquer padrão em duas dimensões onde a parte atingida pelo laser torna o óxido de grafeno um meio condutor, ou óxido de grafeno reduzido. Isso permite o desenvolvimento de capacitores planos com alta performance.

Assim como os supercapacitores de estrutura sanduíche, os interdigitados também se utilizam de um meio eletrólito para otimizar o armazenamento do campo elétrico no dielétrico entre as partes condutoras. Os supercapacitores apresentados possuem como dielétrico o próprio GO não reduzido, meio capaz de armazenar o campo elétrico dos eletrodos mas que não favorece a difusão iônica. Por isso em trabalhos como de El-kady [9] a pesquisa apresentada baseia-se principal-

mente na busca por um material que sirva como eletrólito e que otimize as características elétricas do dispositivo. Dessa forma, a busca científica no desenvolvimento de supercapacitores também depende do estudo químico das soluções eletrolíticas utilizadas. Diferente dos capacitores eletrolíticos comuns, onde a carga se acumula entre os dois condutores separados pelo dielétrico, nos supercapacitores a carga é armazenada na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica, ou o eletrólito. Quando carregado os íons negativos no eletrólito se deslocam para o eletrodo positivo, enquanto que os íons positivos se difundem no eletrodo negativo criando duas camadas separadas de armazenamento capacitivo. Consequentemente, em uma estrutura com dois terminais, cada estrutura eletrodo-eletrólito representa um capacitor.

Em comparação, os supercapacitores interdigitados tem diversas vantagens sobre os de estrutura sanduíche convencional. Primeiro, por ter os dois eletrodos no mesmo plano eles são compatíveis com estruturas em chip, garantindo sua integração em dispositivos em menor escala. Segundo, a distância média de migração dos íons do eletrólito pode ser controlada através da distância entre os dedos interdigitados e através da espessura da trilha condutora. Dessa forma, não é necessário um separador, o qual é indispensável na estrutura sanduíche. Terceiro, a arquitetura interdigitada permite ser estendida em três dimensões aumentando sua capacidade sem alterar a difusão iônica.

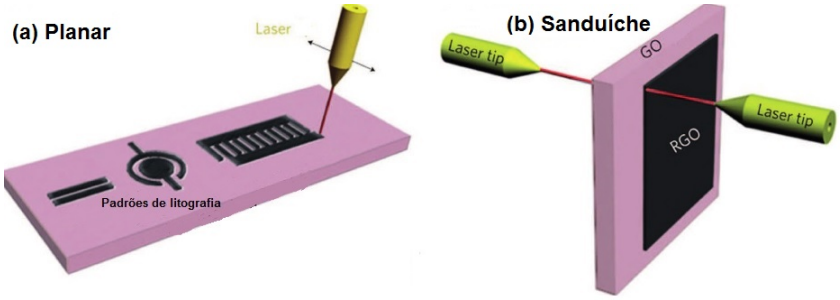


Figura 2.8: Supercapacitores planos e sanduíches (a) Capacitor planar em diferentes padrões litográficos. (b) Supercapacitor de estrutura sanduíche feito com redução a laser. [8]

Os dispositivos apresentados por El-Kady et al. em [31] servem como referência na pesquisa realizada neste trabalho como possíveis aplicações práticas do rGO obtido no LDCI (Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados). Nos baseamos nos resultados obtidos para tentar replicar ou até aprimorar as técnicas e propriedades do dispositivo estudado através da pesquisa na produção do rGO.

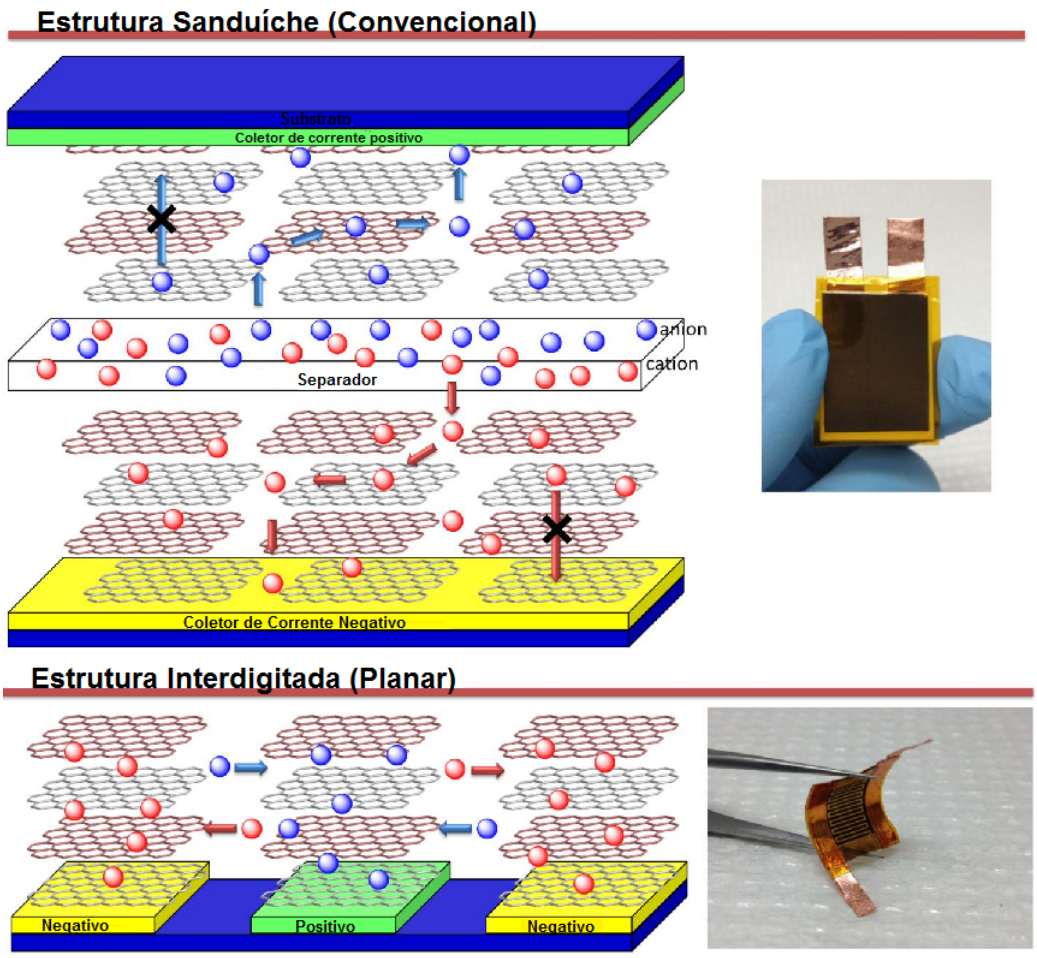


Figura 2.9: Funcionamento eletrônico dos capacitores de estrutura sanduíche e estrutura interdigitada. [9]

2.4 Transdutor Termoacústico

A emissão de sons por dispositivos mecânicos já é conhecida há muito tempo pela humanidade. A maioria desses dispositivos disponíveis hoje reproduzem som por um diafragma mecânico capaz de se deslocar e vibrar o ar transmitindo ondas mecânicas sonoras. Em nossa sociedade moderna, transdutores eficientes em pequenas dimensões são muito requisitados em aplicações como celulares ou em sistemas mais simples de comunicação sem fio. Os transdutores mecânicos que hoje utilizamos ainda não possuem eficiência e qualidade mantidas quando falamos em miniaturização.

O transdutor termoacústico é um dispositivo capaz de gerar som através do calor. Quando uma corrente alternada é aplicada em um condutor, esse condutor é aquecido periodicamente resultando em uma oscilação da temperatura. Essa variação da temperatura do condutor é transferida para o ar em sua volta por convecção, produzindo uma densidade de oscilação. Assim, ondas sonoras são produzidas através do efeito termoacústico [20].

Além de todas as aplicações tão exploradas no grafeno como eletrodos ou transistores, curiosamente o grafeno se apresenta como um emissor de som, surgindo como uma alternativa aos já

tão conhecidos transdutores mecânicos. A combinação entre excepcional transporte elétrico e sua minúscula inércia térmica, ou HCPUA (do inglês, *Heat Capacity Per Unit Area*), tornam o grafeno um elemento ideal para a produção de dispositivos termofônicos, capazes de emitir frequências com respostas comparáveis aos melhores transdutores mecânicos disponíveis no mercado, sendo ainda mais eficiente. Outra vantagem apresentada ao utilizar-se grafeno está na sua elasticidade mecânica e na sua transparência, ampliando as barreiras na utilização de fontes sonoras em diversas aplicações.

A geração sonora termoacústica ocorre em diversas formas como trovões ou excitação sonora a laser, mas apenas recentemente tem se estudado mais a teoria física envolvida [33].

O transdutor termoacústico apresentado por Tian et al.[10] serve de referência neste trabalho, no qual busca-se apresentar diferentes aplicações do rGO elaborado no LDCI. Busca-se replicar um transdutor termoacústico que utiliza papel como substrato, ilustrado na figura 2.10, adequando-o ao nosso meio de produção e aos equipamentos disponíveis.

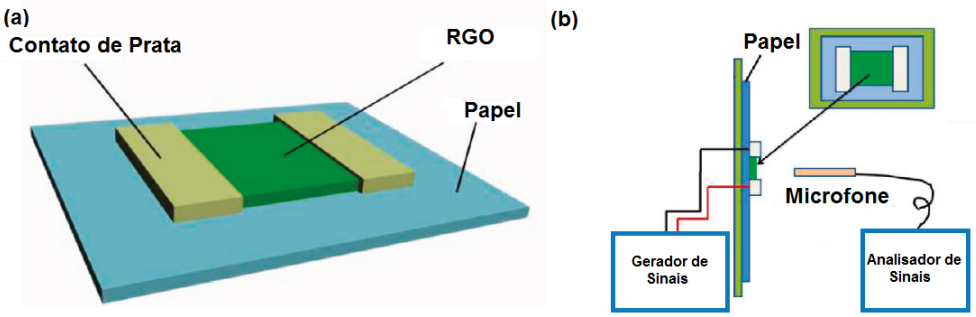


Figura 2.10: (a) Ilustração do dispostivo termo-acústico de grafeno. (b) Representação da análise prática do dispositivo.[10]

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados na pesquisa, os métodos de deposição do GO aplicados em nossas amostras, os tipos de redução de GO utilizados, além dos equipamentos utilizados e das análises abordadas.

3.1 Óxido de Grafeno

Nosso trabalho baseia-se principalmente no óxido de grafeno como material, sendo ele o mais importante em todas as estruturas aqui estudadas. Na procura pelo GO para a realização da pesquisa nos foi disponibilizado dois materiais distintos. Um deles é fabricado e fornecido pelo Laboratorio de Polímeros (LabPol) da Universidade de Brasília, com a intermediação do professor Leonardo Paterno. Esse GO nos foi fornecido em uma concentração de 0,01mg/ml dissolvido em água. O outro GO utilizado é um produto comercial fabricado pela empresa espanhola Graphenea (fig. 3.1) da qual o produto foi diretamente adiquirido. Este possui uma concentração de 4mg/ml, um pH entre 2,2 e 2,5 e também é disponibilizado dissolvido em água.

Figura 3.1: Óxido de grafeno fornecido pela Graphenea

3.2 Materiais

3.2.1 Substratos

A palavra substrato significa originalmente a camada mais inferior de qualquer conjunto. É um termo usado em várias áreas do conhecimento tais como: geologia, arqueologia, biologia, filosofia e também em eletrônica de semicondutores. Particularmente, em eletrônica orgânica, o substrato é utilizado como uma camada de sustentação mecânica para a deposição de materiais, sendo assim a base dos dispositivos eletrônicos

No nosso trabalho foram utilizados quatro tipos de substratos com algumas características em comum como a alta disponibilidade, o seu fácil acesso no mercado e o seu baixo custo. A escolha desses substratos foi baseada no tipo de dispositivos desenvolvidos no trabalho.

Para o transdutor termoacústico, um dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho, foi preferível a utilização de um substrato de baixa condutividade térmica e baixa efusividade térmica, ou seja, baixa capacidade do material de trocar energia térmica com a sua vizinhança [10] [20]. Assim o substrato escolhido foi o politereftalato de etileno (PET), baseando-se no trabalho desenvolvido em [20], um material leve, transparente, flexível e de baixo custo.

Posteriormente, devido a alguns problemas técnicos com o equipamento de tratamento de superfície (sputter), foi necessário buscar outros tipos de substratos para o transdutor termoacústico. O vidro [20] e o papel [10] foram escolhidos devido à sua grande disponibilidade no laboratório.

Outro dispositivo desenvolvido no trabalho foi o supercapacitor. Para este o substrato escolhido foi o PET baseando-se nos mesmos critérios utilizados na escolha do substrato para o transdutor termoacústico.

Por fim, o poliéster foi outro substrato bastante utilizado durante o projeto. Um material de grande abundância no laboratório com características semelhantes ao PET, o poliéster se apresenta como um material leve e flexível.

A lista dos materiais utilizados é mostrada abaixo:

- PET - Filme de transparência para impressão da marca 3M e da marca FILIPAPER com espessuras de 120 μm e 75 μm, respectivamente.
- Poliéster sem especificação.
- Papel
  - Tipo: Etiqueta adesiva A5 da marca Pimaço.
  - Tipo: Transfer paper para tecido da marca Multilaser.
- Vidro – lâminas de vidro sem especificação.

3.2.2 Limpeza dos substratos

Todos os tipos de substratos foram submetidos a um processo de limpeza antes da deposição dos filmes orgânicos. Procurou-se manter um padrão de limpeza para cada substrato respeitando as suas características. O PET e o poliéster foram submetidos ao mesmo procedimento de limpeza, diferenciando-se sutilmente do processo aplicado ao vidro.

- PET e Poliéster

  Inicialmente a amostra é limpa utilizando-se álcool etílico ou acetona e algodão. Posteriormente a amostra é colocada em um banho ultrassônico com água deionizada e detergente neutro durante 20/30 minutos. Logo após o banho ultrassônico a amostra é enxaguada com água deionizada e colocada na estufa a 50 ^{o}C por mais aproximadamente 20 minutos para a secagem completa. Após a secagem a amostra é submetida a um etching de gás de argônio *(Sputter Scancoat Six)* por 5 minutos, finalizando assim o processo de limpeza.

- Vidro

  Inicialmente limpa-se a amostra utilizando álcool etílico ou acetona aplicadas com algodão. Logo em seguida, a amostra é submetida a um etching de gás de argônio durante 5 minutos, chegando-se ao fim da limpeza. Um outro processo de limpeza também foi utilizado como uma alternativa à limpeza iônica [1]. A limpeza por ataque químico, realizada no LabPol, foi então escolhida e utilizamos uma solução de ácido sulfúrico mais o peróxido de hidrogênio (solução piranha) na proporção de 3:1, e em seguida foi utilizada uma solução de água, hidróxido de amônia e peróxido de hidrogênio (RCA) na proporção de 5:1:1. Essa solução é colocada sob aquecimento por 30 minutos a 50 ^{o}C. Ao fim desse procedimeno as placas de vidro são colocadas em um bécker com água destilada para a sua conservação.

- Papel

  O papel não foi submetido a nenhum processo de limpeza.

Lista de materiais utilizados na limpeza dos substratos

- Álcool Etílico (Dinâmica)
- Acetona (Sigma-Aldrich)
- Ácido Sulfúrico (Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de Amônia (Sigma-Aldrich)
- Algodão
- Água deionizada miliprole

[1] durante um grande período (aproximadamente 6 meses) não tinhamos gás de argônio no laboratório, o que impossibilitou nesse período o procedimento de limpeza etching.

- Ultrassom, marda Thornton T14
- Detergente neutro
- Bombardeamento de gás de argônio (*Sputter Scancoat Six*)

3.3 Métodos de deposição

3.3.1 Deposição por gotejamento

A técnica de deposição por gotejamento *(drop casting)*, ilustrada na figura 3.2, é utilizada com moléculas solúveis em um solvente orgânico. Nesse método, a solução contendo o material é gotejada de maneira controlada em uma superfície idealmente horizontal [34]. É um método extremamente simples com o qual há um mínimo desperdício de material e a espessura do filme é proporcional à concentração da solução [35]. Em contrapartida, apresenta baixa uniformidade do filme e há um mínimo controle da espessura, sendo a última sua grande desvantagem. [34] [35].

Após a deposição o conjunto substrato-material é deixado em repouso para a evaporação do solvente. Isso pode ser feito em temperatura ambiente, em uma atmosfera quase inerte ou sob aquecimento, respeitando as características de cada substância. Com o objetivo de se obter bons filmes orgânicos com a maior homogeneidade possível, solventes menos voláteis devem ser usados para assegurar que o processo de secagem da solução não ocorra durante o período de precipitação da gota sobre o substrato onde será feito o filme.

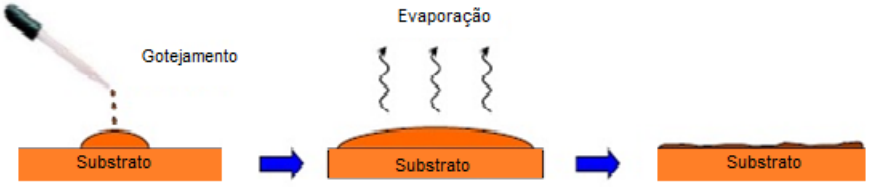


Figura 3.2: Deposição de material por gotejamento (*drop casting*) [35]

3.3.2 Auto-montagem por camadas

A auto-montagem camada-por-camada (*Layer-By-Layer self-assembly* - LBL) é uma abordagem recente na fabricação de filmes de materiais na escala nanométrica. Essa técnica permite escolher uma variedade de diferentes componentes como constituintes do filme de várias camadas [36].

O método LBL pode ser considerado uma técnica versátil "de baixo para cima" (*bottom-up*) de fabricação de nano filmes [37] e diferencia-se da tradicional técnica "de cima para baixo" (*top-down*) largamente utilizada na indústria para a fabricação de dispositivos baseados em silício [38].Neste trabalho, usa-se especificamente a deposição LBL por atração eletrostática, que permite

a criação de filmes de baixa rugosidade, com uma excepcional homogeneidade e alta condutividade elétrica [39].

A abordagem LBL para fabricação de filmes finos apresenta várias vantagens sobre outras técnicas. É um processo simples e de baixo custo, permite a incorporação de diferentes materiais funcionais dentro de um único filme, com um alto alcance de composição sem o problema de separação de fase [39]. A principal característica da técnica de LBL é a possibilidade do controle da espessura de filmes na escala molecular/nanométrica através da determinação do número de ciclos, das condições físico-química da solução de deposição (como a concentração, o ph e as forças iônicas [17]). O crescimento do filme é linear com o número de camadas depositadas [17]. A metodologia pode usar água diluída e soluções água/solvente para depositar polímeros altamente conjugados. Sendo também possível trabalhar com polímeros que não são completamente solúveis em água mas podem ser polimerizados [39].

O controle da espessura no método LBL é feito através do processo de adsorção auto-regulado [17]. Inicialmente as cargas da superfície do substrato são gradualmente compensadas pelas cargas opostas da solução. A adsorção do material sobre o substrato ocorre até o momento em que há uma inversão de cargas e começa a repelir a espécie adsorvida; dessa forma a adsorção é encerrada. Para depositar outra camada o próximo material deve apresentar uma polaridade inversa ao material anterior. Uma etapa de lavagem é feita entre os dois processos de adsorção para retirar aquelas moléculas ou partículas que não se aderiram perfeitamente no substrato. A figura 3.3 ilustra o processo de LBL.

Essa técnica tem sido empregada na fabricação de filmes finos de GO para diferentes aplicações, como transistores de efeito de campo, células solares, sensores entre outros [17]. Neste trabalho a técnica é empregada na manufatura de supercapacitores e transdutores termoacústico. A deposição das multicamadas é feita em temperatura ambiente (aproximadamente 25 ^{o}C) utilizando-se o poli (cloreto de dialildimetilamónio) - PDAC; e o óxido de grafeno - GO; e segue os procedimento da técnica LBL segundo a referência [17]:

1. Após a limpeza o substrato é imerso em uma solução catiônica (PDAC, 1g/L, ph 10) por 3 minutos.
2. Imersão do substrato-PDAC em um banho de água deionizada sob agitação magnética por 20 segundos.
3. Secagem do substrato-PDAC com fluxo de ar comprimido
4. Imersão do substrato-PDAC em uma suspensão aniônica de GO por 3 minutos
5. Imersão do substrato-PDAC-GO em um banho de água deionizada sob agitação magnética por 20 segundos.
6. Secagem do substrato-PDAC-GO com fluxo de ar comprimido.

Ao final desse procedimento é obtido uma bicamada de PDAC-GO. Diferentes concentrações

de GO foram utilizadas em diferentes experimentos que são relatadas no capítulo referente a Resultados Experimentais.

A figura 3.3 ilustra um procedimento padrão de deposição de camadas por LBL utilizando um polímero qualquer e nanotubos de carbono.

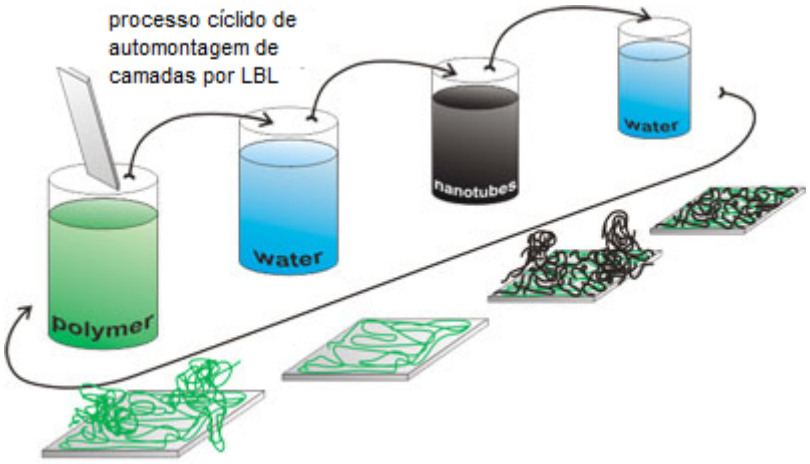


Figura 3.3: Ilustração de um ciclo de deposição por LBL de camadas de nanotubos de carbono, procedimento semelhante utilizado no trabalho [11].

3.4 Redução do Óxido de Grafeno

O GO é um material eletricamente isolante, porém a sua condutividade pode ser restaurada por meio de uma reação: a redução [40]. O processo de redução é de extrema importância especialmente para engenheiros que visam a produção de dispositivos em larga escala baseados em grafeno. O método de redução pode ser realizado de várias maneiras e dentre elas foram escolhidas quatro tipos:

- Redução com luz ultravioleta.
- Redução com hidrazina.
- Redução com citrato de sódio.
- Redução por Lightscribe.

A maioria das reduções foram feitas em parceria com o Laboratório de Pesquisas em Polímeros (LabPol) da Universidade de Brasília (UnB). As únicas reduções feitas em nosso laboratório (LDCI) foram as que utilizam a tecnologia LightScribe.

3.4.1 Ultravioleta (UV)

Algumas das amostras estudadas foram reduzidas utilizando uma fonte de luz ultravioleta. A luz ultravioleta possui propriedades já bem conhecidas no meio acadêmico e também comercial,

sendo utilizada para fins germicidas, estudos ligados à luz solar e seus efeitos à saúde humana, além de aplicações com materiais fluorescentes entre outros. Sabe-se que a água possui um alto nível de absorção no espectro UV, por isso ao receber radiação UV ocorre uma homólise liberando átomos de hidrogênio, radicais hidroperoxila e elétrons hidratados. Os elétrons hidratados podem atuar como um agente redutor na redução do GO ao rGO, como ilustrado na figura 3.4. A desvantagem desse método está no tempo de reação que é sempre muito longo, não sendo menor que duas horas.

No caso das amostras estudadas sujeitas a esse método de redução não possuiamos inteiramente a presença da solução aquosa mas sim um filme de GO depositado por LBL utilizando soluções aquosas. Ainda assim realizamos a redução experimentalmente para analisarmos a possível redução por eliminação dos grupos oxigenados da amostra, podendo torná-la condutora.

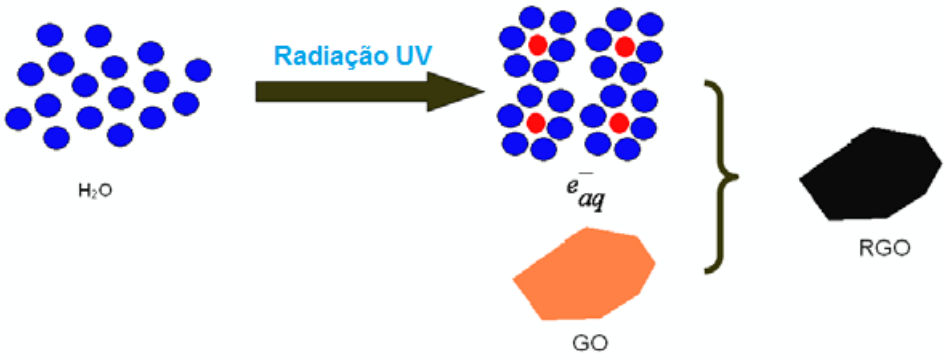


Figura 3.4: Ilustração da redução do GO baseada na irradiação UV. [12]

Esse foi o primeiro método de redução utilizado em virtude dos tipos de substratos utilizados até o momento em que se realizava a pesquisa,o PET,o poliéster ou o papel. Pensava-se que os materiais plásticos PET e poliéster sofreriam degradação se utilizada a redução por hidrazina, como veremos adiante. Os experimentos e resultados obtidos por meio desse tipo de redução são explicitados no capítulo 4: Resultados Experimentais.

3.4.2 Hidrazina

Embora não se conheça totalmente o mecanismo de reação da hidrazina com o GO, vários resultados experimentais comprovam a redução do GO. [40]. Somente as amostras de GO depositadas sobre o substrato de vidro foram reduzidas com a hidrazina. O motivo por tal escolha está no fato da hidrazina ser um reagente forte e corroer materiais plásticos. Além disso, resultados assertivos de redução de amostras PDAC-GO com hidrazina já foram obtidos [17].

3.4.3 Citrato de Sódio

A redução por citrato de sódio ($Na_3C_6H_5O_7$) aparece como uma solução ecológica na redução de GO. Ele é conhecido comercialmente como um flavorizante natural para alimentos, um ingrediente comum de produtos como refrigerante e sucos, que contribui para realçar o gosto ácido dos

alimentos. É amplamente utilizado no meio acadêmico na preparação de nanopartículas de ouro pelo método de Turkevich [41].

A redução ocorre através da doação de elétrons pela solução. Supõe-se que no caso do GO,logo no início da reação, o citrato é oxidado pelo mesmo GO em uma elevada temperatura e vai liberando elétrons simultaneamente à captação desses elétrons pelo GO sofrendo a redução química pela eliminação dos grupos funcionais.[42]

A redução por citrato de sódio é sensível a temperatura, podendo ocorrer eficientemente apenas sob temperaturas acima de 65°C. O processo de redução pode ser controlado ajustando a temperatura da solução, a concentração e o tempo de redução.

Esse método apresentou-se como uma alternativa à redução por hidrazina por não degradar o plástico do substrato.

3.4.4 LightScribe

LightScribe é uma tecnologia proprietária da empresa americana Hewlett Packard (HP) de impressão em CD ou DVD que utiliza o próprio laser contido no drive (gravador/leitor de discos) para ligrafar imagens, figuras, templates, layout, etc. O drive utiliza um laser com potência de 5mW e comprimento de onda de 788nm, atuando sobre o disco a velocidades de até 12.000RPM. Para o seu uso é necessário um drive equipado com a tecnologia LightScribe, um software de impressão LightScribe, no nosso caso o Nero CoverDesign, e um CD ou DVD especial com a logo LightScribe. Tanto o drive quanto a mídia LightScribe são produtos facilmente encontrados no mercado especializado, fator que contribuiu ainda mais em nossa escolha por essa tecnologia.

O CD/DVD LightScribe diferencia-se dos CDs/DVDs comuns pela película fotossensível para a litografia que possui em sua superfície e um anel contido em seu centro servindo como uma referência para o laser do drive LightScribe, por isso é importante preservá-lo e não obstruir a sua leitura. Dessa forma, com a ajuda do software, é possível determinar o número de ciclos de impressões, para um mesmo layout, sem a perda de precisão.

Neste estudo foi utilizado um drive óptico de DVD LightScribe da marca HP para nosso procedimento de redução dos filmes de óxido de grafeno. A irradiação do filme com o laser infravermelho do drive óptico LightScribe reduz o GO em filmes condutores de grafeno. A mudança de cor da amostra de marrom para preto é uma confirmação visual da redução do GO [31] [43]. Neste trabalho os filmes reduzidos dessa maneira são chamados de LSG (*Laser-Scribed Graphene*).

Nesse tipo de redução é possível criar padrões e layout de trilhas condutoras com um alto grau de precisão em diferentes tipos de substrato; é possível também repetir o processo várias vezes sem a perda de precisão. O tempo de redução de cada ciclo é estimado em 30 minutos ou 1 hora, e depende do drive utilizado. Os ciclos podem ser repetidos para aumentarmos a ação do laser reduzindo cada vez mais a amostra. Em estudos como o apresentado por El-Kady *et al* em [31] e [43], vemos a análise de amostras reduzidas por 5 a 10 ciclos do drive. Comparações do nível de condutividade em relação ao progesso no número de ciclos das reduções comprovam uma relação diretamente proporcional.

A figura 3.5 mostra uma análise feita por microscopia eletrônica de varredura de uma deposição de GO seguida da redução por Lightscribe, descrita em [13]. O efeito do laser sobre a camada de GO é bem visível. Estruturalmente observa-se que a camada lisa de GO se transforma em uma estrutura corrugada verticalmente, menos homogênea. O laser possui uma precisão de 20μm como visto na figura. A área atingida por ele sofre uma reestruturação drástica, podendo gerar estruturas verticais com mais de 10 vezes a espessura do filme original. Isso mostra também a necessidade de ter uma base espessa de GO sensível ao laser, o que torna difícil o uso de filmes finos como os obtidos na deposição por camadas. Dessa forma, a figura 3.5 mostra que as estruturas verticais resultantes da redução por laser fazem com que a superfície reduzida seja menos lisa e menos homogênea do que a superfície do GO não reduzido.

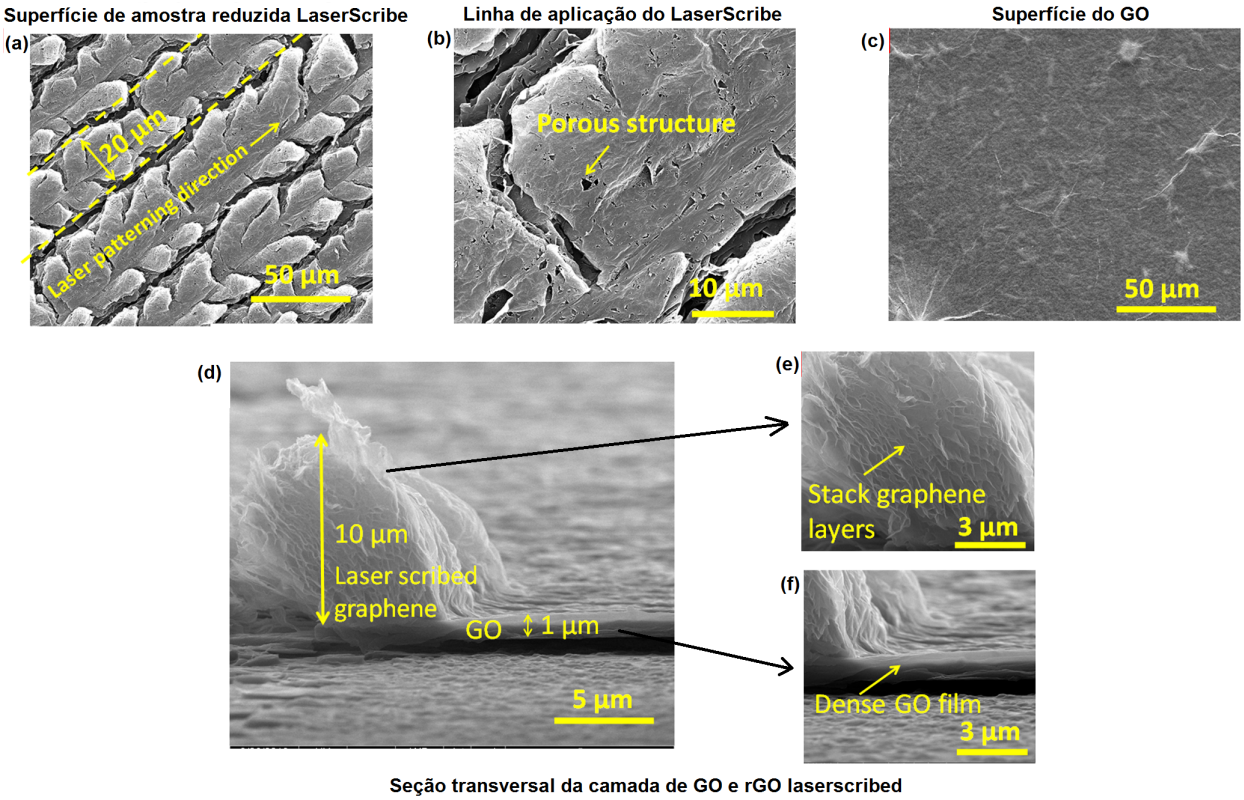


Figura 3.5: Microscopia eletrônica de varredura do rGO e GO. **(a)** Superfície rGO reduzida por Laserscribe. **(b)** Detalhe da superfície destacando a linha de aplicação do Laserscribe. **(c)** Superfície do GO sem reduzir, na mesma escala em que (a). **(d)** Detalhe da redução por laserscribe e sua altura resultante. **(e)** Detalhe da sobreposição das camadas de grafeno. **(f)** Detalhe da mínima camada de GO denso, com cerca de 1μm de espessura. [13]

Para a aplicação em estruturas microeletrônicas, o método Lightscribe apresenta vantagens por facilitar o design das estruturas por litogravura auxiliando o melhor aproveitamento de todo o material, como vemos na figura 3.6. Na área de um simples CD são "impressos"mais de 50 micro capacitores planos.

Ao longo do projeto foram utilizados três drives de diferentes modelos da marca HP. A figura 3.6 é um desenho ilustrativo da tecnologia LightScribe.

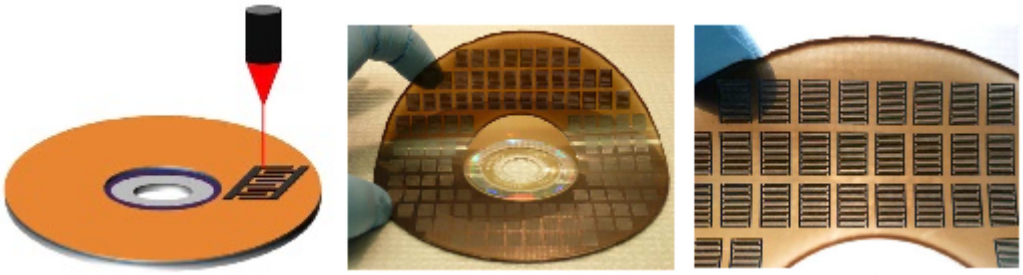


Figura 3.6: Ilustração do processo de redução do GO em LSG utilizando a tecnologia Lightscribe [9].

3.5 Caracterizações

Algumas caracterizações padrões para o GO e para o rGO foram feitas nesse trabalho. A partir dessas medidas é possível mensurar a qualidade da dispersão de óxido de grafeno, a qualidade das deposições, das reduções e da amostra como um todo. As características elétricas também foram verificadas. Com essas medidas é possível determinar qualidade dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho.

Nos próximos tópicos são apresentadas as caracterizações realizadas nesse estudo e um pequeno embasamento teórico é descrito. Os resultados de cada caracterização serão apresentados no Capítulo 4 (Resultados Experimentais).

3.5.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para observar modos vibracionais, rotacionais e outras transições em baixa frequência das moléculas. Ela pode ser usada para a identificação de amostras e requer uma mínima preparação da amostra, que pode ser liquida, sólida ou gasosa. A sua grande vantagem está no fato de ser um método de caracterização não-invasivo.

Essa técnica é baseada em um espalhamento inelástico e utiliza uma fonte de excitação monocromática (laser) [44]. Espalhamento inelástico significa que a frequência dos fótons em uma luz monocromática muda ao interagir com a amostra.

A figura 3.7 ilustra o princípio de funcionamento do espalhamento Raman. As setas para cima representam uma excitação do material devido a incidência de um fóton, e as setas para baixo representam a emissão de um fóton do material. As barras horizontais são níveis de energia vibracional característico de cada material. Em **(a)** o material ao emitir o fóton recebido volta ao estado vibracional original. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh. Em **(b)**, o material, após a emissão do fóton volta para um estado vibracional de maior energia. Portanto o fóton emitido tem menor energia e, consequentemente, maior comprimento de onda que o fóton incidente. A diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado é utilizada para criar um fônon, o que aumenta a energia vibracional do material. Esse espalhamento é chamado de espalhamento de Stokes. Em **(c)** o material retorna para um estado vibracional de menor energia

que o estado original. Portanto o fóton emitido tem maior energia e menor comprimento de onda. Nesse caso para que o fóton emitido tenha maior energia é preciso que um fônon da rede seja destruído. Esse espalhamento é conhecido como espalhamento anti-Stokes [14].

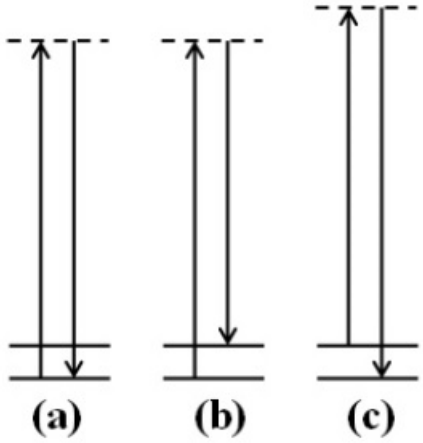


Figura 3.7: Diagrama de níveis de energia ilustrando os espalhamentos: (a) Rayleigh (b) Stokes (c) anti-Stokes [14]

Os dados da espectroscopia Raman são apresentados na forma de um gráfico de intensidade versus o deslocamento do comprimento de onda do fóton incidente. Resumidamente, a frequência pode ser deslocada tanto para baixo (Stokes) quanto para cima (anti-Stokes) em relação à frequência original. Se a luz reemitida estiver na mesma frequência que a luz absorvida ocorreu um espalhamento elástico conhecido como espalhamento de Rayleigh. A figura 3.8 exemplifica os espalhamentos presentes na espectroscopia Raman.

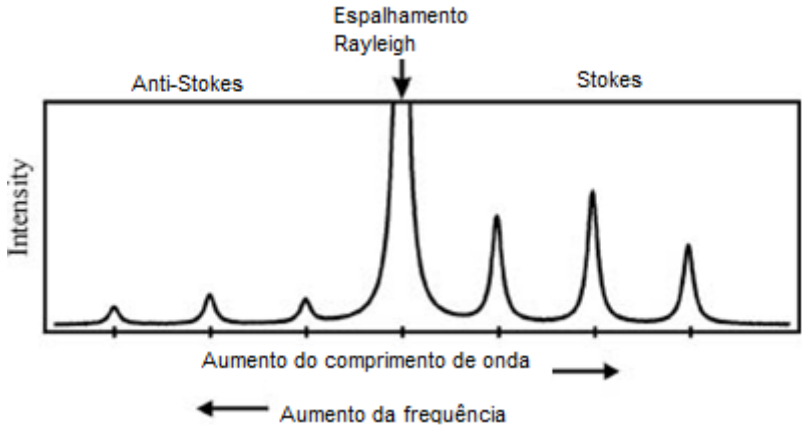


Figura 3.8: Gráfico de espectroscopia Raman evidenciando os espalhamentos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes [14]

Por ser uma técnica não invasiva a espectroscopia Raman tem se tornado uma grande ferramenta para a caracterização do grafeno [45].

O deslocamento da energia do fônon de Stokes causada pela excitação do laser cria duas bandas relevantes na espectroscopia Raman do grafeno: a banda G (1580 cm^{-1}) é o primeiro modo de

vibração nos planos do grafeno e a banda 2D (2690 cm^{-1}) é um harmônico de segunda ordem do modo de vibração D (1350 cm^{-1}). As bandas D e 2D são dispersivas, ou seja, dependem da energia de excitação do laser. Esses valores são referentes a uma excitação de laser de 532nm [45]. A figura 3.9 ilustra uma espectroscopia Raman do grafeno e as bandas D, G e 2D.

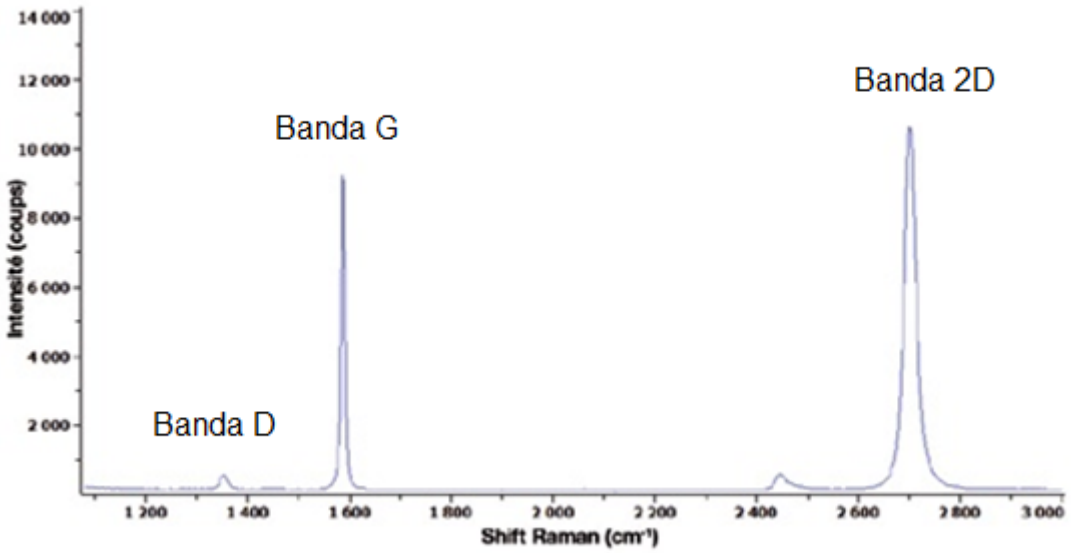


Figura 3.9: Espectroscopia Raman do grafeno [15]

A partir da razão entre as intensidades das bandas 2D e G (I_{2D}/I_G) é possível estimar o número de camadas do grafeno, assim como a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), que é usada para caracterizar o nível de desordem no grafeno.

A banda D não é visível em grafeno puro devido a sua simetria cristalina. Para que a banda D ocorra, portadores carregados devem ser excitados e devem ser espalhados inelasticamente por fônons. Então, um segundo espalhamento devido aos defeitos deve ocorrer para resultar em recombinação. A banda 2D, porém, é sempre permitida devido ao segundo espalhamento (elétron/buraco) que é sempre um espalhamento inelástico de um segundo fônon.

A figura 3.10 ilustra de forma simples as principais bandas presentes em diferentes tipos de composto alotrópicos do grafeno. Em uma comparação simples podemos dizer que a banda 2D da análise de uma folha de grafeno monocamada aparece como a de maior intensidade, característica exclusiva do grafeno. Vemos que no caso do grafite há um pico da banda G bem mais intenso, relativo à espessura da estrutura sobreposta das camadas de grafeno, além da dimunição na intensidade da banda 2D. No caso do GO vemos a aparição da banda D que nos remete às imperfeições nas camadas de grafeno e dos grupos funcionais aderidos à estrutura, que também formam camadas espessas refletindo a banda G. Além disso vemos a ausência do pico da banda 2D. O rGO muda a relação entre as bandas D e G do GO, dimimuindo a intensidade da banda G e também a da D, mas fazendo com que a banda D tenha um pico maior que a G, pois a redução diminui a espessura das camadas, aumentando o número de monocamadas de grafeno na amostra mas ainda mantendo várias imperfeições.

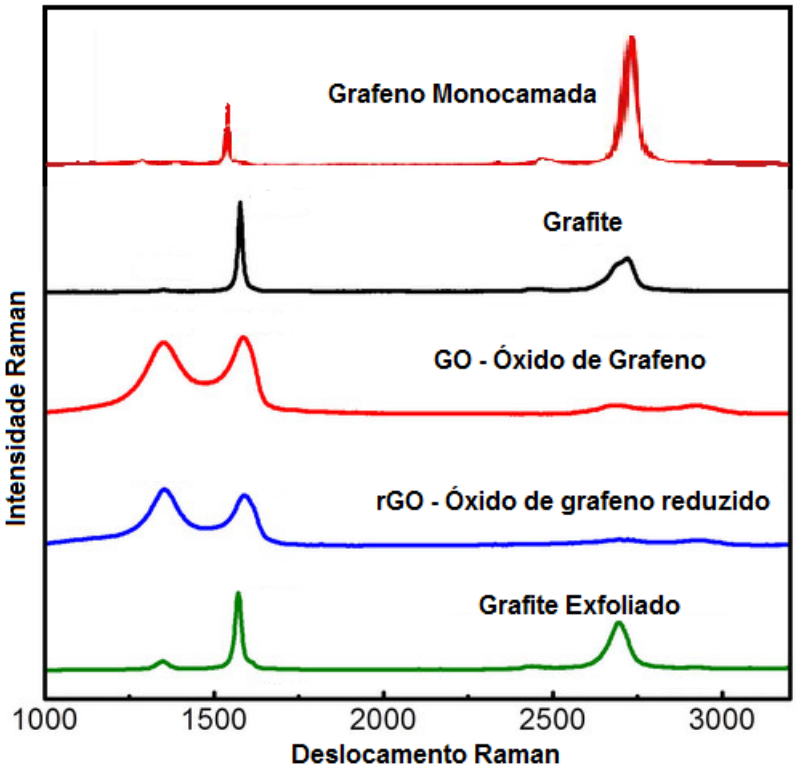


Figura 3.10: Ilustração de diferentes espectros Raman de materiais alotrópicos do grafeno, além do próprio grafeno.[16]

Neste trabalho a espectroscopia Raman foi realizada no Instituto de Física da Universidade de Brasília, utilizando um laser de comprimento de onda 514nm da marca Jobin Yvon, modelo T64000.

3.5.2 Espectroscopia de Ultravioleta Visível

A espectroscopia ultravioleta visível (*Ultraviolet and visible spectroscopy* UV-Vis) é uma técnica bastante empregada em função de sua robustez, versatilidade, velocidade, acurácia e também por ter um custo relativamente baixo.

Esse método estuda a absorção de fótons de uma molécula em função do comprimento de onda de luz incidente. Há mudança no nível energético eletrônico dentro da molécula devido à transferência de elétron dos orbitais π para os orbitais não-ligantes. Ou seja, na espectroscopia de absorção há uma excitação da molécula para um nível energético mais alto, essa técnica também é chamada de espectroscopia eletrônica. Usualmente os equipamentos apresentam uma faixa de comprimento de onda de 200nm a 800nm, nesse trabalho o espectrômetro utilizado possui uma faixa de comprimento de onda de 190nm a 1.100nm

A espectroscopia é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões

ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético [46].

Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda tem-se:

$$A = \log \frac{I}{I_o} = \ni * b * c \tag{3.1}$$

Onde **A** é a absorbância, I_o é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra, **I** é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absortividade molar ($\ni$) é uma grandeza característica da espécie do absorvente e é a capacidade de um mol de uma substância absorver luz a um dado comprimento de onda; **c** é a concentração da espécie absorvente e **b** é a distância percorrida pelo feixe através da amostra [46].

O espectro UV-Vis para o óxido de grafeno e a sua forma reduzida são apresentados na figura 3.11. Antes da redução do filme com a hidrazina observa-se dois importantes picos: um situado em 225nm associado à transição π - π^* (ligante para o anti-ligante) nas ligações C=C e outro pico em 300nm que representa a transição η - π^* (não-ligantes para o anti-ligante) nas ligações C=O[17] [47]. Após o tratamento com hidrazina, os dois picos presentes na amostra de GO se transformam em um forte pico de absorção, aproximadamente em 267nm, no filme de rGO. Esse pico é uma constatação da redução do filme. É importante ressaltar que os dados apresentados aqui são de uma amostra com o substrato de quartzo e depositadas por LBL [17].

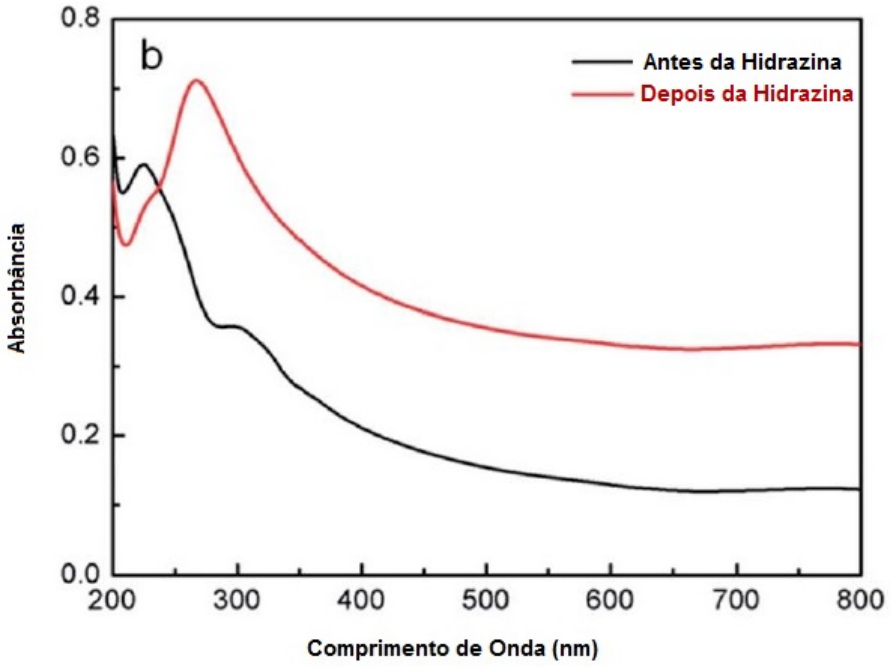


Figura 3.11: Espectro UV-Vis do filme de GO antes do tratamento com hidrazina e depois do tratamento com hidrazina transformando o filme em rGO [17].

3.5.3 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopic*) é uma técnica de escaneamento de alta resolução. Essa tecnologia vem se desenvolvendo cada vez mais e, atualmente, é possível obter imagens de materiais orgânicos na escala molecular.

O princípio básico de funcionamento do AFM é medir a interação entre uma ponteira fina e a superfície da amostra. Portanto uma imagem da AFM é o resultado das variações da ponteira a medida que é feita a varredura da espécie em questão. Para que se obtenha imagens tridimensionais a amostra é colocada sobre um scanner piezoelétrico que varia ao longo do eixo *xy*.

A figura 3.12 ilustra o princípio de funcionamento do AFM. A força com que a ponteira da AFM interage com a amostra é monitorada por um *cantilever*,com variações ao longo do eixo *z*. Um sensor de posição é utilizado para detectar qualquer deflexão do *cantilever*. O sensor de posição, geralmente um fotodiodo, registra o feixe refletido a partir da incidência de um laser sobre a superfície plana do *cantilever*. Qualquer deflexão do *cantilever* causa uma mudança de direção no feixe refletido, que é então gravada no sensor de posição. Com o auxílio de um controlador a altura da ponteira é monitorada.

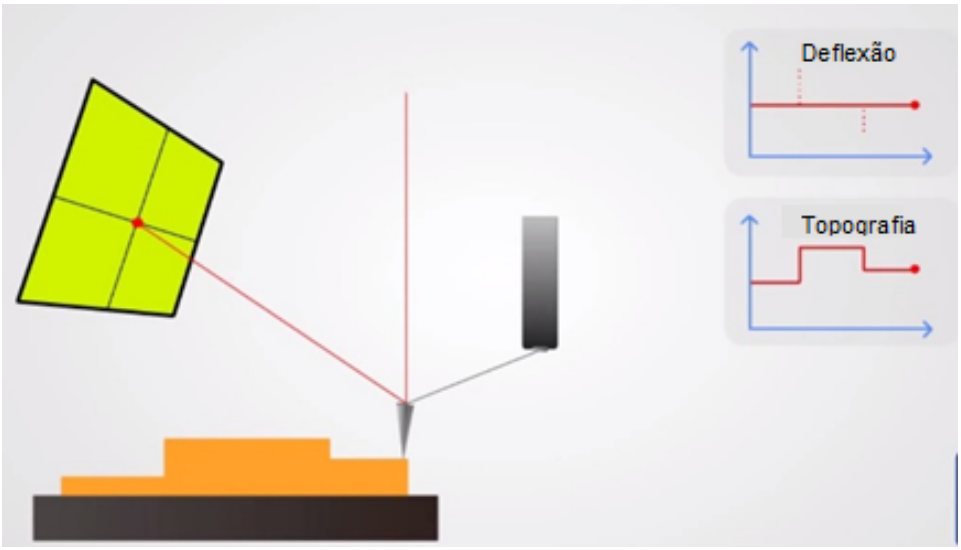


Figura 3.12: Princípio de funcionamento do AFM. A ponteira escaneia a superfície da amostra e e deflexões do feixe de luz refletido é registrado no fotodiodo e a imagem tográfica da superfície da amostra é construída [18]

Existem três importantes modos de operação do AFM que estão descritos a seguir:

1. **Modo contato**

   O modo contato é o mais comum e bastante utilizado na operação do AFM. É também conhecido como modo estático. Nesse modo a ponteira do AFM está em contato com a amostra e forças repulsivas devido a interação entre ponteira/amostra defletem o *cantilever*. A vantagem desse modo está na sua simplicidade de operação. Porém a desvantagem é

a possibilidade de danificar a amostra à medida que o escaneamento é feito. Além disso, há uma perda de precisão quando o *cantilever* se movimenta para cima e para baixo. Por último, o desgaste da ponteira é maior nesse modo o que aumenta o custo de operação.

2. **Modo não-contato**

   No modo não-contato o *cantilever* oscila sobre a superfície da amostra sem tocá-la. Um controlador de alta performance é utilizado para evitar que o *cantilever* toque a amostra. Forças atratativas de Van der Waals agindo entre a ponteira e a superfície da amostra são detectadas e registradas e uma imagem topográfica da amostra é construída. A vantagem desse modo de operação sobre o modo contato é a preservação da amostra e da ponteira uma vez que ambas não entram em contato. Além do modo não-contato apresentar uma precisão topográfica maior que o modo contato.

   Porém as forças atrativas de Van der Waals são pequenas e, por isso, é necessário oscilar a ponteira para que pequenas interações sejam medidas através da mudança de fase, da mudança de amplitude ou na mudança de frequência do *cantilever*. Em geral, existe, sobre a amostra, algum fluido contaminante cuja espessura pode ser grande o suficiente para impedir as interações de Van der Waals entre a ponteira e a amostra, o que limita a precisão da imagem topográfica.

3. **Modo de Toque**

   O modo de toque (*tapping mode*) é uma técnica importante para o avanço da microscopia de força atômica. Esse método permite uma imagem topográfica de alta resolução até em amostras que são facilmente danificadas ou estão fracamente presas ao substrato. Nesse modo a ponteira é colocada em contato com a superfície da amostra e logo após é levantada para evitar qualquer dano. Dessa forma, o *cantilever* é mantido em uma oscilação constante em alta frequência, de 50KHz a 500KHz, e quando a ponteira encontra um pico na amostra o *cantilever* tem menos espaço para oscilar e a amplitude de oscilação diminui. Ao encontrar um vale o *cantilever* tem mais espaço para oscilar e, consequentemente, a amplitude de oscilação aumenta. A variação da amplitude é registrada e com ela constrói-se a imagem topográfica da amostra. A figura 3.13 ilustra a variação na amplitude do *cantilever* quando ele está longe da superfície da amostra e está livre para oscilar e quando ele escaneia a amostra diminuindo assim a sua amplitude de oscilação. A camada de fluido azul representa qualquer contaminante na superfície da amostra.

A rugosidade é um parâmetro importante, destacado aqui nesse trabalho, para a análise qualitativa da superfície das amostras. A rugosidade de superfície nos permite descrever teoricamente e quantitativamente superfícies reais, especialmente em pequenas escalas. Uma forma simples de caracterizar a rugosidade da superfície é determinar o parâmetro de rugosidade RMS (*root-mean-square average*) e a rugosidade média (RA). Ambos estão em função da variação das alturas a partir de um nível médio de superfície definido com uma referência [48]. Ou seja, a rugosidade é basicamente uma razão entre os picos e os vales que a amostra apresenta na região da superfície

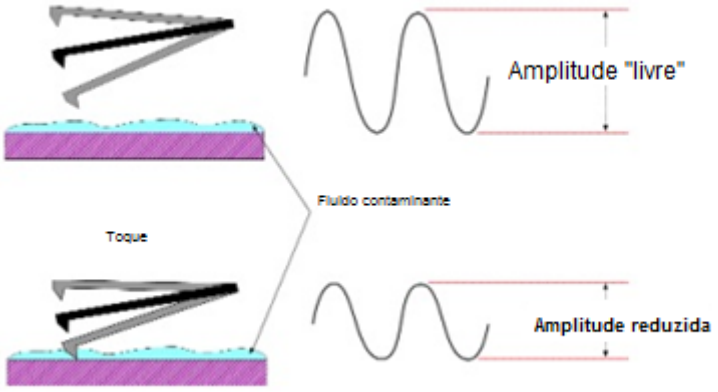


Figura 3.13: Ilustração do modo de operação tapping do AFM [19]

analisada. Geralmente se uma superfície é lisa, ambas as rugosidades RMS e RA são similares. No entanto, se a superfície é rugosa apresentando um numero considerável de espaços vazios e ilhas o valor da rugosidade RMS é maior do que o valor RA [48].

3.5.4 Equipamentos Utilizados

Nesse projeto foram utilizados diversos equipamentos para a caracterização e para a fabricação dos dispositivos. Operá-los e manuseá-los de forma correta foi uma parte importante durante os nossos estudos. Os equipamentos utilizados são listados, descritos nesse tópico e apresentados na figura 3.14.

- ***Sputter ScanCoat Six***:

  Equipamento da marca Edwards, foi utilizado apenas para a limpeza e para o tratamento da superfície dos substratos de vidro, poliéster e PET. Para o seu funcionamento é necessário uma bomba de vácuo e gás de argônio comprimido em alta pressão. O Sputter possui duas opções de funcionamento: deposição de ouro e bombardeamento de gás de argônio (*etching*).

- **Ultrassom**

  O ultrassom, da marca Thorton T14, foi utilizado para a limpeza dos substratos e para a sonicação do GO e do PDAC.

- ***Source Meter Unit***

  Neste trabalho foram utilizados dois *Source Meter Unit* (SMU), sendo um da marca Keythley modelo 2400 e o outro da marca Keysight modelo B2901. Os equipamentos foram utilizados para medidas elétricas de tensão e de corrente.

- **Medidor LCR**

Utilizamos um medidor LCR da marca Agilent para medições como a espectroscopia de impedância, medidas de capacitância versus frequência e medidas de resistência e capacitância.

- **Estufa Elétrica**

  A estufa foi utilizada para a secagem dos substratos após a sua limpeza a uma temperatura média de 50 ^{o}C.

- **Microscopia de Força Atômica**

  O equipamento utilizado para fazer medidas de microscopia de força atômica (AFM) é da marca Veeco e foi utilizado para fazer imagens topográficas das superfícies das amostras em escala nanométrica, assim como medir a rugosidade da superfície.

- **UV-Vis**

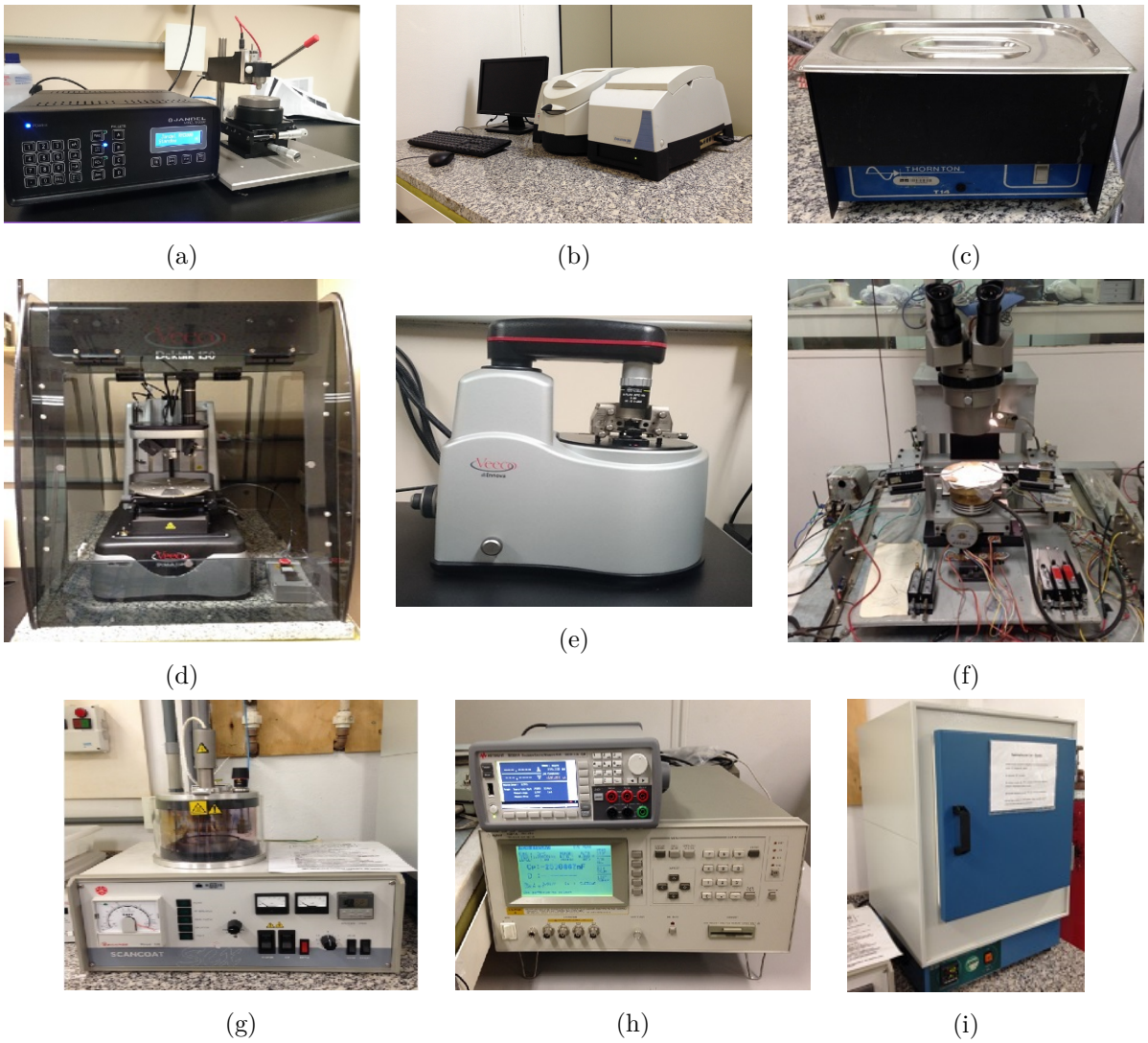
  O equipamento utilizado para fazer a caracterização da absorbância das amostras foi o UV-VIS Evolution 300 da marca Thermo Scientific.

- **Jandel RM3000**

  Equipamento eletrônico utilizado para a medição da resistência de folha das amostras que utiliza a técnica de medição com quatro pontas.

- **Central de Teste**

  A Central de teste foi fabricado no LDCI e é o equipamento destinado aos testes elétricos das amostras. Ele consiste de um conjunto de ponteiras com agulhas nas quais se conectam equipamentos externos para a realização de medidas elétricas diversas, como por exemplo medidas IxV e medidas de capacitância, realizadas neste trabalho para a caracterização das nossas amostras.



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

(g) (h) (i)

Figura 3.14: Foto dos equipamentos utilizados: (a) Jandel RM3000; (b) UV-Vis Evolution 300; (c) Ultrassom, marca Thorton; (d) Perfilômetro Dektak; (e) AFM, marca Veeco; (f) Central de teste; (g) Sputter ScanCoat, marca Edwards; (h) Fonte de tensão Keysight B2901A (acima) e medidor LCR Agilent 4284A(abaixo); (i) Estufa, marca Marconi

Capítulo 4

Resultados Experimentais

A estruturação deste capítulo baseia-se nos subtratos utilizados para deposição do material. Desta forma conseguimos ordenar os resultados experimentais de maneira mais sucinta pois assim partimos da escolha e descrição da camada primária do dispositivo seguida pelo tipo de deposição do material, logo depois a redução do material e ao final apresentamos os resultados obtidos nas medições e caracterizações, demonstrando ao decorrer do texto as dificuldades e limitações encontradas em cada etapa.

Ao final do capítulo é apresentado o estudo do supercapacitor como um dos dispositivos resultantes da aplicação dos filmes finos de óxido de grafeno reduzido. Logo após apresentamos quatro tabelas (4.14, 4.15, 4.16 e 4.17) resumindo quais métodos e análises foram utilizados para cada amostra.

4.1 PET

A escolha pelo material plástico PET como substrato ocorreu devido à sua característica flexível, sua leveza e também por seu baixo custo, como podemos ver mencionado em [20]. O PET como subtrato foi submetido a dois métodos de deposição descritos neste estudo: deposição por gotejamento e deposição por camadas, os quais foram descritos na seção 3.2. Para a redução do material utilizamos três métodos diferentes de redução: redução com luz ultravioleta, redução por *LightScribe* e a redução química com citrato de sódio.

4.1.1 Deposições

Deposição por Camadas

Durante o trabalho foram aplicadas soluções diferentes para a deposição de GO por LBL. A primeira foi a criação de um molde (*frame*) a partir de um chaveiro de plástico para a deposição de GO, com uma área específica de uma polegada quadrada (figura 4.1). O material PET era cortado em um quadrado, de 4cm de lado, e colocado dentro do *frame* que era fechado com parafusos para

garantir a fixação do substrato. Durante o processo de secagem do conjunto *frame*/PET, uma das etapas do processo LBL, observou-se o acúmulo de água nas bordas do molde. Isso exigia uma limpeza longa e detalhada, uma vez que é importante deixar o substrato seco para a deposição da próxima camada no processo LBL. Essa solução foi utilizada para a fabricação do dispostivo termoacústico (*ref.*[10]) com uma área efetiva de uma polegada quadrada.

Nela foram depositadas aproximadamente 17/18 bicamadas de GO/PDAC e ao final da deposição foi possível observar (figura 4.2) um quadrado de cor preta. Essa é uma confirmação visual da deposição do óxido de grafeno e também da eficiência do molde fabricado no nosso laboratório. É importante salientar que nesse ensaio o material(GO/PDAC) utilizado foi disponibilizado pelo LabPol da UnB.

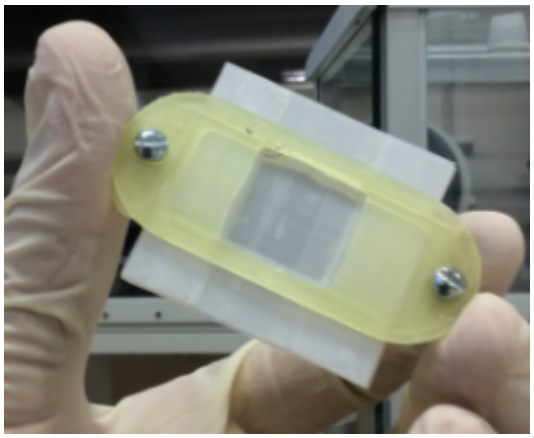


Figura 4.1: Molde utilizado para a fabricação do dispositivo termoacústico.

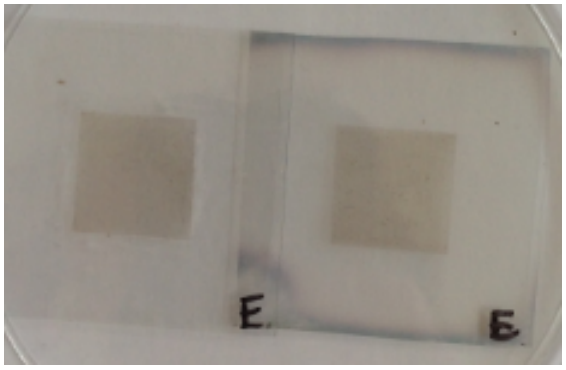


Figura 4.2: Resultado da deposição por LBL utilizando o molde de plástico

Deposição por Gotejamento

A deposição por gotejamento (*drop casting*) foi utilizada neste trabalho principalmente para a produção de supercapacitores, como demonstrado em [9]. Com o objetivo de usar a redução *LightScribe* o material PET foi cortado no formato do CD. Como já citado na seção 3.3.4 o anel de referência do CD *LightScribe* não deve ser obstruido, assim foi cortada uma circunferência no centro do material de forma a contornar esse anel. Logo em seguida o substrato foi limpo com

álcool etílico ou acetona e colocado em um banho ultrassônico de água e sabão, como descrito na seção de limpeza dos substratos (3.1.1). Devido à falta de gás de argônio não foi possível realizar a limpeza dos substratos por bombardeamento de íons de argônio. Este tipo de limpeza deixa superfície do substrato mais hidrofílica, o que permite maior aderência do material depositado.

Dessa forma, ao realizar a deposição por gotejamento observava-se a formação de um aglomerado de GO em uma única região e uma dificuldade para espalhá-lo sobre o substrato. Com a finalidade de se obter uma superfície plana e evitar a contaminação, o substrato foi colocado sobre uma folha de papel A4. Posteriormente verificou-se que isso dificultava a deposição por gotejamento, pois o grafeno tendia a ir para o papel como observado na figura 4.3. No entanto, não foi encontrado nenhuma outra forma de tratamento de superfície que poderia ser feita no laboratório. Por isso, a deposição por gotejamento foi feita com cuidado e com o auxílio de uma pipeta de plástico descartável. O óxido de grafeno utilizado foi comprado da empresa espanhola Graphenea.

Figura 4.3: Resultado de um deposição por gotas evidenciando o problema de aglomeração de GO em determinadas regiões, observando as manchas marrom sobre o papel verificamos o vazamento de GO para ele.

4.1.2 Reduções

Dentre as reduções utilizadas nesse estudo, o PET foi submetido a três tipos:

- Redução por ultravioleta.
- Redução com o citrato de sódio.
- Redução *LightScribe* (LSG).

Redução por ultravioleta

A redução com a luz ultravioleta foi feita apenas nas amostras na qual o GO foi depositado pelo processo LBL. Nesse tipo de redução a amostra é colocada dentro de uma caixa revestida com

papel alumínio (figura 4.4) e irradiada com luz ultravioleta fornecida por duas lâmpadas OSRAM Germicida HNS de 8W cada, com um comprimento de onda aproximado de 253.7 nm. Constatou-se um aquecimento médio de 5 ^{o}C dentro da caixa e devido a esse aquecimento um exaustor do tipo *cooler*, modelo Sunon DC de 24V e 2,4W de potência, foi colocado dentro da caixa para o seu resfriamento através da troca do ar pelo exaustor. Além disso, notou-se a presença de ozônio dentro da caixa, por isso, como uma medida preventiva, todo o processo foi realizado dentro da capela do laboratório.

A amostra descrita na seção 4.1.1 para a fabricação do dispositivo termoacústico foi submetida a redução UV descrita acima. Um comparativo mostrando o antes e o depois da redução, após uma exposição de 4 horas e 30 minutos, é mostrado na figura 4.5. A letra "E"escrita nas amostras indica a superfície onde o GO foi depositado correspondendo também à área sobre a qual incidiu-se a luz UV. Buscamos garantir a exposição direta da luz ultravioleta sobre o GO para a sua redução aproximando a amostra o máximo possível da fonte luminosa.

A redução com a luz ultravioleta é um processo lento, não-invasivo e sem resíduos químicos. Ele pode ser acompanhado visualmente como mostrado na figura 4.6 que compara as amostras antes da exposição à luz ultravioleta e depois de 40 minutos de exposição. Após esse período de tempo observa-se o escurecimento da amostra, uma constatação visual da redução do óxido de grafeno. Em geral, as amostras foram expostas à luz ultravioleta por no mínimo 3 horas.

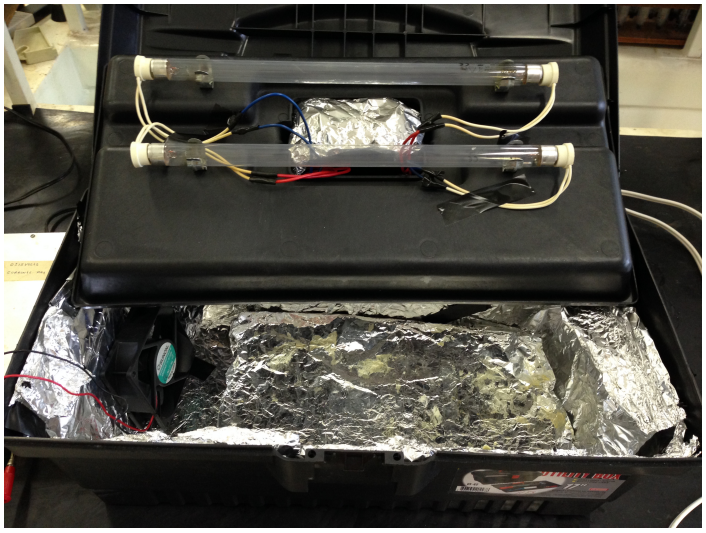
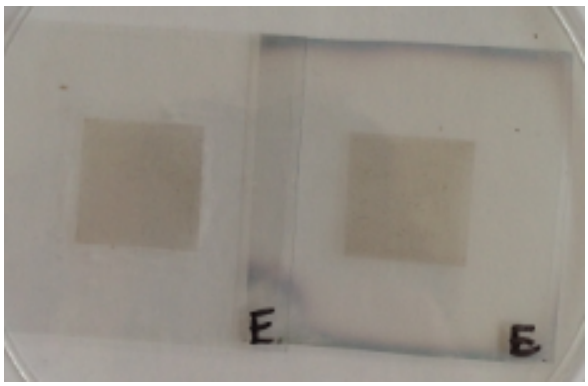


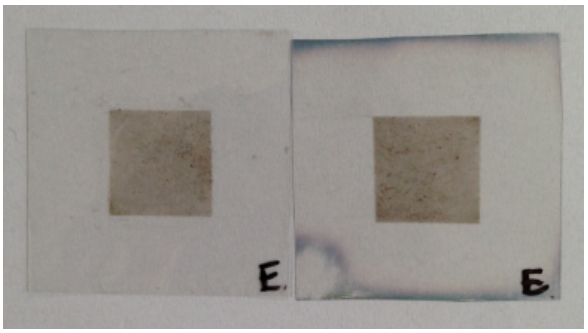
Figura 4.4: Caixa para redução ultravioleta.

Redução com Citrato de Sódio

Após várias tentativas de redução por luz ultravioleta das amostras realizadas por LBL, o resultado da medição da condução elétrica na amostra não foi satisfatório. Com o equipamento Jandel RM3000 foi feita a análise da resistência de folha. Esse equipamento é capaz de medir resistência de até 500 MΩ/□. Quando esse limite é ultrapassado a seguinte mensagem é apresentada pelo equipamento: *Out of Range* (Fora de Alcance). As amostras reduzidas com a luz ultravioleta apresentaram essa mensagem durante os teste de resistência de folha. Desta forma,

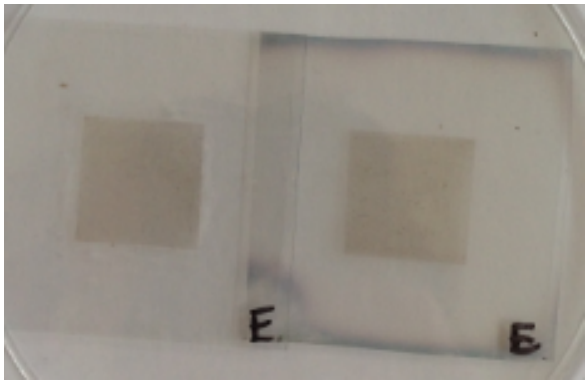


(a) Amostra antes da redução

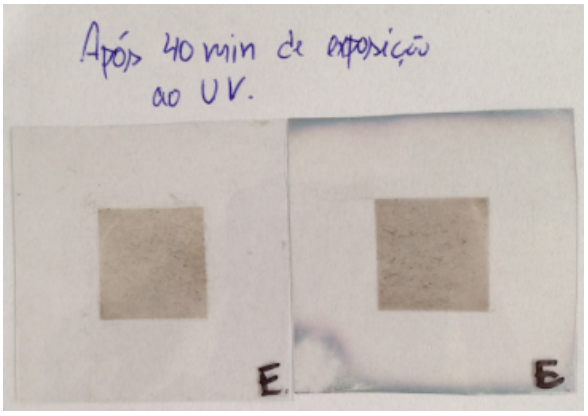


(b) Amostra depois da redução

Figura 4.5: (a) Amostra antes da redução. (b) Amostra depois da redução.



(a) Amostra antes da redução



(b) Amostra depois da redução

Figura 4.6: (a) Amostra antes de GO. (b) Amostra depois de 40 minutos de exposição à luz ultravioleta.

uma nova técnica de redução foi tentada, a redução com Citrato de Sódio.

Foi utilizado um becker de 50 mL todo preenchido com água para diluir 500mg de Citrato de Sódio da marca Sigma-Aldrich obtido no LabPol. A amostra foi inserida no becker que foi colocado em aquecimento sob uma temperatura próxima de 60°C.

O aumento da opacidade e da intensidade do negro da amostra vistas a olho nu servem como um indicador simples, mas não tão eficiente, da redução da amostra. Neste caso conferiu-se o aumento na opacidade da amostra, o que serviria como indicador de redução, mas ao realizarmos testes de resistência de folha e medidas IxV constatamos que ela não tinha reduzido. A amostra ainda apresentava alta resistência. O Jandel RM3000 apresentou o resultado *Out of Range* (Fora de Alcance) e as medidas IxV mostraram que a amostra é não-condutora.

Os testes elétricos são apresentados na seção 4.1.3: Caracterização e Medidas Elétricas. A figura 4.7 mostra a alteração na opacidade da amostra:

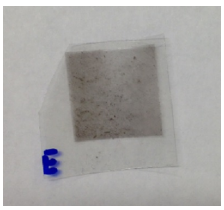


Figura 4.7: Amostra: reduzida com o citrato de sódio

Redução *LightScribe*

A redução *LightScribe* foi bastante utilizada neste trabalho e como mencionado no capítulo anterior essa técnica permite a criação de templates bem definidos. O objetivo aqui foi utilizar a redução Lightscribe para a fabricação de supercapacitores planares interdigitados.

Após a preparação e limpeza, cola-se o substrato PET sobre a superfície do CD utilizando um adesível spray da marca 3M. Com o substrato pronto realizamos a deposição do GO e deixamos secar à temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. Os layouts aplicados na redução foram desenhados utilizando o software Illustrator da Adobe e o software para o ciclo de litogravura do CD foi o Nero Cover Design.

Foi tentada a deposição de diferentes quantidades e concentrações de GO sobre o substrato. A amostra apresentada na figura 4.8 não apresentou um desempenho esperado no processo de redução. Vemos que há muitas falhas nas estruturas desenhadas sem resultar em estruturas completas. Esse foi um desafio encontrado nesse tipo de redução. Em nenhuma redução realizada pela técnica Lightscribe houve completo êxito no desenho das estruturas, todas as amostras em CD continham algum defeito. Isso pode ser aprimorado buscando a implementação de diferentes drives de CD e optimizando a estrutura do substrato e a quantidade de material utilizado.

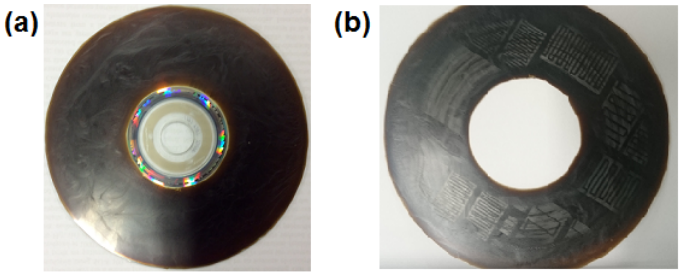


Figura 4.8: (a) Amostra depositada sobre o CD antes da redução, (b) amostra após a redução.

4.1.3 Caracterização

Espectroscopia de Ultravioleta Visível

Antes de apresentar os resultados da espectroscopia de ultravioleta visível para cada substrato será mostrado o espectro do óxido de grafeno (Graphenea) usado na maioria de nossas amostras. Apesar desta seção ser exclusiva para os resultados obtidos com o substrato PET, esse resultado

é exibido aqui para uma melhor organização do trabalho e por ser a base que nos conduzirá na análise dos próximos resultados referentes a esse assunto. A figura I.1 mostra o espectro UV-Vis da solução de GO diluída em água destilada com uma concentração final de 0,01mg/ml.

O pico de absorbância observado em 223nm, de acordo com a literatura [17] [47] é devido à transição π - π^* (ligante para o anti-ligante) nas ligações C=C remancescente das regiões grafitizadas. Enquanto que, o pico em aproximadamente 300nm é atribuido às transições η - π^* (não-ligantes para o anti-ligante) nas ligações C=O , como observado na figura 3.11. A figura I.2 mostra o espectro UV-Vis do GO depositado sobre o PET (gráfico vermelho) e o espectro UV-Vis após a redução LightScribe da amostra (gráfico azul).

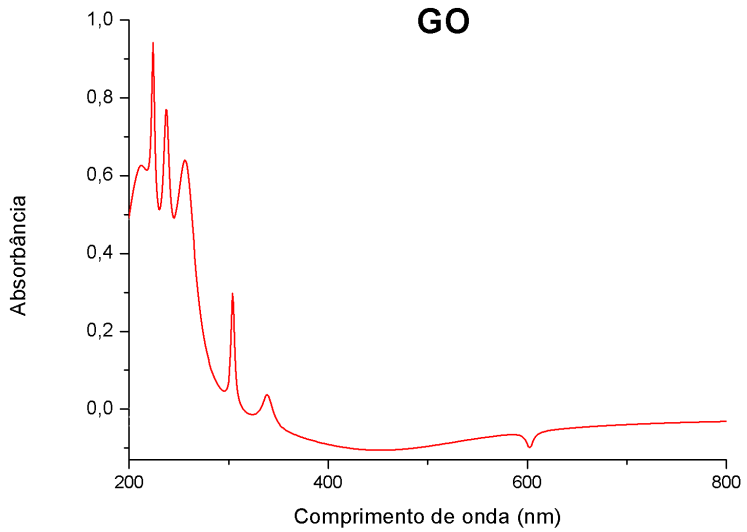


Figura 4.9: Espectro UV-Vis da solução de GO diluída (0,01mg/ml).

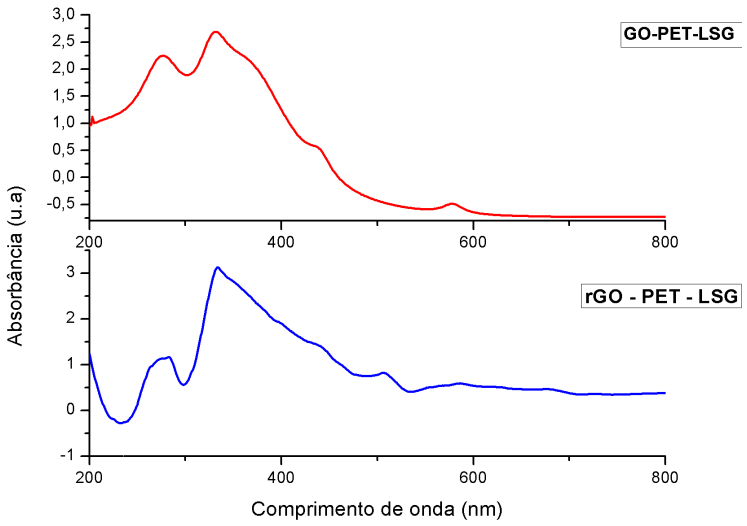


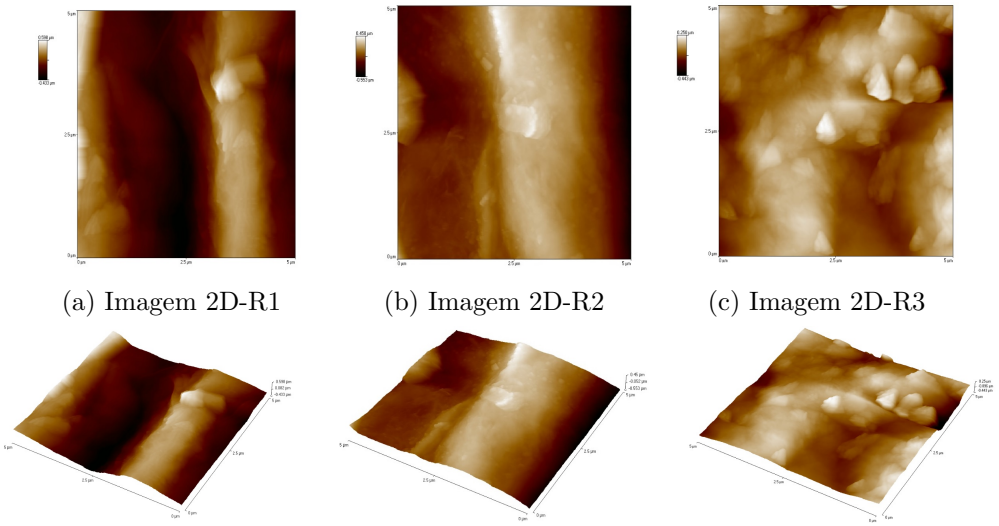
Figura 4.10: Espectro UV-Vis: substrato PET reduzido no LightScribe.

Microscopia de Força Atômica

- Amostra (PET-GO)

  A morfologia da amostra foi avaliada por AFM no modo tapping com ponteiras de silício dopadas com antimônio. A figura 4.11 mostra as imagens topográficas em 2D e 3D da superfície da amostra em três regiões distintas, denominadas por Rη, onde η é o número que identifica a região.

  A tabela 4.1 mostra os parâmetros de rugosidade RMS e RA em três regiões diferentes da amostra. Analisando a tabela, observa-se que para as regiões R1 e R2 da amostra a diferença entre os valores RMS e RA é alta e essa diferença é aproximadamente o dobro para a região R3 da amostra. Ou seja, a região R3 é mais lisa do que as outras regiões analisadas (R1 e R2). A diferença entre os valores RMS e RA na região R3 seria ainda menor se não houvessem os padrões triangulares que possivelmente aumentaram o valor de rugosidade dessa região.



(a) Imagem 2D-R1 (b) Imagem 2D-R2 (c) Imagem 2D-R3

(d) Imagem 3D-R1 (e) Imagem 3D-R2 (f) Imagem 3D–R3

Figura 4.11: Imagem da topografia AFM da amostra PET-GO

Tabela 4.1: Parâmetros de rugosidade RA e RMS para três regiões diferentes da amostra PET-GO.

Região	RA (nm)	RMS (nm)	Diferença (RMS-RA)
R1	187,3	218,0	30,7
R2	159,6	193,0	33,4
R3	82,3	98,9	16,6

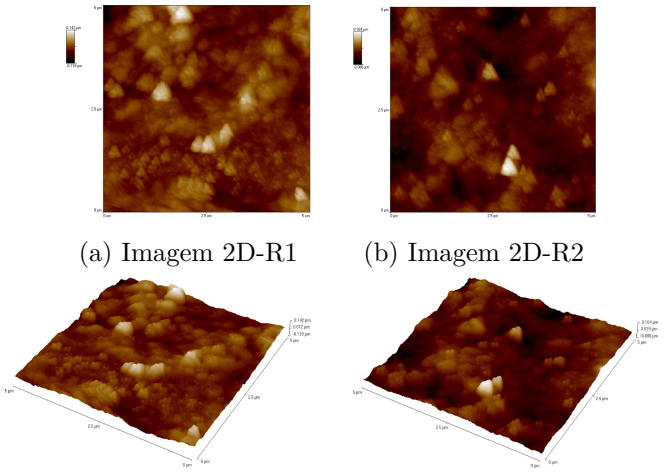
- Amostra Citrato de Sódio

  A figura 4.12 mostra as imagens obtidas por AFM no modo tapping para a amostra Citrato de Sódio. Foram avaliadas duas regiões distintas na amostra R1 e R2. Conforme mostrado na tabela 4.2 os valores de RA e RMS diferem pouco de uma região para outra. Além disso, a diferença máxima entre RA e RMS é de 6,1nm o que indica uma superfície lisa. Esse

resultado é justificado pela técnica de deposição LBL aplicado à essa amostra, um método que produz filmes finos e homogêneos.

Tabela 4.2: Parâmetros de rugosidade RA e RMS para duas regiões diferentes da amostra Citrato de Sódio.

Região	RA	RMS	Diferença (RMS-RA)
R1	20,7	27,5	6,8
R2	25,6	33,8	6,1



(a) Imagem 2D-R1 (b) Imagem 2D-R2

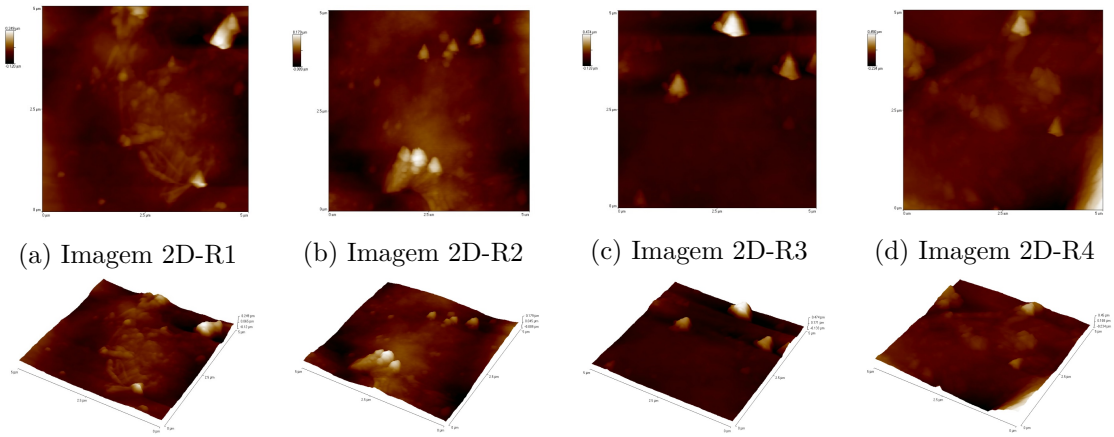
(c) Imagem 3D-R1 (d) Imagem 3D-R2

Figura 4.12: Imagem da topografia AFM da amostra Citrato de Sódio

- Amostra - Supercapacitor

  Para a amostra supercapacitor foram obtidas imagens por AFM no modo tapping. Esta amostra possui duas regiões diferentes, uma reduzida (rGO) pelo laser e outra de não-reduzida (GO). Na região do GO não reduzido foram feitas imagens em quatro regiões diferentes conforme pode ser visto na figura 4.13. Nas quatros regiões observadas pode-se notar que as superfícies são lisas. Os valores de RA e RMS mostrados na tabela 4.3 confirmam essa afirmação. A figura 4.14 mostra a imagem de AFM no modo tapping para a região de GO reduzida. Observa-se que esta região tem uma superfície mais rugosa do que a região não-reduzida.

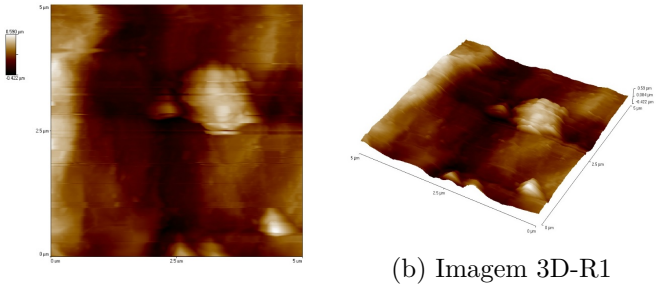
  Analisando a tabela 4.3 de rugosidade da amostra supercapacitor, podemos observar a grande diferença no parâmetro RA entre a região reduzida e a região não reduzida. Isso pode ser explicado pelos defeitos estruturais na superfície do filme que, após a ação do laser, podem ter sido criados pela evaporação das moléculas de água e dos grupos carboxil, hidroxil e epóxi devido à altas temperaturas. [49]. Observando agora a diferença entre os parâmetros RA e RMS da tabela, nota-se que os valores apresentados para a região não-reduzida são menores que aqueles para a região reduzida. A partir da tabela e das imagens de AFM, conclui-se que o filme de rGO é mais rugoso que o filme de GO.



(a) Imagem 2D-R1 (b) Imagem 2D-R2 (c) Imagem 2D-R3 (d) Imagem 2D-R4

(e) Imagem 3D-R1 (f) Imagem 3D-R2 (g) Imagem 3D-R3 (h) Imagem 3D-R4

Figura 4.13: Imagem da topografia AFM da amostra (supercapacitor) sobre o GO



(a) Imagem 2D-R1 (b) Imagem 3D-R1

Figura 4.14: Imagem da topografia da amostra (supercapacitor) sobre o rGO

Tabela 4.3: Rugosidade - amostra (supercapacitor)

Amostra - Supercapacitor			
Rugosidade			
Região	RA	RMS	Diferença (RMS-RA)
Não-reduzida (GO) - R1	31,7	41,6	9,9
Não-reduzida (GO) - R2	25,6	33,8	8,2
Não-reduzida (GO) - R3	30,8	59,1	28,3
Não-reduzida (GO) - R4	42,4	66,4	24
Reduzida (rGO) - R1	153,2	187,6	34,4
Reduzida (rGO) - R2	132,8	179,8	47

Espectroscopia Raman

Primeiramente fizemos a caracterização por Raman da solução de GO da empresa Graphenea. Na figura I.5 são mostradas as curvas obtidas da espectroscopia Raman do GO em duas concentrações distintas: a concentração original do produto (4mg/mL) e uma concentração diluída (0,03mg/mL). Tal comparação nos ajuda a ver o refinamento das bandas quando analisamos a espectroscopia e as bandas de segunda ordem presentes, 2D ($2680cm^{-1}$) e D+G ($2950cm^{-1}$). Na

curva vermelha, presente na parte superior da figura, vemos a aparição de uma banda larga entre $2850cm^{-1}$ e $3000cm^{-1}$ referente à banda D+G, o que não é visível na curva azul, a qual apresenta apenas um aclive suave entre $2000cm^{-1}$ e $3000cm^{-1}$. As bandas 2D e D+G não são relevantes na análise do GO, contudo são importantes quando se analisa monocamadas puras do grafeno.

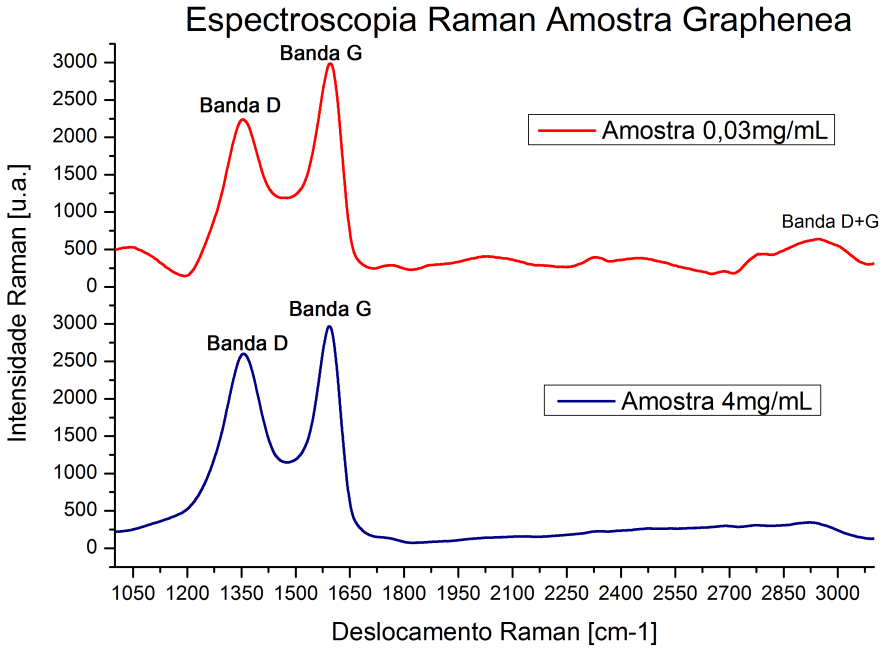


Figura 4.15: Espectroscopia Raman 0,03mg/ml e 4mg/mL, óxido de grafeno adiquirido da empresa Graphenea

Quando comparamos as curvas da figura I.5 com as curvas apresentada na figura 3.10 e com os resultados apresentados em outras publicações científicas,[16],[43], vemos que nosso GO possui as mesmas características relativas a curva apresentada, comprovando a sua qualidade.

A figura I.6 mostra as curvas obtidas para a amostra não reduzida (GO), curva inferior de cor verde, e reduzida (rGO), curva superior de cor vermelha.

Podemos observar uma grande diferença entre as duas curvas. Vemos a diminuição na intensidade das bandas D e G, minimizando a relação I_D/I_G, como é esperado nas análises do rGO.

Com uma análise mais precisa oberva-se que há uma aproximação da curva à uma característica mais relacionada ao grafite, ocorrendo a chamada "grafitização". O espectro do grafite nos mostra uma banda G muita intensa e uma banda D reduzida, por estarmos tratando de várias camadas sobrepostas de grafeno. Tal efeito não é o esperado pois com ele várias características do grafeno são perdidas: a condução não será como esperado, nem as propriedades ópticas e térmicas se mantêm. A explicação para esse fenômeno vem da espessura do GO depositado, que ultrapassa a escala nanométrica e se mantém no meio da escala micrométrica dando espaço para que o grafeno se ordene verticalmente formando o seu alotrópico grafite.

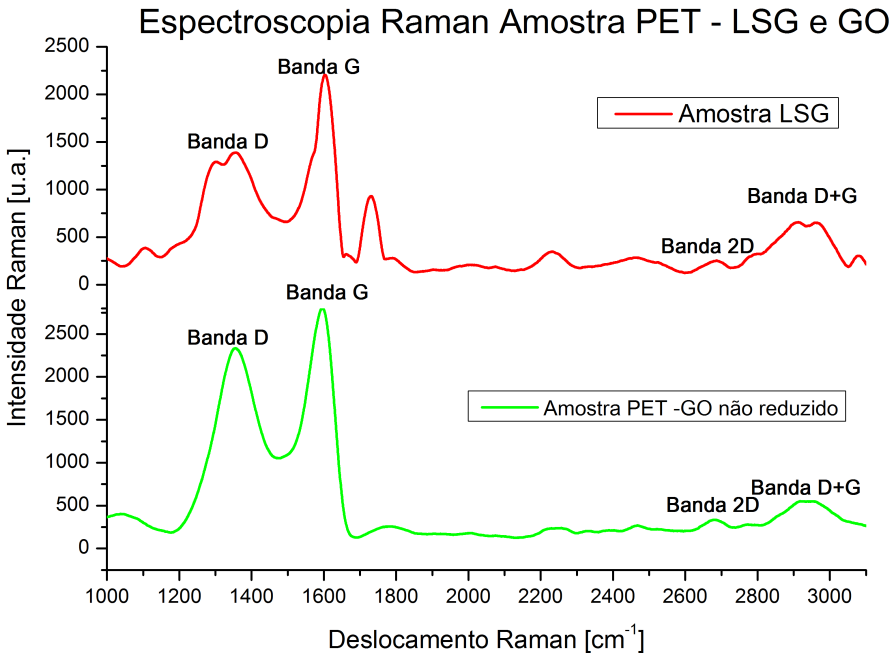


Figura 4.16: Espectroscopia Raman da amostra PET-LSG (rGO) e GO

4.1.4 Medidas Elétricas

Resistência de Folha

- Amostra Ultravioleta

  A resistência de folha para amostra (PET-LBL-UV) foi analisada através do equipamento Jandel RM3000. Quando esse equipamento é submetido a medições de materiais não condutivos ou resistências acima de seu alcance o medidor apresenta a mensagem *Out of Range* (Fora de Alcance) ou *Contact Limit* (Limite do Contato) e foi esta a mensagem apresentada pela amostra.

- Amostra - Citrato de Sódio

  O mesmo procedimento realizado para a Amostra Ultravioleta foi feito para a amostra reduzida com o Citrato de Sódio. A resistência de folha foi analisada em vários pontos da amostra e a mensagem Fora de Alcance ou Limite do Contato foi apresentada. Portanto, concluimos que essa amostra também não foi reduzida pelo Citrato de Sódio.

- Amostra rGO-PET

  Avaliamos a resistência de folha da amostra LSG-PET utilizando o equipamento Jandel RM3000. O equipamento foi programado para fazer o melhor ajuste de corrente para a análise da resistência. Foram feitas 10 medidas em regiões diferentes e procurou-se percorrer toda a amostra com o intuito de averiguar a homogeneidade do filme reduzido e assim comprovar a qualidade elétrica da região condutora. Os dados são reproduzidos na tabela 4.4 e avaliando os seus valores observa-se que o filme de rGO apresenta uma resistência de folha

alta, na ordem de kΩ. Porém, cosntatamos uma homogeneidade na resistência elétrica um parâmetro importante para qualquer aplicação que pode ser dada ao filme. Posteriormente serão apresentados medidas IxV do filme.

Tabela 4.4: Resistência de folha da amostra LSG-PET

Amostra LSG-PET	
Corrente (μA)	Resistência (KΩ/□)
10	2,250
10	2,388
10	2,602
10	3,015
10	2,425
10	3,585
10	2,578
10	2,688
10	3,020
10	3,673

Medidas IxV

As medidas IxV foram realizadas utilizando unidades de alimentação e medição (SMU - Source Measure Unit) aplicada às ponteiras de testes junto a central de teste descrita na seção 3.5.4.

- Amostra - Citrato de Sódio

  Ao realizarmos os testes de condutividade elétrica da amostra Citrato de Sódio através da medição IxV a amostra se apresentou altamente resistiva.

- Amostra Ultravioleta

  A amostra PET reduzida por ultravioleta também mostou-se altamente resistiva.

- Amostra LSG-PET

  As curvas IxV da amostra LSG-PET é mostrada na figura I.7. A medida foi realizada variando a tensão de 0 a 10 V e medindo a corrente. Como resultado vemos uma curva aproximadamente linear típica de um material condutor. Para encontrar o valor da inclinação da curva foi feito um ajuste linear. Essa inclinação é o inverso do valor de resistência do material, pois se trata da relação I/V resultante da lei de Ohm . A resistência apresentada pelo material foi de 4,06kΩ como mostrado na tabela 4.5 que apresenta também o ajuste linear da curva.

  Com o nível de tensão aplicado foram obtidas correntes de até 3mA, valores altos para o tipo de material estudado. Além disso a estrutura utilizada para a medição IxV está sujeita

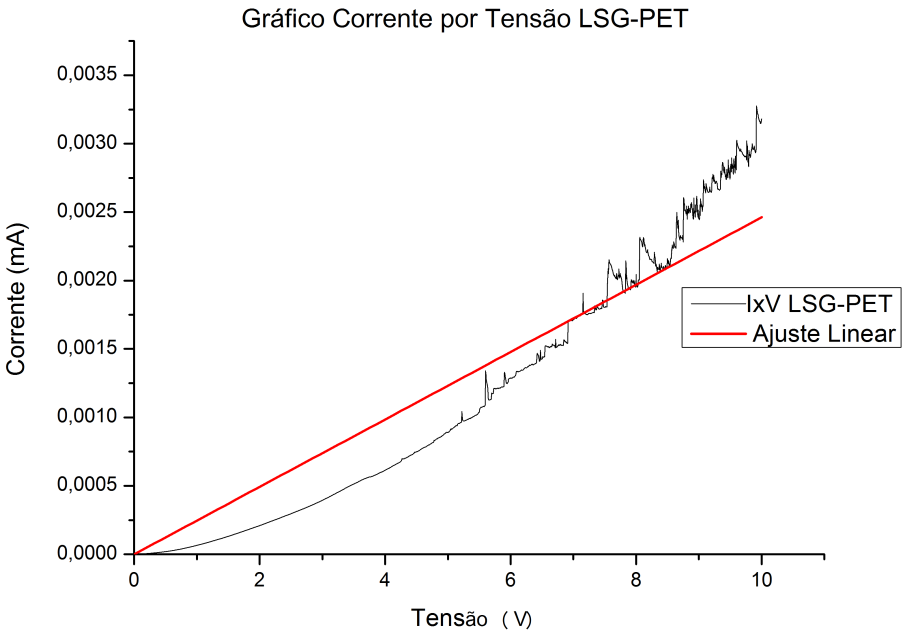


Figura 4.17: Curva IxV obtida para a amostra LSG-PET

Tabela 4.5: Ajuste linear da curva IxV da amostra LSG-PET

Ajuste Linear - Amostra LSG-PET

Equação:	y=a+b*x		**Inverso**
Ponto de Interseção	a	-4,31E-04	-
Inclinação	b	2,4619E-04	4,06 kΩ

a interferências pois se trata de uma estrutura metálica sem isolamento atmosférico nem um aterramento confiável.

4.1.5 Discussão

As estruturas mais exploradas neste trabalho foram as que utilizaram o PET como substrato. O material já se mostrava promissor nos estudos realizados previamente à realização prática do trabalho. Em várias referências aqui citadas os dispositivos desenvolvidos foram feitos utilizando PET, por isso iniciou-se a pesquisa já com enfoque nesse material.

A técnica de deposição por camadas foi proposta por ser uma metodologia por nós já conhecida e de qualidade comprovada. Apesar disso, não se sabia de relatos formais de sua utilização em substratos PET com uma superfície de aplicação grande como a que buscávamos. Assim foi necessário propor uma solução coerente com a necessidade e os meios de aplicação. O molde da figura 4.1 foi uma solução simples, robusta e prática que encontramos. As deposições foram realizadas seguindo os procedimentos padrões, fornecendo amostras de filmes finos de boa qualidade como foi descrito na seção dos resultados de rugosidade da amostra por AFM. A redução do filme foi

inconclusiva pois como demonstrado não se encontrou amostra que conduzisse corrente elétrica como esperado.

A redução por Lightscribe apresenta-se como um meio simples de se obter o óxido de grafeno reduzido, mas para ter um controle elevado da qualidade das amostras deve-se refinar a metodologia. Os resultados obtidos correspondem ao esperado quando analisamos o valor da resistência elétrica da amostra, mantida em níveis próximos de 4kΩ. Há uma coerência com a literatura científica atual neste ponto, mas em uma análise mais refinada utilizando a espectroscopia Raman vemos que a qualidade da amostra não segue os mesmos padrões esperados. Vemos que a amostra tende a "grafitizar", como descrito na seção correspondente ao Raman, perdendo muito das características microscópicas que buscamos. Devido à necessidade de deposição em grande áreas, a técnica de gotejamento é a mais indicada. Por outro lado, os filmes de GO feitos desta maneira são espessos e difíceis de reduzir.

4.2 Poliéster

O poliéster é um material mais rugoso que o PET. Desta forma, os filmes de solução aquosa de GO aderem melhor à superfície do poliéster, minimizando a necessidade da etapa de hidrofilização. Assim sendo o poliéster foi escolhido como uma alternativa ao uso do PET.

4.2.0.1 Deposição

Após a limpeza do substrato de poliéster ele foi colado no CD LightScribe. Com o auxílio de uma pipeta de plástico foi depositado o GO sobre o substrato (deposição por gotejamento).

4.2.0.2 Redução

O método de redução utilizado foi a redução LightScribe feita utilizando o drive e o software descritos nos procedimentos 4.1.2.O filme foi submetido a vários ciclos de redução, porém até o oitavo ciclo o filme não apresentou estruturas reduzidas por completo. O resultado da redução da amostra é apresentado na figura 4.18. A região mais escura observada na figura 4.18 é o filme reduzido (rGO).

4.2.1 Caracterização

Espectroscopia de Ultravioleta Visível

Os materiais plásticos como o poliéster e o PET possuem grande coeficiente de absorção para a luz ultravioleta. A curva mostrada na figura I.3 da espectroscopia UV-Vis apresenta distorções na faixa de 200nm a 400nm onde se inicia o espectro da luz visível.

Apesar de termos a espectroscopia UV-Vis na figura I.3 para o GO, não foi possível a realizar a análise na parte reduzida da amostra, pois como apresentado na figura 4.18 as partes reduzidas

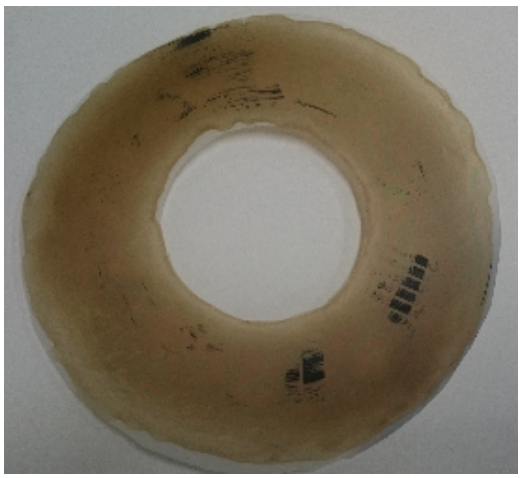


Figura 4.18: Amostra utilizando subtrato de poliéster, após ser reduzida

da amostra não são grandes o suficiente para realizar a espectroscopia. Isso impossibilitou uma comparação da absorbância antes e depois da redução.

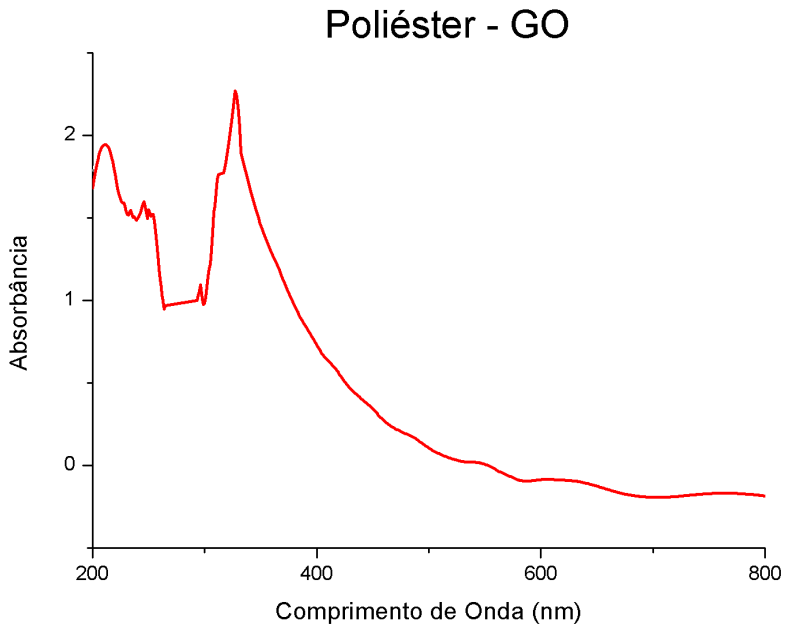


Figura 4.19: Espectroscopia ultravioleta-visível da amostra poliéster.

4.2.2 Medidas Elétricas

Resistência de Folha

As medições da resistência de folha foram realizadas utilizando o equipamento Jandel RM3000. Foram analisadas quatro regiões diferentes da superfície da amostra. Com esta amostra foi possível aplicar valores maiores de corrente, como 400μA. Os resultados obtidos são apresentados na tabela

4.6.

Tabela 4.6: Resistência de folha da amostra com poliéster.

Amostra Poliéster - rGO	
Corrente (μA)	**Resistência (k$\Omega/\square$)**
100	1,432
100	2,064
100	1,684
400	1,640

Medidas IxV

Medidas IxV foram feitas para a amostra de GO sobre o poliéster com as mesmas condições descritas para as amostras com o substrato PET.

Foi aplicada uma variação de tensão entre -10 e +10 volts medindo a corrente; o resultado é mostrado na figura I.8. Foi feito um ajuste linear para a obtenção da inclinação da curva para o cálculo da resistência em função de I e V. Os resultados são apresentados na tabela 4.7.

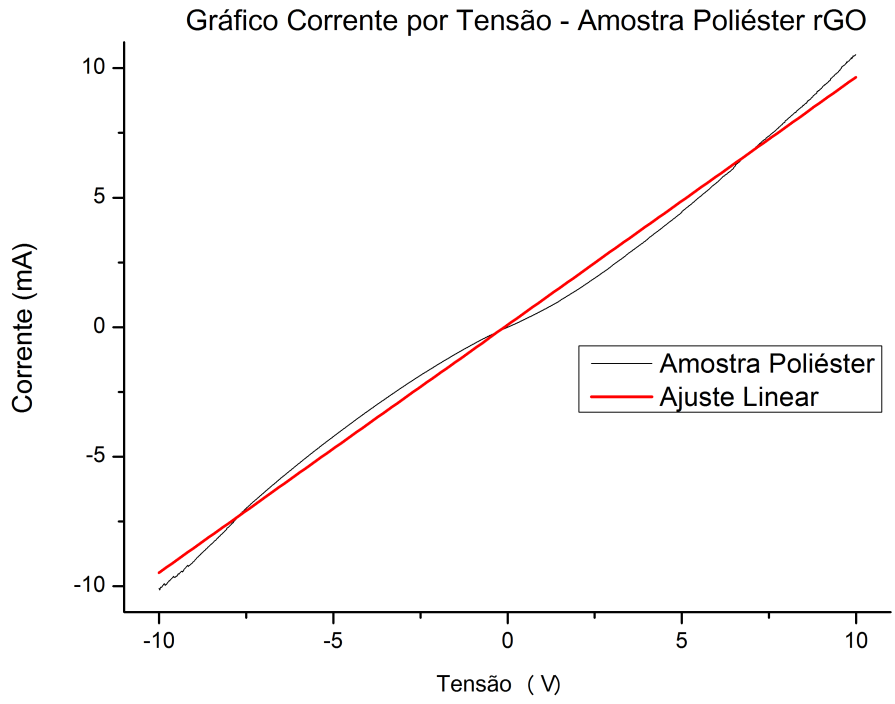


Figura 4.20: Curva IxV obtida para a amostra poliéster

A resistência obtida para o rGO foi de 1,03 kΩ, (conforme mostrado na tabela 4.7) menor que a medida para as amostras depositadas sobre o PET (3,21kΩ). A medida mostra de correntes próximas a 10mA, valores altos para o tipo de dispositivo e para o tipo de material utilizado. Tal

qualidade na condutividade do material é também comprovada na medida da resistência de folha apresentada no tópico anterior.

Tabela 4.7: Ajuste linear da curva IxV da amostra poliéster

Ajuste Linear - Amostra Poliéster			
Equação:	y=a+b*x		**Inverso**
Ponto de Interseção	a=	6,25E-05	-
Inclinação	b=	9,71E-04	1,0298kΩ

4.2.3 Discussão

Os resultados obtidos com as amostras de poliéster foram satisfatórios. As amostras apresentaram baixa ressistência e melhor condutividade quando comparadas às amostras PET. Tanto as medidas de resistência de folha e quanto a análise da curva IxV mostram valores de resistência próximos a 1kΩ. Infelizmente nenhum dispositivo pôde ser realizado devido ao mau resultado da redução por Lightscribe em relação a continuidade das figuras litografadas.

O resultado negativo na litografia das estruturas reduzidas pode ser explicado pela aderência do substrato ao CD. Não sabemos dizer como interage o CD com a superfície do substrato quando submetidos a rotações próximas a 12.000 RPM. Além disso há uma relação grande com a concentração, a quantidade e a homogeneidade da deposição do GO sobre o substrato, como explicado também para o caso do PET. A redução Lightscribe depende dessas condições que ainda precisam ser otimizadas.

4.3 Vidro

O substrato de vidro foi utilizado como uma alternativa para a fabricação do dispositivo termoacústico. Para que tenhamos uma eficiente geração sonora devemos considerar a efusividade térmica dos materiais. A efusividade térmica caracteriza uma impedância térmica, ou seja, é a capacidade do material de trocar energia térmica com a sua vizinhança. Portanto, para uma maior emissão sonora para uma dada potência de entrada é necessário que o condutor (rGO) troque energia térmica com o ar em sua volta e que haja uma troca mínima de energia com o substrato. O vidro, por exemplo, possui uma alta efusividade térmica quando comparado com o PET [20], ou seja, o vidro possui uma capacidade maior de absorver calor do que o PET, uma característica indesejável para um substrato de um dispositivo termoacústico. A tabela 4.8 mostra as propriedades térmicas de alguns materiais utilizados neste trabalho. Onde κ é a condutividade térmica, ou seja, é a propriedade do material de conduzir calor; onde ρ é a densidade volumétrica de massa; e Cp é o calor específico que é a capacidade térmica de um corpo absorver calor por unidade de massa.

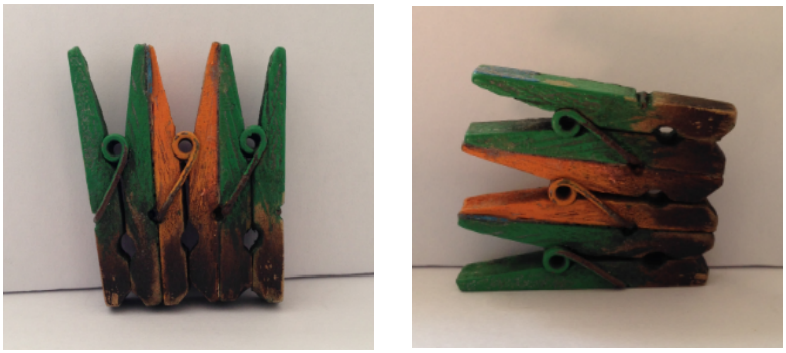
Tabela 4.8: Propriedades térmicas de vários materiais [20].

Materiais	κ (W/m·K)	ρ (Kg/m^3)	Cp (J/Kg·K)
Vidro	1,1	2600	840
PET	0,15	1390	1172
Ar	0,026	1,16	1007

4.3.1 Deposição

Antes da deposição o GO e o PDAC foram colocados no sonicador por 30 minutos. Nesse experimento o GO, da empresa Graphenea, foi diluído até uma concentração de 0,5mg/ml. Após a diluição houve uma alteração no pH, o qual se elevou de 2 para 3,04. A técnica utilizada foi a deposição por camadas (LBL) e para maximizar o número de amostras produzidas por etapa foram usados mini-pregadores colados uns aos outros (figura 4.21), possibilitando a deposição de três amostras ao mesmo tempo. Tendo em vista que não foi obtido um bom resultado com camada LBL fina para o GO depositado sobre o PET, foi decidido depositar uma camada mais espessa sobre o vidro. Assim foram depositadas 50 bicamadas (GO/PDAC).

A deposição de várias camadas de GO, pela técnica LBL, é um processo longo e por isso, o trabalho foi dividido em dois dias. Ao final da deposição verificou-se o escurecimento do substrato indicando a adsorção do GO ao vidro como mostrado na figura 4.22.



(a) (b)

Figura 4.21: Mini-pregadores utilizados no processo de deposição LBL

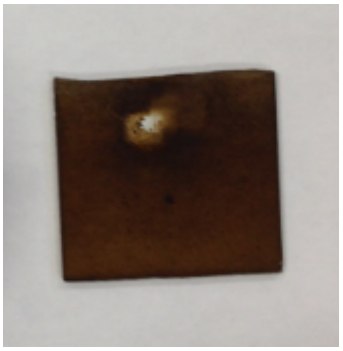


Figura 4.22: Amostra de vidro: Deposição por LBL de 50 bicamadas de GO/PDAC.

4.3.2 Redução

Hidrazina

Uma das razões de o vidro ter sido escolhido como substrato foi a possibilidade de reduzir o GO em rGO utilizando uma reação química envolvendo a hidrazina aquecida. O substrato foi inserido em um becker com água destilada e hidrazina (diluída 24%) na proporção de 3:1 e colocado sob aquecimento a uma temperatura média de 50 ^{o}C por aproximadamente 15 minutos. Sabe-se que essa é uma reação química intensa; contudo o PDAC usado na fabricação do filme é estável ao tratamento com hidrazina [17]. No entanto, o resultado obtido não foi satisfatório. Durante o tratamento com a hidrazina observou-se que pequenos filmes ou lascas de óxido de grafeno se desprendiam do substrato à medida que a temperatura e o tempo de reação aumentavam. Apesar de já ter sido observada a deformação do filme, o experimento foi finalizado e todos os procedimenos de limpeza após a redução com hidrazina foram feitos. No processo de limpeza com água destilada foi notado que o filme (agora de rGO) se descolava do substrato e a secagem da amostra com o fluxo de ar comprimido foi feita com cuidado de modo a evitar que mais pedaços de filme se desprendessem. O resultado final foi a obtenção de uma amostra parcialmente reduzida e danificada pela ação da hidrazina, apresentando um filme irregular, enrugado e com algumas bolhas . Após algumas semanas foi observado que o filme ia se deprendendo aos poucos do substrato deixando a amostra cada vez mais irregular. Na figura 4.23 é apresentada fotos do resultado dessa redução.

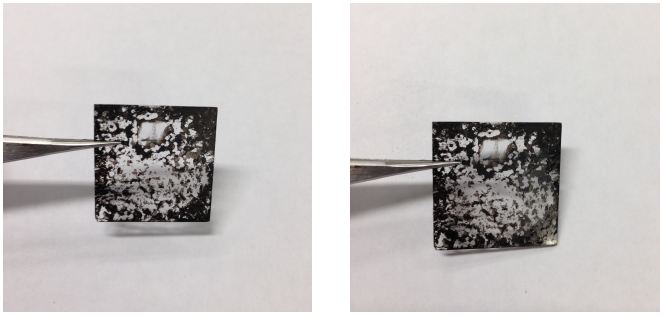
Com base na literatura [17] esperava-se que a redução com hidrazina fosse bem sucedida. Contudo, não foi isto que aconteceu. Uma hipótese para esse resultado foi o uso de um óxido de grafeno diferente daquele usado em [17]. Como já mencionado, o GO utilizado nesse experimento foi comprado da empresa Graphenea e possui características diferentes do GO utilizado em [17]. Outra hipótese seria uma instabilidade do GO utilizado. O GO da Graphenea apresenta um ph baixo em torno de 2-3 enquanto que em [17] o ph é básico e próximo de 10.

O problema pode também ter sido provocado pela espessura do filme. Em geral, os filmes levado ao tratamento com hidrazina possuem 20 bicamadas [17]. Acreditava-se que um filme mais espesso (50 bicamadas) iria melhorar a condutividade do material, porém deve-se considerar também a aderência do GO sobre o substrato. Um filme espesso possui pouca aderência ao substrato o que pode ter favorecido à esfoliação do filme durante a redução.

Citrato de Sódio

Diante desse resultado optou-se por fazer uma redução química menos agressiva que a hidrazina. O citrato de sódio [47] foi então escolhido para tal procedimento. Neste experimento foi depositado um filme de 20 bicamadas (GO/PDAC) sobre o vidro.

A amostra foi colocada em uma solução de citrato de sódio (500mg) e água deionizada (50ml) e aquecida a uma temperatura média de 50 ^{o}C. Os resultados obtidos não foram satisfatórios. Após 1 hora e 25 minutos de reação, não foi observada mudança de coloração (de marrom para preto)



(a) (b)

Figura 4.23: Resultado da tentativa de redução do filme de GO com a hidrazina aquecida.

da amostra, como ocorre em todas as reduções de GO. Além disso, houve a esfoliação do filme como observado na redução com a hidrazina.

Todo o processo de redução foi feito no LabPol da UnB.

4.3.3 Caracterização

UV-Vis

A amostra de GO foi analisada por espectroscopia UV-Vis. As amostras reduzidas ficaram muito danificadas não sendo possível realizar tais medidas. A espectroscopia UV-Vis foi realizada na faixa de 200nm até 800nm. Na faixa inicial até aproximadamente 350nm observamos a interferência do vidro, que absorve a luz na região do ultravioleta, e por isso os dados apresentaram bastante ruído. O resultado dessa medida é mostrado na figura I.4.

Microscopia de Força Atômica

A figura 4.25 mostra imagens topográficas da amostra de vidro (GO). Os parâmetros de rugosidade do filme são mostrados na tabela 4.9. Analisando tanto as imagens quanto a tabela conclui-se que o filme apresentado é homogêneo porém rugoso. Não foi possível fazer imagens desta amostra reduzida, devido à sua esfoliação.

Tabela 4.9: Parâmetros de rugosidade RA e RMS para a amostra de vidro (GO).

Material	RA (nm)	RMS (nm)
Vidro	48,6	62,0

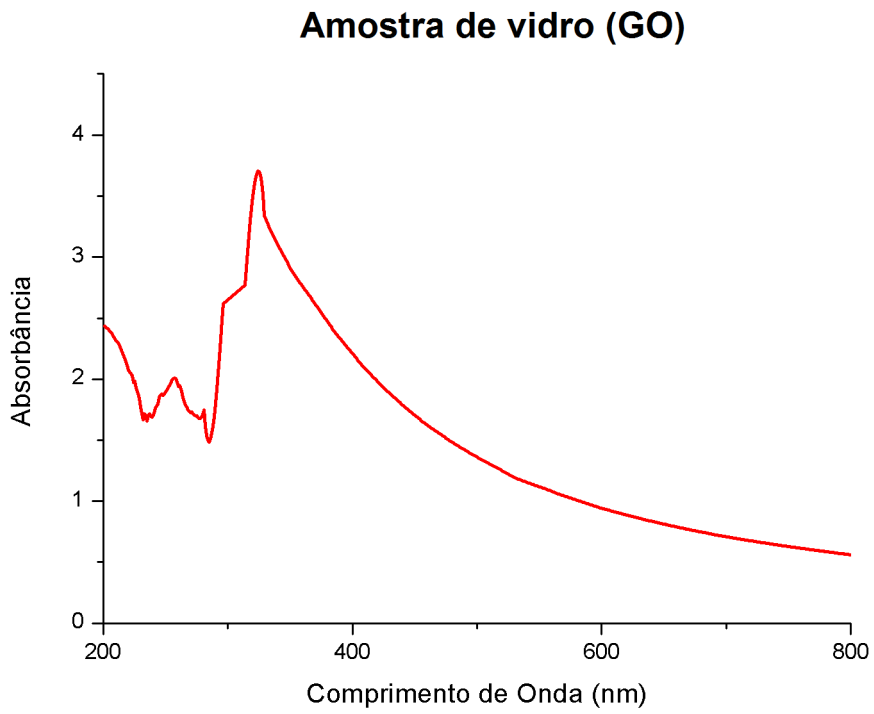
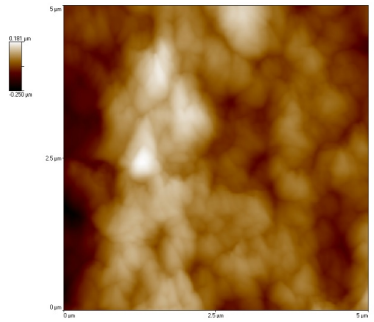
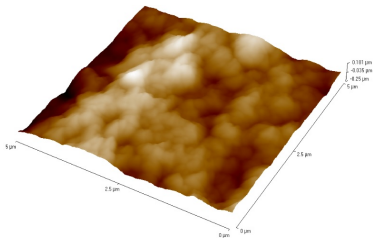


Figura 4.24: Espectroscopia UV-Vis da amostra de vidro (GO).



(a) Imagem 2D



(b) Imagem 3D

Figura 4.25: Imagens da AFM da amostra de vidro: GO depositado por LBL formando um filme de 50 bicamadas.

4.3.4 Medidas Elétricas

Resistência de Folha

Inicialmente foi feita uma medida de resistência de folha, com o equipamento Jandel, para a amostra de vidro (GO). Trabalhando na melhor resolução do equipamento encotramos valores de resistência que variavam de 20 a 50MΩ/□. Esse resultado foi considerado satisfatório e esperado para o filme de óxido de grafeno.

4.3.5 Discussão

O vidro foi escolhido como substrato devido à dificuldade de deposição do GO sobre o PET e o poliéster. Com o vidro foi possível fazer uma limpeza química que torna a sua superfície hidrofílica. Assim foi possível usar a técnica LBL para deposição do GO. Com a utilização do vidro buscávamos também a redução do GO com hidrazina aquecida, uma técnica eficiente e já conhecida, como mostrado em [17]. Dessa forma, o objetivo foi utilizar o vidro para montar o dispositivo termoacústico, mesmo que ele não seja o substrato ideal para essa aplicação.

No entanto, o resultado da redução com hidrazina aquecida não foi satisfatório: obtivemos um filme totalmente danificado, fruto da forte reação química a que ele foi exposto, apresentando uma superfície heterogênea e cheia de bolhas. Dessa forma não foi possível implementar o dispositivo termoacústico nesse substrato. A partir desse resultado procuramos a redução com o citrato de sódio, pois sabe-se que essa é uma reação química mais branda que a hidrazina aquecida. Porém novamente o filme de GO esfoliou-se e não foi reduzido. Algumas hipóteses para esse comportamento podem ser: diferença do ph ácido e básico da solução de GO e a espessura dos filmes sobre o substrato.

Não foi possível realizar caracterizações do filme reduzido; apenas do filme de GO. A microscopia AFM do filme não-reduzido apresentou uma superfície homogênea porém rugosa. Entretanto, nota-se que o filme depositado é rugoso quando observamos a tabela 4.9. Por fim, a caracterização elétrica confirmou a alta resistência do filme.

4.4 Papel

4.4.1 Deposições

A técnica utilizada para a deposição de GO nas amostras de papel foi a deposição por gotejamento. Como já mencionado anteriormente neste texto, foram utilizados dois tipos de papel com diferentes espessuras: um papel mais espesso para impressão em tecidos (*transfer paper*) da marca Multilaser e um papel mais fino para etiquetas da marca Pimaço. Cada material foi cortado na forma quadrangular com $1cm^2$ de área. Em seguida o papel quadrangular foi fixado em placas de vidros para uma melhor sustentação e manuseio da amostra.

Baseando-se no trabalho desenvolvido em [10], em cada amostra de papel foram depositadas algumas gotas de GO (0,01mg/ml). A deposição do GO foi feita com o auxílio de uma pipeta de plástico. Como o papel é sensível à agua e pode se deformar quando em contato com grande volume de água, a deposição em cada substrato foi feita gota a gota e a quantidade ideal de GO depositado foi determinada de maneira subjetiva. Contudo, foi registrada a quantidade de gotas depositada em cada substrato (tabela 4.10). Em seguida, as amostras foram colocadas para secar em uma sala fechada na temperatura ambiente de $25\,^{o}$C.

Tabela 4.10: Número de gotas depositadas em cada papel.

Deposição	Papel espesso	Papel fino
Número de gotas	4	1

4.4.2 Redução

A redução foi feita com irradiação ultavioleta por um período de exposição de 4h e 40minutos. Com o objetivo de intensificar a exposição das amostras dentro da caixa (fig.4.4), elas foram colocadas sobre um becker de forma que ficassem próximas à luz UV. Após a redução as amostras estavam estruturadas da seguinte forma: para o papel mais espesso, a camada de GO cobria todo o papel e para o papel mais fino, a camada de GO se concentrou no centro do substrato.

A fotografia dos dois dispositivo termoacústicos de papel é mostrado na figura 4.26. A tinta de prata aplicada nas bordas do dispositivo é usada como contato elétrico.

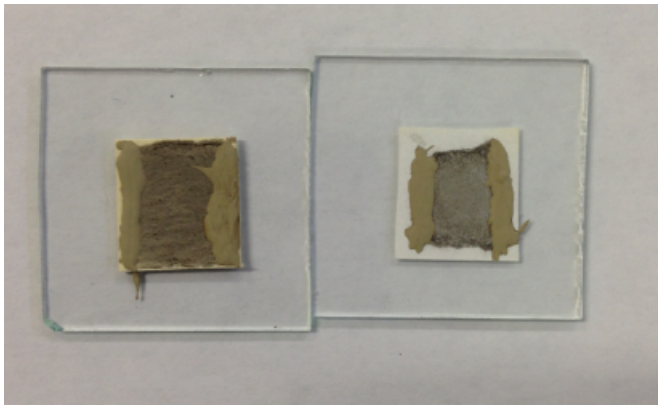


Figura 4.26: Dispositivo termoacústico de papel. O dispositivo termoacústico da esquerda foi feito sobre o papel espesso e o dispositivo da direita foi feito sobre o papel fino.

4.4.3 Caracterização

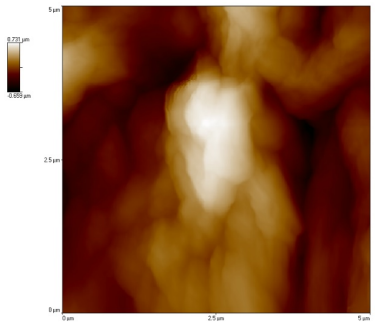
Microscopia de Força Atômica

A figura 4.27 mostra a imagem de AFM para a amostra papel fino (etiquetas). Observa-se um pico alto no centro da imagem e a presença de alguns vales ao redor do pico central. Além disso existem outros picos menores. Analisando essa imagem em conjunto com os dados da tabela 4.11 conclui-se que essa amostra é rugosa. A tabela mostra um alto valor de RA (199,4nm) e a maior diferença entre os valores RA e RMS sendo igual a 47,1nm.

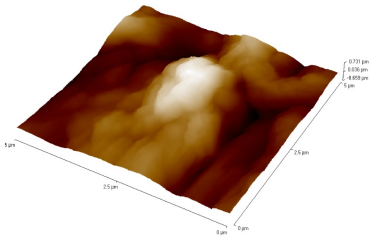
A alta rugosidade é justificada pelo tipo de substrato e pelo método de deposição utilizado (deposição por gotejamento). O papel do tipo etiquetas, empregado nesse experimento, é mais poroso que o papel *transfer paper* que apresenta uma fina camada protetora. Essa característica influencia na absorção do óxido de grafeno ao substrato e também na rugosidade do filme.

Tabela 4.11: Parâmetros de rugosidade RA e RMS para o papel do tipo etiquetas.

Material	RA (nm)	RMS (nm)
Papel (etiquetas)	199,4	246,5



(a) Imagem 2D



(b) Imagem 3D

Figura 4.27: Imagem topográfica da amostra de papel (tipo etiquetas).

4.4.4 Medidas Elétricas

Resistência de Folha

Com o intuito de verificar se houve a redução das amostras, foram feitas medidas de resistência de folha com o equipamento Jandel RM3000. A resistência do filme foi avaliada em várias regiões da amostra, utilizando a função automática de ajuste de corrente para obter um valor mais apurado de resistência, e também, utilizando o ajuste manual de corrente. Ambas as técnicas não foram capazes de medir a resistência da amostra apresentando uma mensagem de erro, que no Jandel é interpretado como uma resistência muito alta. Portanto, concluimos que a radiação ultravioleta não reduziu o filme de GO em rGO.

4.4.5 Discussão

Em busca da implementação do dispositivo termoacústico, encotramos problemas que geralmente foram resumidos à escolha do substrato. Diante disso escolhemos tentar mais um substrato, sempre visando obter um produto totalmente orgânico e de baixo custo. A partir desse princípio e baseando-se em [10] o papel foi escolhido como uma alternativa para a solução dos problemas encontrados até o momento.

Utilizando o método de deposição por gotas e a redução por ultravioleta, montamos o nosso dispositivo termoacústico. Resultados da microscopia AFM mostraram a alta rugosidade do filme, o que era esperado devido ao tipo de deposição utilizado e devido à porosidade do substrato. Infelizmente não tivemos êxito nas caracterizações elétrica e os nossos estudos sugerem que a redução por UV não é eficaz para um filme sólido, sendo mais utilizadas em soluções aquosas.

4.5 Superpacacitor

O intuito secundário deste trabalho era aplicar todo o desenvolvimento dos filmes finos condutores de grafeno em dispositivos eletrônicos funcionais. Como descrito no capítulo 2 deste manuscrito, o supercapacitor seria um deles. A partir da realização das medidas de caracterização dos filmes finos seguiu-se para a análise prática dos dispositivos.

As estruturas para o supercapacitor foram realizadas baseadas no trabalho apresentado em [9]. Foi escolhido prioritariamente a realização de supercapacitores planos pela simples realização prática e pelo fácil escalonamento dos padrões das estruturas. São propostas três diferentes topologias para o capacitor interdigitado baseado na espessura dos eletrodos.

A figura 4.28 mostra três estruturas diferentes propostas, ilustrando as vantagens de cada uma. Foram feitos capacitores de 4, 8 e 16 dedos interdigitados. A comparação se baseia em duas características, a difusão iônica e a densidade de potência entregue pelo dispositivo. Foi observado que a relação existente é que: quanto menos dedos interdigitados melhor a difusão iônica mas menor a energia armazenada e a densidade de potência entregue, quanto mais dedos interdigitados melhor a quantidade de energia armazenada e a densidade de potência entregue mas menor é a difusão iônica.

Para caracterizar o supercapacitor foram feitas medidas de impedânica e capacitância utilizando o medidor LCR. Uma outra técnica muito utilizada e indicada para a caracterização desse dispositivo é a voltametria cíclica. A voltametria cíclica é um método utilizado na química eletroanalítica que estuda a relação entre a tensão, a corrente e o tempo, durante a eletrólise em uma célula eletroquímica. É um procedimento que utiliza três eletrodos. Um eletrodo de trabalho, no qual ocorre a eletrólise; um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. No entanto, não foi possível realizar essa medida no LDCI.

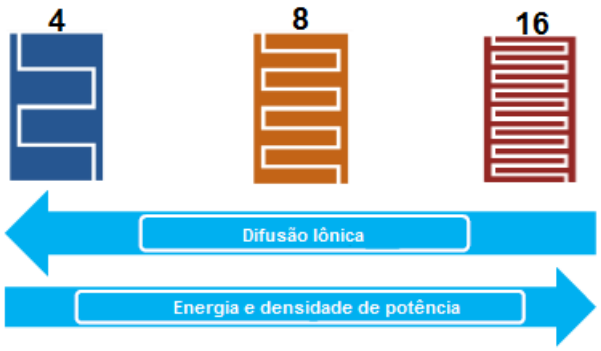


Figura 4.28: Ilustração dos capacitores de estruturas interdigitadas e a relação entre difusão iônica, energia e densidade de potência destes dispositivos.[9]

Foram analisadas quatro amostras (A, B, C, e D) depositados sobre o PET e reduzidas por LightScribe. A figura 4.29 mostra os capacitores interdigitados. Para garantir o contato da ponteira com a estrutura sem que houvesse danos ao filme condutor, aplicou-se uma camada de tinta de prata nas extremidades dos eletrodos para aumentar a área de contato e melhorar a

injeção de cargas.

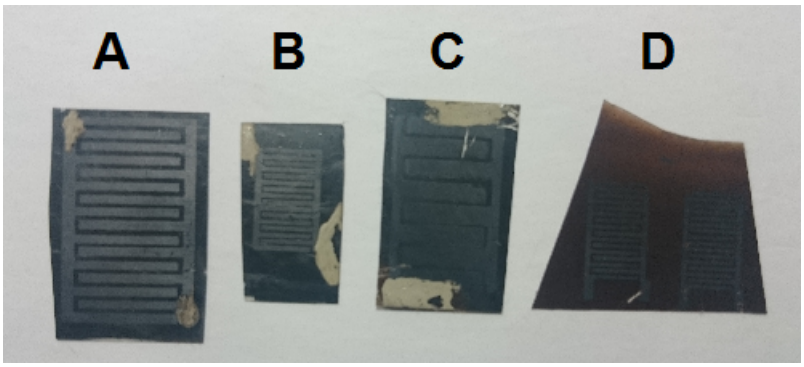


Figura 4.29: Capacitores interdigitados desenvolvidos pela técnica Lightscribe.

Tabela 4.12: Tabela das capacitâncias medidas

Amostra	**Capacitância**
A	55pF
B	32pF
C	20pF
D	114pF

As medidas foram realizadas com a frequência fixa em 1kHz e a tensão fixa em 5V. O capacitor D mostrado na figura 4.29 é dentre todos o que possui a menor área útil e foi o que apresentou o maior valor de capacitância (tabela 4.12). Isso comprova a relação apresentada na figura 4.28 que confirma que a qualidade do dispositivo vai além do tamanho da estrutura dependendo também do design dos eletrodos.

A fim de testar o supercapacitor, fizemos medidas de capacitância antes e depois da deposição de uma solução eletrolítica sobre a amostra. Em nosso caso buscamos realizar um teste utilizando a solução eletrolítica mais acessível possível, que seria a solução aquosa de NaCl.

Dentre os quatro supercapacitores apresentados na figura 4.29 foi escolhido o supercapacitor B para testarmos a solução eletrolítica, por ser a amostra disponível em maior quantidade. A figura 4.30 é uma foto do supercapacitor com a solução aquosa de NaCl em sua superfície, no momento em que foram feitas as medidas de capacitância. Foram diluídos 14 gramas de sal de cozinha em 20mL de água. Foi aplicado menos de 1mL da solução sobre o supercapacitor para analisarmos o comportamento da capacitância do dispositivo. Como mostrado na tabela 4.13 a amostra sem o eletrólito possui uma capacitância menor do que quando o eletrólito é adicionado à amostra.

Tabela 4.13: Análise da capacitância ao aplicarmos NaCl+H_2O

Capacitância Amostra B	
Sem solução NaCl+H_2O	32pF
Com solução NaCl+H_2O	85nF

Conclui-se que ainda há de ser investigado qual é o melhor eletrólito para as nossas amostras

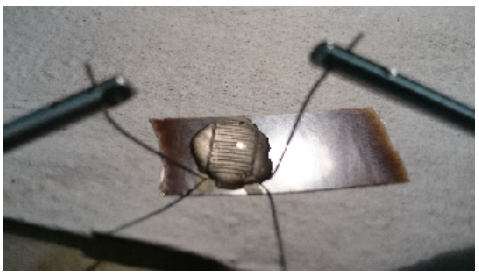


Figura 4.30: Análise da capacitância do dispositivo quando aplicado NaCl+H_2O.

no entanto foi comprovado que o seu uso melhora a peformance dos supercapacitores. Através da análise da interação dos dispositivos com uma solução aquosa de NaCl como eletrólito foi observado um aumento de mais de 1000 vezes no valor da capacitância original. Isso demonstra a necessidade da otimização da solução eletrolítica para atingir níveis de capacitância comparáveis aos apresentados nas publicações referenciadas [31], [9], [8], [32].

Tabela 4.14: Tabela dos métodos de deposição e redução utilizados para cada tipo de amostra.

	Métodos de Deposição		**Métodos de Redução**			
Tipo de Substrato	**Deposição por Gotejamento**	**Deposição por Camadas**	**Lightscribe**	**Radiação UV**	**Citrato de Sódio**	**Hidrazina**
PET	X	X	X	X	X	
Poliéster	X		X			
Vidro		X			X	X
Papel	X			X		

Tabela 4.15: Tabela das caracterizações e medidas IxV realizadas para cada tipo de amostra.

	Caracterização				
Tipo de Substrato	**UV**	**AFM**	**Raman**	**Resistência de Folha**	**Medidas IxV**
PET	X	X	X	X	X
Poliéster	X			X	X
Vidro	X	X			
Papel		X		X	X

Tabela 4.16: Tabela das técnicas de redução utilizadas para as amostras feitas com a deposição por gotejamento.

Deposição por Gotejamento				
Técnica de Redução	**PET**	**Poliéster**	**Vidro**	**Papel**
Lightscribe	X	X		
UV				X
Citrato de Sódio				
Hidrazina				

Tabela 4.17: Tabela das técnicas de redução utilizadas para as amostras feitas com a deposição por camadas.

Deposição por Camadas				
Técnica de Redução	**PET**	**Poliéster**	**Vidro**	**Papel**
Lightscribe				
UV	X			
Citrato de Sódio	X		X	
Hidrazina			X	

Capítulo 5

Conclusões

A possibilidade de criar dispositivos baratos, de simples manufatura, como os supercapacitores e os dispositivos termoacústicos, foi uma das principais motivações deste trabalho. As dificuldades e os desafios encontrados no processo de fabricação destes dispositivos foram investigadas através das análises elétricas, morfológicas e estruturais .

O grafeno, obtido a partir da redução do GO, é a base constituinte desses dispositivos. Dessa forma, foram apresentadas técnicas de deposição e métodos de redução do filme de GO aplicadas em diferentes substratos e os problemas e soluções tomadas. Buscou-se durante todo o trabalho o substrato ideal, para a implementação dos dispositivos eletrônicos, que atendesse os objetivos iniciais.

O tratamento da superfície do substrato é uma etapa importante neste desenvolvimento e percebeu-se que se faz necessário o uso do etching de argônio para facilitar a deposição de GO tanto por LBL quanto por gotejamento.

A redução do óxido de grafeno foi realizada utilizando-se: hidrazina aquecida, citrato de sódio, radiação ultravioleta e o laser (LightScribe).

Dentre as quatro formas de redução a que melhor se adequou aos nossos objetivos foi a redução LightScribe. Com ela foi possível criar layouts diversos de supercapacitores e reduzir o GO de forma simples. Contudo, é necessário refinar a técnica para se obter melhores resultados. As medidas de resistência dos supercapacitores foram satisfatórias mantendo-se em torno de 2 a 3kΩ. Apesar de bons resultados elétricos, a espectroscopia Raman realizada nos supercapacitores revelou que ocorreu a "grafitização" da amostra e, dessa forma, há perda de características do grafeno. O substrato de poliéster apresentou resultados elétricos com resistência inferior aos dispositivos que utilizaram PET. Entretanto, não foi possível implementar nenhum dispositivo no substrato de poliéster pois a redução LightScribe foi dispersa sem a impressão por completo das figuras.

As outras reduções apresentaram problemas diversos. A redução com hidrazina aquecida esfoliou o filme de GO depositado sobre o vidro. Usando as técnicas de redução UV e Citrato de Sódio, foi observado que elas não reduziram os filmes de GO. Isto aconteceu porque estas técnicas são mais eficazes para a redução de uma solução aquosa de GO e não de filmes. Diante desses

resultados a redução LightScribe se apresenta como uma boa alternativa para a criação de contatos elétricos no LDCI (Laboratorio de Dispositivos e Circuitos Integrados).

A implementação e aprimoramento dos dispositivos propostos sugere a realização de um trabalho muito mais extenso. Realizamos uma análise do supercapacitor desenvolvido sobre o substrato PET e vimos que a eficiência desses dispositivos depende da solução eletrolítica que interage com o dispositivo. Isso foi comprovado pelo aumento em mais de 1000 vezes da capacitância do dispositivo desenvolvido quando interagíamos sua superfície com uma solução eletrolítica simples de sal de cozinha, NaCl.

Testes práticos como o realizado para o supercapacitor por nós desenvolvido não foram possíveis para o dispositivo termoacústico. A maioria das análises realizadas para os filmes finos implementados foram focadas em suas características básicas como materiais constituintes desses dispositivos. A boa condutividade elétrica obtida para eles foi um êxito na realização deste trabalho, pois aparece como uma exigência comum na implementação de supercapacitores e transdutores termoacústicos. Ainda assim a implementação aliada de uma análise da eficiência desses dispositivos exige um trabalho extenso e prioritariamente prático e laboratorial.

Este trabalho tem também como intuito servir de base e auxílio para trabalhos futuros, seja dando sequência às análises aqui realizadas ou para o aprimoramento das metodologias aplicadas. Como exemplo podemos ressaltar: o refinamento da técnica de redução LightScribe, investigação e otimização da relação entre a qualidade da redução e a quantidade de GO depositado, assim como a relação entre a concentração da solução utilizada e a interação com a amostra, trabalhos que busquem aprimorar a atuação do laser e investigar o comportamento dos substratos, além de trabalhos teóricos para melhor compreensão dos materiais e das metodologias aplicadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

[2] WOLF, E. L. *Applications of Graphene: An Overview*. [S.l.]: Springer, 2014.

[3] NOVOSELOV, K.; NETO, A. C. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 2012, n. T146, p. 014006, 2012.

[4] QIAN, W. et al. Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality. *Nano Research*, Springer, v. 2, n. 9, p. 706–712, 2009.

[5] SILVA, D. D. da. *Produção de grafeno a partir do óxido de grafite e sua aplicação em nanocompósitos de matriz epoxídica*. Tese (Doutorado) — Universidade do Estado de Santa Catarina, 2011.

[6] SCHOLZ, W.; BOEHM, H. Untersuchungen am graphitoxid. vi. betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Wiley Online Library, v. 369, n. 3-6, p. 327–340, 1969.

[7] SZABÓ, T. et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 18, n. 11, p. 2740–2749, 2006.

[8] XIONG, G. et al. A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors. *Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 26, n. 1, p. 30–51, 2014.

[9] EL-KADY, M. F.; KANER, R. B. Scalable fabrication of high-power graphene microsupercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 4, p. 1475, 2013.

[10] TIAN, H. et al. Graphene-on-paper sound source devices. *ACS nano*, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 4878–4885, 2011.

[11] UNIVERSITY, A. D. T. Y. Nanoscale synthesis and layer by layer self assembly of high performance fuel cell materials.

[12] DING, Y. et al. A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under uv irradiation. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 22, n. 21, p. 215601, 2011.

[13] TIAN, H. et al. Wafer-scale integration of graphene-based electronic, optoelectronic and electroacoustic devices. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, 2014.

[14] Sá, T. G. M. de. *Crescimento de "multicamadas"de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica*. Disserta (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

[15] HORIBA, B. A. S. W. from Original Content Provided by. Raman spectroscopy of graphene.

[16] KIM, H. J. et al. Unoxidized graphene/alumina nanocomposite: Fracture-and wear-resistance effects of graphene on alumina matrix. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, 2014.

[17] GROSS, M. A. et al. Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 34, p. 17917–17924, 2014.

[18] INSTRUMENTS, P. S. *A practical guide to scanning probe microscopy*. [S.l.]: Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA, 1996.

[19] PRATER, C. et al. Tappingmode imaging applications and technology. *Digital Instruments Nanonotes, Santa Barbara, California, USA*, 1995.

[20] SUK, J. W. et al. Thermoacoustic sound generation from monolayer graphene for transparent and flexible sound sources. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 47, p. 6342–6347, 2012.

[21] NOVOSELOV, K. Electric field effect in atomically thin carbon film/ks novoselov, ak greim, sv morozov et al. *Science*, v. 306, p. 666–669, 2004.

[22] NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.

[23] NOVOSELOV, K. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 83, n. 3, p. 837, 2011.

[24] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

[25] LI, S.-S. et al. Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 6, p. 3169–3174, 2010.

[26] WANG, J. et al. Rod-coating: Towards large-area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 21, p. 2874–2878, 2012.

[27] JEONG, H. Y. et al. Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 11, p. 4381–4386, 2010.

[28] HE, Q. et al. Transparent, flexible, all-reduced graphene oxide thin film transistors. *ACS nano*, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 5038–5044, 2011.

[29] LU, Y. et al. Novel blue light emitting graphene oxide nanosheets fabricated by surface functionalization. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 7, p. 2929–2934, 2012.

[30] HE, Q. et al. Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films: fabrication and sensing applications. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 4, n. 6, p. 3201–3208, 2010.

[31] EL-KADY, M. F. et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 335, n. 6074, p. 1326–1330, 2012.

[32] MILLER, J. R.; OUTLAW, R.; HOLLOWAY, B. Graphene electric double layer capacitor with ultra-high-power performance. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 56, n. 28, p. 10443–10449, 2011.

[33] DASCHEWSKI, M. et al. Physics of thermo-acoustic sound generation. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 114, n. 11, p. 114903, 2013.

[34] THOEMING, A. L. An investigation into the paintbrush deposition technique for p3ht: Pcbm based organic heterojunction solar cells. Digital Repository@ Iowa State University, 2011.

[35] BINDA, M. Organic electronics: Principles, devices and applications.

[36] ECKLE, M.; DECHER, G. Tuning the performance of layer-by-layer assembled organic light emitting diodes by controlling the position of isolating clay barrier sheets. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 1, p. 45–49, 2001.

[37] ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 19, p. 2319–2340, 2007.

[38] CHENG, A.; SWAMINATHAN, R. Layer by layer (lbl) self-assembly strategy and its applications. *Nanotechnology Engineering, University of Waterloo*, p. 1–5.

[39] DELONGCHAMP, D.; HAMMOND, P. T. Layer-by-layer assembly of pedot/polyaniline electrochromic devices. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 13, n. 19, p. 1455–1459, 2001.

[40] DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

[41] VITOL, E. A. et al. In situ intracellular spectroscopy with surface enhanced raman spectroscopy (sers)-enabled nanopipettes. *ACS nano*, ACS Publications, v. 3, n. 11, p. 3529–3536, 2009.

[42] WAN, W. et al. Highly controllable and green reduction of graphene oxide to flexible graphene film with high strength. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 48, n. 11, p. 4797–4803, 2013.

[43] STRONG, V. et al. Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices. *ACS nano*, ACS Publications, v. 6, n. 2, p. 1395–1403, 2012.

[44] INSTRUMENTS, P. Raman spectroscopy basics. *Internet: http://content. piacton. com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman_Spectroscopy_Basics. pdf*, 2012.

[45] CHILDRES, I. et al. Raman spectroscopy of graphene and related materials. *Developments in photon and materials research*, Nova Science Publishers New York, 2013.

[46] ROCHA, F. R.; TEIXEIRA, L. S. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria uv-vis. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 27, p. 807–812, 2004.

[47] ZHANG, Z. et al. Sodium citrate: A universal reducing agent for reduction/decoration of graphene oxide with au nanoparticles. *Nano Research*, Springer, v. 4, n. 6, p. 599–611, 2011.

[48] LEITE, F. et al. Study on the adsorption of poly (o-ethoxyaniline) nanostructured films using atomic force microscopy. *Polymer*, Elsevier, v. 46, n. 26, p. 12503–12510, 2005.

[49] TRUSOVAS, R. et al. Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation. *Carbon*, Elsevier, v. 52, p. 574–582, 2013.

ANEXOS

I. COMPARATIVO DOS GRÁFICOS

São apresentados aqui os mesmo gráficos de todas as medidas, separadas por cada tipo de caracterização.

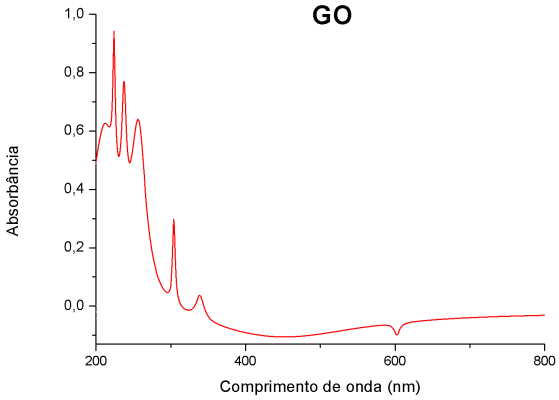


Figura I.1: Espectro UV-Vis da solução de GO diluída (0,01mg/ml).

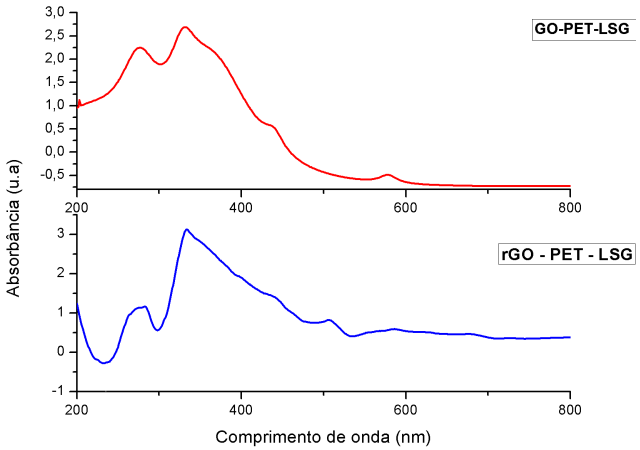


Figura I.2: Espectro UV-Vis: substrato PET reduzido no LightScribe.

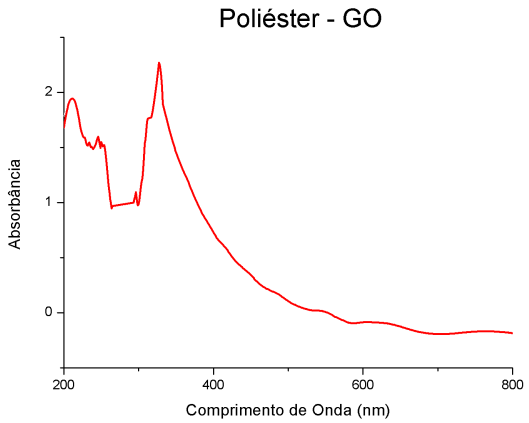


Figura I.3: Espectroscopia ultravioleta-visível da amostra poliéster.

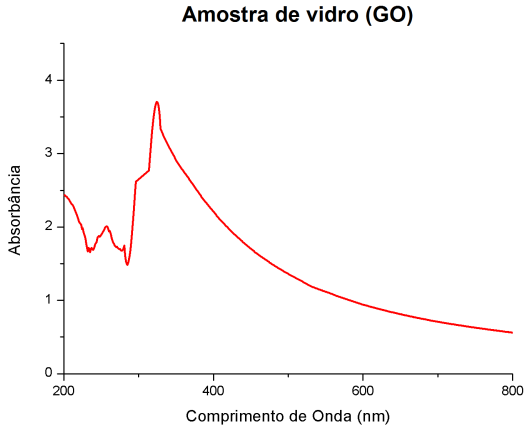


Figura I.4: Espectroscopia UV-Vis da amostra de vidro (GO).

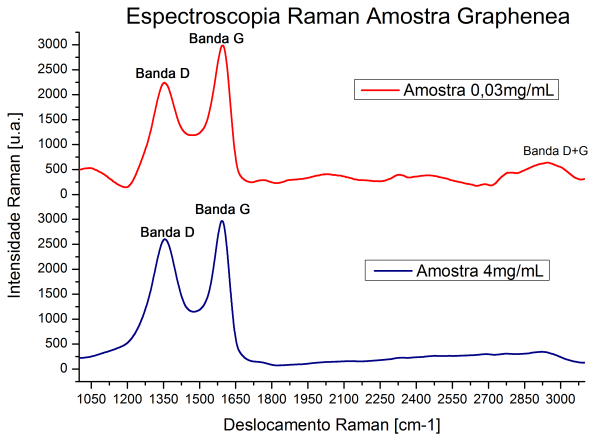


Figura I.5: Espectroscopia Raman 0,03mg/ml e 4mg/mL, óxido de grafeno adiquirido da empresa Graphenea

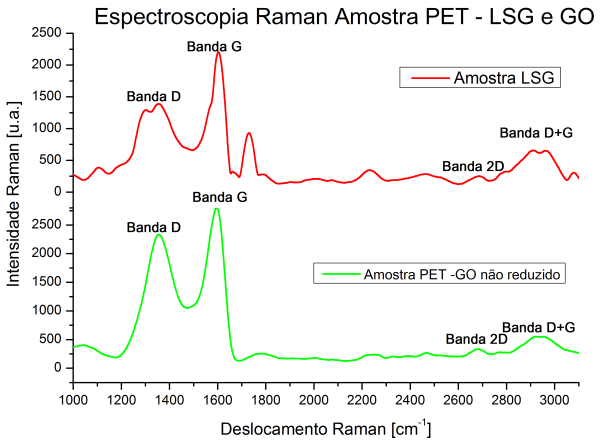


Figura I.6: Espectroscopia Raman da amostra PET-LSG (rGO) e GO

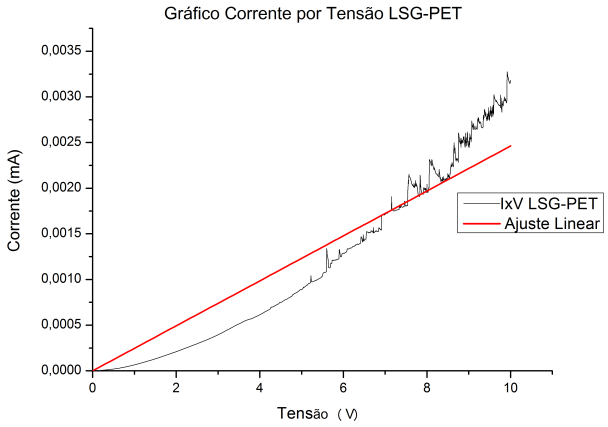


Figura I.7: Curva IxV obtida para a amostra LSG-PET

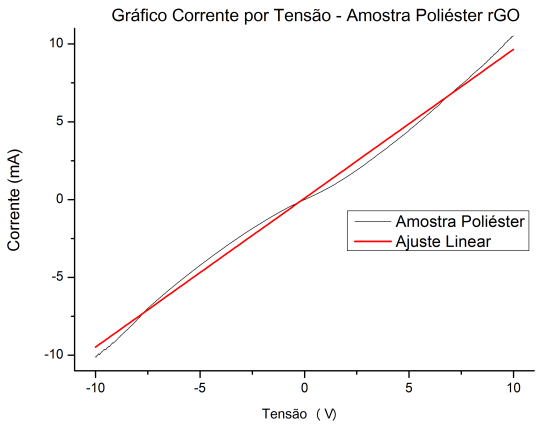


Figura I.8: Curva IxV obtida para a amostra poliéster

I. ARQUITETURAS LIGHTSCRIBE

São apresentadas aqui as estruturas, ou labels, desenhadas com o software Illustrator para a redução das amostras utilizando a tecnologia Lightscribe. Todas os labels foram testados até conseguirmos as melhores estruturas para análise.

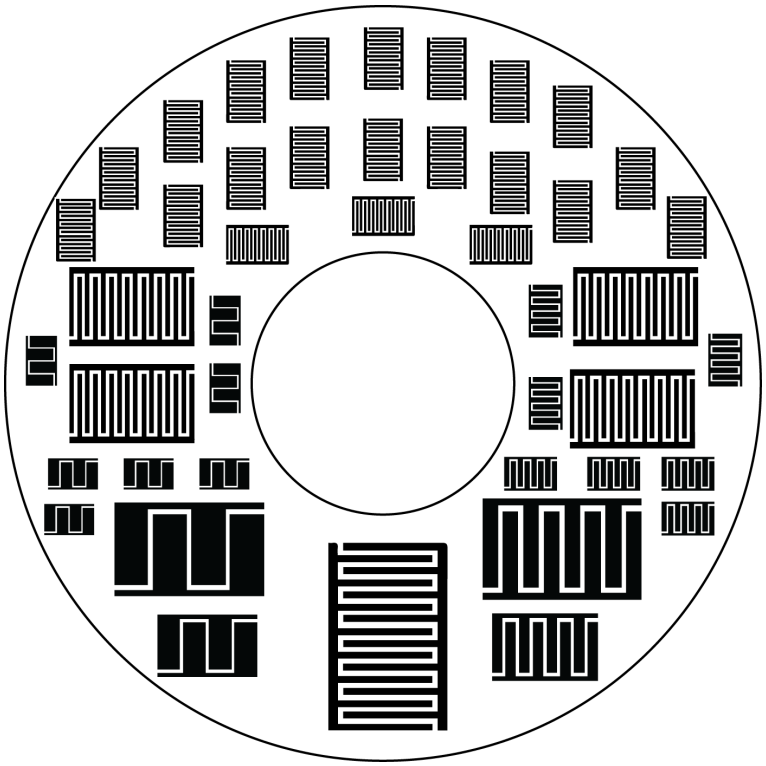


Figura I.1: Primeiro label criado.

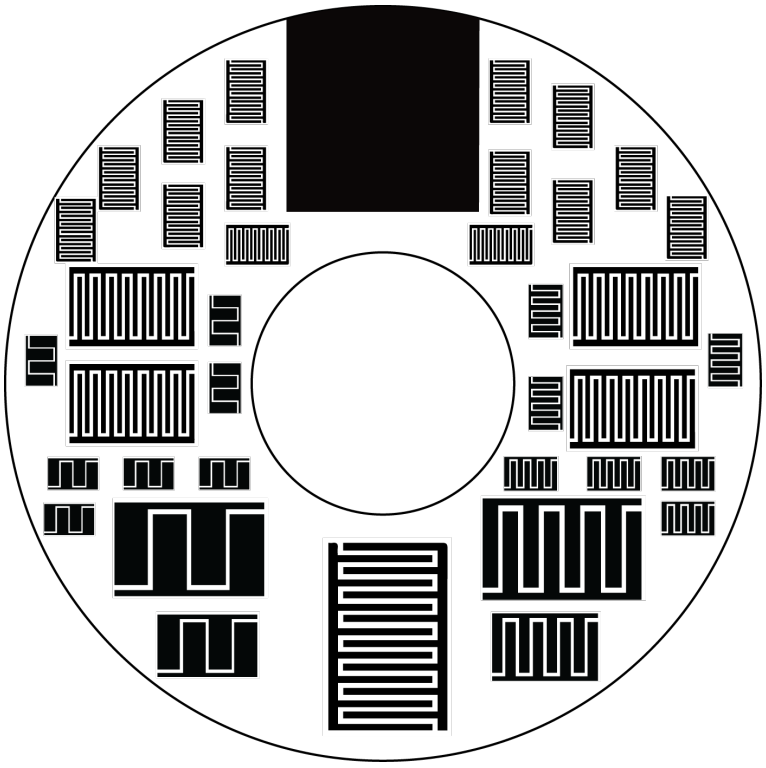


Figura I.2: Segundo label criado.

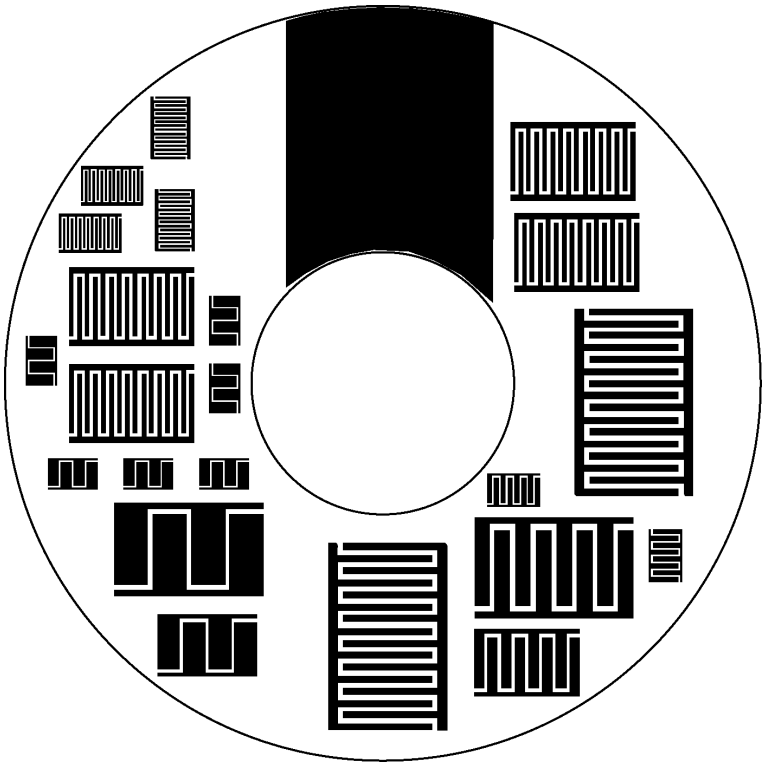


Figura I.3: Terceiro label criado.

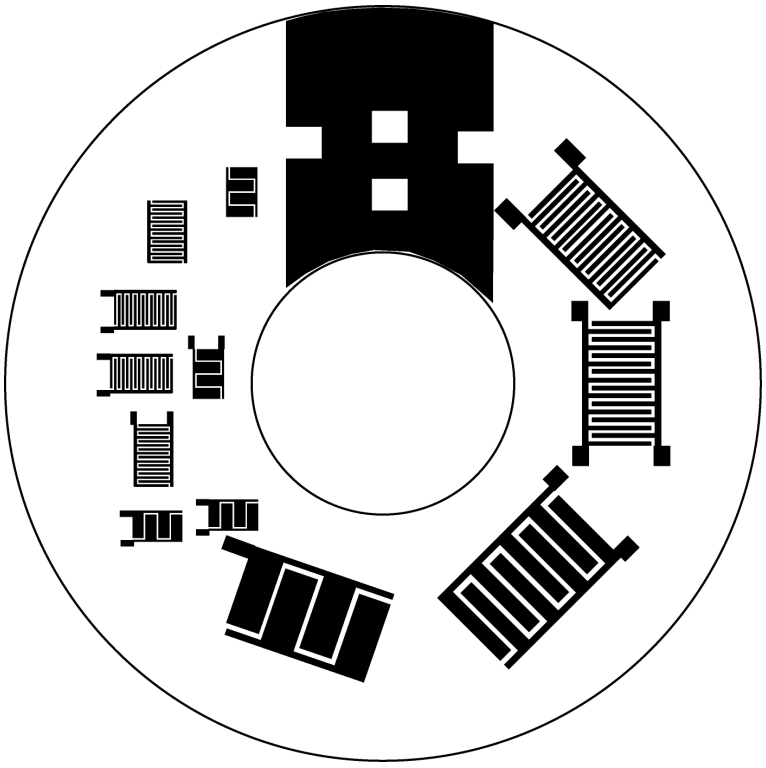


Figura I.4: Quarto label criado.