

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ANDREZA MENEZES LIMA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES
FOTOVOLTAICAS**

Rio de Janeiro

2019

ANDREZA MENEZES LIMA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE GRAFENO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro, D.Sc.
Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz, D.Sc.

Rio de Janeiro
2019

©2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Lima, Andreza Menezes

Produção e caracterização de filmes finos de grafeno para aplicação em células solares fotovoltaicas / Andreza Menezes Lima. Rio de Janeiro, 2019.

182 f.:

Orientadores: Wagner Anacleto Pinheiro; Leila Rosa de Oliveira Cruz.

Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2019.

1. Ciência dos Materiais. 2. Grafeno. 3. Células Solares. 4. Filmes Finos. 5. Materiais Eletrônicos. I. Pinheiro, Wagner Anacleto, orient. II. Cruz, Leila Rosa de Oliveira, orient. III. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ANDREZA MENEZES LIMA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE GRAFENO PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

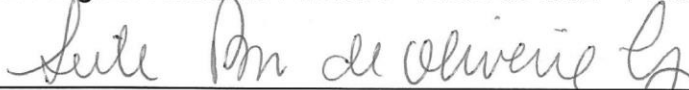
Orientadores: Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro - D.Sc.

Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.Sc.

Aprovada em 21 de agosto de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:



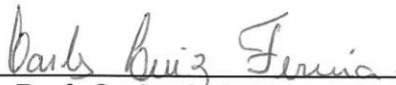
Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro - D.Sc. do IME - Presidente



Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.Sc. do IME



Prof. Ronaldo Sergio de Biasi - Ph. D. do IME



Prof. Carlos Luiz Ferreira - D.Sc. do IME



Prof^a. Maria de Fátima Vieira Marques - D.Sc. da UFRJ



Pesq. Cilene Labre Alves da Silva - D.Sc. do CBPF

Rio de Janeiro
2019

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais Aylton Amaral Lima e Dilma Menezes Lima e ao meu marido Rafael Guimarães de Castro Teixeira por todo o incentivo durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Aylton Amaral Lima e Dilma Menezes Lima por apoiarem todas as minhas decisões. Ao meu marido Rafael Guimarães de Castro Teixeira, por compreender e contribuir para a realização deste sonho.

A Lola gostaria de agradecer seu companheirismo e me desculpar pelos inúmeros momentos de ausência.

A toda família de Castro Teixeira, meus sogros Rosilene e Júlio, Sr. Hernani, Hernani Filho, Daniel, Maria Teresa e Guilherme; por abrirem as portas de sua residência e tornar esse objetivo possível. A Sra. Heliete de Castro Teixeira (*in memoriam*), pelo carinho, generosidade e fé.

Ao meu orientador Ten Cel Wagner Anacleto Pinheiro pelo apoio incondicional, dedicação, paciência e confiança. Muito obrigado por tudo. A professora Leila Rosa de Oliveira Cruz, minha co-orientadora, pelo apoio e conhecimento compartilhado.

Aos colegas do Laboratório de Filmes Finos, especialmente Rodrigo Amaral de Medeiro, por tantos momentos de dedicação, trabalho e principalmente confiança.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IME, seu responsável, prof. Marcelo Prado e aos colaboradores Joel e Flávio pelo auxílio prestado durante as análises.

Ao Laboratório de Cerâmicos do IME, seu responsável, prof. Alaelson Gomes e aos colegas Camila e Jheison pelo apoio durante diversas etapas do trabalho.

Ao Laboratório de Química do IME, sua responsável, prof. Kátia e ao técnico Paulo Roberto pelo auxílio durante a primeira produção de óxido de grafeno.

Ao Laboratório de Construção do IME e ao Numpex-Bio (UFRJ) pelo auxílio durante as primeiras centrifugações. Ao INT, também pelo apoio nas centrifugações de óxido de grafeno.

Ao Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio (UFRJ) e sua responsável, prof. Mariana de Mattos Souza, por permitirem o uso dos equipamentos de *spin* e *dip coating*.

Ao LAPIN1 do IMA (UFRJ) e a prof. Fátima Marques pelo apoio nas análises de TGA e FTIR.

Ao Laboratório de Ensaio Mecânicos e Metrologia (IPRJ/UERJ) e aos professores Silva Neto e Jhonny Huertas, pela contribuição nas primeiras análises de AFM. Ao aluno Alison Félix, também pelo auxílio com as análises de AFM.

A Anderson Menezes Lima, pelo apoio durante toda a automatização do sistema de spray. Ao aluno de engenharia da computação do IPRJ, Breno Dutra, pelo auxílio na verificação do código C++.

Ao Laboratório de Ensaio Mecânicos do IME, seu responsável, prof. Carlos Elias por permitir o uso de diversos equipamentos. A aluna Talita Gama, pelo auxílio durante a operação do forno tubular.

Ao Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio, seu responsável, professor Marcelo Costa e aos colaboradores Stefania e César, pelo auxílio nas análises de Raman.

Ao Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio, sua responsável, professora Patrícia Lustoza e os colaboradores Rudy e Victor, pelo auxílio com as análises de resistividade.

Ao LabNANO do CBPF, prof. Alexandre Mello e ao colaborador Elvis, pela colaboração nas análises de XPS. A Cilene Labre, pelo auxílio nas análises de EDS.

Ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, e seu coordenador, Thebano Santos, por viabilizarem a utilização do equipamento de spray do instituto.

A Nacional de Grafite, por gentilmente ceder o grafite utilizado em grande parte desta pesquisa.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicação (MCTIC) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradecemos a equipe da Linha de Luz XRD2 pela assistência durante os experimentos.

A todos os professores do IME e da UERJ (IPRJ), que colaboraram para a minha formação.

Aos colegas de curso e amigos que me apoiaram. Em especial, Géssica Seara Faria, que foi parte fundamental durante todas as fases desta pesquisa. Também gostaria de agradecer aos amigos que fiz durante o curso: Camila Lopes, Camila Souza, Emília Monteiro, Ana Crema, Talita Gama, Fábio Braga e Camila Gerardo.

Aos membros da Banca Examinadora, pelo aceite do convite e dedicação para a avaliação do trabalho.

Ao Instituto Militar de Engenharia, por apoiar e viabilizar a obtenção deste título.

Aos militares e servidores civis do IME.

A CAPES e a FAPERJ, pelo apoio financeiro.

Eu já tinha terminado de escrever os agradecimentos quando um problema de saúde grave quase interrompeu o sonho de concluir o doutorado. Era agosto de 2018, eu defenderia em dezembro, repentinamente tive um AVC isquêmico causado pelo uso de anticoncepcionais. Minha lesão foi grave, a recuperação difícil, mas considerada muito surpreendente. Eu não tinha intenção de escrever sobre isso aqui, não queria eternizar esse período tão duro em um documento, mas preciso agradecer as pessoas que me ajudaram a reverter esse problema e me possibilitaram concluir o doutorado.

Meus orientadores, Wagner e Leila, que compreenderam e não mediram esforços para me ajudar. Géssica, não tenho como agradecer tudo que fez por mim no momento que mais precisei, você foi uma das pessoas mais importantes. Todos os colegas que mandaram mensagens de apoio e se dispuseram a ajudar.

Agradeço também ao meu neurologista Rafael de Lima Barros, pelo diagnóstico e tratamento preciso e por toda a atenção dispensada. A fisioterapeuta Marineiva Correa, que me ensinou a andar e controlar todo o lado esquerdo novamente. A minha professora de pilates Carla Nascimento e minha personal trainer Daniele Darrieux, responsáveis por eliminar todas as sequelas visíveis e me reabilitarem de forma excepcional.

Não posso deixar de agradecer novamente aos meus pais e meus familiares, que acreditaram na minha plena recuperação e nunca desistiram de mim. Meus amigos mais próximos Carolina, Marcelo e Mayara, pelas palavras de apoio quando nem eu acreditava mais em mim mesma. Ao meu marido Rafael, minha gratidão eterna pelo companheirismo em um momento tão difícil, pela coragem, atenção, cuidado e paciência, obrigado por existir na minha vida.

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.
Agora é a hora de entender mais, para que possamos
temer menos”.

MARIE CURIE

RESUMO

As células solares são consideradas uma das alternativas mais promissoras para a conversão de energia elétrica de forma sustentável e limpa. Apesar disso, estes dispositivos apresentam em sua constituição materiais considerados tóxicos, como Índio (In), Cádmió (Cd) entre outros. Grafeno e demais materiais provenientes de carbono estão sendo apontados como bons candidatos para substituição de alguns destes elementos tradicionais, especialmente devido suas notáveis propriedades elétricas e ópticas, possibilitando a aplicação não só como contato transparente e condutor, mas também como contato traseiro nestes dispositivos. Este trabalho consiste em produzir óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), caracterizar estas dispersões, utilizá-las para produção de filmes por meio da técnica de *spray coating* e otimizar estes filmes, visando a aplicação dos mesmos como contato frontal e traseiro em dispositivos fotovoltaicos. As caracterizações das dispersões de GO e rGO demonstraram que a produção foi bem-sucedida, gerando folhas com menos de 10 camadas de grafeno, viabilizando a obtenção de filmes com propriedades notáveis, como por exemplo: $5323 \Omega/\square$ de resistência de folha e 61,9% de transmitância para contato frontal e $373,0 \Omega/\square$ de resistência de folha para contato traseiro. Problemas operacionais prejudicaram a obtenção de células com altas eficiências, mas as comparações com a literatura foram capazes de comprovar o êxito dos processos desenvolvidos.

Palavras-chave: Óxido de grafeno, filmes finos, *spray coating*, células solares.

ABSTRACT

Solar cells are considered one of the most promising alternatives for the conversion of electricity in a sustainable and clean way. Nevertheless, these devices present in their constitution materials considered toxic, such as Indium (In), Cadmium (Cd) and others. Graphene and other carbon materials are being considered good candidates for replacement of some of these traditional elements, especially due to their remarkable electrical and optical properties, allowing the application not only as transparent and conductive contact but also as a back contact in these devices. This work consists in the production of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), characterization of these dispersions, to use them for the production of films by spray coating technique, characterization and optimization of these films, aiming at their application as front and back contact in photovoltaic devices. The characterization of the GO and rGO dispersions demonstrated that the production was successful, generating sheets with less than 10 layers of graphene, making it possible to obtain films with remarkable properties, such as: $5323 \Omega/\square$ of sheet resistance and 61.9% of transmittance for front contact and $373.0 \Omega/\square$ of sheet resistance for back contact. Operational problems hindered obtaining cells with high efficiencies, but comparisons with the literature were able to confirm the success of the developed processes.

Key-words: Graphene oxide, thin films, spray coating, solar cells.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Tema	23
1.2	Posicionamento do trabalho/motivação	23
1.3	Metodologia	26
1.4	Objetivos	26
1.4.1	Objetivo Geral	26
1.4.2	Objetivos Específicos	27
1.5	Originalidade do presente trabalho	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	Grafeno	28
2.2	Óxido de grafeno.....	34
2.3	Óxido de grafeno reduzido	38
2.3.1	Redução Térmica	39
2.3.2	Redução Química.....	41
2.4	Processamento das dispersões de GO e rGO	44
2.4.1	Métodos de Produção de Filmes.....	45
2.4.1.1	<i>Dip Coating</i>	47
2.4.1.2	<i>Spin Coating</i>	49
2.4.1.3	<i>Spray Coating</i>	50
2.5	Aplicação em células solares.....	54
2.5.1	Célula Solar de CdS/CdTe	57
2.5.2	Filmes Transparentes e Condutores (TCFs)	59
2.5.3	Contato traseiro.....	63
3	MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1	Materiais	65
3.1.1	GO e rGO	65
3.1.2	Produção de filmes.....	66
3.2	Métodos	66
3.2.1	Produção GO e rGO.....	66
3.2.1.1	Produção GO e rGO com grafite Sigma-Aldrich.....	66

3.2.1.2	Produção de GO e rGO com grafite Nacional de Grafite.....	69
3.2.2	Produção dos filmes.....	70
3.2.2.1	<i>Dip coating</i>	71
3.2.2.2	<i>Spin coating</i>	71
3.2.2.3	Spray coating	72
3.2.2.4	Tratamento térmico dos filmes	77
3.2.3	Caracterização dos Grafites	79
3.2.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	79
3.2.3.2	Espectroscopia Raman	79
3.2.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	79
3.2.3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ...	80
3.2.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	80
3.2.4	Caracterização das Dispersões de GO e rGO	80
3.2.4.1	Difração de Raios X (DRX).....	80
3.2.4.2	Espectroscopia Raman	81
3.2.4.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	81
3.2.4.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ...	81
3.2.4.5	Microscopia Óptica	81
3.2.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	82
3.2.4.7	Microscopia de Força Atômica (AFM)	82
3.2.4.8	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	83
3.2.5	Caracterização dos Filmes.....	83
3.2.5.1	Perfilometria de Contato	83
3.2.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	84
3.2.5.3	Transmitância	84
3.2.5.4	Resistência de Folha	84
3.2.5.5	Difração de Raios X (DRX).....	85
3.2.5.6	Espectroscopia Raman	85
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
4.1	Caracterização do grafite	86

4.1.1	Difração de Raios X (DRX)	86
4.1.2	Espectroscopia Raman	87
4.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	88
4.1.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	89
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	90
4.2	Caracterização do GO e rGO nas dispersões	92
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	92
4.2.2	Espectroscopia Raman	95
4.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	98
4.2.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	100
4.2.5	Microscopia Óptica	102
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	104
4.2.7	Microscopia de Força Atômica (AFM)	107
4.2.8	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	110
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	114
4.3.1	Contato Frontal.....	115
4.3.1.1	Perfilometria de Contato	115
4.3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	117
4.3.1.3	Transmitância	124
4.3.1.4	Resistência de Folha	129
4.3.1.5	Difração de Raios X (DRX).....	132
4.3.1.6	Espectroscopia Raman	133
4.3.2	Contato Traseiro.....	135
4.3.2.1	Perfilometria de Contato	135
4.3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	136
4.3.2.3	Resistência de Folha	140
4.3.2.4	Difração de Raios X (DRX).....	143
4.3.2.5	Espectroscopia Raman	144
5.	CONCLUSÕES	147

6.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	148
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
	APÊNDICES	159
	APÊNDICE A – Teste de reprodutibilidade do equipamento de <i>spray coating</i> automatizado desenvolvido no IME.....	159
	APÊNDICE B – Análise quantitativa da dimensão das folhas de grafeno nas amostras estudadas em μm	161
	APÊNDICE C – Análise das espessuras das folhas de grafeno nas amostras estudadas em nm.	163
	APÊNDICE D – Espessuras e rugosidades do primeiro grupo de filmes produzido.....	164
	APÊNDICE E – Espessura e rugosidade dos filmes estudados.....	168
	APÊNDICE F – Resultados obtidos através da análise de EDS para o primeiro grupo de filmes (DC, SC e S).....	173
	APÊNDICE G – Relação Transmitância <i>versus</i> resistência de folha para os filmes SCA.	174
	APÊNDICE H – Relação transmitância <i>versus</i> resistência de folha para resultados da literatura e filmes obtidos neste estudo.	175
	APÊNDICE I – Resistências de folha, coeficiente Hall, mobilidade e concentração dos filmes analisados neste estudo.....	176
	APÊNDICE J – Relação I_D/I_G e tamanho de cristalito lateral (L_a) para os filmes produzidos neste estudo.....	181

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Estrutura cristalina de grafeno.	23
Figura 1.2 – Propriedades para aplicação de filmes condutores e transparentes em diversas áreas.	25
Figura 2.1 – Estrutura bidimensional de átomos de carbono (grafeno), dando origem a outras estruturas: fulereno, nanotubos de carbono e grafite.	28
Figura 2.2 - a) Dispersão eletrônica na estrutura hexagonal do grafeno; b) estrutura do grafeno, onde está localizado o ponto de Dirac, sendo E = energia, k = vetor de onda, CB = banda de condução, VB = banda de valência e DOS = densidade de estados.	29
Figura 2.3 - Métodos de produção de grafeno: a) clivagem micromecânica; b) ligação anódica; c) fotoesfoliação; d) esfoliação em fase líquida; e) crescimento em SiC; f) precipitação em metais; g) CVD; h) epitaxia de feixe molecular; i) síntese química.	30
Figura 2.4 - Etapas de produção de grafeno.	33
Figura 2.5 - Método de Hummers.	36
Figura 2.6 – Modelos estruturais propostos para o GO.	37
Figura 2.7 – Diferença de porosidade entre óxido de grafeno reduzido a) termicamente e b) quimicamente.	39
Figura 2.8 – Representação esquemática dos grupos funcionais de oxigênio presentes no GO e rGO antes e depois da redução por ácido ascórbico.	44
Figura 2.9 – Formação da camada por dip coating.	48
Figura 2.10 – Estrutura de uma célula solar composta de uma camada fotoativa, camadas para transporte de elétrons e buracos e eletrodos frontais e traseiros.	55
Figura 2.11 – Mapa da radiação solar global no Brasil média anual típica.	56
Figura 2.12 – Incorporação de grafeno em diferentes dispositivos fotovoltaicos.	57
Figura 2.13 – Estrutura da célula solar CdS/CdTe.	58
Figura 2.14 – Transmitância versus resistência de folha.	63
Figura 3.1 – Dispersões aquosas obtidas nas produções de GO e rGO.	70
Figura 3.2 - Procedimento para <i>dip coating</i>	71
Figura 3.3 - <i>Spin coater</i>	72

Figura 3.4 – Configuração inicial dos primeiros testes com o sistema de deposição por <i>spray</i> : a) <i>spray coating</i> b) <i>spray</i> ultrassônico.....	73
Figura 3.5 – Modelo esquemático do circuito elétrico empregado no sistema de <i>spray coating</i>	74
Figura 3.6 – Configuração do sistema de <i>spray coating</i> automatizado.....	75
Figura 3.7 – Equipamento CSS do LFF/IME.....	78
Figura 4.1 – Difratoograma grafite Sigma-Aldrich 332461 (SA) como recebido.....	86
Figura 4.2 – Difratoograma do grafite 99550, Graflake Nacional de Grafite (NG).....	87
Figura 4.3 – Espectros Raman obtidos para os grafites SA e NG.....	87
Figura 4.4 – Análises termogravimétricas obtidas para os grafites SA e NG.....	88
Figura 4.5 – FTIR das amostras de grafite SA e NG.....	89
Figura 4.6 – Imagem obtida por MEV do grafite da Sigma-Aldrich: a) área 1; b) área 2, com a medida do tamanho de flocos.....	90
Figura 4.7 – Análise de EDS do grafite da Sigma-Aldrich.....	91
Figura 4.8 – Imagem obtida por MEV do grafite da Nacional de Grafite: a) área 1; b) área 2, com a medida do tamanho de flocos.....	91
Figura 4.9 - Análise de EDS do grafite da Nacional de Grafite.....	92
Figura 4.10 – Difratogramas do GO e do rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Sigma-Aldrich.....	93
Figura 4.11 - Difratogramas do GO e do rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Nacional de Grafite.....	94
Figura 4.12 – Espectros Raman de GO e rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Sigma-Aldrich.....	96
Figura 4.13 - Espectros Raman de GO e rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Nacional de Grafite.....	97
Figura 4.14 – Análise termogravimétrica das amostras GO SA e rGO/PSS SA.....	98
Figura 4.15 – Análise termogravimétrica das amostras GO NG e rGO/PSS NG.....	99
Figura 4.16 – FTIR das dispersões GO e rGO/PSS SA.....	101
Figura 4.17 – FTIR das dispersões GO e rGO/PSS SA.....	102
Figura 4.18 – Imagens obtidas por microscopia óptica (50 ×) das amostras: a) GO SA e b) rGO/PSS SA.....	103
Figura 4.19 – Imagens obtidas por microscopia óptica (50 ×) das amostras: a) GO NG e b) rGO/PSS NG.....	103

Figura 4.20 – Imagem por MEV de GO SA: a) 500x de aumento; b) 1000x de aumento.	104
Figura 4.21 – Imagem por MEV de rGO/PSS SA: a) 500x de aumento; b) 1000x de aumento; c) 5000x de aumento.	105
Figura 4.22 – Imagem por MEV de GO NG: a) 500x de aumento; b) 1000x de aumento.	106
Figura 4.23 – Imagem por MEV de rGO/PSS NG: a) 500x de aumento; b) 1000x de aumento.	106
Figura 4.24 – Análises de AFM para a amostra GO SA: a) imagem 2D; b) perfil de espessura.....	107
Figura 4.25 – Análises de AFM para a amostra rGO/PSS SA: a) imagem 2D; b) perfil de espessura.....	107
Figura 4.26 – Análises de AFM para a amostra GO NG: a) imagem 2D; b) perfil de espessura.....	108
Figura 4.27 – Análises de AFM para a amostra rGO/PSS NG: a) imagem 2D; b) perfil de espessura.....	108
Figura 4.28 – Espectro de XPS de GO e rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Sigma-Aldrich.....	111
Figura 4.29 – Espectro de XPS de GO e rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Sigma-Aldrich.....	112
Figura 4.30 – Espectro C1s para: a) GO SA; b) GO NG.	113
Figura 4.31 – Espectro C1s para: a) rGO/PSS SA; b) rGO/PSS NG.	113
Figura 4.32 - Espessuras dos primeiros filmes produzidos nesta pesquisa.	115
Figura 4.33 – Espessura dos filmes estudados para aplicação como contato frontal.	116
Figura 4.34 - Imagens obtidas por MEV com 1000x de aumento para filmes: a) DC rGO 1 mg/ml; b) DC rGO 2 mg/ml.....	118
Figura 4.35 - Imagens obtidas por MEV com 1000x de aumento para filmes: a) SC rGO 2 cam.; b) SC trGO 2 cam.; c) SC rGO 10 cam.; d) SC trGO 10 cam.	118
Figura 4.36 - Imagens obtidas por MEV com 1000x de aumento para filmes: a) S trGO 1cam.; b) S trGO 5 cam.; c) S trGO 10 cam.; d) S trGO 15 cam.	119
Figura 4.37 - Porcentagem de carbono para os filmes DC, SC e S.	120

Figura 4.38 - Imagens obtidas por MEV com 5000x ou 10000x de aumento para filmes: a) SCA rGO1 dep Cu 5 s; b) SCA rGO1 dep. Cu 20 s; c) SCA rGO1 dep. Cu 25 s; d) SCA rGO1 dep. Cu 30 s; e) SCA rGO1 red. 30 min; f) SCA rGO1 g. e. 3 cam.	121
Figura 4.39 - Imagens obtidas por MEV com 5000x de aumento para filmes: a) SCA trGO19 dep. Cu 5 s; b) SCA trGO19 dep. Cu 10 s; c) SCA trGO19 dep. Cu 30 s; d) SCA trGO19 red. 30 min; e) SCA trGO19 g. e. 3 cam.; f) SCA trGO19 + 10% Cu.....	122
Figura 4.40 - Transmitância dos filmes depositados por <i>dip coating</i>	125
Figura 4.41 - Transmitância dos filmes depositados por <i>spin coating</i>	125
Figura 4.42 - Transmitância dos filmes depositados por <i>spray coating</i>	126
Figura 4.43 - Transmitância para as variações propostas no sistema de <i>spray coating</i> automatizado: a) SCA trGO a 90 °C; b) SCA rGO a 90 °C; c) SCA trGO a 350 °C e d) SCA rGO a 350 °C.	127
Figura 4.44 - Transmitâncias dos filmes SCA rGO1 submetidos as ações para redução da resistência de folha.....	128
Figura 4.45 - Transmitâncias dos filmes SCA trGO19 submetidos as ações para redução da resistência de folha.....	128
Figura 4.46 - Transmitância versus resistência de folha para os primeiros filmes. .	130
Figura 4.47 - Filmes considerados mais promissores para aplicação como contato frontal em células solares.....	131
Figura 4.48 - Relação transmitância versus resistência de folha para as candidatas para aplicação como contato frontal, com ações para melhoria dos parâmetros.	132
Figura 4.49 - Difratoograma do filme SCA rGO1 red. 30 min, para contato frontal. ..	133
Figura 4.50 - Espectros Raman para os filmes SCA rGO1 submetidos às ações para redução da resistência de folha.....	134
Figura 4.51 - Espectros Raman para os filmes SCA trGO19 submetidos às ações para redução da resistência de folha.	134
Figura 4.52 - Espessura dos filmes estudados para aplicação como contato traseiro.	136
Figura 4.53 - Imagens obtidas por MEV com 5000x de aumento para filmes: a) SCA rGO12 dep. Cu 15 s; b) SCA rGO12 dep. Cu 25 s; c) SA rGO12 dep. Cu	

30 s; d) SCA rGO12 red. 30 min; e) SCA rGO12 g. e. 2 cam.; f) SCA rGO12 + 10% Cu.....	137
Figura 4.54 - Imagens obtidas por MEV com 400x até 10000x de aumento para filmes: a) SCA trGO12 dep. Cu 10 s; b) SCA trGO12 dep. Cu 15 s; c) SA trGO12 dep. Cu 20 s; d) SCA trGO12 dep. Cu 30 s; e) SCA trGO12 g. e. 3 cam.; f) SCA trGO12 + 10% Cu.	138
Figura 4.55 - Filmes considerados mais promissores para aplicação como contato traseiro em células solares.....	140
Figura 4.56 - Relação entre temperatura de redução e resistência de folha.....	141
Figura 4.57 - Resistências de folha para os filmes SCA rGO12 com ações para redução da resistência de folha.....	142
Figura 4.58 - Resistências de folha para os filmes SCA trGO12 com ações para redução da resistência de folha.....	142
Figura 4.59 - a) Filme de rGO para aplicação como contato traseiro; b) filme de trGO para aplicação como contato traseiro.....	143
Figura 4.60 - Difratoograma do filme SCA rGO12 red. 30 min, para contato traseiro.	144
Figura 4.61 - Espectros Raman para os filmes SCA rGO12 submetidos às ações para redução da resistência de folha.	145
,Figura 4.62 - Espectros Raman para os filmes SCA GO12 submetidos às ações para redução da resistência de folha.	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparativo entre os principais métodos de deposição de filmes de grafeno empregados na atualidade (adaptado de ZHENG et al., 2014). ..53	53
Tabela 2.2 – Aplicação de grafeno em células solares CdS/CdTe.....59	59
Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição pelo método <i>spray coating</i>75	75
Tabela 4.1– Distância interplanar e tamanho de cristalito para GO SA e GO NG.....95	95
Tabela 4.2 – Tamanho médio das folhas de grafeno.106	106
Tabela 4.3 – Morfologia, espessura média e rugosidade das folhas de grafeno. ...109	109
Tabela 4.4 – Análise por EDS dos filmes estudados para contato frontal.....123	123
Tabela 4.5 — Análise por EDS dos filmes estudados para contato traseiro.....139	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

red.	-	redução
mic.	-	micro-ondas
dep.	-	deposição
g. e.	-	grafeno esfoliado

SÍMBOLOS

Cu	-	Cobre
Te	-	Telúrio
Cd	-	Cádmio
S	-	Enxofre
H	-	Hidrogênio
O	-	Oxigênio
Mn	-	Manganês
K	-	Potássio
N	-	Nitrogênio
Sn	-	Estanho
R	-	Resistência de folha
T	-	Transmitância
e	-	espessura

LISTA DE SIGLAS

AA	Ácido Ascórbico
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CENANO	Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise
CIGS	Seleneto de cobre-índio-gálio (<i>Copper Indium Gallium Selenide</i>)
CSS	Sublimação em espaço reduzido (<i>Close-Spaced Sublimation</i>)
CVD	Deposição de vapor químico (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DC	<i>Dip coating</i>
DRX	Difração de Raios X
DSSC	Células solares sensibilizadas por corante (<i>Dye Sensitized Solar Cell</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
FF	Fator de preenchimento (<i>Fill Factor</i>)
FSRD	<i>First Solar Research and Development</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (<i>Fluorine Doped Tin Oxide</i>)
GO	Óxido de grafeno (<i>Graphene Oxide</i>)
GP	Grafeno puro
HIT	Heterojunção intrinsecamente fina (<i>Heterojunction-Intrinsic-Thin</i>)
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano Universidade Federal do Rio de Janeiro
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPRJ	Instituto Politécnico do Rio de Janeiro
ITO	Óxido de índio e estanho (<i>Indium Tin Oxide</i>)
INO	Óxido de índio (<i>Indium Oxide</i>)
IFO	Óxido de índio dopado com flúor (<i>Indium Fluorine Oxide</i>)
IGO	Óxido de índio e gálio (<i>Indium Gallium Oxide</i>)
CIO	Óxido de cádmio dopado com índio (<i>Cadmium Indium Oxide</i>)
CTO	Óxido de cádmio e estanho (<i>Cadmium Tin Oxide</i>)
LabNANO	Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia
LabSem	Laboratório de Semicondutores
LAPIN1	Laboratório de Apoio Instrumental
LBL	Deposição camada por camada (<i>Layer-by-Layer</i>)
LFF	Laboratório de Filmes Finos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NG	Nacional de Grafite
NMP	(<i>N-Methyl-2-pyrrolidone</i>)
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
PA	Para análise
PEDOT	(Poli (3,4-etilenodioxitiofeno))
PET	Polietileno tereftalato
PSS	Poli (4-estirenosulfonato de sódio)
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
rGO	Óxido de grafeno reduzido (<i>reduced Graphene Oxide</i>)
S	<i>Spray coating</i>

SA	Sigma-Aldrich
SC	<i>Spin coating</i>
SCA	<i>Spray coating</i> automatizado
TCF	Filme transparente e condutor (<i>Transparent Conductive Films</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
trGO	Filmes de óxido de grafeno reduzidos termicamente
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Tema

Produção de óxido de grafeno (*graphene oxide* - GO) e óxido de grafeno reduzido (*reduced graphene oxide* - rGO) pelo método de Hummers modificado. Deposição de filmes de óxido de grafeno reduzido pelas técnicas de *dip coating*, *spin coating* e *spray coating*, para aplicação como contato frontal condutor e transparente e contato traseiro em células solares fotovoltaicas de CdS/CdTe.

1.2 Posicionamento do trabalho/motivação

O grafeno é um material único e promissor. Caracteriza-se como uma simples estrutura bidimensional, formada por uma camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 , com ligações π e σ , apresentando estrutura cristalina hexagonal, similar à de uma colmeia, conforme exibido na Figura 1.1 (TONG *et al.*, 2013). Até dez folhas de carbono, o material é considerado, para fins práticos, grafeno (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

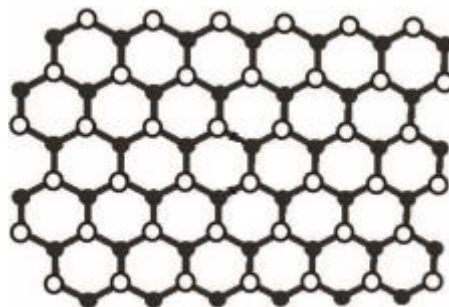


Figura 1.1 - Estrutura cristalina de grafeno (adaptado de ZHU *et al.*, 2010).

Essas camadas de carbono são provenientes da estrutura original do grafite, que foi subsequentemente esfoliado (DIMIEV *et al.*, 2012). A esfoliação, que pode

ser física ou química, é uma das diversas formas de produção de grafeno que serão abordadas posteriormente.

Por causa dessa estrutura única, algumas das propriedades relevantes deste material são: características elétricas notáveis, como alta mobilidade de elétrons ($200000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) e efeito Hall quântico em temperatura ambiente, sendo um bom condutor elétrico; alta transmitância óptica ($\sim 97,7\%$); elevado módulo de Young (1 TPa) e alta resistência à tração (130 GPa); alta condutividade térmica ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$); flexibilidade; estabilidade química e física e biocompatibilidade (DIMIEV *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2015).

Desde que Geim e Novoselov foram contemplados com o Nobel de Física em 2010, com a demonstração de que grafeno com poucas camadas poderia ser produzido por esfoliação mecânica de grafite e a caracterização do material obtido, uma significativa parcela da comunidade científica passou a estudar as propriedades e aplicações deste material nas mais diversas áreas (FERRARI *et al.*, 2015).

Considerando as propriedades supracitadas, grafeno torna-se um bom candidato em inúmeras aplicabilidades, dentre elas: supercapacitores, sensores, nanoeletrônica, células solares, compósitos, fotocatalise, fotoeletrolise, transistores, eletrodos transparentes e condutores dentre outras (TONG *et al.*, 2013; ILLAKKIYA *et al.*, 2016).

Os filmes transparentes e condutores (*transparente and conductive films* - TCFs) são aplicados usualmente em dispositivos fotoelétricos, dispositivos de comunicação, displays e outras tecnologias. O grafeno tem sido considerado um ótimo candidato para aplicação como filme transparente e condutor visto suas admiráveis propriedades neste campo, tendo potencial inclusive para substituição do material amplamente utilizado, o óxido de índio e estanho (*indium tin oxide* - ITO) (ZHAO *et al.*, 2010).

O grafeno apresenta uma função trabalho de 4,9 eV - próximo aos valores do ITO (4,5 – 5,0 eV) - além de diversas vantagens, tais como: flexibilidade, baixo custo, processável com água, atóxico e com matéria-prima abundante, fatores que evidenciam a superioridade do grafeno em relação ao ITO (JEON *et al.*, 2014).

Em células solares, foco da aplicação do presente estudo, a camada condutora e transparente é um constituinte de elevada importância, já que apresenta um grande impacto na eficiência das células, podendo evitar perdas em torno de 10 até 25% (FERRARI *et al.*, 2015).

Para aplicação como TCF, é importante estudar os impactos do material na eficiência da célula e se as propriedades de transmitância e resistividade estão dentro das esperadas para esse propósito. Grafeno aplicado como filme condutor e transparente pode reduzir as perdas, desde que apresente transmitância em torno de 90% e resistência de folha menor que $100 \Omega/\square$ (FERRARI *et al.*, 2015). A Figura 1.2 exibe as transmitâncias e resistências elétricas indicadas para aplicações diversas de filmes transparentes e condutores.

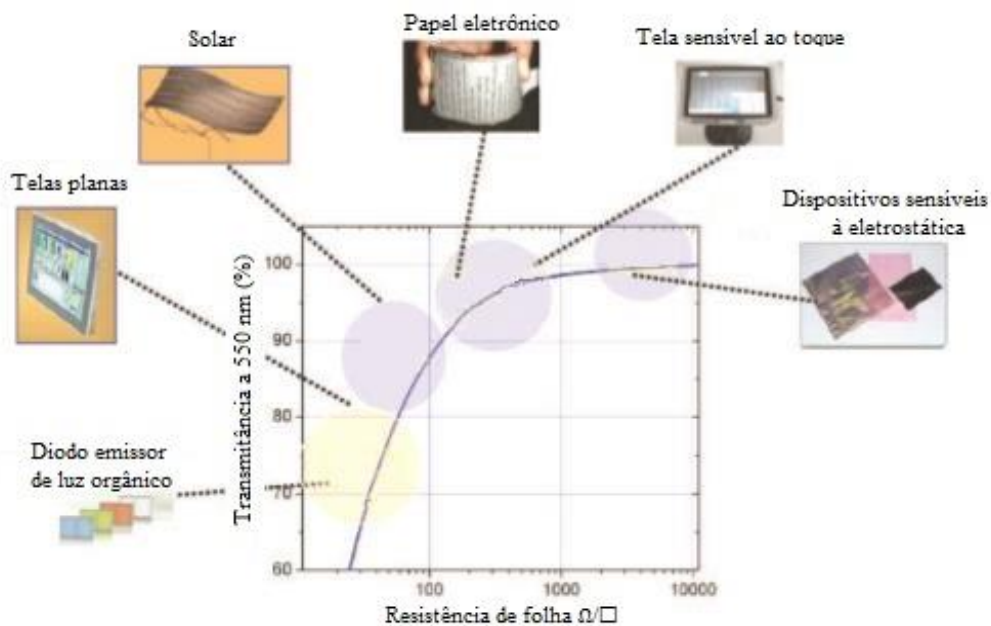


Figura 1.2 – Propriedades para aplicação de filmes condutores e transparentes em diversas áreas (adaptado de FERRARI *et al.*, 2015).

Ainda sobre a aplicação deste material em células solares, especificamente as de filme fino de telureto de cádmio (CdTe), também se cogita o emprego do grafeno como contato traseiro nesses dispositivos, em substituição aos materiais utilizados usualmente, como ouro e grafite (FERRARI *et al.*, 2015).

A vantagem da utilização de grafeno em relação ao ouro seria o emprego de um material mais barato e com um método de deposição mais simples, já que o filme fino de ouro geralmente é depositado via pulverização catódica (*sputtering*). Ademais, grafeno é considerado mais adequado que grafite para coletar portadores (elétrons e buracos) em células baseadas em CdTe (LIANG *et al.* 2012).

1.3 Metodologia

O trabalho fundamenta-se em produzir óxido de grafeno pela via química, por meio do método de Hummers modificado, e reduzir o óxido de grafeno por três métodos: (i) químico, por meio da adição de polímero PSS (poli (4-estirenosulfonato de sódio)) e ácido ascórbico; (ii) térmico, aquecendo-se os filmes de GO a diferentes temperaturas e atmosferas e (iii) químico e térmico, associando-se os dois métodos citados.

A preparação dos filmes foi realizada pelas técnicas de *dip coating*, *spin coating* e *spray coating*. As dispersões e os filmes obtidos foram caracterizados, com o intuito de alcançar o material mais adequado para aplicação como contato transparente e contato traseiro, ambos em células solares fotovoltaicas de CdS/CdTe.

Após a determinação dos melhores filmes candidatos para a substituição dos materiais tradicionais, foi conduzida uma comparação com dados da literatura. A célula solar foi produzida pela técnica de sublimação em espaço reduzido em um sistema montado no Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF/IME) e caracterizada.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho é produzir filmes de grafeno para serem aplicados como contato frontal e transparente e contato traseiro em células solares fotovoltaicas CdS/CdTe. Para contato frontal, os filmes deverão possuir alta transmitância e baixa resistividade. Para contato traseiro, o requisito de alta transparência não é necessário.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Produzir as dispersões de GO e rGO pelo método de Hummers modificado;
- Caracterizar as dispersões obtidas por meio de diversas técnicas, com o intuito de avaliar as propriedades dos materiais produzidos;
- Produzir filmes com as dispersões, por meio dos métodos de *dip coating*, *spin coating* e *spray coating*;
- Caracterizar os filmes com respeito à morfologia, espessura, transmitância e resistividade;
- Definir e otimizar o método e os melhores parâmetros para as aplicações vislumbradas;
- Caracterizar os melhores filmes escolhidos para as aplicações com respeito à morfologia, espessura, transmitância e resistividade;

1.5 Originalidade do presente trabalho

Esta tese foi pioneira em alguns aspectos importantes e pertinentes que merecem ser destacados, como por exemplo: a primeira produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido bem-sucedida no IME; automação do sistema de *spray coating*, empregado inclusive na constituição de outras teses e dissertações e a colaboração com diversas instituições e laboratórios nacionais, instaurando procedimentos importantes para os próximos trabalhos na área.

Através da pesquisa bibliográfica pode-se destacar como originalidade da tese:

- (i) A produção de filmes com alta qualidade e baixa resistividade e sua otimização, por um método de baixíssimo custo, que é o *spray* convencional;
- (ii) Emprego de estratégias ainda não exploradas para a redução da resistência de folha dos filmes como: redução por micro-ondas, deposição de cobre, redução em atmosfera de H₂, deposição de grafeno esfoliado e adição de cobre e telureto de cobre em pó.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Grafeno

Grafeno é definido como uma monocamada atômica de carbono com hibridização sp^2 , em uma estrutura hexagonal bidimensional. É, assim, o bloco de construção básico para materiais alótropos de carbono em qualquer dimensionalidade, tais como fulereno, nanotubo de carbono e grafite, conforme visto na Figura 2.1 (GAO *et al.*, 2011; KONIOS *et al.*, 2014; GEIM e NOVOSELOV, 2007).

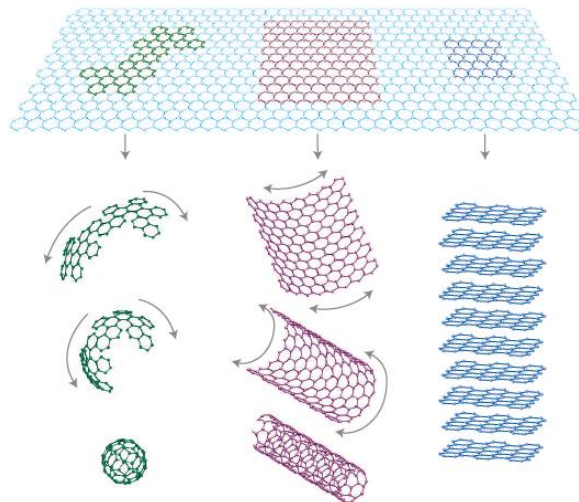


Figura 2.1 – Estrutura bidimensional de átomos de carbono (grafeno), dando origem a outras estruturas: fulereno, nanotubos de carbono e grafite (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Essa estrutura hexagonal do grafeno é composta por duas sub-redes equivalentes de átomos de carbono, unidos entre si por ligações σ . Cada átomo de carbono que compõe a rede possui uma ligação orbital π , que contribui para a rede deslocalizada de elétrons (ZHU *et al.*, 2010).

Considerando-se essa estrutura única, o material apresenta características singulares. As propriedades elétricas relevantes são provenientes das ligações π - π dos átomos de carbono, onde a banda de condução e a banda de valência se encontram em seis pontos Dirac, conforme observado na Figura 2.2 (MAHMOUDI *et al.*, 2018).

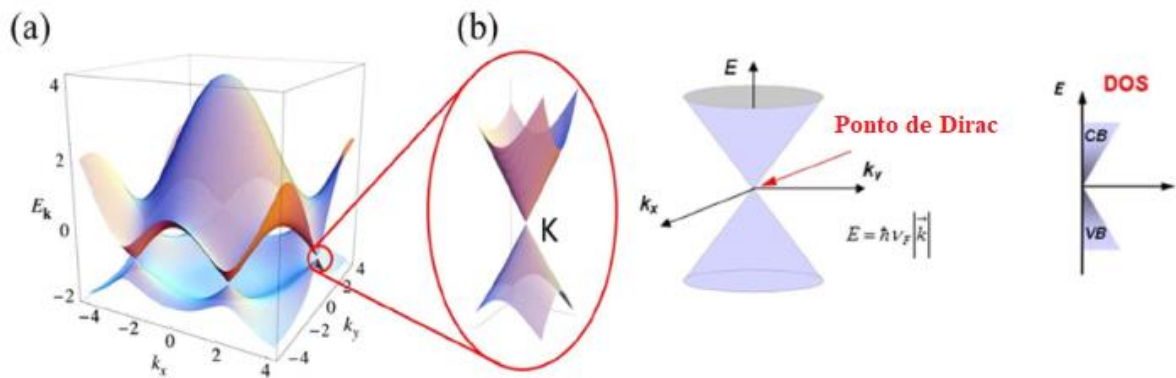


Figura 2.2 - a) Dispersão eletrônica na estrutura hexagonal do grafeno; b) estrutura do grafeno, onde está localizado o ponto de Dirac (adaptado de MAHMOUDI *et al.*, 2018), sendo E = energia, k = vetor de onda, CB = banda de condução, VB = banda de valência e DOS = densidade de estados.

Isso faz com que o grafeno seja considerado um semiconductor de banda proibida zero, exibindo um efeito de campo elétrico ambipolar e portadores de carga possam ser ajustados continuamente entre elétrons e buracos em altas concentrações (10^{13} cm^{-2}). Ou seja, esses portadores exibem uma dispersão eletrônica linear na vizinhança da energia de Fermi (ponto de Dirac) (MAHMOUDI *et al.*, 2018).

Desta forma, a mobilidade pode ser tão alta quanto $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, em temperatura ambiente. Supõe-se que mobilidades extremamente altas possam ser alcançadas ainda na temperatura ambiente, por eliminação de impurezas do material (ZHU *et al.*, 2010).

Mesmo com a presença de dopantes, a mobilidade dos portadores no grafeno ainda é considerada alta, trazendo evidências de um comportamento singular, o transporte balístico. Essa propriedade demonstra que os elétrons podem viajar pelo material de forma muito mais rápida que o esperado, apresentando comportamento similar ao de fótons em fibra óptica. Outros aspectos importantes em relação à eletrônica do grafeno é a observação do efeito Hall quântico em temperatura ambiente e a alta condutividade elétrica, uma versão mecânica quântica do efeito Hall, verificado em materiais bidimensionais (ZHU *et al.*, 2010; BARINGHAUS *et al.*, 2014).

Por ser uma fina camada de átomos, a transmitância óptica observada no visível é considerada extremamente alta, cerca de 97,7%, sendo a absorbância do material reportada em torno de 2,3%. Essas propriedades estão associadas ao

número de camadas que o grafeno apresenta de forma linear: quanto menos camadas, maior é a transmitância (ZHU *et al.*, 2010).

Devido a todas as características reportadas, o interesse da comunidade científica pela obtenção de grafeno expandiu-se e, por conseguinte, os métodos de produção. Vários são os desafios desse campo, e é preciso obter uma via de produção que seja viável em larga escala, apresente um custo compatível com o mercado, simples, reproduzível, que culmine em um produto de qualidade e com propriedades correspondentes às exigidas para as aplicações vislumbradas. Os métodos de produção de grafeno reportados presentemente são observados na Figura 2.3.

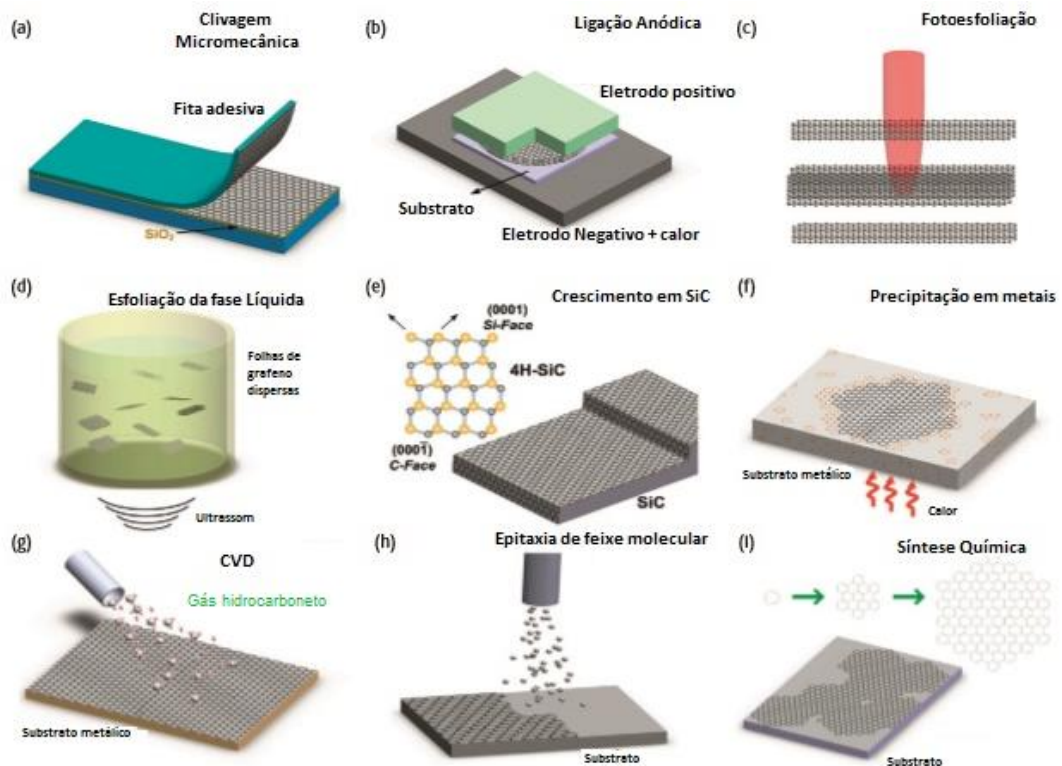


Figura 2.3 - Métodos de produção de grafeno: a) clivagem micromecânica; b) ligação anódica; c) fotoesfoliação; d) esfoliação em fase líquida; e) crescimento em SiC; f) precipitação em metais; g) CVD; h) epitaxia de feixe molecular; i) síntese química (adaptado de BONACCORSO *et al.*, 2012).

A clivagem micromecânica consiste em um método controlado de clivagem do grafite, utilizando-se outro elemento que seja capaz de separar as camadas do material com o intuito de se obterem poucas ou apenas uma única camada atômica. NOVOSELOV *et al.* (2005) utilizaram essa técnica com emprego de fita adesiva (*scotch tape method*) para realizar a clivagem e obter grafeno monocamada em seu

estudo. A clivagem micromecânica é capaz de fornecer grafeno com ótimas propriedades e livre de defeitos, mas é utilizada apenas em pesquisas científicas em razão da inexecutável produção em larga escala; além disso, o material obtido apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos (BONACCORSO *et al.*, 2012).

A ligação anódica é uma técnica utilizada na indústria para ligar pastilhas de silício ao vidro. Para produção de grafeno, primeiramente o grafite deve ser prensado sobre vidro e uma alta tensão deve ser aplicada, para que o substrato de vidro seja aquecido. Devido à tensão aplicada no topo ser positiva (Figura 2.3(b)), cargas negativas se acumulam no vidro, causando a decomposição de impurezas Na_2O , resultando em cátions Na^+ , que migram em direção ao eletrodo negativo, e ânions O_2^- , que permanecem na interface grafite-vidro, estabelecendo um campo elétrico elevado. Por meio da interação eletrostática, finas camadas de grafite se depositam no vidro, inclusive monocamadas (BONACCORSO *et al.*, 2012).

A fotoesfoliação consiste no uso de laser para remover material de uma superfície sólida, podendo ser aplicado na esfoliação de grafite para obtenção de grafeno, permitindo controlar o número de camadas de acordo com a densidade de energia do feixe. Essa é uma técnica que depende de condições inertes e aprimoramento (BONACCORSO *et al.*, 2012).

A esfoliação do grafite em fase líquida (*liquid phase exfoliation* – LPE) envolve a dispersão de grafite em um solvente, esfoliação do material e purificação para separação de elementos esfoliados e não esfoliados. A esfoliação pode ser realizada por dispersão química seguida de ultrassom. É uma técnica econômica e escalável, mas o tamanho das folhas de grafeno obtidas é limitado, visto que o procedimento promove fratura e separação das folhas maiores (FERRARI *et al.*, 2015).

O crescimento de grafeno em SiC fundamenta-se em submeter esse material a um tratamento térmico em altas temperaturas sob ultra-alto vácuo. Nestas condições, a sua superfície tende a grafitizar, devido a evaporação de Si. Sendo assim, átomos de carbono são organizados em uma estrutura hexagonal como a do grafeno, mas sem as propriedades eletrônicas do mesmo, já que cerca de 30% dos átomos estão ligados covalentemente ao Si (FERRARI *et al.*, 2015).

O crescimento de grafeno em metais por precipitação se baseia na deposição de carbono na superfície de um metal por diversas técnicas (*spin coating*, deposição física a vapor, deposição química a vapor, entre outras), sendo a fonte de carbono

sólida, líquida ou gasosa. No caso de uma fonte pura de carbono, a deposição pode ser feita diretamente no substrato exposto a altas temperaturas, seguida da precipitação de grafite (grafeno) antes do resfriamento. Um dos óbices do método é que, grande parte das aplicações requer o grafeno depositado em um material isolante, e não em um metal (BONACCORSO *et al.*, 2012).

A deposição química a vapor (*chemical vapor deposition* - CVD) é um processo amplamente utilizado para deposição ou crescimento de filmes finos, muito aplicada para deposição de vários materiais semicondutores. Existem diversos processos de CVD: térmico, reativo, parede fria ou quente e plasma. O método de CVD assistido com plasma é escalável e de baixo custo, criando a possibilidade de recobrimento de grandes áreas, para aplicações em diversos campos. Também possibilita a sintetização de grafeno em temperaturas menores que as requeridas no processo de CVD tradicional, permitindo a aplicação em substratos poliméricos; mas ainda assim, originando grafeno com mais defeitos que a técnica usual (FERRARI *et al.*, 2015).

A epitaxia de feixe molecular é uma técnica de ultra-alto vácuo, para produção de estruturas epitaxiais de alta qualidade, com controle da ordem de monocamada. Ela tem sido aplicada para crescimento de camadas de grafeno provenientes de fontes de carbono ultrapuras, nos mais diversos tipos de substratos, com temperaturas na ordem de 400 até 1100 °C. O procedimento é capaz de produzir grafeno com qualidade competitiva, mas o tamanho do substrato é limitado, sendo uma aplicação industrial viável apenas para mercados onde dispositivos muito específicos são requeridos (FERRARI *et al.*, 2015).

O grafeno também pode ser sintetizado quimicamente, montando-se blocos de construção de benzeno. Por esse método, moléculas orgânicas se ligam por meio de reações superficiais em temperaturas moderadas (cerca de 200 °C). Esse procedimento oferece a oportunidade de controlar nanografenos com tamanho molecular e formato bem definidos, propriedades que podem ser importantes para uma série de aplicações como transistores, fotodetectores, células solares e sensores. A grande vantagem do processo está na compatibilidade com vários tipos de substratos e associação com camadas orgânicas e inorgânicas. Os principais desafios se baseiam no crescimento em substratos isolantes para aplicações eletrônicas e o desenvolvimento de formas eficientes de transferência do material (FERRARI *et al.*, 2015).

A esfoliação de óxido de grafite em fase líquida, que gera dispersões de óxido de grafeno (*graphene oxide* - GO) e óxido de grafeno reduzido (*reduced graphene oxide* – rGO), tem se sobressaído perante outros métodos, por ser capaz de produzir grandes quantidades de material partindo de grafite em pó ou em flocos, uma matéria-prima abundante e pouco custosa. Além disso, as dispersões produzidas são estáveis em uma série de solventes, inclusive água (KONIOS *et al.*, 2014; ZHONG *et al.*, 2015).

A Figura 2.4 apresenta todas as etapas da esfoliação do óxido de grafite em fase líquida. Primeiramente, o grafite é oxidado; nessa etapa grupos funcionais contendo oxigênio são inseridos na superfície do material e nas camadas de carbono, e, desta forma, o grafite hidrofóbico é transformado em óxido de grafite hidrofílico. Esses grupos de oxigênio reduzem as forças de van der Waals existentes entre as camadas de carbono, tornando o material suscetível à esfoliação, o que permite a obtenção de óxido de grafeno com poucas, ou apenas uma camada. O último passo é a redução química ou térmica do óxido de grafeno, que gera o grafeno convertido quimicamente. O rGO apresenta propriedades muito próximas as do grafeno, mas ainda assim grupos contendo oxigênio estão presentes no material, não o caracterizando como grafeno puro (*graphene pristine* – GP) (GAO *et al.*, 2011).

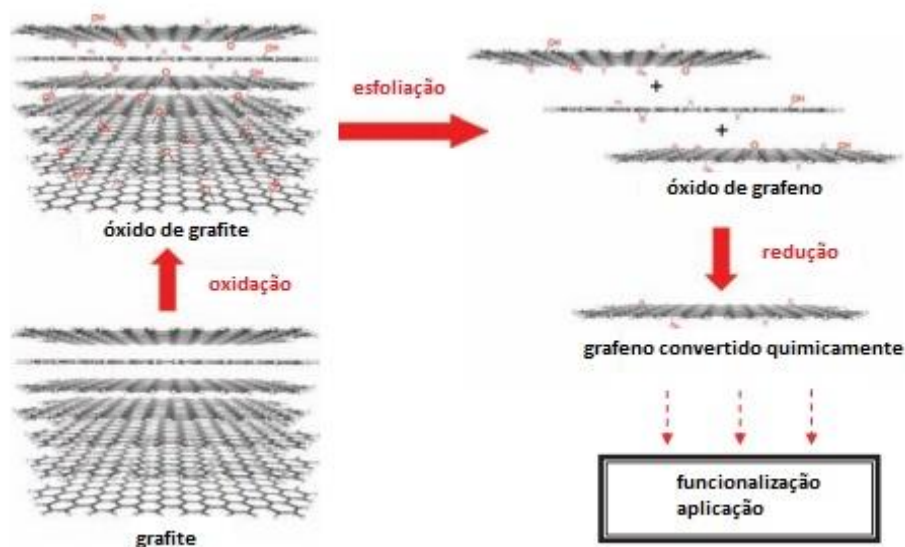


Figura 2.4 - Etapas de produção de grafeno (adaptado de GAO *et al.*, 2011).

2.2 Óxido de grafeno

Óxido de grafeno é definido como um composto bidimensional, constituído de até dez camadas de carbono oriundas da rede original do grafite, que por sua vez, foi oxidado e esfoliado. É um derivado do grafeno, através da introdução de ligações covalentes C-O (DIMIEV *et al.*, 2012; DIMIEV *et al.*, 2014).

A primeira síntese de óxido de grafite foi realizada em 1859 por Brodie e baseava-se na mistura entre uma parte de grafite e três partes de clorato de potássio (KClO₃), promovendo a reação com ácido nítrico (HNO₃) a 60 °C durante o período de quatro dias. Desde então, muitos processos têm sido realizados com a finalidade de proporcionar a oxidação de grafite; são misturas extremamente oxidantes, contendo um ou mais ácidos concentrados e materiais oxidantes (CHEN *et al.*, 2013; HUMMERS *et al.*, 1957).

Staudenmaier aprimorou o método de Brodie, em 1898, pela substituição de dois terços de ácido nítrico (HNO₃) por ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado e introduzindo adições fracionadas de clorato de potássio (KClO₃). Essas modificações tornaram o processo mais oxidante e permitiram a realização de todas as adições em um único recipiente. Ainda assim, a reação necessitava de um período de quatro dias e o perigo era eminente, por conta do risco de explosões (CHEN *et al.*, 2013; HUMMERS *et al.*, 1957).

Em 1958, foi desenvolvido o método amplamente utilizado até a atualidade e o mais importante, o método de Hummers. Elaborado por Hummers e Offeman, esse procedimento consistia em promover a oxidação de uma parte de grafite em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) contendo três partes de permanganato de potássio (KMnO₄) e meia parte do mesmo peso de nitrato de sódio (NaNO₃). O produto final era o óxido de grafite (com mais de dez camadas) ou ácido gráfitico, sem uma otimização das etapas de esfoliação. Mas, provavelmente, óxido de grafeno (com número de camadas igual ou inferior a dez) também era produzido. Perante os métodos anteriores, o método de Hummers trouxe como vantagem: a possibilidade de promover a reação em apenas algumas horas; a substituição de clorato de potássio (KClO₃) por permanganato de potássio (KMnO₄), diminuindo o risco de explosão e o uso de nitrato de sódio (NaNO₃) em vez de ácido nítrico

(HNO₃), eliminando a formação de fumaça tóxica durante a reação (CHEN *et al.*, 2013).

Algumas adversidades ainda remanesciam: a síntese ainda produzia gases tóxicos e os íons residuais de sódio eram difíceis de serem removidos da água de descarte dos procedimentos de produção e purificação do material (CHEN *et al.*, 2013).

Em 2010, MARCANO *et al.* promoveram algumas modificações no método de Hummers, excluindo da reação o nitrato de sódio (NaNO₃), ampliando a quantidade de permanganato de potássio (KMnO₄) e adicionando uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido fosfórico (H₃PO₄) na razão 9:1. Essas modificações foram responsáveis por aumentar a produtividade e diminuir a produção de gases tóxicos, dando origem ao chamado método de Hummers melhorado (CHEN *et al.*, 2013).

ROURKE *et al.*, em 2011, modificaram o método original de Hummers acrescentando nitrato de potássio (KNO₃) e ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) ao grafite. A mistura era constantemente agitada enquanto adicionava-se permanganato de potássio (KMnO₄). Após cinco dias, era introduzida uma solução com 5% de concentração de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e, por fim, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) era introduzido na mistura, marcando o término do processo de oxidação. Após processos de lavagem e centrifugação, os autores obtiveram uma suspensão estável por pelo menos seis meses, sendo um método bastante citado na atualidade (WILSON *et al.*, 2009; ROURKE *et al.*, 2011). Essas etapas finais marcam a modificação em relação ao método de Hummers original, o que resulta como produto final uma dispersão aquosa de óxido de grafeno, e não óxido de grafite.

SHIN *et al.*, em 2013, estudaram um processo adicionando ao grafite uma mistura aquecida de ácido sulfúrico e ácido nítrico (H₂SO₄/HNO₃). Os mesmos demonstraram que as camadas de grafite foram cortadas e esfoliadas mediante a ação do tempo, indicando, assim, que esses ácidos atuam promovendo a quebra e separação dos planos de grafite, o que permite a penetração do agente de oxidação, papel realizado pelo permanganato de potássio (KMnO₄) (CHEN *et al.*, 2013).

Diversas variações do método de Hummers têm sido publicadas, em geral, com mudanças/otimizações nas etapas de esfoliação, uso de tamanhos diferentes de flocos de grafite, diferentes concentrações de oxidante, tempo de reação e

temperatura, sendo também considerados métodos de Hummers modificados (PARK *et al.*, 2018).

PARK *et al.*, em 2018, destacaram os efeitos dessas modificações na reação final. Conforme pode ser observado na Figura 2.5, existem dois processos de oxidação. No primeiro, o grafite puro é oxidado apenas pelos íons MnO_3^+ ; um segundo processo de oxidação oculto ocorre com a liberação do íon permanganato (MnO_4^-). Esse íon apresenta um papel fundamental, pois, como essa reação é endotérmica e o GO é metaestável, quaisquer alterações como tempo, temperatura ou concentração de oxidante, influenciam significativamente nas características físicas e químicas do material. Os autores denominam o produto final, após a eliminação dos oxidantes, como GO+, a suspensão purificada contendo apenas GO e água.

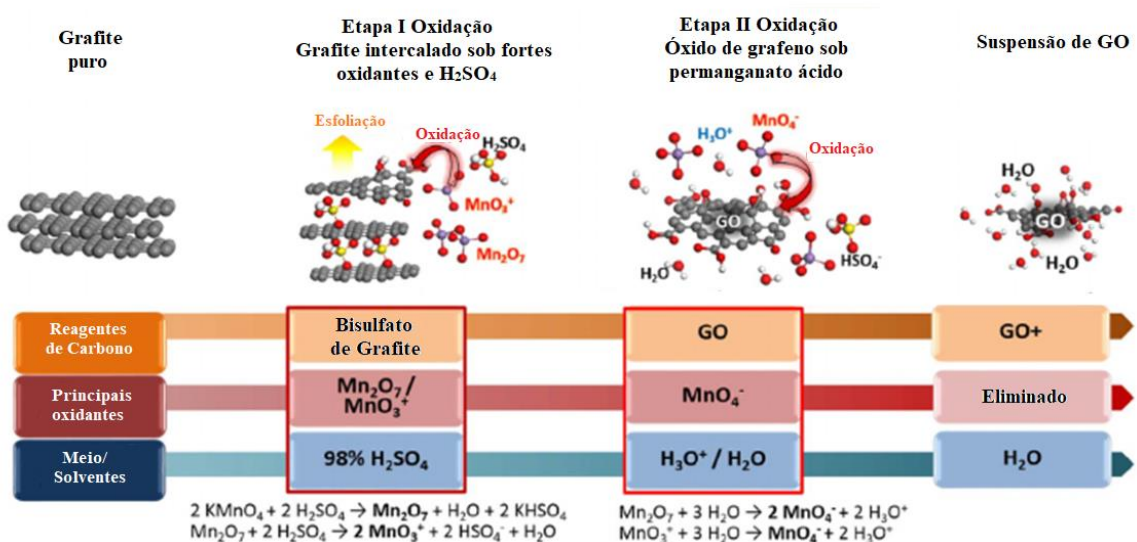


Figura 2.5 - Método de Hummers (adaptado de PARK *et al.*, 2018).

Apresentando coloração marrom escura, o óxido de grafeno tem caráter fortemente hidrofílico e higroscópico. É um material quase amorfo, com composição variável em relação ao método de produção aplicado. A distância interplanar de sua estrutura bidimensional de camadas pode variar entre 0,62 nm até 1,2 nm, de acordo com a quantidade de água absorvida. Além disso, a umidade também é capaz de formar ligações de hidrogênio na estrutura e afetar suas propriedades mecânicas e estruturais (GAO *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2012).

Outro aspecto importante em relação às características do óxido de grafeno é a supracitada presença de grupos contendo oxigênio na sua estrutura, o que

aumenta consideravelmente a banda proibida, resultando em um caráter isolante. A presença destes grupos também torna o material termicamente instável, sofrendo pirólise em altas temperaturas (GAO *et al.*, 2011).

A estrutura e a estequiometria apresentadas pelo GO podem variar de acordo com o grafite empregado na reação, condições de oxidação e tratamentos. O modelo estrutural adotado para o GO tem sido discutido por muitos anos, conforme observado na Figura 2.6, em que são apresentadas as estruturas de GO propostas por vários autores. Dentre todas, a mais aceita é a de Lerf-Klinowski (DREYER *et al.*, 2014).

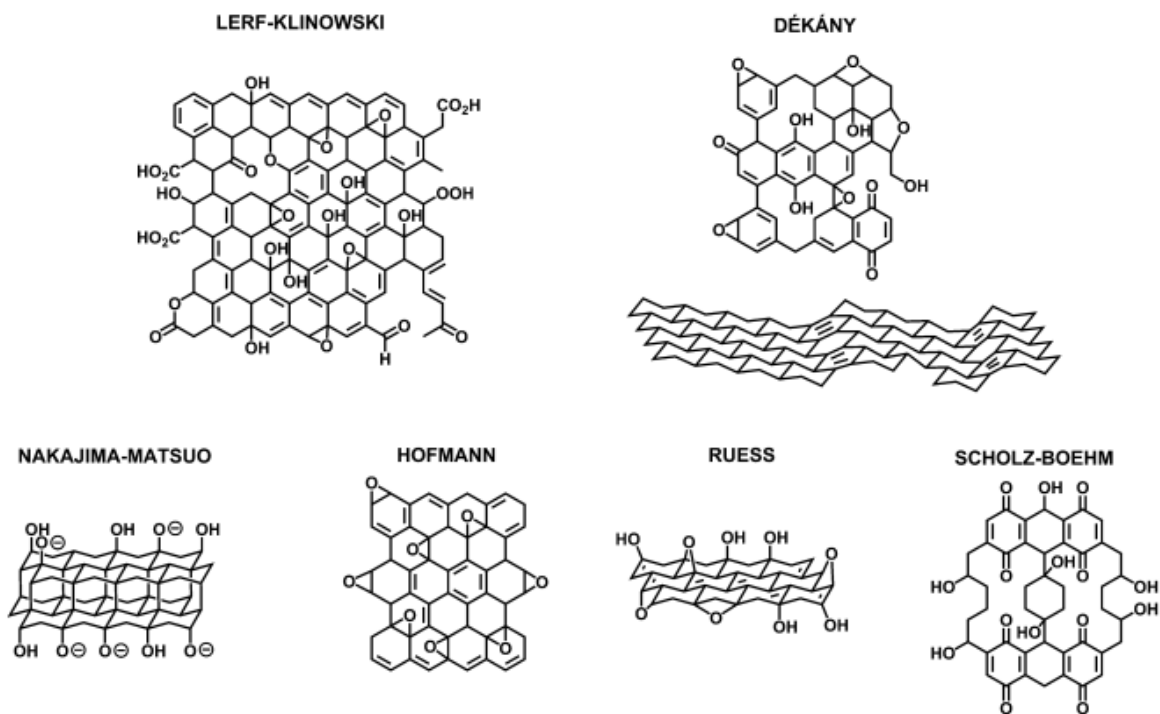


Figura 2.6 – Modelos estruturais propostos para o GO (DREYER *et al.*, 2014).

O modelo de Lerf-Klinowski define duas áreas distintas na estrutura do óxido de grafeno. A primeira, superficialmente funcionalizada, apresenta ligações com átomos de carbono hibridizado sp^2 , muito semelhantes às ligações presentes no grafeno; na segunda, altamente oxigenada, predominam ligações atômicas de carbono hibridizado sp^3 . Grupos funcionais hidroxila e epóxi são propostos nos planos basais, estando segregados em regiões pontuais. Grupos carboxila também são representados, ligados às extremidades das folhas de GO (DREYER *et al.*, 2014).

Os demais modelos apresentados diferem-se basicamente em relação a: extensão da hibridização sp^2 do carbono, presença de grupos epóxidos ou ésteres e existência de ácidos carboxílicos e outras espécies carbonílicas (DREYER *et al.*, 2014).

2.3 Óxido de grafeno reduzido

O termo redução é comumente definido na química inorgânica como: ganho de elétrons ou diminuição do número de oxidação. A definição relativa à química orgânica é mais apropriada para o procedimento, sendo anunciada como: a perda de oxigênio ou o ganho de hidrogênio; qualitativamente o termo tem sentido de conversão de um grupo funcional em uma molécula para uma categoria menor (CHUA *et al.*, 2014).

O rGO é caracterizado como grafeno quimicamente convertido, um tipo de grafeno derivado quimicamente, por conta dos grupos funcionais residuais e defeitos na estrutura. O processo de redução se dá pela remoção parcial de grupos funcionais de oxigênio e recuperação das ligações atômicas de carbono sp^2 (PEI *et al.*, 2012).

Em relação ao mecanismo de redução, uma série de aspectos é importante. A eliminação de grupos funcionais é um deles, sendo que a condutividade é fortemente afetada por grupos funcionais ligados ao plano. Consequentemente, a redução de GO deve estar voltada para a eliminação de grupos epóxido e hidroxila. A mudança da razão C/O também é um forte indicador de redução do GO (GAO *et al.*, 2009).

O grande princípio da redução fundamenta-se no óxido de grafeno reduzido apresentar propriedades as mais similares possíveis ao grafeno puro, obtido por esfoliação mecânica. Por conseguinte, uma série de métodos são empregados para tal fim (PEI *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015).

O processo de redução pode ser classificado, na maioria das vezes, como térmico ou químico. As características físicas e químicas do material resultante são consideravelmente afetadas pelas condições e método de redução definidos.

A redução química é indicada quando se pretende usar o grafeno em associação com materiais sensíveis ao calor, como por exemplo, polímeros ou vidro. Já na redução térmica, os grupos funcionais de GO começam a se decompor em 200 °C e são praticamente removidos completamente até 1000 °C, obtendo-se uma razão C/O de até 13, indicando a efetividade do processo. Uma das desvantagens é a obtenção de camadas mais porosas (devido à remoção de oxigênio de camadas mais profundas), se comparadas às reduzidas quimicamente, conforme pode ser observado na Figura 2.7 (PARK *et al.*, 2018).

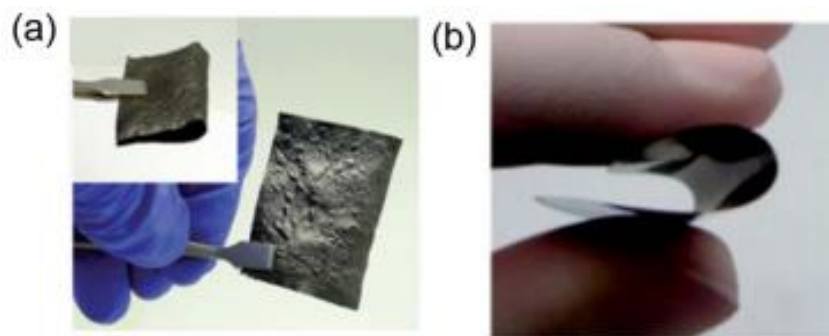


Figura 2.7 – Diferença de porosidade entre óxido de grafeno reduzido a) termicamente e b) quimicamente (YANG *et al.*, 2013; JUNG *et al.*, 2013).

2.3.1 Redução Térmica

A redução térmica pode ser subdividida em duas vertentes: recozimento térmico e redução por micro-ondas ou fotorradiação. O recozimento térmico consiste em aquecer as dispersões de GO, promovendo assim a redução unicamente por essa via. O aumento da temperatura faz com que os grupos funcionais de oxigênio ligados aos átomos de carbono se decomponham em gases, gerando pressão entre as camadas do material (PEI *et al.*, 2012).

Esse método poderia ser considerado promissor para produções em larga escala, a não ser pelo fato de o processamento gerar apenas folhas muito pequenas de grafeno, quando realizada na dispersão líquida. Isso ocorre devido à decomposição dos grupos funcionais de oxigênio, que resulta na remoção de átomos de carbono da rede, criando um material com folhas de tamanho reduzido e muitos defeitos, o que, conseqüentemente, prejudica as propriedades elétricas do

material. Uma das alternativas para evitar que as folhas de GO se quebrem em pequenos pedaços durante a redução térmica é realizá-la apenas depois da formação de materiais macroscópicos, como por exemplo, filmes ou pós. Adotando este procedimento, a temperatura de redução também é diminuída, minimizando as chances de decomposição (PEI *et al.*, 2012).

A temperatura utilizada no procedimento também afeta consideravelmente o nível de redução e as propriedades elétricas do material: quanto maior é a temperatura de redução, maior é a condutividade. A atmosfera do procedimento também é um fator importante, uma vez que o efeito do oxigênio do ar no GO será muito pronunciado com o aumento da temperatura, e uma atmosfera inerte pode se fazer necessária (PEI *et al.*, 2012).

Alguns autores utilizaram diversas temperaturas para promover a redução do óxido de grafeno. WU *et al.*, em 2009, partiram de óxido de grafite aquecido a 2000 °C e obtiveram grafeno com condutividade de 2000 S/cm. WANG *et al.*, em 2008, demonstraram que filmes finos de GO poderiam ser reduzidos a 500 °C, 700 °C e 1100 °C, sendo que os filmes reduzidos nas maiores temperaturas apresentaram condutividade elétrica de 550 S/cm (PEI *et al.*, 2012).

BECERRIL *et al.*, em 2008, reduziram filmes de GO a 1000 °C em uma atmosfera inerte, obtendo condutividade de 100 S/cm. Já WU *et al.*, em 2009, demonstraram que GO pode ser reduzido a 450 °C, sendo a condutividade elétrica reportada aproximadamente 1000 S/cm. LIM *et al.*, em 2012, provaram que filmes de GO podem ser reduzidos se expostos a 350 °C por 1 h, sob atmosfera de hidrogênio e argônio, atingindo condutividade de 0,7 S/cm. WANG *et al.*, em 2012, propuseram a redução utilizando temperatura de 300 °C em atmosfera ambiente durante apenas 5 min, o que resultou em uma condutividade elétrica de 10,7 S/cm.

De acordo com os resultados obtidos pelos autores, é possível observar que a redução térmica é extremamente efetiva; mesmo em alguns casos em que é necessária a aplicação de altas temperaturas e condições específicas, o procedimento é acessível. A restrição mais crítica diz respeito ao substrato no qual o filme é preparado, pois muitas vezes o material-base para a produção dos filmes é vidro ou polímero, conhecidos por possuírem pontos de fusão baixos, impedindo a utilização de altas temperaturas.

A redução por micro-ondas ou por fotorradiação tem como principal vantagem o fato de não utilizar altas temperaturas. A redução por micro-ondas, demonstrada

por ZHU *et al.*, em 2010, é um método que aquece o material de forma rápida e uniforme, utilizando um equipamento de micro-ondas convencional, em atmosfera ambiente por apenas 1 min, para reduzir o óxido de grafite. As condutividades elétricas reportadas foram de 2,74 S/cm (PEI *et al.*, 2012).

TUNG *et al.*, em 2018, reduziram dispersões de GO, também em um micro-ondas convencional, com 1000W de potência por 1-2 minutos e foram capazes de produzir filmes com alta resistência de folha a partir desse material ($1,45 \times 10^7 \Omega/\square$).

A redução por fotorradiação é realizada com um flash de lâmpada de xenônio, comumente encontrado em câmeras fotográficas, sendo realizada em temperatura ambiente e requerendo uma fração de segundos. ZHANG *et al.*, em 2010, utilizaram esse método e obtiveram filmes de rGO com condutividades de 256 S/cm. Já PARK *et al.*, em 2015, adotaram o mesmo procedimento com apenas um pulso de flash de 20 ms e conseguiram filmes com condutividade de 17,55 Ω/\square .

2.3.2 Redução Química

Comparada à redução térmica, a redução química é um método simples e barato, pois não requer equipamentos específicos nem atmosfera controlada. Esse tipo de redução geralmente é conduzido em temperatura ambiente ou aquecimentos moderados.

A redução química efetiva de GO em grafeno se caracteriza por alguns fatores: primeiramente, é observada uma modificação na coloração original, passando do marrom escuro característico do GO para o preto; a hidrofobicidade é aumentada; a quantidade de oxigênio no material é reduzida, geralmente representado pelo aumento da relação C/O; a agregação das folhas também eleva-se, por conta da remoção de oxigênio; e, por fim, a condutividade elétrica é aumentada (CHUA *et al.*, 2014).

Apesar de a descoberta do óxido de grafite possuir cerca de 150 anos, a aplicação de métodos químicos para remoção de grupos funcionais de oxigênio no material só foi realizada em 1963, por Brauer, usando hidrazina. Já a primeira redução de GO com hidrazina foi reportada por STANKOVICH *et al.*, em 2007 (*apud* CHUA *et al.*, 2014).

A redução química por hidrazina (N_2H_4) consiste na adição do reagente líquido à dispersão de GO. Sendo um agente redutor, a ação da hidrazina resume-se na remoção do oxigênio, enquanto este é consumido pelo nitrogênio e água (CHUA *et al.*, 2014; PEI *et al.*, 2012). Como resultado, o rGO obtido apresenta caráter hidrofóbico e é composto por folhas agregadas de grafeno. A maior condutividade obtida em filmes de rGO produzidos por esse método foi de 99,6 S/cm. Mesmo sendo amplamente utilizado na indústria, este material é perigoso, potencialmente explosivo e altamente tóxico (CHUA *et al.*, 2014; PEI *et al.*, 2012; FERNANDEZ-MERINO *et al.*, 2010).

Outros reagentes de redução química são bastante difundidos. É o caso dos hidretos metálicos como: hidreto de sódio, boro-hidreto de sódio, hidreto de alumínio e lítio. No entanto, esses agentes apresentam grande reatividade com água, que é o principal solvente do GO (PEI *et al.*, 2012).

Agentes redutores contendo enxofre também já foram reportados. KIM *et al.*, em 2012, estudaram a redução de rGO pela adição apenas de ácido sulfúrico. É um método simples, efetivo e ecologicamente correto. Através dessa estratégia, é possível obter condutividades elétricas expressivas e próximas às alcançadas pela redução por hidrazina, de cerca de 51 S/cm. A principal desvantagem dessa abordagem está no fato de traços de enxofre estarem presentes na caracterização do material, introduzindo um contaminante na estrutura do grafeno (CHUA *et al.*, 2014).

Recentemente, redução com ácido iodídrico (HI) foi descrita por PEI *et al.*, em 2010, obtendo condutividade elétrica de 300 S/cm. A redução ocorre pela reação de abertura do grupo epóxi e substituição do grupo hidroxila por um átomo de halogênio, sendo este facilmente eliminado. Dentre as principais vantagens desse método estão: possibilidade de reduzir GO na forma de filmes, pó ou coloide, e obtenção de filmes com flexibilidade maior que a esperada em outros métodos (PEI *et al.*, 2012).

Para facilitar a aplicação e a funcionalização do rGO, polímeros, surfactantes e amônia têm sido adicionados às reações com o propósito de promover a estabilidade da solução coloidal, através da repulsão eletrostática, e alterar o estado das cargas presentes no material. A amônia tem a função de tornar o pH da dispersão básico e o polímero de envolver as folhas de grafeno, ambos prevenindo a aglomeração e tornando a utilização do material praticável (PRUNA *et al.*, 2013).

PRUNA *et al.*, em 2013, conduziram a redução de GO adicionando ácido ascórbico e o polímero PSS. O material resultante apresentou excelente solubilidade e estabilidade em água, comprovando que o PSS colaborou profundamente na funcionalização das moléculas, prevenindo a agregação do rGO. A utilização de ácido ascórbico mostrou-se efetiva para a redução do GO, com a vantagem de ser simples, mais barata e principalmente ecologicamente correta, se comparado à hidrazina.

O ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C, é um nutriente com propriedades antioxidantes. A redução ocorre pela liberação de dois prótons - ácido desidroascórbico é formado - os quais têm afinidade para se ligarem com grupos funcionais como hidroxilas e epóxi, fixando-se nos planos basais de GO e formando moléculas de água (PRUNA *et al.*, 2013).

FÉRNANDEZ-MERINO *et al.*, em 2010, compararam a redução por vitamina C com outros métodos tradicionais e comprovaram a eficiência da técnica, alcançando condutividades elétricas da ordem de 77 S/cm. ZHANG *et al.*, em 2010, realizaram a redução com ácido ascórbico em conjunto com L-triptofano obtendo condutividade elétrica de 8 S/cm, valor comparável aos encontrados em reduções realizadas com hidrazina.

DE SILVA *et al.*, em 2018, demonstraram que a redução por ácido ascórbico é capaz de remover os grupos funcionais de oxigênio do GO de forma relativamente rápida e com uma pequena quantidade de reagente. A taxa de redução é maior nos primeiros 30 minutos; em 50 minutos, GO e rGO ainda coexistem, mas, em um curto período, a razão C/O pode chegar a 12.

A Figura 2.8 apresenta uma representação esquemática dos efeitos da redução por ácido ascórbico no GO. Observa-se a diminuição dos grupos funcionais de oxigênio e hidrogênio.

Outros reagentes considerados ecologicamente corretos têm sido investigados. Glucose, frutose, celulose, glicina, citrato de sódio, albumina sérica, dopamina, extrato de chá verde, micro-organismos, aminoácidos entre outros. BO *et al.*, em 2014, estudaram os efeitos do ácido caféico na redução de GO, apresentando melhores resultados que outros métodos “verdes”.

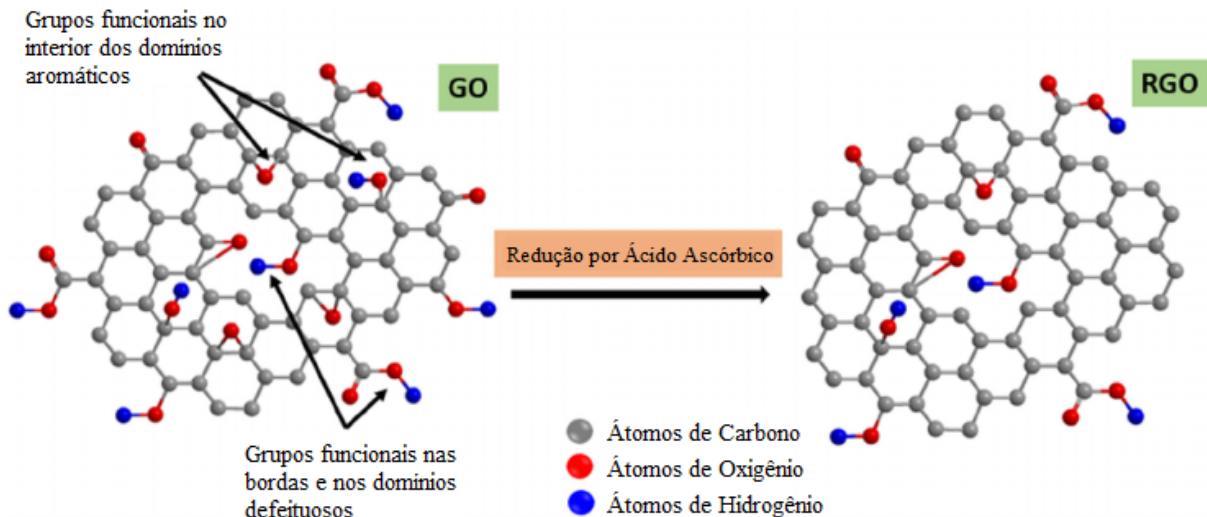


Figura 2.8 – Representação esquemática dos grupos funcionais de oxigênio presentes no GO e rGO antes e depois da redução por ácido ascórbico (adaptado de DE SILVA *et al.*, 2018).

VELASCO-SOTO *et al.*, em 2015, compararam reduções por hidrazina, ácido ascórbico, glucose e frutose. Concluíram que os últimos, além de apresentarem menor impacto ambiental que o primeiro, também permitem o controle da banda proibida.

AGHARKAR *et al.*, em 2014, apresentaram uma resenha levando em conta a aplicação de uma série de agentes redutores naturais dentre os quais: diversas bactérias, biomoléculas, extratos de frutas e plantas como cereja, laranja, cenoura, coco entre outras. A redução “verde” é um campo muito recente e pouco explorado, com possibilidade de descobertas de novos agentes redutores eficientes, naturais, ecologicamente corretos e inovadores.

Alguns autores também propõem reduções em várias etapas, a fim de obter um método que reduza o GO unindo características de diversos agentes. Por exemplo, GAO *et al.*, em 2009, propuseram a redução por 3 passos, utilizando boro-hidreto de sódio, ácido sulfúrico e posteriormente recozimento térmico.

2.4 Processamento das dispersões de GO e rGO

Após sua funcionalização, o grafeno pode ser aplicado de diversas formas em inúmeras áreas. A produção de revestimentos, filmes e camadas a partir de GO e rGO tem sido examinada progressivamente.

Esses filmes podem ser destinados a aplicações eletrônicas, por conta das já citadas propriedades elétricas do grafeno. A aplicação como recobrimento condutor e transparente é um dos focos. Em 2010, PHAM *et al.* reportaram filmes com alta condutividade elétrica e transmitância, mas ainda assim a resistência de folha foi considerada alta para aplicações eletrônicas. Outro problema é a estabilidade da solução geralmente ser de apenas algumas semanas, impedindo a funcionalidade industrial. Existem aplicações dos filmes também em supercapacitores e baterias, células a combustível, células solares sensibilizadas por corantes, fotoanodos e catodos (TONG *et al.*, 2013).

As propriedades do grafeno também fazem dele um bom candidato para produção de camadas protetoras. Revestimentos antioxidação e anticorrosivos em diversos metais já foram estudados com sucesso; barreiras para proteção contra umidade e oxigênio também já foram reportadas. Além disso, a hidrofobicidade do rGO permite que este seja empregado como revestimento hidrofóbico transparente em substratos de vidro (TONG *et al.*, 2013).

A estrutura bidimensional do grafeno permite sua aplicação como sensor ou absorvedor. Já foram reportados estudos relacionados a aplicações como biossensores, sensores de umidade, filmes de barreira de gás, absorvedor para cromatografia líquida de alta eficiência entre outras (TONG *et al.*, 2013).

2.4.1 Métodos de Produção de Filmes

Variadas metodologias são aplicadas para a produção de filmes e revestimentos de GO e rGO. A técnica de sol-gel é amplamente empregada para tal fim. A solução é composta pela parte coloidal, que age como um precursor para o gel (líquido). Após a deposição, a parte líquida da solução precisa ser eliminada através de um procedimento de secagem, sendo também necessário um tratamento térmico de recozimento para consolidação da camada. As grandes vantagens deste procedimento são: o baixo custo, a possibilidade de recobrimento de formas

complexas, bom controle do produto final e a ausência de altas temperaturas. Ainda assim, não é possível produzir filmes com espessuras muito baixas e a necessidade do tratamento térmico gera fissuras e defeitos nos filmes (TONG *et al.*, 2013).

A produção de filmes de GO e rGO também pode ser executada através da aplicação direta e secagem em temperatura ambiente. É um método extremamente simples, barato e sem a necessidade de nenhum equipamento especial, possibilitando o recobrimento de peças com formatos complexos. A grande desvantagem do uso dessa técnica é a fragilidade da camada e a baixa aderência, uma vez que não é realizado nenhum tratamento térmico (TONG *et al.*, 2013).

Outra estratégia utilizada para fabricação de filmes é a deposição eletroforética, que pode ser catódica ou anódica. A técnica baseia-se no carregamento das partículas sólidas da solução para o substrato, que está carregado com cargas opostas. Permite a consolidação de camadas uniformes e densas, utiliza equipamentos simples e de baixo custo e não limita o formato do substrato a ser depositado. Por outro lado, o elemento a ser recoberto obrigatoriamente deve ser condutor, impossibilitando a aplicação da técnica em alguns setores (TONG *et al.*, 2013; BESRA *et al.*, 2007). LIU *et al.*, em 2018, produziram filmes de grafeno e nanofios de prata para aplicação como filme transparente e condutor utilizando deposição eletroforética, obtendo resistência de folha de $0,77 \Omega/\square$ e 75,7% de transmitância

A secagem por atomização é igualmente aplicada para o mesmo fim. Resume-se na obtenção de um pó seco através da exposição da suspensão de GO ou rGO a um gás quente. A solução “seca” é dispersa pelo substrato através de um *spray* atomizador com tamanho de agulha variável, de acordo com a aplicação almejada. Um dos problemas dessa técnica é a aglomeração e a heterogeneidade do filme, impedindo aplicações eletrônicas (TONG *et al.*, 2013).

O procedimento de deposição de camada por camada, do inglês *layer by layer* (LBL), compreende a utilização de cargas opostas para permitir que o filme se forme no substrato, sendo essa deposição cíclica, formando uma deposição multicamadas. Devido à realização de várias camadas, as chances de o substrato apresentar áreas sem recobrimento são pequenas (SHENG *et al.* 2011).

A técnica de impressão por transferência consiste em transferir parte de, ou completamente, um filme de um substrato para outro substrato. Por exemplo, um filme de rGO pode ser produzido em uma membrana por filtragem a vácuo e ser

transferido para um substrato de quartzo. Dependendo da espessura dos filmes, é possível alcançar transparência de 80% e resistência de folha de 1-2 k Ω/\square (ZHENG *et al.*, 2014).

Outra técnica bastante difundida para produção de filmes de grafeno é a Langmuir-Blodgett, que consiste em um método capaz de controlar a orientação molecular e empacotamento, baseando-se em uma deposição de camada por camada em escala molecular. Para a produção utiliza-se uma montagem específica para a técnica, consistindo em um recipiente para líquidos com as paredes móveis e uma placa de platina, para monitoramento da pressão da superfície durante a compressão do líquido. As folhas de GO ficam flutuando na superfície de uma dada subfase (geralmente água), enquanto as paredes são comprimidas uma em direção a outra. Quando a pressão superficial é atingida, o substrato é imerso na água e retirado a uma velocidade controlada, ocorrendo assim a deposição uniforme das folhas de GO (ZHENG *et al.*, 2014). ZHENG *et al.*, em 2011, foram capazes de produzir filmes transparentes e condutores com 500 Ω/\square de resistência de folha e 90% de transmitância utilizando Langmuir-Blodgett.

Outras três técnicas são amplamente aplicadas para obtenção de filmes de grafeno, são elas: *dip coating*, *spin coating* e *spray coating*. Estas serão descritas mais detalhadamente, por serem consideradas as mais acessíveis e favoráveis para as aplicações desejadas no presente trabalho.

2.4.1.1 *Dip Coating*

O *dip coating* (deposição por imersão) é amplamente empregado em pesquisas científicas, dada a sua facilidade de realização, capacidade de recobrimento de substratos com formatos complexos, baixo custo e ausência de equipamentos sofisticados. A maior desvantagem desse método é o fato de não ser aconselhada a ampliação para escala industrial, por causa da heterogeneidade de espessura dos filmes (TONG *et al.*, 2013).

A metodologia da técnica é dividida em cinco etapas distintas: (i) primeiramente, o substrato é imerso na dispersão em velocidade constante; (ii) em

seguida, o substrato permanece na solução por um período arbitrário, estipulado pelo operador; (iii) enquanto o substrato é removido da solução o filme se deposita na superfície, sendo a espessura proporcional à velocidade de remoção, que também é controlada – quanto menor a velocidade de retirada do substrato, mais fina é a camada; (iv) o líquido excedente é drenado da superfície; (v) por último, o solvente é evaporado, para a formação de um filme fino (TONG *et al.* 2013; OKUYUCU *et al.*, 2013).

A Figura 2.9 ilustra a formação de um filme pela técnica de *dip coating*. Observa-se a consolidação da camada por tensão superficial e evaporação do solvente ao final da imersão.

Diversos autores já empregaram a técnica para depositar camadas de grafeno atuando em múltiplas aplicações. GE *et al.*, em 2013, relataram o uso de *dip coating* para preparação de eletrodos supercapacitores de alto desempenho, processando grafeno e dióxido de manganês. A alta capacitância específica alcançada e o baixo custo de produção permitiram aos autores sugerirem a produção comercial do material.

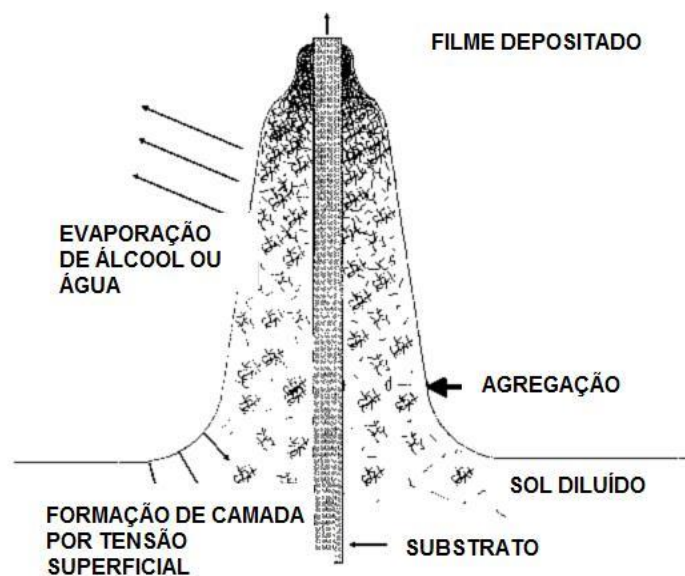


Figura 2.9 – Formação da camada por dip coating (adaptado de BRINKER *et al.*, 1991).

Corpos de alumínio recobertos por grafeno, pelo método de *dip coating*, foram reportados por LIU *et al.*, em 2015, com o intuito de formar uma camada anticorrosiva no metal. A caracterização dos filmes mostrou a boa consolidação e uniformidade da camada e as análises de polarização potenciodinâmica

demonstraram a efetividade do tratamento, com um aumento expressivo da resistência à corrosão.

JEON *et al.*, em 2014, estudaram camadas de GO formadas por *dip coating* para dispositivos semicondutores orgânicos, demonstrando uma ótima eficiência (6,9%) e sendo um potencial substituto para o ITO, que é o material amplamente utilizado.

ZHAO *et al.*, em 2010, prepararam filmes condutores e transparentes de GO, recobrando substratos de PET pelo método de *dip coating*. Os resultados obtidos demonstram a eficiência do método, com resistência de folha de aproximadamente $840 \Omega/\square$ e transparência de 78%.

KUMAR *et al.*, em 2017, prepararam filmes transparentes e condutores por esta técnica e alcançaram $12,55 \times 10^3 \Omega/\square$ de resistência de folha e 97,98% de transmitância. ANIS *et al.*, em 2018, produziram filmes transparentes e condutores de rGO com nanofios de prata pelo método supracitado, obtendo $70 \Omega/\square$ de resistência de folha e 80% de transmitância.

2.4.1.2 *Spin Coating*

Esse procedimento utiliza soluções para recobrimento de substratos planos e sua aplicação é consolidada tanto na área acadêmica quanto na indústria. Os filmes obtidos são homogêneos, densos e com baixas espessuras. Três etapas estabelecem a técnica: a amostra é fixada no equipamento e toda sua superfície é recoberta pela solução; a força centrífuga de rotação do instrumento é responsável pela formação da camada uniforme; o solvente é removido por evaporação e um filme fino é formado (TONG *et al.*, 2013).

A grande desvantagem do procedimento é a viabilidade da técnica apenas em substratos planos, impedindo o recobrimento de outros formatos. Não obstante, o emprego dessa estratégia é frequente em estudos.

SATISH *et al.*, em 2013, produziram filmes de GO por *spin coating* em diferentes substratos, concluindo que o aumento da velocidade de rotação influencia

diretamente na espessura da camada obtida, e que esta era uniforme em sua extensão.

A técnica também foi empregada por ROBINSON *et al.*, em 2008, para a obtenção de camadas de rGO para aplicação em ressonadores de radiofrequência; os filmes ultrafinos apresentaram altos fatores de qualidade nunca antes reportados. LUE *et al.*, 2015, elaboraram um filme compósito de GO e Nafion para aplicação em células a combustível, demonstrando o bom desempenho da camada.

GUO *et al.*, 2010, produziram filmes condutores e flexíveis de grafeno. A qualidade das camadas indicou que estas podem ser aplicadas com sucesso em eletrodos transparentes e sensores, diminuindo significativamente os custos de produção, se comparado aos métodos empregados usualmente. Os filmes apresentaram transparência de 70% e resistência de folha de $8 \times 10^4 \Omega/\square$.

Em 2008, BECERRIL *et al.*, produziram filmes de rGO com diferentes velocidades de rotação. Foram obtidas transmitâncias de 80% e resistências de folha de aproximadamente $10^2 \Omega/\square$, indicando potencial emprego como filme transparente e condutor em dispositivos eletrônicos, sendo capaz de substituir o ITO.

WATCHAROTONE *et al.*, em 2007, já haviam demonstrado que filmes de grafeno e sílica depositados por *spin coating* eram capazes de serem aplicados como filmes transparentes e condutores (*transparent and conductive films* – TCFs), apresentando condutividades elétricas próximas às obtidas com nanotubos de carbono.

YAMAGUCHI *et al.*, 2010, também produziram filmes de grafeno para aplicação como condutor transparente e alcançaram uma resistência de folha de $1 \text{ k}\Omega/\square$ e 70% de transmitância aplicando 2000 rpm em múltiplas camadas. Os filmes apresentaram 100% de reprodutibilidade, espessura controlável e alta homogeneidade.

2.4.1.3 *Spray Coating*

Spray é um método amplamente aplicado na indústria, facilmente adaptável para produções em larga escala, capaz de recobrir diversos substratos, de variados formatos e com grande variabilidade de parâmetros, permitindo obtenção de filmes com distintas morfologias. O aparato da técnica abrange uma pistola de *spray* ou um aerógrafo e um gás para transporte da solução. Se comparado a outros métodos de deposição, é extremamente simples e de baixo custo (TONG *et al.*, 2013).

IZQUIERDO *et al.*, em 2005, apresentaram um estudo comparativo entre o método de *spray*, *dip coating* e *spin coating*. Os autores concluíram que, dentre todos, o método de *spray* é o mais facilmente controlado, por conta da grande variação que pode ser aplicada aos parâmetros. Outro fator de grande importância é o tempo gasto na produção dos filmes; o processo de *spray coating* é demasiadamente mais rápido. Enquanto para deposição de vinte camadas em um processo de *spray* demoram-se apenas alguns segundos, o método de *dip coating* pode despende até duas horas.

Na atualidade, vários estudos têm desenvolvido a técnica de *spray* para formação de filmes nas mais diversas aplicabilidades. PU *et al.*, 2013, produziram filmes compósitos de grafeno e nanotubos de carbono pelo método supracitado em substratos metálicos, para controle da molhabilidade de água. Foi utilizado um aerógrafo com nitrogênio como gás de arraste (0,2 MPa). Após a deposição, os substratos foram aquecidos a 50 °C para eliminação do solvente. Os filmes obtidos eram contínuos, hidrofóbicos, condutores e com baixa adesão de moléculas de água.

LI *et al.*, em 2015, estudaram a aplicação de filmes de grafeno como barreira de umidade em embalagens poliméricas para alimentos. Diferentes tempos de cura foram abordados. Os autores demonstraram que os filmes obtidos por *spray* apresentaram propriedades satisfatórias para tal fim. IBRAHIM *et al.*, em 2018, estudaram a produção de filmes de GO por *spray coating* para separação de gases, demonstrando um método eficiente, econômico, escalável e com características muito similares ao método tradicional, que é a filtragem. Já MOON *et al.*, em 2013, exploraram a aplicação de *spray* de grafeno como camada protetora para eletrodos condutores e transparentes flexíveis, comprovando o incremento da hidrofobicidade e da resistência de folha no material.

BAYER *et al.*, em 2017, examinaram a aplicação de GO por *spray* diretamente na camada eletrocatalítica em células a combustível. Os autores

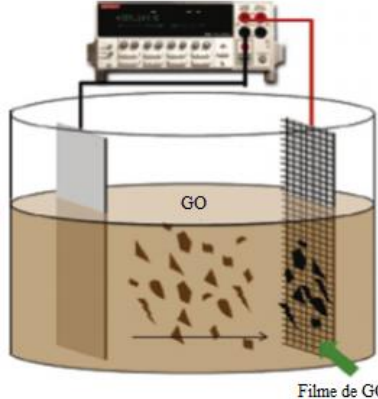
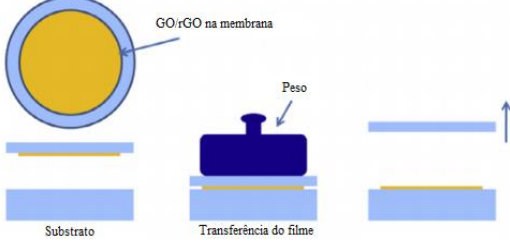
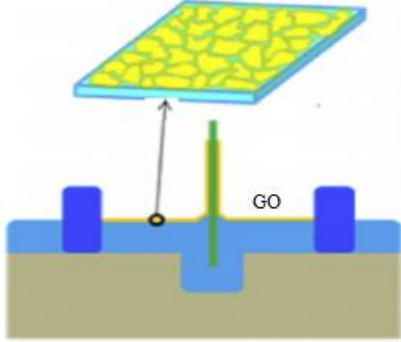
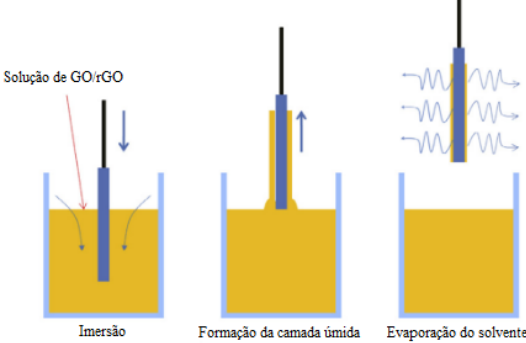
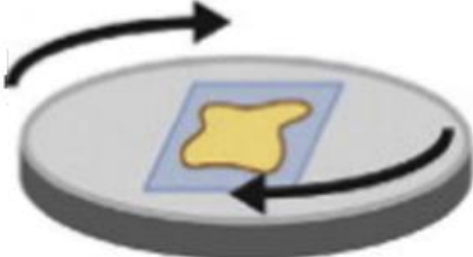
concluíram que a diminuição da espessura da camada, devido ao emprego dessa técnica, melhora significativamente a densidade de potência do dispositivo.

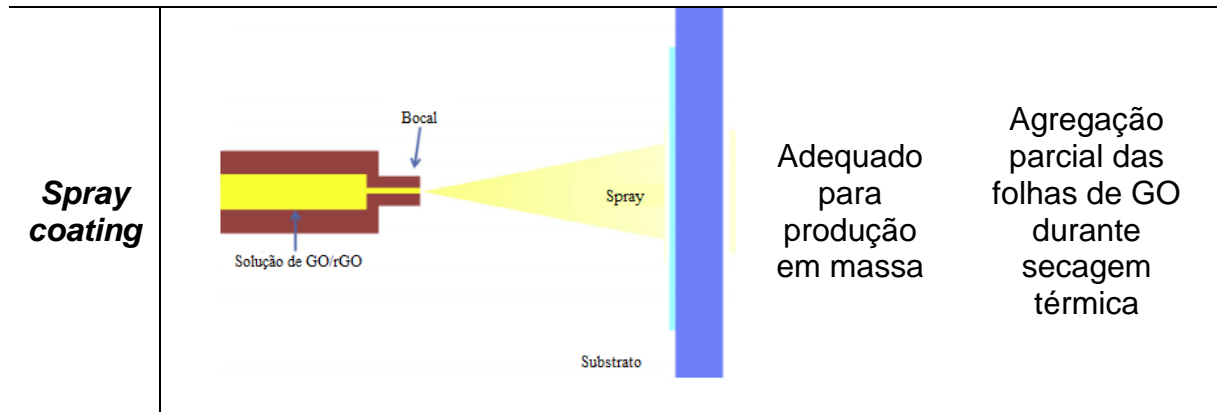
Em 2016, NAGAVOLU *et al.* utilizaram filmes de rGO obtidos pela técnica supracitada para aplicação como contraeletrodo em células solares sensibilizadas por corante (*Dye sensitized solar cells* - DSSC), alcançando eficiência em torno de 4%, valores considerados promissores, dada a facilidade do procedimento de produção. Outra aplicação em células fotovoltaicas, mas nesse caso as orgânicas, foi reportada por PARK *et al.*, em 2012. Os autores estudaram a influência de filmes de GO e rGO funcionalizados com os polímeros (poli(etilenodioxitiofeno) / poli(estirenosulfonato) - PEDOT/PSS) na eficiência das células, obtendo transmitância em torno de 88%, resistência de folha de $12,5 \text{ k}\Omega/\square$ e eficiências em torno de 3%. NOTTE *et al.*, em 2018, também produziram células orgânicas depositando parte das camadas pelo método de *spray*, utilizando um aerógrafo comercial e alcançando uma eficiência de 3,1%. Os mesmos autores, também em 2018, foram capazes de produzir células orgânicas em substratos poliméricos flexíveis utilizando a técnica em questão, reportando 3% de eficiência e sendo o primeiro dispositivo obtido totalmente por *spray*.

SOLTANI-KORDSHULI *et al.*, em 2016, reportaram um procedimento de fabricação de filmes compósitos de grafeno e PEDOT:PSS através do recobrimento por *spray* com vibração do substrato. Foram observados altos valores de condutividade de 298 S/cm e transparência comparáveis ao ITO, indicando uma potencial aplicação como TCF. SHI *et al.*, em 2015, estudaram filmes de rGO para o mesmo fim e, seguindo o revestimento por *spray* simples, obtiveram valores de resistência de folha de $58 \text{ k}\Omega/\square$ e transmitância de 68,69%, resultados abaixo do ideal para tal aplicação, mas com grande potencial. TUNG *et al.*, em 2018, produziram filmes transparentes e condutores de rGO por *spray* ultrassônico com resistência de folha de aproximadamente $1,45 \times 10^7 \Omega/\square$ e transmitância de 87%.

A Tabela 2.1 exibe um comparativo dos principais métodos de deposição empregados para produção de filmes de GO e rGO, com vantagens e desvantagens. Observa-se que as técnicas de *dip*, *spin* e *spray coating* são realmente mais simples, baratas e escaláveis que as demais.

Tabela 2.1 – Comparativo entre os principais métodos de deposição de filmes de grafeno empregados na atualidade (adaptado de ZHENG et al., 2014).

Método	Figura esquemática	Vantagens	Desvantagens
Deposição Eletrofo-rética	 <p>Filme de GO reduzido</p>	Potencialmente adequado para produção em massa	Deposição aleatória de folhas de GO, aplicável apenas para substratos condutores
Impressão por transferência	 <p>GO/rGO na membrana</p> <p>Substrato</p> <p>Peso</p> <p>Transferência do filme</p>	Alta eficiência e qualidade	Transferência de filmes relativamente espessos e com baixa transparência
Langmuir-Blodgett	 <p>GO</p>	Controle de deposição de folhas e espessura	Velocidade de produção reduzida
Dip coating	 <p>Solução de GO/rGO</p> <p>Imersão</p> <p>Formação da camada úmida</p> <p>Evaporação do solvente</p>	Processo simples e barato	Folhas de GO depositadas randomicamente
Spin coating		Adequado para produção em massa	Uniformidade não é garantida



2.5 Aplicação em células solares

A conversão de luz solar em energia elétrica é uma das soluções mais interessantes para a atual crise energética mundial, vista a grande exploração de combustíveis fósseis e outros meios extremamente poluentes. Para que essa conversão de luz solar em energia seja alcançada, é necessário o emprego de uma célula solar, que precisa ser estável e com preço competitivo em relação a outras fontes (LEE *et al.*, 2017).

Uma célula solar gera energia por meio da absorção de luz e conversão desta em eletricidade. Muitos tipos de células têm sido fabricados desde a descoberta do efeito fotovoltaico, e a eficiência desses dispositivos varia de acordo com os materiais utilizados e os métodos de fabricação (IQBAL *et al.*, 2018).

A primeira geração de células é baseada no silício cristalino, apresenta um custo elevado de produção, eficiência recorde de 26,7% (silício monocristalino) e domina o mercado, com 90% de participação. A segunda geração é formada por células de filmes finos produzidas com silício amorfo (α -Si), seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe). As células de CdTe e CIGS apresentam conversão máxima de 22,9% e uma participação tímida no mercado, apenas 10%. A grande vantagem é o custo de produção reduzido, se comparadas à primeira geração. A terceira geração de células, ainda em fase inicial de comercialização, apresenta fotoconversão máxima de cerca de 22,7% (perovskita) e essas podem ser: orgânicas, formadas por semicondutores a base de carbono ou sensibilizadas por corantes, formadas por corantes e eletrólito. Os avanços tecnológicos dessas

células provêm do fato de serem leves e flexíveis, permitindo aplicações de baixo custo e em grandes áreas (VASCONCELOS, 2013; GREEN *et al.*, 2018).

A Figura 2.10 exibe a estrutura básica desses dispositivos fotovoltaicos. As células são formadas por uma série de camadas com diferentes funções, são elas: eletrodos, camada fotoativa e camadas de transporte de portadores. Os materiais empregados como eletrodos devem possuir alta transparência, baixa resistência de folha e alta estabilidade. As camadas fotoativas são projetadas para capturar um espectro mais amplo de luz, maior mobilidade dos portadores de cargas e possuírem maior estabilidade térmica e fotoquímica. Já as camadas de transporte de portadores incluem as camadas de transporte de elétrons e buracos, são empregadas para melhorarem essa relação de portadores, através da redução da taxa de recombinação de elétrons e buracos (IQBAL *et al.*, 2018).

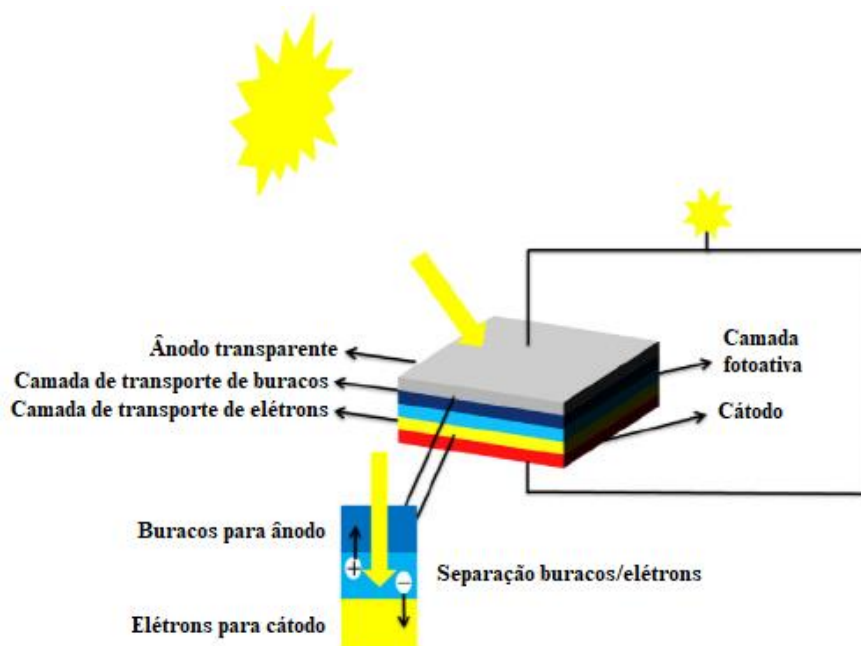


Figura 2.10 – Estrutura de uma célula solar composta de uma camada fotoativa, camadas para transporte de elétrons e buracos e eletrodos frontais e traseiros (adaptado de IQBAL *et al.*, 2018).

O Brasil, apesar de seu grande índice de radiação solar, ainda apresenta poucas pesquisas na área e investimento tímido em energia solar, se comparado aos Estados Unidos e países da Europa. A Figura 2.11 exibe o mapa de radiação solar global diária do Brasil, em MJ/m².dia, demonstrando o potencial do país.

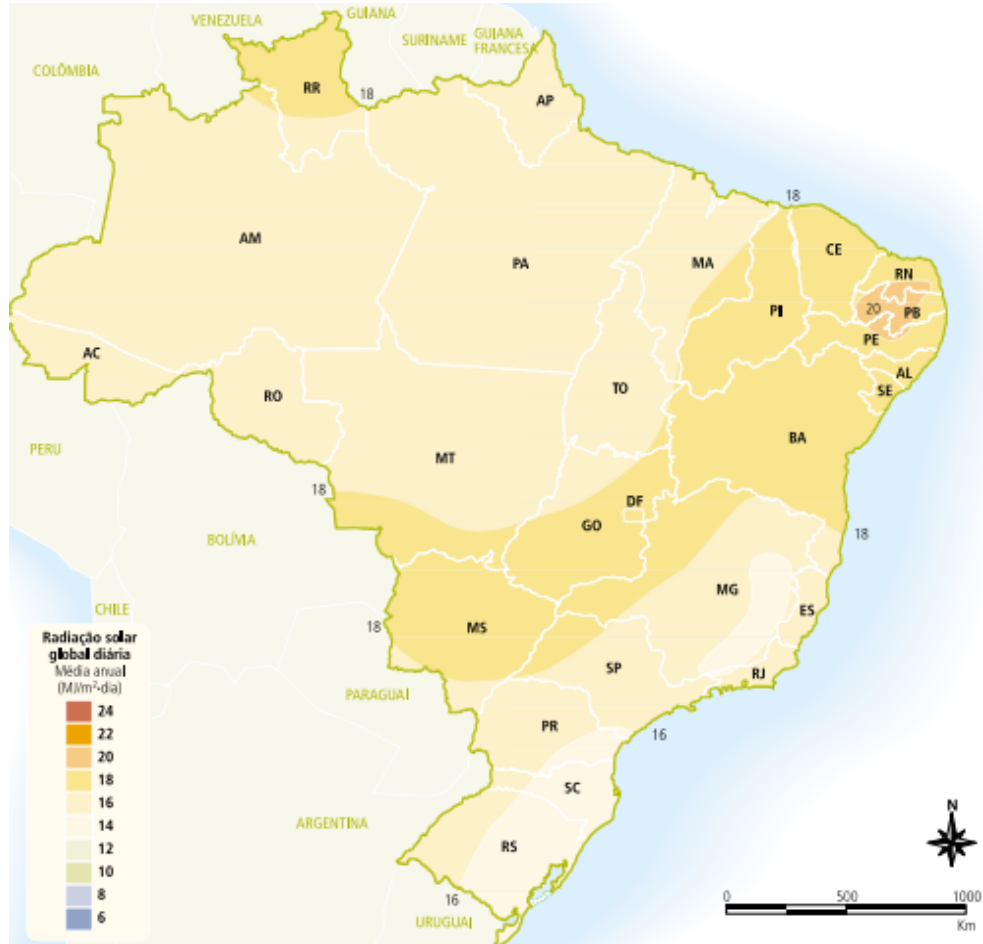


Figura 2.11 – Mapa da radiação solar global no Brasil média anual típica (ANEEL, 2005).

Inúmeras pesquisas estão sendo realizadas mundialmente com o propósito de tornar a energia solar mais acessível, popular e de baixo custo. Para isso, uma série de insumos e técnicas vem sendo estudadas a fim de se obter diminuição do preço e melhoria da eficiência dos dispositivos.

Materiais provenientes do carbono, como o grafeno, são promissores para tais aplicações por terem a produção simples e de baixo custo, não serem tóxicos e apresentarem propriedades similares ou melhores que os materiais tradicionalmente empregados. HOUSHMAND *et al.*, em 2016, afirmaram que o grafeno apresenta transmitância, condutividade e estabilidade térmica maiores que as de materiais tradicionalmente aplicados como filmes transparentes e condutores (ânodos transparentes) e contatos traseiros (cátodos). A Figura 2.12 exhibe um esquema demonstrando a implementação de grafeno em diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos.

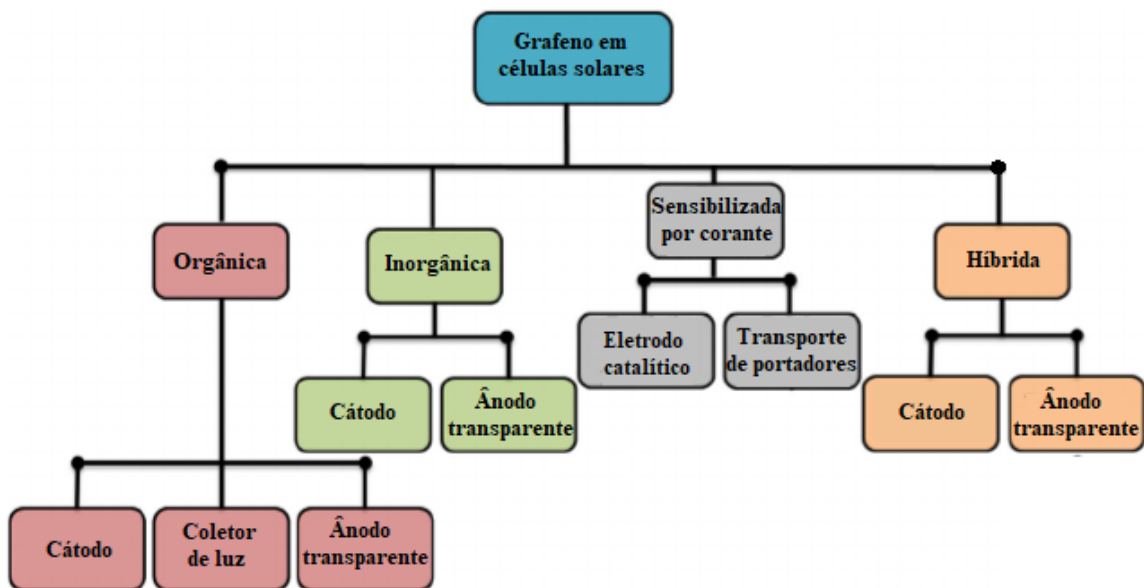


Figura 2.12 – Incorporação de grafeno em diferentes dispositivos fotovoltaicos (adaptado de IQBAL et al., 2018).

2.5.1 Célula Solar de CdS/CdTe

CdTe é considerado um material interessante para aplicações fotovoltaicas devido a sua banda proibida de 1,44 eV ser próxima ao valor considerado ótimo para conversão fotovoltaica. Além disso, o coeficiente de absorção é de cerca de 10^5 cm^{-1} em 650 nm, indicando que 1 μm de material já é suficiente para absorver toda a luz incidente. Esse dispositivo é baseado no CdTe como absorvedor do tipo p e o CdS como parceiro do tipo n (BOSIO *et al.*, 2018; BI *et al.*, 2018).

A célula solar de CdS/CdTe é constituída por: substrato, óxido condutor e transparente, camada de CdS, camada de CdTe e contato traseiro, conforme o esquema apresentado na Figura 2.13. O grande ponto controverso desses dispositivos está na presença de cádmio em sua estrutura, que pode ser prejudicial à saúde tanto do produtor, quanto do consumidor. Contudo, já existem estudos que mostram que os riscos podem ter totalmente controlados e a produção e o uso desses módulos são totalmente seguros (ROMEO *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2017).

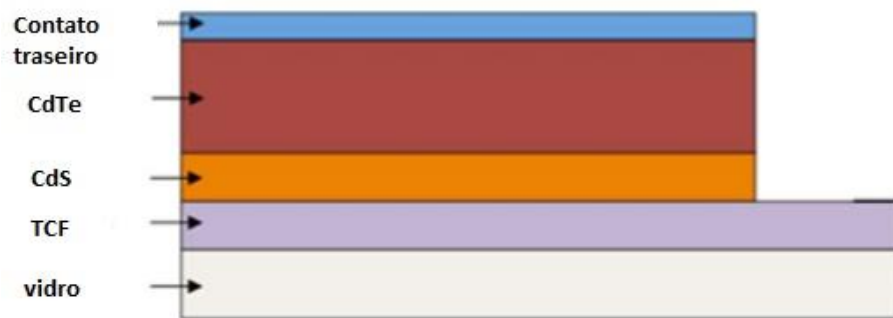


Figura 2.13 – Estrutura da célula solar CdS/CdTe (adaptado de LEE et al., 2017).

Essas células são produzidas pela deposição da camada condutora e transparente acima do substrato. Após essa etapa, as camadas de CdS e CdTe são depositadas, é realizado um tratamento térmico de recozimento com CdCl_2 no filme de CdTe, com o intuito de promover recristalização, crescimento de grãos e aumentar a eficiência do dispositivo. Em seguida o contato traseiro é constituído.

Em 1972, BONNET *et al.* criaram a primeira célula de CdS/CdTe com heterojunção p-n em laboratório, obtendo eficiência de 6%. Desde então, diversos pesquisadores buscam diferentes métodos e materiais para a produção desse dispositivo. Já em 1976, NAKAYAMA *et al.* produziram células CdS/CdTe pelo método de *screen-printing* (*apud* LEE *et al.*, 2017).

No final da década de 80, diversos avanços colaboraram com o crescimento da tecnologia. MEYERS *et al.*, em 1988, desenvolveram pela primeira vez o design n-i-p, que permitiu um grande aumento da eficiência. Após esse período, eficiências de 10,5% até 12,3% foram obtidas (*apud* LEE *et al.*, 2017).

Em 1997, OHYANA *et al.* alcançaram 16% de eficiência, obtendo a camada de CdS pela técnica de deposição química a vapor, com baixa temperatura e baixo custo. Na última década, pesquisadores do Laboratório Nacional de Energia Renovável (*National Renewable Energy Laboratory* - NREL) alcançaram eficiências de 16,5%, já o *First Solar Research and Development* (FSRD) reportou eficiências de até 21%. O último recorde reportado foi 22,1% para o FSRD (GREEN *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2017).

Com a obtenção de altas eficiências, a preocupação primordial passou a ser o custo dos dispositivos. As principais modificações podem ser realizadas nos contatos traseiro e frontal. A aplicação de grafeno nesses componentes tem se mostrado uma alternativa na redução de custos e se tornou objeto de estudo de alguns autores.

BI *et al.* (2011) produziram filmes de grafeno por CVD e aplicaram como camada condutora e transparente em células com a configuração vidro/grafeno/ZnO/CdS/CdTe/pasta de grafite, alcançando eficiência de 4,17%. LIN *et al.* (2011) aplicaram rGO, grafeno puro e grafeno dopado com boro como contato traseiro em células solares com a configuração: vidro/FTO/CdS/CdTe/grafeno. Os autores obtiveram eficiências de 6,50%, 7,41% e 7,86% respectivamente para os materiais citados. BI *et al.*, também em 2011, empregaram uma estrutura de grafeno 3D como contato traseiro em células com a mesma configuração do autor anterior e alcançaram eficiência de 9,1%. LIANG *et al.*, 2012, produziram contato traseiro com grafeno e nanofios de cobre, com a mesma configuração de LIN *et al.*, alcançando uma eficiência de 12,1%. Por último, BI *et al.*, em 2018, aplicaram um composto de rGO e bismuto (Bi) em células com a configuração vidro/FTO/CdS/CdTe/Bi@rGO/Au e atingiram eficiência de 13,22%. A Tabela 2.2 resume a aplicação de grafeno em células solares CdS/CdTe na última década.

Tabela 2.2 – Aplicação de grafeno em células solares CdS/CdTe.

Autor	Configuração	Material	Eficiência (%)
BI et al., 2011	vidro/grafeno/ZnO/CdS/CdTe/pasta de grafite	Grafeno CVD	4,17
LIN et al., 2011	vidro/FTO/CdS/CdTe/grafeno	rGO	6,50
		Grafeno puro	7,41
		Grafeno + B	7,86
BI et al., 2011	vidro/FTO/CdS/CdTe/grafeno 3D	Grafeno 3D	9,10
LIANG et al., 2012	vidro/FTO/CdS/CdTe/grafeno+Cu	Grafeno + nano fios de Cu	12,10
BI et al., 2018	vidro/FTO/CdS/CdTe/Bi:rGO/Au	Bi + rGO	13,22

2.5.2 Filmes Transparentes e Condutores (TCFs)

Os filmes transparentes e condutores são aplicados em diversos dispositivos fotoeletrônicos, como telas de cristal líquido, sensores, lasers, diodos emissores de luz orgânicos e células solares (WANG *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2011).

O fundamento básico do TCF é ser transparente e possuir baixa resistência elétrica. Nas células solares, esta camada influencia diretamente na eficiência, já que esta faz o papel de contato frontal, permitindo que a radiação solar incidente seja transmitida para a célula adjacente e conduzindo a eletricidade gerada ao contato externo (IRVINE *et al.*, 2011).

Os materiais dominantes nessas aplicações são o óxido de estanho e índio (ITO) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Estes são aplicados por conta de suas transparências e condutividades elétricas. ITO apresenta resistência de folha de 10-25 Ω/\square e 90% de transmitância (LEE *et al.*, 2013).

Uma série de desvantagens é considerada na aplicação desses óxidos em dispositivos fotoeletrônicos: (i) para os que contêm índio, como ITO (óxido de índio), IFO (óxido de índio dopado com flúor), IGO (óxido de índio e gálio) e ITO, esse elemento é um material caro e extremamente raro na crosta terrestre; (ii) para os que contêm cádmio, como CIO (óxido de cádmio dopado com índio) e CTO (óxido de cádmio e estanho), esse elemento é um metal pesado e tóxico; (iii) os óxidos transparentes e condutores, por serem materiais cerâmicos, apresentam flexibilidade limitada; (iv) são instáveis na presença de ácidos ou bases; (v) apresentam transparência limitada na região do infravermelho (WANG *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2011).

Uma alternativa viável seria a aplicação de materiais provenientes do carbono na substituição desses tradicionais. Os nanotubos de carbono apresentam transmitância de 90%, resistência de folha de 500 Ω/\square - considerada alta para a aplicação e propriedades mecânicas interessantes, mas inferiores às do grafeno. Já o grafeno puro apresenta mesma transmitância que o anterior, resistência de folha de 35 Ω/\square e excelente flexibilidade, possibilidade de produção em larga escala e matéria-prima abundante (LEE *et al.*, 2013).

Em 2008, BECERRIL *et al.* alcançaram transparência de 80% e resistência de folha de 1 $k\Omega/\square$ em filmes de rGO produzidos por *spin coating*. Por intermédio da mesma técnica, WU *et al.*, em 2008, apresentaram filmes de grafeno para células solares orgânicas com 5 $k\Omega/\square$ de resistência e 80% de transmitância. O mesmo autor, em 2010, reportou um trabalho semelhante, mas dessa vez com resistência de folha de 800 Ω/\square e 82% de transmitância.

KIM *et al.*, em 2009, apresentaram filmes de grafeno formados por CVD com transmitância de 80% e resistência de folha de 280 Ω/\square , compatível para diversas

aplicações eletrônicas. GAUTAM *et al.* (2017) também produziram filmes de grafeno por CVD com resistências entre 50 – 350 Ω/\square e transmitâncias de 85 – 95%. LIU *et al.* (2017) apresentaram filmes de grafeno produzidos pela mesma técnica e aplicados juntamente com uma estrutura antirreflexo, conseguindo obter 600 Ω/\square de resistência de folha e 95,6% de transmitância.

Já WANG *et al.*, em 2010, prepararam filmes transparentes e condutores de grafeno pelo método de impressão por transferência, alcançando transparência de 80% e resistência de folha de 2 $k\Omega/\square$, sendo considerados promissores para aplicação como telas sensíveis ao toque. MATTEVI *et al.* (2009) e GREEN *et al.* (2009) utilizaram o mesmo método de deposição e alcançaram respectivamente 85% de transmitância e 3,5 $k\Omega/\square$ de resistência para o primeiro e 75% de transmitância e 2 $k\Omega/\square$ de resistência para o segundo. Em 2011, JO *et al.* produziram filmes de GO por filtragem a vácuo, atingindo resistências de 2,3 $k\Omega/\square$ e 80% de transmitância.

Ainda em 2010, PHAM *et al.* produziram filmes de grafeno quimicamente convertido através do método de *spray coating*, alcançando 84% de transparência e 2,2 $k\Omega/\square$ de resistência de folha. GORKINA *et al.*, em 2016, estudaram filmes híbridos de grafeno e nanotubos de carbono também pelo método de *spray coating* e auferiram resistência de folha de 73 Ω/\square e 90% de transmitância. TUNG *et al.* (2018), por sua vez, produziram filmes de rGO utilizando *spray* ultrassônico e atingiram $1,45 \times 10^7 \Omega/\square$ e transmitância 87%. Outros autores que utilizaram *spray* para produzir filmes de grafeno foram BLAKE *et al.* (2008), tendo alcançado 90% de transmitância e 5 $k\Omega/\square$ de resistência.

Em 2011, DOMINGUES *et al.* produziram filmes de grafeno e polianilina por um método de transferência espontânea diretamente da interface (água ou óleo), obtendo filmes com transparência de 89% e resistência de folha de 60 Ω/\square , propriedades estas adequadas para a aplicação em células. Os mesmos autores, em 2013, produziram filmes de rGO por *spin coating* e em seguida introduziram nanofios de cobre e prata por *spray*, obtendo cerca de 75% de transmitância e 20 Ω/\square resistência de folha para o primeiro e 80% e 25 Ω/\square para o segundo, melhorando a resistividade através desse método. ZHANG *et al.*, em 2017, apresentaram uma estrutura de nanofios de Cu e grafeno depositado por CVD, tendo alcançado 9,40 Ω/\square de resistência e 74% de transmitância.

LIU *et al.*, em 2018, produziram filmes de grafeno e nanofios de prata com 75,7% de transmitância e $0,77 \Omega/\square$ de resistência de folha. ZHANG *et al.*, em 2017, utilizaram o mesmo artifício dos nanofios de prata em filmes de rGO e obtiveram 80,1% de transmitância e resistência de folha de $15,33 \Omega/\square$. SHIN *et al.*, também em 2018, empregaram grafeno e nanofios de prata como contato condutor e transparente em células orgânicas e alcançaram 90% de transmitância e $92 \Omega/\square$ de resistência de folha. ANIS *et al.* (2018) prepararam filmes com grafeno e nanofios de prata utilizando a técnica de *dip coating*, alcançando 80% de transparência e $70 \Omega/\square$ de resistência. LI *et al.*, em 2018, também produziram filmes de rGO e nanofios de prata por um processo de revestimento por irradiação e obtiveram 86,2% de transmitância e resistência de folha de $8 \Omega/\square$.

Também utilizando *dip coating*, ZHAO *et al.* (2010) alcançaram $1 \text{ k}\Omega/\square$ de resistência e 85% de transmitância com filmes de GO. ZHU *et al.*, em 2009, produziram filmes com $11 \text{ k}\Omega/\square$ de resistência e 87% de transmitância. WANG *et al.* (2008), com o auxílio da mesma técnica, foram capazes de produzir eletrodos transparentes e condutores de grafeno para células DSSC com $1,8 \text{ k}\Omega/\square$ de resistência de folha e 70% de transmitância.

Com o intuito de melhor examinar as relações entre todos os dados apresentados, a Figura 2.14 foi gerada, relacionando os valores de resistência de folha e transmitância dos autores citados e também do ITO, material empregado nessa função habitualmente. Os dados de TUNG *et al.* (2010) e ZHU *et al.* (2009) foram omitidos para melhor entendimento.

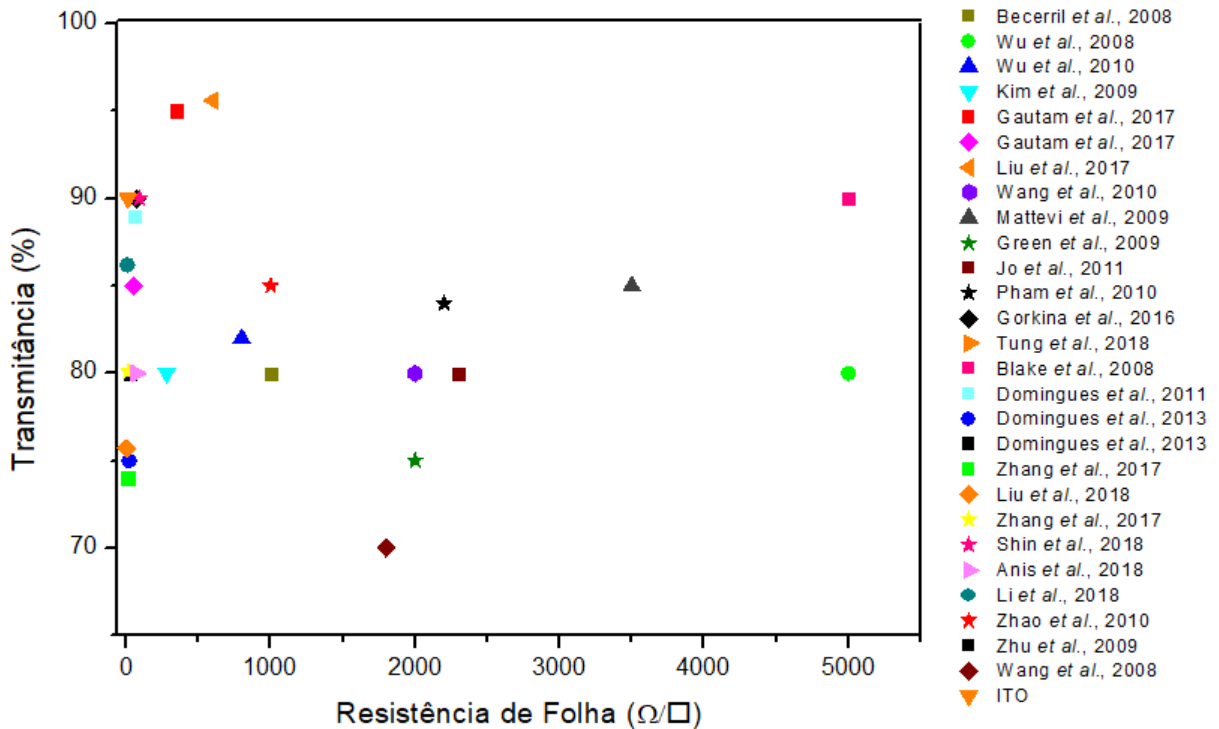


Figura 2.14 – Transmitância versus resistência de folha.

2.5.3 Contato traseiro

O contato traseiro é a última camada depositada na célula e tem a função de permitir o fluxo, com o mínimo de resistência, dos portadores de carga positivos. Um metal com função trabalho alta o suficiente para produzir um contato com a camada de CdTe não existe. Os contatos geralmente são formados por camadas de grafite, cobre, telureto de mercúrio e outros (ROMEO *et al.*, 2014; LEE *et al.* 2017).

LIN *et al.* (2017) estudaram a aplicação de óxido de grafeno como contato traseiro em células solares HIT (*heterojunction-intrinsic-thin*). O método de deposição empregado foi *spray coating* com temperatura de substrato de 150 °C. Os autores observaram eficiência de 16,76% nos módulos com grafeno com contato traseiro, além de melhorias na dureza, resistência à tração e na tensão de ruptura dos dispositivos.

LIANG *et al.* (2012) investigaram a aplicação de grafeno e nanofios de Cu como contato traseiro em células solares de CdTe. As justificativas dos autores para o emprego de grafeno nessa função, ao invés de grafite, se baseiam no fato de a condutividade de grafite ser bem menor do que a apresentada por grafeno

(50 S.cm^{-1} para o primeiro e 10^6 S.cm^{-1} para o segundo). Os autores também afirmam que grafeno monocamada ou com poucas camadas apresenta excelentes propriedades de transporte elétrico; além disso, grafeno é mais suscetível a coletar portadores (elétrons e buracos) para células de CdTe. Nesse estudo, grafeno foi produzido por CVD, dissolvido em acetona e incorporado aos nanofios de Cu para obtenção de uma pasta, que foi pincelada nas células. Os autores obtiveram eficiência de 12,1%, maior do que o encontrado para grafite (10,5%).

LIN *et al.* (2010) foram responsáveis por um estudo que detalhou a aplicação de rGO, grafeno puro e grafeno dopado com boro (B) também como contato traseiro em células CdTe. Foram obtidas eficiências de 6,50% para rGO, 7,41% para grafeno puro e 7,86% para grafeno+B. Os contatos das células produzidas com grafeno e boro também apresentaram maiores condutividades elétricas e maior função trabalho, se comparados aos produzidos apenas com grafeno puro, indicando a eficiência da dopagem nesses casos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O escopo do trabalho consiste na produção das dispersões de GO e rGO, produção de filmes por meio dessas dispersões líquidas, objetivando a aplicação destes como constituintes de dispositivos fotovoltaicos de CdS/CdTe. As dispersões de GO e rGO foram produzidas no IME, através da oxidação e esfoliação de grafite em flocos.

3.1.1 GO e rGO

As soluções de GO e rGO foram produzidas, com grafites de dois fabricantes: Sigma-Aldrich e Graflake Nacional de grafite. Esse procedimento foi realizado com o intuito de comparar os materiais obtidos, partindo-se de grafites de diferentes origens e granulometrias, uma vez que o tamanho dos flocos influencia diretamente no tamanho final das folhas de óxido de grafeno. Os materiais empregados foram:

- a) grafite Sigma-Aldrich 332461 +100 mesh;
- b) grafite Graflake Nacional de Grafite 99550 +50 mesh;
- c) ácido sulfúrico P.A. 98% B Herzog (H_2SO_4);
- d) nitrato de sódio P.A. Vetec (NaNO_3);
- e) permanganato de potássio 99,3% Vetec (KMnO_4);
- f) peróxido de hidrogênio P.A. 32% Vetec (H_2O_2);
- g) água deionizada (H_2O);
- h) hidróxido de amônio P.A. 29% Vetec (NH_4OH);
- i) ácido ascórbico P.A. 99% Synth ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$);
- j) poli (4-estirenosulfonato de sódio) 30% Aldrich (PSS).

3.1.2 Produção de filmes

A produção de filmes foi baseada em diferentes técnicas, em todos os casos foram empregados os seguintes materiais:

- a) lâminas para microscopia vidro comum (*soda lime*) – *Precision Lime Glass*;
- b) dispersões de GO e rGO com concentrações conhecidas;
- c) água deionizada (H_2O);
- d) sabão neutro – Extran;
- e) acetona PA (C_3H_6O);
- f) peróxido de hidrogênio PA (H_2O_2);
- g) hidróxido de amônio PA (NH_4OH).

3.2 Métodos

3.2.1 Produção GO e rGO

Na constituição desta pesquisa, foram produzidos óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, por via química, utilizando-se o método de Hummers modificado, tendo como base o trabalho de ROURKE *et al.*, de 2011. As etapas das produções são descritas nas próximas seções.

3.2.1.1 Produção GO e rGO com grafite Sigma-Aldrich

Inicialmente, 4,50 g de grafite Sigma-Aldrich 332461 foi lavado com água deionizada e o sobrenadante descartado, sendo que esse procedimento foi repetido por quatro vezes. O material foi deixado em estufa a 80 °C para secagem por 7 h.

O grafite já seco foi pesado (2,50 g) e adicionado a um balão de fundo redondo de 2 L; em seguida foram adicionados 1,90 g de nitrato de sódio (NaNO_3) e 87,2 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de forma lenta, dando início à etapa de intercalação. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 2 h, apresentando coloração marrom-escura.

Após esse período, iniciou-se a etapa de oxidação, com a adição de 11,3 g de permanganato de potássio (KMnO_4) de forma fracionada, divididos em 12 partes iguais a cada 10 min, totalizando 2 h. Durante esse procedimento a agitação magnética foi mantida e o sistema resfriado com uma bacia de gelo, já que a reação de oxidação é altamente exotérmica. Após as adições, o gelo foi retirado e a agitação magnética foi desligada após cerca de 24 h, pois a mistura já apresentava alta viscosidade. A oxidação progrediu durante 7 dias, até sua interrupção com o início da próxima etapa.

A etapa de esfoliação começou com a adição, sob agitação magnética, da solução de ácido sulfúrico a 5% (14,5 ml de H_2SO_4 e 260 ml de água deionizada), através de gotejamento, utilizando funil tipo pera, por cerca de 1 h. Para evitar aquecimento, a mistura foi resfriada com gelo, e a agitação permaneceu durante 3 h.

Deu-se início então à etapa de término da oxidação, com o gotejamento de 7,50 g da solução de H_2O_2 a 30 volumes, que perdurou por 2 h; nesse caso a mistura apresentou cor castanha. Após esse período, continuou-se a etapa de esfoliação e iniciou-se a etapa de lavagem, com a adição da solução de H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5% (7,90 ml de H_2SO_4 , 3,90 ml de H_2O_2 e 238 ml de água deionizada). A agitação foi mantida por cerca de 16 h.

A lavagem foi iniciada em uma centrífuga Excelsa II - modelo 206 BL, fabricante Fanem, 4 tubos de 100 ml, pertencente ao Laboratório de Ligantes e Misturas Betuminosas do IME. Esse procedimento teve como objetivo remover os reagentes excedentes e realizar a esfoliação, i.e., separar as camadas de óxido de grafite, produzindo óxido de grafeno. A primeira centrifugação foi realizada a 5000 rpm durante 30 min, e o sobrenadante foi descartado. Mais 11 centrifugações foram realizadas com adição da solução de H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5%, sempre descartando-se o sobrenadante. Conforme a lavagem desenvolvia-se, os tempos de centrifugação foram aumentados, para garantir a efetividade do procedimento.

Iniciou-se a lavagem com adição de água deionizada, e notou-se que, apesar de a centrifugação perdurar por 2 h a 5000 rpm, não havia uma separação

apropriada entre o material e o sobrenadante; 5 lavagens foram efetuadas. A fim de garantir um material sem contaminantes, foram realizadas mais 3 lavagens a 5000 rpm na centrífuga *Heraus Megafuge 16R – Thermo Scientific*, 4 tubos de 400 ml, do Numpex Bio – UFRJ. A grande vantagem dessa centrífuga em relação à primeira é o controle de desaceleração, que não existe na centrífuga Excelsa II. Portanto, apesar de a velocidade usada ter sido a mesma (5000 rpm), foi possível realizar uma sedimentação adequada com uma desaceleração mais lenta.

O GO obtido apresentou pH 3,6 e concentração de 2,3 mg/ml. Segundo EIGLER *et al.* (2013), mesmo após todas as lavagens, o óxido de grafeno apresenta pH ácido e é considerado estável. DIMIEV *et al.* (2012) também atentam para a alta acidez do GO e afirmam que soluções aquosas de GO apresentam pH entre 3 e 4.

A filtração a vácuo foi realizada com o intuito de eliminar partículas de grafite não oxidado. Funil de Buchner, kitassato, bomba de vácuo e tela polimérica utilizada em processamento de filme espesso (GG PET plus 100T, Global) foram utilizados no procedimento. Após esse processo, a produção de GO foi concluída.

Para redução do GO, a proporção de 1 parte de GO e 10 partes de polímero em massa (1:10) foi obedecida, de acordo com FERNANDEZ-MERINO *et al.* (2010). A redução foi realizada adicionando-se em um béquer 40 ml da dispersão de GO com 2,0 mg/ml (80,0 mg de GO) e 2,67 ml do polímero PSS a 30% em massa (800 mg de PSS), e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 15 min. Em seguida, 560 mg de ácido ascórbico (AA) foram adicionados à mistura, de forma que se obtivesse uma proporção de 7:1 de massa de AA:GO, e a agitação perdurou por mais 10 min. Em seguida, 1,20 ml de hidróxido de amônio foram incorporados e manteve-se a agitação por 10 min. Ao final do processo, a mistura apresentava pH 10 e foi levada ao forno a 80 °C por 72 h para finalização da redução.

Ao final do procedimento, o rGO foi lavado com água deionizada por 5 vezes, com o objetivo de eliminar o excesso de reagentes. Esse procedimento foi realizado em uma centrífuga Hettich Centrifugen rotina 420R, a 9500 rpm, no Laboratório de Tecnologia de Pós do INT, que também permite um controle de desaceleração. O produto final é uma dispersão aquosa de rGO/PSS, podendo também ser denominada apenas como rGO.

3.2.1.2 Produção de GO e rGO com grafite Nacional de Grafite

Inicialmente, 5,00 g de grafite Nacional de Grafite 99550 (+50 mesh), que apresenta maior tamanho de folha (*flake*) médio comparado ao grafite Sigma-Aldrich 332461 (+100 mesh), foram misturados a 3,80 g de nitrato de sódio (NaNO_3) e 169 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) sob agitação magnética por 2 h, iniciando a etapa de intercalação. As proporções de reagentes usados nessa seção foram as mesmas que na seção anterior.

A oxidação iniciou-se com a adição de 22,5 g de permanganato de potássio (KMnO_4) em doze partes iguais, durante 2 h, mantendo-se a agitação magnética e resfriamento com gelo. Após esse período, o gelo foi retirado e agitação magnética perdurou enquanto a viscosidade da mistura permitiu. Esta etapa apresentou duração de 7 dias.

Iniciou-se a etapa de esfoliação, com o gotejamento de 605 ml de solução de H_2SO_4 a 5% durante 1 h e agitação magnética por mais 3 h. A etapa de oxidação foi finalizada com a incorporação de 16,5 g de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% em volume e prosseguimento da agitação por 2 h.

Continuou-se a etapa de esfoliação e iniciou-se a lavagem com a adição de solução de H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5% (15,8 ml de H_2SO_4 , 7,80 ml de H_2O_2 e 476 ml de água deionizada), mantendo-se a mistura sob agitação magnética por 12 h. Após esse período, 12 lavagens com adições da solução de H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5% foram realizadas na centrífuga Hettich Centrifugen rotina 420R, a 9300 rpm, 4 tubos de 250 ml, do INT. Mais 5 lavagens com água deionizada foram efetuadas na mesma centrífuga. O procedimento de filtração a vácuo foi realizado conforme descrito na seção anterior.

O procedimento de redução foi efetuado conforme descrito na seção anterior, com a adição de 10,0 ml de GO com 2,0 mg/ml (20,0 mg de GO), 0,67 ml de PSS a 30% p (200 mg de PSS), 0,14 g de ácido ascórbico e 0,30 ml de hidróxido de amônio (para atingir pH ~10). A mistura foi mantida a 80 °C por 72 h; após esse período, a etapa de lavagem com água deionizada foi realizada 5 vezes. Na Figura 3.1 são apresentadas as dispersões em água de GO e rGO após os procedimentos supracitados, ambas as produções apresentaram materiais visualmente semelhantes.



Figura 3.1 – Dispersões aquosas obtidas nas produções de GO e rGO.

3.2.2 Produção dos filmes

Foram empregados três métodos de deposição de filmes utilizando-se as dispersões de GO e rGO produzidas com grafite Sigma-Aldrich, com o objetivo de comparar as propriedades dos filmes obtidos: *dip coating* (imersão), *spin coating* (centrifugação) e *spray coating* (borrifação). Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro comum (*soda-lime*) (*Precision Glass Line*), os quais foram limpos sob agitação magnética, primeiramente com água deionizada e sabão neutro Extran por 10 min e depois com acetona PA por 20 min. Para aumentar a adesão dos filmes aos substratos, por meio da hidrofilição, estes foram hidrofiliados com solução de H_2O , H_2O_2 e NH_4OH na proporção 5:1:1, sendo mantidos imersos a 80 °C durante 10 min (MELLO, 2014).

3.2.2.1 *Dip coating*

A deposição de filmes por *dip coating* foi realizada em um equipamento da fabricante Marconi, modelo MA 765, no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da UFRJ, conforme observado na Figura 3.2. Uma camada foi obtida, com velocidade de imersão e emersão de 50 mm/min, tempo de permanência na solução de 40 s, concentrações de GO e rGO variáveis: 1,0 mg/ml e 2,0 mg/ml.

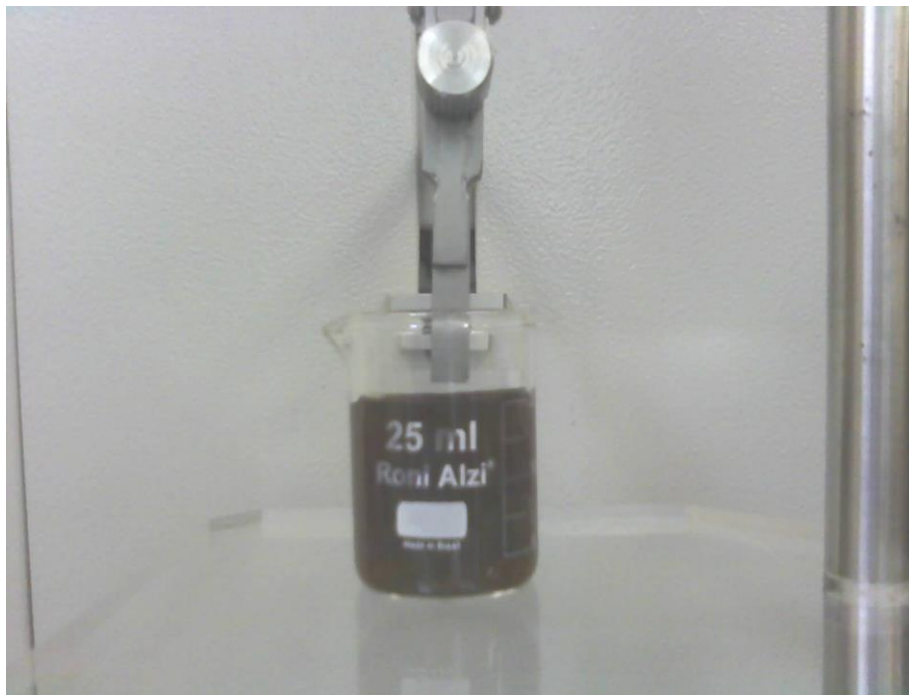


Figura 3.2 - Procedimento para *dip coating*.

3.2.2.2 *Spin coating*

O *spin coater* 12170 – AB, modelo KW-4A, da empresa *SPI Supplies*, pertencente ao Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da UFRJ (Figura 3.3), foi empregado para tal finalidade. Os parâmetros utilizados na produção das amostras foram: velocidade de rotação de 2000 rpm; tempo de duração da centrifugação de 60 s; concentração de GO e rGO de 2,0 mg/ml; com 2 e 10 camadas aplicadas em dois grupos distintos.



Figura 3.3 - *Spin coater*.

3.2.2.3 Spray coating

Para deposição por *spray* convencional (SC), um aerógrafo Steula BC 66-08, possuindo bico com orifício de 0,8 mm de diâmetro, foi empregado e a montagem do sistema foi realizada no LFF/IME. Conforme exibido na Figura 3.4 a, o substrato foi posicionado horizontalmente em uma placa quente e o aerógrafo verticalmente, e nitrogênio de alta pureza 99,998% da fabricante White Martins foi empregado como gás de arraste. Os parâmetros para deposição foram: concentração das dispersões 1 mg/ml; pressão 20 psi; distância do equipamento até substrato 20 cm; temperatura do substrato 90 °C; tempo de deposição de 1 s; tempo entre deposições 30 s e número de camadas variável: 1, 5, 10 e 15.

Alguns experimentos também foram realizados com o equipamento comercial de *spray* ultrassônico (SU) *Exacta Coat – SONO TEK* (Figura 3.4 b), pertencente ao CTI Renato Archer, com agulha interna de 100 μm e frequência de 120 kHz. Como as folhas de óxido de grafeno apresentavam tamanho da ordem de algumas centenas de μm , o que resultava em entupimento do bocal, a dispersão foi sonicada

com o auxílio de um ultrassom de ponteira durante duas horas, para diminuição do tamanho das folhas e, conseqüentemente, do número de camadas. Para a deposição foram utilizados os seguintes parâmetros: concentração da dispersão de 1,0 mg/ml; volume de solução de 30 ml; taxa de deposição de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$; temperatura do substrato de 90 °C; de 5 até 35 camadas.

Após os primeiros testes, foi definido que dentre todos os métodos avaliados, o com melhores resultados e maior probabilidade de sucesso era o *spray coating* convencional, devido à possibilidade de grande variação de parâmetros, conforme detalhado na seção de Resultados e Discussão. Com isso, o sistema foi automatizado por meio de um circuito eletrônico, cujo diagrama esquemático utilizado pode ser observado na Figura 3.5, um acionador magnético solenoide e um programa de computador em linguagem C++.

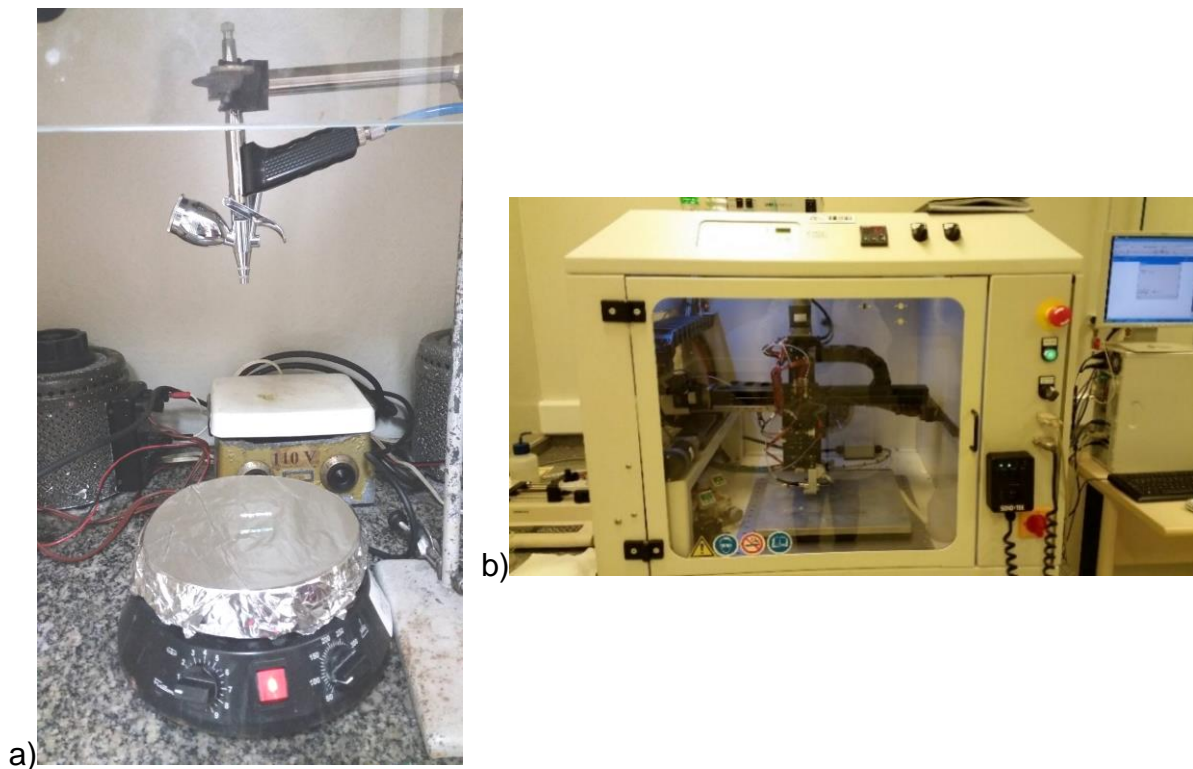


Figura 3.4 – Configuração inicial dos primeiros testes com o sistema de deposição por *spray*: a) *spray coating* b) *spray* ultrassônico.

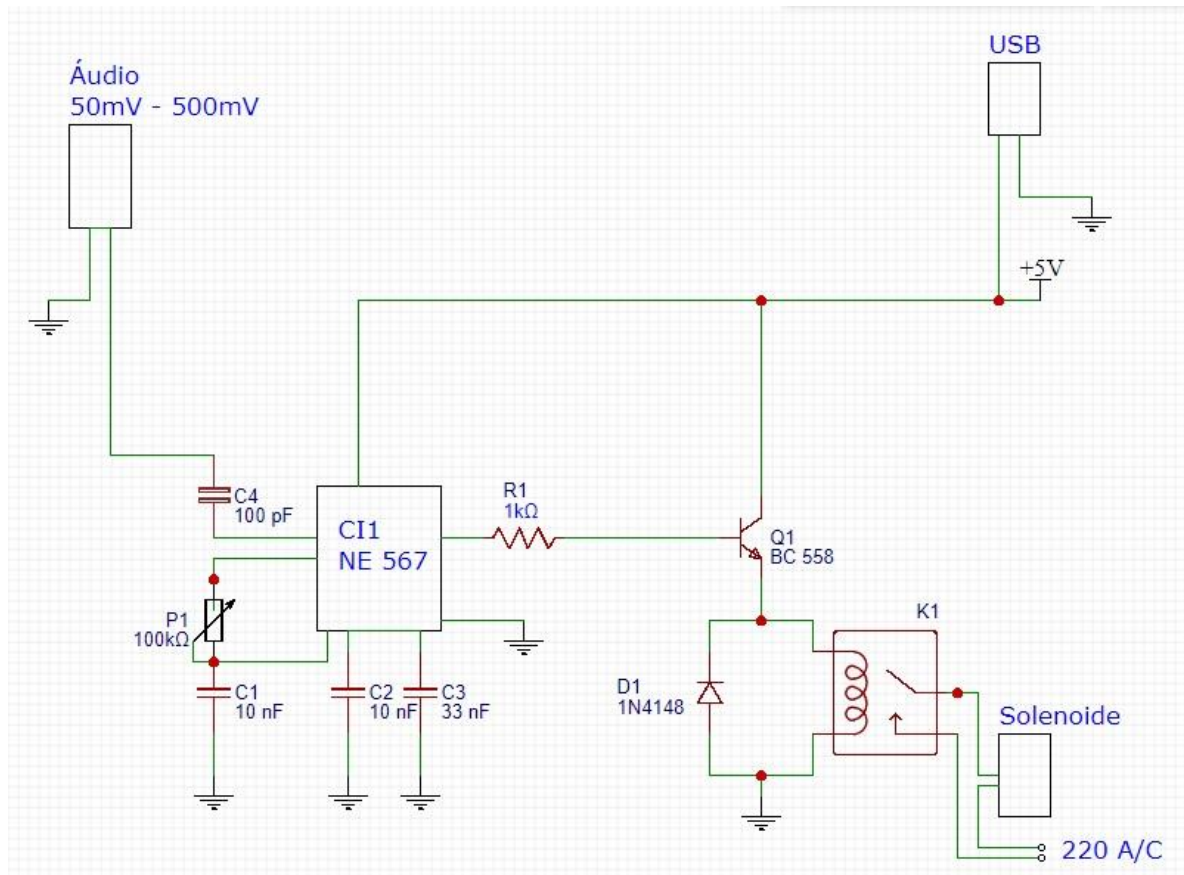


Figura 3.5 – Modelo esquemático do circuito elétrico empregado no sistema de *spray coating*.

Na Figura 3.5, o circuito funciona da seguinte maneira: o programa C++ envia um sinal sonoro em determinada frequência, que é recebido por meio da entrada de áudio, o circuito integrado NE 567 identifica o sinal e envia a informação para o relé, que é responsável por ativar o acionador magnético composto por um solenoide em um pistão, pelo tempo determinado pelo sinal sonoro.

A automatização do sistema impediu a ocorrência de imprecisões durante a produção dos filmes, principalmente devido ao baixo tempo de deposição (~ 1 s), visando melhoria da reprodutibilidade, com base em KROGMAN *et al.* (2007). A nova configuração do aparato para deposições de *spray coating* é exibida na Figura 3.6.



Figura 3.6 – Configuração do sistema de *spray coating* automatizado.

A variação de parâmetros empregada após a automatização pode ser observada na Tabela 3.1, onde d é a distância do bico do aerógrafo até o substrato, T é a temperatura do substrato (sendo averiguadas três temperaturas distintas), t_1 e t_2 são respectivamente os tempos de deposição e de secagem entre camadas e n é o número de camadas depositadas.

Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição pelo método *spray coating*.

Amostra	Concentração	Pressão	d	T	t_1	t_2	n
1	1,0 mg/ml	10 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
2	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
3	1,0 mg/ml	30 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
4	1,0 mg/ml	40 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
5	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	2
6	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	4
7	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	6

8	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	8
9	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	10
10	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	20
11	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	30
12	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	40
13	0,5 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
14	1,5 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
15	2,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
16	1,0 mg/ml	20 psi	5 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
17	1,0 mg/ml	20 psi	10 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
18	1,0 mg/ml	20 psi	15 cm	90 250 350 °C	1 s	30 s	5
19	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	0,5 s	30 s	5
20	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	2 s	30 s	5
21	1,0 mg/ml	20 psi	20 cm	90 250 350 °C	3 s	30 s	5

Após tratamento térmico (conforme seção 3.2.2.4), foram realizadas as caracterizações e análises dos resultados obtidos por meio da execução das variações exibidas na Tabela 3.1. Foram definidos os quatro melhores candidatos para contato frontal e contato traseiro nas células solares, considerando como prioridades as propriedades de resistência elétrica de folha e transmitância. Adicionalmente, foi realizado o teste de reprodutibilidade do equipamento de *spray* desenvolvido no IME, por meio da produção e caracterização de cinco filmes idênticos para cada um dos espécimes. Os resultados completos podem ser encontrados no Apêndice A.

Em seguida, duas amostras foram definidas como mais interessantes para as aplicações desejadas e, a partir de então, ações foram conduzidas para melhoria da relação resistência de folha *versus* transmitância, entre elas:

- a) redução dos filmes por micro-ondas, utilizando um micro-ondas doméstico, com variação de tempo de 1, 10 e 30 s;
- b) deposição de cobre (Cu) sobre os filmes de GO e rGO por pulverização catódica, com o auxílio do equipamento LEICA EM ACE600 (MEV/IME), com variações de tempo de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 s;
- c) variação do tempo de redução no CSS de 30 min, 1 h e 2 h;

- d) deposição de grafeno esfoliado, produzido pelo método de esfoliação líquida, promovendo a esfoliação de grafite Graflake Nacional de Grafite 99550, na presença do solvente orgânico NMP (*N-Methyl-2-pyrrolidone*) em banho ultrassônico por 8 h;
- e) adição de 10% de pó de cobre (Cu) e pó de telureto de cobre (CuTe) diretamente às dispersões.

3.2.2.4 Tratamento térmico dos filmes

Após as deposições, os filmes de GO foram submetidos a tratamento térmico. Inicialmente foi realizado um aquecimento de 300 °C no forno tubular Carbolite Gero (LFF/IME), durante 5 min para promover a redução. Para os filmes de rGO um aquecimento de 110 °C em uma placa quente foi empregado durante 30 min, para melhoria da aderência.

Por meio dos resultados iniciais, observou-se a necessidade do emprego de maiores tempos, temperaturas e de uma atmosfera controlada para os dois materiais. A partir desse momento o forno tubular NBD Nobody, modelo NBD-O1200 (Laboratório de Ensaios Mecânicos/IME) passou a ser empregado com atmosfera passante de argônio. Diversas temperaturas foram testadas para filmes designados como contato frontal e traseiro (vide seção 4.3.4.2), sendo que os resultados mais promissores de resistência de folha e transmitância foram obtidos a 550 °C, durante 30 min para contato frontal, e a 450 °C durante 30 min para contato traseiro.

Os testes iniciais e a revisão bibliográfica indicavam uma relação diretamente proporcional entre o aumento da temperatura de tratamento e a diminuição da resistividade dos filmes. Em temperaturas acima de 550 °C, a atmosfera passante de argônio, empregada no sistema descrito no parágrafo anterior, não era capaz de remover todo o oxigênio remanescente do tubo. Nesse caso, o oxigênio reagia com o carbono presente no óxido de grafeno e gerava dióxido de carbono ou outros gases de decomposição (KONIOS *et al.*, 2014), promovendo grandes defeitos nos filmes. Por esse motivo, fez-se necessário o uso de uma atmosfera controlada e redutora.

A partir desse momento empregou-se então o sistema CSS, não como equipamento de deposição, mas como forno para tratamento térmico (Figura 3.7). As amostras foram colocadas sobre uma placa de alumina e protegidas com um vidro relógio. Este conjunto inserido no bloco de grafite correspondente ao aquecedor inferior de um dos sistemas de deposição do equipamento CSS. O sistema foi colocado em vácuo, três purgas foram realizadas para redução da quantidade de oxigênio e, por fim, as amostras foram tratadas em uma atmosfera redutora de 10 torr de hidrogênio. Após os testes iniciais, as temperaturas definidas como ideais foram: 650 °C para filmes empregados como contato frontal e 450 °C para filmes empregados como contato traseiro. Em ambos os casos, os tratamentos foram realizados durante 30 minutos.



Figura 3.7 – Equipamento CSS do LFF/IME.

3.2.3 Caracterização dos Grafites

3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (IME), com o equipamento X'Pert pro MPD PANalytical, fonte Cu K α , tensão 45 kV e corrente de 40mA. A varredura em 2θ foi realizada no intervalo angular entre 5 e 100°. As análises dos difratogramas foram realizadas por meio do *software* X'Pert HighScore Plus.

3.2.3.2 Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio, por meio do espectrômetro NT-MDT NTEGRA, com laser com comprimento de onda de 473 nm e tempo de radiação de 100 s.

3.2.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises presentes nesta pesquisa foram obtidas no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN1) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ), com o emprego do analisador termogravimétrico TGA Q-500, fabricante *TA Instruments*. As amostras foram analisadas até 800 °C, em uma atmosfera controlada de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.2.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise foi obtida no LAPIN1 do IMA-UFRJ, pelo equipamento espectrômetro Frontier FT-IR/FIR, fabricante Perkin Elmer, com acessório ATR, 60 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

As análises das amostras de grafite utilizadas na pesquisa foram realizadas no Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Os parâmetros utilizados foram: aumentos de $60\times$ e $80\times$, tensão de 20 kV, *spot size* 5 e distância de trabalho de aproximadamente 10 mm.

3.2.4 Caracterização das Dispersões de GO e rGO

3.2.4.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises também foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (IME), no equipamento X'Pert pro MPD PANalytical, fonte $\text{Cu K}\alpha$, tensão 45 kV e corrente de 40mA. Neste caso, a varredura em 2θ foi realizada apenas no intervalo entre 5° e 40° .

Para a produção das amostras, as dispersões líquidas foram depositadas em substratos de silício e secas em um sistema de vácuo construído no LFF do IME. Os resultados obtidos foram analisados posteriormente no *software X'Pert HighScore Plus*.

3.2.4.2 Espectroscopia Raman

Essas análises foram conduzidas no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio, por meio do espectrômetro NT-MDT NTEGRA, com laser com comprimento de onda de 473 nm e tempo de radiação de 100 s. Para a produção das amostras, as dispersões foram depositadas em substratos de vidro *sodalime* e secas no sistema de vácuo do LFF.

3.2.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA das dispersões de GO e rGO também foram obtidas no LAPIN1 do IMA-UFRJ, com o emprego do analisador termogravimétrico TGA Q-500, fabricante *TA Instruments*. As amostras foram analisadas seguindo os mesmos parâmetros empregados para o grafite: aquecimento até 800 °C, atmosfera controlada de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.2.4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectrômetro Frontier FT-IR/FIR, pertencente ao LAPIN1 do IMA-UFRJ, equipado com o acessório ATR, foi empregado para a realização do estudo. Foram realizadas 60 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.4.5 Microscopia Óptica

As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaios Mecânicos do IME, no microscópio metalográfico OLYMPUS BX53MLFBD, com aumentos de 50x e 100x.

Para observação dos *flakes* de GO e rGO, fez-se necessário depositar por *spin coating* (3000 rpm por 1 s) soluções diluídas (concentrações abaixo de 1 mg/ml) sobre substratos de Si com camada de SiO₂ de cerca de 300 nm, conforme BLAKE *et al.*, 2007. Assim, é possível por um processo de interferência observar com um maior contraste os *flakes*, muitos constituídos por monocamadas.

3.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

As análises das folhas de grafeno foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, por meio do microscópio eletrônico de varredura QUANTA FEG, fabricante FEI e a composição foi verificada pela técnica de EDS, empregando-se o mesmo equipamento. Os materiais foram depositados em substratos de silício com auxílio da técnica de *spin coating*. Os tamanhos das folhas foram medidos com emprego do *software* do equipamento. Os parâmetros utilizados nas análises foram: aumentos variando de 500× até 5000×, tensão de 2 kV, *spot size* 4 a 6 e distância de trabalho de 10 a 18 mm.

3.2.4.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As folhas de óxido de grafeno foram analisadas no Instituto Militar de Engenharia, no equipamento XE7 da fabricante Park Systems, utilizando o modo *tapping*, com amplitude de vibração entre 1 e 2 V, leitura de 256 pontos e tamanho de imagem de 30 µm. Também foram realizadas imagens no Instituto Politécnico do Rio de Janeiro (IPRJ/UERJ) no Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metrologia (LEMec), com o emprego do equipamento Nanosurf 3000, ponteira Tap 190 Al-G, modo *tapping*, amplitude de vibração de 2 V, leitura de 256 pontos, tamanho da imagem de 20 µm, *setpoint* 60% e ganho de imagem de 2000. As imagens foram tratadas posteriormente com o auxílio do *software* Gwyddion.

3.2.4.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Essa caracterização foi realizada no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LabNANO) no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com o auxílio do equipamento SPECS 100, utilizando a fonte de radiação dupla de Al-K α , detector 2-DLine e varredura com energia inicial de 1280 eV até 20 eV. Os dados obtidos foram posteriormente tratados com o auxílio do *software* CasaXPS.

3.2.5 Caracterização dos Filmes

3.2.5.1 Perfilometria de Contato

O equipamento utilizado inicialmente nas análises foi o Bruker DektakXT, pertencente ao Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio. Os parâmetros empregados na caracterização foram: modo *Hills & Valleys*, comprimento de varredura de 2000 μm , duração de 30 s, força 1 mg, alcance de 6,5 μm .

Para as demais análises foi utilizado o Dektak 150 da fabricante Veeco, pertencente ao LFF /IME. Os parâmetros neste caso foram: modo *Hills & Valleys*, comprimento de varredura de 1000 μm , duração de 60 segundos, força 1 mg, alcance de 65,5 μm .

A metodologia empregada nas análises foi a criação de dois degraus, um em cada lateral das amostras. Imediatamente antes das medidas, era realizada a limpeza desses degraus com acetona e, por fim, a aferição de quatro perfis de espessura, dois em cada extremidade.

3.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Para caracterização dos filmes, também foi empregado o microscópio QUANTA FEG, marca FEI no IME. Os parâmetros utilizados foram: aumentos de 200x, 1000x, 5000x, 10000x e 50000x; tensão de 5 kV, *spot size* 4 e distância de trabalho de aproximadamente 10 mm. As análises de EDS foram realizadas com tensão de 15 kV, com o auxílio do microscópio JSM-7100F, marca JEOL no CBPF.

3.2.5.3 Transmitância

Esta caracterização foi realizada no LFF do IME, empregando-se o espectrofotômetro CARY 5000, da fabricante VARIAN. As análises foram obtidas para comprimentos de onda de 400 nm até 800 nm.

3.2.5.4 Resistência de Folha

As medidas de resistência de folha foram realizadas com o intuito de caracterizar eletricamente os filmes, já que, para a aplicação em células solares como contato condutor e transparente ou contato traseiro, estes precisam ser necessariamente condutores. As medidas foram realizadas pela técnica de quatro pontas posicionadas simetricamente no formado de um quadrado, seguindo o método de Van der Pauw.

A caracterização foi realizada no LFF/IME e no LabSem/PUC-Rio, utilizando o equipamento Hall HL 5500, da fabricante BIO-RAD.

3.2.5.5 Difração de Raios X (DRX)

As análises por difração de raios X dos filmes foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha XRD2, com energia do feixe de 8,04 keV, configurações θ - 2θ e incidência rasante, com o objetivo de permitir uma caracterização mais adequada, dadas as espessuras nanométricas dos filmes. Os difratogramas foram posteriormente tratados no *software* X'pert Pro.

3.2.5.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman dos filmes foi realizada no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados situado na PUC-Rio, através do espectrômetro NT-MDT NTEGRA. Os parâmetros do ensaio foram: laser com comprimento de onda de 473 nm e tempo de radiação de 100 segundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do grafite

Os grafites utilizados em ambas as produções de GO e rGO (Sigma-Aldrich 332461 +100 mesh (SA) e Graflake Nacional de Grafite 99550 +50 mesh (NG)) foram caracterizados conforme recebidos com a finalidade de analisar a sua estrutura, características morfológicas e composição. Os resultados são observados nas próximas seções.

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Foram obtidos os difratogramas do grafite Sigma-Aldrich 332461 e grafite Graflake Nacional de Grafite 99550, conforme observado nas Figuras 4.1 e 4.2. Em ambos, foram identificados os picos (002) em $26,6^\circ$, (004) em $54,8^\circ$ e (006) em $87,3^\circ$, indexados pela ficha ICDD-PDF 00-041-1487. Também é possível observar uma reflexão em 2θ igual a $44,3^\circ$, correspondente ao pico (101), indicando que esses grafites apresentam predominantemente a fase 2H (SEEHRA *et al.*, 2015). Outros picos não foram indexados.

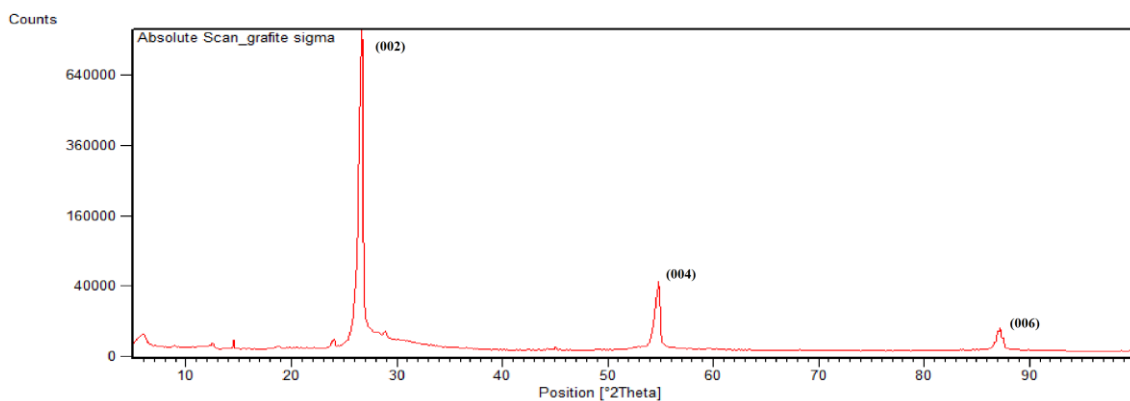


Figura 4.1 – Difratograma grafite Sigma-Aldrich 332461 (SA) como recebido.

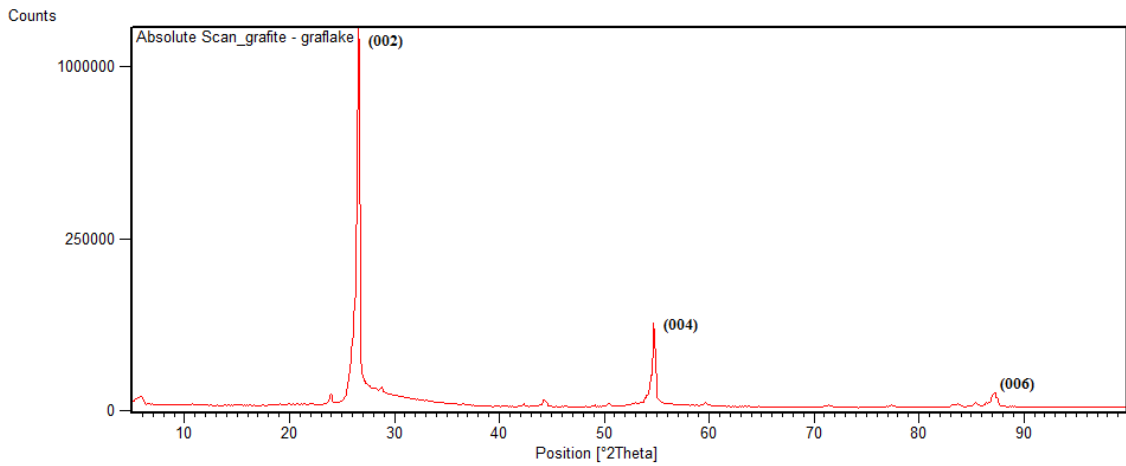


Figura 4.2 – Difratoograma do grafite 99550, Graflake Nacional de Grafite (NG).

4.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para os dois grafites estudados podem ser observados na Figura 4.3.

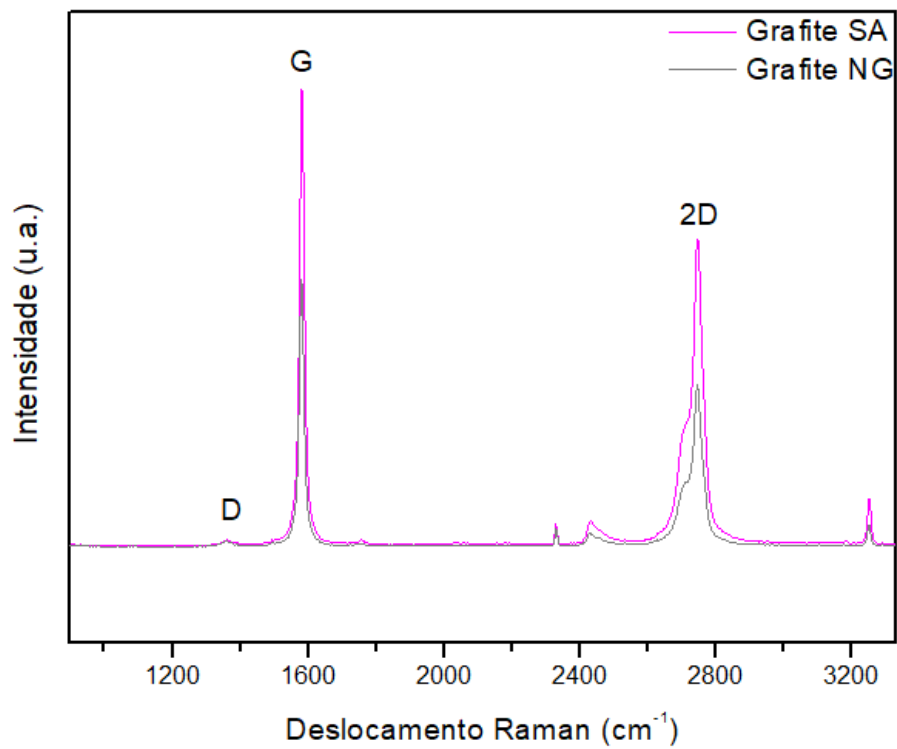


Figura 4.3 – Espectros Raman obtidos para os grafites SA e NG.

É possível observar a banda G em 1581 cm^{-1} , que segundo DE SILVA *et al.* (2018), corresponde aos domínios sp^2 do carbono. Em cerca de 1355 cm^{-1} a banda D é identificada, pouco proeminente. Esta banda está ligada aos domínios sp^3 , defeitos estruturais e planos de borda.

Outro pico é observado em cerca de 2748 cm^{-1} , identificado como banda 2D, cuja origem relaciona-se à vibração óptica no plano e fônons de segunda ordem (ZHU *et al.*, 2010). Nota-se também que as análises retornaram espectros muito similares para ambos os materiais, indicando a semelhança e conformidade da matéria-prima.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 4.4 apresenta as análises termogravimétricas obtidas para os grafites SA e NG. Até 800 °C nenhuma perda de massa significativa é identificada, o grafite NG apresenta ainda 100% da massa inicial e o grafite SA tem uma diminuição de apenas 2% da amostra.

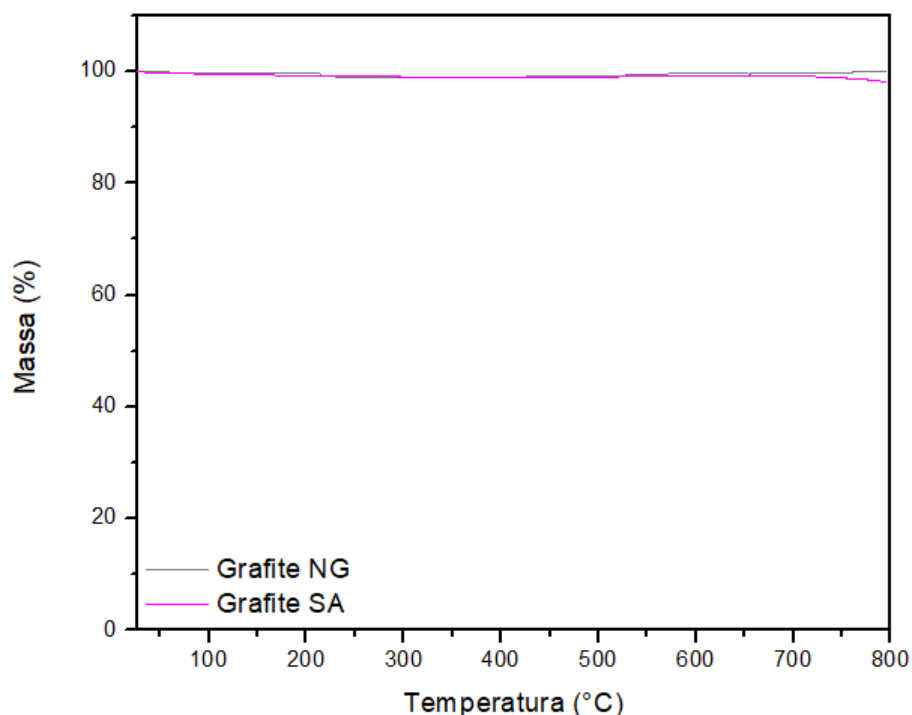


Figura 4.4 – Análises termogravimétricas obtidas para os grafites SA e NG.

DE SILVA *et al.* (2018) analisaram a matéria-prima da produção de GO. Os autores identificam que o grafite é estável até cerca de 650 °C e após essa temperatura, uma perda de massa gradativa é observada, até a degradação total do material, acima de 800 °C.

PRUNA *et al.* (2013) destacaram uma perda de massa de 5% acima de 700 °C, o que inclusive é reportado em outros trabalhos. Essas afirmativas indicam que os grafites utilizados nas produções do presente estudo são mais estáveis em temperaturas mais altas que os demais.

4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro obtido para os grafites através da análise por FTIR pode ser observado na Figura 4.5. Poucos picos são observados, sendo que três se destacam: uma elevação em 2500 cm^{-1} e dois picos mais agudos em 2162 e 2000 cm^{-1} . A região entre 1800 e 600 cm^{-1} não apresenta nenhum pico de transmitância, observa-se também a ausência de bandas de carbonila e outros grupos funcionais.

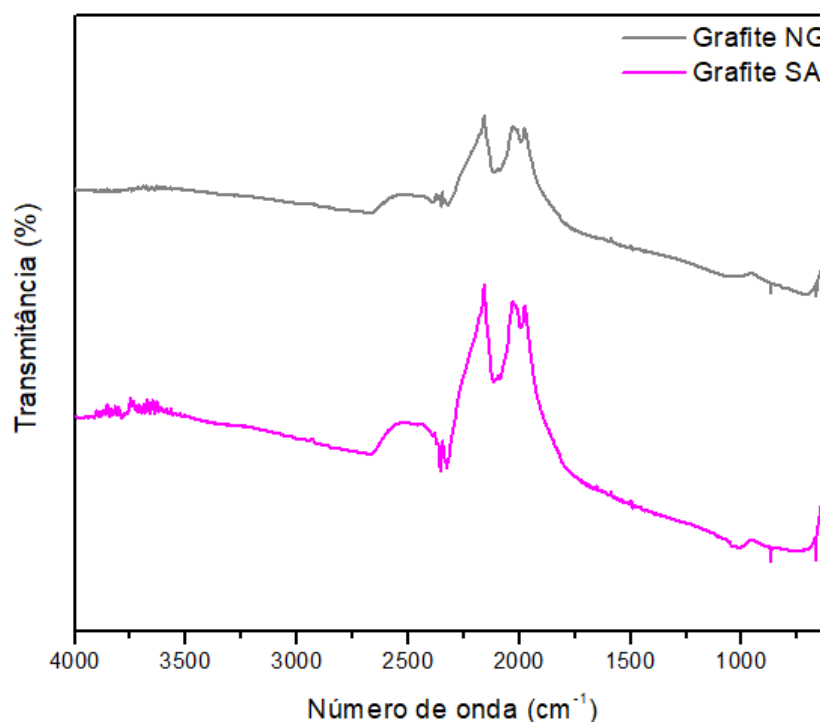


Figura 4.5 – FTIR das amostras de grafite SA e NG.

BERA *et al.* (2018) indicaram a ausência de picos no espectro referente ao grafite puro como indicativo da inércia química do material. Um espectro sem picos significativos também é obtido por MANORATNE *et al.* (2017), indicando a ausência de contaminantes na matéria-prima.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Observa-se na Figura 4.6 a imagem obtida por MEV do grafite Sigma-Aldrich 332461. A mesma figura ainda exibe as medidas dos tamanhos das partículas do material, adquiridas com auxílio do *software* do equipamento. As partículas de grafite Sigma-Aldrich apresentaram tamanho médio de 595 μm com desvio de 146 μm .

A Figura 4.7 exibe o resultado obtido para a análise de EDS do material. Observa-se que, além de carbono e oxigênio, o grafite Sigma-Aldrich também apresenta em sua composição alumínio e silício, indicando uma pequena contaminação da matéria-prima. A porcentagem em peso de cada elemento encontrado na amostra foi de: 93,2% de C; 4,11% de O; 1,92% de Si e 0,72% de Al.

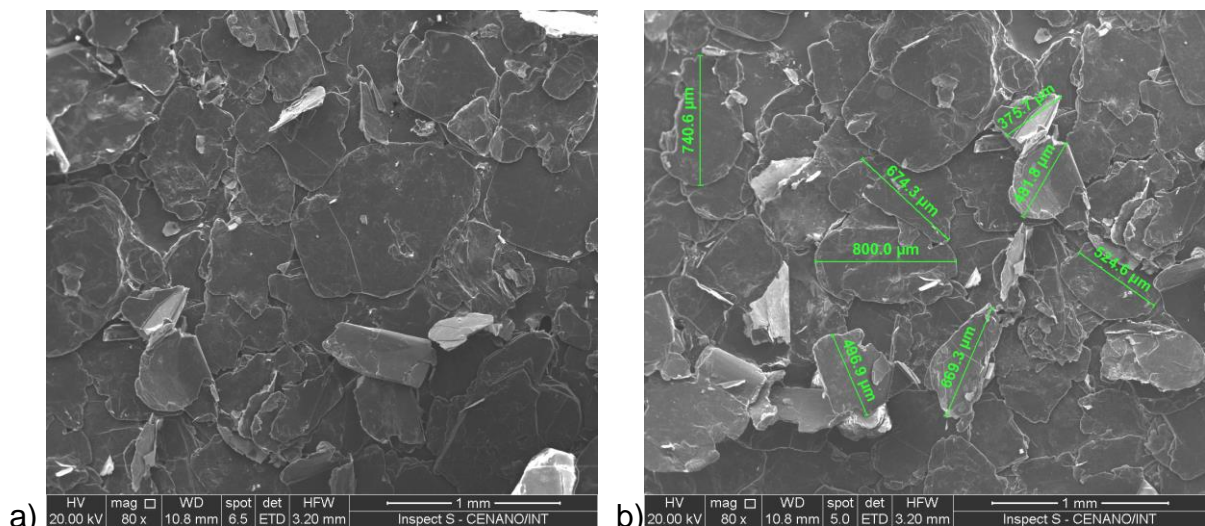


Figura 4.6 – Imagem obtida por MEV do grafite da Sigma-Aldrich: a) área 1; b) área 2, com a medida do tamanho de flocos.

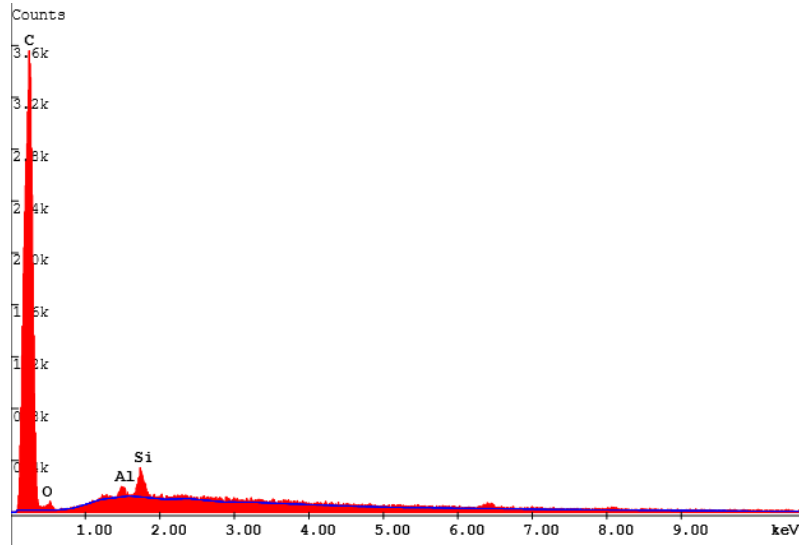


Figura 4.7 – Análise de EDS do grafite da Sigma-Aldrich.

O mesmo estudo foi realizado para a amostra Graflake Nacional de Grafite 99550. Observam-se na Figura 4.8 as imagens obtidas por MEV, sendo analisado também o tamanho de partícula do material. O grafite apresentou média de tamanho de flocos de 673 μm e desvio de 271 μm , maior, portanto, que o da Sigma-Aldrich. A Figura 4.9 exibe o resultado da análise de EDS realizada na amostra, apresentando uma composição de 100% carbono, excluindo a possibilidade de existência de alguma contaminação.

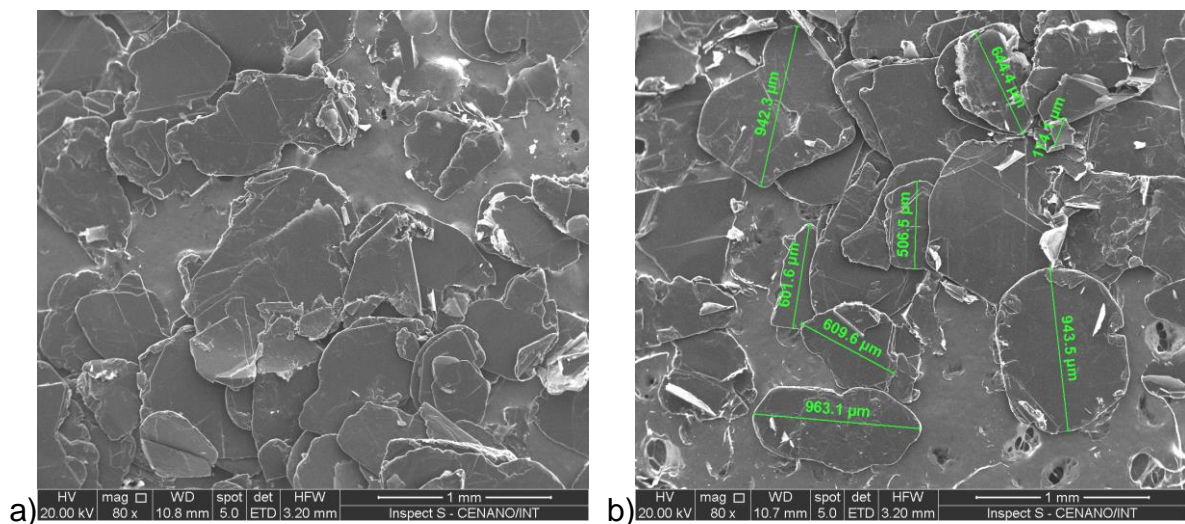


Figura 4.8 – Imagem obtida por MEV do grafite da Nacional de Grafite: a) área 1; b) área 2, com a medida do tamanho de flocos.

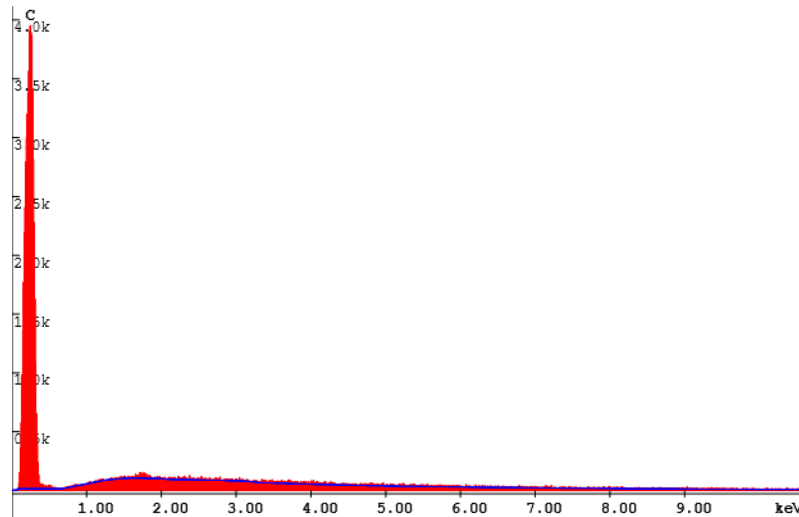


Figura 4.9 - Análise de EDS do grafite da Nacional de Grafite.

4.2 Caracterização do GO e rGO nas dispersões

Para confirmar a efetividade do procedimento de produção e atestar a qualidade do material, as dispersões de GO e rGO/PSS obtidas a partir dos grafites apresentados foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: difração de raios X, espectroscopia Raman, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, microscopia de força atômica e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Os resultados obtidos serão apresentados nas próximas seções.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os resultados obtidos para as análises de DRX das amostras GO e rGO/PSS produzidas, respectivamente, a partir dos grafites Sigma-Aldrich (GO SA e rGO/PSS SA) e Nacional de Grafite (GO NG e rGO/PSS NG).

Observa-se, nas curvas correspondentes ao GO, um deslocamento do pico original do grafite referente ao plano (002) para 2θ de $26,6^\circ$ para $10,05^\circ$ no GO SA e 2θ igual a $5,65^\circ$ no GO NG. Segundo PRUNA *et al.* (2013), esse deslocamento está associado a um aumento da distância interplanar em relação à estrutura do grafite, causado pela intercalação de grupos funcionais de oxigênio.

Nas curvas correspondentes ao rGO/PSS, referentes aos dois tipos de grafite, observa-se a ausência de picos. Ainda segundo PRUNA *et al.* (2013) este fato está associado à remoção dos grupos funcionais de oxigênio, causada pela redução química. Como o processo de redução envolve mais etapas de agitação e lavagem/centrifugação, há um maior grau de esfoliação comparativamente ao processo de obtenção de GO, o que resulta em folhas constituídas de monocamadas ou poucas camadas, resultando na diminuição de intensidade de um possível pico de difração ou, como observado, no seu não aparecimento.

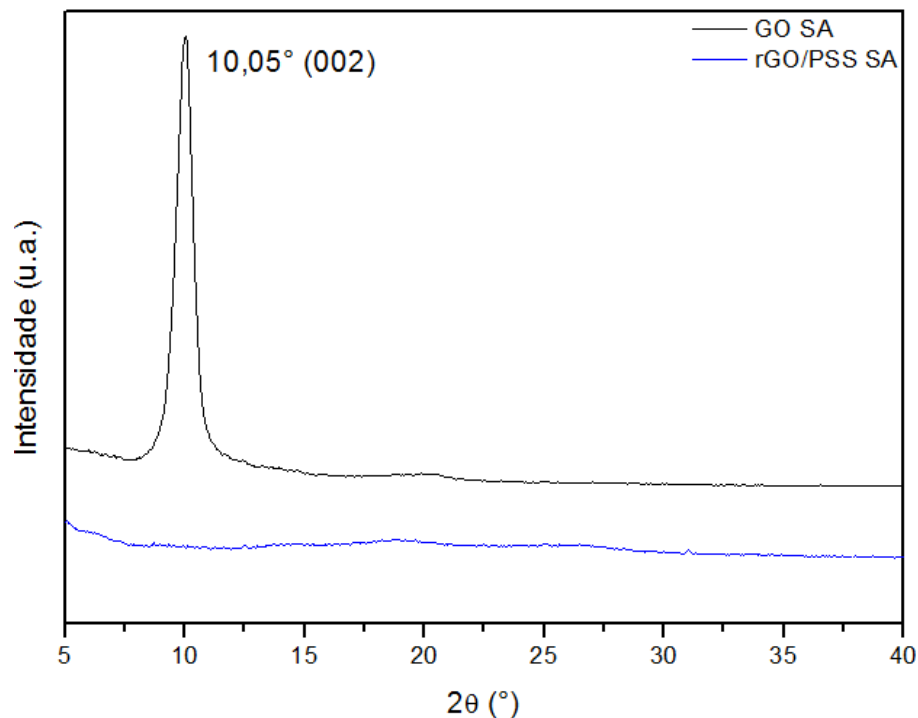


Figura 4.10 – Difratogramas do GO e do rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Sigma-Aldrich.

Levando-se em consideração as informações apresentadas, reputa-se que o processo de produção de GO e rGO pela via química foi efetivo. Comparando-se os difratogramas de GO produzidos pelos dois materiais, observa-se que a curva referente ao GO SA apresenta um pico (002) bem mais intenso que GO NG, o que

provavelmente está associado a um menor grau de esfoliação do GO SA, apresentando assim folhas de grafeno com mais camadas. Isso pode ser associado à diferença de processamento (etapas de lavagem/centrifugação) para o GO SA (velocidade de rotação igual a 5000 rpm) e para o GO NG (9300 rpm).

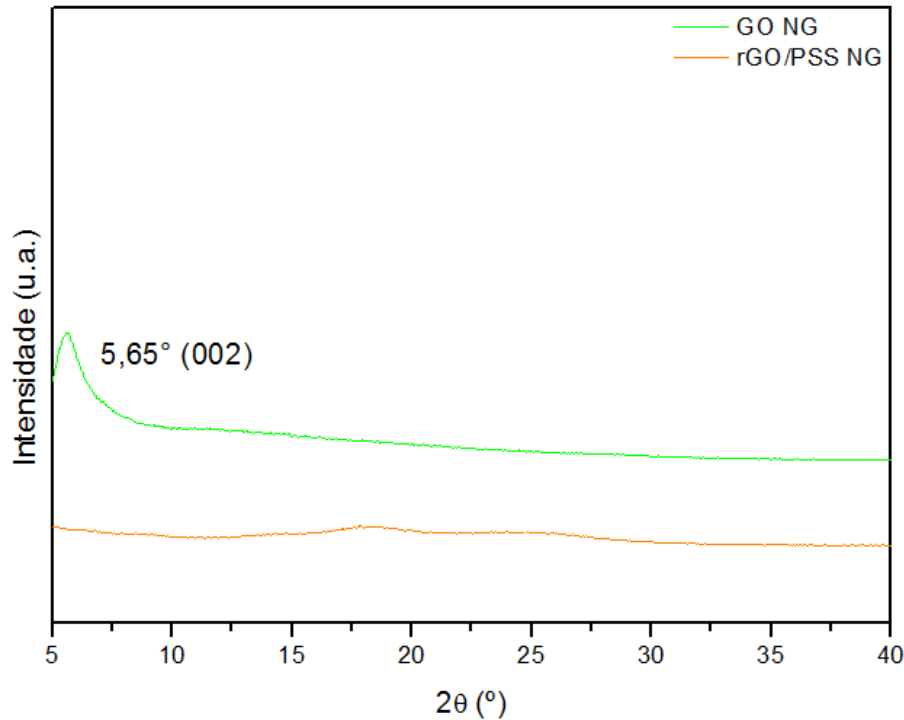


Figura 4.11 - Difratogramas do GO e do rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Nacional de Grafite.

Observa-se também uma diferença nos valores de 2θ referentes à difração no plano (002), o que está associado a uma maior distância interplanar para GO NG. Esse aumento da distância interplanar pode ser resultado de um maior grau de oxidação, o que não é o caso neste trabalho, já que o tempo de oxidação adotado foi o mesmo; ou devido ao grau de hidratação durante as etapas citadas, o que provavelmente foi o caso, em função dos dois tipos de GO terem sido processados usando diferentes centrífugas, conforme citado em 3.2.1.

Por meio da equação de Bragg (EQ. 4.1) e da equação de Scherrer (EQ. 4.2) pode-se calcular a distância interplanar (d) e estimar o tamanho de cristalito (L_c), a partir da largura à meia-altura (β) do pico referente à difração dos planos (002) (obtida com o auxílio do software *X'Pert Highscore Plus*), já se desconsiderando o efeito do instrumento (obtido com auxílio da análise de silício) e, conseqüentemente, o número de camadas das folhas (n) (EQ. 4.3) (GUERRERO-CONTRERAS *et*

al.,2015, SEEHRA *et al.*, 2015 e ANDONOVIC *et al.*, 2014). Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados obtidos para o GO SA e o GO NG.

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{EQ. 4.1}$$

$$Lc = \frac{0,9\lambda}{\beta\text{cos}\theta} \quad \text{EQ. 4.2}$$

$$Lc = (n - 1)d \quad \text{EQ. 4.3}$$

Tabela 4.1– Distância interplanar e tamanho de cristalito para GO SA e GO NG.

Amostra	2θ (°)	Distância interplanar (nm)	β (°)	Tamanho de cristalito (nm)	n
GO SA	10,05	0,879	0,79	10,54	13
GO NG	5,65	1,587	0,92	8,58	6

O maior número de camadas associado ao GO SA em relação ao GO NG pode ser explicado com base na modificação do processamento, nas etapas finais de esfoliação durante as lavagens/centrifugações, conforme citado na seção de Materiais e Métodos.

4.2.2 Espectroscopia Raman

A Figura 4.12 exibe o espectro Raman das amostras sintetizadas com grafite Sigma-Aldrich. Nota-se a ocorrência da banda D em 1355 cm⁻¹, da banda G em 1590 cm⁻¹ e da banda 2D em 2712 cm⁻¹ para GO e rGO/PSS. A Figura 4.13 apresenta os resultados para as amostras preparadas com grafite Nacional de Grafite. Nesse caso, também é possível observar a formação da banda D em 1370 cm⁻¹, da banda G em 1590 cm⁻¹ e da banda 2D em 2705 cm⁻¹, tanto para GO quanto para rGO/PSS.

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados por CHEN *et al.* (2013), DIMIEV *et al.* (2014), XU *et al.* (2018), DE SILVA *et al.* (2018), TUNG *et al.* (2018) e LIU *et al.* (2017). Segundo esses autores, a banda G do espectro está associada a carbono grafítico, correspondente aos domínios de carbono sp² e é uma das bandas que identifica a estrutura do grafeno.

A banda D, correspondente aos carbonos sp^3 , está associada a defeitos estruturais ou domínios gráfiticos parcialmente desordenados. Observa-se que nas quatro curvas fornecidas a banda D é bastante intensa, confirmando os defeitos de rede no plano basal do grafeno, gerados pela produção por via química.

A relação I_D/I_G refere-se à razão entre as intensidades das bandas D e G de cada espectro. Comparando-se os valores obtidos para os GOs SA e NG (0,98 e 1,75 respectivamente), observa-se uma razão maior para o material produzido com o grafite NG, indicando um maior número de defeitos neste caso. Estendendo a comparação de I_D/I_G para GO SA e rGO/PSS SA (0,98 e 1,04), nota-se um sutil aumento da relação para o material reduzido, o que, segundo De SILVA *et al.* (2018) e STANKOVICH *et al.* (2007), pode indicar a formação de novos domínios sp^2 . Já para GO NG e rGO/PSS NG (1,75 e 0,96), observa-se o inverso, uma diminuição da razão I_D/I_G para o material reduzido. De acordo com TUNG *et al.* (2018), esse comportamento está associado a um menor nível de defeitos após a remoção de grupos funcionais de oxigênio, indicando que a redução de rGO/PSS NG foi mais efetiva que rGO/PSS SA.

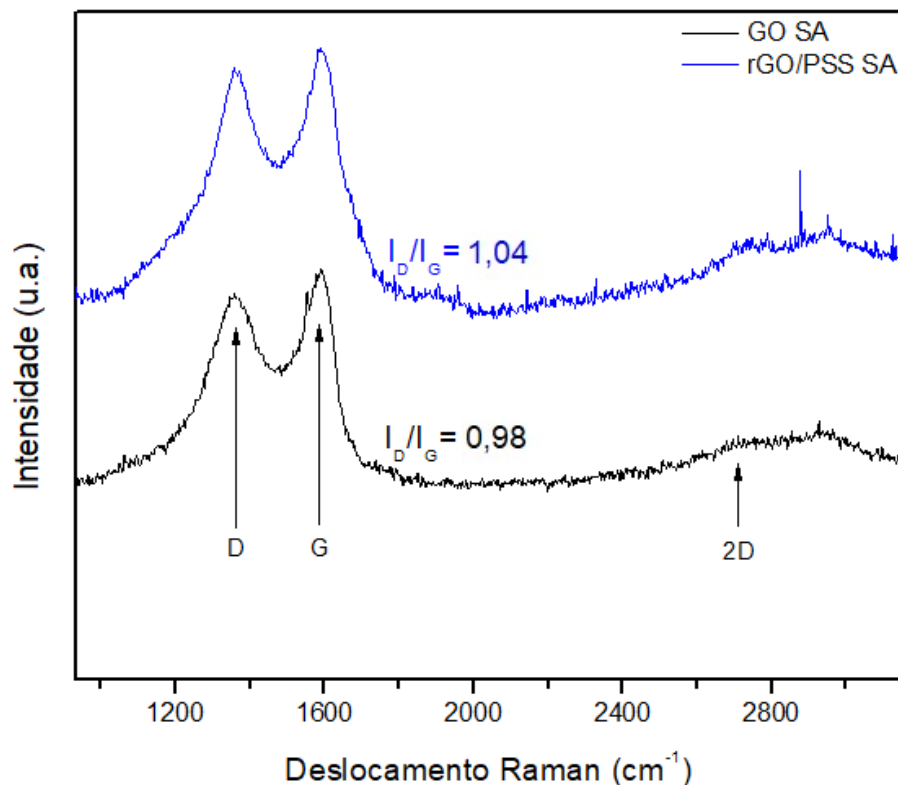


Figura 4.12 – Espectros Raman de GO e rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Sigma-Aldrich.

GUERREO-CONTRERAS e CABALLERO-BRIONES (2015) e TUINSTRA e KOENIG (1970) utilizaram a EQ. 4.4, que relaciona o comprimento de onda ($\lambda = 473 \text{ nm}$) e I_D/I_G para obtenção do tamanho de cristalito lateral (L_a).

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}$$

EQ. 4.4

Aplicando a equação supracitada nos dados obtidos, obtêm-se os tamanhos de cristalito lateral para GO SA (12,26 nm), rGO SA (11,55 nm), GO NG (6,8 nm) e rGO NG (12,51 nm).

A banda 2D pode ser observada nas quatro curvas apresentadas. De acordo com XU *et al.* (2018), essa banda sempre é verificada em materiais provenientes do carbono. A intensidade está relacionada ao número de camadas do material, exatamente por isso; se as curvas correspondentes ao GO forem comparadas às curvas de grafite (Figura 4.3), é possível notar uma diminuição drástica na banda 2D.

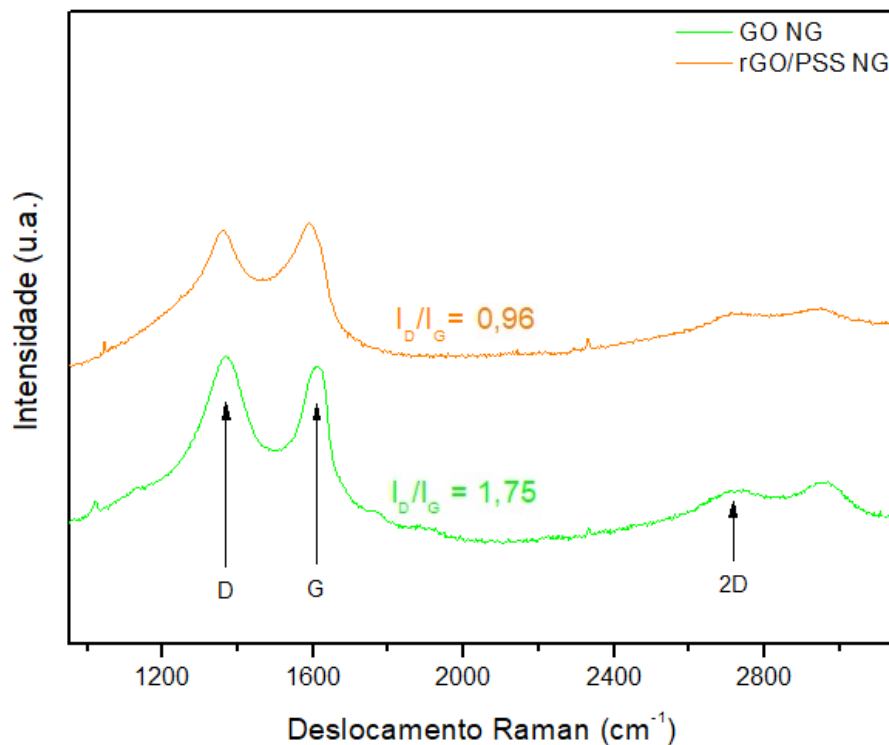


Figura 4.13 - Espectros Raman de GO e rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Nacional de Grafite.

Outra banda menos proeminente também pode ser observada em cerca de 2950 cm^{-1} , DE SILVA *et al.* (2018) identificam-na como D+G. Ainda segundo os autores, esta é uma banda ativada por defeitos e estará presente apenas nos espectros de materiais que apresentem defeitos suficientes para tal.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas para as amostras GO SA e rGO/PSS SA podem ser averiguadas na Figura 4.14; as mesmas análises para as amostras GO NG e rGO/PSS NG são observadas na Figura 4.15.

Analisando as curvas é possível notar que uma primeira perda de massa é registrada abaixo de 100 °C para GO, de cerca de 8%, para o GO SA, e de 20% para o GO NG. Segundo PAREDES *et al.* (2008), essa perda de massa (15%) é atribuída à remoção de água adsorvida. PRUNA *et al.* (2013) definem essa perda como a remoção de moléculas de água e gás fracamente ligadas ou adsorvidas, e ainda afirmam que pode ser devido à pirólise de grupos funcionais contendo oxigênio, que produz CO, CO₂ e vapor.

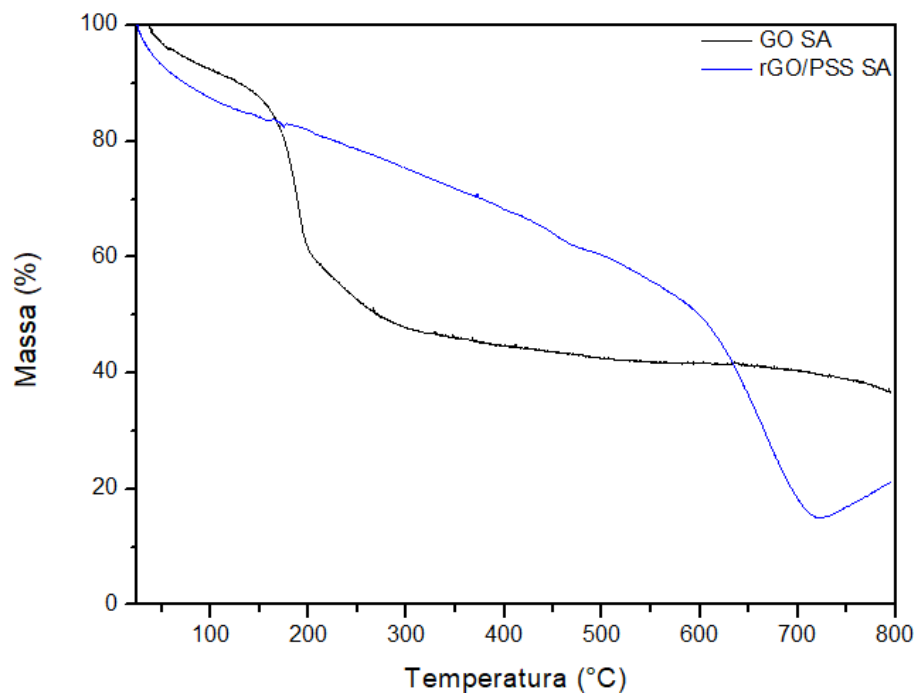


Figura 4.14 – Análise termogravimétrica das amostras GO SA e rGO/PSS SA.

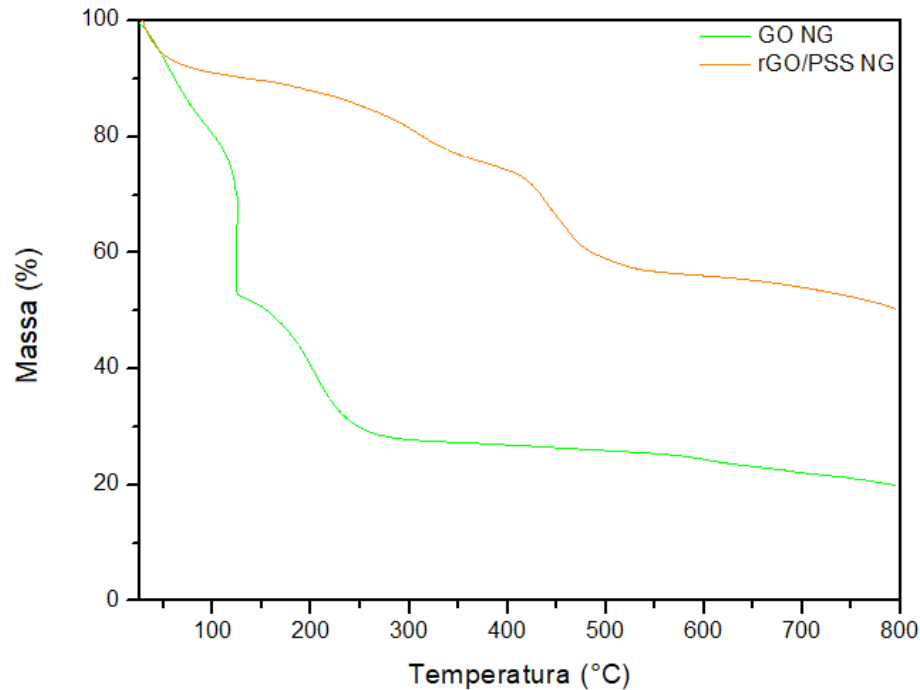


Figura 4.15 – Análise termogravimétrica das amostras GO NG e rGO/PSS NG.

PRUNA *et al.* (2013) e FERNÁNDEZ-MERINO *et al.* (2008) também destacam uma perda de massa abrupta na análise do GO (~35%) na faixa entre 100-200 °C, seguida por uma perda menos significativa (~15%) entre 200-300 °C. Nessas análises, foram observadas perdas de 31% entre 100-200 °C e 14% entre 200-300 °C para GO SA e de 40% entre 100-200 °C e 13% entre 200-300 °C para GO NG. Segundo os autores, essas perdas estão relacionadas à decomposição de grupos funcionais de oxigênio lábil (até 200 °C) e, em seguida, de grupos funcionais de oxigênio mais estáveis (até 300 °C). Nesse caso, é possível notar que a amostra GO NG apresenta um maior nível de oxidação, se comparada à GO SA.

Após os 300 °C, os GOs permanecem estáveis até a região de 500-700 °C, onde então é registrada uma perda de massa de 2% para GO SA e 4% para GO NG. De acordo com PRUNA *et al.* (2013), essa perda é associada à remoção de grupos funcionais de oxigênio ainda mais estáveis.

Pode-se associar a diferença apresentada entre as curvas de GO SA e GO NG com a variação no número de camadas dessas amostras, uma vez que esse fator está ligado diretamente a decomposição dos grupos funcionais. Ou seja, GO SA que exibe um maior número de camadas (13) resulta em menor grau de decomposição, devido à maior dificuldade de retirada dos grupos funcionais em camadas mais internas (LIMA *et al.*, 2017).

A análise termogravimétrica de rGO é capaz de demonstrar a efetividade do processo de redução, quando as curvas são comparadas com as do óxido não reduzido. Observando-se as Figuras 4.14 e 4.15, é possível identificar uma perda de massa de 13% na amostra rGO SA até a faixa de 100 °C e 9% para rGO NG, na mesma região. PRUNA *et al.* (2013) observaram uma queda de cerca de 7% nesta área e constataram que essa diminuição de massa está associada a remoção de água adsorvida. Para determinação da efetividade do processo de redução, a perda deve ser inferior à identificada no GO, o que é observado para as amostras produzidas com grafite NG, mas não identificado nas amostras produzidas com grafite SA.

Antes de concluir que a redução realizada em GO SA não foi bem-sucedida é preciso verificar a estabilidade térmica na região entre 170-250 °C. Nesse intervalo rGO SA apresenta uma perda de massa de 5% e o rGO NG de 4%. Esses dados indicam que os rGOs demonstram-se mais estáveis que os GOs dos quais foram produzidos e podem determinar que o processo de redução foi efetivo, já que não ocorreu perda de massa abrupta, o que indicaria a remoção de grupos funcionais de oxigênio lábeis. Por fim, uma última perda de massa sutil é registrada na região de 550 °C.

4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As dispersões de GO e rGO/PSS foram analisadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A Figura 4.16 apresenta os resultados obtidos por meio dessa análise para GO e rGO/PSS SA e a Figura 4.17 exhibe os resultados para GO e rGO/PSS NG.

O óxido de grafeno, em ambas as produções, apresentou espectros típicos e consistentes com a literatura. Inicialmente nota-se a presença de uma banda larga entre 3000 até 3500 cm^{-1} , referente à existência de água adsorvida entre as folhas de GO. GHADIM *et al.* (2014) destacam o pico em 3340 cm^{-1} como a faixa de alongamento de O-H.

PRUNA *et al.* (2013) e GHADIM *et al.* (2014) indicaram respectivamente um pico na região de 1720 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} . Para GO SA, esse pico é bastante evidente

em 1732 cm^{-1} , já no espectro referente ao GO NG, observa-se o mesmo na região de 1726 cm^{-1} . Segundo os autores, esse pico refere-se a vibrações de estiramento de grupos carbonila e carboxila C=O.

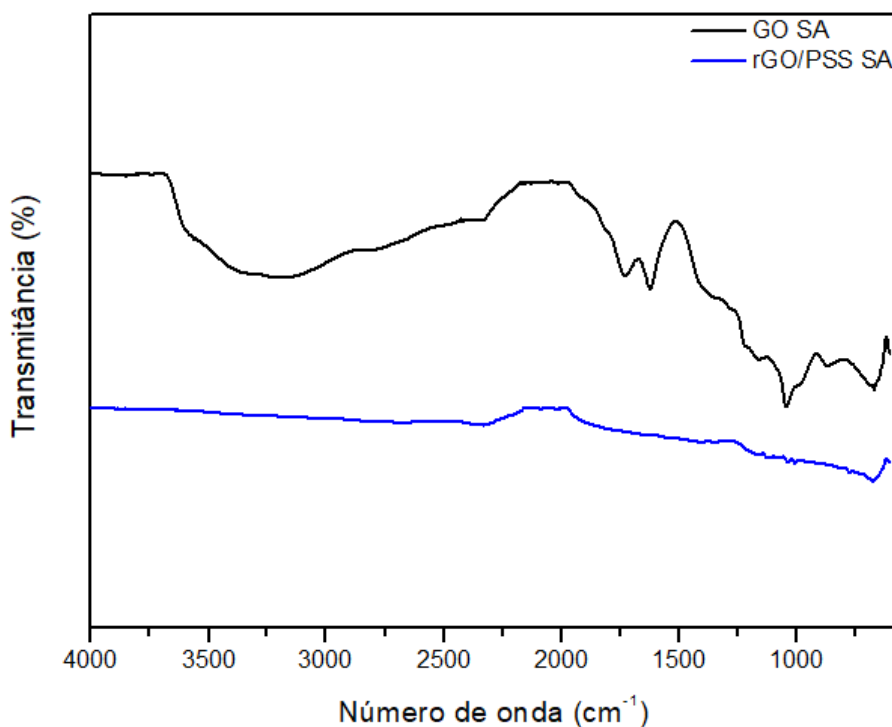


Figura 4.16 – FTIR das dispersões GO e rGO/PSS SA.

Em ambos os espectros, uma banda é observada em 1630 cm^{-1} para GO NG e 1621 cm^{-1} para GO SA. Segundo PRUNA *et al.* (2013) e CHEN *et al.* (2013), essa banda é atribuída a vibrações de estiramento de grupos C=C, de domínios gráficos não oxidados ou a grupos ésteres.

Já na região de 1407 cm^{-1} observa-se o pico correspondente a flexão de vibrações de grupos hidroxila O-H, de acordo com ZHANG *et al.* (2010). Próximo a 1290 cm^{-1} , observa-se mais um pico que se refere à vibração de alongamento da ligação C-OH. Outros picos são observados: em 1155 cm^{-1} , referente a vibrações de grupos epóxi C-O-C; em 1034 cm^{-1} para GO NG e 1042 cm^{-1} para GO SA, correspondente a vibrações das ligações C-OH; e em 875 cm^{-1} para GO NG e 866 cm^{-1} para GO SA, devido a vibrações de alongamento de grupos epóxi.

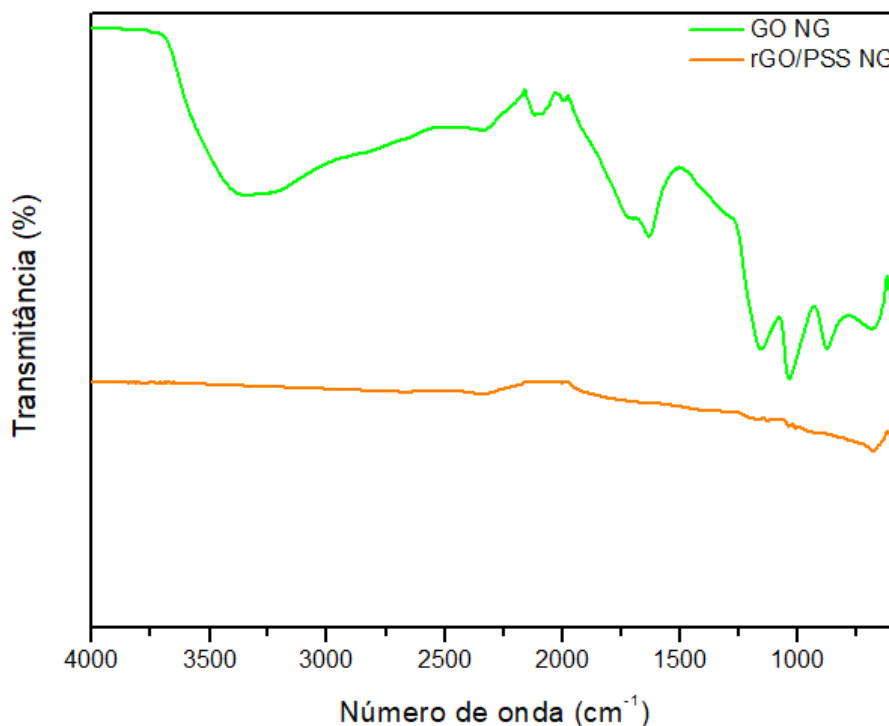


Figura 4.17 – FTIR das dispersões GO e rGO/PSS SA.

Comparando-se as curvas correspondentes a GO e rGO/PSS para as duas produções, de acordo com ZHANG *et al.* (2010) é possível confirmar a redução de GO por ácido ascórbico, uma vez que os picos correspondentes às funcionalidades do oxigênio, já listados nos parágrafos anteriores, diminuem consideravelmente ou até mesmo desaparecem.

PRUNA *et al.* (2013) destacam que os picos referentes às moléculas de PSS são observados em 3025, 1602, 1433 e 1012 cm⁻¹. Isolando e comparando apenas as curvas correspondentes a rGO/PSS, esses picos não são observados, o que pode indicar que a eliminação do excesso de PSS após a redução por meio de lavagem e centrifugação do material foi efetiva.

4.2.5 Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi realizada para observação de imagens das folhas de grafeno nas amostras de GO e rGO/PSS. As Figuras 4.18 e 4.19 mostram as

imagens de microscopia óptica das amostras produzidas, respectivamente, a partir dos grafites da Sigma-Aldrich e da Nacional de Grafite.

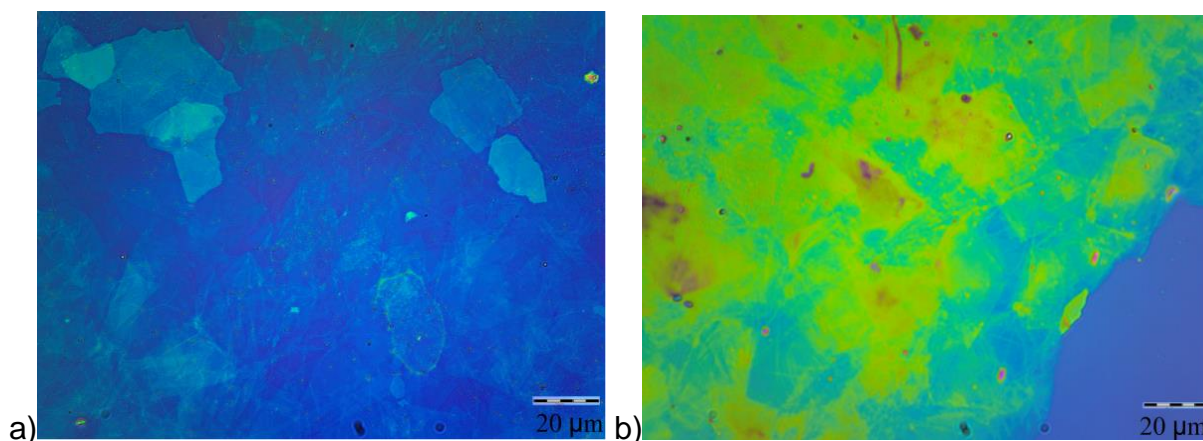


Figura 4.18 – Imagens obtidas por microscopia óptica (50 x) das amostras: a) GO SA e b) rGO/PSS SA.

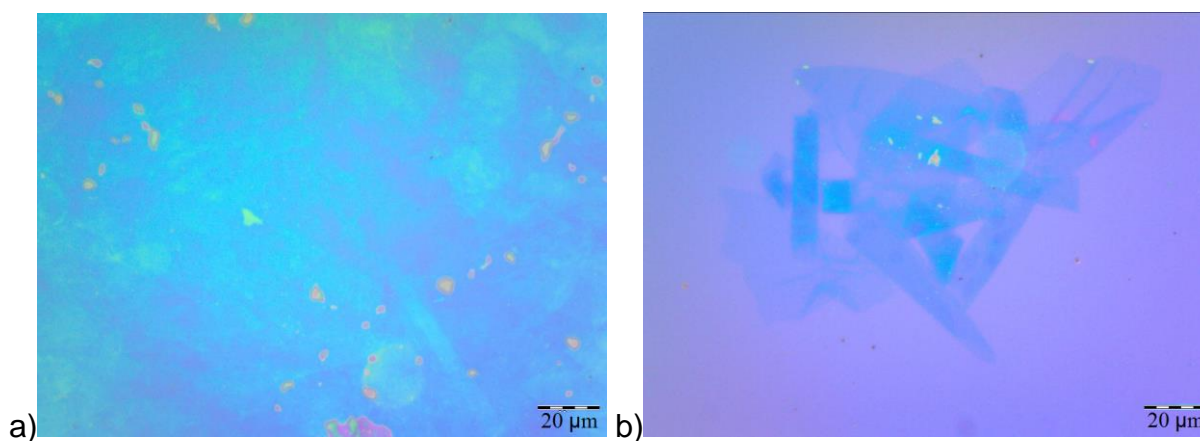


Figura 4.19 – Imagens obtidas por microscopia óptica (50 x) das amostras: a) GO NG e b) rGO/PSS NG.

Em todas as imagens, é possível observar a presença das folhas de grafeno em tamanhos e formas diversificadas. As amostras produzidas com grafite NG apresentam aspecto mais translúcido, indicando uma esfoliação em maior grau. A coloração amarela na amostra de rGO/PSS SA é resultante do excesso de polímero PSS envolvendo as folhas de rGO.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A Figura 4.20 exibe imagens de MEV da amostra GO SA. É possível observar várias folhas de grafeno com diferentes tamanhos, percebe-se inclusive a maleabilidade das folhas, com a presença de dobras. A análise de EDS realizada na amostra acusou a presença de carbono (2,57%p), oxigênio (0,27%p) e silício (97,2%p). O silício está presente por conta do substrato utilizado para o estudo.

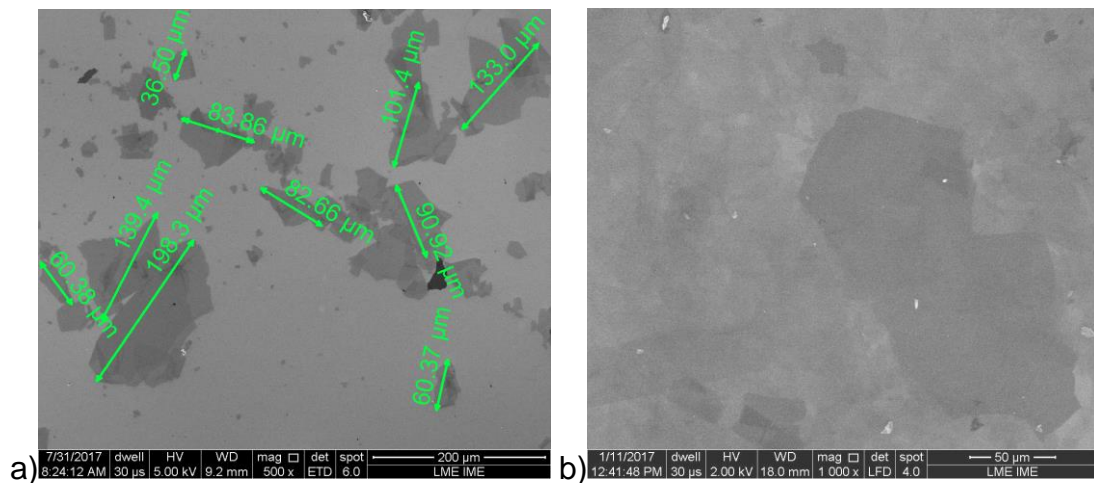


Figura 4.20 – Imagem por MEV de GO SA: a) 500x de aumento; b) 1000x de aumento.

A Figura 4.21 apresenta a análise de MEV da amostra rGO/PSS SA. Com o aumento de 5000x pode-se observar com detalhes a estrutura da folha e alguns veios em destaque. O EDS da amostra também indicou a presença de carbono (4,65%p), oxigênio (0,29%p) e silício (95,1%p).

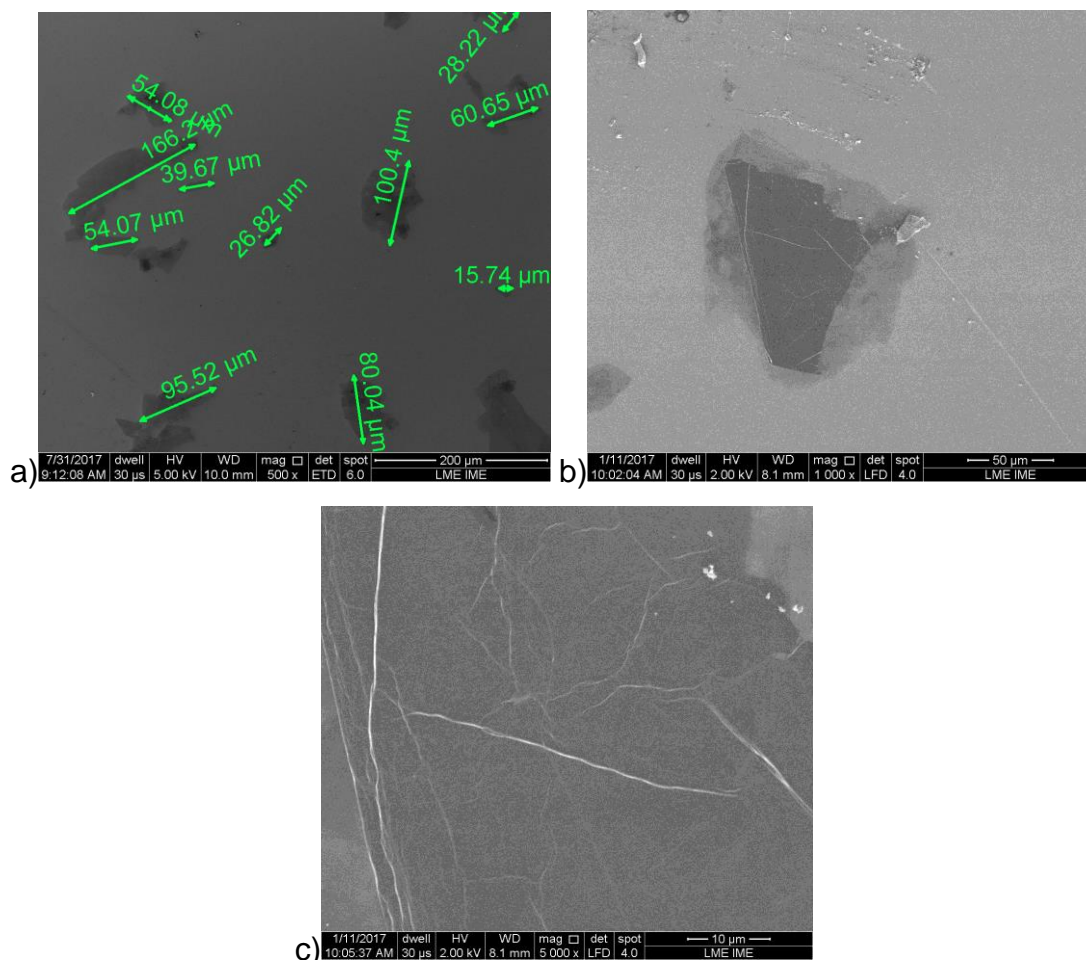


Figura 4.21 – Imagem por MEV de rGO/PSS SA: a) 500x de aumento; b) 1000x de aumento; c) 5000x de aumento.

A Figura 4.22 exibe os resultados da análise nas amostras de GO NG. É interessante observar que as folhas de GO NG apresentam um aspecto mais translúcido, se comparadas às de GO SA. Essa característica indica uma menor espessura e, mais uma vez, que o GO NG foi mais esfoliado que o GO SA. A análise de EDS forneceu como resultado: carbono (6,60%p), oxigênio (0,40%p) e silício (93,0%p).

A Figura 4.23 expõe os resultados para a amostra rGO/PSS NG. Algumas regiões analisadas indicaram um princípio de aglomeração das folhas de grafeno, possivelmente devido ao tempo de fabricação do material. A análise de EDS indicou mais uma vez carbono (17,9%p), oxigênio (0,80%p) e silício (81,3%p).

Além da análise morfológica das amostras, também se estudou o tamanho médio das folhas de grafeno, cujo detalhamento pode ser encontrado no Apêndice B. A Tabela 4.2 apresenta os resultados resumidos do tamanho médio das folhas.

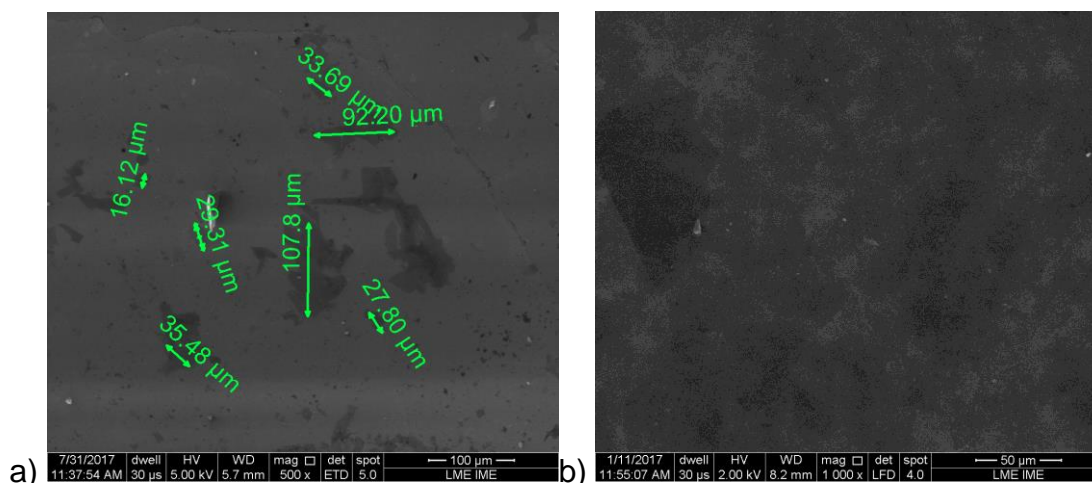


Figura 4.22 – Imagem por MEV de GO NG: a) 500x de aumento; b) 1000x de aumento.

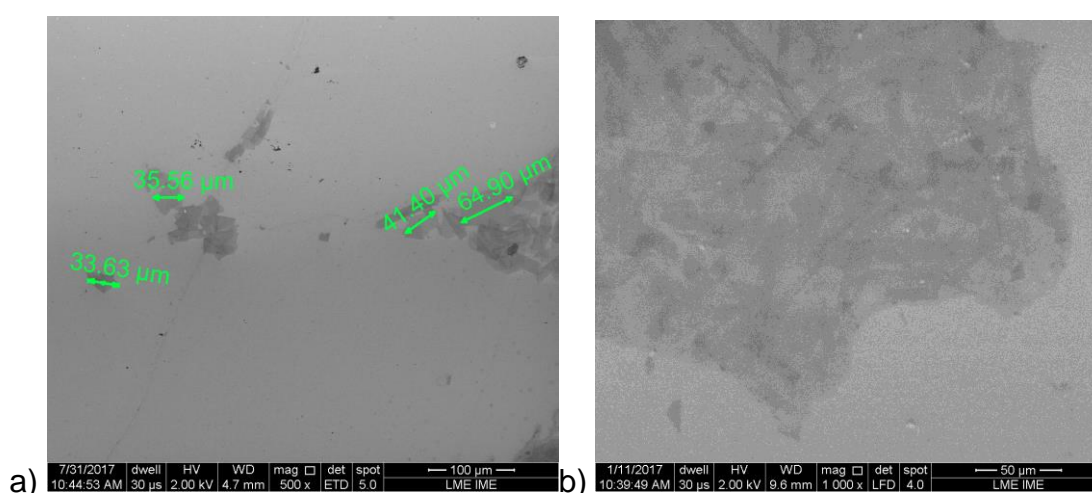


Figura 4.23 – Imagem por MEV de rGO/PSS NG: a) 500x de aumento; b) 1000x de aumento.

Tabela 4.2 – Tamanho médio das folhas de grafeno.

Amostra	Tamanho (μm)
GO SA	$68,8 \pm 36,8$
rGO/PSS SA	$63,9 \pm 38,6$
GO NG	$40,2 \pm 19,6$
rGO/PSS NG	$45,9 \pm 26,6$

Ainda que as produções de GO tenham sido realizadas com grafites de tamanhos de flocos relativamente próximos, observa-se que as folhas de grafeno presentes em ambas as amostras (SA e NG) apresentam dimensões médias distintas. Também é possível identificar que a redução não afetou significativamente o tamanho das folhas, apesar dos processos de centrifugação aos quais os materiais foram expostos.

4.2.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica foi empregada com o intuito de adquirir informações sobre a morfologia e espessura das folhas de grafeno para amostras de GO e rGO. Foram aferidas as espessuras de dez folhas em cada uma das amostras analisadas, com o auxílio do *software* de tratamento de imagens Gwyddion. A tabela com todos os valores obtidos pode ser visualizada no Apêndice C.

A Figura 4.24 apresenta os resultados obtidos para a amostra GO SA, exibindo a imagem em 2D e o exemplo da aquisição de um dos perfis de espessura adquiridos. A Figura 4.25 apresenta os mesmos resultados para rGO/PSS SA.

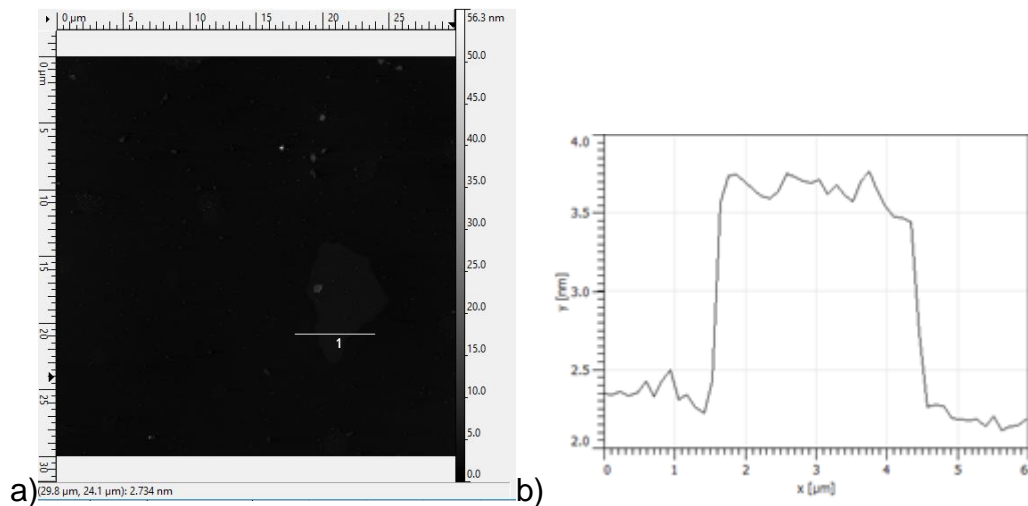


Figura 4.24 – Análises de AFM para a amostra GO SA: a) imagem 2D; b) perfil de espessura.

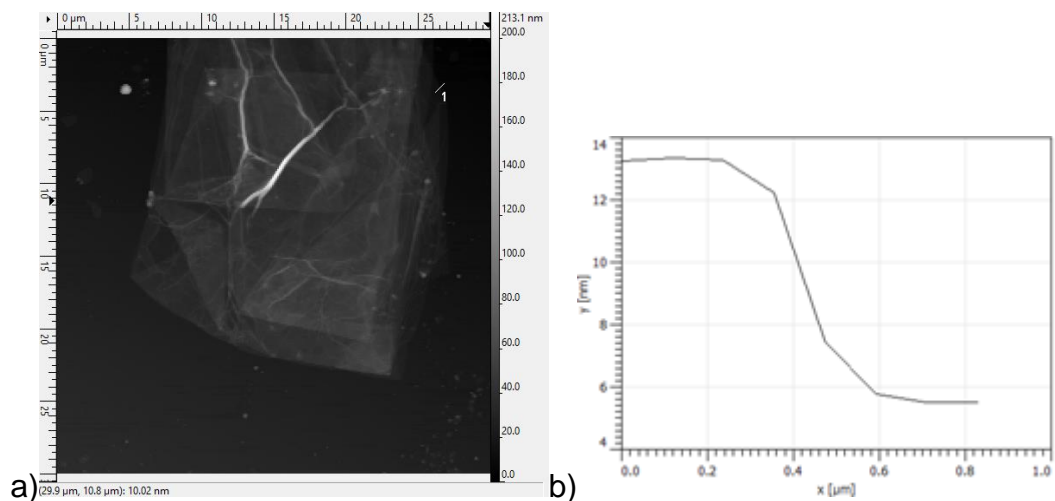


Figura 4.25 – Análises de AFM para a amostra rGO/PSS SA: a) imagem 2D; b) perfil de espessura.

Os resultados obtidos para GO NG e rGO/PSS NG são apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente. Em ambos os casos, é possível notar que as folhas de GO aparentam estar mais abertas, enquanto as de rGO/PSS apresentam várias dobras, indicando possível princípio de aglomeração do material.

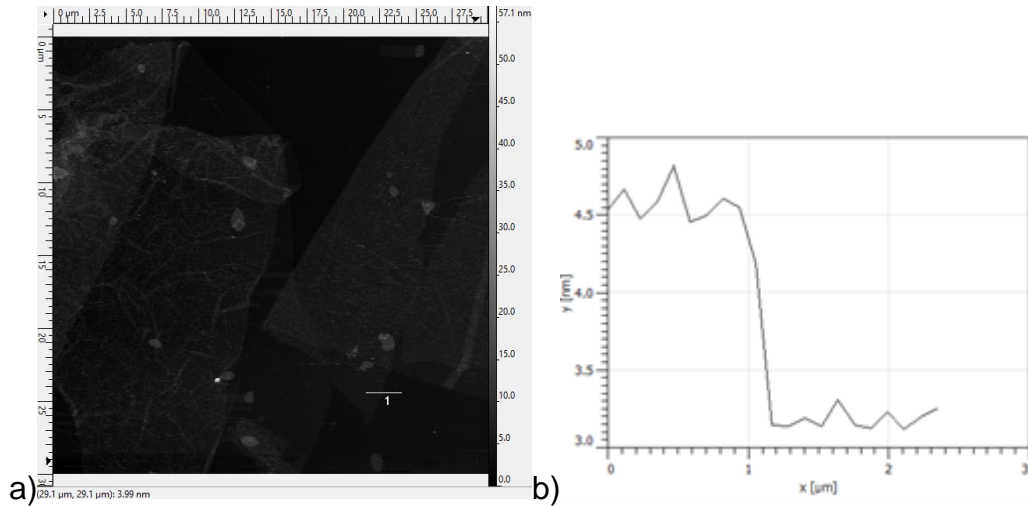


Figura 4.26 – Análises de AFM para a amostra GO NG: a) imagem 2D; b) perfil de espessura.

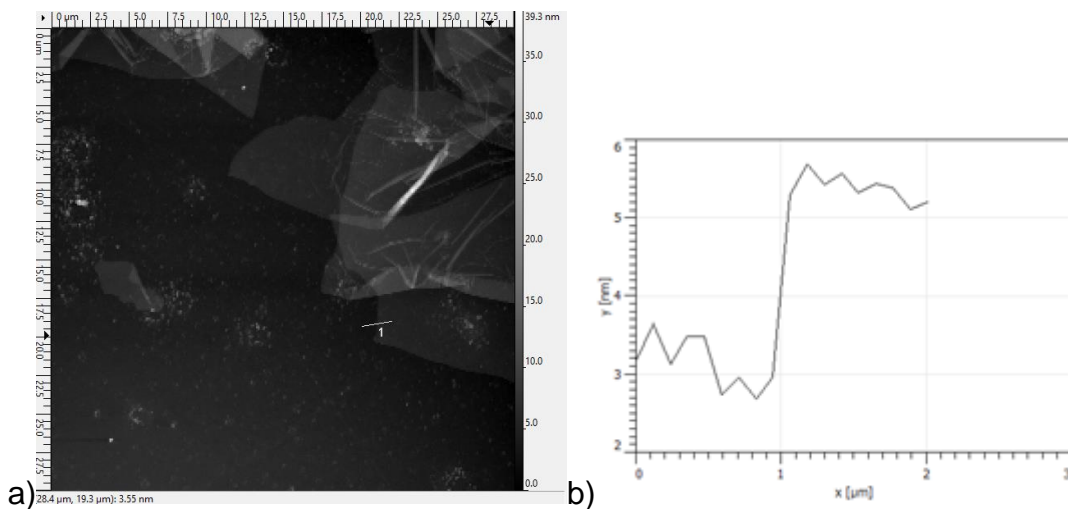


Figura 4.27 – Análises de AFM para a amostra rGO/PSS NG: a) imagem 2D; b) perfil de espessura.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos por meio da análise de AFM para morfologia, espessura e rugosidade das folhas.

Tabela 4.3 – Morfologia, espessura média e rugosidade das folhas de grafeno.

Amostra	Imagem em 2D	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
GO SA		$2,7 \pm 2,3$	3,0
rGO/PSS SA		$5,3 \pm 1,9$	11
GO NG		$1,6 \pm 0,2$	1,6
rGO/PSS NG		$2,8 \pm 0,6$	3,5

Apesar de serem submetidas a mais etapas de centrifugação - o que consequentemente aumentaria o nível de esfoliação do material e diminuiria o número de camadas - as folhas de rGO/PSS apresentaram maiores espessuras que as folhas de GO. Esse fato pode ser explicado devido à presença de PSS remanescente no material reduzido, apesar das etapas de lavagem realizadas. O aumento da rugosidade também seria um indicador que comprovaria essa afirmativa.

PRUNA *et al.* (2013) realizaram a mesma análise nas folhas de GO, encontrando espessuras em torno de 2 nm. CHEN *et al.* (2013) já observaram espessuras de 0,8 nm nas folhas de óxido de grafeno e PAREDES *et al.* (2008) reportaram folhas do mesmo material com espessuras uniformes, na faixa de 1,0 até 1,4 nm.

Ainda segundo PAREDES *et al.* (2008), enquanto folhas de grafeno puro apresentam aproximadamente 0,34 nm de espessura, folhas de óxido de grafeno são mais espessas, apresentando espessuras de 1,0 até 1,4 nm. Isso indica que o material GO NG exibe folhas com poucas camadas de grafeno e GO SA apresenta folhas com mais camadas.

Pode-se buscar uma comparação entre os resultados da Tabela 4.1 com os exibidos na Tabela 4.3, sendo que na primeira o tamanho de cristalito é referente a uma média das folhas mais espessas, que efetivamente contribuem para difração de raios X. No caso dessa última tabela, os valores são referentes a um menor número de folhas analisadas, o que resulta na diferença dos resultados apresentados. Porém, a tendência observada foi a mesma: maior grau de esfoliação do GO NG em comparação ao GO SA.

4.2.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Na Figura 4.28 é possível observar os resultados obtidos através da análise por XPS para as amostras de GO e rGO, produzidas a partir de grafite da Sigma-Aldrich. Na curva correspondente ao GO SA, observa-se o espectro característico do óxido de grafeno, com o surgimento dos picos O 1s (37% at.), C 1s (61% at.) e

S 2p (2,0% at.). Para rGO/PSS SA são identificados os picos relativos a Na 1s (11% at.), O 1s (23% at.), C 1s (60% at.) e S 2p (6,0% at.).

Já a Figura 4.29 exibe os resultados da mesma análise para as amostras de GO e rGO produzidas com grafite da Nacional de Grafite. Observam-se os picos referentes a O 1s (37% at.), C 1s (58% at.) e S 2p (5,0% at.) para a amostra GO NG e Na 1s (3,0% at.), O 1s (24% at.), C 1s (69% at.) e S 2p (4,0% at.) para rGO NG.

A existência de enxofre em todas as amostras está relacionada à presença de grupos sulfato, provenientes da produção do material, conforme EIGLER *et al.* (2013). Sódio é encontrado nas amostras rGO/PSS, por consequência da presença do polímero empregado na redução, cuja fórmula molecular é $(C_8H_7NaO_3S)_n$ (LIMA *et al.* 2017).

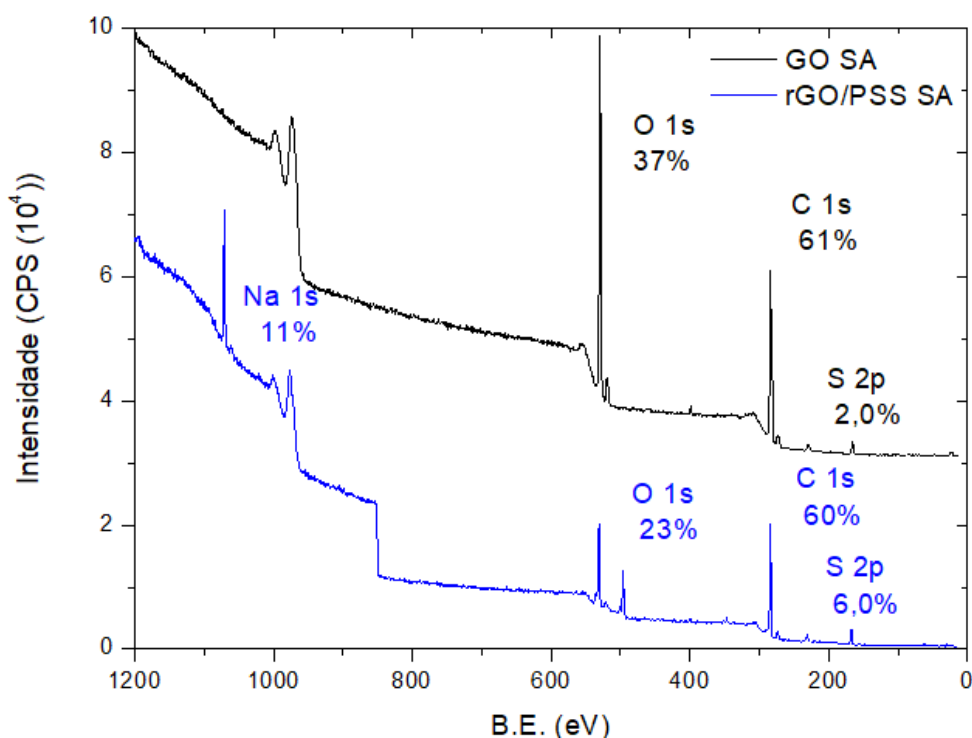


Figura 4.28 – Espectro de XPS de GO e rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Sigma-Aldrich.

Comparando-se os valores de porcentagem atômica obtidos entre as amostras reduzidas e não reduzidas, observa-se que o processo de redução foi efetivo, dada a diminuição de oxigênio e aumento de carbono nas amostras de rGO/PSS em relação às de GO. Pode-se comprovar essa eficácia através da razão C/O: sendo 1,67 para GO SA, 2,61 para rGO/PSS SA, 1,58 para GO NG e 2,83 para rGO/PSS NG. Esses valores estão um pouco abaixo dos reportados por BO *et al.*

(2014), que obtiveram razão C/O de 2,46 para GO e 5,70 para GO reduzido por ácido ascórbico. Essa diferença pode ser explicada para as amostras de GO com base em um maior tempo de oxidação utilizado no presente trabalho; para as de rGO/PSS, a menor razão C/O se deve à presença do polímero PSS, que apresenta razão C/O igual a 8/3.

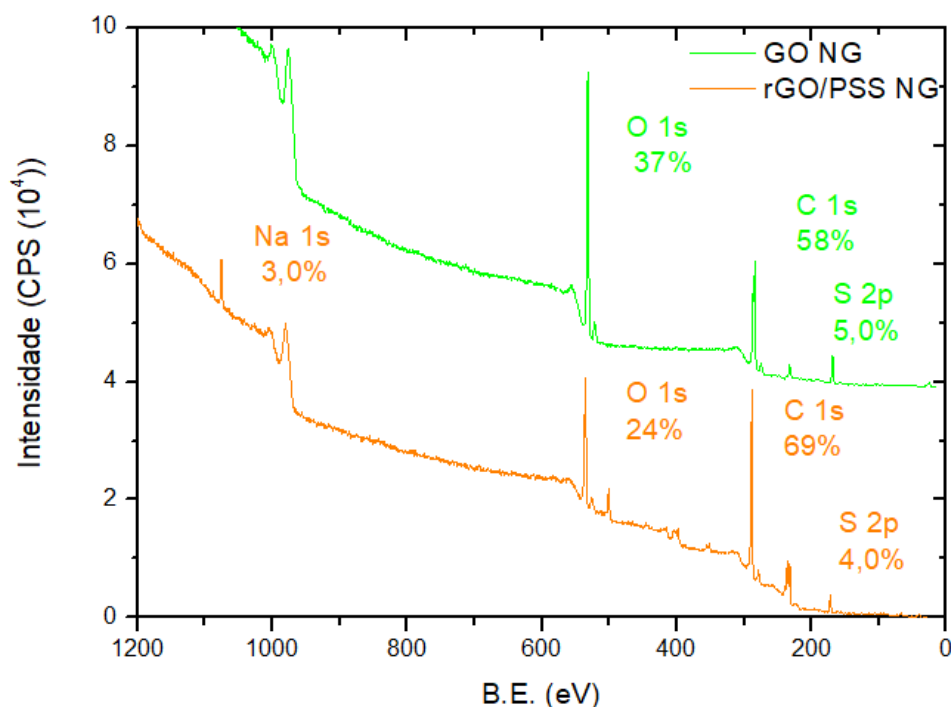


Figura 4.29 – Espectro de XPS de GO e rGO/PSS produzidos a partir de grafite da Sigma-Aldrich.

A Figura 4.30 exibe os resultados obtidos da deconvolução dos picos de C1s, para GO SA e GO NG. Para o GO, o espectro indica um grau de oxidação considerável e quatro componentes, correspondentes ao átomo de C em diferentes grupos funcionais de oxigênio e no anel não-oxigenado C: C-C (284,6 eV para GO SA e GO NG); C-O (282,7 eV para GO SA e 286,8 eV para GO NG); C=O (283,7 eV para GO SA e 287,8 para GO NG) e C(O)O (285,3 para GO SA e 285,1 para GO NG). Esses resultados estão de acordo com os obtidos por diversos autores (PEI *et al.* (2012), ZHANG *et al.* (2010), DE SILVA *et al.* (2018) e KIM *et al.* (2012)) e corroboram para comprovar o êxito da produção de óxido de grafeno.

A Figura 4.31 apresenta o resultado para deconvolução de C1s para rGO/PSS SA e rGO/PSS NG.

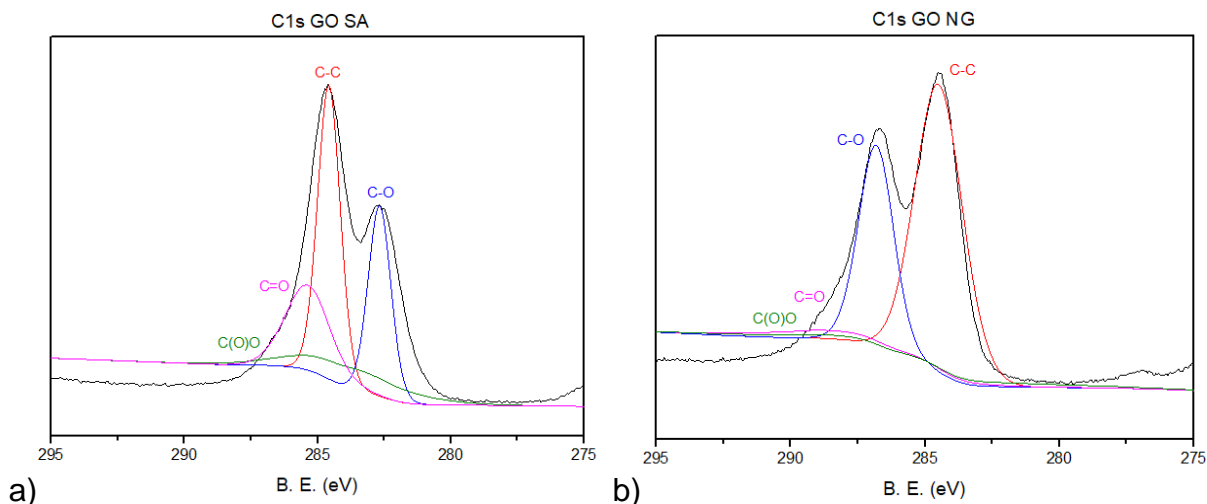


Figura 4.30 – Espectro C1s para: a) GO SA; b) GO NG.

A Figura 4.31 apresenta o resultado para deconvolução de C1s para rGO/PSS SA e rGO/PSS NG.

O carbono (C) pode ser identificado em cinco grupos funcionais no rGO/PSS, são eles: C-C (284,6 eV para rGO/PSS SA e rGO/PSS NG); C-O (286,7 eV para rGO/PSS SA e 283,9 eV para rGO/PSS NG); C=O (285,5 eV para rGO/PSS SA e 283,9 eV para rGO/PSS NG); C(O)O (289 eV para rGO/PSS SA e 288,3 eV para rGO/PSS NG) e C-N (285,9 eV para rGO/PSS SA e 285,5 eV para rGO/PSS NG).

Nota-se que o espectro destes materiais ainda exhibe grupos funcionais de oxigênio, mas com intensidades muito menores que os anteriores. O pico C-O apresenta redução significativa, indicando que a maior parte dos grupos funcionais de oxigênio foi removida após o processo de redução. Os espectros também estão de acordo com o obtido pelos autores citados anteriormente.

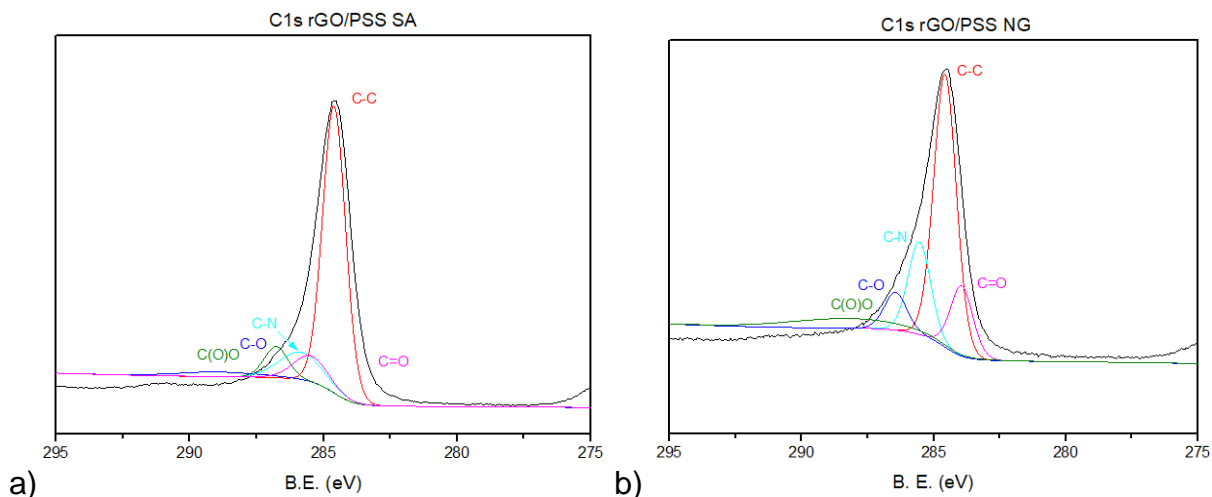


Figura 4.31 – Espectro C1s para: a) rGO/PSS SA; b) rGO/PSS NG.

4.3 Caracterização dos filmes

Os filmes inicialmente foram produzidos pelos métodos *dip coating*, *spin coating* e *spray coating*, com as variações de parâmetros já especificadas. Estes foram caracterizados com respeito a: espessura, morfologia, composição, resistividade elétrica e transmitância.

Após análise dos resultados, definição do método de *spray coating* para otimização e automatização, foram produzidas as amostras exibidas na Tabela 3.1. Esse grupo de filmes também foi caracterizados e os quatro considerados mais promissores foram submetidos a procedimentos para redução da resistência, como por exemplo: deposição de Cu por pulverização catódica, redução por micro-ondas, variação do tempo de redução em atmosfera de H₂, deposição de grafeno esfoliado, adição de Cu e de CuTe em pó nas dispersões de GO e rGO.

Nesta seção e nas que se seguem, a nomenclatura utilizada para o método de fabricação foi: DC (*dip coating*), SC (*spin coating*), S (*spray*), SU (*spray* ultrassônico) e SCA (*spray coating* automatizado). Para os processos aos quais os filmes foram submetidos, a nomenclatura foi: trGO para filmes reduzidos termicamente, obtidos a partir de dispersão de GO e temperatura de deposição/redução controlada e rGO para filmes reduzidos pelo procedimento químico, obtidos a partir de dispersão de rGO/PSS; seguido do número correspondente às características do filme (de acordo com a Tabela 3.1); mic. e o tempo em segundos, para filmes reduzidos por micro-ondas; dep. Cu e o tempo em segundos, para filmes em que foi depositada uma fina camada de cobre; red. e tempo, para filmes que foram apenas reduzidos termicamente, em atmosfera de H₂; g. e. e o número de camadas, para filmes com deposição de grafeno esfoliado na superfície; + 10% Cu, para filmes em que o cobre em pó foi homogeneizado na dispersão; + 10% CuTe, para os filmes em que o pó de CuTe foi homogeneizado na dispersão. Os resultados são apresentados nas próximas seções.

4.3.1 Contato Frontal

4.3.1.1 Perfilometria de Contato

A Figura 4.32 apresenta os valores de espessura medidos pela técnica de perfilometria de contato para o primeiro grupo de filmes produzidos neste trabalho.

Observa-se que as espessuras dos filmes produzidos por *dip coating* e *spin coating* variaram significativamente, gerando desvios-padrão muito altos. Os filmes que se mostraram mais uniformes foram os fabricados pelo método de *spray*, indicando que, para a aplicação vislumbrada, esta era a técnica mais recomendada. Todos os dados relacionados às medidas que originaram a Figura 4.33 estão descritos no Apêndice D.

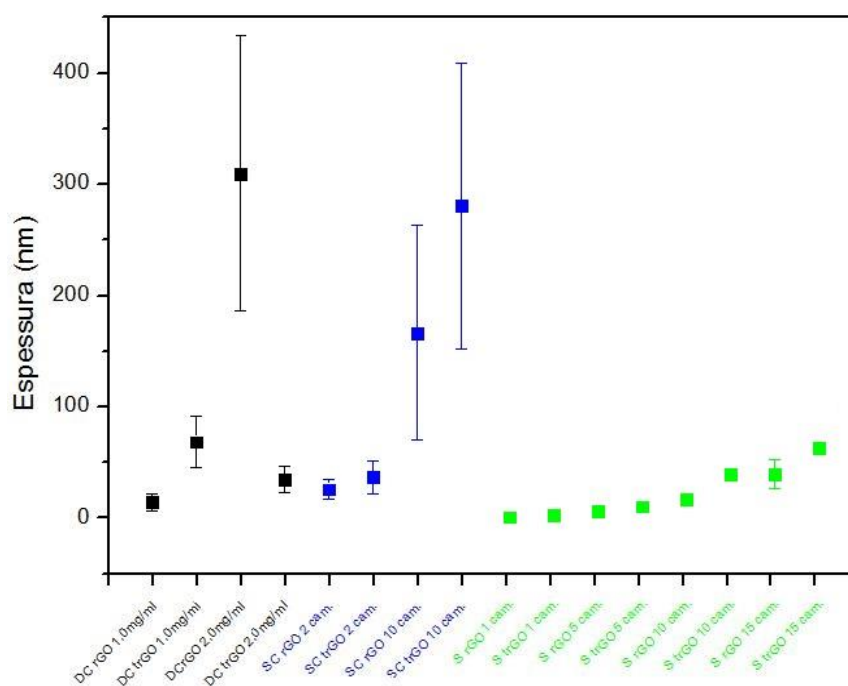


Figura 4.32 - Espessuras dos primeiros filmes produzidos nesta pesquisa.

Após a automatização do sistema de *spray* e produção dos filmes indicados anteriormente (Tabela 3.1), foram definidos os dois melhores para contato frontal (SCA rGO1 e SCA trGO19) com base na relação entre baixa resistência de folha e alta transmitância.

Nas amostras produzidas por *spray* ultrassônico (SU), inicialmente estas mostraram-se descontínuas quando produzidas com 5 camadas. Somente para amostras mais espessas, 35 camadas, os filmes se mostraram contínuos, com espessuras de $921,09 \pm 21,76$ nm, sendo observado uma maior dispersão dos valores de espessuras comparativamente às amostras obtidas por *spray coating* automatizado (SCA).

As ações para redução da resistência de folha, descritas na seção anterior, para os filmes depositados por SCA, foram executadas. Os resultados de espessura das espécies consideradas mais promissoras para contato frontal (SCA rGO1 e SCA trGO19) estão dispostos na Figura 4.33.

O primeiro ponto a ser destacado é o fato dos filmes selecionados para contato frontal produzidos por SCA (Figura 4.33) apresentarem espessuras dentro da faixa considerada interessante para essa aplicação, sendo o mais espesso com 114,4 nm. Outro aspecto relevante é a maior uniformidade e homogeneidade das medidas realizadas em SCA rGO1, indicando que os filmes finos produzidos a partir do óxido de grafeno reduzido quimicamente apresentam maior reprodutibilidade em comparação com os reduzidos termicamente, vide desvio-padrão menor para aqueles filmes.

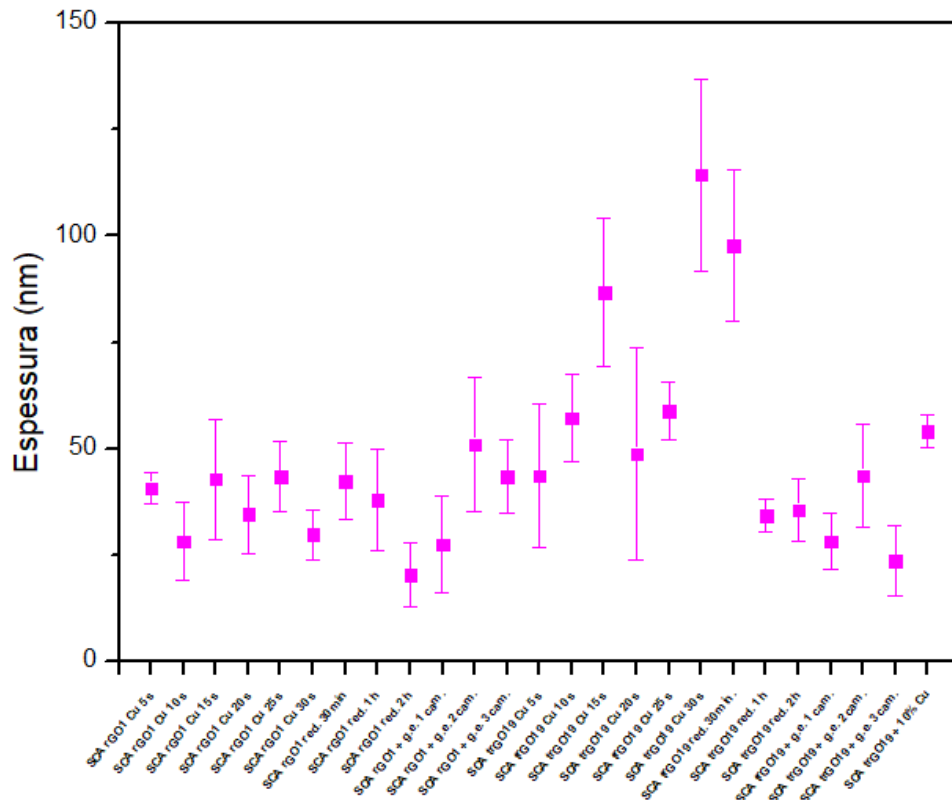


Figura 4.33 – Espessura dos filmes estudados para aplicação como contato frontal.

Já os filmes SCA trGO19 apresentaram espessuras mais heterogêneas e com maiores valores de desvio-padrão. Essa maior dispersão pode ser explicada pelo processo de redução térmica, que, devido à remoção de oxigênio do filme, origina camadas com menor uniformidade. A tabela completa com toda as medidas pode ser encontrada no Apêndice E.

4.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A análise por MEV do primeiro grupo (filmes produzidos por DC, SC e S) permitiu a observação de aspectos importantes para a progressão do trabalho.

A Figura 4.34 apresenta os resultados obtidos para filmes depositados por *dip coating* com diferentes concentrações. No primeiro caso, concentração de 1 mg/ml, nota-se que o substrato não foi completamente recoberto pelo filme; já para maiores concentrações (2 mg/ml) o substrato foi totalmente recoberto. É possível concluir que, para essa técnica, apenas maiores concentrações permitem a obtenção de filmes contínuos, gerando conseqüentemente maiores espessuras, que podem não ser indicadas para aplicações em contatos frontais de células solares.

Para os filmes produzidos pela técnica de *spin coating*, as regiões não recobertas do substrato são muito evidentes, tanto para 2 ou 10 camadas, conforme pode ser observado na Figura 4.35. A única espécie que apresentou recobrimento aceitável para a aplicação proposta foi SC trGO 10 camadas, evidenciando as limitações de variações de parâmetros para essa técnica.

Para filmes obtidos por *spray* (Figura 4.36), observa-se a evolução da qualidade do recobrimento, proporcionalmente ao número de camadas, evidenciando mais uma vez o êxito da técnica de *spray*, em comparação às outras duas técnicas testadas inicialmente.

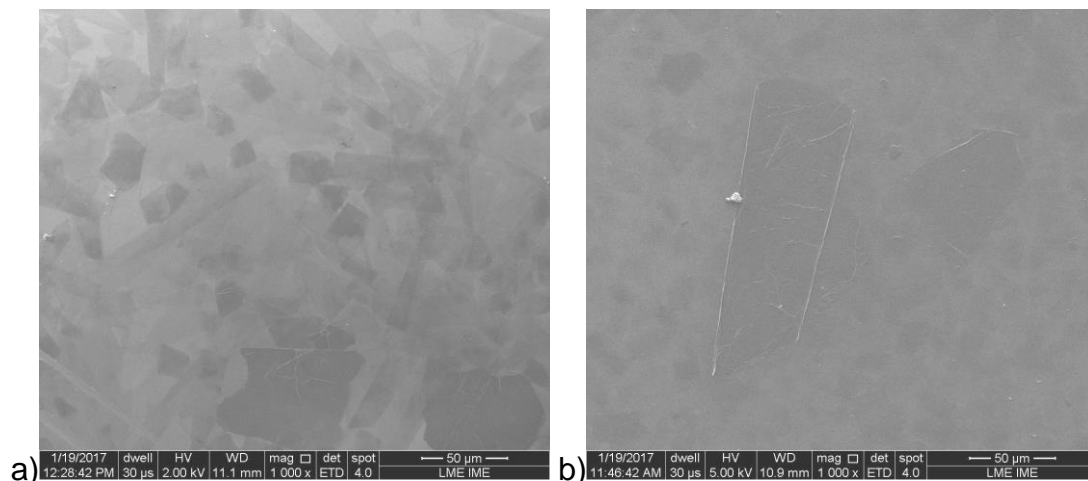


Figura 4.34 - Imagens obtidas por MEV com 1000x de aumento para filmes: a) DC rGO 1 mg/ml; b) DC rGO 2 mg/ml.

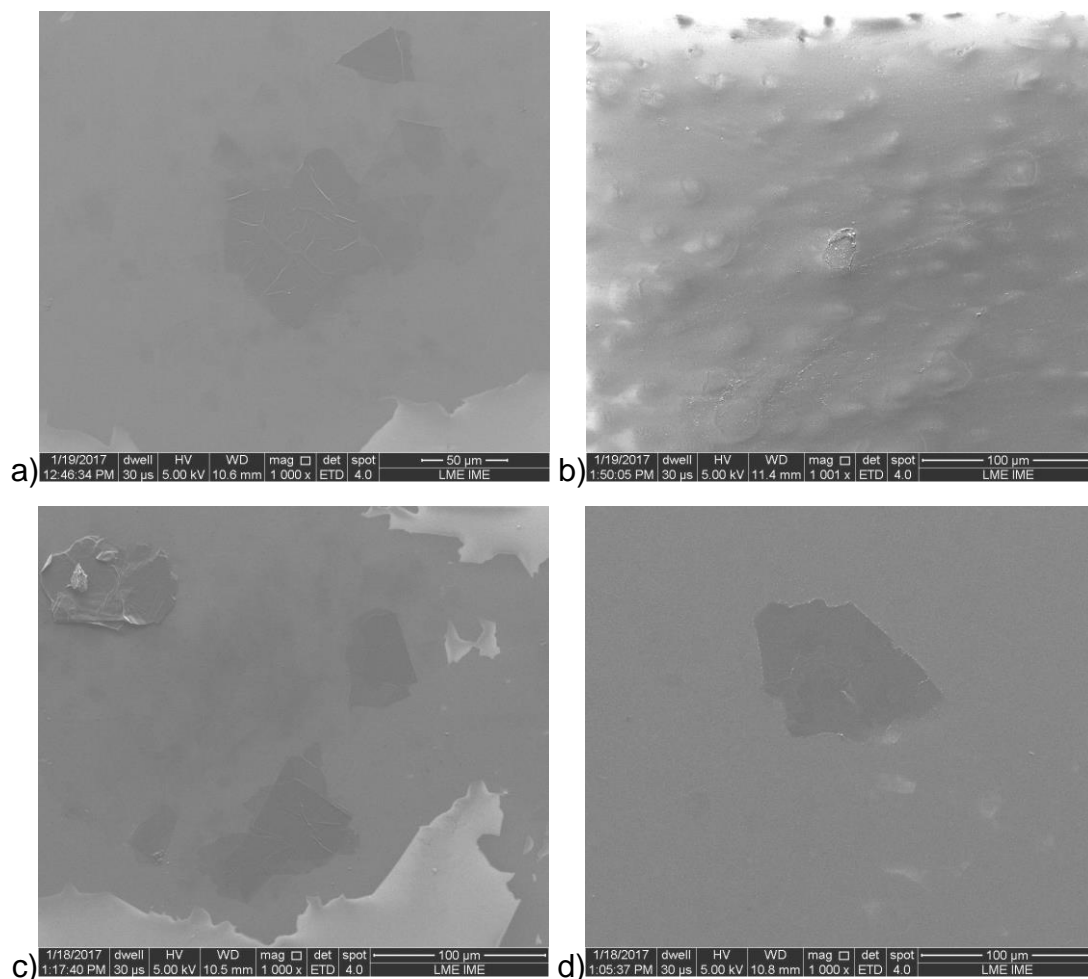


Figura 4.35 - Imagens obtidas por MEV com 1000x de aumento para filmes: a) SC rGO 2 cam.; b) SC trGO 2 cam.; c) SC rGO 10 cam.; d) SC trGO 10 cam.

Pelas análises de MEV das primeiras amostras (DC, SC e S), constatou-se que o procedimento que gerou melhores resultados para a obtenção de filmes foi o *spray coating*, por meio da qual as camadas apresentam-se mais contínuas e uniformes.

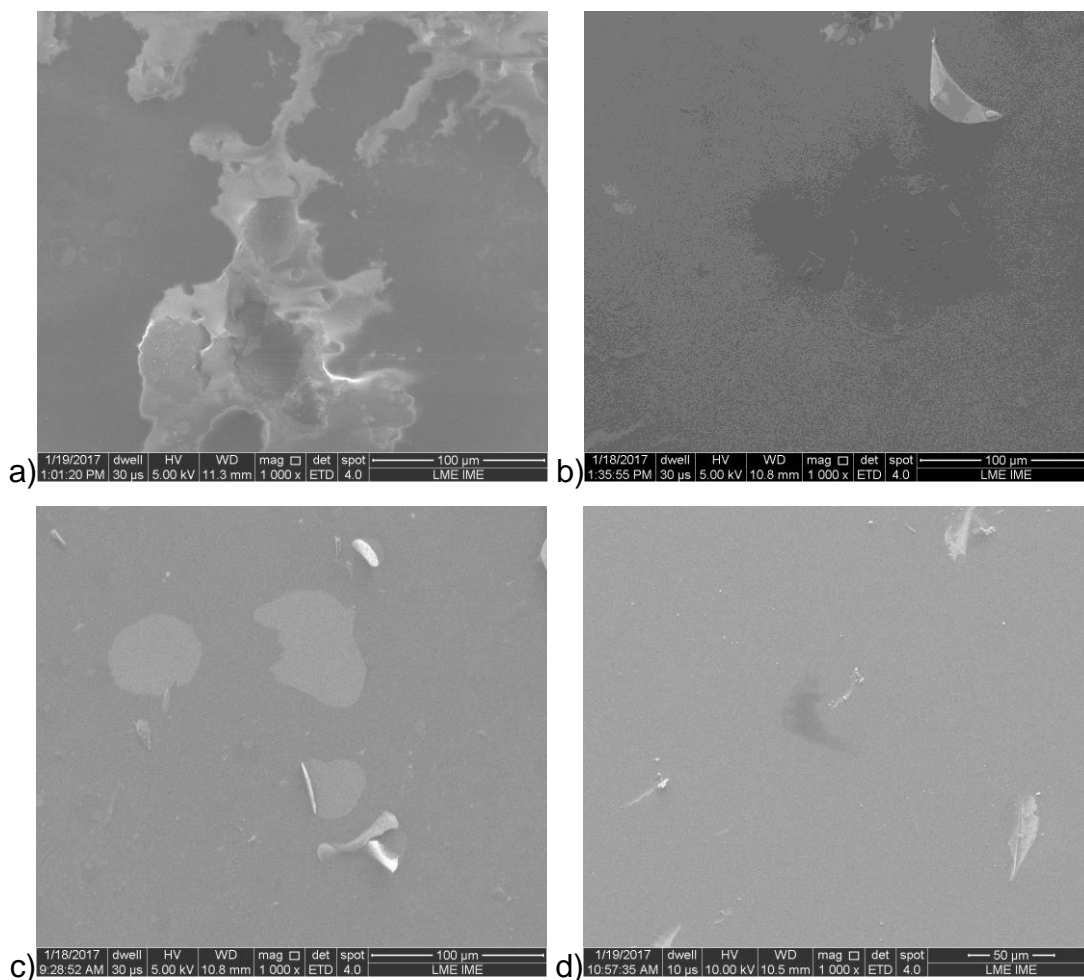


Figura 4.36 - Imagens obtidas por MEV com 1000x de aumento para filmes: a) S trGO 1 cam.; b) S trGO 5 cam.; c) S trGO 10 cam.; d) S trGO 15 cam.

Os resultados obtidos pela análise de EDS para as primeiras amostras são observados no Apêndice F. A Figura 4.37 apresenta a relação entre porcentagem em peso de carbono e os parâmetros dos filmes. Quanto maior a espessura do filme maior o percentual de carbono (%C), levando-se também em conta suas uniformidades. O enxofre encontrado está ligado à presença do polímero PSS, que apresenta esse elemento em sua composição. As análises de EDS comprovaram que nenhum dos métodos ocasionou contaminação dos filmes, pois as composições avaliadas demonstraram-se muito similares.

Após a produção dos filmes descritos na Tabela 3.1, as análises de MEV e EDS foram utilizadas em associação com a transmitância e resistência de folha para elencar os melhores candidatos para as aplicações de contato frontal (SCA rGO1 e SCA trGO19). As imagens produzidas durante essa etapa serão suprimidas do corpo deste estudo para facilitar a compreensão dos dados mais relevantes.

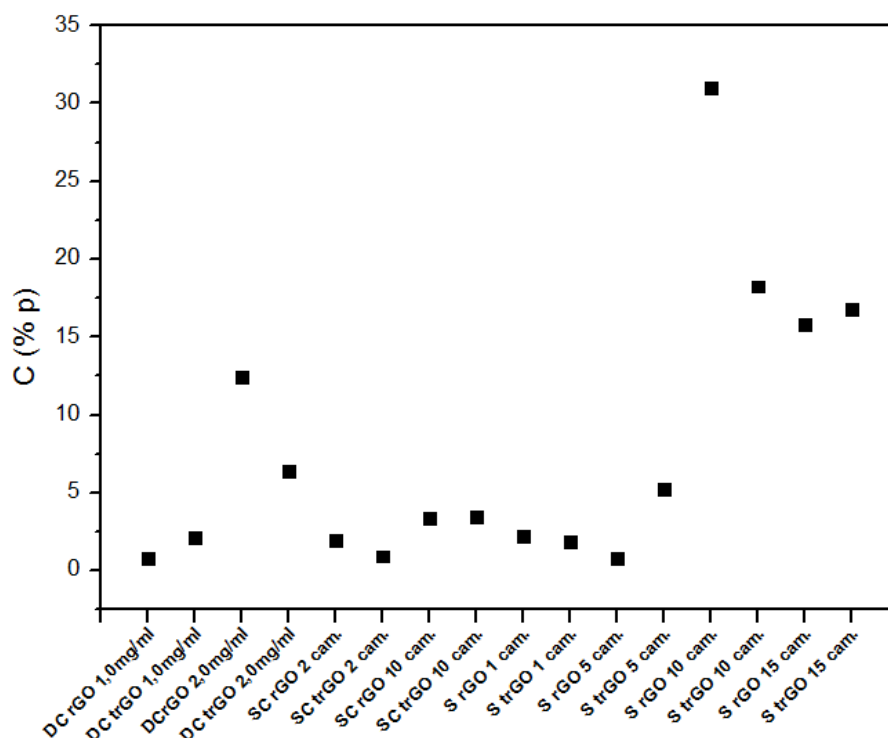


Figura 4.37 - Porcentagem de carbono para os filmes DC, SC e S.

Para os filmes que passaram pelas ações de redução de resistência de folha, são apresentadas as microscopias apenas das espécies consideradas mais representativas e com as características mais promissoras para as aplicações finais.

A Figura 4.38 exibe as imagens de MEV para os filmes SCA rGO1 dep. Cu 5 s, dep. Cu 20 s, dep. Cu 25 s, dep. Cu 30 s, red. 30 min e g. e. 3 cam. Todos os filmes analisados apresentam uniformidade e recobrimento total do substrato, indicando a efetividade do processo de produção. Também é possível observar as dobras e vincos característicos das folhas flexíveis de grafeno em todas as imagens. Nesses casos, a camada de Cu não gerou efeitos significativos na morfologia dos filmes.

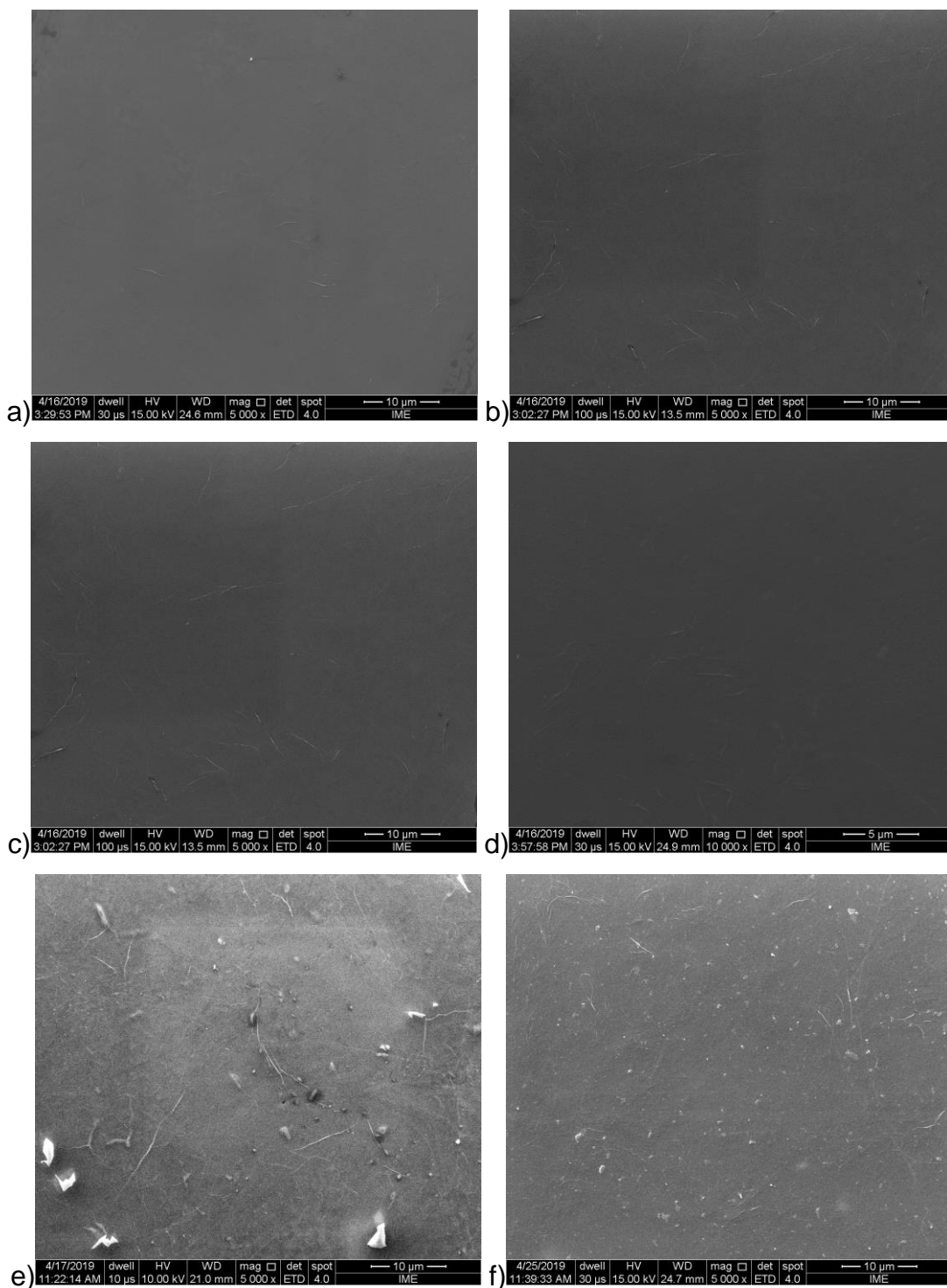


Figura 4.38 - Imagens obtidas por MEV com 5000x ou 10000x de aumento para filmes: a) SCA rGO1 dep Cu 5 s; b) SCA rGO1 dep. Cu 20 s; c) SCA rGO1 dep. Cu 25 s; d) SCA rGO1 dep. Cu 30 s; e) SCA rGO1 red. 30 min; f) SCA rGO1 g. e. 3 cam.

A Figura 4.39 apresenta as micrografias para os filmes SCA trGO19 dep. Cu 5 s, dep. Cu 10 s, dep. Cu 30 s, red. 30 min, g. e. 3 cam e + 10% Cu. Os filmes produzidos com óxido de grafeno e reduzidos termicamente são visivelmente menos regulares que os produzidos com rGO, e sendo possível observar um número muito

maior de elevações e defeitos. Apesar deste fato, ainda é possível afirmar que os filmes foram capazes de recobrir todo o substrato em todos os casos. Diferentemente do observado anteriormente, as deposições de cobre por pulverização catódica resultaram em marcas pontuais na extensão de todo o filme.

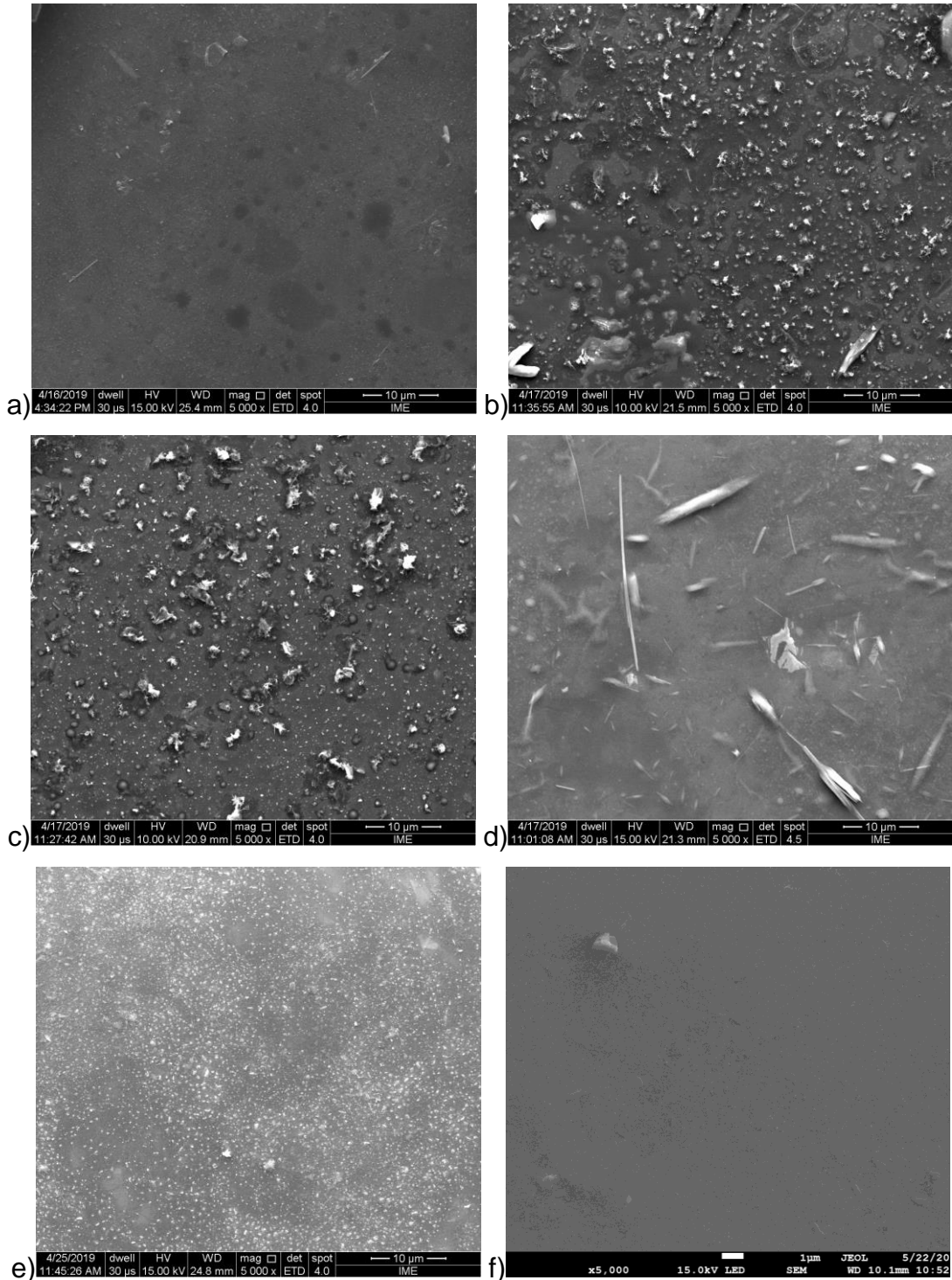


Figura 4.39 - Imagens obtidas por MEV com 5000x de aumento para filmes: a) SCA trGO19 dep. Cu 5 s; b) SCA trGO19 dep. Cu 10 s; c) SCA trGO19 dep. Cu 30 s; d) SCA trGO19 red. 30 min; e) SCA trGO19 g. e. 3 cam.; f) SCA trGO19 + 10% Cu.

Os resultados obtidos por meio da análise de EDS para o grupo que passou pelas ações de redução de resistência de folha podem ser encontrados na Tabela 4.4. As presenças de Na, Mg, Al, Si e Ca devem-se à composição do substrato de vidro *soda-lime* (Apêndice F). O enxofre, presente em alguns filmes, pode ser explicado como matéria remanescente do ácido sulfúrico empregado na produção do óxido de grafeno. Os elementos identificados são coerentes com o processo de produção empregado. O primeiro ponto de destaque é o aumento do teor de C, proporcionalmente ao aumento do número de camadas.

Os filmes que receberam a camada de Cu também apresentaram valores coerentes do material em suas composições, comprovando a eficácia do procedimento. No caso de tempos muito curtos de deposição (5 segundos), foi possível concluir que não ocorreu deposição.

Para as espécies que receberam camadas de grafeno esfoliado na superfície, nota-se que o material não influenciou a composição final do filme. Para os filmes que receberam Cu em pó homogeneizado diretamente na dispersão, foi possível identificar ausência de Cu no EDS em alguns casos, demonstrando que, apesar da imagem de MEV indicar uma boa dispersão do material no filme, algumas regiões podem não ter adquirido o material.

Tabela 4.4 – Análise por EDS dos filmes estudados para contato frontal.

Amostra	C (%p)	O (%p)	Na (%p)	Mg (%p)	Al (%p)	Si (%p)	S (%p)	Ca (%p)	Cu (%p)
SCA rGO1 dep. Cu 5s	10	43	8,0	2,2	0,7	31	-	4,4	-
SCA rGO1 dep. Cu 20s	7,8	43	8,0	2,2	0,7	31	-	4,1	3,2
SCA rGO1 dep. Cu 25s	12	40	7,4	2,1	0,6	29	-	4,2	2,9
SCA rGO1 dep. Cu 30s	4,8	42	8,4	2,1	0,6	30	-	4,6	7,3
SCA rGO1 red. 30 min	12	42	8,5	2,1	0,6	29	0,2	4,5	-
SCA rGO1 g.e. 1 cam.	6,5	44	8,8	2,3	0,7	32	-	5,1	-
SCA rGO1 g.e. 2 cam.	8,9	44	8,5	2,1	0,7	30	-	4,6	-
SCA rGO1 g.e. 3 cam.	16	41	7,9	2,0	0,6	28	-	4,4	-
SCA trGO19 dep. Cu 5 s	5,3	46	8,7	2,3	0,6	32	-	4,4	-

SCA trGO19 dep. Cu 10 s	10	42	8,2	2,1	0,6	30	0,3	4,5	2,7
SCA trGO19 dep. Cu 20 s	6,6	43	8,2	2,2	0,6	30	0,2	4,2	3,7
SCA trGO19 dep. Cu 30 s	5,9	42	8,5	2,1	0,6	30	0,2	4,7	4,8
SCA trGO19 red. 30 min	9,7	43	8,8	2,1	0,6	30	0,3	4,7	-
SCA trGO19 g.e. 1 cam	7,0	44	8,6	2,2	0,7	32	-	5,0	-
SCA trGO19 + 10% Cu	6,2	45	9,1	2,2	0,7	32	-	5,0	-

4.3.1.3 Transmitância

As transmitâncias dos filmes produzidos pelo método de *dip coating* são observadas nas curvas da Figura 4.40. Os valores variaram de 97% até 55% para o comprimento de onda de 550 nm. Considerando como transmitância mínima aceitável um valor de corte de 60% (FERRARI *et al.*, 2015), o filme que se mostrou mais promissor para a aplicação como contato condutor e transparente foi de trGO a partir de dispersão com 1,0 mg/ml de concentração (74% de transmitância). O filme de rGO/PSS com 1,0 mg/ml apresentou transmitância de 95%, porém mostrou-se muito descontínuo (seção 4.3.1.2) e não foi possível medir sua resistividade (seção 4.3.1.4).

A Figura 4.41 apresenta os resultados obtidos para os filmes produzidos por *spin coating*. As transmitâncias variaram de 91% até 75% para comprimento de onda de 550 nm. Nenhum dos filmes se mostrou promissor para as aplicações pretendidas, pois, apesar das transmitâncias elevadas, os filmes se mostraram descontínuos (seção 4.3.1.2) e as suas resistividades foram muito altas (seção 4.3.1.4).

Deve-se destacar também o efeito da espessura nesta análise, quanto maior a espessura dos filmes analisados, menor é a transmitância e vice e versa. Isso significa que para se obter alta transmitância, é necessário baixa espessura, mas para obtenção de baixa resistência de folha, necessita-se de continuidade do filme, geralmente relacionado a altas espessuras.

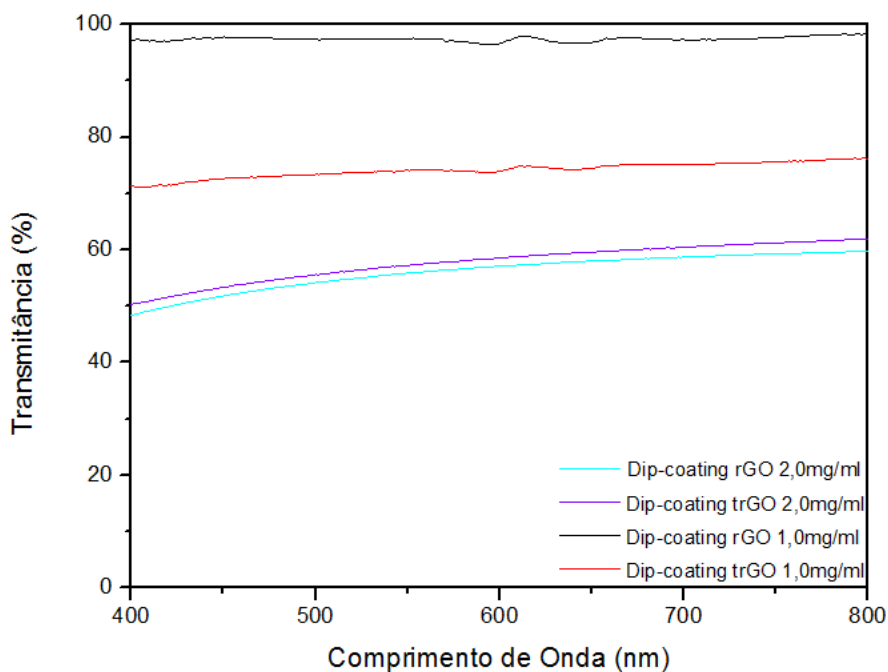


Figura 4.40 - Transmitância dos filmes depositados por *dip coating*.

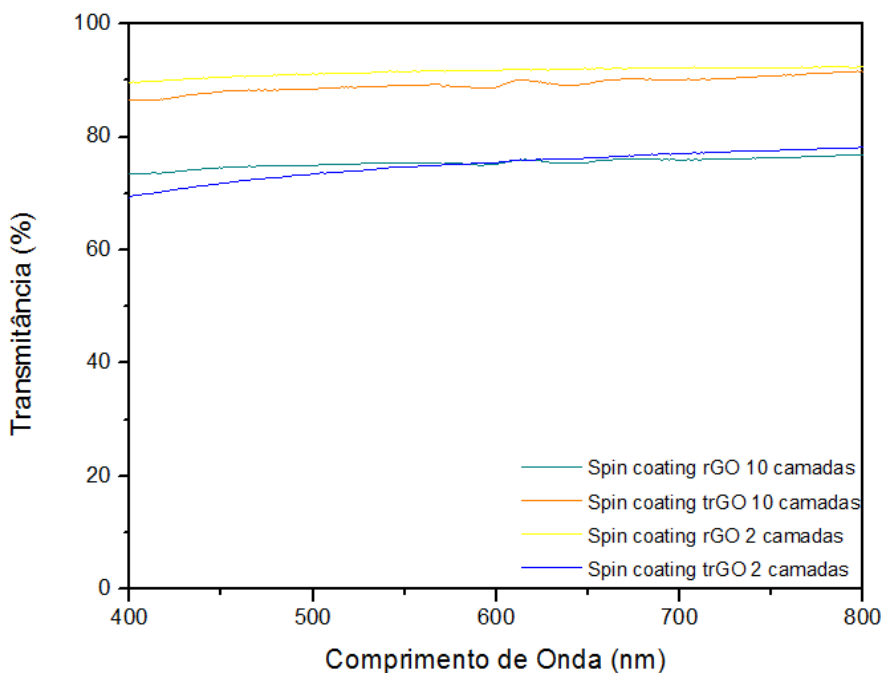


Figura 4.41 - Transmitância dos filmes depositados por *spin coating*.

Os resultados obtidos com os filmes produzidos por *spray coating* são observados na Figura 4.42. As transmitâncias variaram de 91% até 12% para 550 nm. As espécies mais promissoras para aplicação como TCF foram as produzidas com 5 camadas de spray (60% a 70% de transmitância) e para contato

traseiro, as produzidas com 15 camadas (12% a 30% de transmitância), desconsiderando aquelas que não mostraram continuidade.

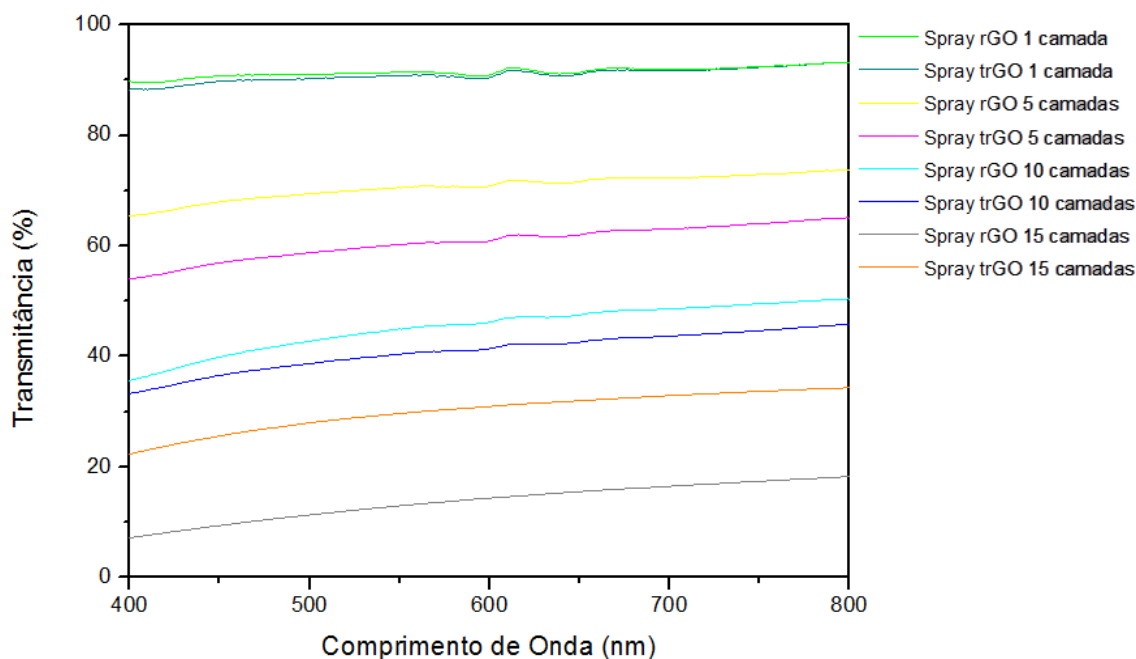


Figura 4.42 - Transmitância dos filmes depositados por *spray coating*.

Considerando-se que a transmitância reportada para o ITO está acima de 90%, nota-se que alguns filmes obtidos neste estudo alcançaram valores próximos ao ITO e aos obtidos por BECERRIL *et al.* (2008), YAMAGUCHI *et al.* (2010), PHAM *et al.* (2010) e SHI *et al.* (2015). A análise das transmitâncias indica novamente a superioridade e maior possibilidade de variações para o método de *spray*.

Os filmes produzidos por *spray* ultrassônico (SU) apresentaram transmitância de cerca de 44,4%, resultado inferior aos obtidos por SCA, o que pode ser explicado pela dependência exponencial da transmitância em relação à espessura, conforme Lei de Lambert-Beer, $I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot l}$, sendo I e I_0 = intensidades de luz transmitida e incidente na análise de transmitância em um espectrofotômetro, μ = coeficiente de absorção do filme e l = espessura do material. Assim, a maior espessura dos filmes contínuos produzidos por SU em relação aos de menor espessura e contínuos produzidos por SCA, para contato frontal, resultou em menor transmitância daqueles, o que dificulta sua aplicação para esse fim.

A automatização do sistema de *spray* foi realizada, conforme descrito na seção 3.2.2.4 e os testes iniciais com as variações de parâmetros propostas na Tabela 3.1 foram realizados. Após variações de temperatura de placa quente e

tratamento térmico, foi definido que os filmes deveriam ser produzidos com 90 °C, 250 °C ou 350 °C de aquecimento. As curvas de transmitância dos filmes obtidos com alguns desses parâmetros podem ser observadas na Figura 4.43.

Observa-se que a temperatura do substrato durante a deposição interfere significativamente na transmitância. Temperaturas altas tendem a auxiliar na constituição de filmes mais uniformes, devido à evaporação mais rápida do excesso de dispersão acumulada. Para muitas camadas, temperaturas muito altas podem favorecer o aparecimento de bolhas.

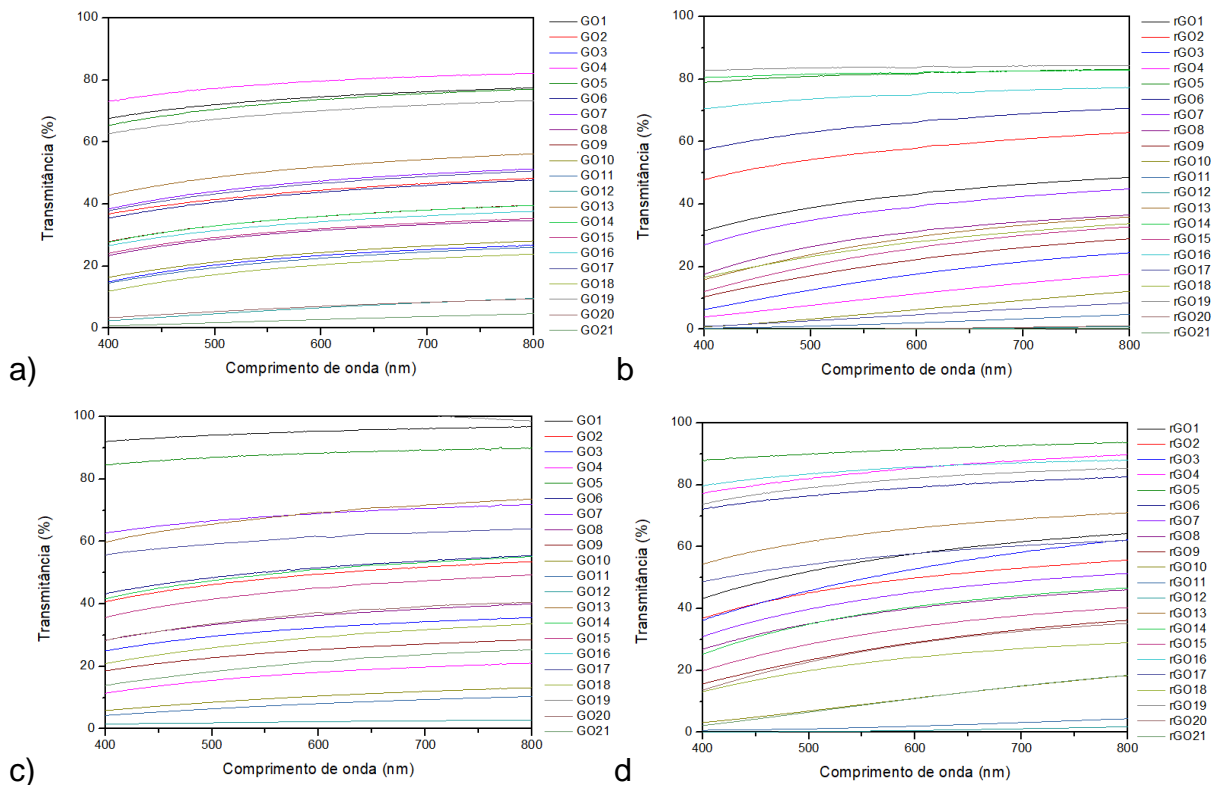


Figura 4.43 - Transmitância para as variações propostas no sistema de *spray coating* automatizado: a) SCA trGO a 90 °C; b) SCA rGO a 90 °C; c) SCA trGO a 350 °C e d) SCA rGO a 350 °C.

Conforme já descrito, do universo de mais de 200 filmes produzidos, foram escolhidos os dois melhores para contato frontal e dois para contato traseiro - com base nos resultados de transmitância, resistividade e morfologia - para execução das ações para melhoria dos parâmetros, apresentadas no início desta seção (4.3).

As próximas figuras exibem as curvas de transmitância para os filmes SCA rGO1 (Figura 4.44), SCA trGO19 (Figura 4.45), que foram escolhidos para a função

de contato frontal na célula e submetidos aos procedimentos para melhoria da relação resistência *versus* transmitância.

A análise de transmitância é importante para os filmes que serão empregados como contato frontal, visto que este tem como característica mandatória a transparência, idealmente acima de 90%. É possível notar que apenas alguns filmes apresentam transmitância acima de 60%, e nesse caso o SCA trGO 19 apresentou melhor comportamento.

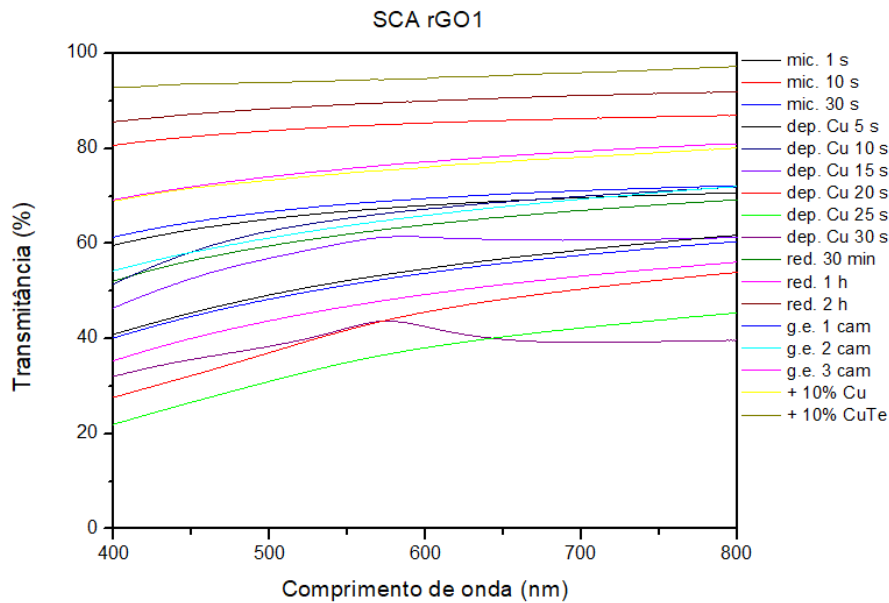


Figura 4.44 - Transmitâncias dos filmes SCA rGO1 submetidos as ações para redução da resistência de folha.

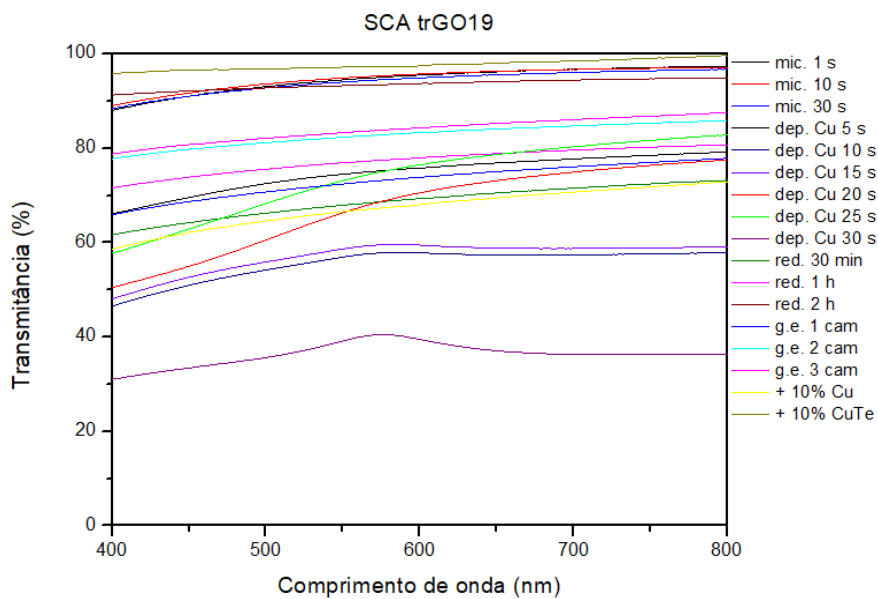


Figura 4.45 - Transmitâncias dos filmes SCA trGO19 submetidos as ações para redução da resistência de folha.

As deposições de cobre por pulverização catódica durante tempos maiores (acima de 15 s), mesmo que considerando a vantagem de diminuição da resistência de folha dos filmes, foram responsáveis por uma queda significativa na transmitância, indicando que esses filmes não são apropriados para a aplicação como contato frontal. Para as adições de Cu e CuTe em pó nas dispersões, os valores de transmitância não foram prejudicados.

Deve-se destacar também o comportamento interessante dos filmes com tempos de redução de 30 minutos e 1 hora em todos os casos, sendo que a transmitância ficou acima de 60%: SCA rGO1 red. 30 min com 61,97%; SCA rGO1 red. 1 h com 75,77%; SCA trGO19 red. 30 min apresentando 67,93% e SCA trGO19 red. 1 h com 76,92%.

Filmes com transmitância demasiadamente elevadas (acima de 90%), como as observadas nas variações obtidas para redução dos filmes por micro-ondas em SCA trGO19, indicavam descontinuidade e presença de falhas na cobertura do substrato.

4.3.1.4 Resistência de Folha

A Figura 4.46 apresenta a relação transmitância *versus* resistência de folha para os primeiros filmes realizados neste trabalho (DC, SC, S), levando-se em consideração a aplicação como contato condutor e transparente.

Inicialmente é possível observar que a resistência de folha dos filmes está acima da indicada para aplicação como contato frontal em células, sendo que as espécies que apresentaram melhores resultados foram S trGO 5 cam. e S rGO 5 cam., com transmitâncias entre 60 e 70%, mas resistências de folha muito altas (na ordem de $M\Omega/\square$). Esses resultados, apesar de não satisfatórios, indicaram a possibilidade de êxito do método de *spray* para a constituição desses filmes.

Alguns filmes produzidos pelos métodos de *spin coating* e *dip coating* também indicaram resultados promissores, mas apresentavam descontinuidades expressivas e as poucas possibilidades de variação de parâmetros tornaram essas técnicas preteridas.

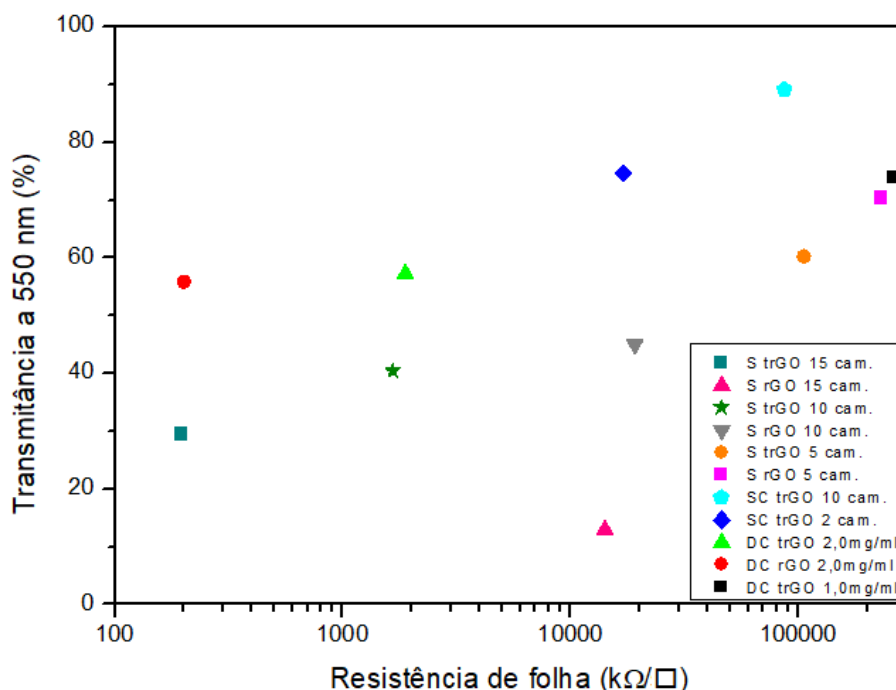


Figura 4.46 - Transmitância versus resistência de folha para os primeiros filmes.

Após a automatização do sistema de *spray coating*, foram produzidos filmes com as variações de parâmetros apresentadas na Tabela 3.1 em temperaturas distintas (90 °C e 350 °C inicialmente). O gráfico exibindo o destaque para os filmes mais interessantes pode ser observado na Figura 4.47. A figura apresentando a relação transmitância *versus* resistência de folha para todos os filmes produzidos nessa etapa pode ser encontrada no Apêndice G.

Por meio da análise das figuras correlacionando as duas propriedades e também pelo aspecto dos filmes em termos de uniformidade, foram escolhidas duas espécies mais promissoras para contato frontal (SCA rGO1, SCA trGO19) para a execução das ações para diminuição da resistência de folha (seção 4.3).

Os filmes obtidos por *spray* ultrassônico (SU) apresentaram resistência de folha menor que os obtidos por *spray* convencional, cerca de 3 até 7 kΩ/□. Essa diferença pode ser associada à maior espessura dos filmes produzidos pelo método ultrassônico, o que resulta em maior contato das folhas de rGO. Apesar de os filmes produzidos por SU apresentarem, em uma análise inicial, menores resistências, o método de *spray* convencional mostrou-se muito mais simples e acessível, tornando-o preferível para continuação dos experimentos e busca de melhoria das propriedades.

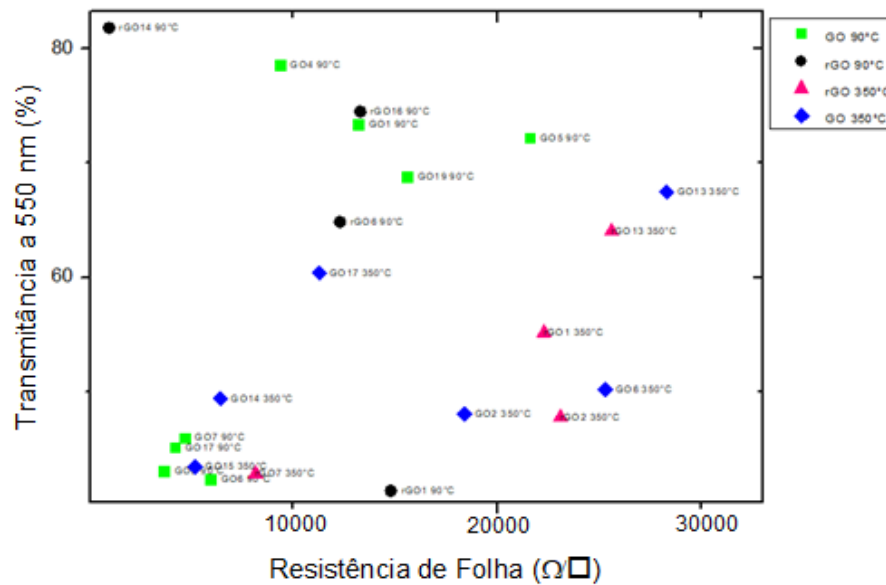


Figura 4.47 - Filmes considerados mais promissores para aplicação como contato frontal em células solares.

A Figura 4.48 relaciona a transmitância com a resistência de folha para os filmes SCA rGO1 e SCA trGO19, após a execução das ações para redução da resistência (redução por micro-ondas, deposição de uma fina camada de Cu, deposição de grafeno esfoliado por *spray*, variação do tempo de redução em atmosfera de H_2 , homogeneização na dispersão de 10% de Cu e 10% de CuTe). Os filmes muito resistivos, em que não foi possível mensurar a resistência de folha, foram suprimidos dos gráficos.

O ITO, que é o material mais utilizado tradicionalmente como filme condutor e transparente nesses dispositivos, apresenta resistência de folha de $11 \Omega/\square$ e 90% de transmitância (LEE *et al.*, 2013). Alguns dos filmes produzidos neste estudo apresentaram resultados relativamente próximos, por exemplo: SCA rGO1 red. 30 min, com $5323 \Omega/\square$ e 61,39% de transparência ou SCA rGO1 g. e. 2 cam, com $8997 \Omega/\square$ e 63,7% de transmitância. A Figura apresentada no Apêndice H exibe o comparativo entre os filmes obtidos neste trabalho e resultados apresentados na literatura.

Também pode-se observar que os filmes mais transparentes (SCA rGO1 red 1 h e SCA trGO19 dep. Cu 5 s, com cerca de 75%), apresentaram resistências de folha muito altas para a aplicação como contato elétrico, cerca de $40 \text{ k}\Omega/\square$. O Apêndice I exibe todos os resultados obtidos pela análise de resistência.

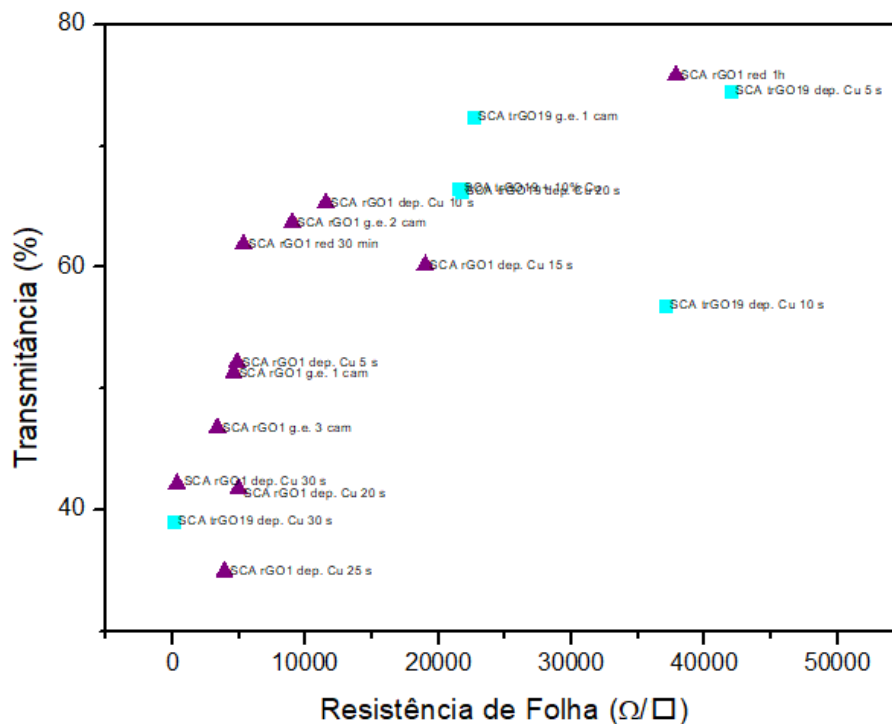


Figura 4.48 - Relação transmitância versus resistência de folha para as candidatas para aplicação como contato frontal, com ações para melhoria dos parâmetros.

4.3.1.5 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.49 exibe os resultados obtidos pela análise de difração de raios X para o filme SCA rGO1 red. 30 min, destinado para aplicação como contato frontal, após a redução térmica.

É possível observar o pico (002) em $5,81^\circ$, valor característico para óxido de grafeno e próximo ao observado para o GO NG (Seção 4.2.1), indicando mais uma vez a deposição bem-sucedida do material no substrato. Na região em torno de 2θ igual a $21,51^\circ$ nota-se o surgimento de um halo no difratograma, que pode estar associado à estrutura não cristalina do substrato de vidro *soda-lime*. Nenhum outro pico é observado, indicando também a ausência de fases contaminantes na produção.

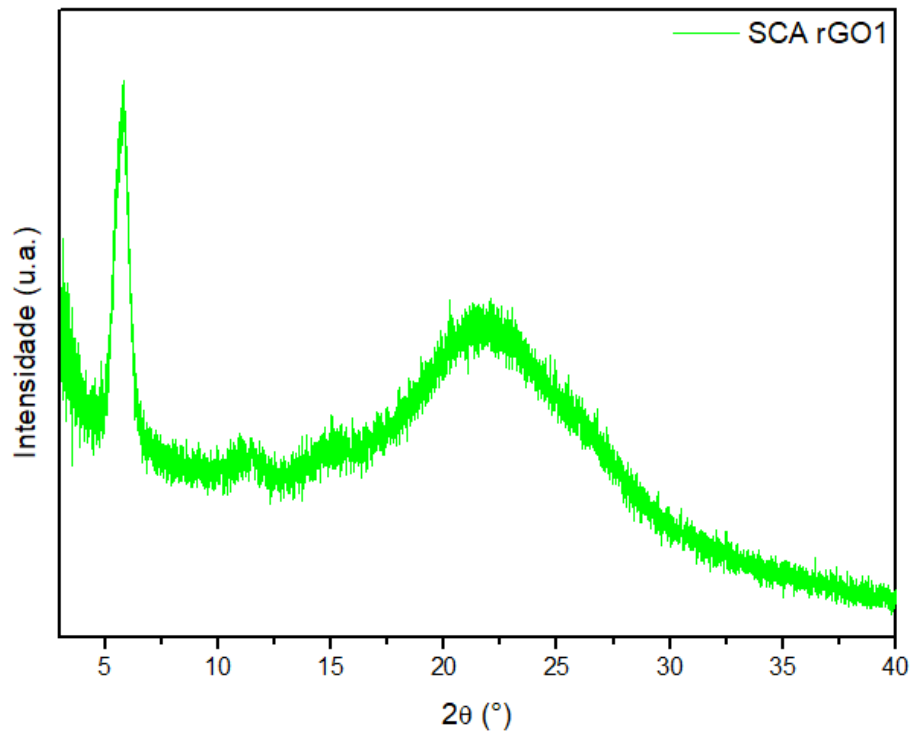


Figura 4.49 - Difratograma do filme SCA rGO1 red. 30 min, para contato frontal.

A presença de ruído (*background*) nesse difratograma deve-se provavelmente à espessura reduzida do filme, dificultando assim a aquisição de dados. ILLAKKIYA *et al.* (2016) analisaram o difratograma obtido para filmes de grafeno e também obtiveram resultados com bastante ruído de fundo.

4.3.1.6 Espectroscopia Raman

Nas Figuras 4.50, 4.51 é possível observar os resultados obtidos para os filmes SCA rGO1, SCA trGO19, respectivamente, com as ações para redução da resistência de folha.

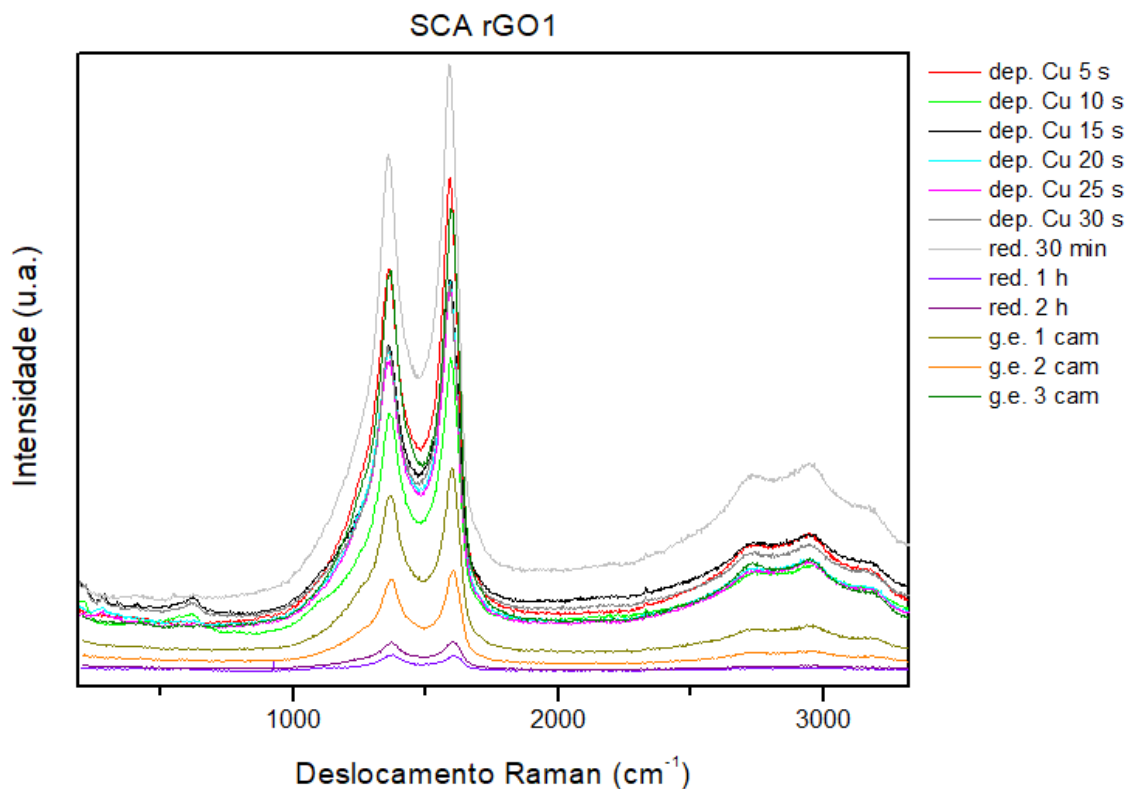


Figura 4.50 - Espectros Raman para os filmes SCA rGO1 submetidos às ações para redução da resistência de folha.

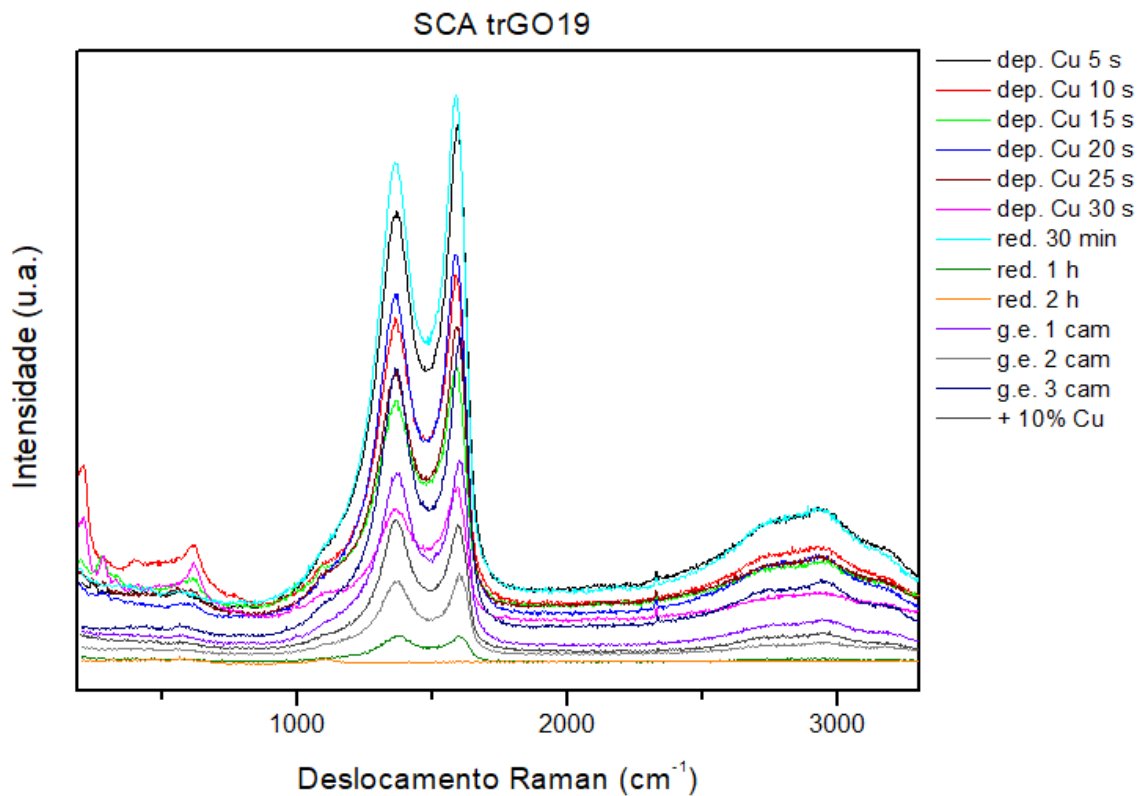


Figura 4.51 - Espectros Raman para os filmes SCA trGO19 submetidos às ações para redução da resistência de folha.

Em todos os espectros analisados verifica-se a ocorrência das bandas D (1357 cm^{-1}), G (1586 cm^{-1}) e 2D (2719 cm^{-1}) em diferentes intensidades. Essas bandas são características de óxido de grafeno reduzido, conforme já observado na seção 4.2.2, indicando a efetividade do processo de produção/redução dos filmes. Os valores de I_D/I_G e o tamanho de cristalito lateral (L_a), calculados com o auxílio da EQ. 4.4, estão listados no Apêndice J. A grande maioria dos filmes apresenta relação I_D/I_G próxima de 1 e tamanho de cristalito lateral próximo de 10 nm, valores coerentes com os observados nas dispersões.

Outra banda é observada na região de 2947 cm^{-1} . Segundo MENG-MENG *et al.* (2014), esta banda é correspondente a D+G. De acordo com os mesmos autores, o modo de combinação dessa banda é induzido por desordem. É interessante observar que em alguns casos, essa banda é até mais intensa que 2D, fato que não ocorre com as dispersões de GO e rGO (seção 4.2.2).

Todos os espectros analisados estão de acordo com os resultados observados por MATTEVI *et al.* (2009), PHAM *et al.* (2010) e KIM *et al.* (2014), que também estudaram filmes de óxido de grafeno.

4.3.2 Contato Traseiro

4.3.2.1 Perfilometria de Contato

Após a automatização do sistema de spray, as amostras SCA rGO12 e SCA trGO12 foram escolhidas como as melhores para contato traseiro, com base na menor resistência de folha. Na Figura 4.52, observam-se variações de espessura e desvio-padrão tanto em rGO, quanto em trGO. A tabela completa com toda as medidas pode ser encontrada no Apêndice E.

O maior número de deposições para constituição dos filmes pode ser indicativo de que quanto maior o número de camadas, menor a reprodutibilidade do sistema de *spray*.

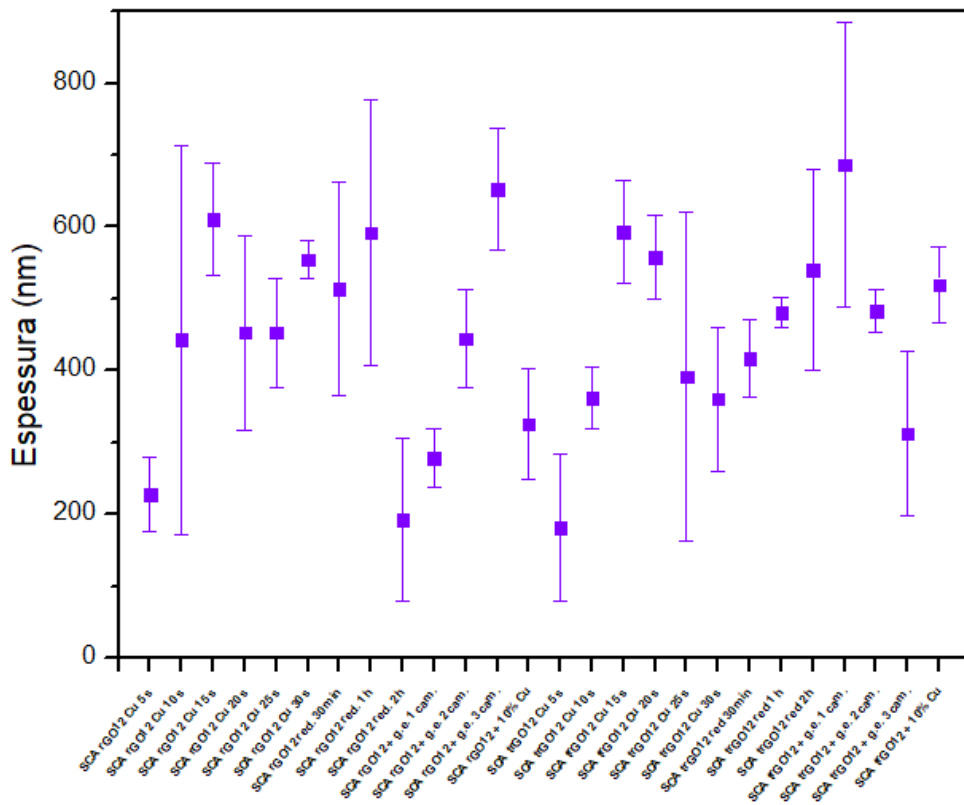


Figura 4.52 - Espessura dos filmes estudados para aplicação como contato traseiro.

Com espessuras na ordem de centenas de nanômetros, os filmes podem ser considerados adequados para aplicação como contato traseiro, visto que camadas produzidas com pasta de grafite apresentam espessura na ordem de alguns micrômetros ($\sim 32 \mu\text{m}$), se aplicadas por técnicas de filme espesso, sendo que filmes de grafeno já foram aplicados para a mesma função com espessuras de 50 nm (LIN *et al.*, 2017).

4.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Após a produção dos filmes descritos na Tabela 3.1, os filmes SCA rGO12 e SCA trGO12 foram escolhidos como os mais adequados para contato traseiro. As imagens de MEV para as variações obtidas com rGO12 podem ser observadas na Figura 4.53. Nota-se que em todos os casos, os filmes recobrem todo o substrato. Assim como nas espécies designadas para aplicação como contato frontal, nestas

também é possível observar os veios das folhas de óxido de grafeno reduzido em toda a extensão. Para a amostra SCA rGO12 + 10% Cu (f), é possível inclusive distinguir pequenos pontos em toda a superfície do material, supostamente correspondentes à carga de cobre em pó que foi misturada à dispersão de rGO.

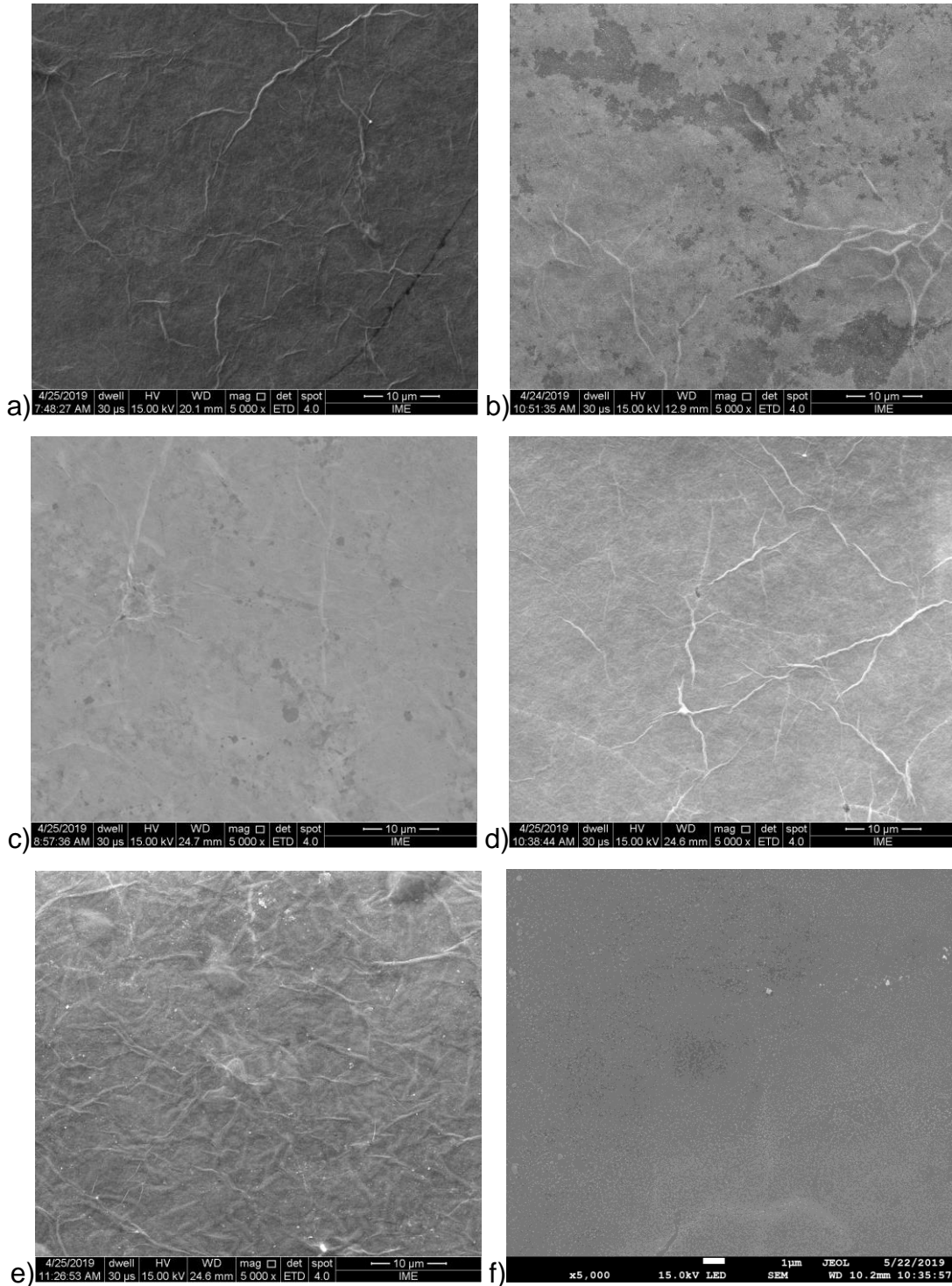


Figura 4.53 - Imagens obtidas por MEV com 5000x de aumento para filmes: a) SCA rGO12 dep. Cu 15 s; b) SCA rGO12 dep. Cu 25 s; c) SA rGO12 dep. Cu 30 s; d) SCA rGO12 red. 30 min; e) SCA rGO12 g. e. 2 cam.; f) SCA rGO12 + 10% Cu.

Comparando-se a Figura 4.53 com a Figura 4.54, referente às variações para melhoria da resistência de folha para trGO12, é evidente a inferioridade da qualidade do recobrimento dos filmes obtidos com o óxido de grafeno e reduzidos termicamente, comparados aos produzidos com rGO.

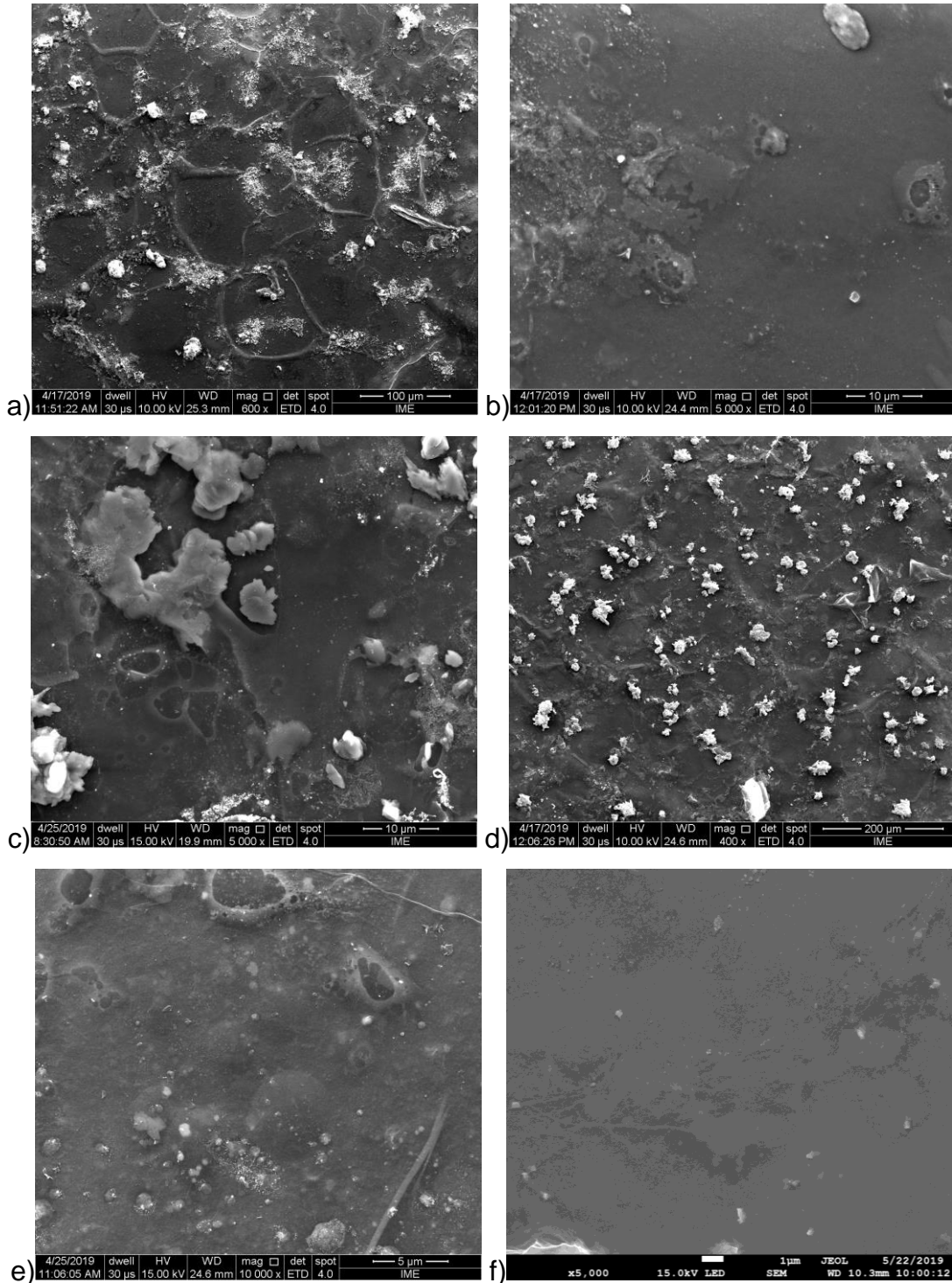


Figura 4.54 - Imagens obtidas por MEV com 400x até 10000x de aumento para filmes: a) SCA trGO12 dep. Cu 10 s; b) SCA trGO12 dep. Cu 15 s; c) SA trGO12 dep. Cu 20 s; d) SCA trGO12 dep. Cu 30 s; e) SCA trGO12 g. e. 3 cam.; f) SCA trGO12 + 10% Cu.

Nos filmes em que foram adicionadas a fina camada de Cu, nota-se a presença de vários aglomerados sobre as folhas, podendo estar associados a oxidação do material. A amostra SCA trGO12 + 10% Cu (f) pode ser considerada a morfologicamente mais uniforme dentre as exibidas na Figura 4.54.

A Tabela 4.5 exibe os resultados de EDS para os filmes estudados para contato traseiro. Comparando-se com a Tabela 4.4, o principal destaque é o aumento do teor de C, proporcionalmente ao aumento do número de camadas, por exemplo: filmes com 5 camadas de deposição apresentaram entre 5 e 10% de C e filmes com 40 camadas, cerca de 30 até 60% de C.

As amostras submetidas a pulverização catódica de Cu também apresentam valores de cobre coerentes ao tempo de exposição.

Novamente é possível notar a ausência de Cu nos filmes que receberam pó de cobre e pó de cobre telúrio, assim como nas amostras destinadas para aplicação como contato frontal. A ausência de Cu nesses filmes pode indicar que a homogeneização do material nas dispersões não foi eficiente, e que no momento da produção dos filmes por *spray*, o Cu e o Te em pó não foram carregados junto com as gotículas de GO, ficando depositados no fundo do recipiente.

Tabela 4.5 -- Análise por EDS dos filmes estudados para contato traseiro.

Amostra	C (%p)	O (%p)	Na (%p)	Mg (%p)	Al (%p)	Si (%p)	S (%p)	Ca (%p)	Cu (%p)
SCA rGO12 dep. Cu 5 s	47	23	5,5	1,2	0,4	19	1,0	3,0	0,3
SCA rGO12 dep. Cu 25 s	45	23	5,4	1,2	0,4	19	1,1	3,0	2,0
SCA rGO12 dep. Cu 30 s	57	16	4,4	0,9	0,3	15	1,7	2,4	1,8
SCA rGO12 red. 30 min	51	19	5,2	1,1	0,4	18	-	2,8	-
SCA rGO12 red. 1h	49	21	5,4	1,2	0,4	18	1,1	3,0	-
SCA rGO12 red. 2h	45	23	5,6	1,3	0,4	20	1,0	3,2	-
SCA rGO12 g.e. 2 cam.	48	21	5,2	1,2	0,4	19	1,1	3,2	-
SCA rGO12 g.e. 3 cam.	63	12	4,3	0,9	0,3	15	2,1	2,3	-
SCA rGO12 + 10% Cu	49	20	5,3	1,1	0,4	19	1,8	3,0	-
SCA trGO12 Cu 15 s	27	31	6,5	1,2	-	20	2,3	3,6	5,3

SCA trGO12 Cu 20 s	30	30	2,9	-	-	13	3,3	2,2	11
SCA trGO12 red. 30 min	28	32	5,7	1,4	0,4	20	0,8	3,1	-
SCA trGO12 g.e. 1 cam	41	28	4,8	1,3	0,4	20	0,7	3,3	-
SCA trGO12 g.e. 2 cam	43	26	4,8	1,1	0,4	18	0,8	2,9	-
SCA trGO12 + 10% Cu	53	22	2,8	0,7	-	11	1,1	1,8	4,6

4.3.2.3 Resistência de Folha

Para contato traseiro, demanda-se um filme condutor, mas sem a necessidade de transparência. Dessa forma, por meio do estudo inicial realizado para contato frontal, concluiu-se que o método de *spray* com várias camadas poderia ser aplicado, uma vez que, quanto menor a transmitância, menor era a resistência de folha. O filme S trGO 15 cam. apresentou resistência de folha de 193,4 k Ω/\square e 30% de transmitância, indicando esta tendência.

A Figura 4.55 exibe os resultados obtidos para as amostras SCA, após realizadas todas as variações propostas na Tabela 3.1. Por meio dessa figura é possível concluir que as amostras SCA rGO12 e SCA trGO12 eram as mais indicadas para realização das ações de redução de resistência de folha

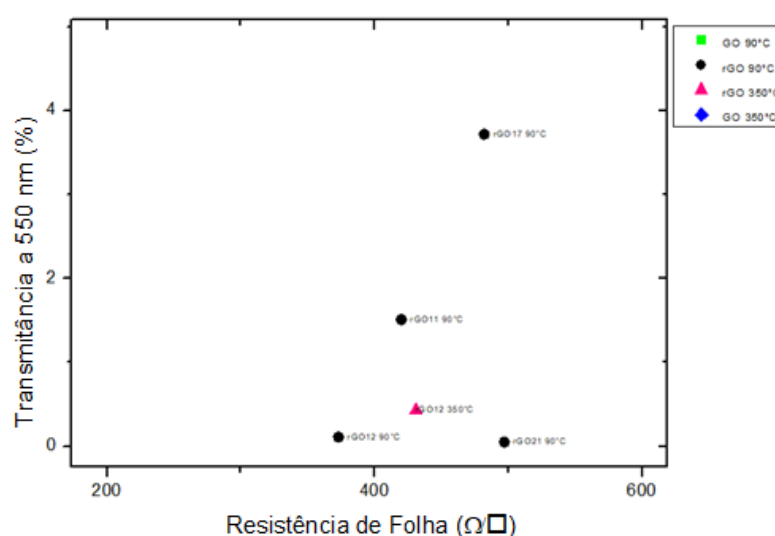


Figura 4.55 - Filmes considerados mais promissores para aplicação como contato traseiro em células solares.

Com respeito à escolha da temperatura de redução dos filmes, é importante destacar que diversos testes foram conduzidos para obtenção da temperatura ideal, nos dois contatos. Por meio da Figura 4.56, é possível verificar o efeito da variação da temperatura de redução na resistência de folha, observando-se uma tendência à diminuição da resistência, sendo a temperatura ótima de redução 450 °C (LIMA *et al.*, 2017).

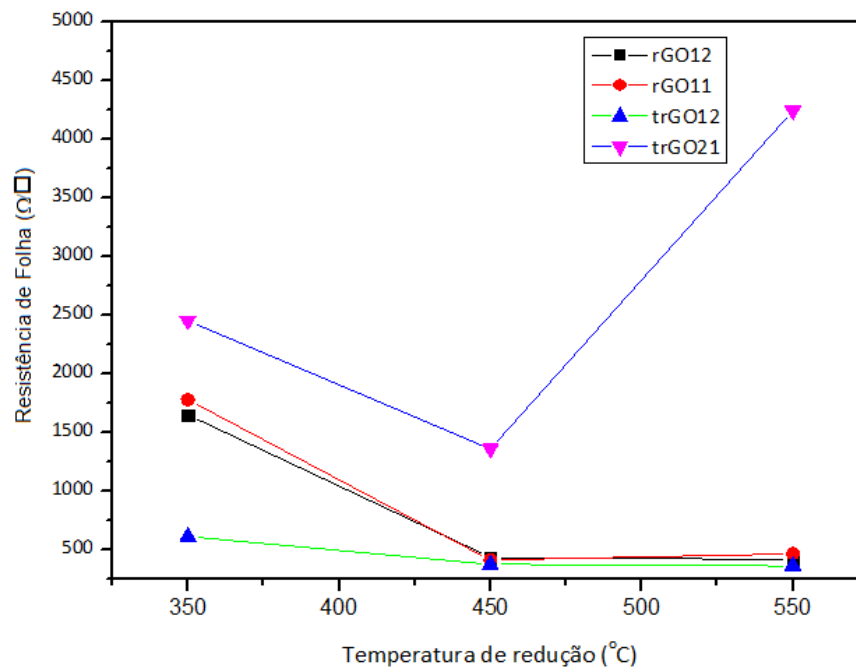


Figura 4.56 - Relação entre temperatura de redução e resistência de folha.

As Figuras 4.57 e 4.58 apresentam os resultados de resistência de folha para os filmes SCA rGO12 e SCA trGO12 com as ações para redução da resistência. É possível observar que, para aqueles propostos para contato traseiro, apenas a redução dos filmes por micro-ondas não demonstrou ser uma boa alternativa.

Filmes produzidos com o grafeno reduzido quimicamente apresentaram os melhores resultados para contato traseiro, SCA rGO12 com 373,0 Ω/\square e SCA rGO12 g.e. 3 cam. com 400,3 Ω/\square de resistência de folha. Para um contato traseiro tradicional formado por pasta de grafite + CuTe ou apenas grafite, usualmente utilizado em células de CdS/CdTe (HOSHMAND *et al.*, 2015), a resistência de folha é de cerca de 33,11 Ω/\square , valor próximo ao da primeira amostra citada.

A Tabela completa com os valores de resistência de folha, coeficiente Hall, mobilidade e concentração dos filmes produzidos nesta pesquisa pode ser encontrada no Apêndice I.

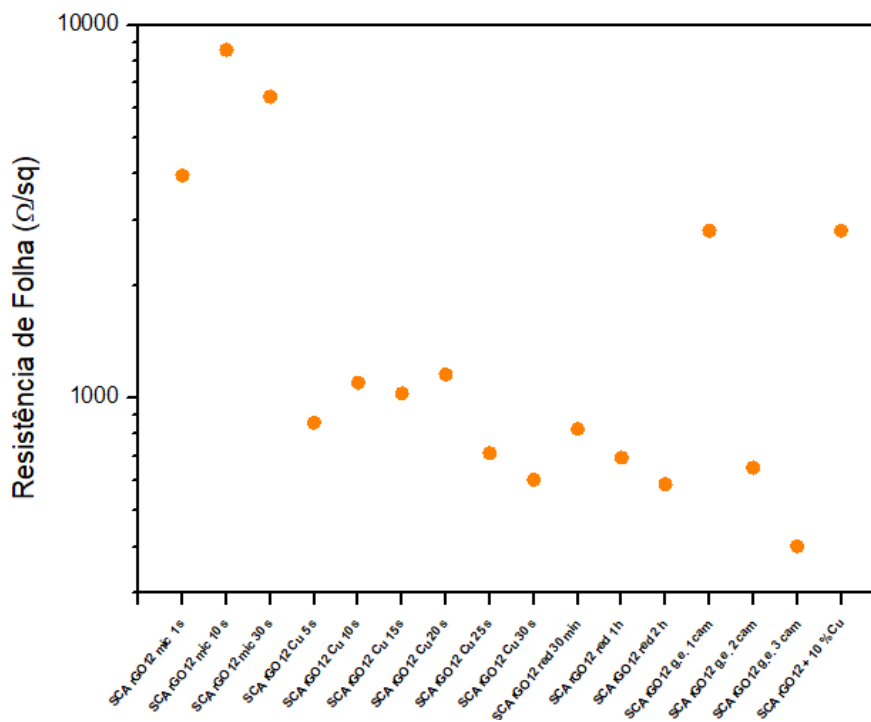


Figura 4.57 - Resistências de folha para os filmes SCA rGO12 com ações para redução da resistência de folha.

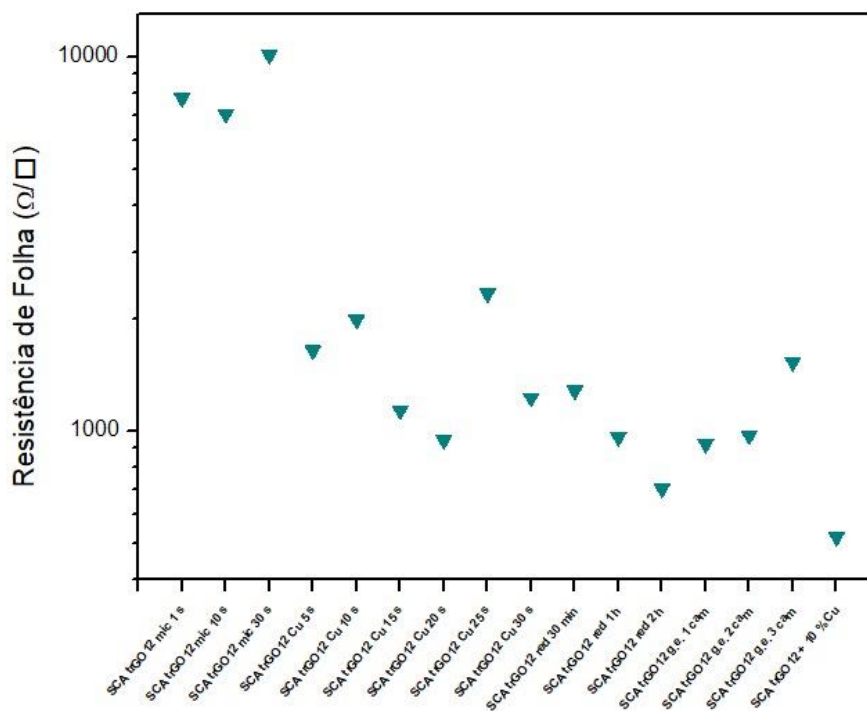


Figura 4.58 - Resistências de folha para os filmes SCA trGO12 com ações para redução da resistência de folha.

Outro indicativo de que a aplicação de filmes de rGO como contato traseiro é mais conveniente, é o fato de que, visualmente, esses filmes aparentavam melhor aderência e uniformidade, enquanto que os filmes de trGO com muitas camadas apresentavam bolhas e descamação (empolamento) em algumas regiões, como pode ser observado na Figura 4.59. Esse comportamento se deve à remoção de oxigênio, das camadas mais profundas durante o processo de redução térmica, por meio de decomposição térmica, conforme discutido por meio das análises por termogravimétrica (PRUNA *et al.*, 2013).

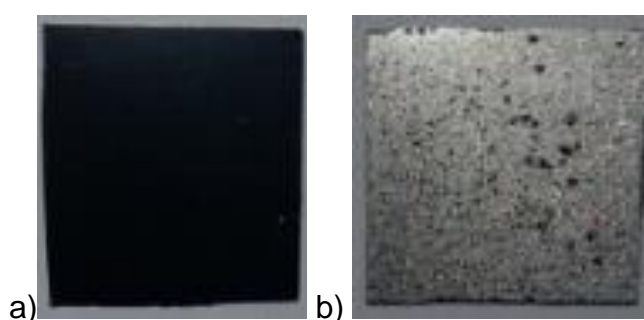


Figura 4.59 - a) Filme de rGO para aplicação como contato traseiro; b) filme de trGO para aplicação como contato traseiro.

4.3.2.4 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.60 apresenta os resultados para o filme SCA rGO12 red. 30 min, destinado para aplicação como contato traseiro antes e depois da redução térmica.

Novamente o pico (002) é observado nos dois casos. Comparando-se os difratogramas antes e depois da redução térmica, é possível verificar um deslocamento do pico (002) em 2θ de $3,75^\circ$ para $5,88^\circ$, evidenciando o sucesso do processo de redução térmica.

A maior espessura do material nesse caso, permitiu a obtenção de difratogramas com pouco ruído, se comparados ao obtido para SCA rGO1 red. 30 min. O halo observado na região de 2θ igual a $21,52^\circ$ (associado ao substrato não cristalino) é significativamente menor, comprovando que se trata da influência do substrato utilizado nas deposições.

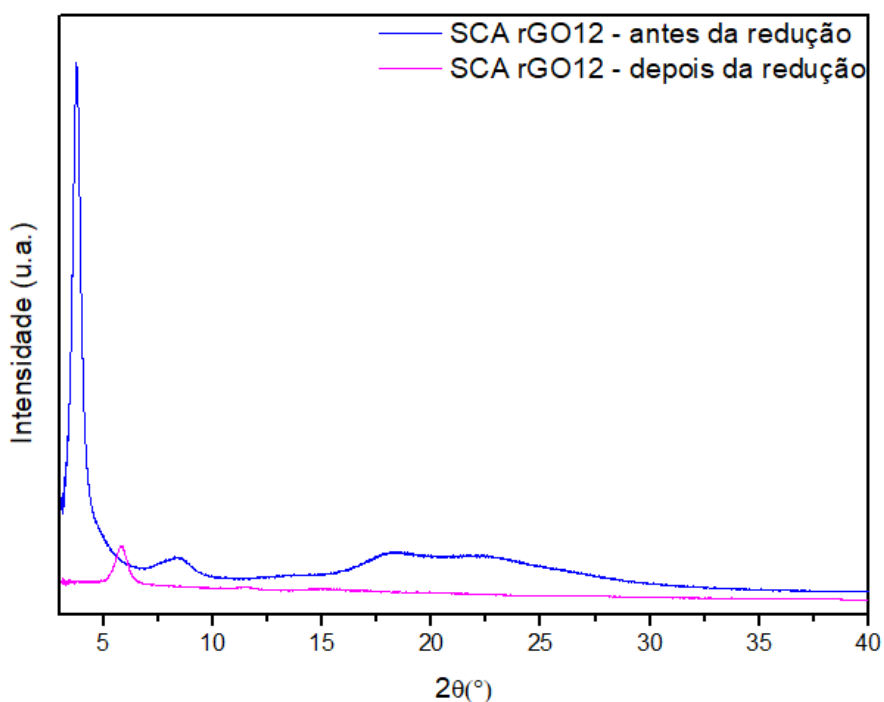


Figura 4.60 - Difratoograma do filme SCA rGO12 red. 30 min, para contato traseiro.

4.3.2.5 Espectroscopia Raman

As Figuras 4.61 e 4.62 exibem os resultados para as análises de Raman para SCA rGO12 e SCA trGO12, com as ações para melhoria de resistência de folha. Assim como nos filmes estudados para contato frontal, verifica-se a ocorrência das bandas D (1357 cm^{-1}), G (1586 cm^{-1}) e 2D (2719 cm^{-1}) em diferentes intensidades.

Em todos os casos apresentados nesta seção e também para contato frontal, é possível observar que os espectros com menores intensidades das bandas D, G e 2D são correspondentes às espécies reduzidas por 1 ou 2 horas, em atmosfera de H_2 . Esses resultados distinguem-se drasticamente dos espectros obtidos para os filmes reduzidos por 30 minutos, que apresentam os picos muito intensos. A explicação mais provável para essas diferenças abruptas é que os tempos de redução mais elevados foram prejudiciais para os filmes, gerando, além da redução, até mesmo uma degradação do material, ou seja, sua decomposição térmica, e consequente descontinuidade ou não uniformidade.

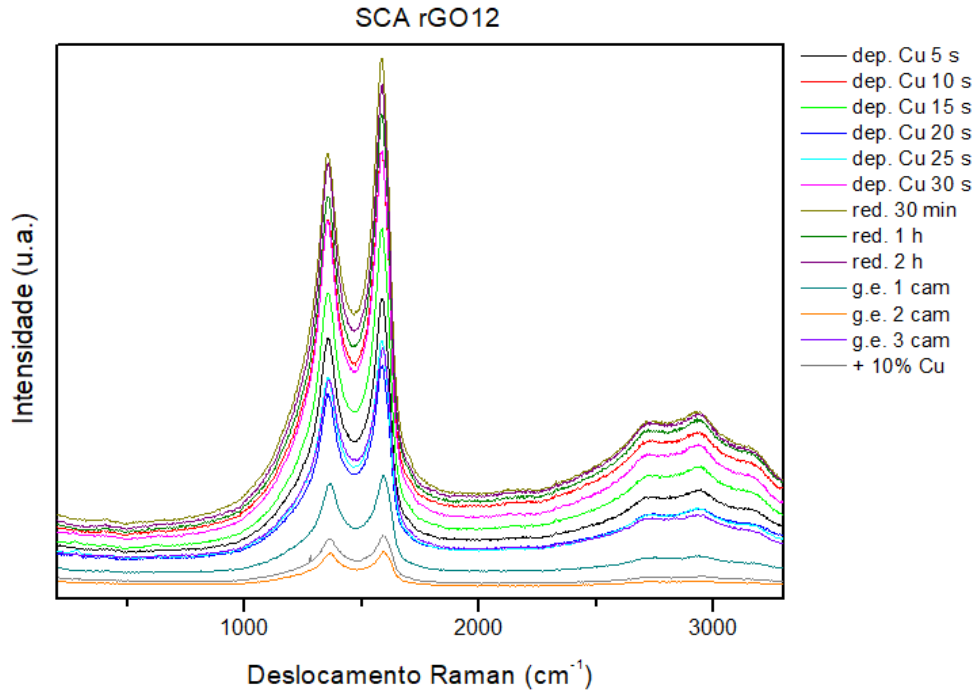


Figura 4.61 - Espectros Raman para os filmes SCA rGO12 submetidos às ações para redução da resistência de folha.

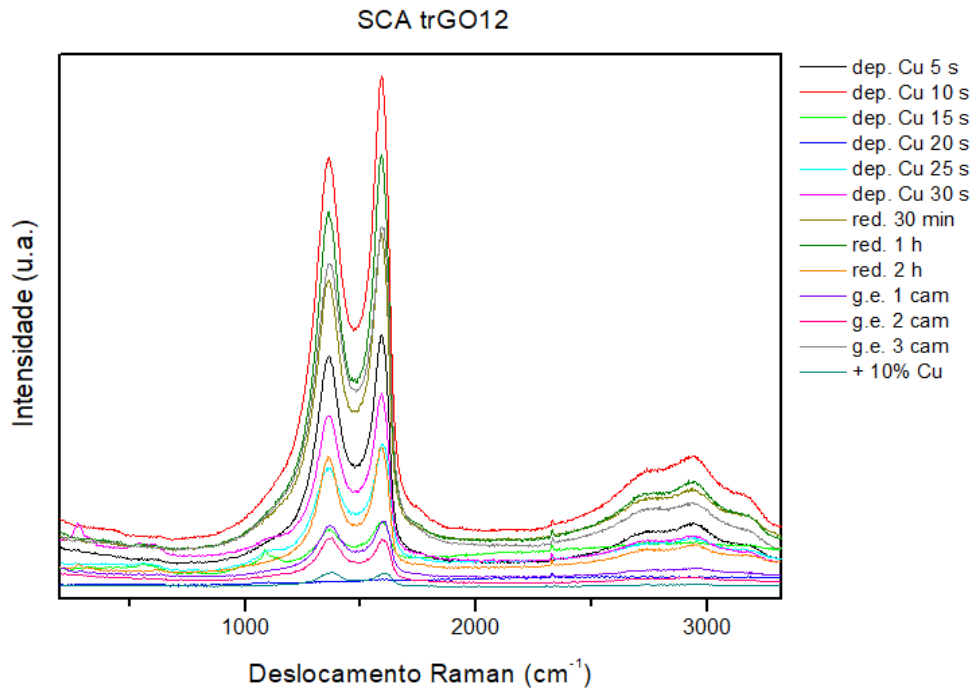


Figura 4.62 - Espectros Raman para os filmes SCA GO12 submetidos às ações para redução da resistência de folha.

Para os filmes que receberam grafeno esfoliado na superfície, não houve indicação de outras bandas nos espectros. Ainda assim, as bandas D, G e 2D, não sofreram alterações significativas nas suas intensidades. LEE *et al.* (2013) estudaram os espectros Raman de filmes de grafeno produzidos por CVD, obtendo

apenas as bandas G e 2D, sendo a última a mais intensa, o que teoricamente também deveria ser esperado para os filmes recobertos com grafeno esfoliado. Contudo o filme de rGO abaixo da camada de grafeno esfoliado interfere no espectro, sendo exibido então um somatório das bandas dos materiais.

Nos filmes que receberam uma fina camada de Cu, é possível notar bandas nas regiões de 214 e 285 cm^{-1} . Em alguns casos específicos, também são observadas bandas na região de 624 cm^{-1} . Segundo PATWARY *et al.* (2019), estas são bandas correspondentes a Cu_2O e CuO , o que comprova a efetividade do procedimento de recobrimento dos filmes e a presença de Cu na superfície. Conforme já observado nas análises por EDS (Seção 4.3.2), os filmes que receberam a deposição de Cu por apenas 5 segundos não apresentam o material em sua composição. Na espectroscopia Raman as bandas referentes a Cu também não são identificadas nestes casos, indicando que 5 segundos de deposição não formam quantidades de cobre ou compostos deste, detectáveis por essas técnicas de caracterização.

Para os filmes em que 10% de Cu em pó foi misturado à dispersão, as bandas referentes a Cu_2O e CuO não são identificáveis, o que indica mais uma vez que o material não está bem disperso no filme, fato que também foi observado por meio da análise de EDS (Seção 4.3.2.2).

5. CONCLUSÕES

GO e rGO foram produzidos e caracterizados com êxito no IME pela primeira vez. Por meio de diversas análises foi possível comprovar que a produção foi eficaz, gerando óxido de grafeno com menos de 10 folhas (GO NG) e que o processo de redução foi efetivo. As dispersões são estáveis, menos tóxicas e mais baratas que os materiais tradicionalmente empregados como contatos frontais e traseiros em células solares CdS/CdTe. Para a conclusão dessa etapa, além do próprio procedimento de produção, diversas rotinas de preparação de amostras e análises foram instauradas, sendo importantes para a continuidade da pesquisa em grafeno e células solares.

Foram comparadas diferentes técnicas de deposição, a saber: *spin coating*, *dip coating*, *spray coating* convencional e ultrassônico a partir de dispersões aquosas de GO e rGO. A deposição de filmes de GO e rGO por *spray coating* foi pioneira no IME. Destaca-se também a elaboração de um sistema de *spray* automatizado, que foi a técnica que apresentou menor dispersão de espessura dos filmes produzidos, permitindo a produção de filmes de alta qualidade com baixo custo.

As ações para redução da resistência de folha foram efetivas. Para contato frontal, a resistência de folha foi reduzida em 76,1%, de 22300 Ω/\square para 5323 Ω/\square , sem prejudicar a transmitância do filme que antes das ações era 55,2% e passou para 61,9%.

Os melhores valores obtidos para resistência de folha e transmitância (5323 Ω/\square e 61,9% para contato frontal e 373,0 Ω/\square para contato traseiro) podem ser considerados promissores para as aplicações pretendidas, ressaltando-se que os resultados se equiparam e em alguns casos até mesmo superam os apresentados por outros autores.

Considerando-se que o objetivo principal da tese era produzir e caracterizar filmes de rGO para aplicação como contato frontal e contato traseiro em células solares, pode-se afirmar que este foi alcançado.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar:

i) aprimoramento do sistema de *spray* automatizado, com a implementação de uma estrutura que permita a deposição ao longo do eixo x-y-z de forma contínua e automatizada, permitindo assim o recobrimento de grandes áreas;

ii) aprofundamento do estudo de ações para redução da relação resistência de folha *versus* transmitância, buscando sempre resultados mais relevantes e próximos aos recordes obtidos na literatura;

iii) manutenção e identificação de problemas no sistema CSS e no processo de produção de células, que possam ter ocasionado dispositivos com eficiências abaixo do esperado;

iv) aplicação dos filmes de rGO como contato frontal ou traseiro em células CdS/CdTe, CIGS, orgânicas e outros;

v) deposição e caracterização dos filmes de rGO em substratos flexíveis de poliimida;

vi) produção de dispositivos fotovoltaicos com substratos flexíveis de poliimida utilizando filmes de rGO como contato frontal ou traseiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHARKAR, M.; *et al.* Trends in green reduction of graphene oxides, issues and challenges: a review. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 323-328, 2014.

ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2ª ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2005.

ANIS, B.; *et al.* Preparation of highly conductive, transparent, and flexible graphene/silver nanowires substrates using non-thermal laser photoreduction. **Optics and Laser Technology**, v. 103, p. 367-372, 2018.

BARINGHAUS, J.; *et al.* Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. **Nature**, v. 506, p. 349-354, 2014.

BAYER, T.; *et al.* Spray-painted graphene oxide membrane fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 541, p. 347-357, 2017.

BECERRIL, H.; *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, p. 463-470, 2008.

BERA, M.; *et al.* Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, p. 902-912, 2018.

BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, p. 1-61, 2007.

BI, H.; *et al.* Large-scale preparation of highly conductive three dimensional graphene and its applications in CdTe solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 17366-17370, 2011.

BI, H.; *et al.* Transparent conductive graphene films synthesized by ambient pressure chemical vapor deposition used as the front electrode of CdTe solar cells. **Advanced Materials**, v. 23, p. 3202-3206, 2011.

BI, X.; *et al.* Bi-containing reduced graphene oxide for CdTe solar cells. **Solar Energy**, v. 170, p. 820-827, 2018.

BLAKE, P.; *et al.* Graphene-based liquid crystal device. **Nano Letters**, v. 8, p. 1704-1708, 2008.

BO, Z.; *et al.* Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4684-4692, 2014.

BONACCORSO, F.; *et al.* Production and processing of graphene and 2d crystals. **Materials Today**, v. 15, p. 564-589, 2012.

BONNET, D.; *et al.* New results on the development of thin-film p-CdTE-n-CdS heterojunction solar cell. **Proceedings of the 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, v. 9, p. 129-131, 1972.

BOSIO, A.; ROSA, G.; ROMEO, N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells. **Solar Energy**, v. 175, p. 31-43, 2018.

BRINKER, C.; *et al.* Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, p. 97-108, 1991.

CHEN, J.; *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225-259, 2013.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 291-312, 2014.

DE SILVA, K. K. H.; HUANG, H-H.; YOSHIMURA, M. Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 338-346, 2018.

DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. **ACS Nano**, v. 8, p. 3060-3068, 2014.

DIMIEV, A.; *et al.* Pristine graphite oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v.134, p. 2815-2822, 2012.

DOMINGUES, S.; *et al.* Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, p. 2592-2594, 2011.

DREYER, D. D.; TODD A. D.; BIELAWSKI, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5288-5301, 2014.

EIGLER, S.; *et al.* Sulfur species in graphene oxide. **Chemistry: A European Journal**, v. 19, p. 9490-9496, 2013.

FERNÁNDEZ-MERINO, M.; *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 6426-6432, 2010.

FERRARI, A.; *et al.* Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. **Nanoscale**, v.7, p. 4598-4810, 2015.

GAO, W.; *et al.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 403-408, 2009.

GAO, X.; *et al.* Theoretical insights into the structures of graphene oxide and its chemical conversions between graphene. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 8, p. 1-17, 2011.

GAUTAM, M.; SHI, Z.; JAYATISSA, A. H. Graphene films as transparent electrodes for photovoltaic devices based on cadmium sulfide thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 163, p. 1-8, 2017.

GE, J.; *et al.* Facile dip coating processed graphene/MnO₂ nanostructured sponges as high performance supercapacitor electrodes. **Nano Energy**, v. 2, p. 505-513, 2013.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature**, v. 6, p. 183-191, 2007.

GHADIM, E.; *et al.* Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 183-188, 2014.

GORKINA, A. L.; *et al.* Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films. **Carbon**, v. 100, p. 501-507, 2016.

GREEN, A. A.; HERSAM, M. C. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation. **Nano Letters**, v. 9, p. 4031-4036, 2009.

GREEN, M. A.; *et al.* Solar cell efficiency tables (version 45). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 23, p. 1-9, 2015.

GREEN, M. A.; *et al.* Solar cell efficiency tables (version 52). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 26, p. 427-436, 2018.

GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209-220, 2015.

GUO, Y.; *et al.* General route toward patterning of graphene oxide by a combination of wettability modulation and spin-coating. **ACS Nano**, v. 4, p. 5749-5754, 2010.

HOUSHMAND, M.; ZANDI, M. H.; GORJI, N. E. Modeling of optical losses in graphene contacted thin film solar cells. **Materials Letters**, v. 164, p. 493-497, 2016.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339-1339, 1958.

IBRAHIM, A. F. M.; LIN, Y. S. Synthesis of graphene oxide membranes on polyester substrate by spray coating for gas separation. **Chemical Engineering Science**, v. 190, p. 312-319, 2018.

ILLAKKIYA, J. T.; RAJALAKSHMI P. U.; OOMMEN R. Nebulized spray pyrolysis: a new method for synthesis of graphene film and their characteristics. **Surface & Coatings Technology**, v. 307, p. 65-72, 2016.

IQBAL, M. Z.; REHMAN, A. Recent progress in graphene incorporated solar cell devices. **Solar Energy**, v. 169, p. 634-647, 2018.

IRVINE, S.; *et al.* The role of transparent conducting oxides in metal organic chemical vapour deposition of CdTe/CdS photovoltaic solar cells. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 1167-1173, 2011.

IZQUIERDO, A.; *et al.* Dipping versus spraying: exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. **Langmuir**, v. 21, p. 7558-7567, 2005.

JEON, H. G.; *et al.* Improved homogeneity and surface coverage of graphene oxide layers fabricated by horizontal-dip-coating for solution-processable organic semiconducting devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, p. 2622-2634, 2014.

JO, K.; *et al.* Stable aqueous dispersion of reduced graphene nanosheets via non-covalent functionalization with conducting polymers and application in transparent electrodes. **Langmuir**, v. 27, p. 2014-2018, 2011.

JUNG, H.; *et al.* Ultrafast room-temperature reduction of graphene oxide to graphene with excellent dispersibility by lithium naphthalenide. **Carbon**, v. 63, p. 165-174, 2013.

KIM, D.; *et al.* Simple and cost-effective reduction of graphite oxide by sulfuric acid. **Carbon**, v. 50, p. 3229-3232, 2012.

KIM, K.; *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, p. 706-710, 2009.

KONIOS, D.; *et al.* Dispersion behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 108-112, 2014.

KROGMAN, K. C.; *et al.* Automated process for improved uniformity and versatility of layer-by-layer deposition. **Langmuir**, v. 23, p. 3137-3141, 2007.

KUMAR, R.; *et al.* Thermally reduced graphene oxide film on soda lime glass as transparent conducting electrode. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 931-937, 2017.

LEE, T. D.; EBONG, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1286-1297, 2017.

LEE, Y.; AHN, J-H. Graphene-based transparent conductive films. **Nano**, v. 8, p. 1330001-1330017, 2013.

LI, L.; *et al.* Efficient assembly of high-performance reduced graphene oxide/silver nanowire transparent conductive film based on in situ light-induced reduction technology. **Applied Surface Science**, v. 459, p. 732-740, 2018.

LI, P.; *et al.* Spray-coated epoxy barrier films containing high aspect ratio functionalized graphene nanosheets. **RSC Advances**, v. 5, p. 102633-102642, 2015.

LIANG, J.; *et al.* Novel Cu nanowires/graphene as the back contact for CdTe solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 1267-1271, 2012.

LIM, S.; *et al.* Inkjet-printed reduces graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composite electrodes for flexible transparent organic field-effect transistors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 7520-7525, 2012.

LIMA, A.; *et al.* Avaliação do tamanho de cristalito em óxido de grafeno por diferentes técnicas. **Anais do Congresso Anual da ABM**, v. 72, p. 553-559, 2017.

LIMA, A.; *et al.* Influência da temperatura de redução em filmes de óxido de grafeno reduzido para contatos elétricos em células solares. **Semioses**, v. 11, p. 27-31, 2017.

LIMA, A.; *et al.* Produção e caracterização de filmes finos transparentes e condutores de óxido de grafeno reduzido. **Revista Matéria**, v. 22, p. 11908-11918, 2017.

LIN, A.; *et al.* High mechanical strength thin HIT solar cells with graphene back contact. **IEEE Photonics Journal**, v. 9, p.1-9, 2017.

LIN, T.; *et al.* A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe solar cell application. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 862-865, 2011.

LIU, J.; *et al.* Electrophoresis deposition of flexible and transparent silver nanowire/graphene composite film and its electrochemical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 745, p. 370-377, 2018.

LIU, J.; *et al.* Graphene dip coatings: an affective anticorrosion barrier on aluminum. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 241-245, 2015.

LIU, L.; *et al.* Graphene-based transparent conductive films with enhanced transmittance and conductivity by introducing antireflection nanostructure. **Surface & Coatings Technology**, v. 325, p. 611-616, 2017.

LUE, S.; *et al.* Novel bilayer well-aligned Nafion/graphene oxide composite membranes prepared using spin coating method for direct liquid fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 212-223, 2015.

MAHMOUDI, T.; WANG, Y.; HAHN, Y-B. Graphene and its derivatives for solar cells application. **Nano Energy**, v. 47, p. 51-65, 2018.

MANORATNE, C. H.; ROSA, S. R. D.; KOTTEGODA, I. R. M. XRD-HTA, UV Visible, FTIR and SEM interpretation of reduced graphene oxide synthesized from high purity vein graphite. **Material Science Research India**, v. 14, p. 19-30, 2017.

MATTEVI, C.; *et al.* Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 2577-2583, 2009.

MELLO, W. L. R. **Avaliação dos métodos de imersão, spray e dinâmico utilizados na fabricação de filmes nanoestruturados de nanofolhas de grafeno pela técnica de automontagem.** Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2014.

MENG-MENG, Q.; *et al.* Transparent conductive graphene films prepared by hydroiodic acid and thermal reduction. **Chinese Physics B**, v. 23, p. 28103-28108, 2014.

MEYERS, P. V. Design of a thin film CdTe solar cell. **Solar Cells**, v. 23, p. 59-67, 1988.

MOON, I.; *et al.* 2D Graphene oxide nanosheets as an adhesive over-coating layer for flexible transparent conductive electrodes. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-7, 2013.

NAGAVOLU, C.; *et al.* Pt-free spray coated reduced graphene oxide counter electrodes for dye sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 137, p. 143-147, 2016.

NAKAYAMA, N.; *et al.* Ceramic thin film CdTe solar cell. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 15, p. 2281-2282, 1976.

NOTTE, L. L.; *et al.* Fully-sprayed flexible polymer solar cells with a cellulose-graphene electrode. **Materials Today Energy**, v. 7, p. 105-112, 2018.

NOTTE, L. L.; *et al.* Sprayed organic photovoltaic cells and mini-modules based on chemical vapor deposited graphene as transparent conductive electrode. **Carbon**, v. 129, p. 878-883, 2018.

NOVOSELOV, K. S.; *et al.* Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, p. 10451-10453, 2005.

OKUYUCU, H.; CINICI, H.; KONAK, T. Coating of nano-sized ionically conductive Sr and Ca doped LaMnO₃ films by sol-gel route. **Ceramics International**, v. 39, p. 903-909, 2013.

PARK, J.; *et al.* Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses. **Energy Storage Materials**, v. 14, p. 8-21, 2018.

PARK, S-H.; KIM, H-S. Environmentally benign and facile reduction of graphene oxide by flash light irradiation. **Nanotechnology**, v. 26, p. 205601-205609, 2015.

PARK, Y.; CHOI, K. S.; KIM, S. Y. Graphene oxide/PEDOT:PSS and reduced graphene oxide/PEDOT:PSS hole extraction layers in organic photovoltaic cells. **Physica Status Solidi A**, v. 209, p. 1363-1368, 2012.

PATWARY, M.; *et al.* Influence of oxygen flow rate and substrate positions on properties of Cu-oxide thin films fabricated by radio frequency magnetron sputtering using pure Cu target. **Thin Solid Films**, v. 675, p. 59-65, 2019.

PEI, S.; CHENG, H-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p. 3210-3228, 2012.

PEI, S.; *et al.* Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. **Carbon**, v. 48, p. 4466-4474, 2010.

PHAM, V.; *et al.* Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating. **Carbon**, v. 48, p. 1945-1951, 2010.

PRUNA, A.; PULLINI, D.; BUSQUETS, D. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1-11, 2013.

PU, J.; *et al.* Controlled water adhesion and electrowetting of conducting hydrophobic graphene/carbon nanotubes composite films on engineering materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 1254-1260, 2013.

ROBINSON, J. T.; *et al.* Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. **Nano Letters**, v. 8, p. 3441-3445, 2008

ROMEO, N.; *et al.* Last progress in CdTe/CdS thin film solar cell fabrication process. **Energy Procedia**, v. 57, p. 65-72, 2014.

ROURKE, J. P.; *et al.* The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 3173-3177, 2011.

SATISH, B.; *et al.* Graphene oxide thin films: a simple profilometer for film thickness measurement. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, v. 2, p. 341-344, 2013.

SEEHRA, M. *et al.* Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials. **Carbon**, v. 95, p. 818-823, 2015.

SHENG, K.; *et al.* Layer-by-layer assembly of graphene/polyaniline multilayer films and their application for electrochromic devices. **Polymer**, v. 52, p. 5567-5572, 2011.

SHI, H.; *et al.* Transparent conductive reduced graphene oxide thin films produced by spray coating. **Science China Physics, Mechanics & Astronomy**, v. 58, p. 1-5, 2015.

SHIN, D. H.; *et al.* Graphene transparent conductive electrodes doped with graphene quantum dots-mixed silver nanowires for highly-flexible organic solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, p. 1-6, 2018.

SOLTANI-KORDSHULI, F.; ZABIHI, F.; ESLAMIAN, M. Graphene-doped PEDOT:PSS nanocomposite thin films fabricated by conventional and substrate vibration-assisted spray coating (SVASC). **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 19, p. 1216-1223, 2016.

STANKOVICH, S.; *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, p. 1558-1565, 2007.

TONG, Y.; BOHM, S.; SONG, M. Graphene based materials and their composites as coatings. *Austin Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, v. 1, p. 1003-1019, 2013.

TUINSTR, F.; KOENIG, J. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, p. 1126-1130, 1970

TUNG, T. T.; *et al.* Engineering of highly conductive and ultra-thin nitrogen-doped graphene films by combined methods of microwave irradiation, ultrasonic spraying and thermal annealing. *Chemical Engineering Journal*, v. 338, p. 764-773, 2018.

VASCONCELOS, Y. O desafio do Sol. *Revista Pesquisa FAPESP*, v. 207, p. 72-75, 2013.

VELASCO-SOTO, M.; *et al.* Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. *Carbon*, v. 93, p. 967-973, 2015.

WANG, S.; *et al.* Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon*, v. 48, p. 1815-1823, 2010.

WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, v. 8, p. 323-327, 2008.

WANG, Z.; *et al.* Facile, mild and fast thermal-decomposition reduction of graphene oxide in air and its application in high-performance lithium batteries. *Chemical Communications*, v. 48, p. 976-978, 2012.

WATCHAROTONE, S.; *et al.* Graphene-silica composite thin films as transparent conductors. *Nano Letters*, v. 7, p. 1888-1892, 2007.

WILSON, N. R.; *et al.* Graphene oxide: structural analysis and application as a highly transparent support for electron microscopy. *ACS Nano*, v. 3, p. 2547-2556, 2009.

WU, J.; *et al.* Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes. *ACS Nano*, v. 4, p. 43-48, 2010.

WU, J.; *et al.* Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. *Applied Physics Letters*, v. 92, p. 263302-263305, 2008.

WU, Z-S.; *et al.* Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano*, v. 3, p. 411-417, 2009.

XU, H.; MA, L.; JIN, Z. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications. *Journal of Energy Chemistry*, v. 27, p. 146-160, 2018.

- YAMAGUCHI, H.; *et al.* Highly uniform 300 mm wafer-scale deposition of single and multilayered chemically derived graphene thin films. **ACS Nano**, v. 4, p. 524-528, 2010.
- YANG, S. J.; *et al.* Preparation of a freestanding, macroporous reduced graphene oxide film as an efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 9427-9432, 2013.
- YANG, Z-Z.; *et al.* A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl_2 as a catalyst. **New Carbon Materials**, v. 30, p. 41-47, 2015.
- YAO, Y.; *et al.* The effect of ambient humidity on the electrical properties of graphene oxide films. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 363-369, 2012.
- ZHANG, B.; *et al.* Flexible transparent and conductive films of reduced-graphene-oxide wrapped silver nanowires. **Materials Letters**, v. 201, p. 50-53, 2017.
- ZHANG, J.; *et al.* Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. **Chemical Communications**, v. 46, p. 1112-1114, 2010.
- ZHANG, L.; *et al.* The fabrication of Cu nanowire/graphene/Al doped ZnO transparent conductive film on PET substrate with high flexibility and air stability. **Materials Letters**, v. 207, p. 62-65, 2017.
- ZHANG, Y.; *et al.* Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. **Nano Today**, v. 5, p. 15-20, 2010.
- ZHAO, J.; *et al.* Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. **ACS Nano**, v.4, p. 5245-5252, 2010.
- ZHENG, Q.; *et al.* Graphene oxide-based transparent conductive films. **Progress in Materials Science**, v. 64, p. 200-247, 2014.
- ZHENG, Q.; *et al.* Improved electrical and optical characteristics of transparent graphene thin films produced by acid and doping treatments. **Carbon**, v. 49, p. 2905-2916, 2011.
- ZHENG, Q.; *et al.* Transparent conductive films consisting of ultralarge graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly. **ACS Nano**, v. 5, p. 6039-6051, 2011.
- ZHONG, Y L.; *et al.* Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. **Materials Today**, v. 18, p. 73-78, 2015.
- ZHU, Y.; *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906-3924, 2010.
- ZHU, Y.; *et al.* Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. **Carbon**, v. 48, p. 2106-2122, 2010.

ZHU, Y.; *et al.* Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 103104-103107, 2009.











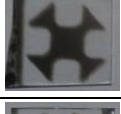









APÊNDICES

APÊNDICE A – Teste de reprodutibilidade do equipamento de *spray coating* automatizado desenvolvido no ime.

CONTATO FRONTAL – Transmitância a 550 nm (%)					
	1	2	3	4	5
SA trGO19 90 °C	54,62	86,91	84,96	77,99	83,04
SA trGO13 350 °C	38,28	51,97	59,80	56,37	48,50
SA rGO13 350 °C	35,70	68,68	88,00	83,57	71,37
SA rGO1 350 °C	28,39	65,50	69,19	63,68	67,87

CONTATO FRONTAL – Resistência de Folha (Ω/\square)					
	1	2	3	4	5
SA trGO19 90 °C	9400	-	-	-	-
SA trGO13 350 °C	5930	17000	21100	-	24800
SA rGO13 350 °C	3590	27000	-	-	-
SA rGO1 350 °C	2420	13300	19600	15600	15100

















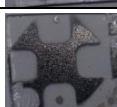
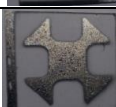


CONTATO FRONTAL – espessura (nm)					
	1	2	3	4	5
SA trGO19 90 °C	127,3 ± 8,60	105,2 ± 18,3	62,10 ± 14,0	74,00 ± 32,4	108,8 ± 2,20
SA trGO13 350 °C	158,7 ± 12,8	179,7 ± 22,1	80,60 ± 4,90	106,3 ± 20,8	133,0 ± 8,20
SA rGO13 350 °C	258,1 ± 9,70	90,70 ± 63,9	210,1 ± 3,10	55,80 ± 8,80	128,9 ± 22,5
SA rGO1 350 °C	45,40 ± 0,80	279,8 ± 9,60	281,1 ± 24,4	200,9 ± 29,2	163,6 ± 23,9

CONTATO FRONTAL – aparência					
	1	2	3	4	5
SA trGO19 90 °C					
SA trGO13 350 °C					
SA rGO13 350 °C					
SA rGO1 350 °C					

CONTATO TRASEIRO – Transmitância a 550 nm (%)					
	1	2	3	4	5
SA rGO12 250 °C	0,330	0,140	0,290	1,110	0,960
SA rGO11 250 °C	2,830	11,15	1,320	3,010	4,270
SA trGO12 250 °C	3,060	4,200	1,190	0,810	2,030
SA trGO21 250 °C	20,47	11,68	7,030	7,750	13,65

CONTATO TRASEIRO – Resistência de Folha (Ω/\square)					
	1	2	3	4	5
SA rGO12 250 °C	542	680	653	1980	2340
SA rGO11 250 °C	487	8410	2220	4200	5190
SA trGO12 250 °C	982	1720	1160	997	1500
SA trGO21 250 °C	2260	2630	2740	3060	3220

CONTATO TRASEIRO – espessura (nm)					
	1	2	3	4	5
SA rGO12 250 °C	628,7 ± 188	952,4 ± 66,0	925,5 ± 82,9	621,1 ± 80,7	655,7 ± 46,1
SA rGO11 250 °C	680,1 ± 45,2	744,4 ± 170	621,9 ± 39,2	594,5 ± 51,9	704,9 ± 119
SA trGO12 250 °C	661,1 ± 92,7	771,9 ± 75,6	867,0 ± 20,2	814,4 ± 13,5	759,5 ± 145
SA trGO21 250 °C	466,5 ± 127	654,8 ± 39,6	677,2 ± 16,4	606,9 ± 48,0	595,5 ± 3,80

CONTATO TRASEIRO – aparência					
	1	2	3	4	5
SA rGO12 250 °C					
SA rGO11 250 °C					
SA trGO12 250 °C					
SA trGO21 250 °C					

APÊNDICE B – Análise quantitativa da dimensão das folhas de grafeno nas amostras estudadas em μm .

	GO SA	rGO/PSS SA	GO NG	rGO/PSS NG
1	34,21	43,71	25,22	45,16
2	82,01	34,78	25,65	11,71
3	147,0	99,56	30,68	14,86
4	60,37	14,10	45,56	25,89
5	39,41	82,32	20,36	28,12
6	58,70	187,5	40,18	11,45
7	41,42	101,4	32,85	15,78
8	58,55	76,85	54,75	20,47
9	48,30	115,6	38,68	11,80
10	44,36	83,89	20,93	10,71
11	65,83	27,45	33,95	72,32
12	53,28	35,21	74,50	26,23
13	28,75	83,27	42,95	19,95
14	103,5	48,52	16,99	20,33
15	70,06	19,82	45,66	17,95
16	70,66	66,12	55,57	19,03
17	66,36	27,69	22,27	53,67
18	38,65	25,17	37,89	48,99
19	48,11	29,73	19,89	56,57
20	40,33	112,8	34,63	103,1
21	48,50	32,69	47,21	37,29
22	48,36	65,50	35,67	70,08
23	40,59	29,93	19,94	35,34
24	63,27	72,95	23,31	82,65
25	56,54	70,53	21,01	37,83
26	196,5	50,20	33,69	42,58
27	59,78	144,7	46,23	47,96
28	33,77	67,09	29,31	139,2
29	72,94	54,07	42,18	36,58

30	105,1	166,2	71,22	15,66
31	87,17	54,08	34,71	33,14
32	36,43	39,67	38,89	36,91
33	57,47	26,82	32,07	60,94
34	199,8	95,52	20,62	43,51
35	56,10	80,04	57,64	59,81
36	75,20	15,74	33,63	32,58
37	30,24	100,4	33,95	71,21
38	82,66	60,65	36,48	31,95
39	90,92	28,22	25,33	25,44
40	60,37	51,08	45,27	40,23
41	101,4	86,42	83,46	23,33
42	133,0	132,6	49,88	67,15
43	46,08	55,00	71,82	60,68
44	79,52	24,34	18,83	61,52
45	70,52	106,70	48,66	76,27
46	30,23	62,73	92,20	36,00
47	81,31	44,26	29,31	40,55
48	96,35	44,18	35,48	23,22
49	49,25	19,08	107,8	98,05
50	49,01	28,94	27,80	44,39
MÉDIA	68,76 ± 36,83	63,91 ± 38,62	40,25 ± 19,62	45,92 ± 26,60

APÊNDICE C – Análise das espessuras das folhas de grafeno nas amostras estudadas em nm.

	GO SA	rGO/PSS SA	GO NG	rGO/PSS NG
1	1,6	4,2	1,5	3,2
2	1,6	3,8	1,8	4,0
3	1,3	7,0	1,4	3,3
4	8,5	6,4	1,9	2,8
5	3,8	6,1	1,3	2,2
6	1,7	5,5	1,4	2,2
7	1,4	3,8	1,6	2,0
8	1,6	3,3	1,6	2,9
9	1,2	9,5	1,5	2,7
10	4,2	3,4	2,0	3,0
MÉDIA	2,7 ± 2,3	5,3 ± 1,9	1,6 ± 0,2	2,8 ± 0,6

APÊNDICE D – Espessuras e rugosidades do primeiro grupo de filmes produzido.

<i>Filme</i>	<i>Espessura (nm)</i>	<i>Ra (nm)</i>	<i>Rq (nm)</i>
DC rGO 1,0 mg/ml	4,82	25,8	34,8
	3,40	8,08	9,44
	19,1	17,4	31,5
	19,6	23,7	27,1
	10,6	22,2	25,3
	11,5 ± 7,70	19,4 ± 7,00	25,6 ± 9,80
DC trGO 1,0 mg/ml	57,0	17,9	30,8
	93,7	31,6	35,5
	55,3	14,8	17,2
	85,2	9,59	14,4
	37,2	4,71	7,83
	65,7 ± 23,2	15,7 ± 10,2	21,2 ± 11,6
DC rGO 2,0 mg/ml	94,0	34,4	40,4
	308	61,5	69,9
	391	45,7	53,8
	356	62,3	68,3
	387	85,4	97,0
	307 ± 124	57,9 ± 19,3	65,9 ± 21,0
DC trGO 2,0 mg/ml	18,6	59,3	116
	24,1	64,0	91,7
	34,3	80,1	139,2
	31,6	36,6	53,9
	50,6	31,7	51,2
	31,8 ± 12,1	54,3 ± 19,3	90,5 ± 38,5
SC rGO 2 camadas	26,4	23,1	37,9
	32,0	24,4	38,7
	19,4	43,5	52,7
	10,0	32,0	39,3

	27,0	26,7	38,9
	23,0 ± 8,50	29,9 ± 8,30	41,5 ± 6,20
SC trGO 2 camadas	34,5	112	156
	34,2	42,8	78,2
	56,8	31,3	71,6
	15,8	75,3	154
	27,7	56,3	87,6
	33,8 ± 14,9	63,5 ± 31,6	110 ± 42,2
SC rGO 10 camadas	263	49,0	58,2
	230	71,2	84,3
	204	39,2	45,5
	47,8	74,4	82,0
	73,9	99,3	195
	164 ± 96,7	66,6 ± 23,5	93,0 ± 59,5
SC trGO 10 camadas	262	52,3	104
	177	49,2	55,9
	183	71,1	91,9
	495	97,6	161
	272	78,2	165
	278 ± 129	69,7 ± 19,8	116 ± 46,8
S rGO 1 camada	1,02	0,55	1,09
	2,17	2,31	6,04
	1,52	0,77	1,02
	1,88	0,79	1,29
	1,68	0,72	0,98
	1,60 ± 0,40	1,00 ± 0,70	2,10 ± 2,20
S trGO 1 camada	2,95	4,91	16,59
	3,20	3,00	6,13
	4,16	1,18	2,56
	4,23	2,49	3,25
	4,57	2,89	3,71
	3,80 ± 0,70	2,90 ± 1,30	6,40 ± 5,80

S rGO 5 camadas	5,93	1,82	2,07
	5,69	1,03	1,46
	6,60	13,3	18,7
	7,73	2,70	3,37
	7,31	3,20	5,04
	6,60 ± 0,90	4,40 ± 5,00	6,10 ± 7,20
S trGO 5 camadas	10,9	2,67	3,58
	11,2	2,47	3,22
	9,80	4,38	5,12
	10,9	12,9	16,5
	12,3	21,4	49,4
	11,0 ± 0,90	8,80 ± 8,20	15,6 ± 19,7
S rGO 10 camadas	12,8	7,19	12,7
	20,9	10,1	13,0
	20,1	9,43	11,8
	14,8	9,29	11,4
	20,5	7,04	8,53
	17,8 ± 3,70	8,60 ± 1,40	11,5 ± 1,80
S trGO 10 camadas	40,6	15,6	23,3
	37,7	10,6	15,6
	42,6	18,1	39,6
	44,0	16,8	23,3
	36,9	19,4	26,3
	40,4 ± 3,00	16,1 ± 3,40	25,6 ± 8,80
S rGO 15 camadas	34,9	16,2	19,2
	34,1	15,6	17,4
	34,5	25,5	41,2
	33,1	13,5	17,4
	62,7	12,2	15,4
	39,9 ± 12,8	16,6 ± 5,20	22,1 ± 10,8
S trGO 15 camadas	63,4	18,0	23,5
	60,2	11,9	14,6

67,9	11,4	15,9
60,4	14,3	19,8
66,1	12,0	15,4
63,6 ± 3,40	13,5 ± 2,70	17,8 ± 3,80

APÊNDICE E – Espessura e rugosidade dos filmes estudados.

CONTATO FRONTAL			CONTATO TRASEIRO		
	Espessura (nm)	Ra (nm)		Espessura (nm)	Ra (nm)
SCA rGO1 mic. 1 s	103,8	14,3	SCA rGO12 mic. 1 s	895,9	93,80
	144,0	27,1		624,3	104,2
	80,20	6,50		812,1	112,8
	91,50	20,0		795,8	80,90
	104,9 ± 8	27,17 ± 8,7		782,0 ± 114	97,13 ± 8
SCA rGO1 mic. 10 s	66,4	6,30	SCA rGO12 mic. 10 s	1076	109,6
	63,0	16,3		928,6	445,4
	67,1	15,1		480,0	79,60
	63,0	19,2		181,1	58,90
	64,9 ± 2,2	14,2 ± 5,6		666,5 ± 411,1	17,18 ± 3,4
SCA rGO1 mic. 30 s	71,8	24,4	SCA rGO12 mic. 30 s	309,9	80,30
	79,6	97,6		273,7	150,0
	98,7	42,6		517,0	112,5
	66,3	28,5		473,2	129,4
	79,1 ± 14,2	48,3 ± 33,8		393,5 ± 120	11,29 ± 8,1
SCA rGO1 dep. Cu 5 s	41,4	14,9	SCA rGO12 dep. Cu 5 s	164,7	51,2
	42,5	12,8		212,4	49,7
	43,4	9,80		289,1	39,9
	35,5	13,4		244,8	41,5
	40,7 ± 3,6	12,7 ± 2,1		227,8 ± 52,5	45,5 ± 5,6
SCA rGO1 dep. Cu 10 s	32,7	10,7	SCA rGO12 dep. Cu 10 s	60,20	123,7
	29,0	11,4		683,7	127,3
	15,0	35,5		566,7	51,50
	35,9	17,9		461,0	67,80
	28,2 ± 9,2	18,9 ± 11,5		442,9 ± 271	92,38 ± 60,6
SCA rGO1 dep. Cu 15 s	27,0	7,10	SCA rGO12 dep. Cu 15 s	664,5	99,1
	56,3	7,40		596,6	97,1
	53,0	14,5		504,6	80,0
	35,0	17,6		675,7	105
	42,8 ± 14,1	11,7 ± 5,2		610,4 ± 78,7	95,10 ± 4,9
SCA rGO1 dep. Cu 20 s	29,7	17,4	SCA rGO12 dep. Cu 20 s	329,8	67,50
	41,3	14,6		577,4	1929
	24,1	10,2		563,1	81,00
	43,4	11,4		340,2	101,9

	$34,6 \pm 9,2$	$13,4 \pm 3,2$		$452,6 \pm 136$	$54,8 \pm 3$
SCA rGO1 dep. Cu 25 s	35,5	1,9	SCA rGO12 dep. Cu 25 s	472,7	121,4
	38,9	15,1		341,7	111,0
	45,0	27,6		489,7	125,6
	54,2	23,1		507,1	148,3
	$43,4 \pm 8,2$	$16,0 \pm 11,9$		$452,8 \pm 75,4$	$12,6 \pm 15,7$
SCA rGO1 dep. Cu 30 s	23,1	13,6	SCA rGO12 dep. Cu 30 s	546,0	196,0
	28,7	11,9		565,6	151,5
	30,0	19,9		522,7	99,90
	37,5	19,0		585,4	55,60
	$29,8 \pm 5,9$	$16,1 \pm 3,9$		$554,9 \pm 26,8$	$12,5 \pm 61,1$
SCA rGO1 red. 30 min	48,3	4,60	SCA rGO12 red. 30 min	653,4	79,4
	51,6	18,1		481,6	57,3
	32,6	10,4		601,3	65,3
	36,8	12,9		320,1	74,8
	$42,3 \pm 9,1$	$11,5 \pm 5,6$		$514,1 \pm 148$	$69,2 \pm 9,9$
SCA rGO1 red. 1 h	40,5	4,70	SCA rGO12 red. 1 h	768,3	134,7
	20,8	2,90		621,7	115,0
	41,5	14,6		644,2	86,90
	48,7	9,20		331,6	67,10
	$37,9 \pm 12$	$7,9 \pm 5,2$		$591,5 \pm 185$	$10,0 \pm 29,9$
SCA rGO1 red. 2 h	17,6	9,40	SCA rGO12 red. 2 h	189,1	36,7
	18,0	8,40		353,1	78,2
	14,4	9,50		124,3	41,9
	31,2	19,9		102,0	33,7
	$20,3 \pm 7,4$	$11,8 \pm 5,4$		$192,1 \pm 113$	$47,6 \pm 21$
SCA rGO1 g.e. 1 cam	20,9	13,7	SCA rGO12 g.e. 1 cam	235,5	44,3
	21,1	10,9		251,9	41,6
	44,3	10,7		325,5	82,1
	23,6	17,4		298,8	85,2
	$27,5 \pm 11,3$	$13,2 \pm 3,1$		$277,9 \pm 41,5$	$63,3 \pm 24$
SCA rGO1 g.e. 2 cam	63,1	9,00	SCA rGO12 g.e. 2 cam	430,0	56,6
	28,3	10,3		381,1	86,1
	52,7	11,4		424,3	60,4
	60,0	46,5		542,7	55,2
	$51,0 \pm 15,8$	$19,3 \pm 18,2$		$444,5 \pm 69,0$	$64,6 \pm 14$
SCA rGO1 g.e. 3 cam	39,9	11,0	SCA rGO12 g.e. 3 cam	537,6	79,1
	47,9	12,6		655,8	75,5

	52,7	12,6		673,4	69,0
	32,9	11,5		744,4	78,9
	43,4 ± 8,7	11,9 ± 0,8		652,8 ± 85,75,6 ± 4,7	
SCA rGO1 + 10% Cu	80,4	5,60	SCA rGO12 + 10% Cu	211,1	51,0
	37,4	10,2		350,8	55,9
	83,6	20,4		366,5	60,7
	78,5	36,6		375,3	50,4
	70,0 ± 21,8	18,2 ± 13,7		325,9 ± 77,54,5 ± 4,8	
SCA rGO1 + 10% CuTe	72,7	23,9	SCA rGO12 + 10% CuTe	740,4	904,5
	70,1	22,8		787,4	466,5
	88,5	1,50		667,0	62,50
	72,6	13,2		381,4	88,50
	76,0 ± 8,4	15,40 ± 10,4		644,1 ± 182,38,0,5 ± 39,5	
SCA trGO19 mic. 1 s	11,7	63,7	SCA trGO12 mic. 1 s	413,3	124,9
	72,7	13,9		321,3	97,20
	57,8	16,4		1089	189,6
	73,3	33,9		1154	264,9
	53,9 ± 29,0	32,0 ± 23		744,6 ± 438,16,9,2 ± 7,7	
SCA trGO19 mic. 10 s	120,2	17,3	SCA trGO12 mic 10 s	510,9	216,0
	156,4	28,6		582,5	297,2
	114,6	17,5		622,0	643,6
	86,6	16,9		535,4	222,7
	119,5 ± 28,7	20,1 ± 5,7		562,7 ± 49,5,34,4,9 ± 20,2	
SCA trGO19 mic. 30 s	162,8	38,6	SCA trGO12 mic 30 s	314,0	120,9
	155,4	20,5		210,0	145,1
	89,90	20,6		123,9	40,70
	106,6	70,2		186,4	16,10
	128,7 ± 35,9	37,5 ± 23		208,6 ± 79,1,80,7 ± 62	
SCA trGO19 dep. Cu 5 s	47,6	28,5	SCA trGO12 dep. Cu 5 s	30,60	146
	63,3	146		201,2	50,9
	41,1	3,70		239,2	60,7
	22,5	8,80		254,3	73,2
	43,6 ± 17,7	46,7 ± 67		181,3 ± 103,82,8 ± 43	
SCA trGO19 dep. Cu 10 s	61,1	7,3	SCA trGO12 dep. Cu 10 s	344,2	132,8
	45,6	7,8		389,5	130,6
	52,5	23		405,5	119,7
	69,0	8,2		309,3	42,80
	57,1 ± 10	12 ± 8		362,1 ± 43,8,10,6,5 ± 42,8	

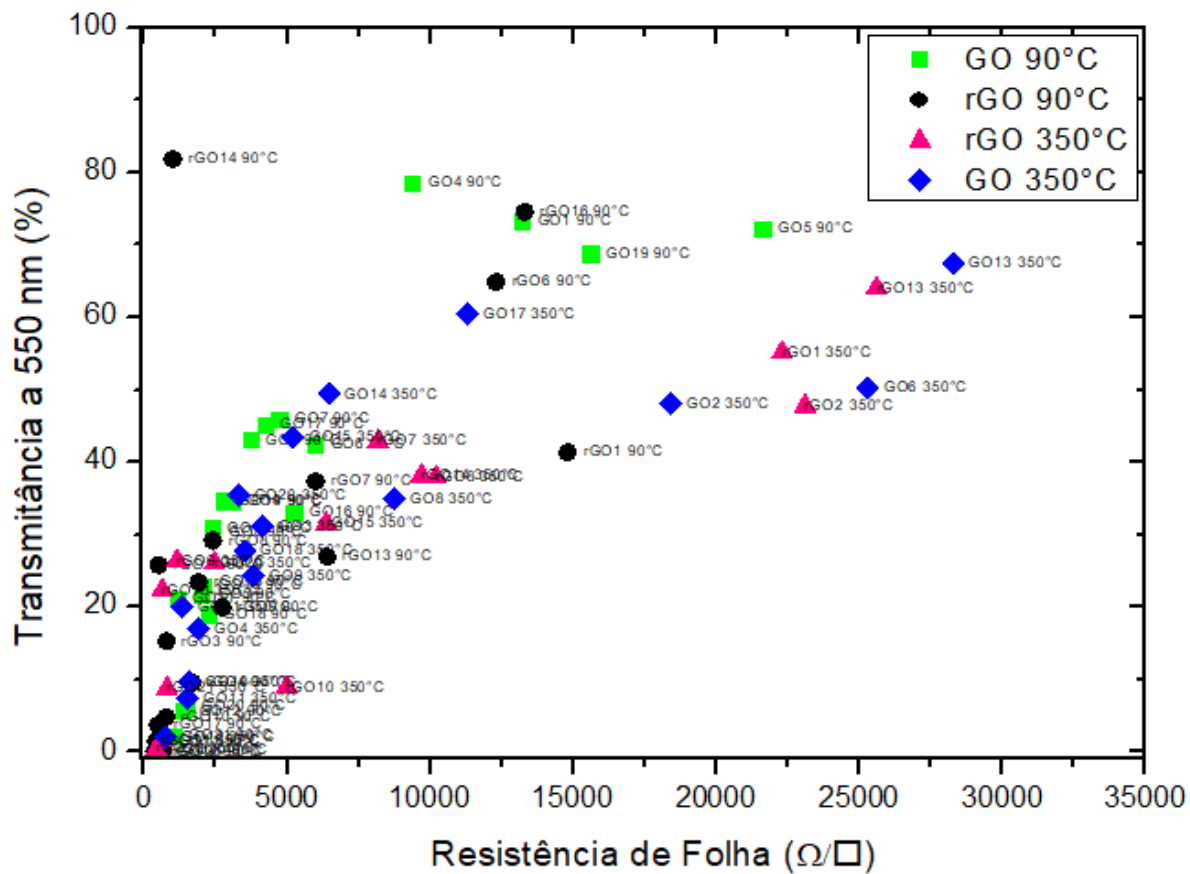
SCA trGO19 dep. Cu 15 s	85,6	5,7	SCA trGO12 dep. Cu 15 s	512,1	43,20
	94,7	4,6		615,0	885,6
	104	3,7		681,0	14,90
	63,4	6,8		563,5	221,8
	86,8 ± 17	5,2 ± 1		592,9 ± 72,2	29,4 ± 40,7
SCA trGO19 dep. Cu 20 s	55,4	19,1	SCA trGO12 dep. Cu 20 s	500,6	456,7
	81,0	52,2		555,5	356,0
	28,3	5,30		637,8	30,10
	29,9	16,3		536,8	589,8
	48,7 ± 25	23,2 ± 20		557,7 ± 58,1	35,2 ± 23,9
SCA trGO19 dep. Cu 25 s	50,4	8,4	SCA trGO12 dep. Cu 25 s	319,3	42,10
	56,6	9,2		188,5	161,8
	66,5	12		719,9	261,8
	61,8	10		337,6	83,70
	58,8 ± 6,9	10 ± 2		391,3 ± 229,7	13,4 ± 96,7
SCA trGO19 dep. Cu 30 s	107,0	10,1	SCA trGO12 dep. Cu 30 s	415,9	103,1
	129,4	11,5		209,5	90,60
	135,2	10,1		405,2	152,9
	85,80	14,5		410,1	106,3
	114,4 ± 22,6	11,6 ± 2,1		360,2 ± 100,3	11,2 ± 27,3
SCA trGO19 red. 30 min	87,7	10	SCA trGO12 red. 30 min	384,4	235,4
	116	12		442,1	136,4
	78,1	2,5		478,3	280,2
	109	3,5		360,8	123,6
	97,7 ± 18	7,0 ± 5		416,4 ± 53,6	19,3 ± 76,2
SCA trGO19 red. 1 h	37,8	15,3	SCA trGO12 red. 1 h	489,1	209,8
	29,2	10,6		504,7	390,8
	37,1	5,30		455,1	237,4
	33,2	4,40		472,5	274,0
	34,3 ± 4,0	8,9 ± 5,1		480,4 ± 21,4	27,8 ± 79,7
SCA trGO19 red. 2 h	29,8	60,4	SCA trGO12 red. 2 h	420,9	242,3
	45,2	80,7		656,6	215,6
	37,2	81,4		664,2	266,4
	30,2	21,9		418,0	353,0
	35,6 ± 7,2	61,1 ± 28		539,9 ± 139,9	26,3 ± 59,5
SCA trGO19 g.e. 1 cam	22,9	8,6	SCA trGO12 g.e. 1 cam	909,3	252,7
	36,9	5,2		796,2	215,5
	30,1	7,4		523,8	129,3
	23,0	7,0		515,6	95,70

	$28,2 \pm 6,7$	$7,1 \pm 1$		$686,2 \pm 198$	$17,3,3 \pm 73,1$
SCA trGO19 g.e. 2 cam	27,5	19,6	SCA trGO12 g.e. 2 cam	441,1	117,3
	56,5	13,2		480,1	207,2
	46,3	6,00		501,4	407,8
	44,1	6,30		509,7	97,20
	$43,6 \pm 12$	$11,3 \pm 6,5$		$483,1 \pm 30,6$	$20,7,4 \pm 14,2$
SCA trGO19 g.e. 3 cam	15,9	10	SCA trGO12 g.e. 3 cam	441,9	211
	29,4	8,2		372,9	17,2
	17,0	3,1		201,6	77,6
	32,1	7,5		230,0	14,0
	$23,6 \pm 8,3$	$7,3 \pm 3$		$311,6 \pm 115$	$80,0 \pm 92$
SCA trGO19 + 10% Cu	52,0	25,8	SCA trGO12 + 10% Cu	444,2	175,8
	50,2	39,7		522,4	222,4
	58,8	37,4		552,1	392,7
	55,2	38,9		559,8	383,8
	$54,1 \pm 3,8$	$35,5 \pm 6,5$		$519,6 \pm 52,8$	$29,3,7 \pm 11,1$
SCA trGO19 + 10% CuTe	62,7	6,9	SCA trGO12 + 10% CuTe	444,5	262,6
	28,2	2,9		426,4	160,8
	61,0	15,7		428,6	164,4
	59,2	21,2		366,0	275,4
	$52,8 \pm 16$	$11,7 \pm 8,3$		$416,4 \pm 34,5$	$21,5,8 \pm 61,7$

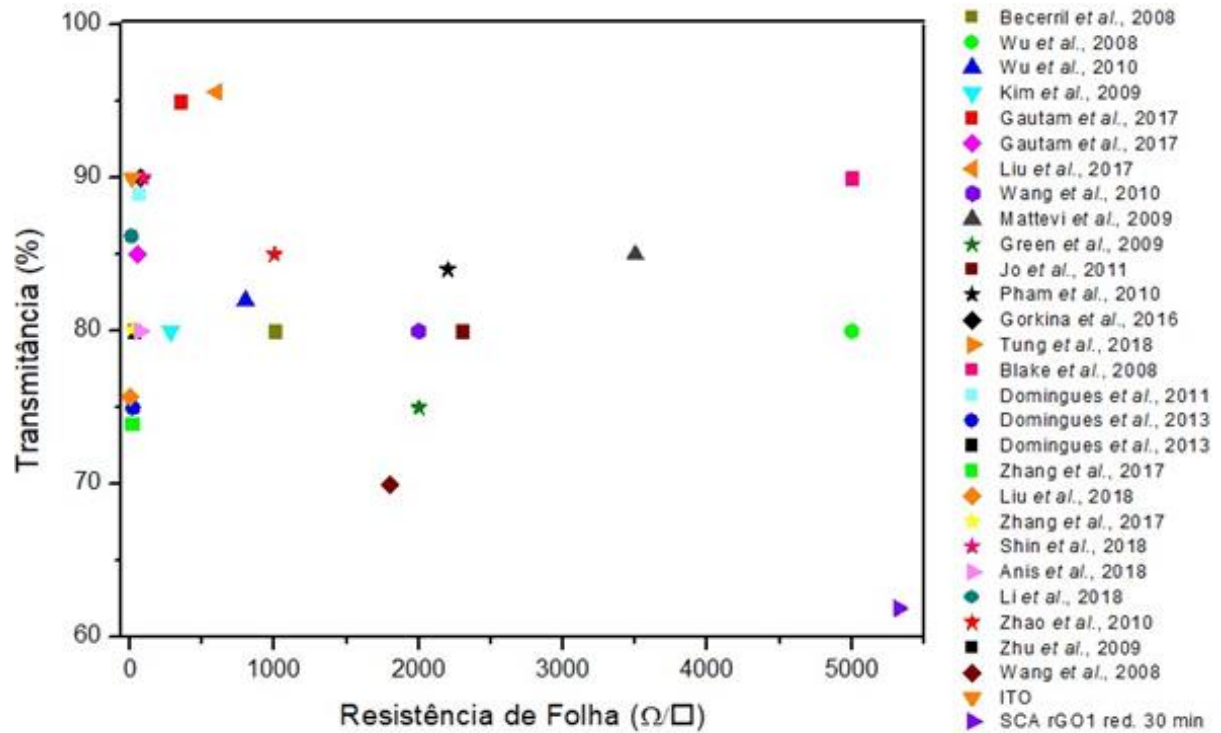
APÊNDICE F – Resultados obtidos através da análise de EDS para o primeiro grupo de filmes (DC, SC e S).

<i>Filme</i>	<i>C (%p)</i>	<i>O (%p)</i>	<i>Na (%p)</i>	<i>Mg (%p)</i>	<i>Al (%p)</i>	<i>Si (%p)</i>	<i>S (%p)</i>	<i>Ca (%p)</i>
Vidro comum soda-lime	0,41	4,69	0,69	0,16	0,08	1,13	0,04	3,03
DC rGO 1,0 mg/ml	0,77	48,1	9,76	2,30	0,83	35,2	0,00	3,03
DC trGO 1,0 mg/ml	2,11	50,1	9,82	2,24	0,81	32,6	0,00	2,28
DC rGO 2,0 mg/ml	12,4	41,2	8,51	1,99	0,74	31,2	0,88	2,93
DC trGO 2,0 mg/ml	6,42	46,5	9,10	2,08	0,76	32,0	0,00	2,65
SC rGO 2 cam.	1,92	43,9	9,41	2,12	0,77	37,7	0,00	4,16
SC trGO 2 cam.	0,92	46,9	9,82	2,27	0,85	35,9	0,00	3,34
SC rGO 10 cam.	3,34	45,5	9,33	2,17	0,80	35,0	0,30	3,50
SC trGO 10 cam.	3,43	52,6	9,60	2,22	0,86	31,3	0,00	0,00
S rGO 1 cam.	2,2	43,6	9,36	2,19	0,81	37,3	0,27	4,29
S trGO 1 cam.	1,88	46,6	9,50	2,27	0,82	35,7	0,00	3,20
S rGO 5 cam.	0,81	44,1	9,57	2,25	0,80	37,2	0,15	4,09
S trGO 5 cam.	5,27	42,6	9,13	2,07	0,74	36,0	0,00	4,11
S rGO 10 cam.	31,0	40,7	6,47	1,51	0,60	17,2	1,81	0,69
S trGO 10 cam.	18,2	47,4	6,61	1,31	0,55	25,9	0,00	0,00
S rGO 15 cam.	15,8	41,9	8,22	1,92	0,72	28,1	1,05	2,20
S trGO 15 cam.	16,8	46,0	8,05	1,84	0,70	24,6	0,76	1,18

APÊNDICE G – Relação Transmitância *versus* resistência de folha para os filmes SCA.



APÊNDICE H – Relação transmitância *versus* resistência de folha para resultados da literatura e filmes obtidos neste estudo.



APÊNDICE I – Resistências de folha, coeficiente Hall, mobilidade e concentração dos filmes analisados neste estudo.

<i>Filme</i>	<i>Resistência de Folha (Ω/\square)</i>	<i>Coeficiente Hall (m^2/C)</i>	<i>Mobilidade ($cm^2/V-s$)</i>	<i>Concentração ($/cm^2$)</i>
DC rGO 1,0 mg/ml	-	-	-	-
DC trGO 1,0 mg/ml	16400000	-	-	-
DC rGO 2,0 mg/ml	61800	4,82	0,78	$1,30 \times 10^{14}$
DC trGO 2,0 mg/ml	59900	3,39	0,566	$1,84 \times 10^{14}$
SC rGO 2 cam.	-	-	-	-
SC trGO 2 cam.	576000	1560	27	$4,01 \times 10^{11}$
SC rGO 10 cam.	-	-	-	-
SC trGO 10 cam.	24100000	33800	14	$1,85 \times 10^{10}$
S rGO 1 cam.	-	-	-	-
S trGO 1 cam.	-	-	-	-
S rGO 5 cam.	1500000	3920	26,1	$1,59 \times 10^{11}$
S trGO 5 cam.	1160000	349	3,02	$1,79 \times 10^{12}$
S rGO 10 cam.	319000	291	9,13	$2,14 \times 10^{12}$
S trGO 10 cam.	65000	1,58	0,243	$3,95 \times 10^{14}$
S rGO 15 cam.	14160,4		0,0994	$4,43 \times 10^{12}$
S trGO 15 cam.	193,4		0,228	$1,41 \times 10^{14}$
SCA rGO1 90 °C	14800	2,1	1,43	$2,97 \times 10^{14}$
SCA rGO2 90 °C	132000	67	5,09	$9,32 \times 10^{12}$
SCA rGO3 90 °C	776	0,43	5,54	$1,45 \times 10^{15}$
SCA rGO4 90 °C	1660	0,419	2,53	$1,49 \times 10^{15}$
SCA rGO5 90 °C	-	-	-	-
SCA rGO6 90 °C	12300	5,48	4,45	$1,14 \times 10^{14}$
SCA rGO7 90 °C	5990	1,84	3,08	$3,38 \times 10^{14}$
SCA rGO8 90 °C	2400	0,872	3,63	$7,16 \times 10^{14}$
SCA rGO9 90 °C	2730	0,535	1,96	$1,17 \times 10^{15}$
SCA rGO10 90 °C	775	0,439	5,67	$1,42 \times 10^{15}$
SCA rGO11 90 °C	420	0,27	6,43	$2,31 \times 10^{15}$
SCA rGO12 90 °C	373	0,061	1,64	$1,02 \times 10^{16}$
SCA rGO13 90 °C	6400	1,23	1,93	$5,06 \times 10^{14}$
SCA rGO14 90 °C	1000	0,554	5,54	$1,13 \times 10^{15}$
SCA rGO15 90 °C	1900	0,591	3,1	$1,06 \times 10^{15}$
SCA rGO16 90 °C	13300	0,132	0,0991	$4,73 \times 10^{15}$
SCA rGO17 90 °C	482	0,418	8,68	$1,49 \times 10^{15}$

SCA rGO18 90 °C	511	0,55	10,8	1,13x10 ¹⁵
SCA rGO19 90 °C	-	-	-	-
SCA rGO20 90 °C	655	0,355	5,42	1,76x10 ¹⁵
SCA rGO21 90 °C	497	0,302	6,07	2,07x10 ¹⁵
SCA GO1 90 °C	13200	0,385	0,292	1,62x10 ¹⁵
SCA GO2 90 °C	3690	0,141	0,381	4,44x10 ¹⁵
SCA GO3 90 °C	2010	0,0768	0,383	8,12x10 ¹⁵
SCA GO4 90 °C	9370	1,32	1,41	4,73x10 ¹⁴
SCA GO5 90 °C	21600	0,0327	0,0151	1,91x10 ¹⁶
SCA GO6 90 °C	5970	0,403	0,674	1,55x10 ¹⁵
SCA GO7 90 °C	4710	0,155	0,329	4,03x10 ¹⁵
SCA GO8 90 °C	2390	0,0136	0,057	4,59x10 ¹⁶
SCA GO9 90 °C	3080	0,16	0,518	3,91x10 ¹⁵
SCA GO10 90 °C	2040	0,21	1,03	2,97x10 ¹⁵
SCA GO11 90 °C	1160	0,0192	0,165	3,25x10 ¹⁶
SCA GO12 90 °C	1360	1,33	9,78	4,69x10 ¹⁴
SCA GO13 90 °C	54300	2,72	0,501	2,29x10 ¹⁴
SCA GO14 90 °C	2750	0,249	0,904	2,51x10 ¹⁵
SCA GO15 90 °C	2380	15,7	66,2	3,97x10 ¹³
SCA GO16 90 °C	5230	0,243	0,465	2,75x10 ¹⁵
SCA GO17 90 °C	4220	1,61	3,81	3,88x10 ¹⁴
SCA GO18 90 °C	2230	10,9	48,8	5,75x10 ¹³
SCA GO19 90 °C	15600	0,365	0,234	1,71x10 ¹⁵
SCA GO20 90 °C	1480	0,123	0,83	5,08x10 ¹⁵
SCA GO21 90 °C	1020	0,0302	0,297	2,07x10 ¹⁶
SCA rGO1 350 °C	22300	73,8	33,1	8,46x10 ¹²
SCA rGO2 350 °C	23100	5,23	2,26	1,19x10
SCA rGO3 350 °C	83000	6,88	0,828	9,08x10 ¹³
SCA rGO4 350 °C	-	-	-	-
SCA rGO5 350 °C	-	-	-	-
SCA rGO6 350 °C	12200000	8810	7,24	7,09x10 ¹⁰
SCA rGO7 350 °C	8180	26,2	32,1	2,38x10 ¹³
SCA rGO8 350 °C	10200	1,02	0,994	6,14x10 ¹⁴
SCA rGO9 350 °C	1150	0,398	3,46	1,57x10 ¹⁵
SCA rGO10 350 °C	4990	1,34	2,69	4,65x10 ¹⁴
SCA rGO11 350 °C	633	0,27	4,27	2,31x10 ¹⁵
SCA rGO12 350 °C	431	0,113	2,62	5,52x10 ¹⁵

SCA rGO13 350 °C	25600	3,3	1,29	1,89x10 ¹⁴
SCA rGO14 350 °C	9690	0,384	0,397	1,62x10 ¹⁵
SCA rGO15 350 °C	6360	0,673	1,06	9,28x10 ¹⁴
SCA rGO16 350 °C	-	-	-	-
SCA rGO17 350 °C	-	-	-	-
SCA rGO18 350 °C	629	0,491	7,81	1,27x10 ¹⁵
SCA rGO19 350 °C	-	-	-	-
SCA rGO20 350 °C	2460	0,862	3,5	7,24x10 ¹⁴
SCA rGO21 350 °C	801	0,302	3,78	2,06x10 ¹⁵
SCA GO1 350 °C	-	-	-	-
SCA GO2 350 °C	18400	118	63,9	5,31x10 ¹²
SCA GO3 350 °C	4140	15,4	37,2	4,05x10 ¹³
SCA GO4 350 °C	1920	3,42	17,8	1,83x10 ¹⁴
SCA GO5 350 °C	-	-	-	-
SCA GO6 350 °C	25300	16,1	6,34	3,89x10 ¹³
SCA GO7 350 °C	142000	1530	108	4,08x10 ¹¹
SCA GO8 350 °C	8730	35,6	40,8	1,75x10 ¹³
SCA GO9 350 °C	3810	4,78	12,5	1,34x10 ¹⁴
SCA GO10 350 °C	1560	38,8	249	1,61x10 ¹³
SCA GO11 350 °C	1510	28,3	187	2,21x10 ¹³
SCA GO12 350 °C	739	10,5	142	5,93x10 ¹³
SCA GO13 350 °C	28300	38,7	13,7	1,61x10 ¹³
SCA GO14 350 °C	6460	36,4	56,3	1,72x10 ¹³
SCA GO15 350 °C	5210	13,8	26,4	4,53x10 ¹³
SCA GO16 350 °C	272000	990	36,3	6,3x10 ¹¹
SCA GO17 350 °C	11300	1,23	1,09	5,08x10 ¹⁴
SCA GO18 350 °C	3510	45,1	129	1,38x10 ¹³
SCA GO19 350 °C	-	-	-	-
SCA GO20 350 °C	3280	0,885	2,7	7,05x10 ¹⁴
SCA GO21 350 °C	1340	30,3	226	2,06x10 ¹³
SCA rGO1 mic. 1s	-	-	-	-
SCA rGO1 mic. 10s	-	-	-	-
SCA rGO1 mic. 30s	-	-	-	-
SCA rGO1 dep. Cu 5s	48665	1,27	2,61	4,92x10 ¹⁴
SCA rGO1 dep. Cu 10s	11520	0,643	0,558	9,70x10 ¹⁴
SCA rGO1 dep. Cu 15s	19010	0,643	0,338	9,70x10 ¹⁴
SCA rGO1 dep. Cu 20s	4947	1,49	3,01	4,19x10 ¹⁴
SCA rGO1 dep. Cu 25s	3915	0,395	1,01	1,58x10 ¹⁵
SCA rGO1 dep. Cu 30s	334,6	0,00326	0,0973	1,92x10 ¹⁷
SCA rGO1 red. 30min	5323	1,15	2,15	5,45x10 ¹⁴

SCA rGO1 red. 1h	37850	7,27	1,92	8,59X10 ¹³
SCA rGO1 red. 2h	-	-	-	-
SCA rGO1 g.e. 1 cam	4599	2,37	5,16	2,63X10 ¹⁴
SCA rGO1 g.e. 2 cam	8997	5,13	5,7	1,22X10 ¹⁴
SCA rGO1 g.e. 3 cam	3361	0,625	1,86	9,98X10 ¹⁴
SCA rGO1 + 10% Cu	-	-	-	-
SCA rGO1 + 10% CuTe	-	-	-	-
SCA trGO19 mic. 1s	-	-	-	-
SCA trGO19 mic. 10s	-	-	-	-
SCA trGO19 mic. 30s	-	-	-	-
SCA trGO19 dep. Cu 5s	41980	0,273	0,0651	2,28X10 ¹⁵
SCA trGO19 dep. Cu 10s	37040	2,4	0,649	2,59X10 ¹⁴
SCA trGO19 dep. Cu 15s	-	-	-	-
SCA trGO19 dep. Cu 20s	21720	0,28	0,129	2,23X10 ¹⁵
SCA trGO19 dep. Cu 25s	-	-	-	-
SCA trGO19 dep. Cu 30s	101,5	0,00013	0,0128	4,79X10 ¹⁸
SCA trGO19 red. 30min	-	-	-	-
SCA trGO19 red. 1h	-	-	-	-
SCA trGO19 red. 2h	-	-	-	-
SCA trGO19 g.e. 1 cam	22500		0,424	
SCA trGO19 g.e. 2 cam	-	-	-	-
SCA trGO19 g.e. 3 cam	-	-	-	-
SCA trGO19 + 10% Cu	21560	9720	4510	6,42X10
SCA trGO19 + 10% CuTe	-	-	-	-
SCA rGO12 mic. 1s	3948	5,18	13,1	1,21X10 ¹⁴
SCA rGO12 mic. 10s	8569	3,07	3,59	2,03X10 ¹⁴
SCA rGO12 mic. 30s	6422	6,68	10,4	9,34X10 ¹³
SCA rGO12 dep. Cu 5s	858,3	0,136	1,58	4,59X10 ¹⁵
SCA rGO12 dep. Cu 10s	1099	0,0816	0,743	7,64X10 ¹⁵
SCA rGO12 dep. Cu 15s	1028	0,0176	0,171	3,55X10 ¹⁶
SCA rGO12 dep. Cu 20s	1157	0,0645	0,557	5,80X10 ¹⁵
SCA rGO12 dep. Cu 25s	710,9	0,142	2	4,40X10 ¹⁵
SCA rGO12 dep. Cu 30s	603,8	0,0833	1,38	7,49X10 ¹⁵

SCA rGO12 red. 30min	826,7	0,0896	1,08	$6,96 \times 10^{15}$
SCA rGO12 red. 1h	691,8	0,157	2,27	$3,98 \times 10^{15}$
SCA rGO12 red. 2h	587,1	0,121	2,06	$5,15 \times 10^{15}$
SCA rGO12 g.e. 1 cam	2809	1,6	5,7	$3,89 \times 10^{14}$
SCA rGO12 g.e. 2 cam	650,6	0,0818	1,26	$7,63 \times 10^{15}$
SCA rGO12 g.e. 3 cam	400,3	0,0526	1,31	$1,18 \times 10^{16}$
SCA rGO12 + 10% Cu	2806	0,326	1,16	$1,92 \times 10^{15}$
SCA rGO12 + 10% CuTe	237200	119000	14,7	$5,22 \times 10^9$
SCA trGO12 mic. 1s	7748	0,418	0,539	$1,49 \times 10^{15}$
SCA trGO12 mic 10s	7033	0,42	0,597	$1,48 \times 10^{15}$
SCA trGO12 mic 30s	10110	6,92	6,85	$9,01 \times 10^{13}$
SCA trGO12 dep. Cu 5s	1641	2,16	13,1	$2,89 \times 10^{14}$
SCA trGO12 dep. Cu 10s	1981	8,83	44,5	$7,07 \times 10^{13}$
SCA trGO12 dep. Cu 15s	1134	0,398	3,51	$1,57 \times 10^{15}$
SCA trGO12 dep. Cu 20s	944,9	0,0666	0,705	$9,37 \times 10^{15}$
SCA trGO12 dep. Cu 25s	2328	0,0137	0,059	$4,54 \times 10^{16}$
SCA trGO12 dep. Cu 30s	1226	0,0831	0,678	$7,51 \times 10^{15}$
SCA trGO12 red. 30min	1282	0,0124	0,0965	$5,05 \times 10^{16}$
SCA trGO12 red. 1h	962,6	0,109	1,13	$5,74 \times 10^{15}$
SCA trGO12 red. 2h	700,9	0,0482	0,687	$1,29 \times 10^{16}$
SCA trGO12 g.e. 1 cam	923,9	0,0277	0,299	$2,25 \times 10^{16}$
SCA trGO12 g.e. 2 cam	971,9	0,00697	0,0717	$8,96 \times 10^{16}$
SCA trGO12 g.e. 3 cam	1527	0,0111	0,0725	$5,63 \times 10^{16}$
SCA trGO12 + 10% Cu	520,5	0,764	14,7	$8,17 \times 10^{14}$
SCA trGO12 + 10% CuTe	-	-	-	-

APÊNDICE J – Relação I_D/I_G e tamanho de cristalito lateral (L_a) para os filmes produzidos neste estudo.

<i>Filme</i>	<i>ID</i>	<i>IG</i>	<i>ID/IG</i>	<i>La(nm)</i>
SCA rGO1 dep. Cu 5s	855110,96	599537,66	1,43	8,420
SCA rGO1 dep. Cu 10s	396506,14	367405,18	1,08	11,13
SCA rGO1 dep. Cu 15s	555099,32	490969,13	1,13	10,63
SCA rGO1 dep. Cu 20s	354726,11	413089,98	0,86	13,99
SCA rGO1 dep. Cu 25s	575267,88	493440,26	1,17	10,30
SCA rGO1 dep. Cu 30s	533257,52	425067,91	1,25	9,580
SCA rGO1 red. 30min	875903,99	769393,04	1,14	10,55
SCA rGO1 red. 1h	26005,160	36004,570	0,72	16,63
SCA rGO1 red. 2h	23189,140	10171,380	2,28	5,270
SCA rGO1 g.e. 1 cam	121475,55	230748,12	0,53	22,82
SCA rGO1 g.e. 2 cam	129727,61	120475,56	1,08	11,16
SCA rGO1 g.e. 3 cam	859560,28	599961,88	1,43	8,390
SCA trGO19 dep. Cu 5s	605926,36	428848,52	1,41	8,500
SCA trGO19 dep. Cu 10s	334869,76	256159,21	1,31	9,190
SCA trGO19 dep. Cu 15s	261864,06	196044,75	1,34	8,990
SCA trGO19 dep. Cu 20s	276378,65	273749,04	1,01	11,90
SCA trGO19 dep. Cu 25s	233594,36	230580,17	1,01	11,86
SCA trGO19 red. 30min	363881,41	411371,52	0,88	13,58
SCA trGO19 red. 1h	1877,1900	1442,4500	1,30	9,230
SCA trGO19 g.e. 1 cam	24442,210	14316,820	1,71	7,040
SCA trGO19 g.e. 2 cam	20110,770	21381,850	0,94	12,77
SCA trGO19 g.e. 3 cam	293297,05	222766,63	1,32	9,120
SCA trGO19 + 10% Cu	152829,25	92142,880	1,66	7,240
SCA rGO12 dep. Cu 5s	1009520,0	855910,01	1,18	10,19
SCA rGO12 dep. Cu 10s	1399340,0	1297400,0	1,08	11,14
SCA rGO12 dep. Cu 15s	1188660,0	1110320,0	1,07	11,22
SCA rGO12 dep. Cu 20s	753412,37	662708,68	1,14	10,57
SCA rGO12 dep. Cu 25s	952605,53	728485,31	1,31	9,190
SCA rGO12 dep. Cu 30s	1317060,0	1308760,0	1,01	11,94
SCA rGO12 red. 30min	1741280,0	1538360,0	1,13	10,61
SCA rGO12 red. 1h	1689290,0	1482650,0	1,14	10,54
SCA rGO12 red. 2h	1559110,0	1471760,0	1,06	11,34
SCA rGO12 g.e. 1 cam	226807,84	273938,36	0,83	14,51
SCA rGO12 g.e. 2 cam	128055,58	103000,50	1,24	9,660
SCA rGO12 g.e. 3 cam	928465,06	770559,41	1,20	9,970
SCA rGO12 + 10% Cu	165991,32	150876,76	1,10	10,92
SCA trGO12 dep. Cu 5s	474752,09	394091,59	1,20	9,970

SCA trGO12 dep. Cu 10s	1017550,0	902263,91	1,13	10,65
SCA trGO12 dep. Cu 15s	20522,220	46391,940	0,44	27,16
SCA trGO12 dep. Cu 25s	105983,28	177626,24	0,60	20,13
SCA trGO12 dep. Cu 30s	308571,98	261092,61	1,18	10,16
SCA trGO12 red. 30min	754764,66	587953,83	1,28	9,360
SCA trGO12 red. 1h	825814,68	722799,72	1,14	10,51
SCA trGO12 red. 2h	297761,01	111994,81	2,66	4,520
SCA trGO12 g.e. 1 cam	46302,710	57182,510	0,81	14,84
SCA trGO12 g.e. 2 cam	65541,460	64760,650	1,01	11,87
SCA trGO12 g.e. 3 cam	689957,12	590111,61	1,17	10,27
SCA trGO12 + 10% Cu	18345,050	6547,8900	2,80	4,290