



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo de Nanomateriais Híbridos à Base de Óxido de Grafeno e
Nanocristais Semicondutores**

Rosinildo Fideles do Nascimento

Uberlândia

19 de abril de 2022

Rosinildo Fideles do Nascimento

**Estudo de Nanomateriais Híbridos à Base de Óxido de Grafeno e
Nanocristais Semicondutores**

Uberlândia

19 de abril de 2022

Rosinildo Fideles do Nascimento

**Estudo de Nanomateriais Híbridos à Base de Óxido de Grafeno e
Nanocristais Semicondutores**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física,

Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Anielle Christine Almeida Silva.

Uberlândia

19 de abril de 2022

Rosinildo Fideles do Nascimento

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

N244e
2022 Nascimento, Rosinildo Fideles do, 1989-
Estudo de nanomateriais híbridos à base de óxido de grafeno e nanocristais semicondutores [recurso eletrônico] / Rosinildo Fideles do Nascimento. - 2022.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Coorientadora: Anielle Christine AlmeidaSilva.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.5023>
Inclui bibliografia.

1. Física. I. Dantas, Noelio Oliveira, 1961-, (Orient.). II. Silva, Anielle Christine Almeida, 1989-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU:53

André Carlos Francisco
Bibliotecário – CRB-6/2047



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Tese de Doutorado				
Data:	Dezenove de abril de 2022	Hora de início:	14:03	Hora de encerramento:	17:54
Matrícula do Discente:	11623FIS002				
Nome do Discente:	Rosinildo Fideles do Nascimento				
Título do Trabalho:	Estudo de Nanomateriais Híbridos à base de Óxido de Grafeno e Nanocristais Semicondutores				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Sistemas nanoestruturados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se por meio de Vídeo conferencia a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU, Djalmir Nestor Messias - INFIS/UFU, José Fernando Condeles - UFTM, Ricardo Souza da Silva - UFTM e Anielle Christine Almeida Silva - UFAL Co-orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dra. Anielle Christine Almeida Silva, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **José Fernando Condeles, Usuário Externo**, em 20/04/2022, às 14:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Souza da Silva, Usuário Externo**, em 20/04/2022, às 14:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/04/2022, às 14:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anielle Christine Almeida Silva, Usuário Externo**, em 20/04/2022, às 14:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Djalmir Nestor Messias, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/04/2022, às 16:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3536629** e o código CRC **73DB44C0**.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que estiveram comigo durante toda a minha jornada, que acreditaram em mim e me guiaram para o caminho da aprendizagem e do sucesso profissional. Agradeço primeiramente aos meus pais, Paulo João do Nascimento e minha mãe Maria do Socorro Fidelis do Nascimento, por ter investido na minha educação e incentivado a lutar pelos meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas por me incentivar a pesquisar materiais nanoestruturados, que é uma área que sempre me chamou atenção. Também quero deixar aqui meus sinceros agradecimentos a minha coorientadora a Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva por todo o apoio técnico científico durante a pesquisa que foi primordial para o andamento e desenvolvimento da pesquisa.

Quero agradecer aos amigos de laboratório, Marlon, Elisson, Alessandra, Giovani e Guilherme, que tive o prazer de conhecer na UFU. Aos amigos que conheci na UFAL: Leandro, Demitry, Júlio, Wagner, Helena, Robson e Renato.

Quero agradecer também a minha companheira Andreza Maria da Silva pelo apoio, incentivo e por ter dado as minhas filhas Raissa Nascimento Silva e Rafaella Nascimento Silva, que veio ao mundo para mim dá mais força para lutar pelos meus objetivos.

Agradeço também aos professores colaboradores da Universidade federal de Alagoas (UFAL) Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca, Samuel T. Sousa, Prof. Dr. Jacinto, Prof. Dr^A. Fabiane C. de Abreu. A Prof. Dr^A. Tatiane da UFG pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão feitas nas amostras.

Por fim não posso deixar de agradecer aos órgãos governamentais que financiaram a minha pesquisa: a FAPEMIG, a CAPES e o CNPQ.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em \circ o gap do bulk, em \triangle o gap do ponto quântico com raio de 10 nm e em ∇ gap do ponto quântico com raio de 3 nm. As retas tracejadas correspondem a região de comunicação óptica (HARRISON et al., 2000).	19
Figura 2 Representação esquemática do alinhamento das bandas de energia para diferentes sistemas de pontos quânticos núcleo/casca e funções de onda de elétrons (em ouro) e buracos (em vermelho) correspondendo a posição da banda de condução e valência do núcleo e da casca dos materiais, respectivamente: (a) tipo-I, (b) tipo-reverso e (c) tipo-II, adaptado da ref. (SELOPAL, 2020).....	20
Figura 3 Esquema ilustrativo de funcionalização covalente do GO com APTS via reação do grupo epóxido com o grupo amina (a) e reação do grupo hidroxila com o grupo alcóxi (b), respectivamente. Ref. (SERODRE et al., 2019)	23
Figura 4. Representação ilustrativa de compósito de GO decorado com nanopartículas de CdSe via ligação covalente (PHAM; ECK; KRUEGER, 2013).	26
Figura 5: Estrutura cristalina do grafite com a sequência de empilhamento AB, com a célula unitária em destaque (SMANIOTTO, 2015).	29
Figura 6 orbitais atômicos s e p (a) e orbitais híbridos sp (b), sp ² (c) e sp ³ (d) do carbono (XU, 2012).	30
Figura 7: (a) Estrutura cristalina honeycomb de uma monocamada de grafeno onde os círculos brancos e pretos correspondem a átomos de carbono do tipo A e do tipo B, respectivamente. Os vetores a_1 e a_2 são os vetores da rede direta. O losango em forma de sombra representa a célula unitária com base de dois átomos, o átomo do tipo A e o átomo do tipo B. Em (b) temos a rede de Bravais hexagonal correspondente à estrutura honeycomb em (a). A rede recíproca da monocamada de grafeno está ilustrada em (c), onde as letras x indicam os pontos da rede recíproca. Imagem retirada da ref. (RAZA, 2006).....	31
Figura 8: Estrutura de bandas para uma monocamada de grafeno, composta pela banda de valência e pela banda de condução, calculada usando modelo tight-	

binding (RAZA, 2006) e a estrutura de bandas ilustrando os pontos de alta simetria (XU, 2012).	33
Figura 9: Modelo estrutural de óxido de grafeno com os principais grupos funcionais encontrado no GO proposto por Lerf-Klinowski. Imagem retirada da ref (DANIEL R. DREYER, SUNGJIN PARK, 2010)	36
Figura 10. Esquema ilustrativo da formação do GO e rGO a partir da oxidação do grafite adaptado da ref. (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016).....	38
Figura 11. Representação esquemática da estrutura química e bandas de (a) grafeno, (b) GO e rGO, adaptado da ref. (ABID et al., 2018)	39
Figura 12 Esquema energético mostrando a formação de um éxciton após a foto excitação de um material semiconductor.	41
Figura 13 Em (a) temos o poço quadrado unidimensional infinito e em (b) a distribuição de energia em níveis.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Relação de compostos químicos usado para a síntese de óxido de grafeno.	47
Tabela 2 Cálculo da concentração para a síntese de pontos quânticos.	48
Tabela 3 relação entre compostos químicos para a síntese de nanocompósitos de GO-USPQs.....	49
Tabela 4 valores do tempo de vida calculado via ajuste com três exponenciais para USQDs de CdSe/CdS e nanocompósitos (18GO: xUSQDs, com x= 1, 6 e 12).....	71

LISTA DE SÍMBOLOS

GO: Óxido de Grafeno

rGO: Óxido de Grafeno reduzido

GO-PQs: Material compósito de óxido de grafeno com pontos quânticos

USQD: Pontos quânticos ultrapequenos

GO-LNMIS: Óxido de Grafeno Sintetizado no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores

GO–Aldrich: Óxido de Grafeno sintetizado Pela Empresa Sigma-Aldrich.

PQs: Pontos Quânticos

NCs: Nanocristais

BC; Banda de condução

BV Banda de valência

FRET: Transferência de energia de ressonância Förster

CNTs: Nanotubos de carbono

DRX: Difração de Raios-X

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

PL: Fotoluminescência

FT–IR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

IF: Infravermelho

LISTA DE TERMOS TÉCNICOS

Bulk:

Band gap: Estado quântico de energia proibido para elétrons em isolantes e semicondutores.

Estrutura honeycomb: Estrutura cristalina do grafeno que tem forma de colmeia.

tight-binding: método aproximativo utilizado para o cálculo de estrutura de bandas eletrônicas.

Resumo

Neste estudo, foi sintetizado, com sucesso, óxido de grafeno reduzido (rGO) e conjugado covalentemente à pontos quânticos ultrapequenos (USQDs) núcleo/casca de CdSe/CdS formando um nanocompósito. As propriedades estruturais e vibracionais do rGO foram investigadas utilizando técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman (ER) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A confirmação da conjugação e a influência da concentração de USQDs foi investigada pelas técnicas de FTIR, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Fluorescência (FL), Luminescência Resolvida no Tempo (PL-RT), e Voltametria Cíclica (VC). Nos difratogramas de DRX observou-se picos de difração característicos de óxido de grafeno e uma pequena quantidade de grafite. Nos espectros Raman observou-se o aparecimento da banda D confirmando a formação de rGO. Nos espectros de FTIR observou-se bandas de absorção características de grupos funcionais epóxi, carboxílicos e hidroxila, confirmando a oxidação do grafeno, em excelente acordo com os dados de DRX e Raman. A ligação entre os grupos hidroxila dos USQDs com os grupos carboxílicos do rGO foi confirmada pelos resultados de FTIR. Nas concentrações maiores de USQDs as ligações ocorrem, também, nos grupos epóxi e hidroxila. As imagens HRTEM confirmaram os resultados do FTIR. Os espectros de FL dos nanocompósitos exibiu uma supressão de luminescência com a concentração de USQDs, associada a transferência de portadores de carga dos USQDs para o rGO. Nos espectros de (PL-RT) observou-se que a taxa de decaimento não radiativo se deve ao processo de transferência de elétrons, reduzindo o tempo de vida. Experimentos de VC confirmaram que com o aumento da concentração de USQDs ocorreu um aumento na condutividade dos nanocompósitos. Portanto, demonstramos que é possível sintonizar as propriedades ópticas e elétricas dos nanocompósitos rGO-CdSe/CdS em função da concentração de USQDs.

Palavras-chave: pontos quânticos ultrapequenos, CdSe/CdS, nanocompósitos, propriedades ópticas, propriedades elétricas, óxido de grafeno reduzido, propriedades estruturais, propriedades vibracionais, propriedades morfológicas.

Abstract

In this study, reduced graphene oxide (rGO) was successfully synthesized and covalently conjugated to ultra-small quantum dots (USQDs) forming the core/shell of CdSe/CdS a nanocomposite. The technical and vibrational properties of the protocol were investigated using X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy (ER) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The confirmation of conjugation and the influence of the concentration of USQDs were investigated by FTIR, High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Fluorescence (FL), Time-Resolved Luminescence (PL-RT) and Cyclic Voltammetry (VC) techniques. XRD diagrams observed some characteristic diffraction peaks of graphite oxide and a small amount of graphite. In the Raman spectra, the appearance of the band was observed and the formation of a GO was observed. In the FTIR spectra, the characteristics of functional and post-carboxylic groups were observed, confirming the agreement of hydroxyl and excellent agreement with the Raman XRD data. The link between the hydroxyl groups of the USQDs and the carboxylic groups of the rGO was confirmed by the FTIR results. In the associations, also in the hydroxyl epoxy and hydroxyl groups. HRTEM images guarantee FTIR results. The payload nanocomposites display associates a luminescence display with concentration of USQDs, a download displayed for payload USQDs from the USQGOs. In the PL-RT spectra it was observed that a non-radiative decay rate is due to the electron transfer process, owing to the lifetime. VC experiments confirmed that with increasing concentration of USQD there was an increase in the conductivity of nanocomposites. Therefore, we demonstrate that it is possible to tune the optical and electrical properties of rGO-CdSe/CdS nanocomposites as a function of the concentration of USQDs.

Keywords: ultra-small quantum dots, CdSe/CdS, nanocomposite, optical properties, electrical properties, reduced graphene oxide, structural properties, vibrational properties, morphological properties.

SUMÁRIO

Capítulo 1	16
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Breve história do estudo de materiais híbridos a base de grafeno ..	16
1.2 Pontos quânticos semicondutores	17
1.3 Pontos quânticos núcleo/casca e ultrapequenos	19
1.4 Funcionalização química de superfícies	20
1.5 Funcionalização covalente de óxido de grafeno	21
1.6 Funcionalização não covalente de óxido de grafeno	24
1.7 Metodologias de síntese de nanomateriais Híbridos formados por Nanopartículas semicondutoras coloidais e óxido de grafeno	24
1.8 Objetivos dessa pesquisa	27
Capítulo 2	28
2 Fundamentação teórica	28
2.1 Grafite	28
2.2 Grafeno	29
2.3 Estrutura cristalina de monocamadas de grafeno	29
2.4 Estrutura eletrônica de uma folha de grafeno	32
2.5 Óxido de Grafeno	34
2.6 Óxido de Grafeno Reduzido	37
2.7 Estrutura de bandas do óxido de grafeno	38
2.8 Efeito de confinamento quântico em nanocristais semicondutores ..	40
2.9 Processos de transferência de cargas fotoexcitadas	43
2.10 Estados de armadilha na superfície de pontos quânticos	46
Capítulo 3	47
3 Materiais e Métodos	47
3.1 Método de Síntese de GO	47
3.2 Metodologia de síntese de pontos quânticos ultra pequenos de CdSe/CdS	48
3.3 Metodologia de síntese de compósitos de GO-CdSe/CdS	48
3.4 Técnicas de caracterização	49
3.5 Espectroscopia Emissão	49
3.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	51
3.7 Difração de Raios – X (DRX)	52

3.8	Microscopia Raman	53
3.9	Medidas elétricas sob iluminação ON/OFF	55
3.10	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	55
3.11	Fotoluminescência resolvida no tempo	56
3.12	Voltametria Cíclica	57
Capítulo 4	60
4	Resultados e discussões	60
4.1	Estudo de preparação de óxido de grafeno a partir do método de Hummers modificado	60
4.2	Sintonizando as Propriedades Ópticas e Elétricas dos Nanocompositos rGO-CdSe/CdS de Pontos Quânticos Ultrapequenos	65
Capítulo 5	74
5	Conclusões	74
Referências:	77

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve história do estudo de materiais híbridos a base de grafeno

Após a descoberta de grafeno em 2004, por Andre Gaim e colaboradores, materiais constituídos de carbono ganharam ainda mais atenção. Dentre esses materiais podemos destacar nanotubos de carbono (CNTs) e fulereno. As formas como os átomos de carbono se organizam garante a estes materiais propriedades únicas, embora sejam formados pelo mesmo tipo de átomo. Grafeno é assumido ser o componente básico para a formação destes materiais: grafeno empilhado, grafite; grafeno embrulhado em forma de bola de futebol, fulereno; grafeno em forma de cilindro, nanotubos de carbono (NOVOSELOV, 2007). Este material apresenta alta mobilidade dos portadores de carga (elétrons e buracos), alta resistência mecânica, alta condutividade térmica e elétrica e boas propriedades ópticas que o caracteriza como um material promissor para aplicação em diferentes áreas da ciência e engenharia.

No entanto, obter grafeno com boa qualidade cristalográfica, em larga escala e de baixo custo ainda é um grande desafio. Os principais métodos, atualmente utilizados, para a síntese de grafeno são: esfoliação micromecânica, deposição química a vapor (CVD), método de crescimento epitaxial em SiC (crescimento em uma superfície eletricamente isolante) (PARK; RUOFF, 2009). Outro método que vem ganhado bastante atenção é produzir o óxido de grafeno (GO) em suspensão coloidal e, em seguida, reduzi-lo. Esta metodologia consiste em utilizar ácidos fortes e agentes oxidantes para oxidar o grafite para que e em seguida possa esfolia-lo em poucas camadas ou camadas únicas, através de processos mecânicos. O material resultante desse processo apresenta diferentes tipos de defeitos, que lhe atribui uma natureza amorfa. O processo de oxidação, também, adiciona grupos funcionais de oxigênio na superfície e nas bordas das folhas de GO, tornado altamente hidrofílico (solúvel em água) que ajuda em uma boa dispersão em vários solventes orgânicos e na água, que é útil para o processamento.

.Por ser um semicondutor que apresenta banda gap de energia zero, grafeno absorve aproximadamente 2,3% da luz incidente (KOPPENS; CHANG; GARCÍA DE ABAJO, 2011) e apresenta um tempo de vida de recombinação do par elétron-buraco extremamente curto (HUANG *et al.*, 2013), característica que limita o seu uso em dispositivos fotônicos. No entanto, a presença de grupos oxigenados na superfície de grafeno (ou GO) interrompe a rede de elétrons π conjugada, abrindo um gap na estrutura de bandas de energia (LUNDIE; ŠLJIVANČANIN, 2010). Esta metodologia possibilita que grafeno possa ser utilizado em diferentes aplicações.

Recentemente, matérias híbridos formados por pontos quânticos semicondutores (PQs) com óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido tem recebido interesse crescente. PQ por apresentar gap óptico sintonizável pelo tamanho, boa fotoestabilidade, estabilidade química, momento de dipolo grande é bastante requisitado para aplicações em optoeletrônica. Ao ser acoplado ao GO ou rGO, para formar um compósito, o efeito sinérgico entre as excelentes propriedades ópticas dos PQs com as propriedades condutoras de GO garante um grande potencial para diferentes aplicações em células solares (WU *et al.*, 2017), eletrocatalizadores para produção de hidrogênio (MA *et al.*, 2015), supercapacitores e biosensores (PATRA *et al.*, 2017).

1.2 Pontos quânticos semicondutores

Em um material semicondutor *bulk*, portadores de carga movem praticamente livres em todas as direções, sujeito fracamente apenas ao potencial periódico da rede (MELLO DONEGÁ, 2014). Quando suas dimensões são reduzidas para a escala nanométrica e envolvida por um segundo material (material com uma segunda fase) que atua como barreira de potencial, elétrons e buracos tem seu movimento restrito a uma região do espaço aumentando, assim, sua energia cinética. Esse efeito, conhecido como confinamento quântico, produz um aumento no espaçamento dos níveis de energia produzindo um blueshift nos espectros de absorção. Materiais com essa propriedade apresenta estados de energia bem definidos semelhante a estados de átomos e moléculas e são chamados de pontos quânticos.

Pontos quânticos semicondutores são nanocristais (NCs) que apresentam confinamento quântico dos portadores de carga nas três direções espaciais. Este efeito é geralmente observado em materiais cristalinos que apresenta ordem de grandeza comparáveis ao raio de Bohr do éxciton do correspondente material Bulk. Éxcitons são estados ligados produzido pela interação eletrostática entre portadores de carga (elétron e buraco) quando um material é excitado por radiação. O sistema formado é similar ao átomo proposto por Bohr onde distância entre os elétrons e buracos (comparado com a distância entre elétron e próton) é chamado de raio de Bohr do éxciton (a_0) e é definido como inversamente proporcional à massa efetiva dos portadores de carga, ou seja,

$$a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty \hbar^2}{m_0 e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (1.2)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividido por 2π , ϵ_0 é a constante de permissividade no vácuo, ϵ_∞ é a constante dielétrica do semicondutor, m_0 e e é a massa e carga do elétron, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas de elétrons e buracos, respectivamente. A massa efetiva é uma grandeza que leva em conta a massa real dos portadores e sua interação com íons da rede cristalina. Todo material cristalino exibe uma massa efetiva de seus portadores caracterizada pela curvatura das bandas de energia ($m^* = \hbar^2/d^2E/dk^2$), e conseqüentemente um raio de Bohr que os define. Portanto, cada material com diferentes composições química, exibe propriedades de confinamento quântico proporcional à faixa de tamanho, conforme mostrado na figura 1.

Como podemos observar o antimoneto de índio (InSb) apresenta uma maior variação do *gap* de energia em função do tamanho em comparação aos demais nanocristais. Isso acontece porque ele apresenta um grande raio de Bohr (65 nm). Os semicondutores CdS e CdSe apresentam raios de Bohr de $a_0 = 3,1$ nm e 6,1 nm, respectivamente. Isso permite que eles absorvam e emitam na região visível do espectro eletromagnético, que é de grande interesse para a construção de dispositivos e sensores na escala nanométrica. Portanto é possível controlar os espectros de absorção e emissão desses semicondutores variando o tamanho.

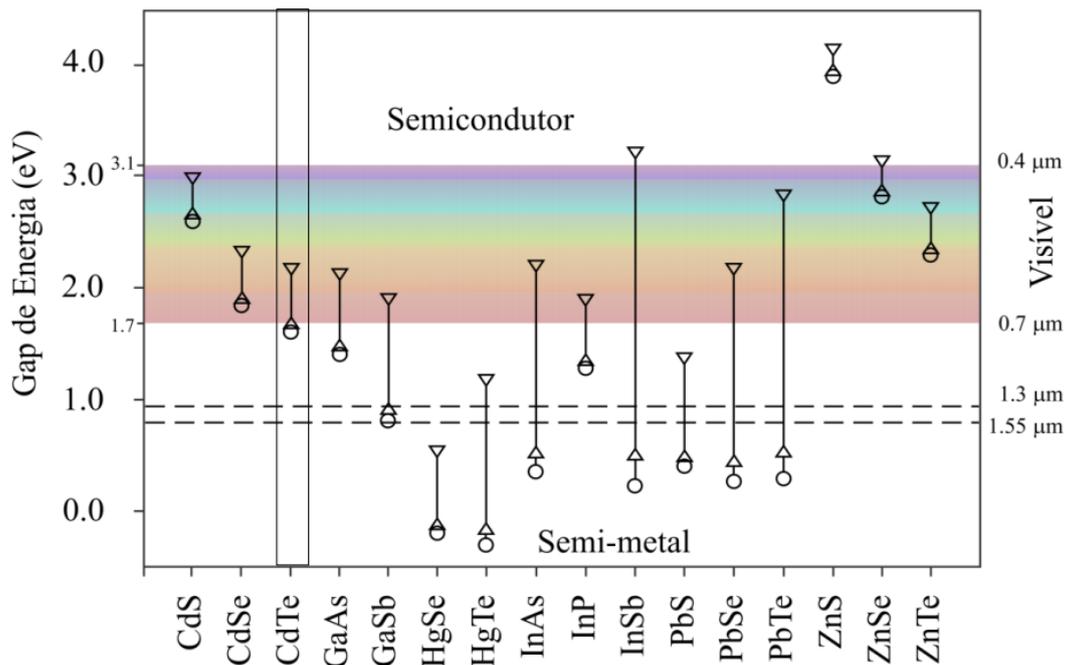


Figura 1 Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em \circ o gap do bulk, em Δ o gap do ponto quântico com raio de 10 nm e em ∇ gap do ponto quântico com raio de 3 nm. As retas tracejadas correspondem a região de comunicação óptica (HARRISON et al., 2000).

1.3 Pontos quânticos núcleo/casca e ultrapequenos

Nanocristais núcleo/casca são nanoestruturas formadas por um núcleo semicondutor e uma casca de material distinto. A depender do material semicondutor que é utilizado tanto no núcleo como na casca, mudanças nos níveis de energia de elétrons e buracos podem ser observadas, provocando mudanças nas propriedades ópticas (SILVA, 2014). Em relação ao alinhamento das bandas distinguíveis, basicamente, pode se classificar em três tipos: tipo I, tipo I reverso e tipo II. Pontos quânticos de CdSe revestidos com casca de ZnS são conhecidos como estruturas de alinhamento tipo I. Essa configuração melhora a eficiência de luminescência e a estabilidade química e fotoquímica. A figura 2 mostra um esquema ilustrativo das posições das bandas de energia para os três tipos de pontos quânticos núcleo/casca.

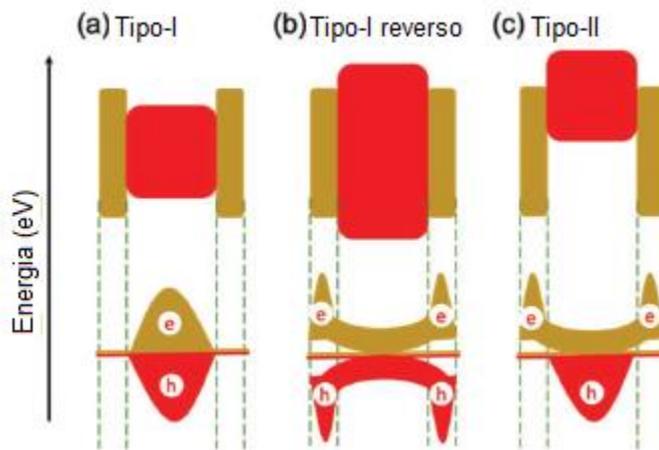


Figura 2 Representação esquemática do alinhamento das bandas de energia para diferentes sistemas de pontos quânticos núcleo/casca e funções de onda de elétrons (em ouro) e buracos (em vermelho) correspondendo a posição da banda de condução e valência do núcleo e da casca dos materiais, respectivamente: (a) tipo-I, (b) tipo-reverso e (c) tipo-II, adaptado da ref. (SELOPAL, 2020).

Pontos quânticos ultra pequenos (USPQs, da sigla em inglês para *Ultrasmall Quantum Dots*) são nanocristais muito pequenos que apresenta efeito de confinamento quântico forte e que a maioria dos seus átomos estão localizados na superfície (WISE, 2000: ZOU *et al.*). A grande quantidade de átomos na superfície e ligações pendentes dão origem a novas propriedades aos nanocristais que pode ser observada nos espectros de fluorescência.

Uma classe de pontos quânticos ultra pequenos bastante interessantes são os de estrutura núcleo/casca. Suas propriedades podem ser controladas em função da composição do núcleo/casca e espessura da casca, características bastantes atraentes para aplicações biológicas e fotônicas.

1.4 Funcionalização química de superfícies

Para que PQs possam ser anexados a outros materiais é preciso que sua superfície seja preparada previamente com grupos químicos específicos. O processo de modificar a superfície de um material a fim de produzir interações desejadas entre duas ou mais componentes é chamado de funcionalização química. Durante a funcionalização de PQs, sua superfície é revestida com uma

molécula orgânica com um propósito particular. A superfície de PQs com grupos químicos possibilita não só uma boa dispersão em solventes polares (ou não polares) como também a ligação com outros materiais. Além disso, a adsorção de grupos orgânicos na superfície dos nanocristais produz sua passivação, diminuindo estados de defeitos superficiais que é muito importante principalmente em USPQs que apresenta alta razão superfície/volume.

Na literatura, geralmente, encontramos PQs funcionalizados com grupos carboxílico (-COOH), hidroxila (-OH), amina (-NH₂) e tiol (-SH) que são altamente reativas. Neste trabalho utilizou-se PQs funcionalizados com grupo OH que, em condições de síntese adequada, acreditamos que reagiu com os grupos carboxílicos e epóxidos presentes nas bordas e superfície de GO para produzir ligações covalentes.

1.5 Funcionalização covalente de óxido de grafeno

A funcionalização de grafeno puro com grupos funcionais orgânicos tem sido desenvolvida para diversas finalidades. A principal delas é a dispersibilidade em solventes orgânicos, que é útil para a formação de materiais nanocompósitos com grafeno. Além disso, moléculas anexadas covalentemente nas folhas de grafeno perturba o sistema π , produzindo uma dopagem química, permitindo o controle das propriedades ópticas e eletrônicas. A abertura de um gap na estrutura de bandas de grafeno a partir do processo de dopagem é um método eficiente para a utilização de grafeno em dispositivos fotônicos.

Diferentemente de grafeno puro, GO apresenta grupos funcionais de oxigênio distribuídos aleatoriamente em sua estrutura, tornando-o mais reativo e permitindo mais regiões para a funcionalização covalentemente. Estes grupos atuam como defeitos e apresentam maiores chances de produzir reações secundárias durante a síntese. As reações para a funcionalização covalente podem ocorrer em diferentes regiões do GO, no plano basal; através dos grupos hidroxilas e epóxido e nas bordas; com os grupos carbonila e carboxílicos. Estas reações incluem dois mecanismos principais:

- formação de ligação covalente entre radicais livres (sais de diazônio) e ligações C = C de grafeno puro;
- formação de ligação covalente entre grupos funcionais orgânicos e os grupos oxigenados do GO.

Numa reação típica com radicais livres, após o aquecimento de um sal de diazônio, um radical altamente reativo é produzido, o qual ataca os átomos de carbono sp^2 do grafeno produzindo uma ligação covalente. Uma desvantagem desse procedimento é o fato dos sais de diazônio diminuir a condutividade do grafeno devido a interrupção do sistema aromático causada pela mudança do estado de hibridização do átomo de carbono sp^2 para sp^3 . A razão entre átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 é um indicativo de funcionalização covalente. Os grupos ariolo anexado covalentemente por reação de diazônio podem atuar como iniciador para polimerização de estireno através do método de polimerização de radical de transferência atômica (ATRP). Como resultado, cadeia poliméricas são ligados covalentemente na superfície de grafeno. Estes polímeros podem modificar as propriedades intrínsecas de grafeno para aplicações específicas ou podem servir como locais reativos para anexação de diferentes tipos de nanopartículas ou biomoléculas no grafeno.

Diferentes alcóxissilanos organofuncionais foram utilizados para funcionalizar a superfície do GO. Conforme mostrado na figura 2, o APTES (3-aminopropil -trietoxissilano) tem sido utilizado para funcionalizar a superfície de GO com Si. Yang, *et al.* mostrou que esse ligante é fixado na superfície de GO via ligação covalente através da reação de abertura de anéis epóxido, pelo grupo amina. Outro mecanismo que também pode acontecer é a reação do grupo hidroxila do GO com o grupo alcóxi. A reação do grupo hidroxila com alcóxissilanos para a cobertura de uma superfície é conhecida como silanização. A reação de silanização permite funcionalizar os grupos hidroxila na superfície de GO via ligação C-O-Si (XU *et al.*, 2015).

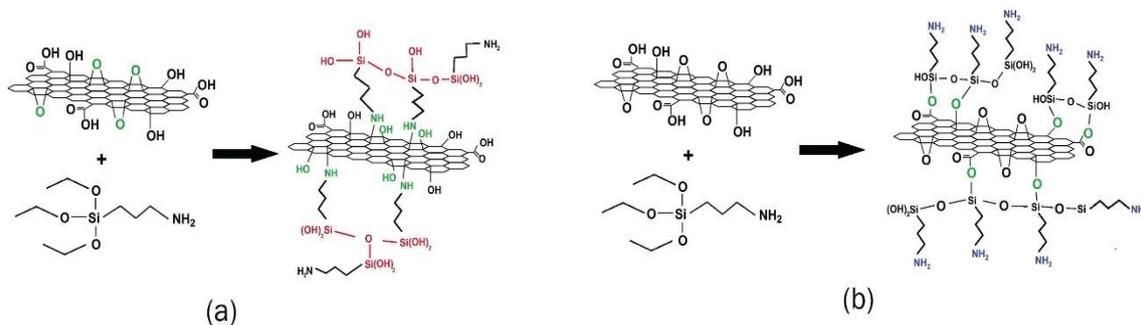


Figura 3 Esquema ilustrativo de funcionalização covalente do GO com APTS via reação do grupo epóxido com o grupo amina (a) e reação do grupo hidroxila com o grupo alcóxi (b), respectivamente. Ref. (SERODRE et al., 2019)

Outra metodologia de síntese adotada para funcionalizar GO, que gerou com terminação $-\text{CH}_2\text{OH}$, foi proposta por YU et al. Nessa metodologia, uma ligação éster foi formada entre os grupos carboxílicos do GO e o grupo hidroxila presente no polímero poli (3- hexiltiofeno) (P3HT). O produto formado, nomeado como P3HT-GO é solúvel em alguns solventes orgânicos e foi agrupado com C_{60} como um dispositivo fotovoltaico, apresentando uma eficiência de conversão de energia melhorada em comparação ao polímero P3HT puro. A reação para a produção de ligação éster ocorre entre o grupo $-\text{OH}$ com o grupo $-\text{COOH}$.

Além da reação de esterificação, outra reação bastante empregada para produzir uma ligação covalente, durante a funcionalização de GO, é a reação de aminólise. Esta reação acontece entre o grupo (hidroxila nas bordas das folhas de GO) com o grupo amina (de uma das extremidades de moléculas funcionalizadoras). Esta reação pode ser realizada por duas rotas diferentes. No primeiro caso, inicialmente os grupos hidroxilas são ativados usando os agentes de acoplamento 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) e *N*-hidroxissuccinimida (NHS). Em seguida, o composto a base de amina é adicionado para formar a ligação amida. Outra rota para produzir uma ligação amida, também, bastante utilizada é utilizar o cloreto de tionila para inicialmente ativar os grupos carboxílicos para formar o cloreto de acila. Este composto é altamente reativo e reage facilmente com grupos amins de moléculas ou polímeros para formar uma ligação amida. Esta estratégia pode ser utilizada para funcionalizar as bordas das folhas de GO com diferentes tipos de moléculas.

1.6 Funcionalização não covalente de óxido de grafeno

As propriedades ópticas e eletrônicas de grafeno muda drasticamente quando sua superfície é modificada. Essa mudança acontece adicionando moléculas, íons ou nanopartículas. Grafeno é um sistema π , ou seja, interage fracamente com outros materiais. Monocamadas de folhas de grafeno são hidrofóbicas, logo não pode ser dissolvido em solventes polares. Assim, para futuras aplicações é importante a sua funcionalização. Funcionalização não covalente é um método atrativo porque oferece a possibilidade de anexar grupos funcionais no grafeno sem perturbar a rede eletrônica, logo não afeta as propriedades de condutividade e transparência. Isto acontece por causa das interações π entre compostos orgânicos.

Funcionalização não covalente experimenta interações de van der Waals e iônicas entre grafeno e a molécula funcionalizadora. Forças de interação π é determinado por efeitos combinado de forças atrativa e repulsiva. As forças atrativas compreendem as interações eletrostáticas, dispersivas e indutivas, enquanto as atrativas envolvem as repulsões de troca. As interações $\pi - \pi$ é uma das interações não covalente mais interessantes e curiosa pelo fato de exibirem uma interação atrativa. Quando ambos os sistemas π possuem densidades de elétrons idêntico as interações são predominadas por interações de dispersão. Porém, se um dos sistemas é rico em elétrons e o outro é escasso, o sistema formado é ligado por interação de indução.

1.7 Metodologias de síntese de nanomateriais Híbridos formados por Nanopartículas semicondutoras coloidais e óxido de grafeno

Grafeno, uma folha de átomos de carbono 2D (DEBGUPTA; PILLAI, 2013a), é o material mais estudado atualmente. A ausência de uma *band gap* e um método de síntese eficiente para produção em larga escala torna esse material desafiador. Por outro lado, apesar da alta mobilidade dos portadores de carga $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (CHANG; WU, 2013), grande área de superfície específica $2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e resistência mecânica com modulo de Yung de $\sim 1\text{ TPa}$, o grafeno interage fracamente com outros materiais, através de forças de Van der Walls. Portanto, embora o grafeno puro apresente excelentes propriedades ainda é

bastante limitado para diferentes tipos de aplicações. Uma estratégia promissora que vem sendo bastante empregada recentemente é interagir GO, uma folha de grafeno quimicamente funcionalizada com grupos funcionais oxigenados, com outros materiais para produzir materiais híbridos (ou materiais nanocompósitos). Diferentes metodologias de síntese já foram propostas para produzir esses híbridos: interagir com diferentes matrizes poliméricas (YU *et al.*, 2010), nanopartículas metálicas (NAEIMI; FARAHNAK ZARABI, 2018), nanopartículas magnéticas (YANG *et al.*, 2016) e pontos quânticos semicondutores coloidais.

Da mesma forma que grafeno, GO apresenta grande área de superfície específica e boa condutividade. Além disso, os grupos funcionais nas bordas e superfície das folhas tanto produz uma boa dispersão em alguns solventes como possibilita a ligação com outros nanomateriais. Por outro lado, temos os pontos quânticos semicondutores que possui excelentes propriedades ópticas cujos espectros de absorção e emissão podem ser ajustados variando seu tamanho. Filmes finos de QDs de CdSe, por exemplo, são conhecidos por exibir propriedades de transporte ineficiente, dificultando sua aplicação na área de fotônica. A estratégia de ligar PQs na superfície e bordas de GO garante ao material resultante efeito sinérgico das propriedades ópticas dos QDs com as excelentes propriedades de transporte do GO.

Diferentes métodos de síntese têm sido desenvolvidos para produzir esses compósitos de GO, dentre os principais podemos destacar: interação eletrostática (LEE, 2012), ligação não covalente, ligação covalente, crescimento solvotermal, crescimento hidrotérmico, deposição eletroquímica e eletroforese, deposição física e mistura. A interação não covalente ocorre quando pequenas moléculas como surfactantes ou polímeros interagem com a superfície do GO através de um empilhamento π - π . ligação covalente é outro método amplamente utilizado para a síntese de materiais híbridos. O GO pode ser ligado covalentemente a outras superfícies através da formação da ligação amida, sais de diazônio, polimerização por radical de transferência de átomo (ATRP) ou *click chemistry*.

No entanto, uma simples mistura de precursores (GO e pontos quânticos) não é suficiente para produzir híbridos com uma dispersão uniforme de QDs, é preciso de um protocolo que favoreça a formação de uma ligação específica. Para isso, diferentes rotas de síntese veem sendo adotada ao longo dos anos.

Uma boa rota de síntese seria aquela que produzisse carregamento uniforme de NCs na superfície e bordas das folhas de GO.

Na literatura científica, diferentes metodologias têm sido adotadas para produzir compósitos de rGO-QDs como crescimento *in situ*, adsorção física e modificação química da superfície. O crescimento *in situ* apresenta desvantagem em comparação com as outras metodologias por apresentar dificuldade na preparação e, muitas das vezes, não apresentar uma distribuição espacial uniforme de QDs. Por outro lado, metodologias de síntese que produz ligação covalente vem se mostrando mais interessante por apresentar a otimização das componentes separadamente (QD e GO), acoplamento eletrônico forte, distância controlada e uma boa dispersão NPs sobre a superfície das folhas ou bordas de grafeno. A figura 4 mostra uma ilustração de um híbrido de GO-CdSe utilizando ligação covalente.

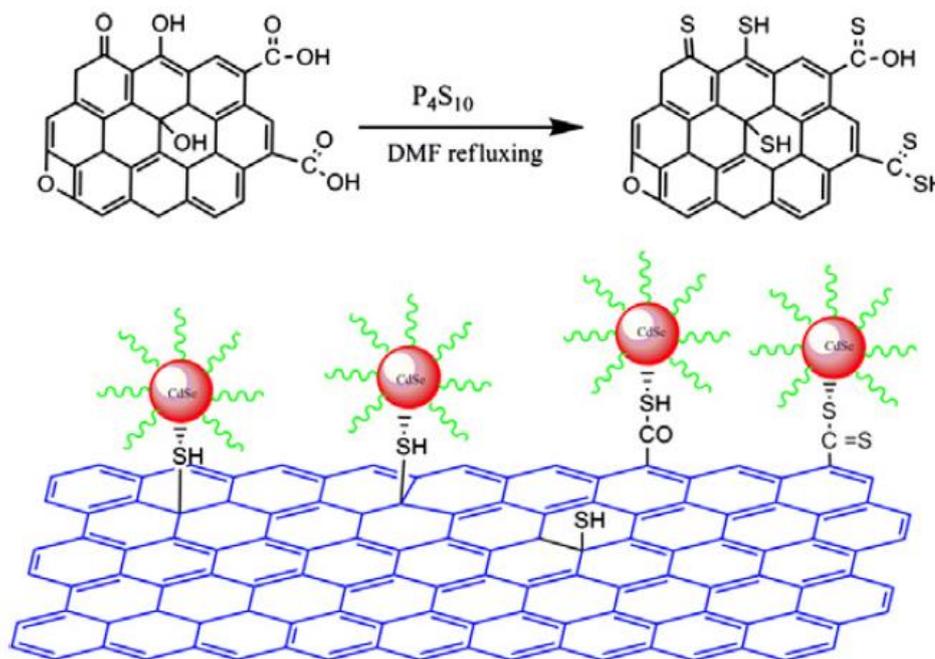


Figura 4. Representação ilustrativa de compósito de GO decorado com nanopartículas de CdSe via ligação covalente (PHAM; ECK; KRUEGER, 2013).

O material compósito formado apresenta potencial de aplicação em diversas áreas como material anodo para bateria de íon de lítio (MIROSHNIKOV *et al.*, 2014),

supercapacitores (ISHAQ et al., 2019), eletrocatalizadores (para a reação de evolução do hidrogênio) (MA et al., 2015), sensores biológicos (*PATRA et al., 2017*).

1.8 Objetivos dessa pesquisa

O objetivo principal dessa pesquisa é sintetizar, caracterizar e estudar materiais híbridos a base de óxido de grafeno (GO) com pontos quânticos semicondutores coloidais núcleo/casca de CdSe/CdS para produzir um nanocompósito híbrido GO-CdSe/CdS. Para a concretização do objetivo principal, essa pesquisa possui os seguintes objetivos específicos:

- A) Sintetizar óxido de grafeno utilizando uma metodologia de síntese já bem conhecida na literatura.
- B) Estudar as propriedades estruturais e vibracionais de GO por medidas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).
- C) Sintetizar os nanocompósitos de rGO e USQDs de CdSe/CdS e avaliar o efeito da concentração de USQDs.
- D) Investigar as propriedades ópticas e elétricas dos nanocompósitos pelas técnicas de FTIR, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Fluorescência (FL), Luminescência Resolvida no Tempo (PL-RT), e Voltametria Cíclica (VC).
- E) Investigar a influência das medidas elétricas sob iluminação ON/OFF com comprimento de onda conhecido e voltametria cíclica (VC).

Capítulo 2

2 Fundamentação teórica

Neste capítulo abordaremos os principais modelos teóricos para a compreensão da formação de materiais nanocompósitos de GO-PQs e os principais mecanismos físicos envolvidos. Começaremos apresentando o modelo estrutural de grafite e suas propriedades físicas importantes. Em seguida, discutiremos a estrutura cristalina de grafeno e de GO e os seus respectivos modelos de estrutura de bandas de energia. Finalizaremos este capítulo discutindo os principais mecanismos responsáveis pelo *quenching* de emissão de PL, responsáveis para o entendimento dos mecanismos ópticos e elétricos deste tipo de material.

2.1 Grafite

Grafite é uma das formas alotrópica mais conhecida do carbono. Sua estrutura 3D é formada pelo empilhamento de infinitas camadas de átomos de carbono sp^2 . Cada átomo de carbono, com orbital trigonal e ângulo de 120° , é ligado a outros três por ligações covalentes (ligações σ), dando origem a uma rede hexagonal de longo alcance. Cada folha de carbono é ligada entre si por fracas forças de Van der Waal através dos orbitais não hibridizados $2p_z$ (ligações π). As ligações σ no plano são relativamente fortes e difíceis de serem rompidas, enquanto que as ligações π entre os planos são fracas e podem ser facilmente quebradas. A distância entre os planos é de 0,335 nm, superior ao dobro da distância entre os átomos no plano basal (0,141 nm).

A estrutura cristalina de grafite é mostrada na figura 5. Sua estrutura consiste no empilhamento das redes hexagonais de carbono em um arranjo AB (ou Bernal), no qual o centro vazio de hexágonos de uma camada ou lanela (camada A) tem átomos de carbono dos cantos das camadas adjacentes (camada B). Para esta configuração, a célula unitária é composta por quatro átomos. As constantes de rede do grafite são $a = 0,246$ nm e $c = 0,670$ nm, respectivamente. (MALARD *et al.*, 2009). O eixo c corresponde à distância entre camadas equivalentes.

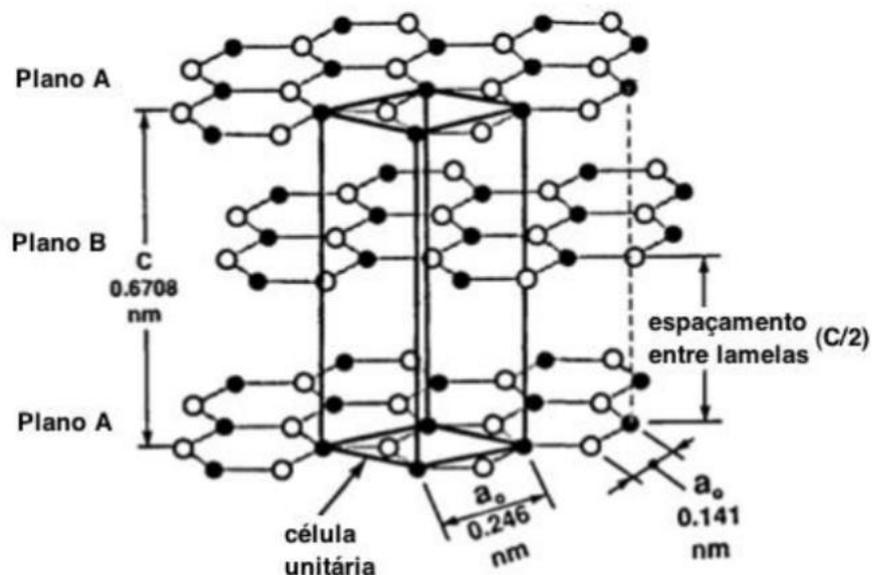


Figura 5: Estrutura cristalina do grafite com a sequência de empilhamento AB, com a célula unitária em destaque (SMANIOTTO, 2015).

Outra característica muito importante de grafite que merece destaque é seu caráter anisotrópico, ou seja, suas propriedades dependem de uma direção em particular. Desta forma, a grafite é considerado um bom condutor elétrico e térmico no plano (devido às ligações σ) e um mal condutor elétrico e térmico na direção perpendicular ao plano (devido às ligações fracas de Van der Waals) (SMANIOTTO, 2015).

2.2 Grafeno

2.3 Estrutura cristalina de monocamadas de grafeno

O átomo de carbono possui seis elétrons, dos quais quatro são elétrons de valência e ocupam os orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ (XU, 2012). Estes orbitais atômicos podem sobrepor-se para formar orbitais hibridizados sp , sp^2 , sp^3 (Figura 6). Dependendo do tipo de hibridização, o átomo carbono dá origem a diferentes alotrópicos, por exemplo, a hibridização do tipo sp^3 ocorre quando o orbital $2s$ interage com os três orbitais $2p$ gerando quatro orbitais híbridos, fazendo um ângulo de $109,5^\circ$ (hibridização observada no diamante). O grafeno possui uma hibridização sp^2 que consiste da mistura do orbital $2s$ com os orbitais

$2p_x$ e $2p_y$, dando origem a três orbitais híbridos, orientado 120° um em relação ao outro e um orbital $2p_z$ não hibridizado, perpendicular ao plano. A sobreposição frontal dos orbitais híbridos da origem a ligação σ que resulta na estrutura cristalina de favo de mel “*honeycomb*” de grafeno. Os orbitais não hibridizados se ligam lado a lado através de uma ligação π (NETO *et al.*, 2007).

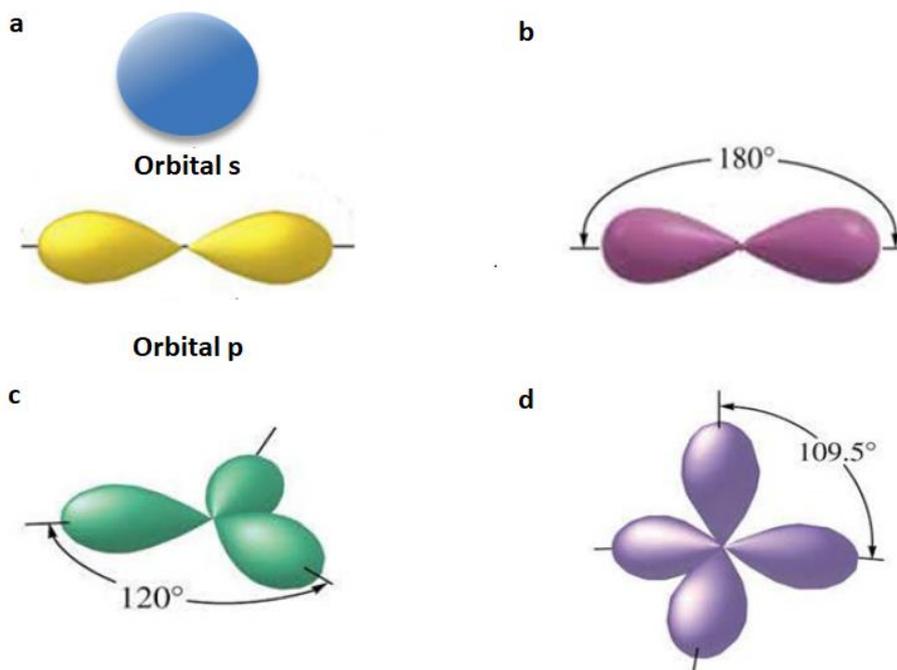


Figura 6 orbitais atômicos s e p (a) e orbitais híbridos sp (b), sp^2 (c) e sp^3 (d) do carbono (XU, 2012).

A estrutura cristalina *Honeycomb* de grafeno consiste de uma monocamada de hexágonos de átomos de carbono formando uma rede hexagonal de Bravais com uma base de dois átomos por célula unitária, conforme mostrado na Figura 7a e b. Utilizando o sistema de coordenada cartesiana com o eixo x e y no plano da estrutura cristalina do grafeno e o eixo z perpendicular temos que os vetores de translação primitivos da rede direta são dados por

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (2.31)$$

onde $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ é a constante da rede. Para grafeno, a constante da rede tem um valor de 2,46 Å. Note que o parâmetro é diferente do comprimento de ligação carbono-carbono $a_{cc} = a\sqrt{3}/3 = 1,42$ Å.

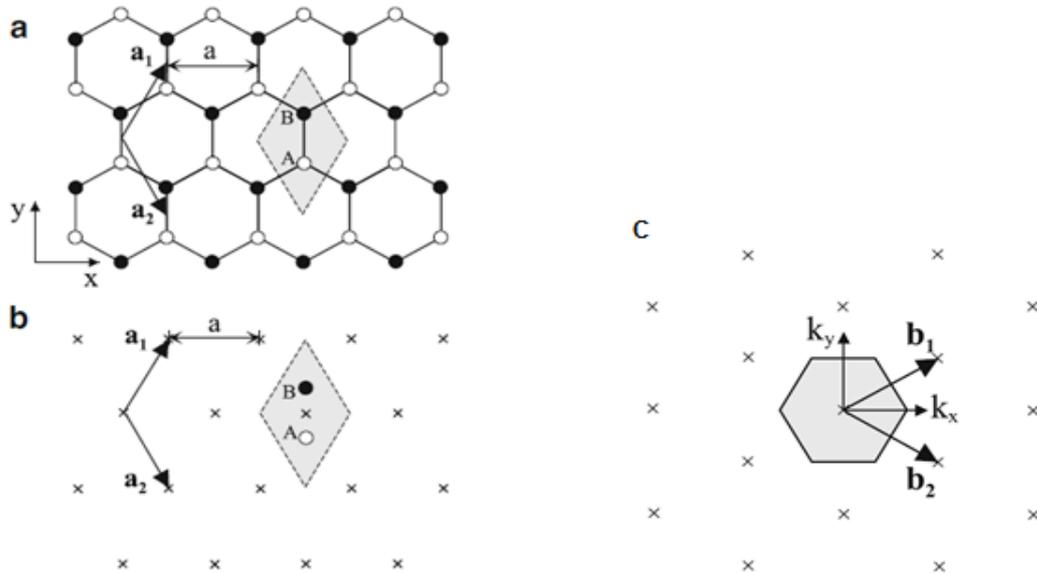


Figura 7: (a) Estrutura cristalina honeycomb de uma monocamada de grafeno onde os círculos brancos e pretos correspondem a átomos de carbono do tipo A e do tipo B, respectivamente. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores da rede direta. O losango em forma de sombra representa a célula unitária com base de dois átomos, o átomo do tipo A e o átomo do tipo B. Em (b) temos a rede de Bravais hexagonal correspondente à estrutura honeycomb em (a). A rede recíproca da monocamada de grafeno está ilustrada em (c), onde as letras x indicam os pontos da rede recíproca. Imagem retirada da ref. (RAZA, 2006).

Note que os átomos A e B são não equivalentes, ou seja, não podemos conecta-los com o vetor da rede

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad (2.32)$$

onde n_1 e n_2 são números inteiros. Portanto, a estrutura “honeycomb” não é uma rede de Bravais. No entanto, podemos analisar a rede de favo de mel como duas

redes de Bravais triangulares sobrepostas, que podem ser rotuladas como sub-rede A e sub-rede B, respectivamente.

Fazendo uma transformação de Fourier da rede direta, obtemos o espaço recíproco correspondente. Desta forma, para o grafeno, os vetores primitivos da rede recíproca são \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , onde

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \left(\frac{1}{a}, \frac{1}{\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \left(\frac{1}{a}, -\frac{1}{\sqrt{3}a} \right) \quad (2.33)$$

Que satisfaz a condição $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (2.34)$$

A rede recíproca do grafeno é uma rede de Bravais hexagonal, como mostrado na Figura 7c. Nesta figura, também, está destacada a primeira zona de Brillouin que tem a forma de um hexágono.

2.4 Estrutura eletrônica de uma folha de grafeno

Como mencionado anteriormente, grafeno possui estado de hibridização sp^2 , esta hibridização é responsável pelas ligações σ no plano. Além do orbital hibridizado, grafeno possui um orbital não hibridizado, o $2p_z$, que é perpendicular ao plano e é responsável pelas ligações π . Os elétrons desse orbital estão mais fracamente ligados aos átomos de carbono e, portanto, podem se mover mais livremente na rede *Honeycomb*, quando excitados. Portanto, esses elétrons são os mais importantes para o estudo das propriedades ópticas e eletrônicas observada no grafeno de uma única camada.

Uma expressão analítica para a estrutura de bandas pode ser obtida usando o modelo de ligação forte (*tight-binding*). Nesse modelo, consideram-se as funções dos elétrons como uma combinação linear dos orbitais atômicos, como já discutido. De uma forma mais clara, as funções de Bloch são construídas a partir dos orbitais $2p_z$ e servem como base para a expansão das funções eletrônicas. Levando em consideração apenas a interação entre os átomos vizinhos mais próximos a dispersão de energia do grafeno, na primeira zona de Brillouin, é dada pela expressão,

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 |f(\mathbf{k})|}{1 \mp s_0 |f(\mathbf{k})|}, \quad (2.4)$$

Nesta expressão os termos E_+ e E_- representam a banda de condução e de valência, respectivamente. O termo ϵ_{2p} é a energia do orbital no nível $2p$, γ_0 é a integral de transferência, s_0 é a integral de sobreposição e o termo $f(\mathbf{k})$ leva em consideração o salto entre vizinhos mais próximos.

A figura 8 mostra a estrutura de bandas de uma monocamada de grafeno formada pela banda de valência e pela banda de condução. Esta imagem foi gerada usando os parâmetros $\gamma_0 = 3,033$ eV, $s_0 = 0,129$, $\epsilon_{2p} = 0$. A escolha do valor ϵ_{2p} nulo significa que o zero de energia é configurado para ser igual à energia do orbital $2p_z$. A partir da estrutura de bandas podemos notar que as duas bandas se tocam nos seis pontos de alta simetria da zona de Brillouin, indicando, portanto, que o gap de energia é zero nesse material.

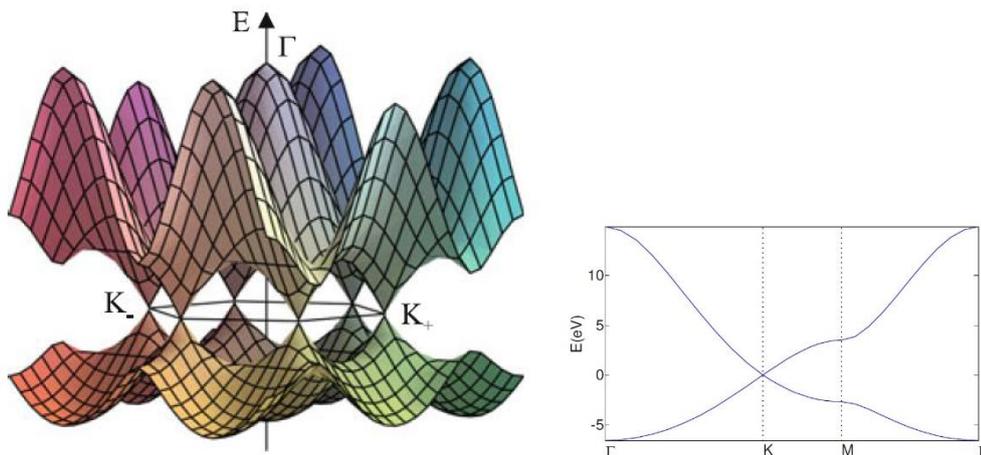


Figura 8: Estrutura de bandas para uma monocamada de grafeno, composta pela banda de valência e pela banda de condução, calculada usando modelo tight-binding (RAZA, 2006) e a estrutura de bandas ilustrando os pontos de alta simetria (XU, 2012).

Os pontos mais importantes no estudo de grafeno se encontram nos pontos de alta simetria da zona de Brillouin chamados pontos de Dirac (K_- e K_+), por razões que serão abordadas mais adiante. No grafeno neutro, estes pontos de Dirac se encontram exatamente no nível de Fermi. Para entender o

comportamento dos portadores de carga em torno destes pontos, precisamos fazer uma translação de tal forma que os vetores de onda possam ser medidos a partir do ponto K, ou seja, $\mathbf{k} = \mathbf{q} - \mathbf{K}$. Ao realizar isso, estamos impondo o ponto K como sendo o nível de energia zero, ou seja, $\epsilon = 0$. Expandirmos a função $f(\mathbf{q})$ em torno deste ponto, obtemos a seguinte expressão

$$E(k)_{\pm} = \pm v_F \hbar k \quad (2.41)$$

onde $v_F = \sqrt{3}a\gamma_0/2\hbar$ é a velocidade de Fermi. Como podemos observar a expressão 2.4.1 apresenta uma dispersão linear em torno do ponto K. Quando comparado com a relação de dispersão de energia de partículas relativísticas, $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$, com $m_0 = 0$, temos que as expressões são distintas, mas com a velocidade da luz substituída pela velocidade de Fermi, que é 300 vezes menor que a velocidade da luz (NETO *et al.*, 2007). Por esta razão, os portadores de carga no grafeno são chamados de férmions de Dirac sem massa. Além disso, devido a existência de dois átomos por célula unitária, formando duas sub-redes triangulares, os portadores de carga em grafeno são descritos por funções de onda de duas componentes, cada uma correspondente a uma das sub-redes.

O fato dos portadores de carga, próximos aos pontos de Dirac, ter comportamento relativístico leva o grafeno a ser descrito por uma equação quântica relativística efetiva (equação de Dirac) em vez de uma equação quântica (equação de Schrödinger). Para um dos vales da zona de Brillouin, esta equação é dada por

$$v_F \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{pmatrix} \psi = E\psi \quad (2.42)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi e σ são as matrizes de Pauli na representação do grupo SU(2).

2.5 Óxido de Grafeno

Óxido de grafeno (GO) pode ser definido como uma monocamada de átomos de carbono com regiões aromática distribuída aleatoriamente (átomos de carbono sp^2) e regiões alifática oxigenada (átomos de carbono sp^3). GO é

obtido a partir da oxidação da grafite com agentes oxidantes e ácidos fortes e, em seguida, esfoliados por processos mecânicos (RANJAN *et al.*, 2018). Estas condições de preparo conferem ao GO uma estrutura desordenada e com diferentes tipos de defeitos. Sua estrutura química não é bem definida, já que dependendo das condições de síntese adotada. No entanto, é bem conhecido que este material apresenta grupos funcionais oxigenados como carboxílico, carbonila, hidroxila e epóxi distribuídos aleatoriamente. Os grupos epóxi e hidroxila estão distribuídos acima e abaixo de cada camada de grafeno, enquanto grupos hidroxila e carbonila ocupam as bordas. A presença destas funcionalidades contribui para uma boa dispersão em alguns solventes que é fundamental para o processamento além de facilitar a interação com outros materiais e moléculas.

Diferentemente de grafeno que é constituído apenas por átomos de carbono sp^2 , GO apresenta outros elementos químicos em sua composição como oxigênio e hidrogênio que se ligam covalentemente no plano basal e nas extremidades das camadas formando grupos funcionais oxigenados. Para que isto aconteça átomos de carbono muda seu estado de hibridização de sp^2 para sp^3 . O material resultante pode ser visto como uma região oxidada, que interrompe a rede conjugada sp^2 estendida de rede *honeycomb* do grafeno original. Esta última pode ser definida como região não oxidada. Estes clusters de carbono com hibridização sp^3 são deslocados levemente acima ou abaixo do plano de grafeno. Sendo assim, é esperado que folhas únicas de GO tenham uma espessura maior (~1,2 nm) que grafeno cristalino. Apesar da estrutura química do GO não ser bem compreendida, diversos modelos vêm sendo propostos com base em medidas de espectroscopia de ressonância magnética (NRM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia de fotoelétrons de raio X (XPS). O modelo mais aceito atualmente é o modelo de Lerf-Klinowsk, Figura 9. Neste modelo, grupos funcionais estão distribuídos aleatoriamente nas folhas de GO em que grupos hidroxila e epóxi estão na superfície e grupos carboxílicos e carbonila estão nas bordas. Esta estrutura confere ao óxido de grafeno um caráter isolante.

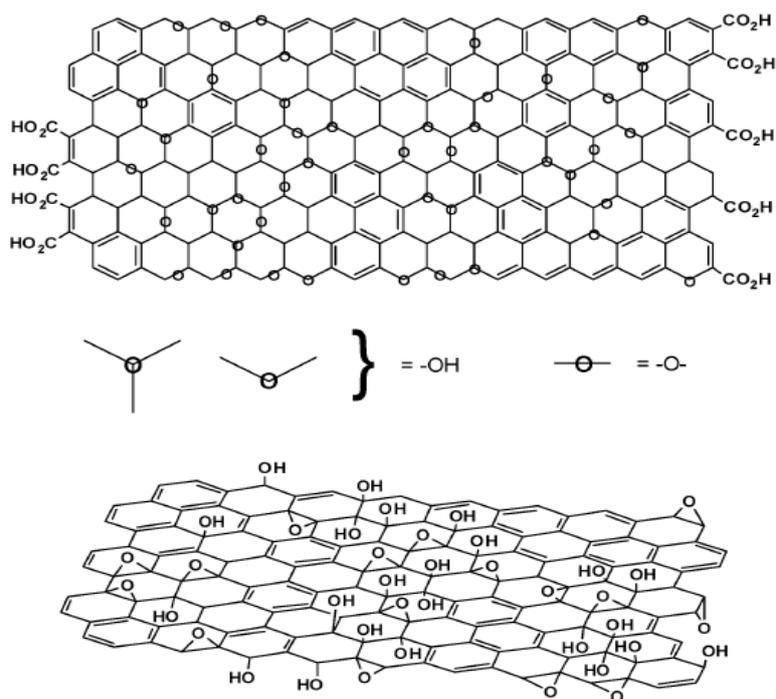


Figura 9: Modelo estrutural de óxido de grafeno com os principais grupos funcionais encontrado no GO proposto por Lerf-Klinowski. Imagem retirada da ref (DANIEL R. DREYER, SUNGJIN PARK, 2010)

Além das mudanças das propriedades física e química, a presença de grupos funcionais na superfície das folhas de GO é útil para ligar-se a outros materiais. Isto é possível pelo fato de grupos oxigenados serem altamente reativos, podendo reagir com a superfície de outros materiais através de uma ligação covalente, não covalente, atração eletrostática, adsorção física ou forças de Van der Waal. Outra característica muito importante que precisa ser mencionada é a facilidade que se tem de modificar sua superfície.

Ao submeter a grafite a ácidos fortes e oxidantes é obtido o óxido de grafite. Óxido de grafite apresenta uma estrutura 3D intercalados por funcionalidades oxigenadas e moléculas de água adsorvidas. Quando oxido de grafite é esfoliado em solventes orgânicos ou polares por processos mecânicos (sonicação) é originado o GO. O processo de esfoliação pode produzir GO de folhas multicamadas ou camadas únicas (GUDARZI; SHARIF, 2012). Estudos mostram que distância entre camadas de oxido de grafeno aumenta com a umidade relativa e que a carga superficial (potencial zeta) é negativo quando

dispersa em água. A carga negativa de folhas de GO produz repulsão eletrostática entre elas e gera uma suspensão aquosa estável.

2.6 Óxido de Grafeno Reduzido

Grafeno quimicamente modificado também como é chamado GO são eletricamente isolantes devido a ruptura da rede grafítica. Um esquema ilustrativo do grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido é mostrado na figura 10. Para que características semicondutoras ou semimetálicas apareçam em GO é preciso que excesso de grupos funcionais sejam removidos e que a estrutura grafítica seja restaurada. Estas propriedades do grafeno podem ser recuperadas através do processo de redução, em que o material resultante é conhecido como óxido de grafeno reduzido (rGO). As folhas obtidas são semelhantes aos de grafeno, mas, com muitos defeitos estruturais.

Diferentes métodos para a redução de GO já foram propostos dentre eles temos a redução térmica, método assistido por ultravioleta, química ou uma combinação delas. O método de redução químico é a mais usada e vem mostrando melhores resultados. Diversos redutores foram utilizados dentre eles temos a hidrazina (N_2H_4), borohidreto de sódio ($NaBH_4$), ácido cafeico. O último faz parte da chamada *química verde*, não produzindo gases tóxicos durante a reação.

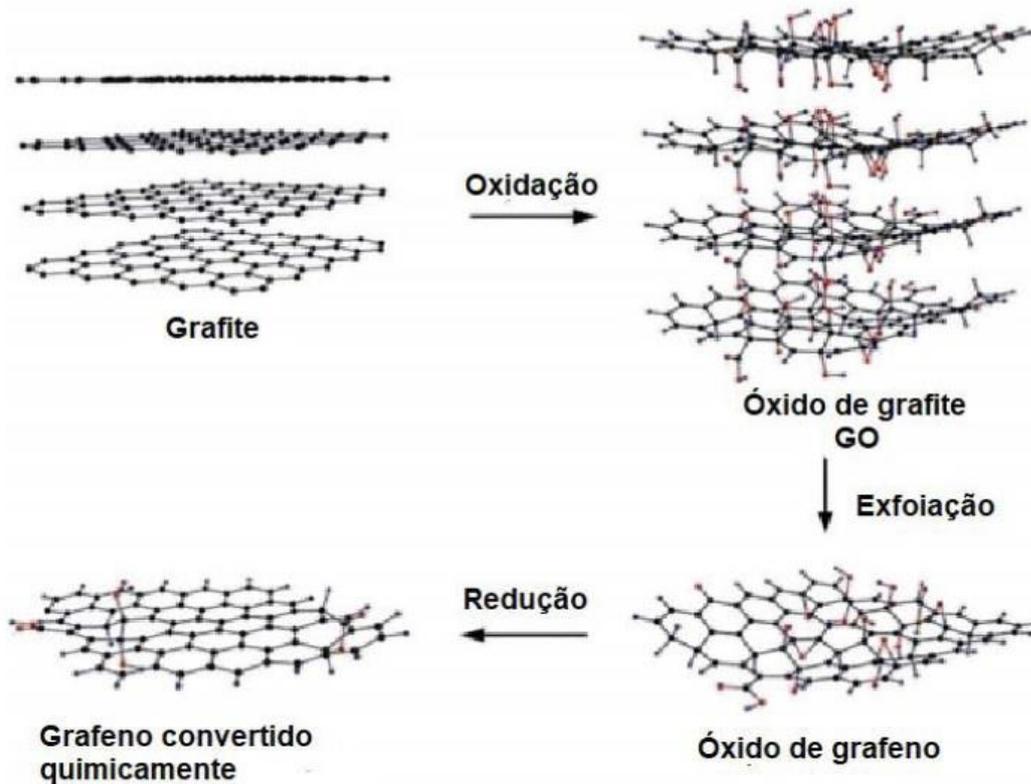


Figura 10. Esquema ilustrativo da formação do GO e rGO a partir da oxidação do grafite adaptado da ref. (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016).

Na redução térmica, as amostras são submetidas a altas temperaturas, geralmente sob atmosfera de um gás inerte (argônio ou nitrogênio) e a vácuo. Becerril e colaboradores (BECERRIL *et al.*, 2008) utilizaram três metodologias diferentes para reduzir GO, no qual mostrou que o processo de grafitização a vácuo a 1100 ° C se mostrou mais eficiente.

2.7 Estrutura de bandas do óxido de grafeno

A estrutura de rede de grafeno, GO e rGO, bem como suas respectivas estruturas de bandas eletrônicas são mostradas na figura 11. A rede de grafeno é formada por hexágonos ordenados enquanto sua estrutura de bandas é caracterizada pela banda de valência e condução se tocando próximos dos pontos de Dirac, como já discutido na seção anterior. Ao ser funcionalizado quimicamente, um gap de energia é aberto na estrutura de bandas de grafeno, tornando-o um isolante (GO) ou um semiconductor (rGO) (HUNT; KURMAEV; MOEWES, 2014). A estrutura química tanto do GO quanto do rGO apresenta desordem estrutural e defeitos de oxigênio produzido durante a oxidação. Neste

material, as propriedades ópticas são decorrentes, principalmente das transições $\pi = \pi^*$ e $\pi - n^*$. Como a ligação π é mais fraca e com baixa energia de formação, é possível que vários estados localizados induzidos por defeitos possam aparecer dentro da rede bidimensional (2D) da GO produzida. Devido a estes estados induzidos por desordens transições ópticas entre eles podem modificar os espectros de absorção e emissão.

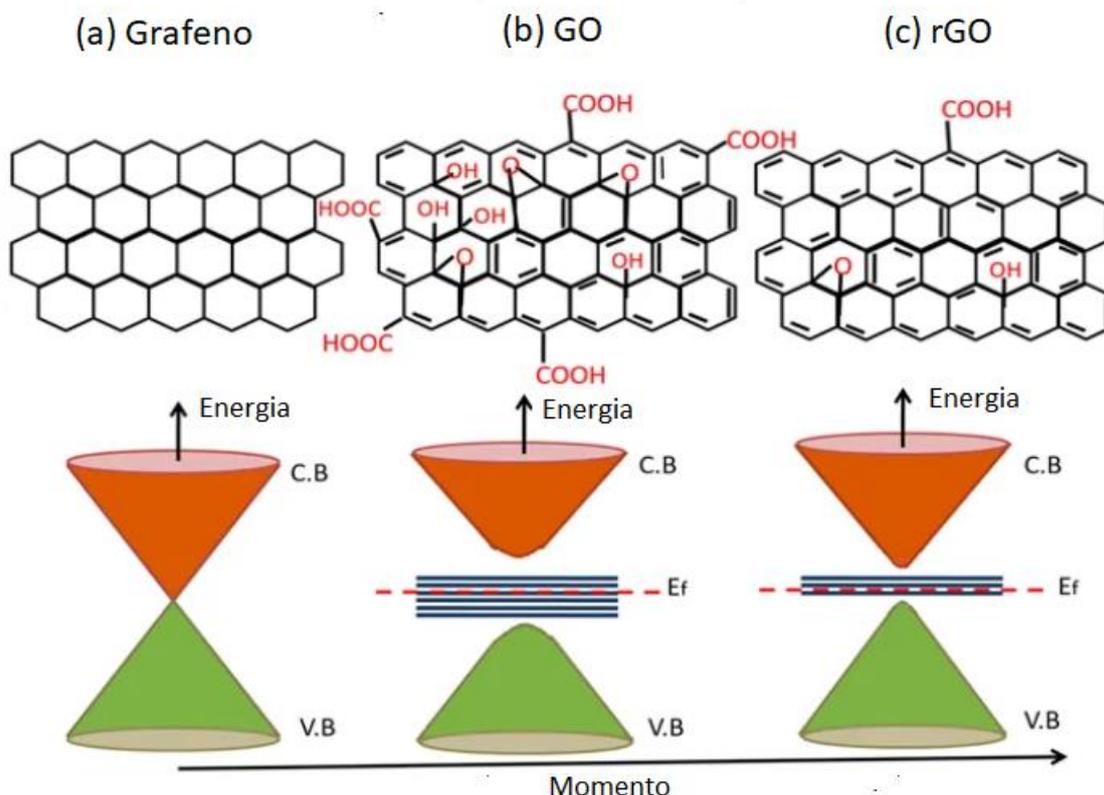


Figura 11. Representação esquemática da estrutura química e bandas de (a) grafeno, (b) GO e rGO, adaptado da ref. (ABID et al., 2018)

Após o processo de redução de GO, estados induzidos por desordens diminuem. Isso acontece porque grupos funcionais são removidos parcialmente e parte da rede conjugada sp^2 é restaurada. A presença dessa conjugação sp^2 cria estados moleculares isolados e facilita o transporte dos portadores de carga. O processo de redução leva ao controle do gap de GO e uma maior absorção. Na literatura foi relatado o controle do gap óptico de GO de 2,7 eV para 1,15 eV utilizando ácido ascórbico como agente redutor (M.A.VELASCO-SOTO, 2015).

2.8 Efeito de confinamento quântico em nanocristais semicondutores

O confinamento espacial é resultante da natureza quântica da matéria. Os efeitos quânticos se tornam cada vez mais interessantes à medida que o tamanho de um NC diminui abaixo de uma certa escala de limite crítico. Para NPs semicondutores a escala de comprimento relevante é o raio de Bohr do éxciton α_0 (par elétron-buraco), que varia de 2 a 50 nm dependendo do material. À medida que as dimensões de um nanocristal semicondutor se aproxima de α_0 o efeito de confinamento é observado que são evidenciados com a mudança no gap de energia com o decréscimo do tamanho. Desta forma o impacto de confinamento espacial não é o mesmo para diferentes materiais e/ou diferentes propriedades.

Para entender as propriedades que resulta do efeito de confinamento quântico é importante compreender a estrutura e transições eletrônica de um semicondutor *bulk*. Um semicondutor *bulk* possui uma banda de valência (BV) completamente ocupada e uma banda de condução (BC) desocupada, como mostrado na figura 12. Um elétron pode ser promovido da banda de valência para a banda de condução em resposta a uma perturbação externa (absorção de um fóton). Como consequência da excitação temos a formação de um éxciton (par elétron-buraco). Uma vez que elétrons e buracos têm cargas opostas eles interagem através de um potencial de Coulomb. A formação éxciton exige uma quantidade mínima de energia.

$$E = \hbar\omega = E_g + E_{c,e} + E_{c,b} \quad (2.8)$$

onde E_g é a energia da band gap, $E_{c,e}$ é a energia cinética do elétron e $E_{c,b}$ é a energia cinética do buraco.

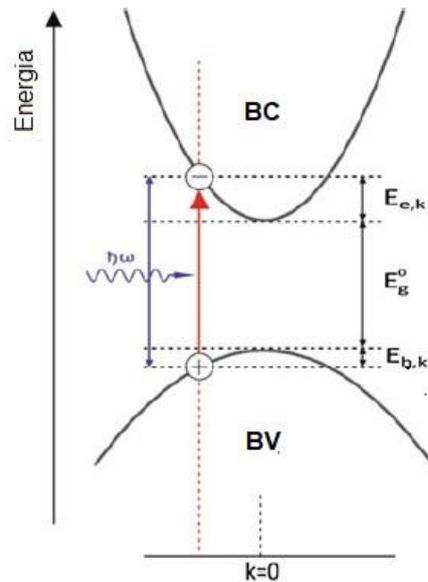


Figura 12 Esquema energético mostrando a formação de um éxciton após a foto excitação de um material semicondutor.

O Hamiltoniano que deve ser resolvido para encontrar as energias de um éxciton é semelhante ao do átomo de hidrogênio onde a massa efetiva deve ser trocada pela massa do elétron.

Os efeitos de confinamento quântico com a variação de tamanho pode ser melhor compreendido a partir de um problema bastante simples da mecânica quântica, o poço de potencial unidimensional. Nesse modelo, consideramos o movimento de uma partícula restrita a uma certa região do espaço, $x = 0$ a $x = a$, como um elétron em um metal. A figura 13 ilustra bem essa situação física, dentro do poço o potencial é $V(x) = 0$ e fora é infinito. Portanto, independente do valor da energia E da partícula ela nunca poderá estar localizada a esquerda de $x = 0$ ou a direita de $x = a$. porque as funções de onda se anulam nestes locais.

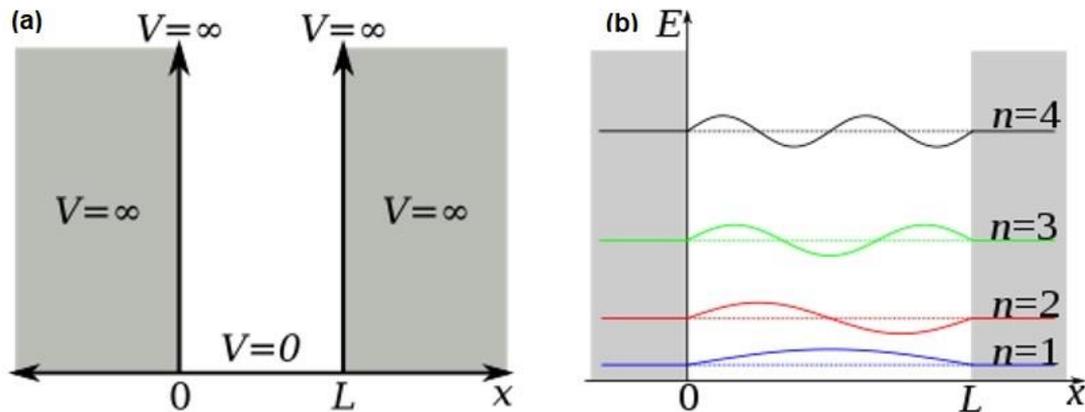


Figura 13 Em (a) temos o poço quadrado unidimensional infinito e em (b) a distribuição de energia em níveis.

Ao resolver a equação de Schrödinger para o poço de potencial em uma dimensão encontramos uma relação entre energia e largura do poço que do ponto de vista de ponto quântico a largura corresponde ao diâmetro. Essa relação pode ser escrita como

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 (n+1)^2}{2m a^2} - \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m a^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} (2n+1) \quad (2.81)$$

A partir da equação 2.81, percebe-se que à medida que a largura a do poço diminui de tamanho, a diferença entre os níveis energia aumenta, dificultando a transição eletrônica entre níveis. Este efeito é conhecido como confinamento quântico e é observado frequentemente em pontos quânticos à proporção que o raio diminui, ficando mais evidente o confinamento do éxciton.

Um nanocristal como formato esférico é considerado um ponto quântico se a seguinte relação for obedecida

$$I_c \ll R \sim a_0, \quad (2.82)$$

onde I_c é o parâmetro de rede do semiconductor, a_0 é o raio de Bohr do éxciton e R é o raio do nanocristal. A partir da relação entre o raio do nanocristal e o raio de Bohr do éxciton três diferentes regimes de confinamento são definidos:

- (I) Se $R \ll a_0$, tem-se regime de confinamento forte e ocorre a quantização de elétrons e buracos;
- (II) Se $R \approx a_0$, tem-se regime de confinamento intermediário e somente seus elétrons tem seus movimentos quantizados;
- (III) Se $R \gg a_0$, tem-se regime de confinamento fraco e somente os éxcitons tem seu movimento confinado.

2.9 Processos de transferência de cargas fotoexcitadas

Para a construção de dispositivos de conversão de energia solar é requerido que o sistema apresente alta eficiência de transferência de energia e alta eficiência de geração, transferência e mobilidade dos portadores de carga foto gerados. Estes mecanismos podem ser observados a partir da *supressão* nos espectros de emissão de fotoluminescência (PL) e diminuição do tempo de vida do estado excitado.

Na literatura é bem conhecido que ambos GO e rGO são bons aceitadores de elétrons, apesar de atuar como doador em alguns sistemas, sendo GO com maior capacidade, decorrente do grau de oxidação. Isso permite utilizar a supressão de emissão para estudar quantitativamente a transferência de elétrons de estado excitado para GO ou rGO. A transferência inicial leva ao processo de redução parcial de GO e a transferência adicional leva ao armazenamento de elétrons no rGO. Como resultado da redução de GO, a irradiação contínua torna cada vez mais difícil a transferência de elétron.

Após a excitação de uma espécie doadora (QDs ou moléculas fluorescentes) a supressão observada nos espectros de PL revela a natureza de redução e, subsequentemente, armazenamento de elétrons na rede de GO. Além da transferência de carga do estado excitado, a eficiência na supressão de emissão dos QDs é atribuída a processos de transferência de energia não radiativa. Neste caso os PQs atuam como espécies doadoras e o GO e rGO como espécies aceitadoras. Ambos os processos são fortemente dependentes da distância doador-aceitador e sobreposição espectral entre o espectro de absorção do doador e o espectro de emissão do aceitador. O decaimento da

intensidade de emissão dá evidências que além da transferência de energia um caminho de transferência de elétrons serve como parâmetro de controle para desativação do estado excitado.

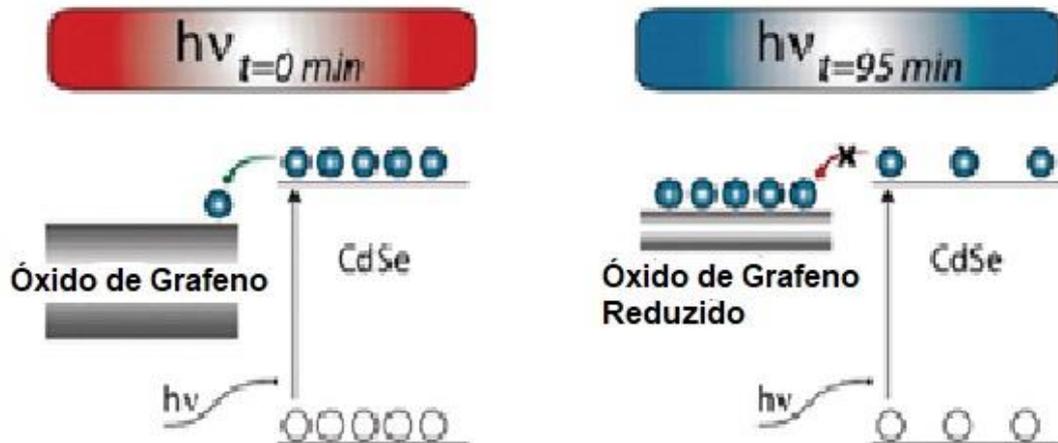


Figura 13. Esquema ilustrativo de processos de desativação do estado excitado de PQs de CdSe em materiais híbridos de GO-CdSe sob dois tempos de iluminação (a) $t = 0 \text{ min}$ e (b) $t = 95 \text{ min}$. Modificado da ref. Lightcap. I.V. et. al.

Processo de transferência de carga fotoexcitadas resulta na redução e armazenamento de carga nas folhas de GO (LIGHTCAP; KAMAT, 2012). Com a iluminação prolongada (Figura 13) as taxas de transferência de QDs de CdSe para rGO diminui levando ao armazenamento de carga na rede de grafeno e, logo em seguida, a saturação. Portanto, após um instante de tempo, processos de transferência de energia são dominantes em relação a processos de transferência de elétrons.

Para estudar a dinâmica envolvida nos processos de desativação de estado excitado de espécies doadoras (PQs) em espécies aceitadoras (GO ou rGO) utiliza-se taxas de decaimento não-radiativos k_{NRD} . Para um instante de tempo inicial $t_0 = 0$ a taxa não radiativa é

$$k_{NRD} = k_{\text{elétron}} + k_{\text{energia}} \quad (2,62)$$

Com a irradiação da luz visível prolongada, em um instante de tempo posterior $t > t_0$, o único caminho possível para a desativação do estado excitado é a transferência de energia. Neste caso, a taxa de desativação do estado excitado é expressa por

$$K_{NRD} = k_{energia} \quad (2,63)$$

onde $k_{energia} > k_{elétron}$. Isto é justificado pela redução e armazenamento de portadores de carga fotoexcitados na rede de GO.

Os requisitos principais para observação da supressão de emissão via transferência de carga são:

- a) A energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) ou do menor orbital molecular não ocupado (LUMO) do *quencher* fique entre as energias dos QDs e estados de bordas da banda de valência e condução.
- b) Que o *supressor* esteja próximo dos QDs.
- c) Interação eletrônico forte entre doador e aceitador.

A figura 14 mostra a posição das bordas das bandas de diferentes semicondutores. A condição principal para que elétrons fotoexcitados seja transferidos de PQs para GO é que o nível de Fermi de GO esteja abaixo da banda de condução do PQ (JIANWEI *et al.*, 2016). Para o GO, o nível de Fermi (E_F) está localizado em $\sim 4,9$ eV em relação ao vácuo (NEYSHTADT *et al.*, 2015). Esta posição é muito importante principalmente para produção de hidrogênio tanto de derivados de biomassas como da divisão fotocatalítica da água. No entanto, a rápida recombinação dos portadores de carga fotoexcitados muitas das vezes limita a utilização dessa tecnologia em aplicações práticas.

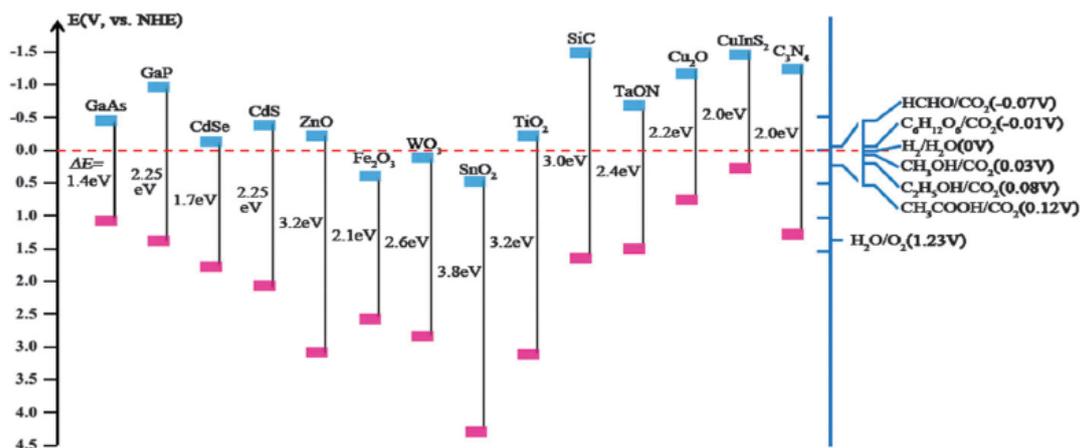


Figura 14. Estrutura de bandas de alguns semicondutores e a posição das bordas de borda de valência (em rosa) e da banda de condução (em azul) com $\Phi = 0$ vs NHE (Lu, Xihong, et Al; 2014).

2.10 Estados de armadilha na superfície de pontos quânticos

Pontos quânticos coloidais apresentam estados excitônicos e de superfície que podem participar do processo de transferência de carga, importante para conversão de energia solar. Estes estados de armadilha, geralmente estão localizados na superfície dos QDs, quando muito profundo pode dissipar energia potencial e diminuir a força motriz para transferência de carga. Portanto, passivar a superfície de QDs previamente com ligantes de superfície ou adicionar uma casca semicondutora com gap maior são estratégias atualmente adotadas.

Espectroscopia de fotoluminescência de estado excitado e resolvida no tempo são amplamente utilizadas para caracterizar processos de transferência de carga. O decréscimo na intensidade PL e o encurtamento do tempo de vida de um estado excitado na presença meio redox dão fortes indícios da transferência de portadores de cargas foto gerados.

Estados de armadilha podem atuar como centro de recombinação não radiativa rápida de portadores de carga fotoexcitados (ALMEIDA *et al.*, 2016).

Capítulo 3

Neste capítulo apresentamos os métodos utilizados para a síntese tanto de GO quanto dos nanocompósitos de GO-CdSe resultante da reação de acoplamento. Abordaremos também as principais técnicas utilizadas para o estudo da formação e propriedades físicas dos materiais precursores (pontos quânticos e GO) como do material formado (nanocompósito).

3 Materiais e Métodos

3.1 Método de Síntese de GO

O processo de síntese de óxido de grafeno foi baseado no método de Hummers, como relatado na ref. (MARCANO *et al.*, 2010). Para a síntese foram utilizados os seguintes materiais: flocos de grafite de 150 μm , H_2SO_4 (ácido sulfúrico), H_3PO_4 (ácido fosfórico) e KMnO_4 (permanganato de potássio). Para o processo de purificação foi utilizado etanol, água ultra pura e HCl (ácido clorídrico).

Tabela 1 Relação de compostos químicos utilizados para a síntese de óxido de grafeno.

Matérias para a síntese de óxido de grafeno					
Material	grafite	KMnO_4	$9\text{H}_2\text{SO}_4/2\text{H}_3\text{PO}_4$	Gelo	H_2O_2
Composição	12 g	96 g	360:80mL	1600 ml	12 ml

Uma mistura ($9\text{H}_2\text{SO}_4/2\text{H}_3\text{PO}_4 = 360:80\text{mL}$) foi adicionado à mistura de 12 g de flocos de grafite e 96 g de KMnO_4 , sob agitação mecânica constante, produzindo uma rápida reação exotérmica. A mistura em reação foi aquecida a 100 $^\circ\text{C}/12$ h. Após resfriada por mais 12 h, a temperatura ambiente, a solução foi colocada em um banho-maria, com a adição de 1600 mL de gelo e 12 mL de H_2O_2 (peróxido de hidrogênio).

Antes de iniciar o processo de purificação o produto da reação foi peneirado em uma peneira de 150 μm . A purificação ocorreu com a dispersão e

precipitação de toda a mistura em solução aquosa, com 500 mL de água deionizada, 500 mL de etanol e 250 mL de HCl. Este procedimento foi repetido 4 vezes.

3.2 Metodologia de síntese de pontos quânticos ultra pequenos de CdSe/CdS

A síntese de pontos quânticos de núcleo/casca de CdSe/CdS foi relatado por nosso grupo (SILVA *et al.*, 2014) e aqui nós fornecemos uma breve descrição. Brevemente, para a síntese, preparou-se uma solução de NaHSe em um balão de três bocas sob atmosfera de argônio. Para isso, adicionou-se 1 mmol de selênio metálico (Se, 99,999%) e 2 mmol de borohidreto de sódio (NaBH₄, 98%) em 20 ml de água ultra-pura. a 0 °C sob agitação magnética constante. Em seguida, 2 mmol de perclorato de cádmio (Cd(ClO₄))₂.6H₂O, 99,999%) e x mmol de 1-tioglycerol (>97%) em 40 ml de água ultra pura, ajustando o pH para 11, com a adição de NaOH a 0°C. Posteriormente, injetou a segunda solução (Cd²⁺ + 1-tioglycerol) na primeira (NaHSe) sob agitação. A solução resultante foi lavada com etOH e centrifugada, esse mesmo procedimento foi repetido três vezes. O material precipitado foi disperso em 50 ml de água ultrapura.

Tabela 2 Cálculo da concentração para a síntese de pontos quânticos.

Matérias para a síntese de pontos quânticos ultrapequenos				
Material	Se	NaBH ₄	(Cd(ClO ₄)) ₂ .6H ₂ O)	1-tioglycerol
Concentração	1 mmol	2 mmol	2 mmol	x mmol em 40 mL de água ultrapura

3.3 Metodologia de síntese de compósitos de GO-CdSe/CdS

Para a síntese do compósito GO-CdSe/CdS com a variação crescente da concentração de PQs de CdSe foi realizado como se segue. Previamente, foi adicionado NHS (38 mg) e EDC (24 mg) e a solução tampão borato na solução de GO (18 mg mL⁻¹) disperso em água ultrapura. O EDC e NHS foram utilizados para ativar os grupos carboxílicos presente nas bordas das folhas de GO, enquanto o tampão borato permitiu fixar o pH da solução. PQs de CdSeCdS foi

variado em relação a GO e as amostras foram nomeadas como 1GO-CdSe, 6GO-CdSe, 12GO-CdSe e 18GO-CdSe. A solução contendo os precursores foi agitada a temperatura ambiente sob uma atmosfera inerte de gás nitrogênio. O composto formado foi centrifugado a 6000 rpm por 5 min e deixado secar a temperatura ambiente por 24 h.

Tabela 3 relação entre compostos químicos para a síntese de nanocompósitos de GO-USPQs.

Matérias para a síntese dos nanocompósitos				
Material	NHS	EDC	GO/água	CdSe
Composição	38 mg	24 mg	18 mg mL ⁻¹	1, 6, 12

3.4 Técnicas de caracterização

3.5 Espectroscopia Emissão

A espectroscopia de emissão consiste na criação de éxcitons (estados ligados entre elétron e buraco) após o material cristalino ser excitado por uma radiação eletromagnética. Para excitar elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) a energia da radiação precisa ser igual ou maior que o gap de energia do material. Após absorção dos fótons da radiação, o cristal se torna excitado, visto que os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência possuem energia maior em comparação ao estado fundamental do sistema.

O primeiro processo de desativação do estado excitado denomina-se termalização. Durante a termalização os elétrons relaxam para o fundo da banda de condução e os buracos para o topo da banda de valência, emitindo fônons, através de recombinação não-radiativos. Em seguida ocorre a aniquilação dos éxcitons por emissão de fótons em forma de luz.

A Figura 15 apresenta um esquema ilustrativo de cristais semicondutores de diferentes tamanhos absorvendo fótons de uma radiação incidente. O processo de absorção de fótons de uma radiação por um nanocristal semicondutor para a criação de um éxciton, seguido pelo relaxamento dos

portadores para as bordas das bandas e recombinação radiativa com emissão de luz.

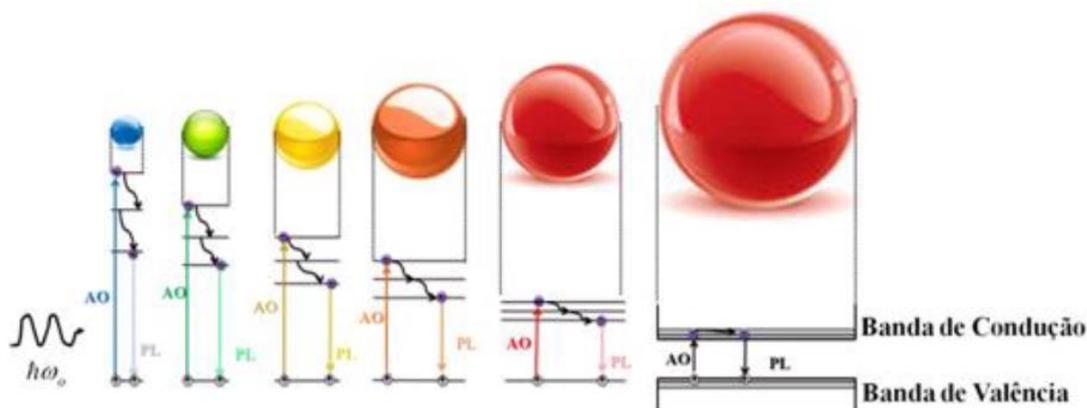


Figura 15. Esquema ilustrativo da absorção de fótons com energia na faixa UV-VIS para cristais de diferentes tamanhos.

Para um cristal semiconductor ideal excitado retornar ao estado fundamental, seu excesso de energia é liberado em forma de luz, com energia correspondente ao gap de energia. Materiais semicondutores cristalinos reais, por sua vez, exibem defeitos estrutural (vacância ou presença de impurezas) e superficial que faz surgir níveis metaestáveis dentro do gap do material. Estes níveis são denominados de doadores e aceitadores e responsável pela diminuição da intensidade de emissão. A presença de níveis dentro do gap indica a presença de defeitos ou impurezas no cristal e pode ser confirmado por medidas de PL em função da temperatura, visto que as transições não radiativas diminuem a baixas temperaturas, dominando as transições radiativas. O aparecimento desses níveis cria novas vias de recombinação radiativa.

As medidas de PL de estado estacionário foram obtidas a temperatura ambiente e registrados utilizando um fluorímetro Nano Log TM (HORIBA) armado com laser pulsado de nanosegundo de diodo com uma fonte de excitação de 366 nm, e um detector fotomultiplicador (modelo R928P) utilizando a grade de difração Horiba com 600 grooves/mm e blaze em 1000 nm, localizado no laboratório do grupo de Nano-Fotônica, do instituto de física, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

3.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Ao absorver radiação na faixa eletromagnética do ultravioleta (UV) e visível (Vis) átomos e moléculas realizam transições eletrônicas de um estado fundamental para um estado excitado. Em materiais sólidos, a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução ocorre quando a energia da radiação ($h\nu$) é igual ou maior que o gap de energia (E_g). Durante a excitação, elétrons ao ser promovido para a banda de condução deixam espaços vazios na banda de valência, chamado de buracos.

A lei de Lambert-Beer é uma equação que é a base das medidas de absorção de luz por gases e solução na região UV-Vis. Esta equação relaciona a quantidade de luz incidente com a intensidade da luz absorvida por uma amostra, da seguinte maneira

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.1)$$

onde I_0 é intensidade do feixe incidente, I é a intensidade do feixe transmitido, α é o coeficiente de absorção (em cm^{-1}) e x é a espessura da amostra.

Como discutido na seção anterior, quando uma molécula (matéria) absorve radiação visível ou ultravioleta os elétrons passam de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto. Por outro lado, quando a radiação que é absorvida é infravermelha os elétrons vibram. Conseqüentemente, diferente do espectro UV-vis onde o espectro obtido é decorrente de uma transição eletrônica, o espectro IF é um espectro vibracional de uma molécula.

Para uma molécula poliatômica constituída de N átomos absorver radiação no infravermelho do espectro eletromagnético é necessário que a energia da radiação absorvida ($h\nu$) seja igual à diferença de energia entre dois níveis molecular vibracional, um nível com auto energia vibracional (E_2) e outro com baixo nível energia vibracional (E_1), ou seja,

$$H_\nu = E_2 - E_1 \quad (3.2)$$

conhecido como modos normais de vibração. Entretanto, nem todos os modos normais de vibração são capazes de provocar uma transição vibracional, precisando obedecer a certas regras de seleção. Uma das regras de seleção de absorção no infravermelho, que é definida pela simetria da molécula, sugere que

uma molécula precisa apresentar um momento de dipolo elétrico intrínseco e que este momento mude durante a vibração com a luz infravermelha (CHRISTY; OZAKI; GREGORIOU, 2001).

A região eletromagnética infravermelha compreendida, aproximadamente, ao intervalo de números de ondas de $14\ 000\text{ cm}^{-1}$ – 4 cm^{-1} é dividida em três partes: próximo, médio e distante. O infravermelho próximo é localizado em aproximadamente $14\ 000$ – $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ (0,71 micrometros – 2,5 micrometros de comprimento de ondas). O infravermelho médio $4\ 000$ – 400 cm^{-1} (2,5 micrometros – 25 micrometros de comprimento de ondas). O infravermelho distante 400 – 4 cm^{-1} (25 micrometros – 2,5 milímetros de comprimento de ondas) próxima a região de micro-ondas, é usada para espectroscopia rotacional. A maioria dos espectros de infravermelho são exibidos de $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ a 400 cm^{-1} no eixo x. um espectro que tem um pico em $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ significa que a amostra absorveu radiação infravermelha submetida a 3000 ciclos por centímetro (SMITH, [s. d.]).

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrofotômetro FT~IR (Prestige-21, Shimadzu), operando na faixa de 450 a $4\ 600\text{ cm}^{-1}$, localizado no laboratório de caracterização e microscopia de materiais, do instituto de física, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

3.7 Difração de Raios – X (DRX)

Difração é um fenômeno puramente ondulatório que ocorre quando uma onda atravessa uma fenda ou contornam um obstáculo. Este efeito é observado em ondas com comprimento de ondas da mesma ordem de grandeza do corpo contornado. Materiais cristalinos ao serem incididos por radiações eletromagnéticas na região dos raios X do espectro eletromagnético exibem o efeito de difração, já que o comprimento de onda é comparável ao parâmetro da rede.

William H. Bragg foi um dos primeiros a explicar, satisfatoriamente, como um feixe de raios X é difratado por um cristal (C, Kittel). Para tal, ele supôs que: (a) as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão são iguais) por planos paralelos de átomos no interior do cristal e (b) os feixes difratados são formados quando as difrações provenientes

dos planos produzem interferências construtivas. Para que os raios interfiram construtivamente a diferença de caminho entre os feixes incidente e difratados, $2d\sin(\theta)$, deve ser um número inteiro do comprimento de onda, de tal forma que

$$2d \sin(\theta) = n \lambda \quad (3.3)$$

A equação 3.3 é conhecida como lei de Bragg, onde n é um número inteiro conhecido como ordem de reflexão

A técnica de DRX é amplamente utilizada para analisar a estrutura de materiais, tanto cristalinos como amorfo. Para o GO, que apresenta caráter amorfo, esta técnica pode ajudar a identificar mudanças estruturais de grafite para GO a partir da mudança dos picos de difração. A partir dos difratogramas de DRX também é possível identificar a formação de nanocristais dispersas sobre folhas de GO a partir do surgimento de novos picos de difração. Estes picos podem ser comparados com valores da ficha padrão ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base), afim de que a estrutura do material possa ser identificada. Neste trabalho, as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu, utilizando a radiação monocromática $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de 0.02° na faixa de 10° a 100° .

3.8 Microscopia Raman

Ao interagir com a matéria, a luz pode sofrer dois diferentes tipos de processos de espalhamento: elástico ou inelástico. Para compreender a natureza desses processos físicos, considere a radiação monocromática de um laser, de frequência ω_0 , incidindo em um material sólido. Se a frequência desta radiação não coincide com nenhuma das frequências naturais de vibração do material não haverá absorção e, conseqüentemente não existirá emissão de luz. No entanto, C V Raman em 1923 mostrou que a luz espalhada pode ter frequências diferentes em relação a frequência da luz incidente que passou a ser conhecido como espalhamento Raman (RAMAN, 1953).

O processo em que a luz é espalhada elasticamente, ao atravessar uma amostra, é conhecido como espalhamento Rayleigh. Nesse processo, a frequência da luz incidente coincide com a frequência da luz espalhada. Além do processo elástico a luz pode ser espalhada inelasticamente, que a depender da

frequência, pode ser classificado como componente Stokes ou Anti-Stokes. A componente Stokes é observada quando a frequência da radiação espalhada é menor que a frequência da radiação incidente. Enquanto que a componente Anti-Stokes é observada quando a frequência da radiação espalhada é maior que a frequência da radiação incidente. A figura 16 mostra um espectro Raman de um determinado material destacando as três componentes da luz espalhada.

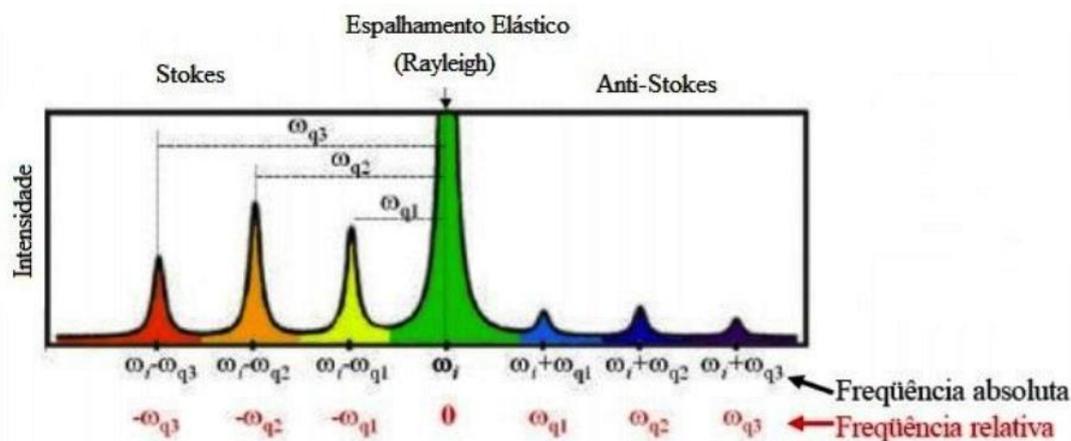


Figura 16. Esquema ilustrativo de um espectro Raman de um material. Nesse espectro a região de maior intensidade corresponde ao espalhamento Rayleigh seguido pelo espalhamento Stokes e Anti Stokes em ordem decrescente de intensidade. (PEREIRA, 2009)

Apesar das técnicas de IR e Raman produzirem informações na frequência vibracional é importante destacar que ao contrário da espectroscopia de IR, em que momento de dipolo elétricos está mudando durante a vibração, na espectroscopia Raman a polarizabilidade é que muda durante a vibração. Esta condição define os modos normais de vibração Raman ativo ou IR ativo, essas são as regras de seleção para ambos, que não são as mesmas. Os espectros Raman são medidos na região UV-visível onde as excitações e as linhas Raman aparecem (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003).

A espectroscopia Raman é largamente utilizada na caracterização de materiais, observando os modos normais de vibração é possível identificar os constituintes da amostra. A partir dessa técnica foi possível comprovar a preparação eficiente de GO, dos PQs de CdSe e formação de híbridos GO-CdSe através de mudanças observadas nos espectros Raman. Os espectros

Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando uma linha de excitação de 532 nm.

3.9 Medidas elétricas sob iluminação ON/OFF

Para a medição elétrica, as amostras foram colocadas em cima do substrato ITO (óxido de índio e estanho) e o contato elétrico foi feito com uma sonda elétrica. Bias foram aplicadas ao substrato e a sonda coletou o sinal. Lasers de dois comprimentos de onda (375 nm e 532 nm) foi incidido sobre a amostra no sentido de baixo para cima. Como o substrato é transparente, a radiação do laser é transmitida. Este procedimento foi realizado usando um EFM (Nanonics, Multiview 4000TM) no modo derivado trabalhando em feedback de fase, usando uma sonda de medição elétrica de fio de platina, da Nanonics. Acoplado a um obturador SRS (modelo SR475).

Estes dados foram realizados no laboratório de caracterização e microscopia de materiais, do instituto de física, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

3.10 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Dentre as várias técnicas para a caracterização de materiais na escala nanométrica tem-se a microscopia eletrônica de transição (TEM). Esta técnica consiste de um feixe de elétrons que atravessa uma amostra ultrafina, sofrendo diferentes tipos de espalhamento que dependem das características do material. TEM possui um poder de resolução bem superior quando comparado ao microscópio óptico. Diferentes informações sobre a amostra é possível de ser identificada usando esta técnica, tais como: tamanho, forma, cristalinidade e composição.

Neste trabalho, as imagens de TEM das amostras de rGO e rGO-CdSe foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG), utilizando um microscópio TEM JOEL, JEM - 2100, com uma tensão de 200 kV e no modo de imagem.

3.11 Fotoluminescência resolvida no tempo

A espectroscopia de fotoluminescência com resolução temporal (PLRT) consiste em excitar as amostras com um laser para que absorva a radiação e em seguida desligar o laser para que o sistema decaia espontaneamente. PLRT mede esse decréscimo da intensidade da luz emitida pela amostra quando excitado por um pulso de luz com tempo menor que o de decaimento luminescente da amostra.

A principal técnica para determinar tempos de vida de fluorescência é a contagem de fótons únicos correlacionados no tempo (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC da sigla em inglês) (PARRA, 2015). Para compreendermos melhor esta técnica consideremos uma espécie fluorescente com concentração (A) excitada por um pulso de luz no tempo $t = 0$ através da absorção de fótons, a taxa de despopulação do estado excitado é dado pela equação diferencial (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012)

$$-\frac{d(A^*)}{dt} = (k_r + k_{nr})(A^*), \quad (3.4)$$

onde k_r é a taxa de decaimento radiativo e k_{nr} é a taxa de decaimento não radiativo. Ao ser integrado obtemos a evolução temporal da concentração da molécula no estado excitado A^* , como se segue

$$A^*(t) = A^*_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (3.5)$$

onde A^*_0 é a concentração da molécula no estado excitado em $t = 0$ e τ_0 é o tempo de vida do estado excitado, que é definido como sendo

$$\tau_0 = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (3.6)$$

onde k_r e k_{nr} são as taxas de decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente.

Na medida de fluorescência com um laser pulsado a amostra é excitada por um curto pulso de luz e a resposta de fluorescência é registrada em função

do tempo. Se a duração do pulso for grande em relação as constantes de tempo do decaimento de fluorescência, a resposta de fluorescência é o produto de convolação. Para um único decaimento exponencial a resposta do pulso é

$$I(t) = A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (3.7)$$

onde τ_0 é o tempo de decaimento e A_0 a amplitude.

As medidas de fluorescência resolvida no tempo foram realizadas no laboratório do grupo de Nano-Fotônica, do instituto de física da universidade federal de Alagoas (UFAL). Os espectros foram obtidos utilizando um fluorômetro NanoLog™ (HORIBA) armado com um diodo de laser pulsado de picosegundos com fonte de excitação de 366 nm e um detector fotomultiplicador (modelo R928P), utilizando a grade de difração horiba com 600 groves/mm e blaze em 1000 nm na configuração TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting).

3.12 Voltametria Cíclica

Voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica poderosa frequentemente empregada na investigação de processos de oxidação e redução de espécies reativos. O princípio de funcionamento é fundamentado nos processos de transferência de elétrons e massa entre eletrodo e solução. Os principais fenômenos analisados ocorrem na interface eletrodo/solução (entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente à superfície). Esta técnica consiste na aplicação de um potencial e medição da corrente resultante.

Para a realização de medidas de VC é utilizado uma configuração experimental de três eletrodos, conforme mostrado na figura 17. Nessa configuração o elemento principal é a célula eletroquímica que é composto pelo eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo (ou auxiliar) e a solução eletrolítica (mistura do eletrólito com um solvente). O processo eletroquímico ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, ou seja, a espécie

química é inserida na superfície do eletrodo e submetido a um potencial variando linearmente no tempo em função do eletrodo de referência. O eletrodo de referência é usado como ponto de referência para o potencial variado no eletrodo de trabalho. Diferentes tipos de eletrodos de referência são utilizados em meio aquoso como o eletrodo de alomelano saturado (SCE), eletrodo de hidrogênio (SHE) e o eletrodo de AgCl/Ag. A principal função do contra eletrodo é completar o circuito elétrico após aplicação do potencial no eletrodo de trabalho para formar processos redox do analito e gerar uma corrente. Um fio de platina é frequentemente usado como contra eletrodo

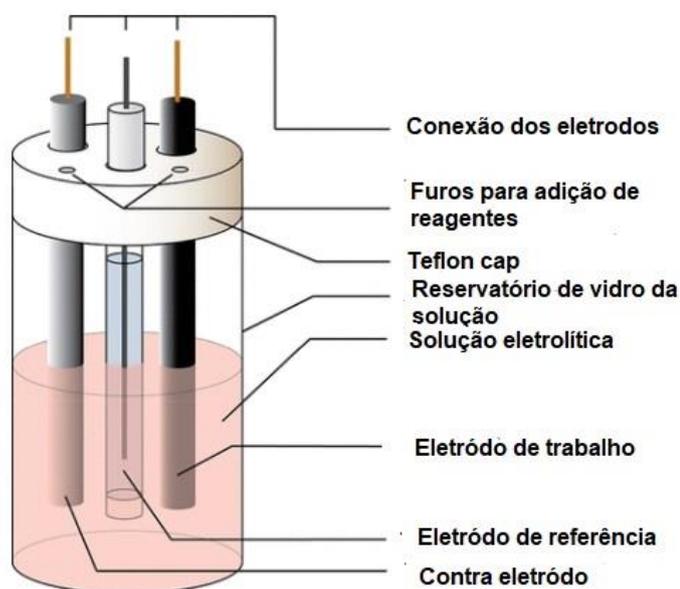


Figura 17. Imagem esquemática de uma célula eletroquímica adaptada da ref. (ELGRISHI et al., 2018).

Durante a coleta dos dados um potenciostato é ligado aos terminais dos eletrodos, que estão inseridas dentro de uma solução eletrolítica, para a aplicação de um potencial conhecido. O potencial é aplicado no eletrodo de trabalho e medido em relação ao eletrodo de referência, enquanto que uma corrente surge entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Um software de computador é empregado para definir os parâmetros que serão utilizados. O parâmetro principal é a taxa de varredora que tem unidade V/s (volt/segundo) e indica a rapidez que ocorre a varredura. O gráfico formado fornece informação da corrente em função do potencial aplicado chamado de voltamograma.

As medidas de VC foram realizadas no laboratório de Eletroquímica e Microsistemas de análise, do instituto de química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) com o auxílio de um potenciostato/galvonostato Autolab PGSTAT 302 (Eco Chemic, Utrecht, Holanda) acoplado a um microcomputador equipado com interface GPES para controle de potencial, aquisição e processamento de dados. O eletrodo de trabalho utilizado é de carbono vítreo (GCE) (BAS) ($d = 3\text{mm}$), enquanto o contra eletrodo era um fio de Pt e o eletrodo de referência um Ag/AgCl, Cl⁻ (sat), todos contido em uma célula eletroquímica de compartimento único com capacidade volumétrica de 10 mL. O eletrodo de carbono vítreo foi polido com alumina em um feltro de polimento (kit de polimento BAS). Após a limpeza mecânica, o eletrodo de carbono vítreo foi pré tratado eletroquimicamente em uma sequência de 10 varreduras de potencial cíclico de 0 a +1,4 V, em uma solução tampão fosfato adequado a um pH 7,0. Após a limpeza, a camada foi aplicada na superfície do eletrodo por gotejamento, transferindo 10,0 μL de suspensão de rGO (1, 6 e 12) seguido por sonicação em água por 10 min. Esta camada foi deixada secar em N₂ por 10 min. Os eletrodos modificados foram caracterizados por voltametria cíclica usando solução de 1 mM K₄[Fe(CN)₆] como sonda eletroquímica.

Capítulo 4

4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados desta tese de doutorado. Estes resultados foram organizados em diferentes subseções, apresentando os diversos estudos realizados para GO e nanocompósitos GO-CdSe.

4.1 Estudo de preparação de óxido de grafeno a partir do método de Hummers modificado

Para avaliar a qualidade cristalográfica dos materiais grafíticos: flocos de grafite (GF), óxido de grafeno adquirido da empresa Sigma-Aldrich (GO-Aldrich) e óxido de grafeno sintetizado no LNMIS (GO-LNMIS), obteve-se difratogramas de Raios-X (DRX), como mostrado na Figura 18.

O difratograma de GF mostra um pico de difração estreito e intenso centrado em $2\theta = 26,7^\circ$, correspondente aos planos de difração (0 0 2) e espaçamento interplanar d de 0,336 nm (KANIYOOR; BABY; RAMAPRABHU, 2010) e outros dois menos intensos centrados em $2\theta = 54,5^\circ$ e $2\theta = 86,5^\circ$ correspondente aos planos de reflexão (0 0 4) e (0 0 6), respectivamente, característicos de grafite com estrutura hexagonal (BERNAL, 1924).

O difratograma de GO-Aldrich mostra o mesmo pico intenso, porém, com um pequeno deslocamento ($2\theta = 26,3^\circ$) para valores menores de 2θ . Esse deslocamento está relacionado à variação do espaçamento d entre os planos cristalográficos, devido à inserção ou remoção de grupos funcionais com oxigênio ligados na superfície e bordas das folhas de GO (CASTRO *et al.*, 2016). Esse resultado dá fortes indícios de que o material GO-Aldrich foi pouco oxidado e que a estrutura grafítica se manteve quase inalterada. Essa mesma amostra apresentou cinco picos de difração adicionais centrados em $2\theta = 42,3^\circ$ (1 0 0), $2\theta = 43,8^\circ$ (1 0 1), $2\theta = 54,3^\circ$ (0 0 4), $2\theta = 77,2^\circ$ (1 1 0), $2\theta = 83,6^\circ$ (1 1 2), atribuídos a grafite.

O difratograma de GO-LNMIS apresenta um pico amplo e intenso em aproximadamente $2\theta = 24,9^\circ$, correspondente aos planos de difração (0 0 2) das folhas de rGO (MA *et al.*, 2015). A alta intensidade deste pico sugere que GO-

LNMIS possui uma estrutura com muitas camadas, o que indica que as amostras foram pouco esfoliadas (PERUMBILAVIL *et al.*, 2015).

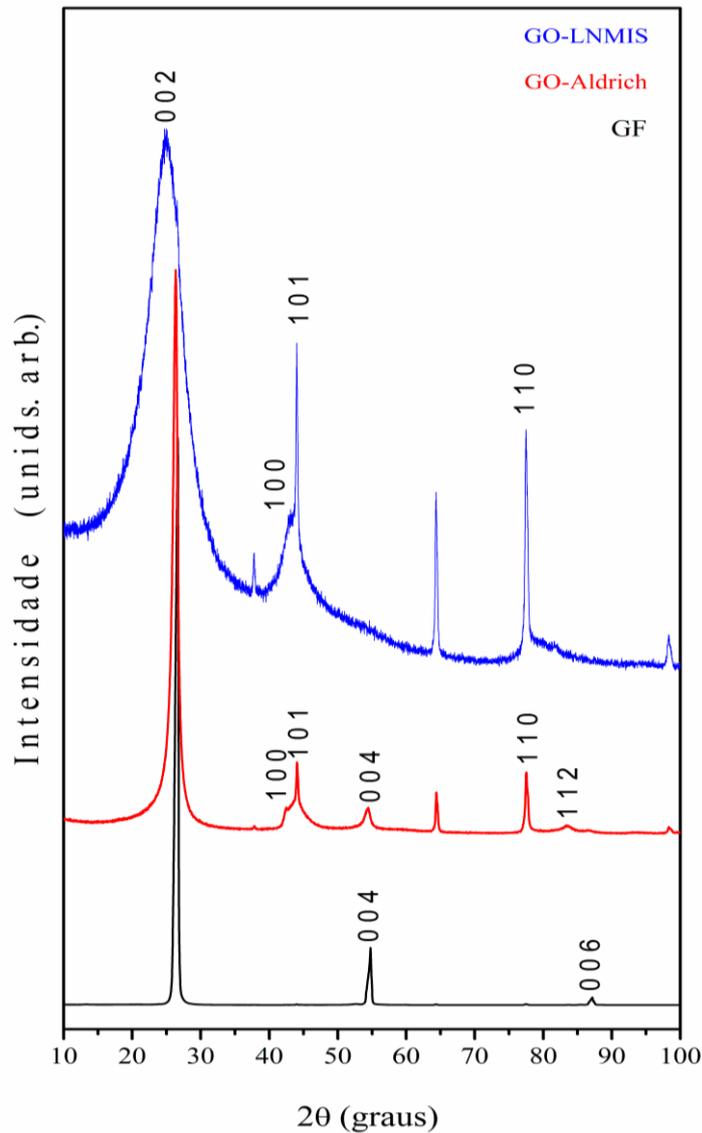


Figura 18: Difractogramas de raios-X das amostras GF, GO-Aldrich e GO-LNMIS mostrando os picos de difração característicos do material.

Segundo a literatura, o aumento da largura desse pico, em comparação com a do pico correspondente aos planos de difração (0 0 2) de GF, está associada à desordem de longo alcance em folhas de grafeno (KANIYOOR; BABY; RAMAPRABHU, 2010). Os picos adicionais de DRX, centrados em $2\theta = 42,3^\circ$ (1 0 0), $2\theta = 43,8^\circ$ (1 0 1) e $2\theta = 77,2^\circ$ (1 1 0) (1 1 0), evidencia que uma quantidade de fase gráfica ainda está presente na amostra GO-LNMIS.

A Figura 19 mostra os espectros Raman das mesmas amostras apresentadas na Figura 13. Para o GF, o espectro Raman mostra duas bandas proeminentes, uma banda em torno de 1584 cm^{-1} , denominada de banda de banda G e outra banda em torno de 1364 cm^{-1} , menos intensa, denominada de banda D. A ausência da banda D em grafite sugere que o mesmo é livre de defeitos (KANIYOOR; BABY; RAMAPRABHU, 2010). Contudo, os flocos de grafite utilizados neste trabalho possuem defeitos que atuam como sítios para a oxidação.

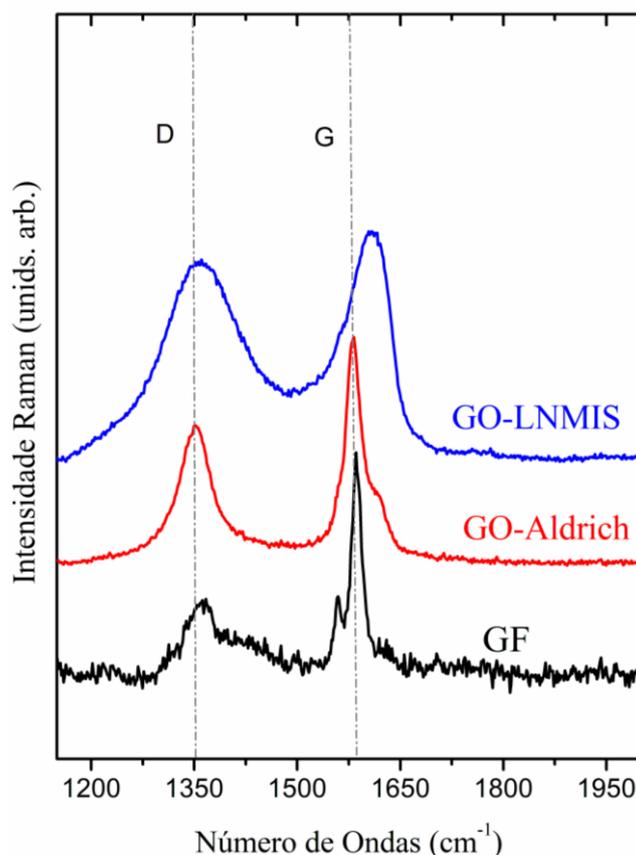


Figura 19: Espectros Raman das amostras GF, GO-Aldrich e GO-LNMIS. A linha tracejada está centrada nas duas principais bandas Raman: D e G.

A banda G, formada pelo espalhamento Raman de primeira ordem, é atribuída a fônons E_{2g} de átomos de carbono sp^2 (FERRARI; BASKO, 2013). Já a segunda banda (banda D) está associada à desordem e defeitos na rede, tais como vacância, grupos funcionais contendo oxigênio ou mesmo adsorção de moléculas na superfície, que quebram a simetria e regras de seleção (CASTRO *et al.*, 2016).

Em comparação com o espectro Raman da amostra GF, a banda G da amostra GO-LNMIS desloca-se para maiores números de onda (maiores frequências). Este resultado evidencia que grupos de oxigênio foram incorporados nessas folhas, o que sugere uma maior densidade de átomos de carbono sp^3 .

Na amostra de GO-Aldrich, não se observa este deslocamento na banda G, evidenciando que pouco ou nenhum grupo funcional oxigenado foi incorporado nas folhas de grafeno (PERUMBILAVIL *et al.*, 2015).

Segundo a literatura, a largura de uma banda Raman está diretamente relacionada com o grau de desordem de um material (CASTRO *et al.*, 2016). Com efeito, na Figura 19 observa-se que a banda G de GO-LNMIS é mais larga, em comparação com a de GF, o que sugere a presença de átomos de carbono sp^3 deslocados para cima e para baixo nas folhas de grafeno. Já a largura da banda de GO-Aldrich permanece estreita, assim como a de GF. Este resultado dá indícios de uma maior concentração de átomos de carbono sp^2 e, conseqüentemente, uma maior rede hexagonal na amostra GO-Aldrich.

Com relação à banda D de GF, observa-se um aumento de intensidade no GO-Aldrich e GO-LNMIS, o que sugere maior desordem e defeitos estruturais nos últimos, provocado pelo processo de oxidação. A relação entre as intensidades da banda D e G (I_D/I_G) é amplamente utilizada para averiguar o grau de desordem e defeitos em estruturas de carbono. Essa relação foi obtida como sendo de 0,54, 0,73 e 0,90 para GF, GO-Aldrich e GO-LNMIS, respectivamente. Este resultado dá fortes evidências de que há mais desordem e defeitos nas amostras de GO-LNMIS do que nas amostras de GF e GO-Aldrich. Esta é uma característica típica do óxido de grafeno reduzido (rGO), o que está em bom acordo com o que foi observado a partir dos difratogramas de raios-X.

A Figura 20 apresenta os espectros FT-IR das amostras GF, GO-Aldrich e GO-LNMIS em pó. Os espectros das amostras GF e GO-Aldrich não mostram nenhuma banda de absorção definida. Este resultado já era esperado para amostra GF, uma vez que a mesma não apresenta momentos de dipolos elétricos intrínsecos.

A amostra GO-Aldrich, este resultado dá indícios que pouco ou nenhum grupo funcional oxigenado foi adicionado neste material. O espectro de absorção da amostra GO-LNMIS apresentou três bandas de absorção proeminentes, e

pouco intensa, em aproximadamente 1728, 1581 e 1221 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a C = O (vibrações de estiramento do grupo carbonila), C = C (vibrações dos domínios grafíticos não oxidados) e C – O (epóxido) (FAKHRI; NASROLLAHZADEH; JALEH, 2014). Este espectro é idêntico ao encontrado por Dong para o rGO (DONG *et al.*, 2014). Estes resultados estão em bom acordo com os obtidos por DRX e Raman, evidenciando que durante a síntese foi formado rGO, que é mais reduzido que a amostra GO-Aldrich.

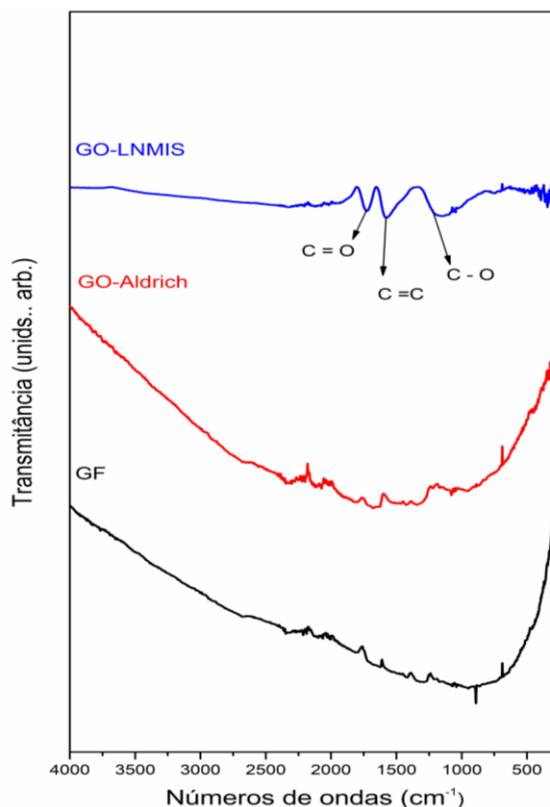


Figura 20: Espectros de FT-IR das amostras de GF, GO-Aldrich e GO-LNMIS. Neta imagem é possível observar os principais grupos funcionais que dão origem as bandas de absorção.

Para comparação, foram utilizadas amostras de grafite (GF) e óxido de grafeno obtido comercialmente da empresa Sigma Aldrich (GO-Aldrich).

As propriedades estruturais das amostras foram estudadas a partir de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). A partir da técnica de difração de raios-X foi possível identificar picos de difração característicos de GO e de grafite e, conseqüentemente indícios da formação do material. O surgimento do pico de difração em 24,9° no difratograma da amostra GO-LNMIS sugere que o

espaçamento entre os planos cristalográficos aumentou devido a inserção de grupos funcionais oxigenados.

O deslocamento da banda G no espectro Raman dessa amostra para maiores frequências, também, está relacionado com a presença de funcionalidades oxigenadas. Este resultado está em bom acordo com o que foi observado a partir dos difratogramas de raios-X.

As bandas de absorção, observadas no espectro de FTIR, dá indícios da presença de grupos funcionais específicos, e concordam com resultados de DRX e Raman, em relação à formação de rGO. A presença de grupos funcionais, altamente reativos, encontrados na superfície de GO servirá como sítio ativo para a anexação de nanopartículas semicondutora, para formar o material híbrido.

4.2 Sintonizando as Propriedades Ópticas e Elétricas dos Nanocompositos rGO-CdSe/CdS de Pontos Quânticos Ultrapequenos

Os espectros FT-IR de rGO, USPQs de CdSe/CdS e nanocompósitos de rGO:x CdSe/CdS USQDs ($x = 1,6$ e 12) são exibidos na Figura 21. No espectro FT-IR do rGO, bandas observadas em 1200 , 1400 , 1720 cm^{-1} , que correspondem a ligações de estiramento de C - OH, flexão de C - O - H e ligação de estiramento C = O de grupos carboxílicos, respectivamente. (KIM *et al.*, 2016; MARTÍN-GARCÍA *et al.*, 2015; TAVAKOLI *et al.*, 2015) Aumentando a concentração de USQDs diminui a intensidade das bandas características de flexão de C - O - H e alterou as bandas de ligações C - C e C = O. Esses resultados confirmam que os USQDs estavam covalentemente ligados as bordas do rGO .

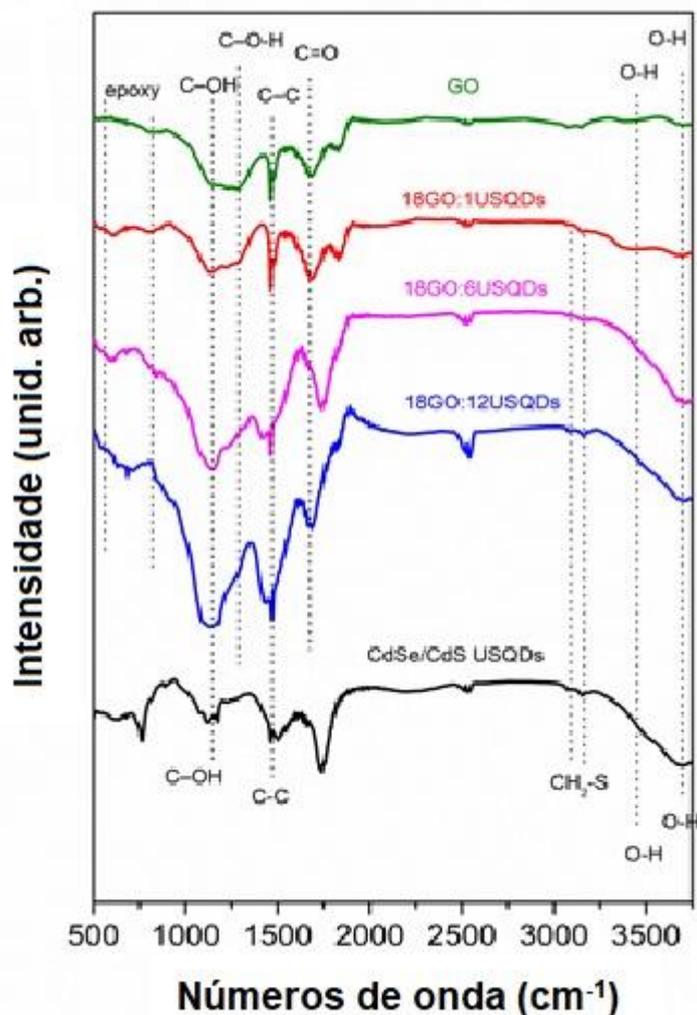


Figura 21 Espectros FT-IR a temperatura ambiente, de rGO, USPQs de CdSe/CdS e nanocompósitos de USQDs GO:x CdSe/CdS ($x = 1, 6$ e 12).

As bandas por volta de 1057, 866 e 583 cm^{-1} são devido aos grupos epóxi situados na região planar das folhas GO. (MARTÍN-GARCÍA *et al.*, 2015) Estas bandas de grupos epóxidos são alteradas com maior concentração de USQDs. Portanto, na menor concentração de USQDs, as ligações estão preferencialmente nas bordas do rGO, mas em maior concentração de USQDs, as interações também ocorrem na região planar (grupos epóxido e hidroxila).

O pico de rGO localizado em torno de 3376 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações de alongamento de O-H. Aumentar a concentração de USQDs intensificou a intensidade da banda característica de O-H. Este efeito é devido as vibrações de O-H presentes no surfactante de USQDs conectados ao rGO.

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, da sigla em inglês) foi empregada para investigar o tamanho e as morfologias das partículas, bem como a confirmação da formação dos nanocompósitos como mostrado na figura 22).

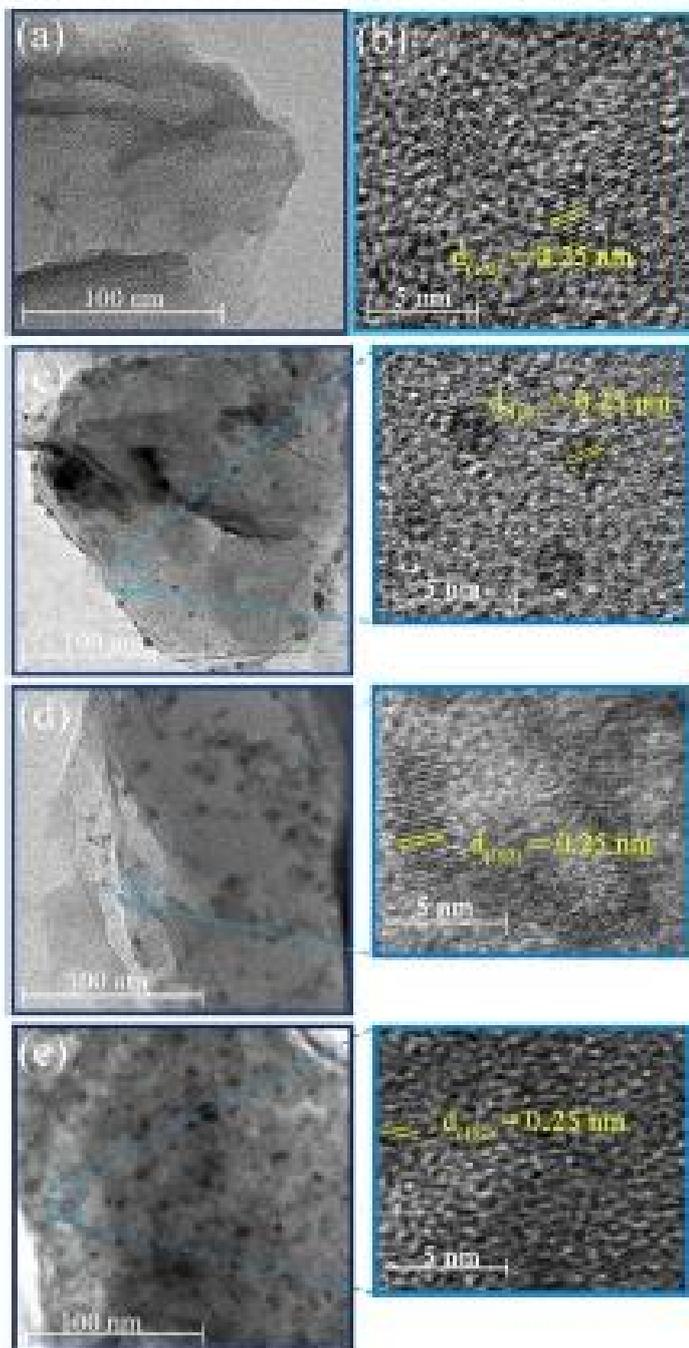


Figura 22 Imagens HRTEM (a) de rGO, (b) CdSe/CdS USPQs, (c) 18GO:1USQDs, (d) 18GO:6USQDs, e (e) 18GO:12USQDs.

A Figura 22 a e b mostraram HRTEM das folhas de óxido de grafeno e USQDs de CdSe/CdS, respectivamente. A distância interplanar dos USQDs

está em excelente acordo com o correspondente plano (102) da fase WZ. (SONI; ARORA; SAPRA, 2013) o contorno ao redor dos USQDs de CdSe está relacionado com a concha de CdS (0,83 nm). (ALMEIDA SILVA *et al.*, [s. d.]

Imagens HRTEM de nanocompósitos rGO/USQDs mostraram que o aumento da concentração de USQDs do CdSe/CdS favorece interações na região do planar do rGO. Estas interações planares estão em excelente acordo com os resultados de FTIR (Figura 21). Além disso, observa-se que os USQDs do CdSe/CdS possuem o mesmo tamanho e estrutura cristalina.

Os espectros FL de USQDs de CdSe/CdS, rGO e nanocompósitos de 18GO: xCdSe/CdS USQDs ($x = 1, 6$ e 12) são mostrados na Figura 23. A banda de luminescência de USQDs de CdSe/CdS esta em torno de 540 nm.

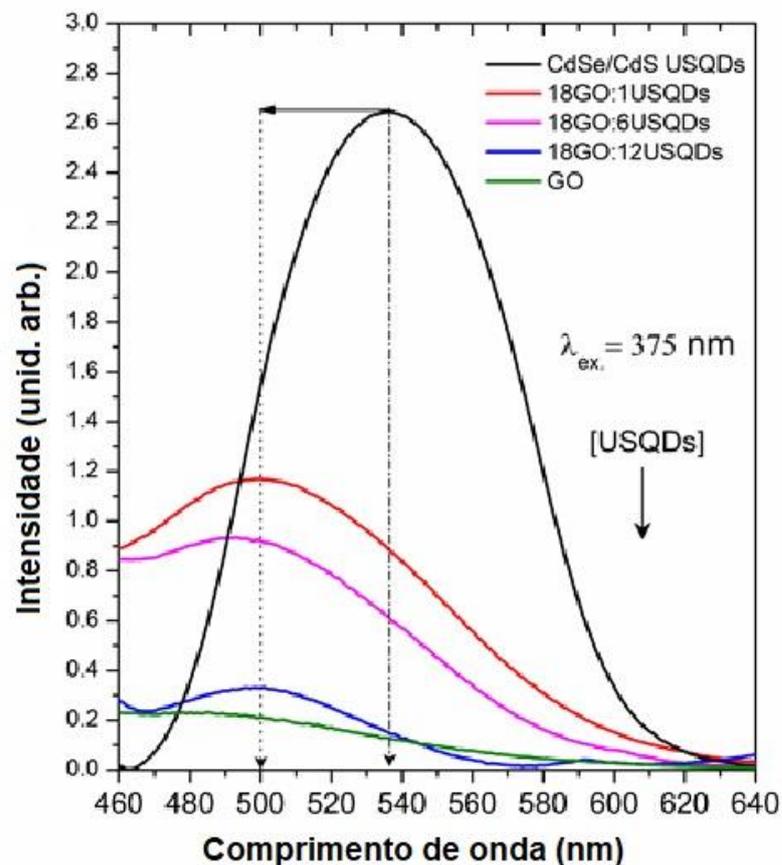


Figura 23 Espectro PL a temperatura ambiente, de USPQs de CdSe/CdS, rGO e nanocompósitos de 18GO: xUSQDs com ($x = 1, 6$ e 12).

Nos espectros FL dos nanocompósitos observados, um *blueshift* de luminescência é causada pela distribuição uniforme de USQDs nas bordas rGO. (DEBGUPTA; PILLAI, 2013; GEORGAKILAS *et al.*, 2012). FL de USQDs de

CdSe/CdS e 18GO/12USQDs têm a mesma massa; então, a supressão de fotoluminescência do nanocompósito é indicativo das interações eletrônicas entre o estado excitado de CdSe/CdS e o rGO. Este resultado está em excelente acordo com a literatura; à medida que a fração de massa de GO:USQDs aumenta, há um decrescimento na luminescência do nanocomposite. (MKHALID; SHAWKY, 2020) Os resultados fornecem evidências de que, além da transferência de energia, uma via de transferência de elétrons serve para controlar a desativação do Estado excitado de CdSe para GO. (XU *et al.*, 2014)

O estudo de fluorescência resolvida no tempo foi realizado para confirmar o processo de transferência de energia/elétron de USQDs de CdSe/CdS para o rGO (Figura 24). O decaimento do estado excitado de elétrons foto gerados em QDs para entidades adjacentes, com analitos conjugados, pode ocorrer via FRET. (CHEN *et al.*, 2010) O relaxamento por meio desta via não envolve transferência de elétrons, e, portanto, é muito significativo para sistemas composto de QDs emicondutores e rGO projetado para uma melhor transferência de elétrons. Assim, FRET entre QDs e GO pode desenvolver uma plataforma sensível e seletiva na detecção de emissões de PL.

A Figura 24a mostra todas as curvas de decaimento PL de USQDs de CdSe/CdS e nanocompósitos (18GO: xUSQDs, x = 1, 6 e 12). Medidas de curvas de decaimento PL foi realizada várias vezes para cada amostra, de 552 nm, sob comprimento de onda de excitação em 366 nm.

Um modelo de decaimento de três exponenciais foi utilizado para o ajuste das curvas de decaimento de luorescência $I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}$, onde $I(t)$ é a intensidade de fluorescência dependente do tempo, A é a amplitude, e τ é o tempo de vida (JUNG; CHU, 2014b). Este modelo foi utilizado porque temos a contribuição de três componenes uma atribuida ao rGO e duas aos QDs (uma para o núcleo e a outra para a casca). A intensidade do tempo de vida médio ponderado, $\langle \tau_{Ave} \rangle$, é definido como:

$$\langle \tau_{Ave} \rangle = \frac{\sum_i A_i \cdot \tau_i^2}{\sum_i A_i \cdot \tau_i}$$

Curvas de decaimento PL de USQDs de CdSe/CdS e nanocompósitos 18GO: xUSQDs, com x = 1, 6 e 12 são mostradas em Fig. 27a.

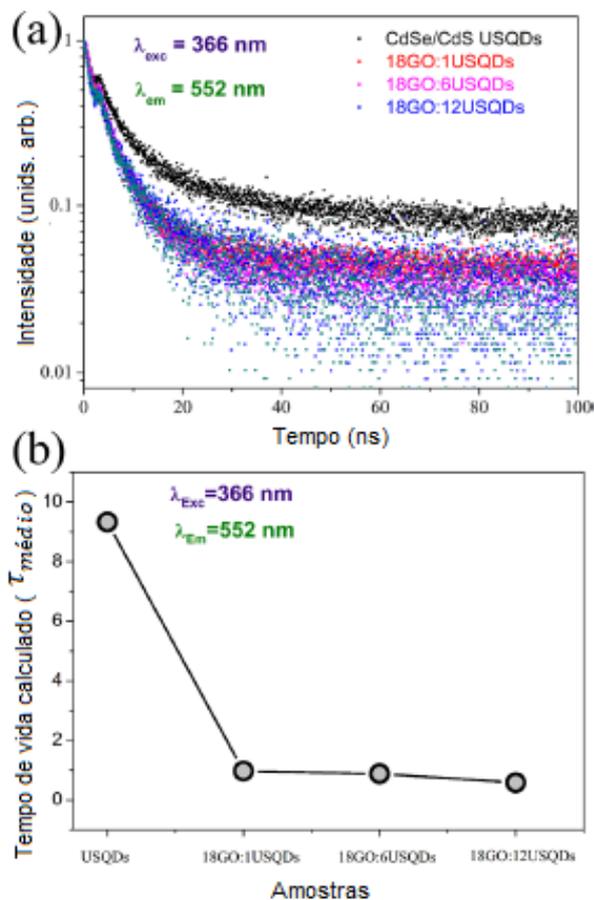


Figura 24 Curvas de decaimento PL de USQDs de CdSe/CdS e nanocompósitos de 18GO: x USQDs ($x=1, 6$ e 12), (b) tempo de vida calculado (ns).

Uma redução substancial nas curvas de decaimento PL de USQDs CdSe/CdS (9,33 ns) quando comparado com nanocompósito 18GO:1USQDs (0,97 ns) que estão bem em consonância com o que está descrito na literatura (ver tabela1). (JENRETTE *et al.*, 2015; JUNG; CHU, 2014b; LI *et al.*, 2015; LIGHTCAP; KAMAT, 2012) Esta diferença no tempo de vida médio de emissão confirma a presença de um caminho não radiativo de interação eletrônica significativa ou FRET entre os USQDs CdSe/CdS e o rGO. Neste processo de *supressão* de emissões do nanocomposito, o aumento da concentração de USQDs de CdSe/CdS na superfície rGO também aumenta os processos de transferência de elétrons e energia, responsáveis pela desativação de estados excitados de USQDs.

Aumentando a concentração de USQDs de CdSe/CdS de 6, 12 e 18, nos 18GO: x USQDs, observa-se que o tempo de vida calculado de USQDs de

CdSe/CdS diminui para 0,88, 0,58 e 0,39 ns, respectivamente (ver Figura 24b e Tabela 1). Portanto, o decréscimo do tempo de vida deve-se à transferência de elétrons fotoexcitados de USQDs de CdSe/CdS para rGO.

Tabela 4 valores do tempo de vida calculado via ajuste com três exponenciais para USQDs de CdSe/CdS e nanocompósitos (18GO: xUSQDs, com x= 1, 6 e 12).

Amostra	Vida útil $\langle \tau_{Ave} \rangle$ (ns)
A – CdSe/CdS USQDs	9,33
B – 18GO:1USQDs	0,97
C- 18GO:6USQDs	0,88
D - 18GO:12USQDs	0,58

Quatro eletrodos modificados foram caracterizados pela voltametria cíclica (Figura 25). Para a solução $K_4[Fe(CN)_6]$, o eletrodo rGO puro mostra um pico de oxidação quase reversível controlado por difusão ($E_{pa} = +0,387V$ a $0,050 V s^{-1}$); no entanto, a presença dos QDs causou alterações em seu perfil de voltametria.

Há aumentos graduais das intensidades atuais de pico de oxidação de acordo com a concentração de CdSe e uma diminuição no ΔE_p (ΔE_p 1USQDs = 303 mV; ΔE_p 6USQDs = 236 mV; e ΔE_p 12USQDs = 160 mV), promovendo melhor reversibilidade do pico e aumento da transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e o sistema Fe^{+3} / Fe^{2+} . O eletrodo do nanocomposito 18GO:12CdSe foi suficientemente condutivo, e que poderia ser usado como um eletrodo para várias reações eletroquímicas e como um sensor.

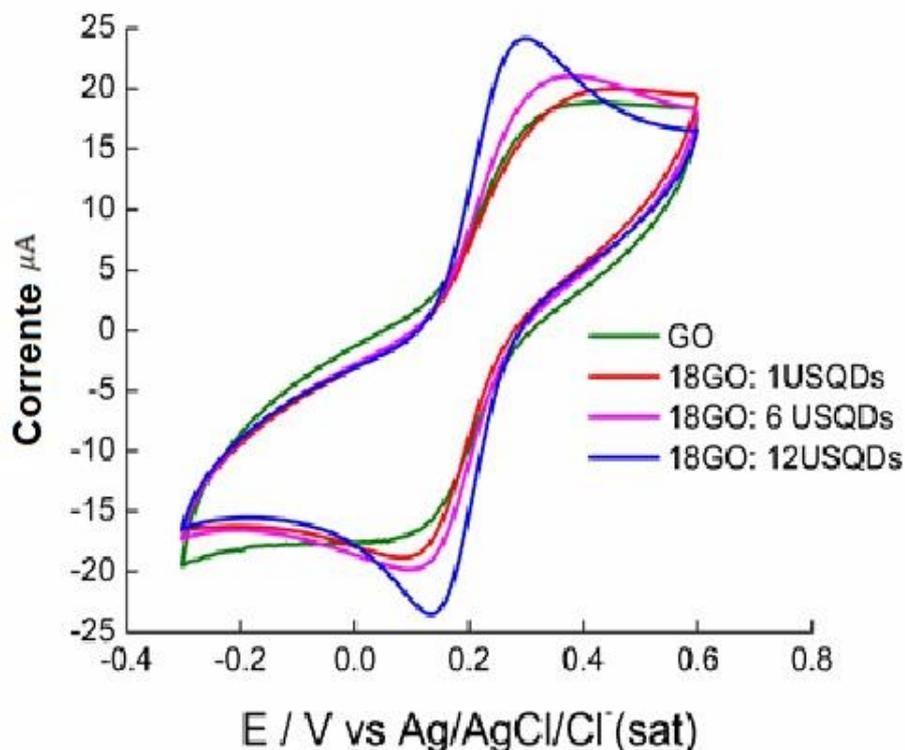


Figura 25 Voltamogramas cíclicos de solução 1mM de $K_4[Fe(CN)_6]$, tampão fosfato pH 7.0. de GO puro; 18GO:1USQDs, 18GO:6USQDs, e Linha Verde 18GO:12USQDs eletrodos de carbono vítreo modificados, taxa de varredura $0,050 V.s^{-1}$.

A Figura 26 mostra a resposta de fotocorrente versus tempo de nanocomposito de 18GO:12USQDs e GO sob ciclos de iluminação laser "ON-OFF" em todo o floco em dois comprimentos de onda com bias aplicado de 2V. Fontes de laser de onda contínua no ultravioleta ($\lambda = 375 nm$) e visíveis ($\lambda = 532 nm$) com potência de 8 mW foram usadas nas medida de fotocorrente versus tempo.

Verificou-se que a resposta fotocorrente do floco GO-USQDs é relativamente reversível e estável, como mostrado na Figura 26(a), a partir da qual podemos ver que a corrente pode aumentar drasticamente sob cada irradiação para ambos os comprimentos de onda de excitação e se recupera rapidamente no escuro. (KIM, *et al* 2016; TIWARI, *et al* 2020)

Os resultados indicam que os elétrons e buracos fotoinduzidos nos USQDs de CdSe/CdS preferem transferir separadamente para o GO. Esquemáticamente, sob irradiação da luz, os elétrons são excitados da banda

de valência (VB) do CdSe até sua banda de condução (CB) para formar pares elétrons-buracos fotogerados. Como a borda da CB de USQDs de CdSe/CdS é mais negativa do que o nível Fermi de GO, os elétrons fotogerados na CB dos USQDs de CdSe/CdS transferido para GO. Como um aceitador de elétrons, GO é benéfico para a transferência de elétrons de USQDs de CdSe/CdS para si mesmo TIWARI, *et al* 2020.

Para comparação, foram realizados experimentos de controle em GO puro. Como é mostrado na Figura 26(B), quando iluminado a 375 nm (3.3 eV), GO puro mostra uma fotocorrente muito fraca porque GO (bandgap 2.7 eV) poderia ser excitado por esta fonte de luz. No entanto, quando iluminado a 532 nm (2,33 eV), não foi observada fotocorrente. A fotocorrente para o floco GO puro era inexistente porque GO não pode ser excitado com este comprimento de onda. O resultado confirma que a fotocorrente melhorada do nanocomposito deve-se à sinergia do GO e dos USQDs de CdSe/CdS/CdS.

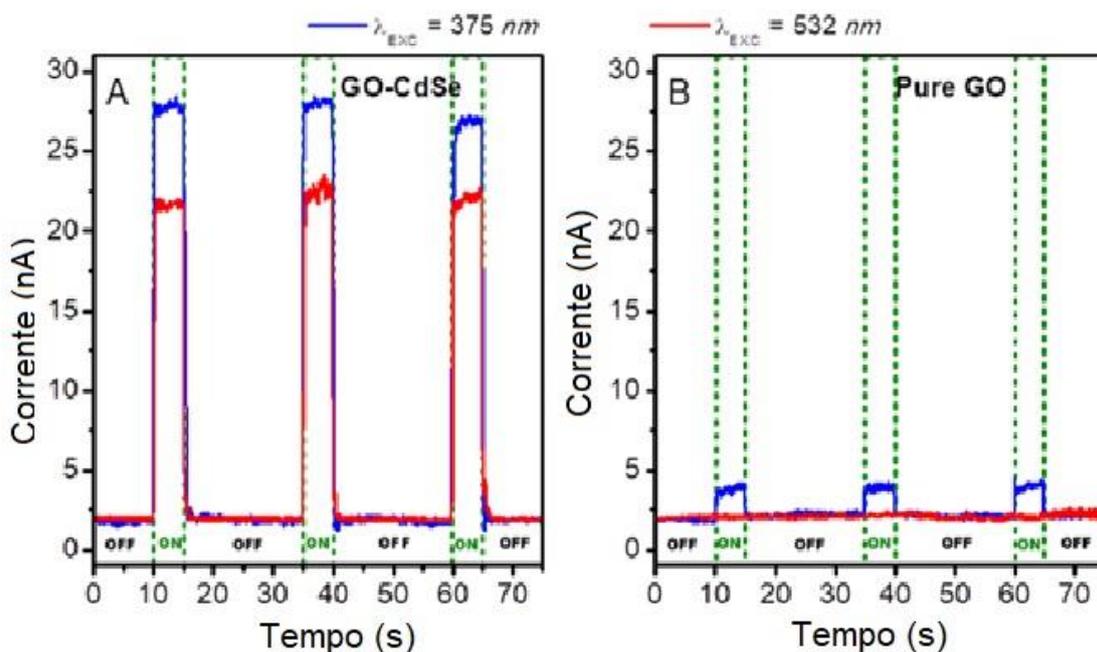


Figura 26 Resposta de fotocorrente versus tempo de USQDs de GO-CdSe/CdS e GO puro sob ciclos de iluminação laser "ON-OFF" em todo o floco em dois comprimentos de onda com uma bia aplicada de 2V.

Capítulo 5

5 Conclusões

Neste estudo, inicialmente, foram sintetizados o óxido de grafeno reduzido utilizando o método de Hummers modificado, um método já bem estabelecido na literatura. A confirmação da formação do rGO foi obtida a partir de medidas de difração de raios X, Espectros Raman e FTIR. No difratograma de DRX de rGO foi observado uma banda amorfa em $2\theta = 24,9^\circ$ que é atribuído aos planos de difração (0, 0, 2) característico do rGO. Além disso, quando comparado ao difratograma do grafite não foi observado o pico de difração em $2\theta = 26,7^\circ$ que é atribuído ao plano (0, 0, 2) do grafite, dando indícios da formação de óxido de grafeno. Nos espectros Raman do GO foram observadas duas bandas uma em 1364 cm^{-1} e outra em 1584 cm^{-1} que são atribuídas as bandas D e G, respectivamente. Esta banda em 1364 cm^{-1} é comumente observadas na literatura quando rGO é formado, logo, o aparecimento dessa banda nas nossas amostras nos leva a acreditar que GO foi formado. Nas medidas de FT-IR foram observadas bandas de absorção em 1728 cm^{-1} , 1581 cm^{-1} , 1221 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} que são atribuídas aos grupos funcionais C = O, C = C, C - O e OH, respectivamente. Este resultados estão de acordo com os dados de DRX e Raman dando evidências de que GO foi formado. Em seguida, relatamos a formação de nanocompositos GO-CdSe/CdS USQDs utilizando uma metodologia de ligação covalente. A comprovação da formação e propriedades ópticas e elétricas aprimoradas do nanocompositos GO-CdSe/CdS USQDs foram feitas por medidas de HRTEM, FT - IR, PL, PL com resolução temporal, CV e respostas de fotocorrente sobre ciclos iluminação ON/OFF. Medidas de FT-IR mostraram a formação da ligação covalente entre os grupos hidroxilas dos USQDs e os grupos carboxílicos de rGO ocorreram em baixas concentrações, contudo, em altas concentrações de USQDs interações também ocorrem na região planar. Imagens de HRTEM concordaram bem com os dados de FT-IR. O quenching luminescente com o aumento da fração de massa de USQDs é um indicativo de interação eletrônica entre o estado excitado dos USQDs de

CdSe/CdS e o rGO. No estudo de fluorescência resolvida no tempo observou-se que a desativação do estado excitado é devido ao processo de transferência de elétrons. Medidas de VC mostraram o aumento da condutividade com a variação crescente de USQDs de CdSe/CdS. Nos resultados de resposta de fotocorrente o floco GO-USQDs mostrou ser relativamente reversível e estável. Disto temos visto que a corrente pode aumentar gradativamente com a excitação de um certo comprimento de onda e retornar rapidamente na ausência de excitação. Portanto, temos demonstrado que as propriedades ópticas e elétricas podem ser controladas em função da concentração de massa de USQDs de CdSe/CdS nos nanocompostos de GO-USQDs.

Trabalhos futuros

Mediante as excelentes propriedades ópticas e elétricas identificadas em nosso estudo em futuros trabalhos desejamos:

- O utilizar o nanocompósito rGO-CdSe/CdS como um fotocatalizador para a reação de poluentes ambientais.
- Utilizar o nanocompósito rGO-CdSe/CdS como uma aplicação de célula solar.
- Investigar o nanocompósito rGO-CdSe/CdS na área biológica como um biosensor ou marcador biológico.

Artigo publicado dessa tese

Tuning the Optical and Electrical Properties of rGO-CdSe/CdS Ultrasmall Quantum Dots Nanocomposites

RETURN TO ISSUE | < PREVIOUS C: PHYSICAL PROPERTI... NEXT >

Tuning the Optical and Electrical Properties of rGO-CdSe/CdS Ultrasmall Quantum Dot Nanocomposites

Rosinildo Fideles do Nascimento, Anielle Christine Almeida Silva*, Tasso O. Sales, Artur F. Sonsin, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, Samuel T. Souza, Ygor M. de Oliveira, Fabiane C. de Abreu, and Noelio Oliveira Dantas*

Cite this: *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 12, 6805–6811

Publication Date: March 18, 2021

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09813>

Copyright © 2021 American Chemical Society

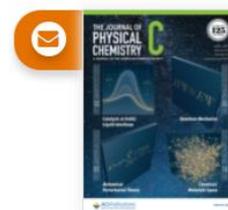
[RIGHTS & PERMISSIONS](#)

Article Views	Altmetric	Citations
325	-	1

LEARN ABOUT THESE METRICS

Share Add to Export



The Journal of Physical Chemistry C

Referências:

ADEGOKE, O. *et al.* Alloyed quaternary/binary core/shell quantum dot-graphene oxide nanocomposite: Preparation, characterization and application as a fluorescence “switch ON” probe for environmental pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 70–78, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.242>

ALMEIDA, A. J. *et al.* Charge Trapping Defects in CdSe Nanocrystal Quantum Dots. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 25, p. 13763–13770, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00910>

ALMEIDA SILVA, A. *et al.* Shell Thickness Modulation in Ultrasmall CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS Core/Shell Quantum Dots 1-Thioglycerol. **ACS Nano**, v. 8, n. 2, p. 1913–1922, 2014. <https://doi.org/10.1021/nn406478f>

ALMEIDA SILVA, A. C. *et al.* Controlling the cytotoxicity of CdSe magic-sized quantum dots as a function of surface defect density. **Nano Letters**, v. 14, n. 9, p. 5452–5457, 2014. <https://doi.org/10.1021/nl5028028>

BECERRIL, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, n. 3, p. 463–470, 2008. <https://doi.org/10.1021/nn700375n>

BERNAL, J. D. The Structure of Graphite. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 106, n. 740, p. 749–773, 1924. <https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0101>

CASTRO, K. L. S. *et al.* Calcium incorporation in graphene oxide particles: A morphological, chemical, electrical, and thermal study. **Thin Solid Films**, v. 610, p. 10–18, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.042>

CHANG, H.; WU, H. Graphene-based nanocomposites: Preparation, functionalization, and energy and environmental applications. **Energy and Environmental Science**, v. 6, n. 12, p. 3483–3507, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ee42518e>

CHEN, Z. *et al.* Energy transfer from individual semiconductor nanocrystals to graphene. **ACS Nano**, v. 4, n. 5, p. 2964–8, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn1005107>

CHRISTY, a. a.; OZAKI, Y.; GREGORIOU, V. G. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Elsevier**, p. 376, 2001.

DANIEL R. DREYER, SUNGJIN PARK, C. W. B. and R. S. R. The chemistry of graphene oxide. **The Royal Society of Chemistry**, v. 39, p. 228–240, 2010. <https://doi.org/10.1039/B917103G>

DEBGUPTA, J.; PILLAI, V. K. Thiolated graphene-a new platform for anchoring CdSe quantum dots for hybrid heterostructures. **Nanoscale**, v. 5, n. 9, p. 3615–

3619, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3nr00363a>

DONG, Y. *et al.* Highly selective NO₂ sensor at room temperature based on nanocomposites of hierarchical nanosphere-like α -Fe₂O₃ and reduced graphene oxide. **RSC Adv.**, v. 4, n. 101, p. 57493–57500, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA10136G>

ELGRISHI, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

FAKHRI, P.; NASROLLAHZADEH, M.; JALEH, B. Graphene oxide supported Au nanoparticles as an efficient catalyst for reduction of nitro compounds and Suzuki–Miyaura coupling in water. **RSC Adv.**, v. 4, n. 89, p. 48691–48697, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA06562J>

FENG, J. *et al.* Synthetic routes of the reduced graphene oxide. **Chemical Papers**, v. 74, n. 11, p. 3767–3783, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01196-0>

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition. **Elsevier**, p. 356, 2003.

GEORGAKILAS, V. *et al.* Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6156–6214, 2012. <https://doi.org/10.1021/cr3000412>

GOVOROV ALEXANDER, HERNÁNDEZ MARTÍNEZ PEDRO LUDWIG, D. H. V. Understanding and Modeling Förster-type Resonance Energy Transfer (FRET): Introduction to FRET. **Springer** v. 1, 2006.

GUDARZI, M. M.; SHARIF, F. Enhancement of dispersion and bonding of graphene-polymer through wet transfer of functionalized graphene oxide. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 12, p. 1017–1031, 2012. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.107>

HARRISON, M. T. *et al.* Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 1–2, p. 295–307, 2000. <https://doi.org/10.1351/pac200072010295>

HUANG, Y. Q. *et al.* Photoelectrical response of hybrid graphene-PbS quantum dot devices. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 14, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4824113>

HUNT, A.; KURMAEV, E. Z.; MOEWES, A. Band gap engineering of graphene oxide by chemical modification. **Carbon**, v. 75, p. 366–371, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.015>

ISHAQ, S. *et al.* Facile synthesis of ternary graphene nanocomposites with doped

metal oxide and conductive polymers as electrode materials for high performance supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 5974, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41939-y>

JANDER, S.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. Energy transfer from CdSe/CdS nanorods to amorphous carbon. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5179–5183, 2011. <https://doi.org/10.1021/nl202370q>

JENRETTE, E. *et al.* Quantum-dot-conjugated graphene oxide as an optical tool for biosensor. **Opt Express**, v. 21, p. 25017-27, 2015. <https://doi.org/10.1364/OE.23.025017>

JUNG, M. H.; CHU, M. J. Comparative experiments of graphene covalently and physically binding CdSe quantum dots to enhance the electron transport in flexible photovoltaic devices. **Nanoscale**, v. 6, p. 9241–9249, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4NR02254H>

KANIYOOR, A.; BABY, T. T.; RAMAPRABHU, S. Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 39, p. 8467, 2010. <https://doi.org/10.1039/c0jm01876g>

KIM, B. S. *et al.* High Performance PbS Quantum Dot/Graphene Hybrid Solar Cell with Efficient Charge Extraction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 22, p. 13902–13908, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02544>

KIM, S.; CHO, M.; LEE, Y. Multifunctional Chitosan–rGO Network Binder for Enhancing the Cycle Stability of Li–S Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 10, p. 1–9, 2020. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907680>

KOOLE, R. **Fundamentals and Applications of Semiconductor Nanocrystals**. Universidade de Utrecht, 2008.

KOPPENS, F. H. L.; CHANG, D. E.; GARCÍA DE ABAJO, F. J. Graphene plasmonics: A platform for strong light-matter interactions. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3370–3377, 2011. <https://doi.org/10.1021/nl201771h>

KUMAR, C. Transmission electron microscopy characterization of nanomaterials. **Springer**, v. 30, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38934-4>

LEE, C. P. and D. C. Crystalline Transformation of Colloidal Nanoparticles on Graphene Oxide. **ACS applied materials e intercafe**, v. 4, n. 1, p. 1021–1029, 2012. <https://doi.org/10.1021/am201666q>

LI, F.; LONG, L.; WENG, Y. A Review on the Contemporary Development of Composite Materials Comprising Graphene/Graphene Derivatives. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/7915641>

LI, Y. *et al.* A biosensing platform for sensitive detection of concanavalin A based on fluorescence resonance energy transfer from CdTe quantum dots to graphene oxide. **New Journal of Chemistry**, v. 39, p. 6092–6098, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00942A>

LIGHTCAP, I. V.; KAMAT, P. V. Fortification of CdSe quantum dots with graphene oxide. Excited state interactions and light energy conversion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 16, p. 7109–7116, 2012. <https://doi.org/10.1021/ja3012929>

Lu, Xihong; Xie Shilei. *et al.* Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. *Chem Soc Ver*, v. 43, p.7581–7593, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3CS60392J>

LUNDIE, M.; ŠLJIVANČANIN. Electronic and optical properties of reduced graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, p. 7632–7641, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5TC00437C>

M.A.VELASCO-SOTO. Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. **Carbon**, v. 93, p. 967–963, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.013>

MA, L. B. *et al.* CoP nanoparticles deposited on reduced graphene oxide sheets as an active electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. **Journal Of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 10, p. 5337–5343, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4TA06458E>

MALARD, L. M. *et al.* Raman spectroscopy in graphene. **Elsevier**, v. 473, p. 51–87, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>

MARCANO, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>

MARTÍN-GARCÍA, B. *et al.* Efficient charge transfer in solution-processed PbS quantum dot-reduced graphene oxide hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 27, p. 7088–7095, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5TC01137J>

MELLO DONEGÁ, C. Nanoparticles: Workhorses of nanoscience. **Springer**, p. 299, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44823-6>

MIROSHNIKOV, Y. *et al.* Do we need covalent bonding of Si nanoparticles on graphene oxide for Li-ion batteries? **Faraday Discussions**, v. 173, p. 391–402, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4FD00089G>

MKHALID, I. A.; SHAWKY, A. Visible light-active CdSe/rGO heterojunction photocatalyst for improved oxidative desulfurization of thiophene. **Ceramics International**, v. 46, p. 20769–20776, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.033>

MOUHAT, F.; COUDERT, F. X.; BOCQUET, M. L. Structure and chemistry of graphene oxide in liquid water from first principles. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15381-y>

NAEIMI, H.; FARAHNAK ZARABI, M. Gold nanoparticles supported on thiol-functionalized reduced graphene oxide as effective recyclable catalyst for synthesis of tetrahydro-4H-chromenes in aqueous media. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 4, p. 1–14, 2018.

<https://doi.org/10.1002/aoc.4225>

NAVAEE, A.; SALIMI, A. Efficient amine functionalization of graphene oxide through the Bucherer reaction: An extraordinary metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **RSC Advances**, v. 5, n. 74, p. 59874–59880, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA07892J>

NETO, A. H. C. *et al.* The electronic properties of graphene. **Rev. Mod física**, v. 81, 2009. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>

NEYSHTADT, S. *et al.* Electronically coupled hybrid structures by graphene oxide directed self-assembly of Cu₂-xS nanocrystals. **Nanoscale**, v. 7, n. 15, p. 6675–6682, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5NR00656B>

NOVOSELOV, A. K. G. & K. S. The rise of graphene. **nature materials**, v. 6, p. 183–191, 2007. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 2009. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>

PARRA, G. G. Interação de pontos quânticos com fotossensibilizadores orgânicos na presença de estruturas nano-organizadas. 2015. <https://doi.org/10.11606/T.59.2015.tde-07042015-114512>

PATRA, S. *et al.* Graphene quantum dots decorated CdS doped graphene oxide sheets in dual action mode: As initiator and platform for designing of nimesulide imprinted polymer. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, p. 627–635, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.12.053>

PEREIRA, A. P. G. **Estudo da Interação ao Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante**. 2009.

PERUMBILAVIL, S. *et al.* White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400-700 nm region. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 5, 2015. <https://doi.org/10.1063/1.4928124>

RAMAN, C. V. A new radiation. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A**, v. 37, n. 3, p. 333–341, 1953. <https://doi.org/10.1007/BF03052651>

RANJAN, P. *et al.* A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30613-4>

RAZA, H. Graphene Nanoelectronics Metrology, Synthesis, Properties and Applications. **Springer**, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22984-8>

SELOPAL, G. S. Core/Shell Quantum Dots Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-46596-4_7

SERODRE, T. *et al.* Surface silanization of graphene oxide under mild reaction conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2488–2499, 2019. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190167>

SILVA, A. C. A. *et al.* Shell thickness modulation in ultrasmall CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS core/shell quantum dots via 1-thioglycerol. **ACS Nano**, v. 8, n. 2, p. 1913–1922, 2014. <https://doi.org/10.1021/nn406478f>

SILVA, A. C. A. *et al.* Biological analysis and imaging applications of CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS core-shell magic-sized quantum dot. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 12, n. 5, p. 1421–1430, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.01.001>

SILVA, A. C. A. *et al.* Magic Sized Quantum Dots as a Theranostic Tool for Breast Cancer. **Recent Studies & Advances in Breast Cancer**, p. 1–10, 2017.

SILVA, A. C. A. *et al.* Biocompatible Magic Sized Quantum Dots: Luminescent Markers and Probes. **State of the Art in Nano-bioimaging**, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72841>

SMANIOTTO, A. **OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO SELETIVA DE ÓXIDO DE GRAFENO COM ESPÉCIES SULFURADAS E FRAGMENTOS ORGÂNICOS**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

SMITH, B. C. Fundamental of Fourier Transform Infrared spectroscopy. **CRC Press**, 2011. <https://doi.org/10.1201/b10777>

SONI, U.; ARORA, V.; SAPRA, S. Wurtzite or zinc blende? Surface decides the crystal structure of nanocrystals. **CrystEngComm**, v. 15, p. 5458, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ce40267c>

TAVAKOLI, M. M. *et al.* Hybrid zinc oxide/graphene electrodes for depleted heterojunction colloidal quantum-dot solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 37, p. 24412–24419, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5CP03571F>

TIWARI, S. K. *et al.* Graphene research and their outputs: Status and prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 15, n. 5, p. 10–29, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>

ULLAH, K. *et al.* Degradation of organic dyes by CdSe decorated graphene nanocomposite in dark ambiance. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, n. 5, p. 437–448, 2015. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.885954>

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527650002>

WU, Q. *et al.* Impacts of Reduced Graphene Oxide in CdS/CdSe Quantum Dots Co-sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 34, p. 18430–18438, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06192>

WISE, F. W. Lead salt quantum dots: the limit of strong confinement. **Accounts of chemical research**, v. 33, p. 236803, 2000. <https://doi.org/10.1021/ar970220q>

XU, J. *et al.* Graphene oxide immobilized with ionic liquids: facile preparation and efficient catalysis for solvent-free cycloaddition of CO₂ to propylene carbonate.

RSC Advances, v. 5, n. 88, p. 72361–72368, 2015.
<https://doi.org/10.1039/C5RA13533H>

XU, Z. **Graphene Properties, Synthesis and Applications**. China: Nova Science, 2012. *E-book*.

XU, Z. *et al.* Covalent functionalization of graphene oxide with biocompatible poly(ethylene glycol) for delivery of paclitaxel. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 19, p. 17268–17276, 2014.
<https://doi.org/10.1021/am505308f>

YANG, Y. *et al.* Multifunctional Reduced Graphene Oxide (RGO) / Fe₃O₄ / CdSe Nanocomposite for Electrochemiluminescence Immunosensor. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 948–955, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.014>

YU, D. *et al.* Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer-heterojunction photovoltaic devices. **ACS Nano**, v. 4, n. 10, p. 5633–5640, 2010.
<https://doi.org/10.1021/nn101671t>

CHEN *et al.* Recent progress in the preparation and application of semiconductor/graphene composite photocatalysts. v. 34, n. 4, p. 621 - 640, 2013. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60530-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60530-0)

ZOU, Q. D. *et al.* Facile synthesis of magic -sized CdSe and CdTe nanocrystals with tunable existence periods. **Nanotechnology**, v. 18, n 40, p 405603, 2007.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/40/405603>