

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

RODOLFO BONOTO ESTEVAM

PREPARAÇÃO DE *QUANTUM DOTS* DE CARBONO: DOPAGEM E APLICAÇÃO
EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.

PONTA GROSSA
2020

RODOLFO BONOTO ESTEVAM

PREPARAÇÃO DE *QUANTUM DOTS* DE CARBONO: DOPAGEM E APLICAÇÃO
EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

PONTA GROSSA
2020

E79 Estevam, Rodolfo Bonoto
Preparação de *Quantum Dots* de carbono: Dopagem e aplicação em dispositivos fotovoltaicos. / Rodolfo Bonoto Estevam. Ponta Grossa, 2020. 87 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.

1. Quantum dots de carbono. 2. Óxido de Grafeno. 3. Esfoliação eletroquímica. 4. Energia solar. I. Garcia, Jarem Raul. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 541.37

TERMO DE APROVAÇÃO


RODOLFO BONOTO ESTEVAM

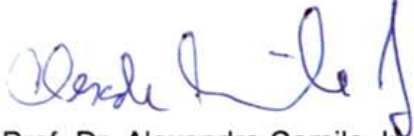
“PREPARAÇÃO DE QUANTUM DOTS DE CARBONO: DOPAGEM E APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador :


Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG/PR


Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues
UTFPR/PR


Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr.
UEPG/PR

Ponta Grossa, 20 de fevereiro de 2020

Dedicado especialmente aos meus pais, Hideraldo Estevam e Viviani Bonoto Estevam, como agradecimento pelo carinho, amor, dedicação e especialmente ao esforço. Se me tornei a pessoa que hoje sou devo isso inteiramente a vocês.

AGRADECIMENTOS

À minha família, meu pai Hideraldo, minha mãe Viviani e meu irmão Jonas. Obrigado por sempre estarem do meu lado me apoiando em minhas decisões. Sem vocês isso não seria possível.

À minha noiva, Suhellem, pela paciência, carinho e amor. Que mesmo estando tão longe se fez tão perto.

Ao Professor, Dr. Jarem Raul Garcia, pela orientação, ensinamentos, liberdade e amizade. Obrigado por acreditar no meu potencial.

Aos meus amigos e colegas do laboratório L-10, Rodolfo, Gustavo, Alex, Tadashi, Marco, Gabriel. Obrigado pelas risadas, pelos conselhos e companheirismo. Graças a vocês as horas dentro do laboratório tornaram-se minutos.

Aos meus colegas de trabalho da Hypera Pharma, a equipe de estabilidade de não-medicamentos, desenvolvimento analítico e pré-formulação. Obrigado por me apoiarem nessa nova etapa da minha vida.

Ao CLABMU e ao grupo de Síntese e Caracterização Espectroscópica de Compostos Orgânicos e Materiais pelas análises realizadas. A Universidade Federal do Paraná, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Ao professor Marcelo Henrique Gehlen pelas análises de Microscopia Confocal de Fluorescência, e pelo suporte técnico.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela oportunidade do ensino superior. Ao Departamento de Química e Colegiado do Curso de Química Tecnológica com Ênfase em Química Ambiental. Especialmente aos professores, cada um deles, pelo conhecimento transmitido, pelas aulas ministradas e pela dedicação em ensinar. É impossível mensurar minha gratidão apenas com apenas palavras. Obrigado por tudo.

E finalmente ao leitor por dedicar um pouco do seu tempo a este trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

“Não importa o quão ruim a vida possa ser, há sempre alguma coisa que você pode fazer e ter sucesso. ”

Stephen Hawking

RESUMO

O presente trabalho é baseado na investigação, desde a etapa de preparação até a aplicação, de um dos alótropos de carbono: os *quantum dots* (QDC). Várias propriedades são observadas nesses materiais, como por exemplo: elevada mobilidade eletrônica, excelente condutividade térmica, além das propriedades ópticas, como o efeito de luminescência. A produção via esfoliação eletroquímica foi escolhida por apresentar vantagens ambientais e econômicas. Grafites provenientes de pilhas exauridas foram submetidos a correntes de 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 mA. Uma das alternativas para melhorar as propriedades ópticas do material é inserção de heteroátomos na estrutura dos QDC. Deste modo foram realizadas reações com N,N-dimetilformamida (DMF), em diferentes proporções, promovendo a dopagem dos QDC com átomos de nitrogênio. As partículas modificadas foram caracterizadas via técnicas morfológicas, estruturais e espectroscópicas. Os QDC preparados foram aplicados na fabricação de dispositivos fotovoltaicos sensibilizados por corantes, buscando entender a influência do material na célula solar.

Palavras-chave: Quantum dots de carbono. Óxido de Grafeno. Esfoliação eletroquímica. Energia solar.

ABSTRACT

The present work is based on investigation, since the preparation step to application, one of the carbon allotropes: the quantum dots (CQD). Many properties are observed in these materials, for example: high electronic mobility, excellent thermal conductivity, in addition to optical properties, as luminescent effect. The production via electrochemical exfoliation was chosen to be used because it presents advantages in sustainability and economy. Graphite from exhausted batteries were submitted to 0.1 mA; 0.5 mA; 1.0 mA and 1.5 mA currents. One of those alternatives to improve the optical properties is the chemical reaction with heteroatoms, and its structural insertion. That way, were realized reactions with N,N-dimethylformamide (DMF) in different proportions promoting the CQD doping with nitrogen atoms. The modified particles were characterized via structural, morphological and spectroscopic techniques. The prepared CQD were applied in production of Dye-Sensitized Solar Cell, trying to understand the material influence in the photovoltaic device.

Keywords: Carbon Quantum Dots. Graphene Oxide. Electrochemical exfoliation. Solar Energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	- Processo de geração de corrente elétrica na célula solar.	19
GRÁFICO 1	- Eficiência <i>versus</i> o custo por metro quadrado dos dispositivos fotovoltaicos de cada geração.	20
GRÁFICO 2	- Histórico da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.	21
GRÁFICO 3	- Curva $j \times V$ obtida por meio de medidas fotovoltaicas.	22
FIGURA 2	- Representação de um DSSC juntamente com os processos para a geração de energia.	24
FIGURA 3	- (a) Estrutura do corante a base de Rutênio utilizada por Grätzel e (b) corante N3 utilizado por Nazeeruzzin em 1993.	25
FIGURA 4	- Folha de grafeno (2D) e derivados do material, fulereno (0D), nanotubo (1D) e grafite (3D).	26
FIGURA 5	- Estrutura do Óxido de Grafeno.	27
FIGURA 6	- Representação das estruturas das diferentes classes dos <i>Quantum Dots</i> de carbono.	28
FIGURA 7	- (a) Estrutura do dispositivo criado por Mihaela Kusko et. al. (b) Diagrama de cascata para o processo de geração de corrente elétrica no dispositivo.	30
FIGURA 8	- Dispositivo fotovoltaico conectado ao potenciostato pronto para a análise de fotocorrente.	34
FIGURA 9	- Esquema representativo da formação de espécies radicalares e da oxidação da superfície do eletrodo, exemplificando o mecanismo de esfoliação proposto.	38
GRÁFICO 4	- Cronopotenciograma do processo de esfoliação do eletrodo de grafite frente a diferentes correntes aplicadas.	39
FIGURA 10	- Imagens de MEV para o (a) eletrodo não esfoliado, e eletrodos esfoliados em (b) 0,1 mA, (c) 0,5 mA, (d) 1,0 mA e (e) 1,5 mA.	42
GRÁFICO 5	- Gráfico de DLS da distribuição de tamanho de partículas de OG usando (a) 1,0 mA e (b) 1,5 mA.	44
GRÁFICO 6	- Espectro de espalhamento Raman para (de cima para baixo) grafeno, grafite altamente orientado, nanotubo de carbono de parede simples, grafeno danificado, nanocone de carbono de parede simples e carbono amorfo.	46

GRÁFICO 7	- Espectro de Espalhamento Raman para (a) o eletrodo de grafite não esfoliado, (b) esfoliado a 0,1 mA, (c) 0,5 mA, (d) 1,0 mA e (e) 1,5 mA.....	47
GRÁFICO 8	- Relação (a) D/G e (b) 2D/G versus a carga por área aplicada na esfoliação eletroquímica, onde o ponto em 0 C cm ⁻² representa o grafite antes da esfoliação.	49
GRÁFICO 9	- Espectro de UV-Vis para as partículas obtidas por meio da esfoliação em diferentes correntes	50
FIGURA 11	- Imagem das soluções obtidas em diferentes correntes.....	52
GRÁFICO 10	- Espectro de fluorescência, com excitação em 230 nm, para as nanopartículas de OG esfoliadas em diferentes correntes.	53
GRÁFICO 11	- Intensidade do comprimento de onda de emissão das soluções e a relação D/G do Raman feito para os eletrodos versus a carga aplicada para cada eletrodo.....	55
FIGURA 12	- Imagens de microscopia confocal de fluorescência para as partículas esfoliadas em (a, b) 0,5 mA, (c, d) 1,0 mA e (d, e) 1,5 mA.	56
FIGURA 13	- Imagens de MET para (a, b, c, d) suspensão de OG esfoliado a 1,5 mA e (e, f, g) OG esfoliado a 1,0 mA.	58
FIGURA 14	- Mecanismos de reação proposto para a modificação dos QDC.....	61
GRÁFICO 12	- (a) Espectro de FTIR para os QDC antes e após a modificação com DMF. (b) Banda da carbonila e estrutura do grupo amida antes (c) e após a modificação.	63
GRÁFICO 13	- Espectro de espalhamento Raman para as amostras (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF, (d) QDC 2:1 DMF.....	64
FIGURA 15	- Imagem de AFM sobre (a) substrato de muscovita das amostras (b) QDC, (c) QDC 1:1 DMF, (d) QDC 1:2 DMF e (e) QDC 2:1 DMF	65
FIGURA 16	- Perfil das imagens de AFM para as amostras (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF e (d) QDC 2:1 DMF	67
GRÁFICO 14	- Distribuição de tamanho das partículas encontradas no AFM para (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF e (d) QDC 2:1 DMF.	69
FIGURA 17	- Imagens das partículas de (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF e (d) QDC 2:1 DMF.	71
GRÁFICO 15	- Espectro de UV-Vis para os QDC antes e após a dopagem.	73

GRÁFICO 16	- Espectro de Fluorescência com $\lambda_{ex}=230$ nm para os QDC antes e após as reações de dopagem.	75
GRÁFICO 17	- Variação do comprimento de onda de excitação para (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF, (d) QDC 2:1 DMF e (e) o gráfico de λ_{ex} por intensidade para todas as amostras.	76
FIGURA 18	- Diagrama de bandas e mecanismo de luminescência para (a) QDC e (b) QDC/N, dopados com nitrogênio.	77
GRÁFICO 18	- Curva ixV para o dispositivo fabricado com QDC como sensibilizador.	79
GRÁFICO 19	- Curva ixV para o dispositivo fotovoltaico sensibilizado por Rodamina B, e o dispositivo híbrido contendo QDC.	80

LISTAS DE TABELAS

- TABELA 1 - Média, erro e desvio padrão da relação D/G e 2D/G para o eletrodo de grafite polido e os grafites esfoliados. 48
- TABELA 2 - Concentração de nanopartículas obtidas por meio da pesagem do eletrodo antes e depois da esfoliação eletroquímica e a sua respectiva absorção no UV-Vis. 51
- TABELA 3 - Valores de rugosidade média (Ra) e da altura máxima do pico (Rp) para os substratos contendo os QDC antes e após as modificações. 677
- TABELA 4 - Valores de Potencial Zeta para as suspensões de QDC, antes e após as modificações. 688
- TABELA 5 - Média de tamanho das partículas e erro padrão associado para cada amostra. 69
- TABELA 6 - Tabela com os valores de porcentagem em massa pra emissão de K α para os átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio. 72
- TABELA 7 - Valores de band gap óptico calculados para as dispersões de QDC antes e após a dopagem com nitrogênio. 74
- TABELA 8 - Resultados das respostas eletroquímicas dos dispositivos obtidos. 80

LISTAS DE SIGLAS E SIMBOLOS

GF – Grafeno.

OG – Óxido de grafeno.

QD – Quantum dot.

J_{sc} – Densidade de corrente de curto circuito (do inglês, *current density at short circuit*).

V_{oc} – Voltagem de circuito aberto (do inglês, *open circuit voltage*).

j_{max} – Densidade de corrente máxima.

V_{max} – Tensão máxima.

FF – Fator de preenchimento (do inglês, *Fill fator*).

η – Eficiência.

P_{in} – Potência incidida.

DSSC – Células sensibilizadas por corante (do inglês, *Dye-Sensitized Solar Cell*).

TiO₂ – Dióxido de Titânio.

I⁻ – Iodeto.

DMF – N,N – dimetilformamida.

QDC – Quantum dots de carbono.

QDC 1:1 DMF – *Quantum dots* de carbono modificados com DMF, na proporção 1:1 (v/v).

QDC 2:1 DMF – *Quantum dots* de carbono modificados com DMF, na proporção 2:1 (v/v).

QDC 1:2 DMF – *Quantum dots* de carbono modificados com DMF, na proporção 1:2 (v/v).

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

EDS – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (do inglês, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

LED – Diodo emissor de luz (do inglês, *light-emitting diode*).

NaF – Fluoreto de sódio.

HCl – Ácido clorídrico.

H₂PtCl₆ · 6 H₂O – Ácido hexacloroplatínico hexahidratado.

I₂ – Iodo.

NaI – iodeto de sódio.

ITO – óxido de estanho dopado com índio (do inglês, *Indium tin oxide*).

Ag/AgCl – Prata/cloreto de prata.

FEG-SEM – Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo (do inglês, *Field Emission Gun-Scanning Electron Microscope*).

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared*).

KBr – Brometo de Potássio.

AFM – Microscopia de força atômica (do inglês, *Atomic Force Microscopy*).

NH₄Cl – Cloreto de amônio.

NaClO₄ – Perclorato de sódio.

K₂SO₄ – Sulfato de potássio.

SO⁴⁻ – ânion sulfato.

ΔE – Diferença de potencial.

mV – Milivoltz

v – velocidade da reação.

j_a – densidade de corrente anódica.

F – constante de Faraday.

DLS – Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês *Dynamic Light Scattering*)

HOPG – Grafite pirolítico altamente orientado (do inglês, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*).

C cm⁻² – Coulomb por centímetro quadrado.

π → π* – Transição eletrônica do orbital ligante π para o orbital anti-ligante π* no estado excitado.

n → π* – Transição proibida do orbital não-ligante n para o orbital anti-ligante π* no estado excitado.

sp² – Hibridização molecular ocasionada entre átomos que formam uma ligação dupla.

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

R_a – Rugosidade média.

R_p – Altura máxima do pico encontrado na morfologia da amostra, a partir do valor de R_a.

h – Constante de Planck.

eV – Eletronvolt.

E_g^{opt} – band gap óptico.

c – velocidade da luz.

λ_{on} – comprimento de onda *on-set*.

λ_{ex} – comprimento de onda de excitação.

λ_{em} – comprimento de onda de emissão.

TiO₂/QDC – Dispositivo composto de dióxido de titânio e *quantum dots* de carbono.

TiO₂/Rd – Dispositivo composto de dióxido de titânio e Rodamina B.

TiO₂/QDC/Rd – Dispositivo composto de dióxido de titânio, *quantum dots* de carbono e Rodamina B.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	ENERGIA FOTOVOLTAICA.....	18
1.2	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	19
1.3	PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.	22
1.4	CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE.....	23
1.5	GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO E QUANTUM DOTS DE CARBONO	25
1.5.1	Aplicação Dos QDC Em Dispositivos Fotovoltaicos	29
2	OBJETIVOS	31
2.1	OBJETIVO GERAL.....	31
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	MATERIAIS	32
3.2	MÉTODOS	32
3.2.1	Limpeza Dos Grafites	32
3.2.2	Preparo Dos Quantum Dots De Carbono (QDC).....	32
3.2.3	Reação Química Com N,N-Dimetilformamida	33
3.2.4	Fabricação Dos Dispositivos Fotovoltaicos	33
3.2.5	Caracterização Dos Materiais Obtidos.	34
3.2.5.1	Cronopotenciometria	34
3.2.5.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	34
3.2.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
3.2.5.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	35
3.2.5.5	Microscopia de Força Atômica (AFM)	35
3.2.5.6	Espectrometria no UV-Visível.....	35
3.2.5.7	Espectrometria de Fluorescência	36
3.2.5.8	Curva ixV para os dispositivos fotovoltaicos.....	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	MECANISMO DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS GRAFITES PROVENIENTES DE PILHAS EXAURIDAS.	37
4.1.1	Cronopotenciometria.....	40
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
4.1.3	Espalhamento Dinâmico de Luz	43

4.1.4	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	46
4.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS QUANTUM DOTS DE CARBONO OBTIDOS PELA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÔDICA DOS GRAFITES DE PILHAS EXAURIDAS	50
4.2.1	UV-Visível.....	50
4.2.2	Fluorescência	52
4.2.3	Microscopia Confocal de Fluorescência.....	57
4.2.4	Microscopia Eletronica de Transmissão.....	59
4.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA-ESTRUTURAL DOS QDC: REAÇÃO QUÍMICA COM N,N - DIMETILFORMAMIDA	61
4.3.1	Espectroscopia De Infravermelho Com Transformada De Fourier.....	61
4.3.2	Espectroscopia De Espalhamento Raman	63
4.3.3	Microscopia De Força Atômica.....	65
4.3.4	Microscopia Eletrônica De Varredura	70
4.3.5	Espectroscopia De Raios X Por Dispersão De Energia.	72
4.3.6	Espectroscopia UV-Vis	72
4.3.7	Espectroscopia De Fluorescência	74
4.4	APLICAÇÃO DOS QDC EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS SENSIBILIZADOS POR CORANTE.....	78
5	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o suprimento energético mundial vem sendo pauta nas principais discussões entre as nações, bem como o consumo e escassez dos combustíveis fósseis, uma vez que é previsto um aumento de 28% no consumo energético mundial. Diante desta problemática a sociedade científica direciona a atenção ao desenvolvimento de novas tecnologias a fim de produzir energia de forma limpa e de baixo custo, por exemplo, dispositivos fotovoltaicos. A energia que o Sol fornece para a superfície da Terra é cerca de 10.000 vezes maior que a taxa energética consumida atualmente. Sendo assim, para suprir a demanda energética mundial seria necessário o recobrimento de apenas 0,1% da superfície terrestre com dispositivos fotovoltaicos com 10 % de eficiência de conversão. Atualmente a China é a maior produtora de energia solar mundial, com aproximadamente 18,3%, sendo 247 TW o total produzido.^{1,2}

As grandes dificuldades encontradas nessa tecnologia são a eficiência de conversão dos dispositivos fotovoltaicos, bem como sua vida útil. Alguns pesquisadores reportaram valores superiores a 40%, entretanto os materiais e métodos utilizados inviabilizam a aplicação desses dispositivos em larga escala. Desta forma, há um aumento significativo nos estudos envolvendo novos materiais que possam aumentar a eficiência e diminuir o custo desta tecnologia para a sua aplicação.

As células solares sensibilizadas por corantes vem sendo uma alternativa para o alto custo de fabricação. O método proposto por Grätzel e O'Regan consiste na utilização de um composto com elevada absorvidade juntamente com um semicondutor, no caso dióxido de titânio (TiO_2), sobre a superfície de um filme condutor para a produção de energia. A simplicidade do método e o custo de fabricação chamou a atenção dos pesquisadores, que hoje buscam melhorar as propriedades dos dispositivos mantendo o equilíbrio com a baixa despesa.^{3,4}

Dentre os materiais mais estudados na última década, o grafeno (GF) destaca-se devido as ótimas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas. Apesar das qualidades do material, sua obtenção ainda é inviável em larga escala, e geralmente apresenta elevados custos. Com o passar do tempo outras formas do grafeno foram sendo obtidas como: óxido de grafeno (OG), nanotubos, fulerenos e nanopartículas, conhecidas também como *quantum dots* (QD). Inúmeras são as aplicações voltadas

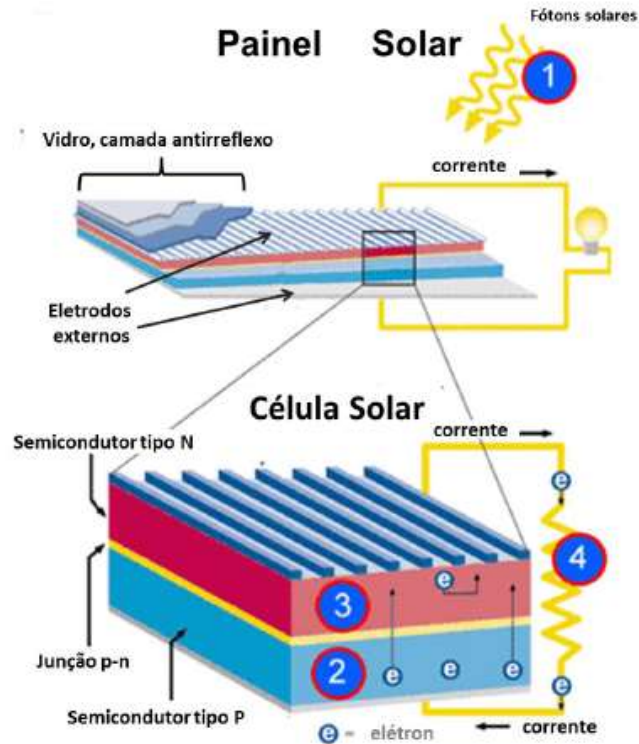
a família do grafeno, inclusive em dispositivos fotovoltaicos, melhorando a eficiência e resultados eletroquímicos. Dessa forma, unir a produção de um material promissor de forma acessível, a produção de um dispositivo de baixo custo, tornaria o uso da energia solar uma realidade para grande parte da população.

1.1 ENERGIA FOTOVOLTAICA

A produção de energia por meio da irradiação luminosa consiste no princípio básico do efeito fotoelétrico, onde há a produção de uma tensão ou corrente elétrica após a absorção de luz. Os dispositivos que proporcionam essa produção de energia são chamados de dispositivos fotovoltaicos, ou mais comumente conhecidos por células solares. O primeiro a estudar os dispositivos fotovoltaicos foi o físico Alexandre-Edmund Becquerel, em 1839, ao observar que algumas reações químicas induzidas pela luz geravam correntes elétricas. Entretanto, somente em 1940, a primeira célula solar foi fabricada pela indústria, feita de silício, o dispositivo possuía eficiência de 6%.⁵

Os dispositivos fotovoltaicos são constituídos basicamente de um semicondutor entre dois eletrodos, cátodo e ânodo, que se conectam externamente. Ao absorver os fótons provenientes da luz solar, o material proporciona a separação entre cargas, positivas para o ânodo e negativas para o cátodo, gerando uma corrente elétrica no sistema. O semicondutor mais utilizado em células solares comerciais ainda é o silício, utilizado na forma dopada. A dopagem ocorre de duas maneiras, com átomos que promovem o excesso de elétrons no semicondutor (dopagem tipo n, por exemplo Fósforo, Arsênio, Telúrio), e com a escassez de elétrons (dopagem tipo p, por exemplo Boro, Alumínio, Gálio). A união dos dois tipos de silício na célula caracteriza o dispositivo tipo p-n. A Figura 1 representa as etapas, desde a absorção do fóton a geração da corrente elétrica em uma célula solar do tipo p-n.⁶

Figura 1 - Processo de geração de corrente elétrica na célula solar.



Fonte: Adaptado de Solar Cell Central ⁷

O primeiro passo é a absorção dos raios solares sobre a superfície do dispositivo, é importante que haja uma camada antirreflexo sobre o vidro para impedir a dissipação dos raios solares, diminuindo a eficiência do processo. A etapa número 2 consiste na separação de cargas por meio da excitação dos elétrons do semicondutor do tipo p, para o semicondutor tipo n. O terceiro passo envolve a transição dos elétrons do semicondutor do tipo n para o eletrodo do circuito externo e por fim a quarta etapa é a geração de corrente elétrica pela passagem dos elétrons pelo circuito externo. ^{7,8}

1.2 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

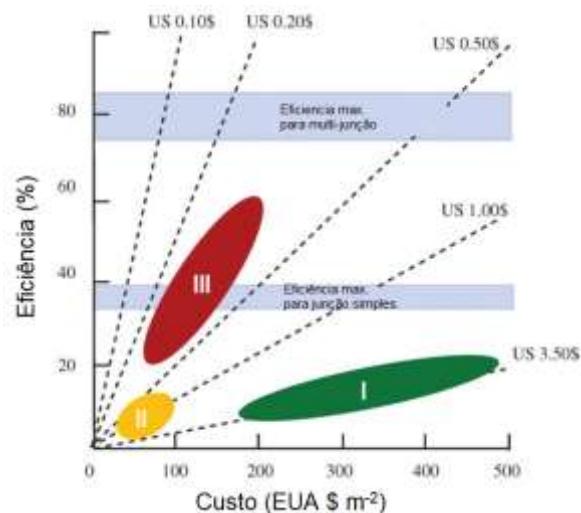
Os dispositivos fotovoltaicos estão divididos em primeira, segunda e terceira geração, classificados de acordo com o material com que são fabricados, máximo da eficiência de conversão, e associados com o custo da energia produzida. A primeira geração utiliza como semicondutor o Silício, podendo ser monocristalino ou policristalino. A fabricação do silício monocristalino, pelo método Czochralski, torna o dispositivo com elevado custo. O recorde de eficiência para esses dispositivos é de

24,7%. Com o intuito de diminuir o custo da energia fotovoltaica e aumentar o incentivo de sua produção, a indústria criou novas técnicas de cristalização. Os dispositivos de silício policristalino possuem uma menor eficiência de conversão (15%) que o silício monocristalino por possuir maior grau de impurezas, entretanto tem se tornado muito mais atrativo devido ao baixo custo. ⁹

A segunda geração é composta pelos filmes finos depositados sobre vidros ou cerâmicas. Utiliza técnicas de produção um tanto complexas, entretanto a quantidade de material semicondutor é menor em relação aos dispositivos de primeira geração. As camadas depositadas sobre os substratos são menores que 10 μm podendo ser aplicadas sobre folhas de aço tornando o dispositivo flexível. Porém a fina camada depositada reflete na eficiência de conversão de energia, uma vez que a absorção de luz é proporcional a quantidade de material no dispositivo. ⁸

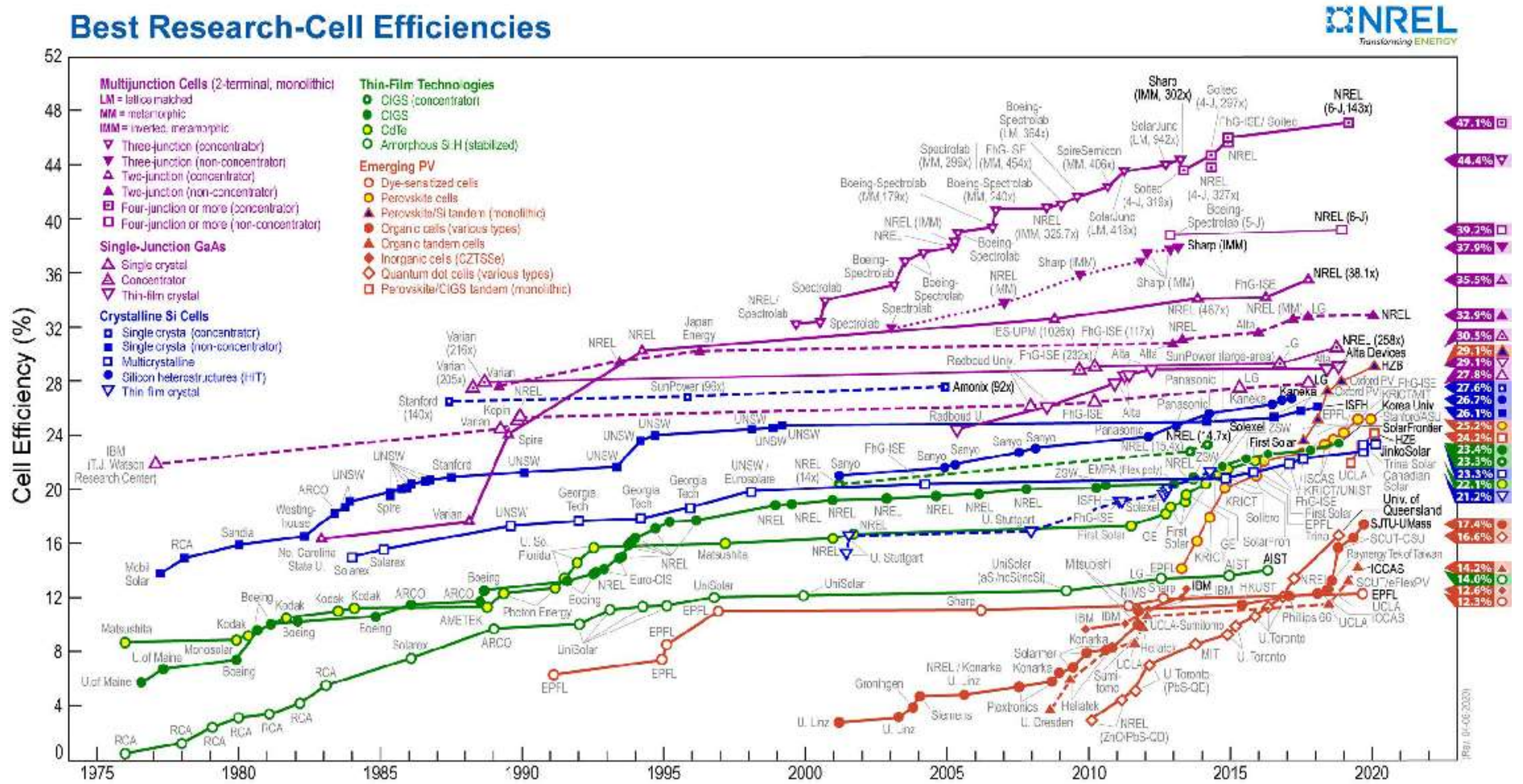
A terceira geração pertence aos dispositivos de multijunção. Esses dispositivos absorvem energia de grande parte do espectro eletromagnético, utilizando os fótons de menores e maiores energias que o *band gap* dos semicondutores convencionais. O gráfico 1 apresenta um gráfico da eficiência pelo custo por metro quadrado (em dólares) dos dispositivos de cada geração.

Gráfico 1 - Eficiência *versus* o custo por metro quadrado dos dispositivos fotovoltaicos de cada geração.



Fonte: Adaptado de *Dye Sensitized Solar Cell* ⁹

Gráfico 2 - Histórico da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.



Fonte: NREL, 2020.

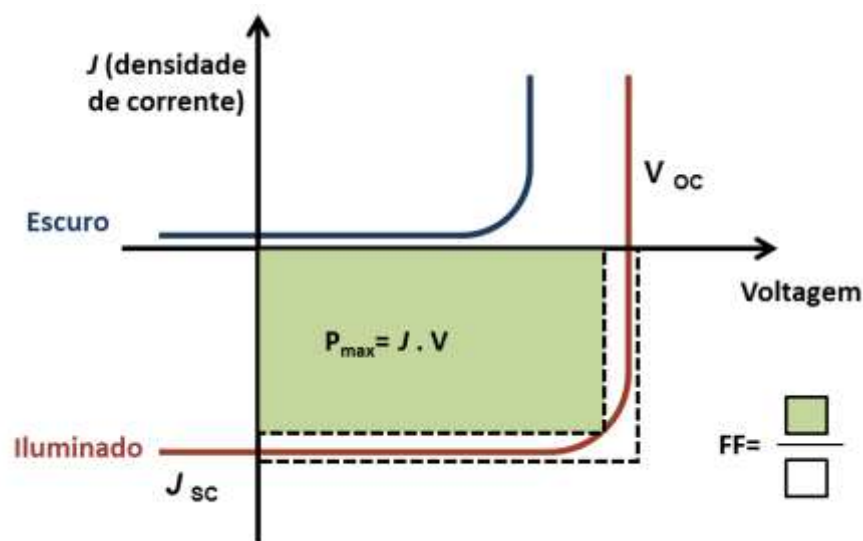
Como mencionado, a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos depende do material que é feito e da técnica utilizada. O Gráfico 2, apresentada na página anterior, mostra um gráfico da evolução da eficiência em decorrer dos anos, até 2017. Embora valores acima de 40% já tenha sido reportado, ainda é inviável a sua produção em escala industrial devido a abundância dos materiais utilizados, pureza e metodologia de produção.

1.3 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

A performance dos dispositivos fotovoltaicos depende de alguns parâmetros experimentais a serem avaliados, por exemplo o estudo de fotocorrente medidos em diferentes condições. Os dispositivos são estudados sobre condições padrão de irradiação AM1.5G (espectro global de irradiação quando o sol se encontra a um ângulo de 48,2° do zênite da Terra) com intensidade de 100 mW cm⁻². Após a irradiação são medidos, a densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} (do inglês, *current density at short circuit*) e a tensão de circuito aberto, V_{oc} (do inglês, *open circuit voltage*), sendo J_{sc} o número de éxcitons (par elétron-buraco) criados durante a irradiação e V_{oc} a tensão máxima medida quando não há corrente fluindo através do sistema. O Gráfico 3 mostra uma curva de $j \times V$ típica para dispositivos fotovoltaicos.

8

Gráfico 3 - Curva $j \times V$ obtida por meio de medidas fotovoltaicas.



A potência máxima de um dispositivo é dada pela área verde no Gráfico 3, obtida pelo produto da densidade de corrente máxima e tensão máxima (j_{max} e V_{max} ,

respectivamente). O fator de preenchimento, FF (do inglês, *Fill Factor*) é a razão entre a potência máxima pelo produto da j_{sc} e V_{oc} , representada na Equação 1.

$$FF = \frac{j_{max} \cdot V_{max}}{j_{sc} \cdot V_{sc}} \quad (1)$$

O FF é um valor que avalia a qualidade do dispositivo, quão mais perto de 1, melhor será a célula solar. Por fim, o parâmetro mais utilizado na avaliação de dispositivos é a eficiência η , definido pela Equação 2:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot j_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (2)$$

Onde P_{in} representa a potência incidida no dispositivo, ou seja a irradiação total de fótons recebida.

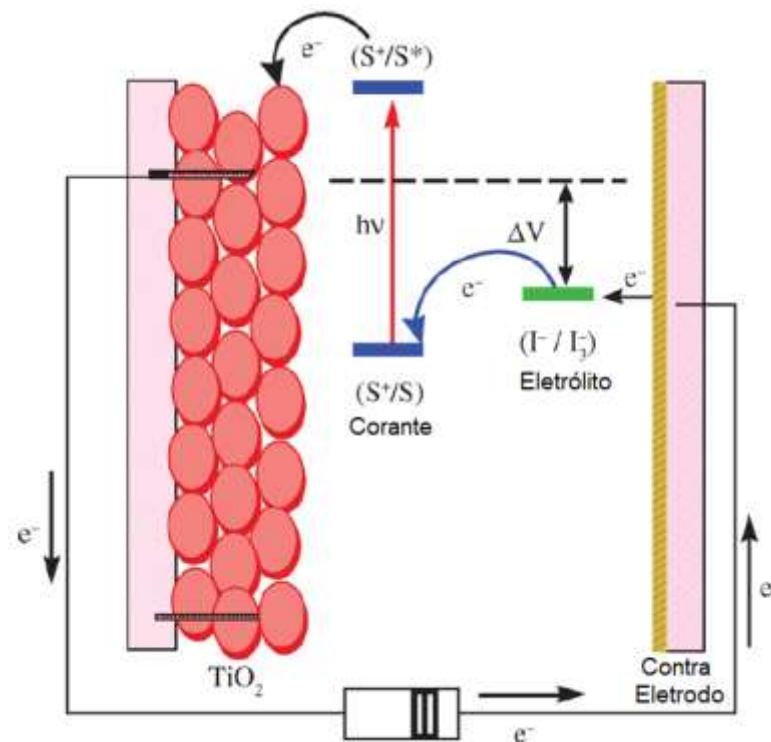
1.4 4ª GERAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE.

Em 1991 Michael Grätzel e Brian O'Regan publicaram um trabalho propondo a fabricação de células solares sensibilizadas por corantes, as DSSC (do inglês, *Dye-Sensitized Solar Cell*). A tecnologia baseia-se na utilização de corantes adsorvidos na estrutura de um semicondutor, sendo o dióxido de titânio (TiO_2) o mais utilizado. O dispositivo funciona por meio da absorção da luz solar pelo corante, o que faz com que seus elétrons passem do estado fundamental para o estado excitado. Esses elétrons, ou portadores de cargas negativas, deixam buracos, ou portadores de cargas positivas, na estrutura de banda de valência do corante. Os elétrons excitados são injetados na banda de condução do semicondutor, que vão para o eletrodo e conseqüentemente para o circuito externo. O corante que está na forma oxidada é regenerado por um doador de elétrons no eletrólito, neste caso o iodeto (I^-). Os processos descritos que ocorrem na DSSC são representados abaixo: ⁹



A Figura 2 representa a estrutura do dispositivo DSSC, bem como os processos que ocorrem para a geração da corrente elétrica.

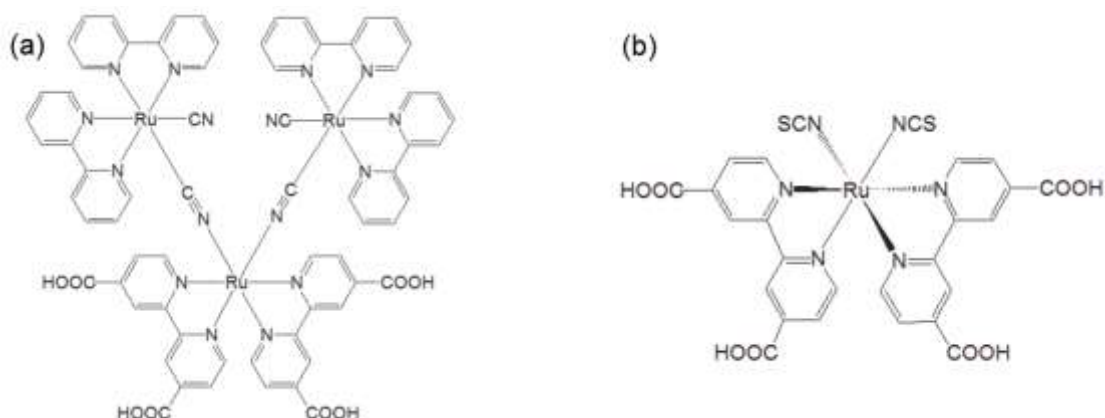
Figura 2 - Representação de um DSSC juntamente com os processos para a geração de energia.



Fonte: Adaptado de *Dye-Sensitized Solar Cell*.⁹

O corante utilizado é um fator chave para bons resultados nas DSSC. Corantes a base de Rutênio são usados para produzir células solares com eficiência de conversão superior a 10%. A estrutura do corante a base de Rutênio utilizado por Grätzel está representada na Figura 3(a), onde uma eficiência de conversão de 7,1% foi obtida. Em 1993, Nazeeruzzin et. al. Publicaram sobre uma DSSC com 10,3% de conversão utilizando o corante N3, representado na Figura 3(b), este corante é, atualmente, o mais utilizado nas pesquisas envolvendo DSSC, sendo considerado como padrão para o desenvolvimento de novas metodologias de preparo dos dispositivos.^{4,10}

Figura 3 - (a) Estrutura do corante a base de Rutênio utilizada por Grätzel e (b) corante N3 utilizado por Nazeeruzzin em 1993.

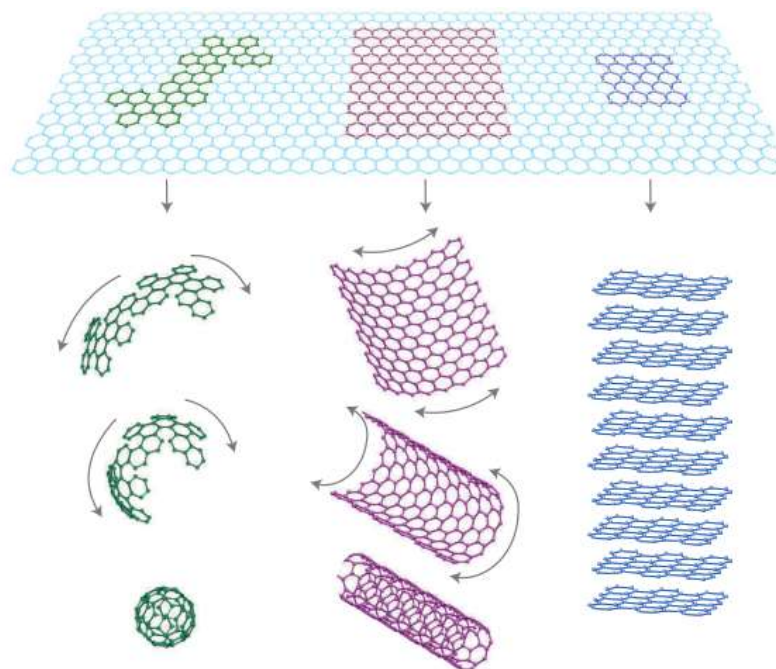


Fonte: Adaptado de *Dye-Sensitized Devices*.¹¹

1.5 GRAFENO, ÓXIDO DE GRAFENO E QUANTUM DOTS DE CARBONO

O grafeno (GF) é uma das formas alotrópicas do carbono, assim como o diamante, carbono amorfo, grafite, carvão ativado, carvão mineral, entre outros. O grafeno é formado a partir de uma monocamada polimérica 2D de carbonos em forma de hexágonos. O grafeno pode ser convertido em outras formas alotrópicas de carbono como o fulereno (0D), nanotubos de carbono de parede simples (1D) ou em grafite (3D), representados na Figura 4. O grafeno foi descoberto por Geim e Novoselov, os quais esfoliaram mecanicamente um grafite de alta cristalinidade, com auxílio de uma fita adesiva. Este trabalho originou o prêmio Nobel de Física em 2010 aos autores.¹²

Figura 4 – Folha de grafeno (2D) e derivados do material, fulereno (0D), nanotubo (1D) e grafite (3D).

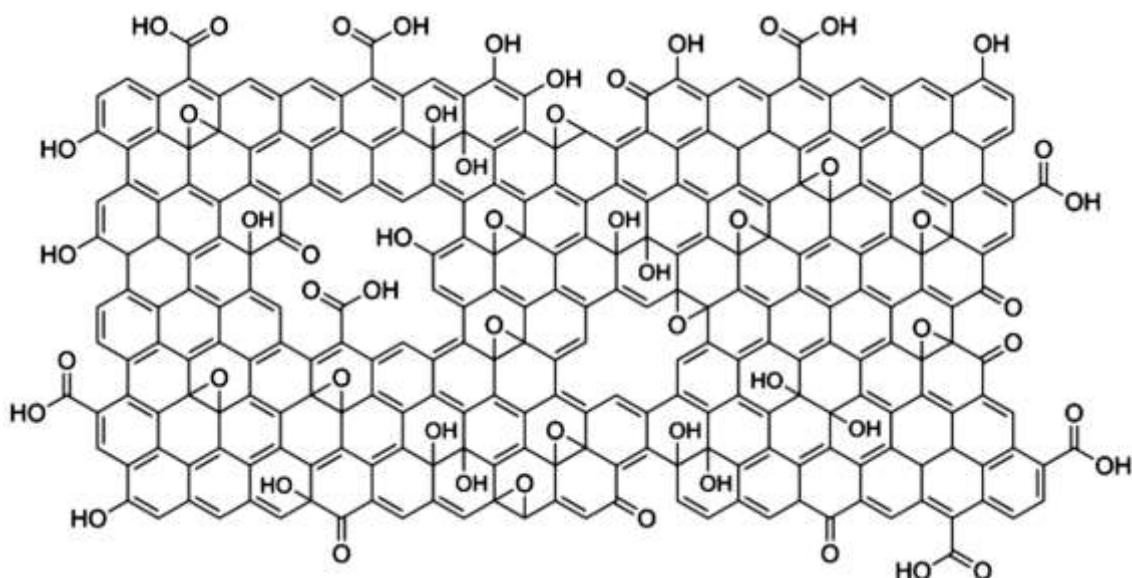


Fonte: Adaptado de Geim e Novoselov. ¹²

O grafeno possui estrutura cristalina hexagonal semelhante a favos de mel. O tamanho médio de ligação entre dois átomos de carbono é de 1,44 Å, estão ligados por meio de uma ligação σ , e cada carbono possui a contribuição de uma orbital π proveniente da delocalização dos elétrons. Essa hibridização sp^2 do carbono é responsável pela maioria das propriedades intrínsecas desse material, como elevada mobilidade eletrônica, boa condutividade térmica e resistência mecânica. O grafeno apresenta uma estrutura altamente hidrofóbica, propriedade que dificulta a manipulação do material em meio aquoso. ^{13,14}

Entretanto, a maioria dos estudos realizados sobre o grafeno provém de natureza teórica, uma vez que os resultados reais são distorcidos pelos defeitos encontrados na estrutura do material. O óxido de grafeno (OG) difere da estrutura do grafeno pois este possui um grau de defeitos estruturais, como grupos álcoois, ácidos carboxílicos, epóxi, e algumas vacâncias, como é mostrado na Figura 5. Com o aumento no grau de oxidação do grafeno, proporcionalmente há um aumento na hibridização sp^3 na estrutura cristalina do material, diminuindo as propriedades citadas. Entretanto, esses grupos funcionais tornam o material hidrofílico, ao contrário do grafeno, permitindo a suspensão do OG em meio aquoso. ¹⁵

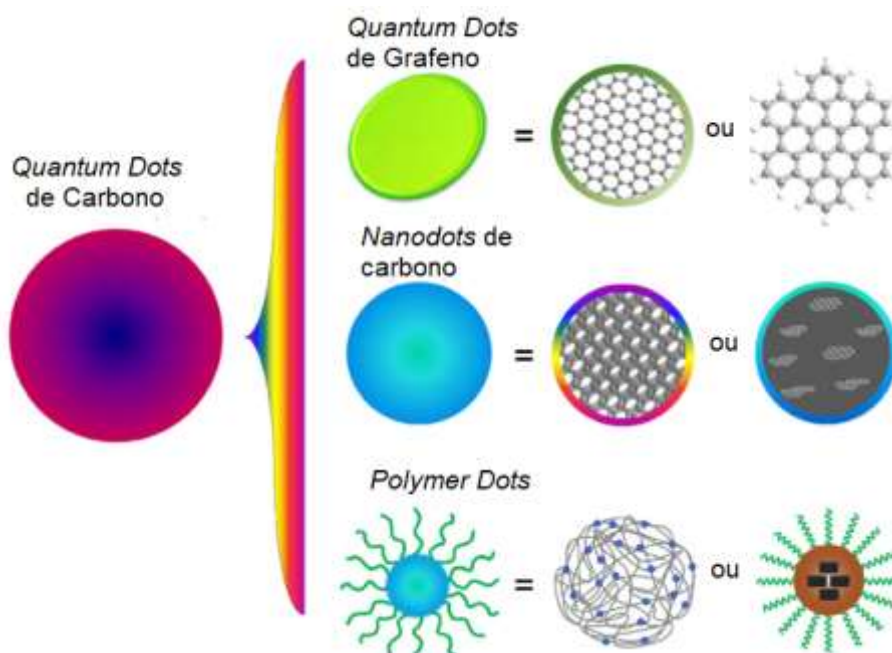
Figura 5 - Estrutura do Óxido de Grafeno.



Fonte: Sigma Aldrich® disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com>

Quando em escala manométrica, esses materiais de carbono apresentam propriedades ópticas e elétricas que têm despertado vários estudos ao longo dos últimos anos. A nomenclatura para as nanopartículas de materiais de carbono é variada, dependendo da estrutura, tamanho e meio de produção. Elas se encontram dentro de uma classe geral, os *Quantum Dots* de carbono (QDC), que seriam materiais que possuem estrutura constituída principalmente de átomos de carbono (de 10^3 a 10^5 átomos), de partículas menores de 50 nm e que apresentam a propriedade de fluorescência. O grupo dos QDC se divide em três principais classes, os *Quantum Dots* de grafeno, os *Nanodots* de carbono e os *Polymer dots*. Os *Quantum Dots* de grafeno possuem uma ou poucas folhas de grafeno em sua estrutura, podendo incluir alguns grupos funcionais nas bordas das folhas. Os *Nanodots* de carbono são esféricos, possuem mais que 10 folhas de grafeno na sua estrutura, e podem apresentar estrutura cristalina ou não. Os *Polymer Dots* são agregados de polímeros formado a partir de um monômero inicial ou de polímeros de cadeia menor, formando estrutura similar ao grafeno/óxido de grafeno. A Figura 6 mostra um exemplo para as diferentes classes dos QDC. ^{16,17}

Figura 6 - Representação das estruturas das diferentes classes dos *Quantum Dots* de carbono.



Fonte: Adaptado de Shoujun Zhu, et. al. (2015) ¹⁸

O método de síntese dos QDC é diversificado, podendo ser *bottom-up*, onde utiliza-se de uma matéria prima de escala molecular produzindo o crescimento da partícula, ou *top-down*, onde utiliza-se matéria prima esfoliando diversas fontes de carbono em partículas menores, como é o caso da esfoliação eletroquímica do grafite, técnica utilizada no presente trabalho. Esta consiste na oxidação de um eletrodo de grafite, rompendo a interação π -stacking que acontece entre as ligações π . Estas ligações que mantêm as folhas de grafeno unidas no grafite. ¹⁹

Uma das propriedades dos QDC que mais tem chamado a atenção dos pesquisadores é a luminescência. Os mecanismos propostos ainda estão em debate entre os pesquisadores, e devido à grande variedade de nanopartículas produzidas dois são os mecanismos mais discutidos até então. Primeiro, a emissão devido ao confinamento quântico de energia, que ocorre devido aos domínios π encontrados na estrutura do material, onde ocorre a recombinação do par elétron-buraco facilitando a emissão de luz. Devido a existência de uma grande distribuição de tamanhos de domínios π , diversos valores de *band gaps* são encontrados, isso faz com que a emissão ocorra em uma ampla faixa do espectro eletromagnético. O segundo mecanismo de emissão é decorrente aos estados de superfície, proporcionado pelos

grupos funcionais ligados aos QDC, que são criados nas bordas das partículas. Essa modificação proporciona variação no *band gap* dos QDC, podendo modular a emissão ao longo do espectro. ¹⁸

Além dos inúmeros métodos de fabricação de QDC, estes ainda podem ser modificados e dopados com heteroátomos, ajustando propriedades como a fluorescência. Modificação com inserção de boro, nitrogênio, enxofre e halogênios já foram reportados, cada um atribuindo uma característica diferente ao material. A modificação com nitrogênio é a mais estudada, devido as propriedades e ao tamanho comparável átomo de carbono. Feng Jiang et. al. produziram *Quantum Dots* de grafeno a partir da reação da suspensão de OG com amônia e peróxido de hidrogênio, aumentando a intensidade da fluorescência e produzindo QD de apenas uma folha de grafeno. Os QD foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão em alta definição. ^{20,21}

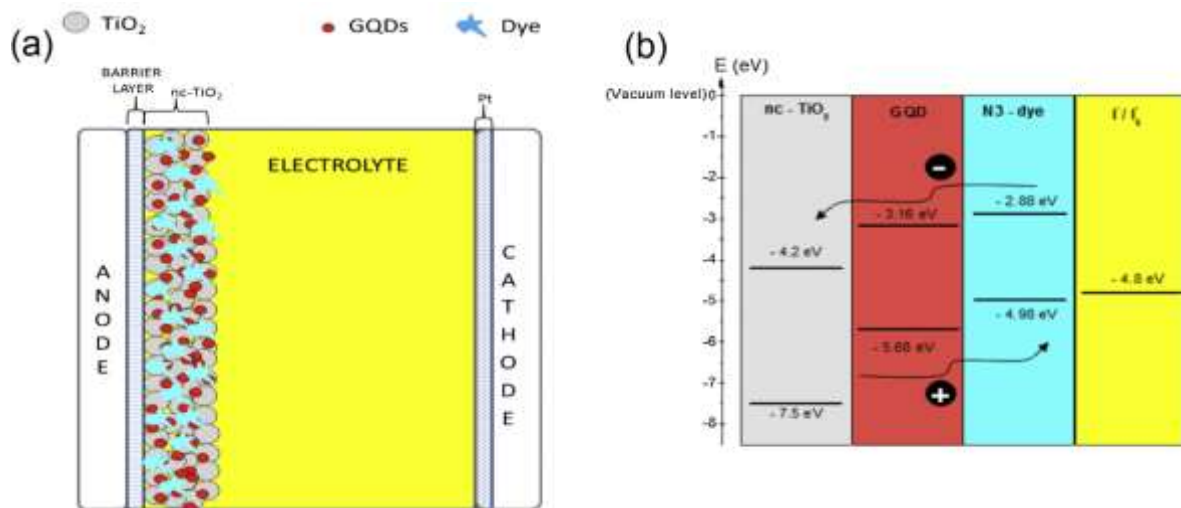
1.5.1 Aplicação Dos QDC Em Dispositivos Fotovoltaicos

As propriedades dos QDC permitem que o material seja aplicado em diversas áreas como em biomarcadores, supercapacitores, sensores, e em células solares. Os QDC podem ser utilizados em dispositivos fotovoltaicos de diferentes métodos, por exemplo como agente sensibilizador em DSSC, material condutor no contraeletrodo, preparo de um compósito juntamente com um semicondutor (TiO₂ por exemplo), acceptor de elétrons em dispositivos de heterojunção, entre outros. Yan Li e colaboradores prepararam um dispositivo utilizando uma mistura de QD de grafeno e o politiofeno P3HT como camada ativa. Estudos mostraram que os QD de grafeno estavam atuando como aceptores de elétrons, o que aumentou a eficiência do dispositivo, entretanto a eficiência obtida de 1,28% é considerada baixa para dispositivos de heterojunção. ²²

Mihalache Kusko et. al. utilizaram os QD de grafeno com o intuito de melhorar as propriedades da DSSC utilizando o corante N3 a base de rutênio como sensibilizador. Foi obtido um aumento na eficiência de 1,92% para 2,15%, onde os QD de grafeno contribuíram para diversos fatores, como por exemplo um coletor adicional de luz no dispositivo devido a absorção dos QD na região ultravioleta do espectro (230-400 nm), enquanto o corante absorve em maior parte na região do

visível. Outro papel importante foi na separação de cargas no dispositivo, isso deve-se ao fato do *band gap* dos QD de grafeno ser maior que o do corante, o que dificulta a recombinação do éxciton. Entretanto a síntese dos QDC foi realizada a partir de reação hidrotérmal com D-glucosamina em reator de micro-ondas, fornecendo uma quantidade muito pequena de material por reação. Outro revés é o custo do corante, o que torna o dispositivo com elevado custo. A Figura 7(a) mostra a estrutura do dispositivo fabricado e (b) o diagrama de cascata para o processo de geração de energia na célula. ²³

Figura 7 - (a) Estrutura do dispositivo criado por Mihalache Kusko et. al. (b) Diagrama de cascata para o processo de geração de corrente elétrica no dispositivo.



Fonte: Adaptado de Mihalache Kusko et. al. ²³

O que é proposto no presente trabalho é a utilização dos QDC produzidos utilizando grafite proveniente de pilhas exauridas, ou seja, uma matéria prima de fonte reciclável. É proposto também a dopagem dos QDC com nitrogênio e estudos das propriedades ópticas do material. Por fim, a aplicação dos QDC em DSSC, e avaliar o papel do material na célula solar.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar os *quantum dots* de carbono, investigar o mecanismo de esfoliação eletroquímica anódica, caracterizar o material obtido, realizar a dopagem na estrutura química, estudar suas propriedades foto-físicas e aplicar em dispositivos fotovoltaicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar os *quantum dots* de carbono monitorando o potencial elétrico gerado durante a esfoliação eletroquímica anódica utilizando grafite proveniente de pilhas esgotadas. Investigar o mecanismo de formação dos QDC, avaliando as mudanças morfológicas e estruturais a partir das técnicas de Espectroscopia de Espalhamento Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura do eletrodo de grafite utilizado nas reações de oxidação em diferentes correntes aplicadas.

Realizar a dopagem do material obtido na esfoliação eletroquímica a partir da inserção de átomos de nitrogênio por meio da reação com dimetilformamida. Utilizar a Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura para caracterização morfológica do material obtido. Com o auxílio da espectroscopia de espalhamento Raman avaliar o grau de oxidação dos QDC. Utilizando a Espectroscopia no Infravermelho promover a caracterização estrutural do material antes e após a dopagem, juntamente com a Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia, a fim de verificar a eficiência da reação para inserção de nitrogênio nas nanopartículas.

Estudar as propriedades ópticas e analisar o *band gap* do material utilizando a espectrofotometria UV-Visível. Por espectrofotometria de fluorescência verificar a influência da dopagem do material com nitrogênio na emissão de luz e atribuir um mecanismo de absorção e emissão utilizando a teoria de bandas. Aplicar as partículas obtidas em células solares sensibilizadas por corante, como sensibilizador e na forma de dispositivo híbrido com corante Rodamina B. Avaliar a eficiência, fator de preenchimento, potencial de circuito aberto e corrente de curto-circuito obtidas nos estudos de fotocorrente, utilizando um conjunto de *driver* de LED (diodo emissor de luz, do inglês, light-emitting diode) da Metrohm.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Fluoreto de sódio (NaF) 99,7% (Synth), ácido clorídrico (HCl) (Synth), água destilada, grafite de baixa cristalinidade (obtido por meio de pilhas de Leclanché exauridas), contatos elétricos, fitas de pH, N,N-dimetilformamida (DMF) (Dinâmica), álcool isopropílico membrana de diálise (14 kDa), ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich), rodamina B (Sigma Aldrich), dióxido de titânio (TiO_2) nanoparticulado (Sigma Aldrich), Triton X[®] (Sigma Aldrich), iodo (I_2) (Dinâmica), iodeto de sódio (NaI) (Biotec), acetonitrila (Neon) substrato de ITO (óxido de estanho dopado com índio).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Limpeza Dos Grafites

Os grafites utilizados na preparação dos *Quantum Dots* foram extraídos de pilhas convencionais de Leclanché, estes passaram por um processo de limpeza utilizando detergente e água destilada, e por fim foram imersos em uma solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Após o processo de limpeza os grafites foram polidos até apresentaram brilho metálico e homogeneidade superficial.

3.2.2 Preparo Dos *Quantum Dots* De Carbono (QDC)

A técnica utilizada para a preparação dos *Quantum Dots* foi a esfoliação eletroquímica anódica. Os grafites foram utilizados como eletrodo de trabalho e contra eletrodo e possuíam área de $4,47 \text{ cm}^2$ e como referência um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Como eletrólito foi utilizado uma solução de fluoreto de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A técnica de cronopotenciometria foi utilizada para o controle da corrente elétrica aplicada. Durante dois dias foram aplicadas correntes de 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 mA utilizando um potenciostato Ivium.

3.2.3 Reação Química Com *N,N*-Dimetilformamida

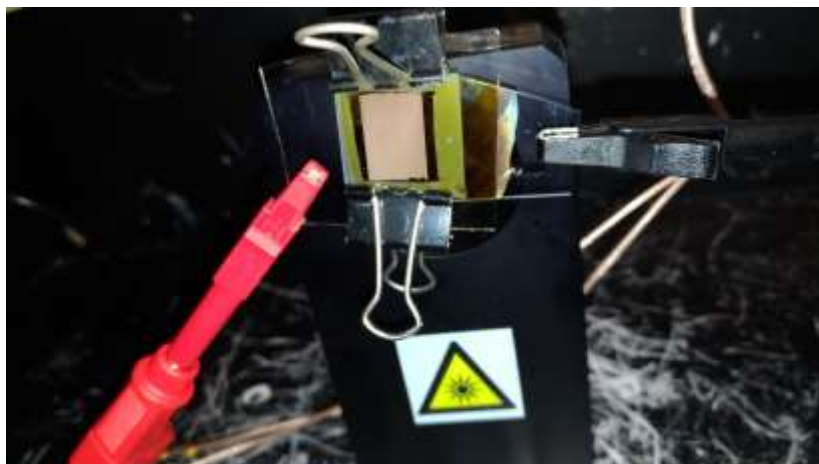
A dispersão utilizada para a reação de modificação foi a de 1,0 mA. Após a obtenção da dispersão contendo os QDC, esta foi submetida em sistema de refluxo com DMF, precursor contendo nitrogênio, durante 24 horas a 200 °C sob agitação, em diferentes proporções de volume/volume (QDC 1:1 DMF, QDC 1:2 DMF, QDC 2:1 DMF). O produto final passou por um processo de secagem a 60 °C para a remoção dos solventes e obtenção do pó para subseqüentes análises.

3.2.4 Fabricação dos Dispositivos Fotovoltaicos

O modelo de dispositivo fotovoltaico produzido foi baseado na metodologia proposta adaptada de Michael Grätzel (1991). Primeiramente preparou-se uma dispersão de 1 g de TiO₂ em 4 mL de etanol e 3 gotas de surfactante Triton X[®]. A deposição do semicondutor foi feita pelo método de doctor-blade utilizando uma lamínula de vidro como suporte de arraste da dispersão sobre o substrato de ITO. O substrato com TiO₂ então foi levado a mufla para sinterização à 450 °C durante 20 minutos. Após esse processo o substrato foi imerso em uma solução de Rodamina B ($5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹) em DMF durante 24 horas para a absorção do sensibilizador na estrutura do TiO₂ que foi então seco utilizando um fluxo de nitrogênio.⁴

O contra eletrodo foi preparado utilizando a metodologia de eletrodeposição de platina (solução de H₂PtCl₆ $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ como precursor) em ITO, proposta por George Tsekouras (2008). Sobre o eletrodo de trabalho gotejou-se o eletrólito de lodo/Iodeto em acetonitrila, e então o dispositivo foi selado utilizando parafina, a área ativa da célula foi de 1 cm². Para o dispositivo fotovoltaico contendo os QDC utilizou-se a mesma metodologia anterior, entretanto uma etapa de absorção das nanopartículas foi adicionada, onde o ITO contendo TiO₂ e Rodamina B foi imerso em na solução de CQD (durante 24 horas) previamente dialisada para remoção do sal. A Figura 8 mostra uma imagem do dispositivo fabricado.^{24, 5}

Figura 8 - Dispositivo fotovoltaico conectado ao potenciostato pronto para a análise de fotocorrente.



Fonte: O Autor.

3.2.5 Caracterização Dos Materiais Obtidos.

3.2.5.1 Cronopotenciometria

A técnica utilizada na produção dos QDC foi a mesma utilizada para acompanhar a variação do potencial elétrico no eletrodo de grafite frente a diferentes correntes a fim de estudar o mecanismo de reação de formação das nanopartículas. Os parâmetros utilizados nessa técnica estão descritos no item 3.2.2.

3.2.5.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para os grafites antes e após a esfoliação eletroquímica e para os QDC após a reação de dopagem. Um mapeamento, contendo 25 pontos, foi realizado para os grafites utilizados nas reações de esfoliação eletroquímica para uma melhor amostragem do material. Para os QDC, o material foi previamente seco em estufa a 65°C sob vidro de relógio, o qual foi utilizado como porta amostra. Foi utilizado para esta técnica um laser de 532 nm à 20 mW de potência e fenda de 25 μm . O equipamento utilizado para o estudo foi SENTERRA Bruker.

3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM, do inglês *Field Emission Gun-Scanning Electron Microscope*), modelo Mira 3. Para os eletrodos de grafite os uma pequena parte do eletrodo foi quebrada e colocada sobre o porta amostra contendo uma fita de carbono condutor em sua base. Para os QDC antes e após a modificação um recobrimento metálico de ouro foi feita para evitar o carregamento da amostra e melhorar o imageamento.

3.2.5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.

Os estudos de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared*) para os QDC foram realizados em um equipamento Shimadzu Prestige 21, de 400 até 4000 cm^{-1} . O preparo de amostra (1% m/m) foi realizado em pastilha de brometo de potássio (KBr).

3.2.5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) foi realizada em modo dinâmico (não contato) em uma área de 1000 nm^2 . Como porta amostra foi utilizado um substrato de muscovita, previamente limpo com álcool isopropílico e seco em nitrogênio para remoção de qualquer particulado sob a face do mineral. O equipamento utilizado foi um Shimadzu SPM 9600.

3.2.5.6 Espectrometria no UV-Visível

As análises de espectrometria no UV-Vis foram realizadas para as amostras na concentração de 10% v/v em água a partir da suspensão obtida na reação de esfoliação, em cubeta de quartzo de caminho ótico de 5 cm. A faixa de análise realizada foi de 200 até 600 nm. O equipamento utilizado foi um Varian Cary 50.

3.2.5.7 Espectrometria de Fluorescência

A espectrometria de fluorescência foi realizada em cubeta de quartzo de quatro faces polidas, com comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) em 230 nm. Também foi realizado um estudo de variação de comprimento de onda de excitação, de 230 a 580 nm, com um intervalo de 50 nm, observando o máximo da intensidade ao longo do espectro. O equipamento utilizado foi um Varian Cary Eclipse.

3.2.5.8 Curva ixV para os dispositivos fotovoltaicos

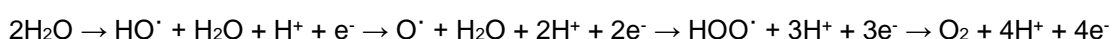
As análises de fotocorrente foram realizadas em potenciostato/galvanostato Autolab adaptado com um fotokit da Metrohm, com *LED* branco (neutro) em uma potência de 100 mW cm⁻². A distância entre a fonte emissora e o dispositivo fotovoltaico construído foi de 25 cm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MECANISMO DE ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS GRAFITES PROVENIENTES DE PILHAS EXAURIDAS.

O mecanismo de esfoliação que está sendo proposto neste trabalho difere-se dos mecanismos encontrados na literatura. Atualmente, sugere-se a formação de espécies gasosas nos interstícios das lamelas de grafite, e separação por meio da expansão do gás. Parvez, et. al. produziram grafeno usando diferentes sais como eletrólito (NH₄Cl, NaClO₄, K₂SO₄, etc.) no qual os sais com o ânion sulfato (SO₄²⁻) apresentaram melhor eficiência. O mecanismo proposto pelos pesquisadores corresponde a redução da água no cátodo e formação de íons hidroxila, os quais atuam como um nucleófilo forte sob os contornos de grãos do eletrodo fazendo com que as camadas de grafite expandam permitindo a intercalação do eletrólito no eletrodo. Por fim, a redução do ânion no interior da estrutura grafítica leva a formação das espécies gasosas (como por exemplo, SO₂ e O₂) superando a força de interação π -stacking, por meio da expansão do gás.²⁶

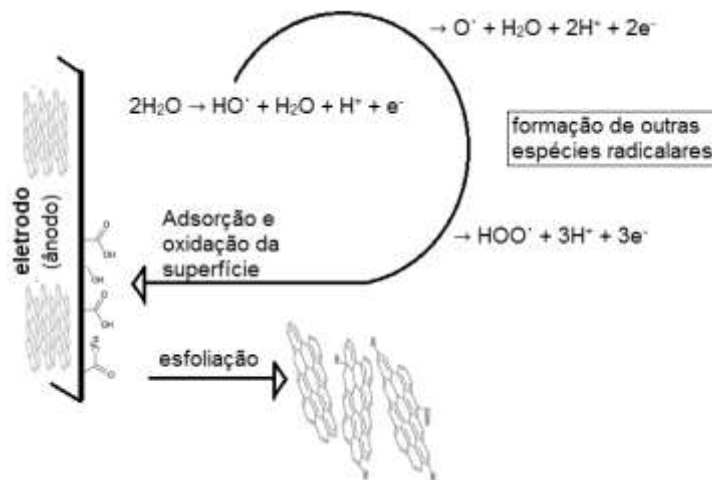
O mecanismo proposto aqui não se baseia na decomposição do soluto, mas sim na decomposição do solvente, neste caso, a água. Para que não houvesse interferência por meio da decomposição do eletrólito, a fim de salientar o mecanismo proposto, foi utilizado NaF, sal que possui potencial termodinâmico de decomposição elevado (Na⁺ = +2,31V e F⁻ = -2,71V). O potencial de eletrólise teórico da água é de E=-1,23 V, entretanto devido à queda ôhmica e ao sobrepotencial encontrado na célula eletroquímica, a decomposição da água e formação das espécies gasosas (O₂ e H₂ no ânodo e cátodo, respectivamente) ocorrem em 1,5 V. Porém, antes de atingir o potencial de decomposição e liberação de oxigênio gasoso no eletrodo, há a formação de espécies radiculares na superfície do cátodo. Como proposto por Senftle, et. al. os radicais formados são:^{27, 28}



Para entender como ocorre a oxidação da superfície do eletrodo que ocasiona a esfoliação das partículas de OG em solução, é necessário conhecer o grafite utilizado como matéria prima no processo. Os eletrodos provenientes das pilhas

exauridas são compostos de grânulos de grafites comprimidos juntamente com um agente aglutinante, como por exemplo parafina, acarretando uma elevada porosidade. Isso atribui ao material uma elevada capacidade de adsorção, facilitando a reação das espécies radicalares e a oxidação do eletrodo. Quanto maior a corrente aplicada na superfície do eletrodo, maior é a quantidade de espécies radicalares formadas e conseqüentemente, maior a quantidade de material esfoliado em solução. A oxidação se dá no contorno dos grãos de grafite promovendo a expansão das lamelas por meio da quebra das ligações duplas e inserção de átomos de oxigênio na estrutura, diminuindo a interação π -stacking entre as folhas de grafeno, fazendo com que essas folhas se destaquem em suspensão. A Figura 9 mostra um esquema de como ocorre a formação das espécies radicalares, oxidação da superfície e esfoliação do eletrodo, respectivamente.

Figura 9 - Esquema representativo da formação de espécies radicalares e da oxidação da superfície do eletrodo, exemplificando o mecanismo de esfoliação proposto.



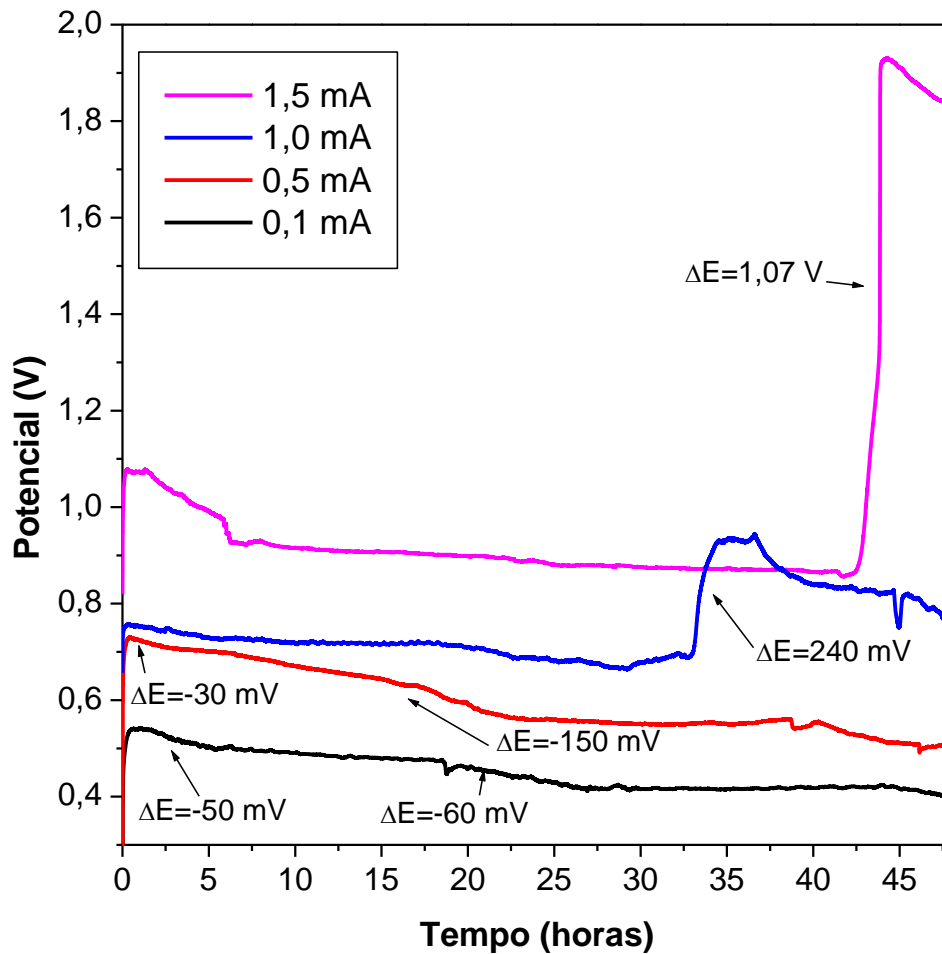
Fonte: O Autor.

4.1.1 Cronopotenciometria

Para que o potencial da reação fosse monitorado, o processo de esfoliação do eletrodo de grafite foi realizado com o auxílio de um potenciostato, com de eletrodo referência Ag/AgCl. A cronopotenciometria é uma técnica em que a corrente aplicada no eletrodo é mantida constante e o potencial gerado é observado em decorrer do

tempo. O Gráfico 4 mostra o cronopotenciograma da reação de obtenção dos QDC em diferentes correntes aplicadas.

Gráfico 4 - Cronopotenciograma do processo de esfoliação do eletrodo de grafite frente a diferentes correntes aplicadas.



Fonte: O Autor.

O gráfico mostra que quanto maior a corrente aplicada maior é o potencial elétrico observado na superfície do eletrodo. Para o eletrodo esfoliado a 0,1 mA, o potencial diminui conforme o tempo reacional decorre. As quedas no potencial são mais evidenciadas no período de tempo de 0 à 5 horas ($\Delta E = -50$ mV), e 18 à 26 horas ($\Delta E = -60$ mV). Essa variação no potencial de interface do eletrodo pode ser atribuída a oxidação do grafite, com a formação de grupos funcionais de oxigênio, a superfície do eletrodo torna-se mais hidrofílica, o que aumenta a molhabilidade do material.

Assim os íons em solução dispõem-se mais facilmente fazendo com que a transferência de carga entre o eletrólito e a superfície eletródica seja mais fácil. Isso também promove uma facilidade na adsorção das espécies radicalares formadas que são responsáveis pela oxidação do grafite. Outra contribuição para o decréscimo do potencial seria a formação de defeitos na superfície do grafite que aumentam a área superficial do eletrodo, deste modo, com o aumento de área, a uma corrente constante, o potencial elétrico é menor.

Se observarmos, para o eletrodo esfoliado a 0,5 mA, o primeiro decaimento no potencial ocorre entre a primeira hora até a terceira hora de reação ($\Delta E = -30$ mV). O segundo decaimento no potencial também é adiantado, ocorrendo entre 6 e 22 horas ($\Delta E = -150$ mV). Esse adiantamento no decaimento do potencial, devido a oxidação da superfície do eletrodo, pode ser atribuído ao aumento na cinética reacional da oxidação, uma vez que a velocidade de reação é diretamente proporcional a densidade de corrente aplicada no eletrodo (ânodo).

$$v_a \propto \frac{j_a}{F} \quad (1)$$

Onde v_a é a velocidade de reação no ânodo, j_a é a densidade de corrente no ânodo e F a constante de Faraday. O aumento na densidade de corrente provoca um aumento na velocidade de reação no ânodo, produzindo mais espécies oxidativas que reagirão na superfície do eletrodo mais rapidamente, como observado no cronopotenciograma, e conseqüentemente mais OG esfoliado em suspensão²⁹.

O eletrodo submetido à esfoliação de 1,0 mA apresentou os mesmos processos de decaimento de potencial como nos eletrodos discutidos previamente, entretanto foi observado uma elevação no potencial ($\Delta E = 240$ mV) após 33 horas de reação, que durou aproximadamente 5 horas. Essa elevação no potencial pode ser atribuída ao efeito de esfoliação de folhas de OG, processo que expõe o interior hidrofóbico do eletrodo de grafite, que possui uma menor molhabilidade. Após o deslocamento dos QDC, o potencial volta a decrescer devido à oxidação do *bulk* exposto e aumento de área do eletrodo.

O eletrodo esfoliado a 1,5 mA apresentou um decaimento no potencial nas primeiras seis horas. Entretanto um aumento no potencial foi observado após 42 horas de reação. A diferença de potencial foi maior que observado ($\Delta E = 1,07$ V) para o eletrodo esfoliado a 1,0 mA, o que pode sugerir a exposição de uma grande área hidrofóbica, do *bulk* do grafite. Isso ocorreu devido ao fato de a reação de oxidação

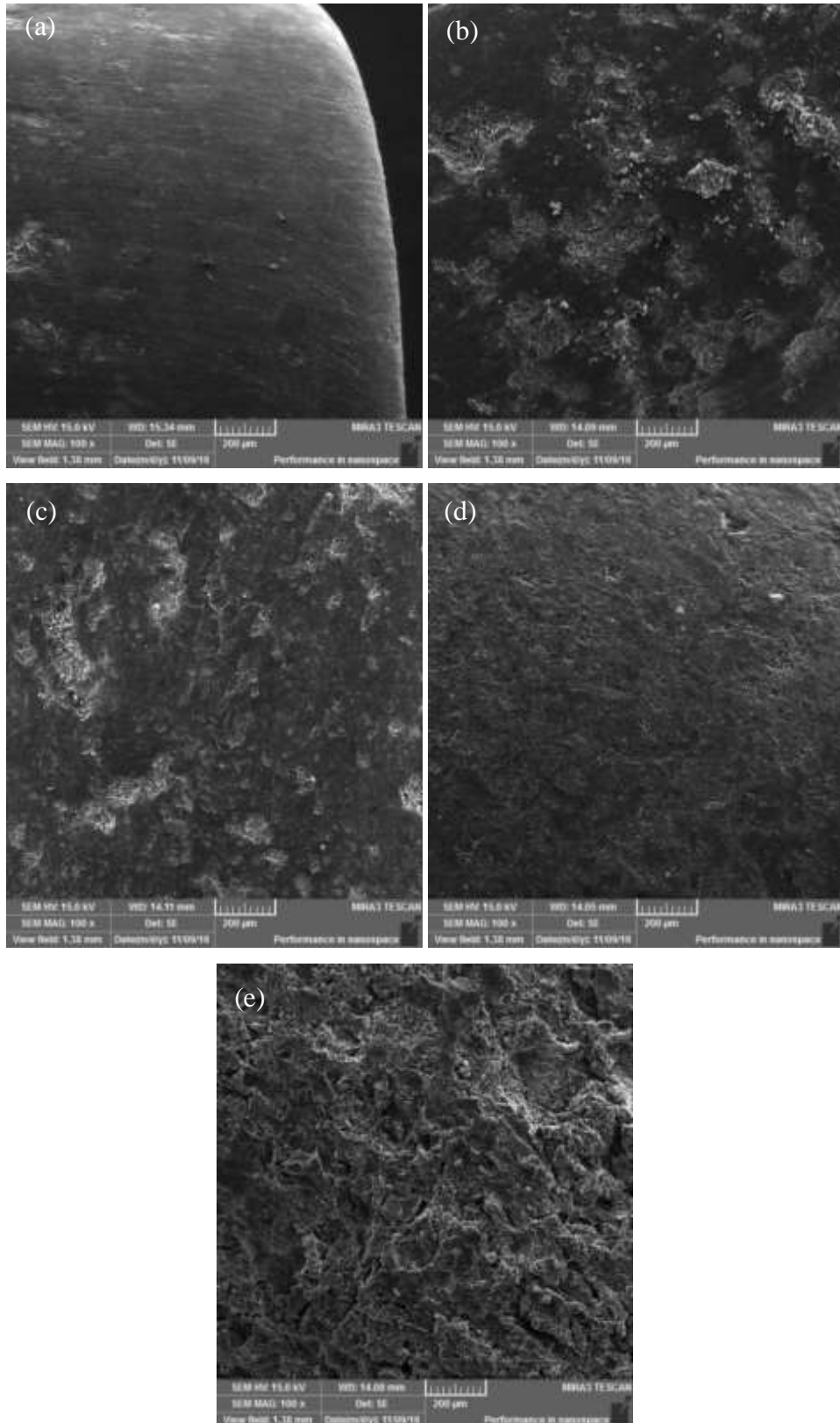
ter sido interrompida logo após o processo de deslocamento de partículas de GO e a exposição do *bulk*, fazendo com que o eletrodo permanecesse com caráter hidrofóbico. Isso não foi observado para o eletrodo esfoliado a 1,0 mA devido a velocidade de reação menor. Após o processo de deslocamento a reação continuou durante tempo suficiente para que a superfície do eletrodo fosse novamente oxidada.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas para os eletrodos de grafite após a esfoliação eletroquímica frente às diferentes correntes aplicadas. A Figura 10 mostra as imagens obtidas para o eletrodo não esfoliado (a) e para os eletrodos esfoliados em 0,1 mA (b), 0,5 mA (c), 1,0 mA (d) e 1,5 mA (e).

As imagens foram realizadas utilizando uma ampliação de 100 vezes, e potência do feixe de elétrons de 15,0 kV. Por meio das imagens obtidas é possível observar que, quanto maior a corrente aplicada nos eletrodos, maior é a alteração morfológica da superfície deste, evidenciada pela formação de cavidades no grafite devido ao processo de esfoliação, decorrente da oxidação do eletrodo. Nota-se que a imagem realizada para o eletrodo polido antes da reação de esfoliação anódica apresenta uma superfície homogênea, com poucos defeitos superficiais, regiões que irão facilitar a adsorção de espécies oxidativas e esfoliação do eletrodo. Uma das características desse eletrodo é a aparência metálica, devido à baixa rugosidade superficial.

Figura 10 - Imagens de MEV para o (a) eletrodo não esfoliado, e eletrodos esfoliados em (b) 0,1 mA, (c) 0,5 mA, (d) 1,0 mA e (e) 1,5 mA.



Fonte: O Autor.

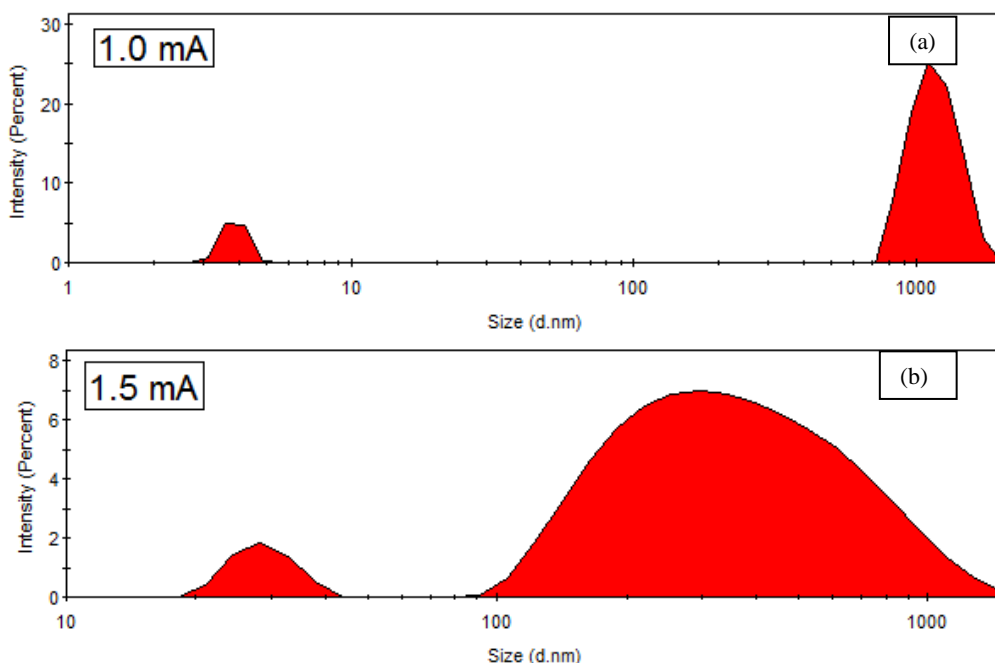
Para o eletrodo esfoliado a 0,1 mA (Figura 10 (b)), a reação de esfoliação não é homogênea, ocorrendo apenas em algumas regiões da superfície do eletrodo, caracterizando o início do processo de esfoliação, que ocorre mais facilmente no contorno dos grânulos de grafite e onde há a ocorrência de defeitos na superfície do material, entretanto o eletrodo ainda possui brilho metálico, assim como observado após o polimento. O eletrodo esfoliado a 0,5 mA (Figura 10(c)) também apresenta regiões onde há a formação de cavidades, entretanto, a rugosidade da superfície aumenta quando comparado ao eletrodo de 0,1 mA. A evidência experimental de que há um aumento na rugosidade da superfície do eletrodo esfoliado a 0,5 mA é que este perde o brilho metálico característico do eletrodo de grafite polido.

Os eletrodos esfoliados a 1,0 mA e 1,5 mA (Figura 10 (d) e (e) respectivamente) apresentam morfologias homogêneas quando comparado com os demais eletrodos, entretanto nota-se que para o eletrodo esfoliado a 1,5 mA a esfoliação é mais agressiva, o que aumenta a rugosidade da superfície do grafite. Isso se deve ao deslocamento de partículas maiores de material grafítico do eletrodo.

4.1.3 Espalhamento Dinâmico de Luz

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) fornece informações com relação à distribuição do tamanho de moléculas e partículas dispersas em um solvente, neste caso água. Foi utilizada a fim de obter a distribuição do tamanho de partícula presente em suspensão. O Gráfico 5 mostra a distribuição de tamanho para o material obtido usando (a) 1,0 mA e (b) 1,5 mA de corrente.

Gráfico 5 - Gráfico de DLS da distribuição de tamanho de partículas de OG usando (a) 1,0 mA e (b) 1,5 mA.



Fonte: O Autor.

Para o a suspensão obtida a partir do eletrodo esfoliado a 1,0 mA a primeira banda de distribuição apresenta 10,5 % das partículas com tamanho médio de 3,9 nm. A segunda banda, mais intensa, apresenta uma média de 89,5 % das partículas com tamanho médio de 1,2 μm . Nota-se que a porcentagem de partículas nanométricas é menor que as partículas micrométricas sintetizadas, entretanto, como já mencionado, apenas partículas com tamanhos inferiores a 35 nm possuem a propriedade de luminescência, ou seja, apenas as partículas representadas na primeira banda são úteis como material de estudo deste trabalho.

Para a suspensão de OG obtida a partir do grafite esfoliado a 1,5 mA a primeira banda foi deslocada para regiões de maiores tamanhos de partículas, onde 13,4% das partículas apresentaram tamanho médio de 28,6 nm, enquanto que, para a segunda banda 86,6% apresentaram tamanho médio de 409,1 nm. Outra observação feita foi que quando utilizada corrente de 1,5 mA as bandas são mais amplas quando comparado com as bandas para as suspensões obtidas a 1,0 mA, ou seja, a distribuição de tamanho das partículas sintetizadas é maior, ou seja, para menores correntes aplicadas as partículas obtidas apresentam uma maior especificidade de distribuição de tamanho.

Para o material esfoliado a 0,5 mA e 0,1 mA não foi detectado nenhuma banda de distribuição devida a baixa concentração de partículas em suspensão. Enquanto as suspensões esfoliadas a 1,5 mA e a 1,0 mA apresentaram colorações marrom e marrom claro, respectivamente, as suspensões obtidas a 0,5 mA e 0,1 mA permaneceram levemente amareladas e incolores, respectivamente.

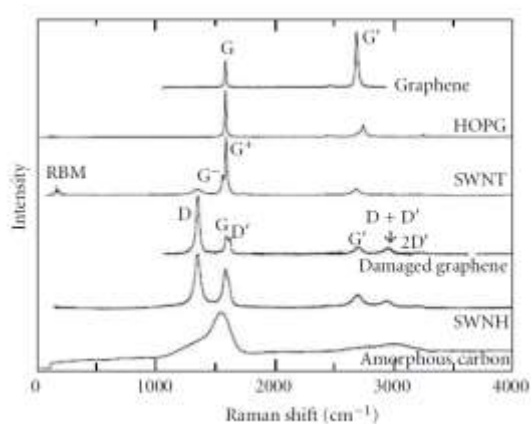
Haitao Li, et al. sintetizaram *quantum dots* de carbono a partir de eletrodos de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG, do inglês *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), onde uma solução de etanol/NaOH (100:0,5 v/v) foi utilizada como eletrólito e as densidades de corrente aplicadas foram de 10-200 mA cm⁻². Entretanto, foi observado que quanto maior a densidade de corrente utilizada, menor era o tamanho das partículas obtidas, assim como a fotoluminescência emitida era deslocada para regiões menos energéticas³⁰.

Isto pode ser explicado por meio do material de partida utilizado. O grafite HOPG possui estrutura cristalina altamente orientada e definida, com baixa quantidade de defeito, ou seja, as folhas de grafenos se apresentam de forma contínua ao longo dos cristais de grafite. Devido a essas propriedades, quanto menor a densidade de corrente aplicada mais lentamente as folhas de grafeno serão oxidadas e assim deslocadas em maior tamanho, por outro lado quando uma alta densidade de corrente é aplicada a folha é rapidamente oxidada, fazendo com que se quebre em partículas menores. Quando comparado ao HOPG, o grafite proveniente de pilhas esgotadas possui uma grande quantidade de defeito, pois é constituído de um aglomerado de grânulos de grafite, comprimidos juntamente com algum material aglutinante, como por exemplo. Como possui elevado grau de oxidação (grupos oxidados como: ácidos carboxílicos álcoois, ésteres e epóxi) a esfoliação ocorre mais espontaneamente, ou seja, quando uma elevada densidade de corrente é aplicada maiores são as partículas liberadas em solução, como na forma de blocos de grafite, entretanto, em baixas densidades de corrente a oxidação ocorre de forma lenta e assim, por já possuir parte da estrutura oxidada, partículas menores são liberadas em solução, sendo assim, a utilização de densidades de correntes elevadas faz com que a distribuição de tamanho de partícula seja maior e heterogênea, o que faz com que o material perca as propriedades desejadas quando na forma de nanopartículas.

4.1.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Espectroscopia de Espalhamento Raman é uma ferramenta importante na caracterização estrutural de materiais de carbono, como por exemplo os da família do grafite. O Gráfico 6 mostra alguns espectros Raman para diferentes nanomateriais de carbono sp^2 .

Gráfico 6 - Espectro de espalhamento Raman para (de cima para baixo) grafeno, grafite altamente orientado, nanotubo de carbono de parede simples, grafeno danificado, nanocone de carbono de parede simples e carbono amorfo.



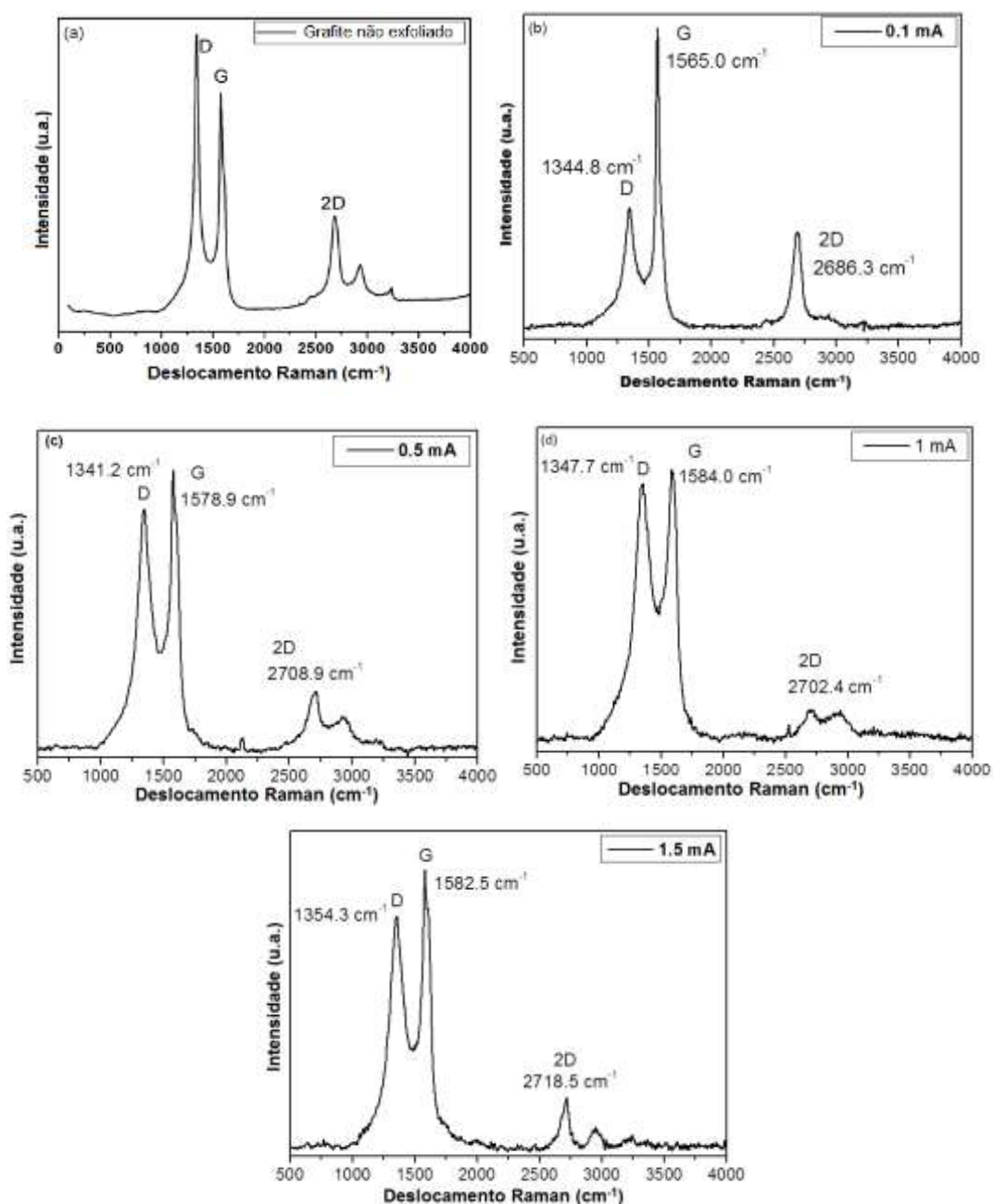
Fonte: Adaptado de JORIO, A.; (2012).

As principais bandas que caracterizam estes materiais, e que serão discutidas neste trabalho, são as bandas G, D e 2D. A banda G está relacionada ao estiramento C-C, é a principal representação para os carbonos sp^2 presentes na estrutura do material, sendo observada em torno de 1585 cm^{-1} . A banda D aparece na região de $1250\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, e está relacionada à “respiração” do anel hexagonal de carbonos, sendo responsável por representar a desordem, ou defeitos, presente na estrutura do material, tais como vacâncias ou grupos funcionais. Relação entre a integral da área das duas bandas (I_D/I_G) fornece informações sobre o grau de defeitos na estrutura do material. A banda 2D (também conhecida como G'), localizada na região entre $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, é a segunda representação dos carbonos sp^2 na estrutura do material. A banda 2D depende do número de folhas de grafeno presente na estrutura do material. Para o grafeno de monocamada, o espectro apresenta um pico Lorentziano na região da banda 2D, com intensidade de 2-4 vezes maior que a banda G. Conforme o número de camadas de grafeno aumenta a banda 2D diminui e torna-se menos simétrica e menos intensa, devido a interação entre as camadas de grafeno.

Dessa forma a relação I_{2D}/I_G fornece informações sobre o grau de grafenização do material.³¹

Foram realizadas análises de Raman de vários pontos do eletrodo de grafite após a esfoliação eletroquímica. A Gráfico 7 mostra um gráfico representativo para o eletrodo não esfoliado (a) e para os eletrodos esfoliados a (b) 0,1 mA, (c) 0,5 mA, (d) 1,0 mA e (e) 1,5 mA.

Gráfico 7 - Espectro de Espalhamento Raman para (a) o eletrodo de grafite não esfoliado, (b) esfoliado a 0,1 mA, (c) 0,5 mA, (d) 1,0 mA e (e) 1,5 mA.



Fonte: O Autor.

Para cada eletrodo de grafite foram realizadas vinte e cinco análises, em pontos de coleta distintos. Os gráficos representados pela Gráfico 7 são os que melhor representam a média obtida. Os valores de corrente foram convertidos em carga aplicada por área, para uma melhor observação de elétrons inseridos no eletrodo. A Tabela 1 apresenta os valores da relação D/G e 2D/G, a qual, nos permite obter informações sobre o grau de defeitos e o grau de grafenização do material, respectivamente. Também traz informações sobre o erro e o desvio padrão realizado para cada eletrodo.

Tabela 1 - Média, erro e desvio padrão da relação D/G e 2D/G para o eletrodo de grafite polido e os grafites esfoliados.

Eletrodo	Carga (C cm ⁻²)	Relação D/G	Erro	DP	Relação 2D/G	Erro	DP
Grafite	-	1,10	-	-	0,58	-	-
0,1 mA	3,38	1,55	0,026	0,073	0,38	0,029	0,111
0,5 mA	19,32	1,68	0,048	0,119	0,23	0,015	0,038
1,0 mA	38,65	1,97	0,031	0,077	0,13	0,019	0,023
1,5 mA	57,98	1,66	0,081	0,204	0,20	0,044	0,109

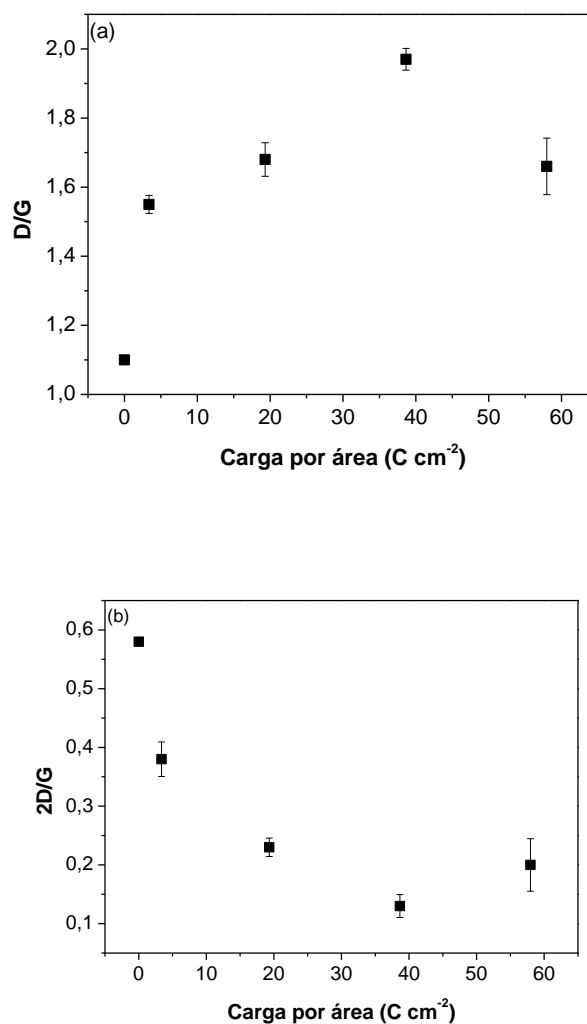
Fonte: O Autor.

Nota-se que a relação de D/G aumenta proporcionalmente com a carga aplicada, isso significa um aumento no grau de oxidação do material, e conseqüentemente na quantidade de defeitos na estrutura do grafite, como foi discutido e observado nas imagens de MEV. Outra evidência que quantidade de defeito aumenta com a carga aplicada é que a relação 2D/G diminui, ou seja, há uma diminuição no grau de grafenização do eletrodo de grafite. A relação 2D/G está relacionada com a interação π -stacking entre as folhas de grafeno, interação proveniente das ligações sp². A diminuição na relação 2D/G, e o aumento na relação D/G indica que as ligações π estão sendo quebradas para a formação de ligações σ , em outras palavras o material está sendo oxidado.

Para relacionar os valores de carga utilizada no processo de esfoliação eletroquímica com a oxidação dos eletrodos os valores de corrente foram convertidos

em Coulomb por área. O Gráfico 8 mostra a relação (a) D/G e (b) 2D/G pela carga por área utilizada no processo de esfoliação eletroquímica.

Gráfico 8 - Relação (a) D/G e (b) 2D/G versus a carga por área aplicada na esfoliação eletroquímica, onde o ponto em 0 C cm^{-2} representa o grafite antes da esfoliação.



Fonte: O Autor.

É importante observar que quanto maior a carga aplicada no eletrodo mais oxidado se torna o material, pois a relação D/G aumenta e a 2D/G diminui. No entanto é possível observar que quando aplicado uma carga de $58,0 \text{ C cm}^{-2}$ os gráficos indicam que a quantidade de defeito diminui e o grau de grafenização permanece aproximadamente constante. Isso pode ser explicado pelo mecanismo de deslocamento de nanopartículas de OG em solução expondo o *bulk* do material, ou seja, o interior do eletrodo de grafite que ainda não sofreu um processo de oxidação

tão intenso quanto os outros eletrodos. Essa afirmação pode ser confirmada pelas imagens de MEV, na qual o eletrodo esfoliado a 1,5 mA (Figura 10 (e)) apresenta uma rugosidade maior que os demais eletrodos.

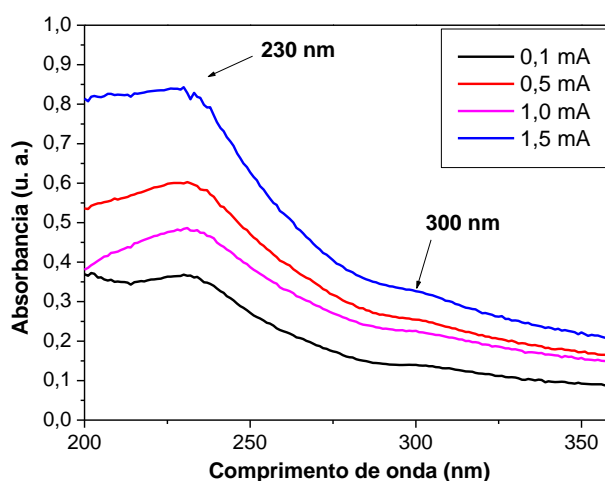
Outra observação a ser feita com relação ao eletrodo esfoliado a 1,5 mA é que o erro e o desvio padrão aumentaram significativamente com relação aos demais eletrodos. Isso pode ser atribuído ao processo de esfoliação, onde a análise de Raman foi feita, tanto em pontos onde o *bulk* está exposto, quanto em pontos onde o mecanismo de esfoliação ainda não ocorreu.

4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS *QUANTUM DOTS* DE CARBONO OBTIDOS PELA ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA ANÔDICA DOS GRAFITES DE PILHAS EXAURIDAS

4.2.1 UV-Visível

As medidas de UV-Vis foram realizadas com o intuito de saber em qual região do espectro as suspensões de OG obtidas por meio da exfoliação eletroquímica estavam absorvendo. A Gráfico 9 mostra o espectro para as suspensões obtidas frente às diferentes densidades de corrente aplicadas.

Gráfico 9 - Espectro de UV-Vis para as partículas obtidas por meio da esfoliação em diferentes correntes



Fonte: O Autor.

O espectro para as nanopartículas obtidas apresentaram duas bandas, uma menos intensa em 300 nm e outra de maior intensidade em 230 nm. A banda em 230 nm é característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ devido aos domínios sp^2 dos anéis aromáticos presente nas nanopartículas. A banda presente em 300 nm pode ser atribuída a presença de defeitos, esta é correspondente a transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações carbono-oxigênio ^{19,32}.

Devido à intensidade da banda localizada em 230 nm ser maior, este foi o comprimento de onda utilizado para a excitação das nanopartículas nas análises de fluorescência. O fato de a banda responsável pela transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ser mais intensa que a banda da transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações carbono-oxigênio pode ser uma evidência de que o as nanopartículas possuem maior parte de sua estrutura reduzida (ligações sp^2) do que oxidada.

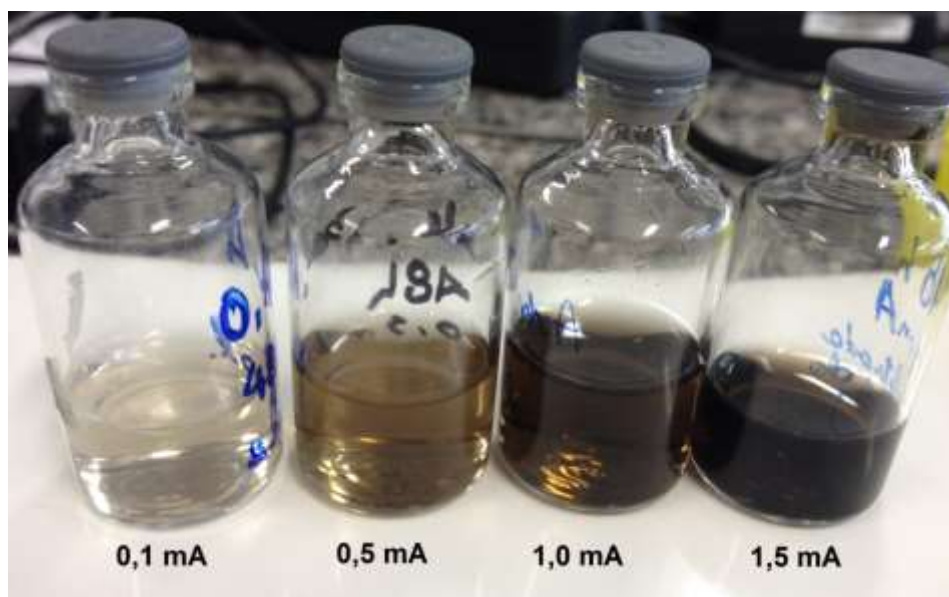
Sabe-se que, devido a lei de Beer-Lambert, a intensidade da absorção é diretamente proporcional a concentração da solução. Para o controle da quantidade de material esfoliado, os eletrodos foram pesados antes e depois do processo de exfoliação eletroquímica. A Absorbância das espécies foi proporcional a concentração de OG obtida, entretanto absorbância da solução de 1,0 mA não correspondeu a concentração de OG no material. A Tabela 2 apresenta os valores de concentração (m/v) e absorbância para cada solução. A Figura 11 mostra a coloração das soluções obtidas, onde é possível observar visivelmente o aumento na concentração de OG.

Tabela 2 – Concentração de nanopartículas obtidas por meio da pesagem do eletrodo antes e depois da esfoliação eletroquímica e a sua respectiva absorção no UV-Vis.

Solução obtida	Concentração de OG (m/v)	Abs - 230 nm (u. a.)
0,1 mA	26,8 mg L ⁻¹	36,7
0,5 mA	105,8 mg L ⁻¹	60,3
1,0 mA	125,7 mg L ⁻¹	48,1
1,5 mA	236,3 mg L ⁻¹	84,1

Fonte: O Autor.

Figura 11 - Imagem das soluções obtidas em diferentes correntes.



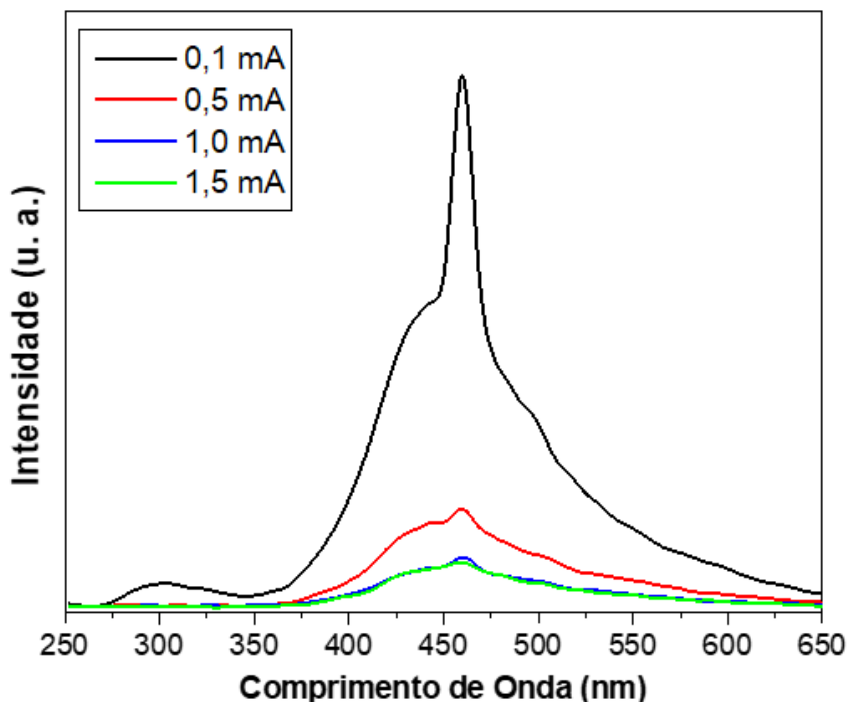
Fonte: O Autor.

4.2.2 Fluorescência

Uma das propriedades mais fascinantes do OG nanoparticulado é a fotoluminescência. Essa propriedade surge devido ao confinamento quântico de energia, *quantum dots*, e pode ser modificado de acordo com o tamanho das partículas de OG. O Gráfico 10 apresenta o espectro de fluorescência para as nanopartículas sintetizadas frente às diferentes correntes aplicadas.

Quando excitadas em 230 nm, comprimento de onda da banda de absorção observada na espectroscopia de UV-Vis, as partículas apresentaram uma banda de emissão em 450 nm, região correspondente a cor azul. Uma das características dos *quantum dots* de carbono é que a banda de emissão possui um perfil mais alargado do que para os *quantum dots* de semicondutores metálicos.

Gráfico 10 - Espectro de fluorescência, com excitação em 230 nm, para as nanopartículas de OG esfoliadas em diferentes correntes.



Fonte: O Autor.

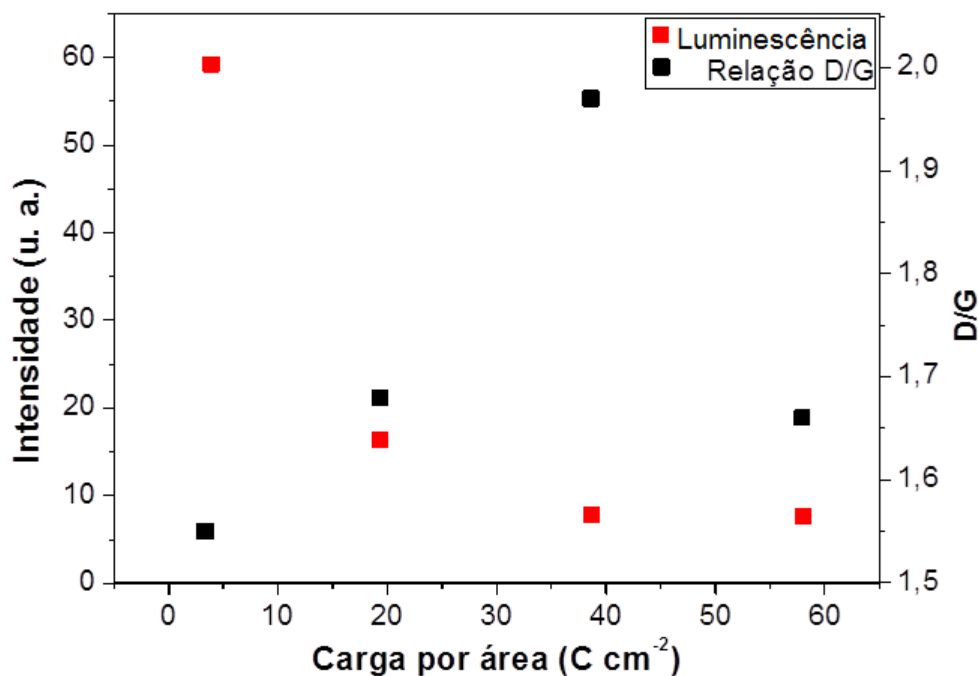
Este perfil foi observado para as nanopartículas de OG obtidas por esfoliação eletroquímica. Uma das possíveis explicações para o perfil alargado da banda de emissão é a grande distribuição de tamanho de nanopartículas de OG, que acaba refletindo em vários comprimentos de onda de emissão. Juan Ge, et. al. sintetizaram *quantum dots* de grafite com diversos comprimentos de onda de emissão variando os parâmetros eletroquímicos, entre eles o potencial. Contudo, após a exfoliação eletroquímica as soluções obtidas foram dialisadas em uma membrana de celulose de tamanho de 3500 Da. Assim as partículas foram separadas em conjuntos de tamanhos diferentes, variando o comprimento de onda de emissão das soluções ³³.

Um dos resultados esperados do trabalho era que a mudança na densidade de corrente acarretasse uma variação nas propriedades luminescentes, como o deslocamento no comprimento de onda de emissão. Apesar das soluções de OG possuírem o mesmo comprimento de onda de emissão, as partículas sintetizadas a 0,1 mA apresentaram uma banda de emissão em 300 nm de menor intensidade. Essa banda pode ser caracterizada por um grupo de partículas de tamanho inferior as responsáveis pela banda de emissão em 450 nm. Um pico em 460 nm foi observado para todas as soluções, entretanto este é característico do efeito Raman, que consiste

no espalhamento de fótons do comprimento de onda de emissão (230 nm). Este também pode ser observado em 690 nm.

O fato de que todas as soluções de OG apresentaram o mesmo comprimento de onda de emissão significa que, mesmo variando a corrente aplicada nos eletrodos de grafite, a distribuição de tamanho das partículas luminescentes é aproximadamente igual. Porém foi observado que, a densidade de corrente aplicada é inversamente proporcional à intensidade do comprimento de onda de emissão. Isso pode ser atribuído a diversos fatores, entre eles o aumento no grau de oxidação das partículas. Como foi discutido para a espectroscopia Raman um aumento na carga aplicada no material proporcionou, aos eletrodos de grafite, um aumento no grau de oxidação, ou seja, a diminuição na relação 2D/G e um aumento na relação D/G. Devido a pequena quantidade de material gerado em solução, as análises de Raman para as nanopartículas de OG não foram realizadas. Porém como o material de partida para cada solução foi o mesmo eletrodo analisado por Raman, acredita-se que o grau de oxidação das nanopartículas tenha relação com o grau de oxidação do respectivo eletrodo, uma vez que o tempo reacional utilizado foi o mesmo para todas as sínteses. Logo, é considerado que, um eletrodo com elevado grau de oxidação dá origem a partículas de elevado grau de oxidação, analogamente, um eletrodo com baixo grau de oxidação dá origem a partículas com baixo grau de oxidação. O Gráfico 11 representa uma tentativa de avaliação da intensidade do comprimento de onda de emissão das partículas obtidas pelo processo de esfoliação como função da relação D/G obtida da superfície dos grafites, associada a carga por área aplicada no eletrodo.

Gráfico 11 - Intensidade do comprimento de onda de emissão das soluções e a relação D/G do Raman feito para os eletrodos versus a carga aplicada para cada eletrodo.



Fonte: O Autor.

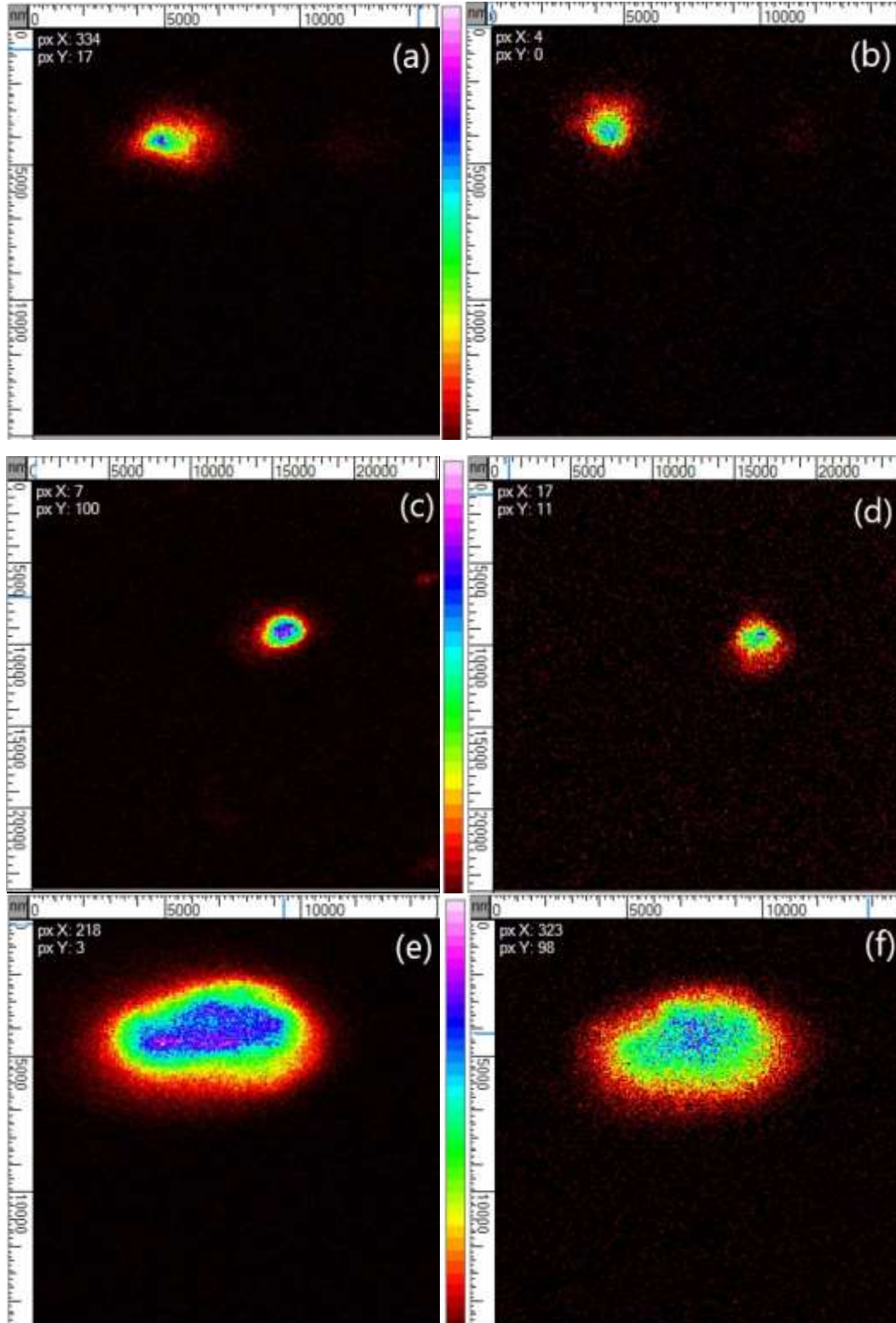
Para que a molécula possua propriedade fluorescente, a relaxação radiativa deve ser maior que a não-radiativa, a qual é dissipada pelo movimento rotacional das ligações moleculares³⁴. Como o OG esfoliado eletroquimicamente possui parte da sua estrutura composta por ligações sp^2 rígidas a contribuição da relaxação radiativa é maior que a não-radiativa. Entretanto com um aumento na oxidação do material (aumento da relação D/G) as ligações C=C (geometria molecular sp^2) são oxidadas a C-O (geometria molecular sp^3) diminuindo a intensidade da luminescência. Nota-se, por meio da Figura 22, que a intensidade da emissão é inversamente proporcional ao grau de oxidação da superfície eletródica. Possivelmente, a esfoliação desse eletrodo que gerou partículas mais oxidadas, diminuindo a intensidade de luminescência.

4.2.3 Microscopia Confocal de Fluorescência

A microscopia confocal de fluorescência foi utilizada para a visualização das partículas fluorescentes de OG esfoliadas. A amostra foi depositada por *spin coating* sobre lamínula de vidro e o comprimento de excitação utilizado foi de 405 nm. A Figura

12 mostra as imagens obtidas para as partículas esfoliadas em (a,b) 0,5 mA, (c, d) 1,0 mA e (d, e) 1,5 mA.

Figura 12 - Imagens de microscopia confocal de fluorescência para as partículas esfoliadas em (a, b) 0,5 mA, (c, d) 1,0 mA e (d, e) 1,5 mA.



Fonte: O autor.

Nota-se a presença de partículas muito emissivas, mas que se apresentam em pequena quantidade na amostra (cerca de 2% a 5% da amostra analisada), e uma grande quantidade de material inerte, ou seja, não emissivo. É possível observar que com a diminuição da corrente aplicada nos grafites as partículas emissivas obtidas também diminuíram, corroborando com os resultados de DLS discutidos no item 4.1.3. Entretanto, é sabido que apenas partículas com tamanhos inferiores a 50 nm possuem propriedades fluorescentes, ou seja, o material luminescente observado nas imagens pode ser devido a um processo de aglomeração das partículas em escala nanométrica. Observa-se também que o núcleo do aglomerado possui uma emissão mais energética, indicada pela coloração azul a mesma observada por meio dos espectros de fluorescência ($\lambda_{ex}=450$ nm), ao passo que as bordas possuem emissão menos energética, na região do vermelho. Isso pode indicar que o *re-stacking* das partículas no núcleo do aglomerado ocorre devido a conservação da estrutura rígida de hibridização sp^2 , enquanto partículas com maior grau de defeito/oxidação, e emissão menos energética, se localizam ao redor do aglomerado, o que explicaria a solubilidade do material em água.

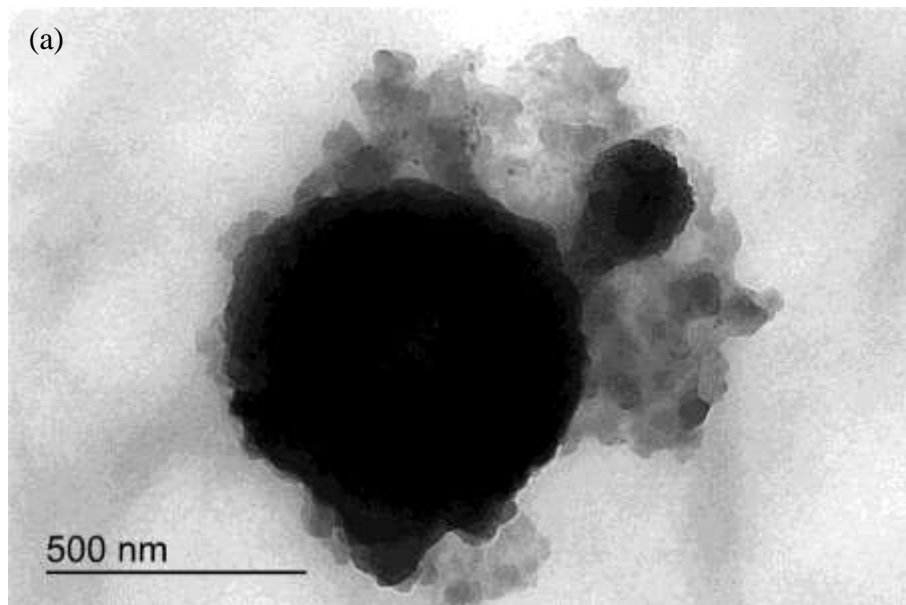
4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão

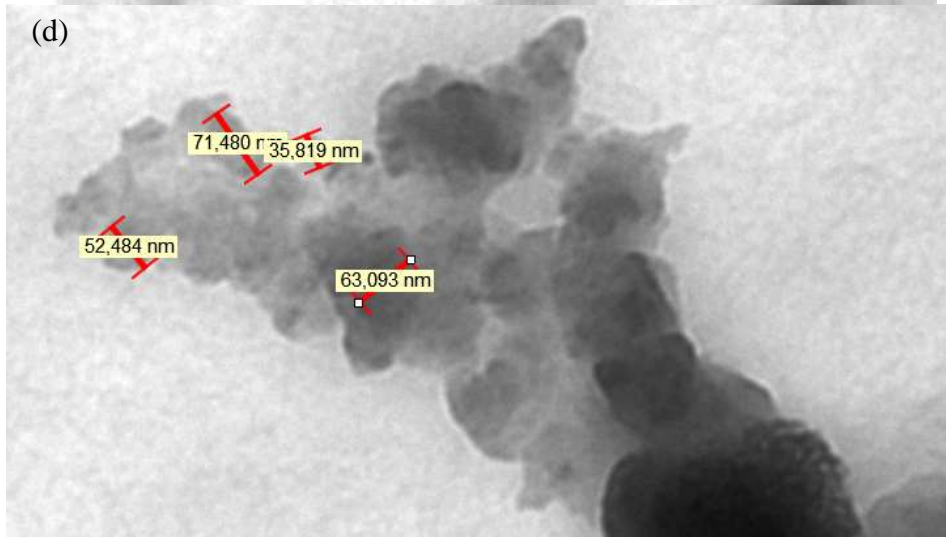
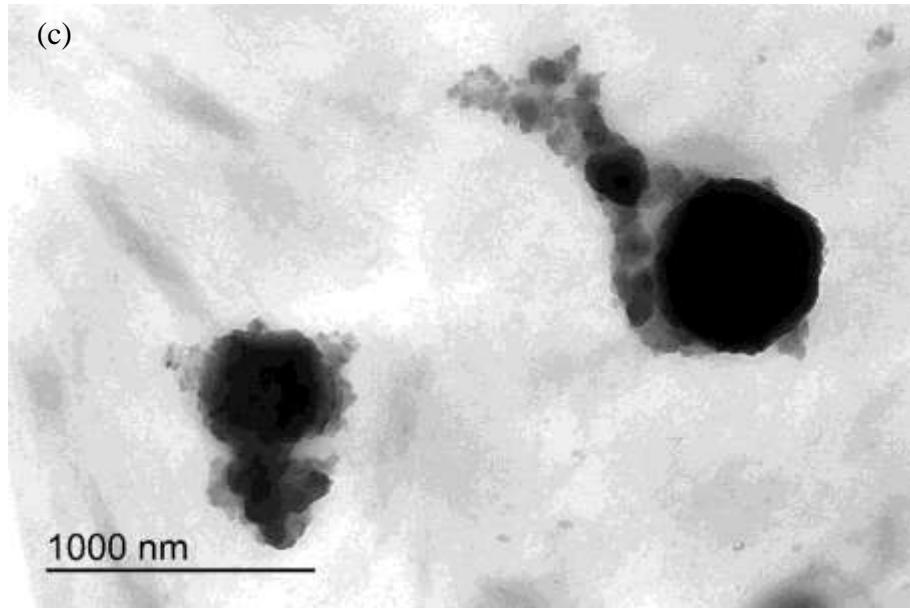
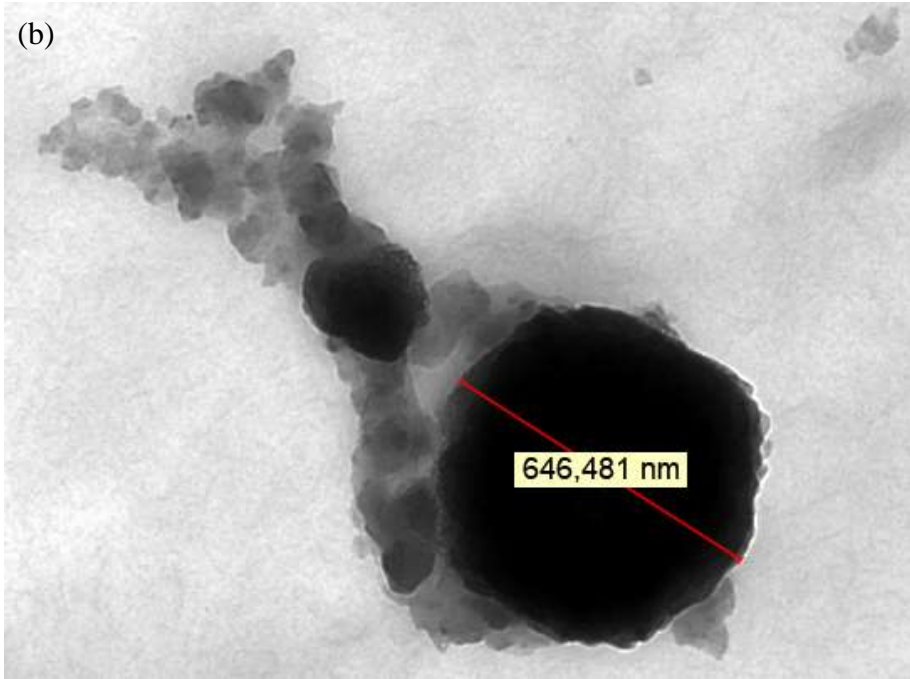
A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para a suspensão de OG esfoliada 1,5 mA, Figura 24 (a, b, c, d), mostrou uma grande variedade na distribuição de tamanho das partículas obtidas. Há a presença de partículas primárias com tamanhos entre 500 – 700 nm, entretanto, é possível observar partículas menores de OG com poucas camadas, com tamanhos entre 50 – 100 nm. Assim como observado na microscopia confocal de fluorescência, as partículas menores aparecem ao redor das partículas menores, indicando aglomeração.

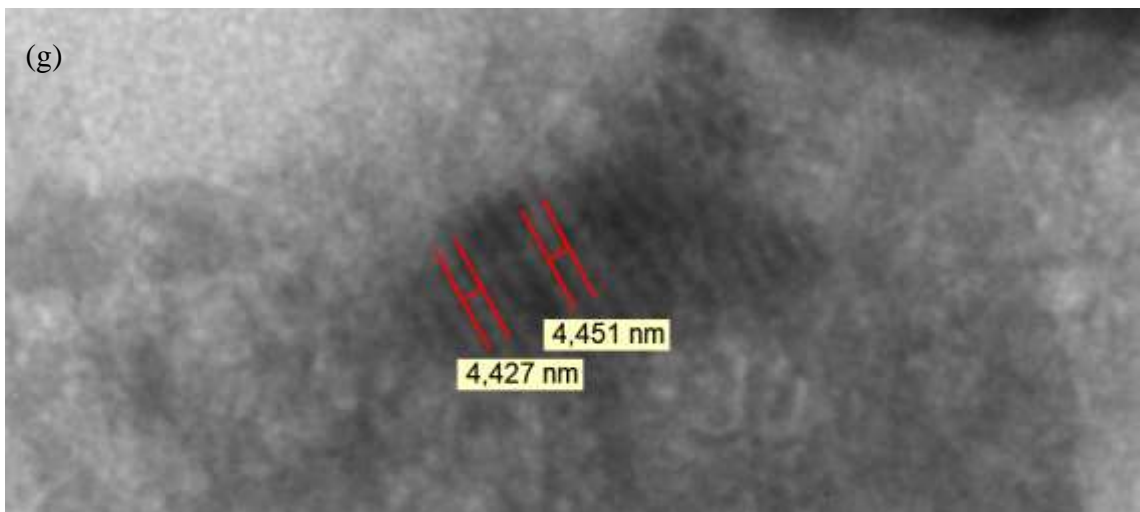
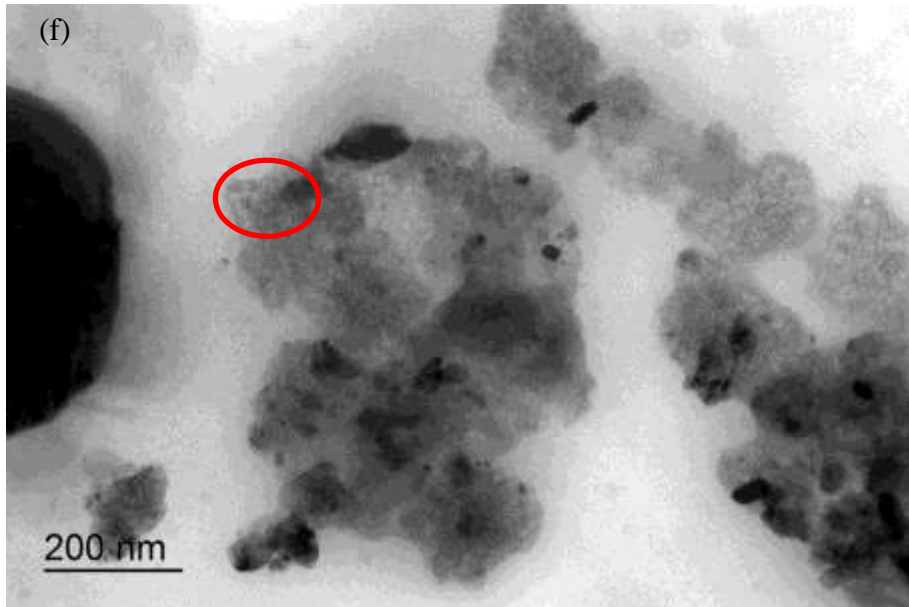
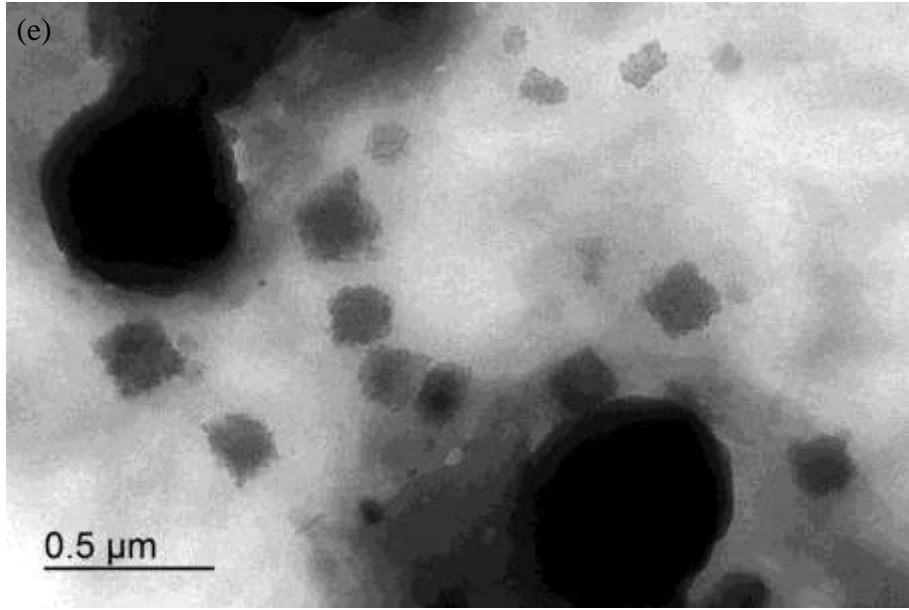
Para o OG esfoliado a 1,0 mA (Figura 24 (e, f, g)) também foi observado partículas grandes, entretanto a quantidade de aglomerados de partículas com tamanhos inferiores a 50 nm (Figura 24 (e)) foi maior com relação a suspensão de OG obtida a 1,5 mA. Esses aglomerados esféricos pode ser um indício da formação de *quantum dots* de carbono, partículas esféricas com poucas camadas, características semelhantes como reportado na literatura.^{35, 36}

Imagens representadas nas Figuras 13 (f) e (g) chamam a atenção por apresentar um aglomerado com um padrão estrutural semelhante ao plano 002 encontrado no grafite. Yun Gao e colaboradores determinaram a distância entre as lamelas de grafeno para o OG esfoliado pelo método de Hummers utilizando a técnica de difração de raio-X, onde encontraram um valor de aproximadamente 1,12 nm, semelhante ao valor teórico presente na literatura. O valor encontrado utilizando o *software* LAS da Leica® foi de 4,4 nm, quatro vezes maior que o valor reportado na literatura, entretanto a hipótese de que a imagem adquirida seja proveniente de um QDC não pode ser descartada devido a possível percolação de íons, como o F^- entre as lamelas de GF, o que aumentaria a distância entre as lamelas de GF.³⁷

Figura 13 – Imagens de MET para (a, b, c, d) suspensão de OG esfoliado a 1,5 mA e (e, f, g) OG esfoliado a 1,0 mA.







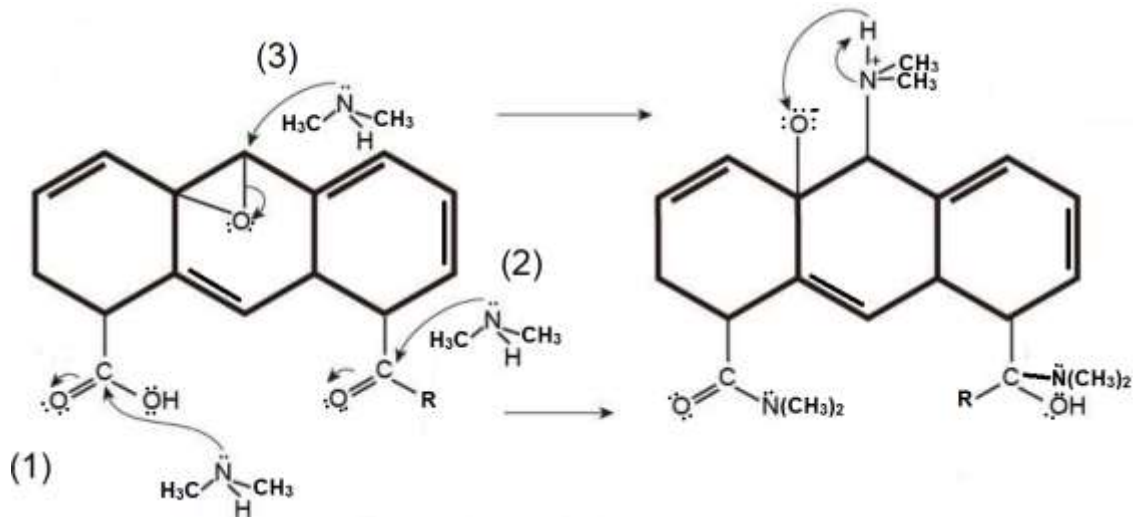
Fonte: O autor.

4.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA-ESTRUTURAL DOS QDC: REAÇÃO QUÍMICA COM N,N – DIMETILFORMAMIDA

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A reação de modificação da estrutura dos QDC foi realizada com o intuito de melhorar as propriedades ópticas do material por meio da modulação do *band gap* e assim avaliar sua aplicação em células solares. A suspensão escolhida para as reações foi a esfoliada a 1,0 mA, pois apresentou uma concentração considerável de QDC como mostrado nas imagens de MET. A inserção de átomos de nitrogênio na estrutura dos QDC utilizando DMF ocorre por meio da decomposição do solvente em 200 °C para a formação de dimetilamina como já demonstrado na literatura. A reação ocorre por meio de um ataque nucleofílico da dimetilamina nos grupos como carbonila de ácidos carboxílicos, cetonas e epóxi, como demonstrado na Figura 14. Desta forma, realizaram-se reações com diferentes proporções de DMF e QDC.³⁸

Figura 14 - Mecanismos de reação proposto para a modificação dos QDC.

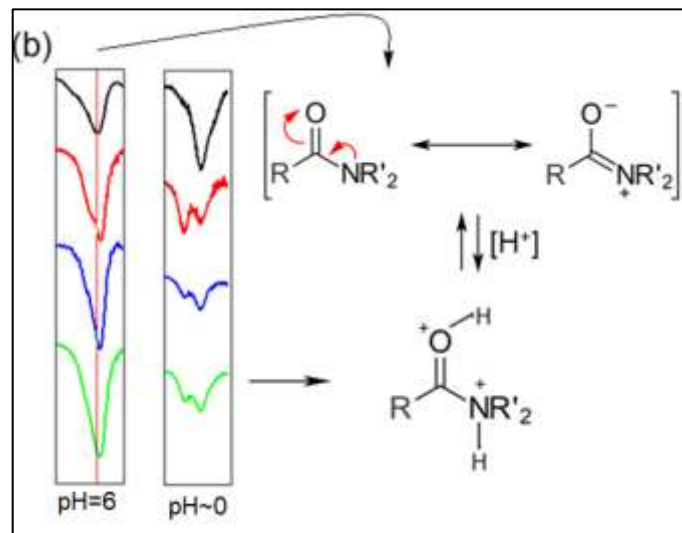
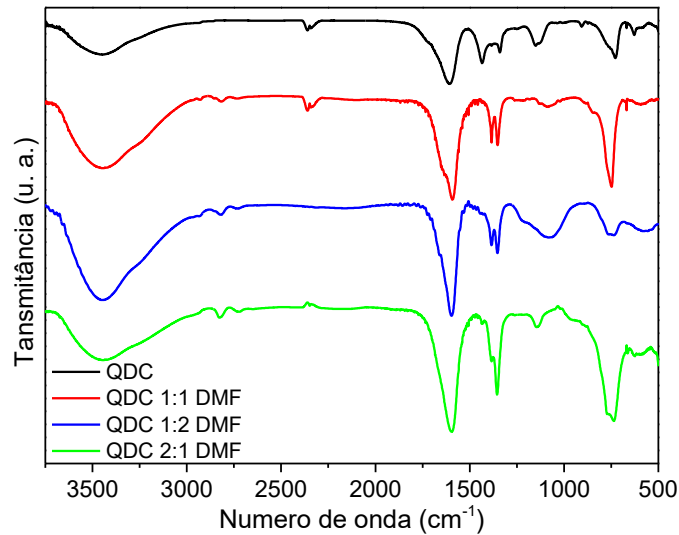


Fonte: O Autor.

A verificação da modificação foi realizada por meio do FTIR. Os espectros para os QDC, antes e após a dopagem, mostram bandas características do óxido de grafeno, como o estiramento O-H, para ácido carboxílico e álcoois em $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$,

desdobramento C-O-H em 1347 cm^{-1} , a banda na região β do OG ($1100\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$) em 1138 cm^{-1} com contribuições das ligações C-O e C=O. A banda em $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ é característica do estiramento C=C em aromáticos polinucleares, com uma pequena diferença observada para as amostras (QDC = 1609 cm^{-1} ; QDC 1:1 DMF = 1589 cm^{-1} ; QDC 1:2 DMF = 1594 cm^{-1} ; QDC 2:1 DMF = 1593 cm^{-1}). Os QDC apresentaram uma banda de desdobramento O-H em 1437 cm^{-1} , característica de ácido carboxílico, porém após a modificação a banda não foi observada, possivelmente devido a substituição do -OH pelo grupo $\text{-N(CH}_3)_2$. Uma banda em 1381 cm^{-1} foi observada para as partículas modificadas, característica do desdobramento simétrico do grupo $\text{N(CH}_3)_2$. Foram observadas bandas pouco intensas em 2822 cm^{-1} para as partículas modificadas, podendo ser atribuídas ao estiramento $\text{NCH}_2\text{-H}$. A banda sobreposta em 1731 cm^{-1} observada para os QDC é característica do estiramento C=O. Após a modificação houve o deslocamento da banda para números de onda menor para QDC 1:1 DMF = 1643 cm^{-1} ; QDC 1:2 DMF = 1655 cm^{-1} ; QDC 2:1 DMF = 1665 cm^{-1} . Esse deslocamento é característico da ressonância do grupo amida, possivelmente formado após a reação de dopagem, uma vez que a ressonância aumenta o tamanho de ligação C=O diminuindo a frequência da vibração. Realizou-se então a acidificação com ácido clorídrico concentrado no pó obtido para cada amostra a fim de protonar o oxigênio e nitrogênio do grupo amida. Verificou-se então a separação da banda próxima a 1600 cm^{-1} em outras duas bandas, sendo a da esquerda em $\sim 1722\text{ cm}^{-1}$ caracterizada como a banda de estiramento C=O da amida, que após a protonação não sofre ressonância, e a banda da direita em ~ 1630 da ligação C=C. O Gráfico 12(a) mostra os espectros dos QDC antes e após a modificação. O Gráfico 12(b) mostra a banda, e a estrutura da carbonila, para as modificações antes e após a acidificação, respectivamente. ^{39,40}

Gráfico 12 - (a) Espectro de FTIR para os QDC antes e após a modificação com DMF. (b) Banda da carbonila e estrutura do grupo amida antes (c) e após a modificação.



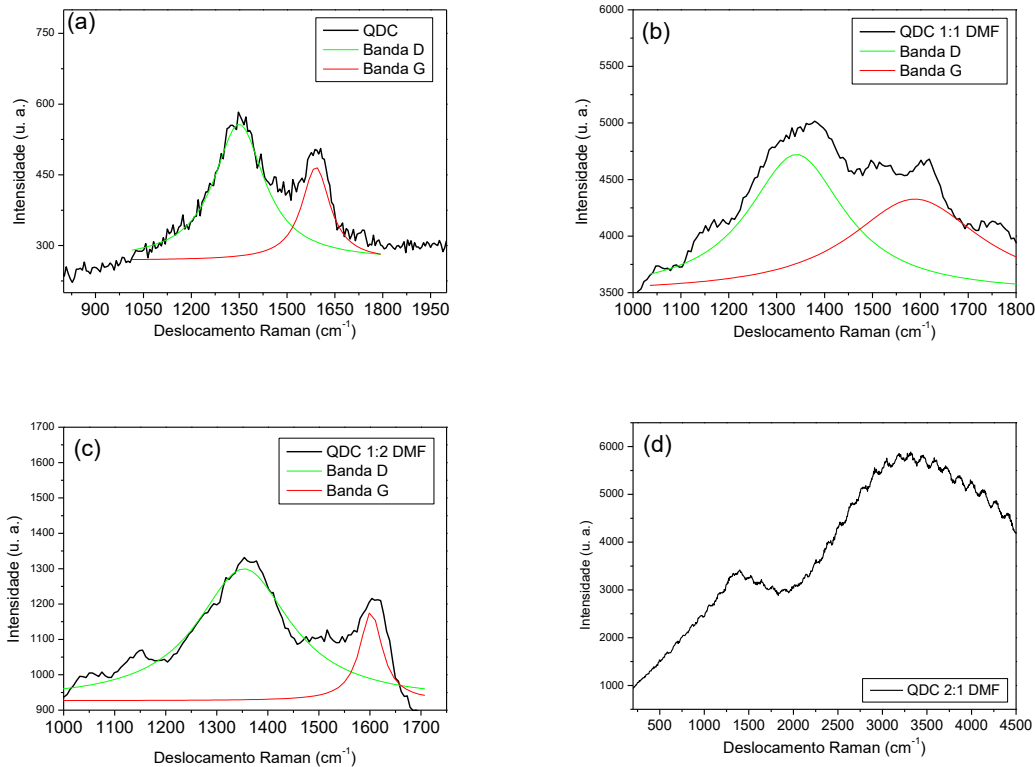
Fonte: O autor.

4.3.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para analisar o grau de defeitos das nanopartículas produzidas. A técnica de Raman é uma técnica de caracterização em escala microscópica, uma vez que o *laser* que atinge a amostra possui área de $1 \mu\text{m}^2$, inviabilizando a análise em nanopartículas. Estretanto, após a evaporação do solvente da dispersão, a interação entre os QDC é reestabelecida formando partículas na escala micrométrica, permitindo a análise aproximada do grau

de defeitos das partículas, tanto em escala nano quanto em micrometros, devido a sua semelhança estrutural. O Gráfico 13 mostra o espectro Raman para as amostras (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF, (d) QDC 2:1 DMF.

Gráfico 13 - Espectro de espalhamento Raman para as amostras (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF, (d) QDC 2:1 DMF



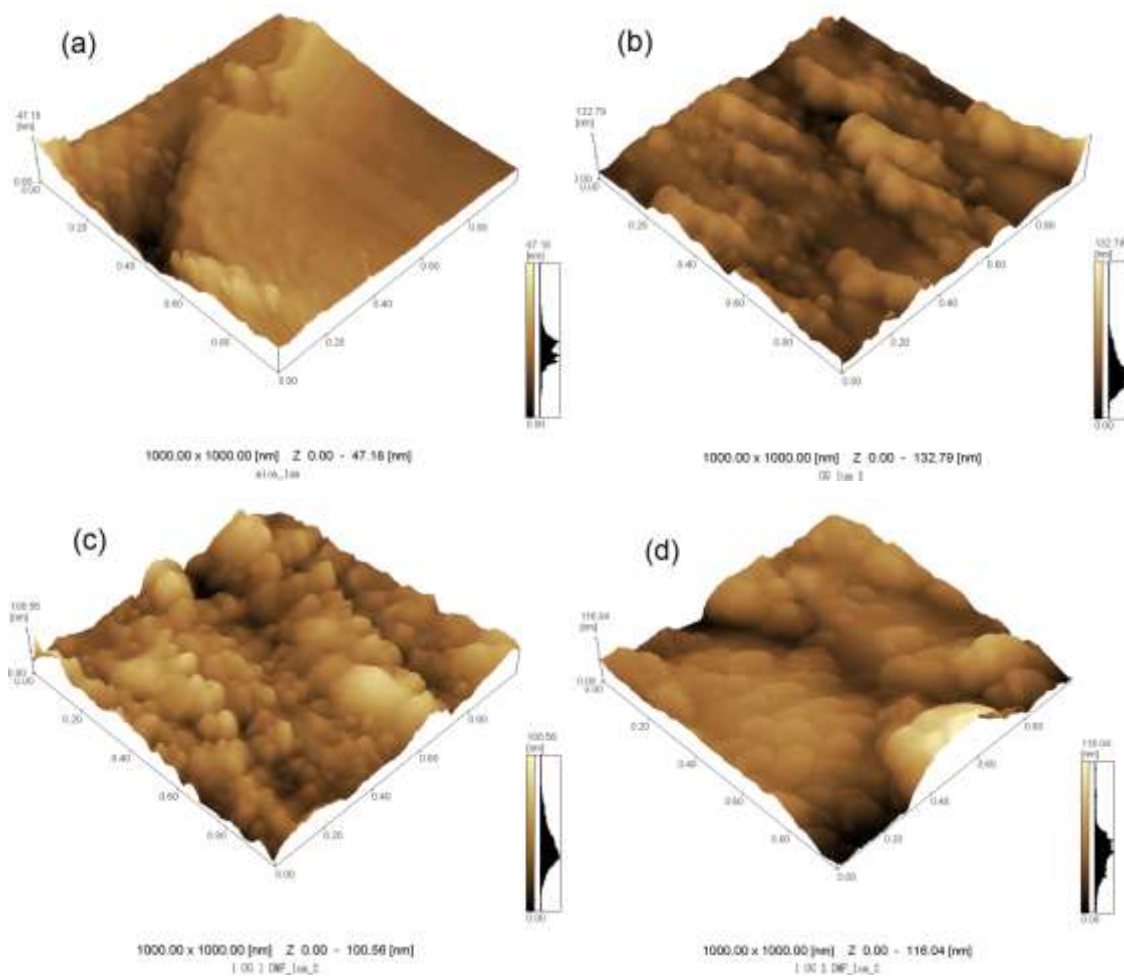
Fonte: O autor.

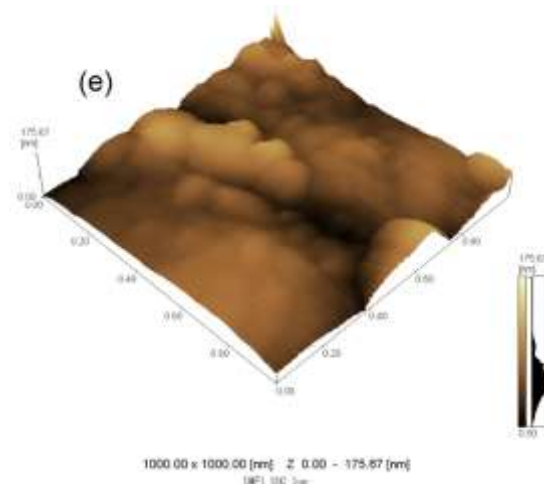
Os espectros apresentaram as bandas D e G, em ~ 1350 e ~ 1590 cm^{-1} , respectivamente. Os QDC apresentaram valor de $I_D/I_G=1,18$ similar ao encontrado após a modificação na proporção QDC 1:1 DMF, o valor calculado foi de $I_D/I_G=1,17$. Após a reação na proporção QDC 1:2 DMF, houve um aumento significativo no grau de oxidação calculado, onde $I_D/I_G=1,24$. Esses valores indicam um elevado grau de defeitos no material, ou seja heteroátomos e vacâncias na estrutura. Não foi possível obter informações do espectro de Raman para a reação QDC 2:1 DMF devido ao fenômeno de fluorescência. ⁴¹

4.3.3 Microscopia de Força Atômica

A técnica de AFM foi utilizada a fim de caracterizar a morfologia das nanopartículas produzidas. A deposição foi realizada por gotejamento da dispersão sobre um substrato de muscovita (mineral da família dos filossilicatos) sobre o plano {001} onde ocorre clivagem perfeita. A área selecionada para os mapeamentos foi de 1000 nm^2 , uma boa representação para as partículas em escala nanométrica. A Figura 15 mostra (a) o substrato de muscovita, (b) QDC, (c) QDC 1:1 DMF, (d) QDC 1:2 DMF e (e) QDC 2:1 DMF.

Figura 15 - Imagem de AFM sobre (a) substrato de muscovita das amostras (b) QDC, (c) QDC 1:1 DMF, (d) QDC 1:2 DMF e (e) QDC 2:1 DMF





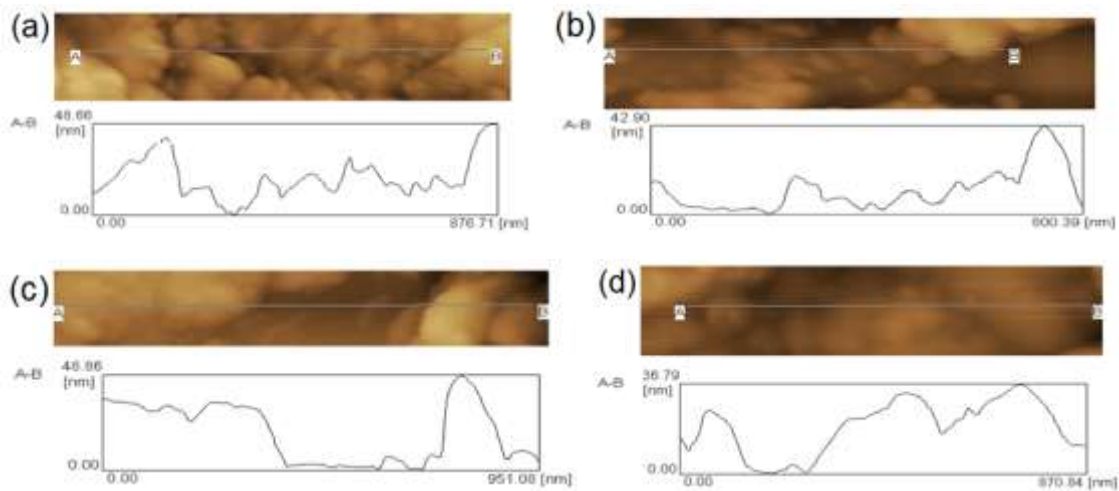
Fonte: O Autor

É possível observar na Figura 15 (a) o contorno de grãos no mineral Muscovita e a homogeneidade no plano $\{001\}$, o que facilita a caracterização dos QDC. As amostras QDC, QDC 1:1 DMF e QDC 1:2 DMF mostraram morfologias semelhantes, representadas pelas regiões mais claras na imagem, sendo os picos de 132,8 nm, 100,6 nm e 116,0 nm os maiores valores encontrados para as respectivas amostras. Para a dispersão QDC 2:1 DMF a imagem mostrou aglomerados de partículas maiores do que as demais amostras, bem como seu maior pico, 175,7 nm. Esses valores são relativamente altos quando comparados com QDC encontrados na literatura, onde o diâmetro das partículas é de no máximo 50 nm, para as propriedades esperadas. Isso pode ser explicado pela aglomeração por meio da interação entre as partículas. ^{17,42}

Com o auxílio do AFM foi possível traçar um perfil sobre a imagem realizada e observar a morfologia horizontal das amostras. A Figura 16 mostra o perfil das amostras de (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF, (d) QDC 2:1 DMF.

Os perfis observados por meio do AFM são semelhante para alguns QDC encontrados na literatura. Assim como observado nas imagens o perfil para QDC 2:1 DMF apresentou grandes aglomerados de partículas no eixo x. Por meio do AFM também foi observado os valores de rugosidade, mostrados na Tabela 3.

Figura 16 - Perfil de rugosidade de AFM para as amostras (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF e (d) QDC 2:1 DMF



Fonte: O autor.

Tabela 3 - Valores de rugosidade média (Ra) e da altura máxima do pico (Rp) para os substratos contendo os QDC antes e após as modificações.

Filme (1 μm^2)	Ra (nm)	Rp (nm)
Muscovita	3,84	26,36
QDC	15,25	91,97
QDC 1:1 DMF	10,71	58,57
QDC 1:2 DMF	12,89	69,66
QDC 2:1 DMF	16,08	121,30

Fonte: O autor.

O valor de Ra representa a rugosidade média entre os picos e vales da amostra, sendo obtido em função da altura (Z) encontrada pela distância (L) por onde passa a ponteira. Entretanto a medida não distingue picos e vales encontrados na amostra. A medida de Rp extrai o valor do pico mais alto a partir da linha de base entre picos e vales, informação importante para o tamanho da maior partícula, ou aglomerado formado.⁴³

Assim como esperado o substrato de Muscovita é o de menor Ra, ou seja, é o que apresenta maior homogeneidade. A amostra de QDC 1:1 DMF foi a de menor Ra e Rp entres as partículas, assim como observado no mapeamento e no perfil analisados, isso indica uma menor propensão de formar aglomerados, possivelmente uma maior estabilidade das partículas. O oposto foi observado para QDC 2:1 DMF,

amostra com maiores valores de Ra e Rp, indicando uma menor homogeneidade sobre o substrato e propenso a formação de aglomerados.

Para verificar a estabilidade das suspensões produzidas, utilizou-se a técnica de Potencial Zeta. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de Potencial Zeta para as suspensões de QDC, antes e após as modificações.

Dispersão	Potencial Zeta
QDC	-0,091 mV
QDC 1:1 DMF	-7,95 mV
QDC 1:2 DMF	-6,47 mV
QDC 2:1 DMF	-0,015 mV

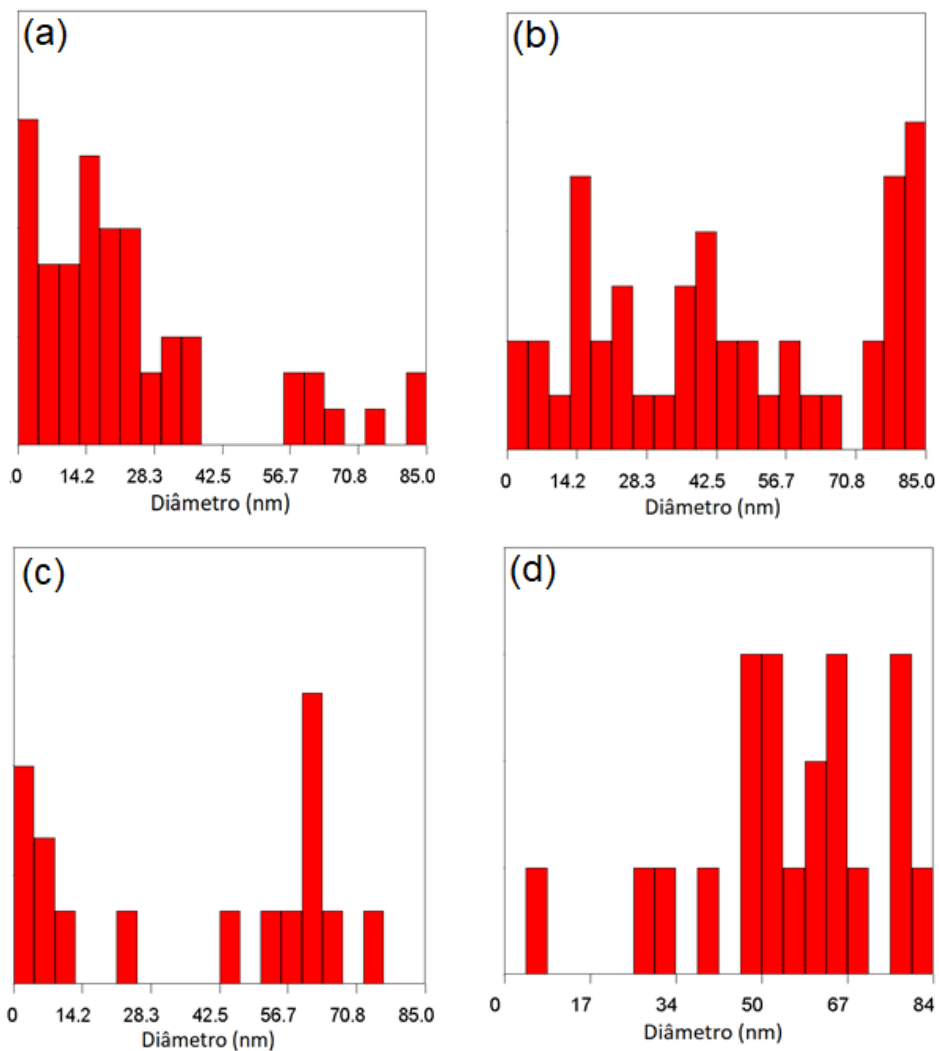
Fonte: O autor.

Para suspensões estáveis, a medida de Potencial Zeta deve ser ≤ -30 mV para partículas com cargas negativas. Nota-se que as suspensões de QDC 1:1 DMF e QDC 1:2 DMF, de maiores proporções de DMF, apresentaram maior estabilidade devido a formação de cargas superficiais nas partículas, resultado que entra em concordância com as imagens de AMF, onde as partículas QDC 1:1 DMF possuem maior estabilidade e maior formação de cargas na superfície.⁴⁴

Utilizando o software da Shimadzu® foi possível obter o tamanho das partículas encontradas no mapeamento realizado pelo AFM. O Gráfico 14 mostra a distribuição de tamanho dos (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF e (d) QDC 2:1 DMF.

O histograma mostra a dispersão de tamanho das partículas encontradas pelo *software* a partir da imagem de AFM. Os valores da média de tamanho para cada amostra, juntamente com o erro padrão estão representados na Tabela 5.

Gráfico 14 - Distribuição de tamanho das partículas encontradas no AFM para (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF e (d) QDC 2:1 DMF.



Fonte: O autor.

Tabela 5 - Média de tamanho das partículas e erro padrão associado para cada amostra.

Dispersão	Tamanho médio	Erro Padrão
QDC	22,1 nm	± 2,1
QDC 1:1 DMF	35,0 nm	± 3,3
QDC 1:2 DMF	30,5 nm	± 5,6
QDC 2:1 DMF	53,7 nm	± 3,9

Fonte: O autor.

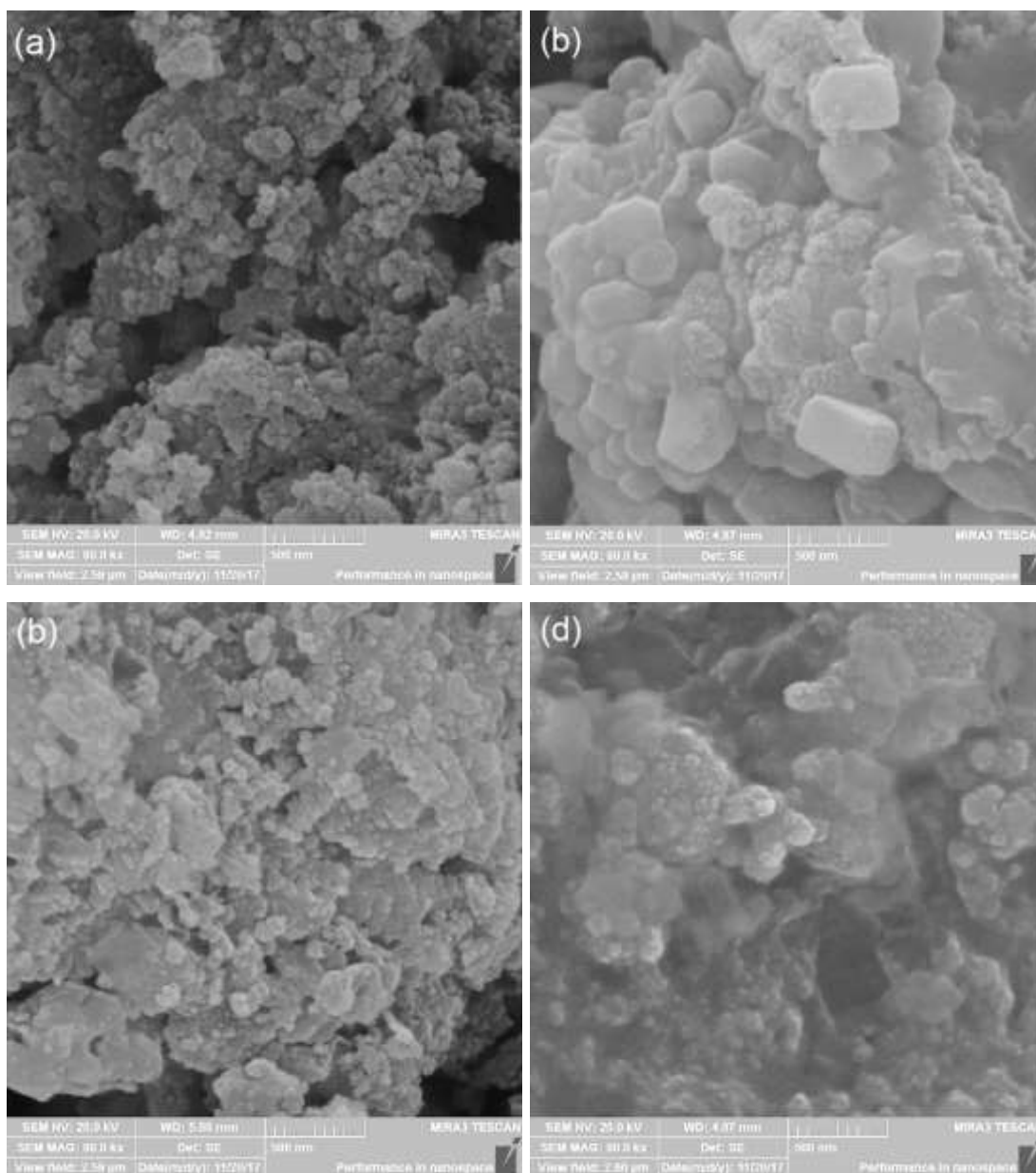
Por meio da média de tamanho das partículas é possível observar que após as modificações com maiores proporções de DMF há um aumento no tamanho das partículas e conseqüentemente um aumento na estabilidade como observado.

Entretanto para a dispersão QDC 2:1 DMF, mesmo com o aumento no tamanho de partículas não foi observado um aumento na estabilidade desta. É importante ressaltar que até agora não foi possível controlar o tamanho de partículas de QDC produzidas por meio da técnica de esfoliação eletroquímica uma vez que a matéria prima utilizada seja grafite proveniente de pilhas exauridas. O grafite utilizado possui um baixo grau de cristalinidade, sendo caracterizado como amorfo, diferentemente do grafite pirolítico altamente ordenado, que é utilizado na maioria das sínteses encontradas na literatura. Haitao Li et. al. reportaram a variação do comprimento de onda de emissão com a densidade de corrente aplicada em grafites HOPG (do inglês, *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*). Foi observado que QDC preparados em menores densidades de correntes aumentam a quantidade de partículas emitindo em comprimentos de onda menos energéticos, entretanto essa mudança não está ligada apenas com o tamanho de partículas, mas também com o grau de oxidação e outros fatores. ⁴⁵

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para verificar a morfologia e o tamanho das partículas. A Figura 17 mostra as imagens das partículas de (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF e (d) QDC 2:1 DMF. O imageamento foi feito com ampliação de 80 kx, onde a barra de escala é de 500 nm.

Figura 17 - Imagens das partículas de (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF e (d) QDC 2:1 DMF.



Fonte: O autor.

É possível observar, em todas as imagens, a presença de partículas menores que 50 nm, escala limite obtida nas imagens. Observa-se que a morfologia das partículas é esférica, característica de QDC. As imagens mostram os aglomerados também observados no AFM.

4.3.5 Espectroscopia De Raios X Por Dispersão De Energia.

Utilizando o EDS foram obtidos os resultados a respeito da presença do nitrogênio nas partículas após a dopagem. A técnica de caracterização elementar apresenta valores obtidos a partir da emissão de um feixe de partículas carregadas na amostra, onde elétrons das camadas internas dos átomos são removidos. Essa camada então é preenchida por elétrons de camadas mais energéticas, onde a diferença de energia entre os níveis é emitida na forma de raios X, com valor específico para cada elemento. A Tabela 6 apresenta os valores de porcentagem em massa de carbono, oxigênio e nitrogênio para cada amostra.

Tabela 6 - Tabela com os valores de porcentagem em massa pra emissão de K α para os átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio.

Amostra	C Kα (Wt%)	O Kα (Wt%)	N Kα (Wt%)
QDC	25,62	74,38	-
QDC 1:1 DMF	24,75	72,83	2,42
QDC 1:2 DMF	22,94	72,92	4,13
QDC 2:1 DMF	23,79	72,88	3,33

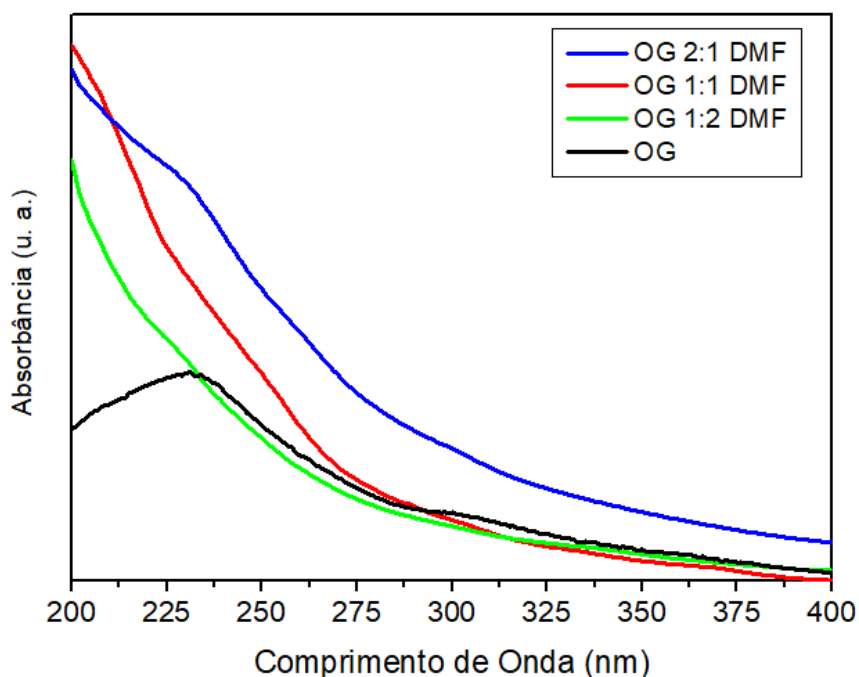
Fonte: O autor.

Houve uma diminuição semelhante na quantidade de oxigênio nos QDC após a reação de dopagem que pode ser relacionada ao mecanismo da adição de nitrogênio, onde ocorre a eliminação de um grupo OH. A reação que apresentou maior quantidade de nitrogênio adicionado na amostra foi QDC 1:2 DMF, resultado que corrobora com o Raman para a mesma amostra, onde relação $I_{D/G}$ foi de 1,24, indicando uma maior inserção de átomos de nitrogênio na estrutura dos QDC.

4.3.6 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia no UV-Vis foi utilizada com o intuito de saber em qual região do espectro as suspensões estariam absorvendo antes e após as reações de dopagem. O Gráfico 15 mostra o espectro de UV-Vis para os QDC antes e após a modificação.

Gráfico 15 - Espectro de UV-Vis para os QDC antes e após a dopagem.



Fonte: O autor.

Foram observadas duas bandas para os QDC, uma em 233 nm característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla entre os átomos de carbono e outra em 302 nm responsável pela transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações entre carbono e oxigênio. A intensidade da banda característica das ligações sp^2 é suportada pelo espectro de infravermelho onde foi observada maior intensidade do estiramento $C=C$ $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ que a banda de estiramento da carbonila, 1731 cm^{-1} . As duas bandas observadas no UV-Vis vem sendo amplamente reportadas na literatura como características de QDC.^{45,16}

Foi observado um deslocamento hipsocrômico na banda da transição da ligação $C=C$ para 223 nm após a dopagem na proporção QDC 2:1 DMF, e 224 nm para QDC 1:2 DMF. Essa variação pode indicar uma diminuição dos domínios sp^2 presentes na estrutura dos QDC. Para a modificação em QDC 1:1 DMF não foram observados deslocamentos na banda em 233 nm. Por meio dos valores de comprimento de onda *on-set* é possível calcular o valor do *band gap* óptico (E_g^{opt}) das suspensões. Para determinar o comprimento de onda *on-set* extrapolou-se uma reta a partir do início da absorção no espectro de UV-Vis. O *band gap* foi calculado utilizando a Equação 3.⁴⁶

$$E_g^{opt} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{on}} \quad (3)$$

Onde h é a constante de Planck ($4,13 \times 10^{-15} \text{ eV s}^{-1}$), c é a velocidade da luz ($3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e λ_{on} é o comprimento de onda *on-set*. A Tabela 7 apresenta os valores de *band gap* óptico para os QDC antes e após a dopagem com nitrogênio.

Tabela 7 - Valores de *band gap* óptico calculados para as dispersões de QDC antes e após a dopagem com nitrogênio.

Dispersão	Band gap (E_g^{opt})
QDC	4,09 eV
QDC 1:1 DMF	4,26 eV
QDC 1:2 DMF	4,43 eV
QDC 2:1 DMF	4,15 eV

Fonte: O autor.

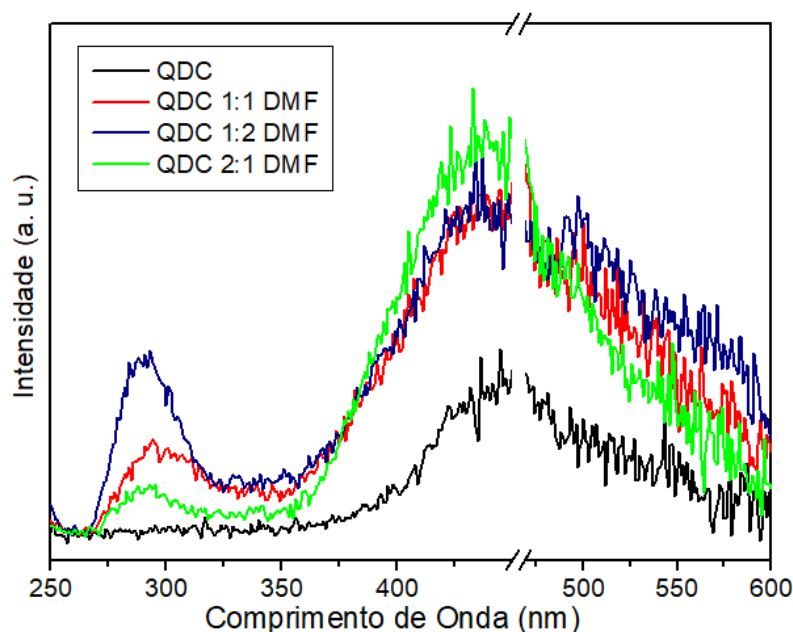
Apesar da pequena variação entre os *band gaps* nota-se que a dispersão que apresentou o maior valor foi a de QDC 1:2 DMF, a mesma com maior porcentagem de nitrogênio em sua composição e com a elevada relação I_D/I_G observado no Raman.

4.3.7 Espectroscopia de Fluorescência

Juntamente como a no UV-Vis, a espectroscopia de Fluorescência foi utilizada para avaliar as propriedades ópticas dos QDC obtidos. Como citado anteriormente, os mecanismos de luminescência em QDC ainda não foram totalmente esclarecidos. Aqui iremos discutir os principais mecanismos discutidos na literatura: o efeito de confinamento quântico, proporcionado pelos domínios sp^2 ; e os de estado de superfície, que é responsável pelos grupos funcionais ligados aos QDC. ¹⁸

O comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) inicial para os estudos de Fluorescência foi de 230 nm, valor de maior intensidade de absorção observado no espectro de UV-Vis. O Gráfico 16 mostra o espectro de Fluorescência, com λ_{ex} em 230 nm, para os QDC antes e após a dopagem com nitrogênio.

Gráfico 16 - Espectro de Fluorescência com $\lambda_{ex}=230$ nm para os QDC antes e após as reações de dopagem.



Fonte: O autor.

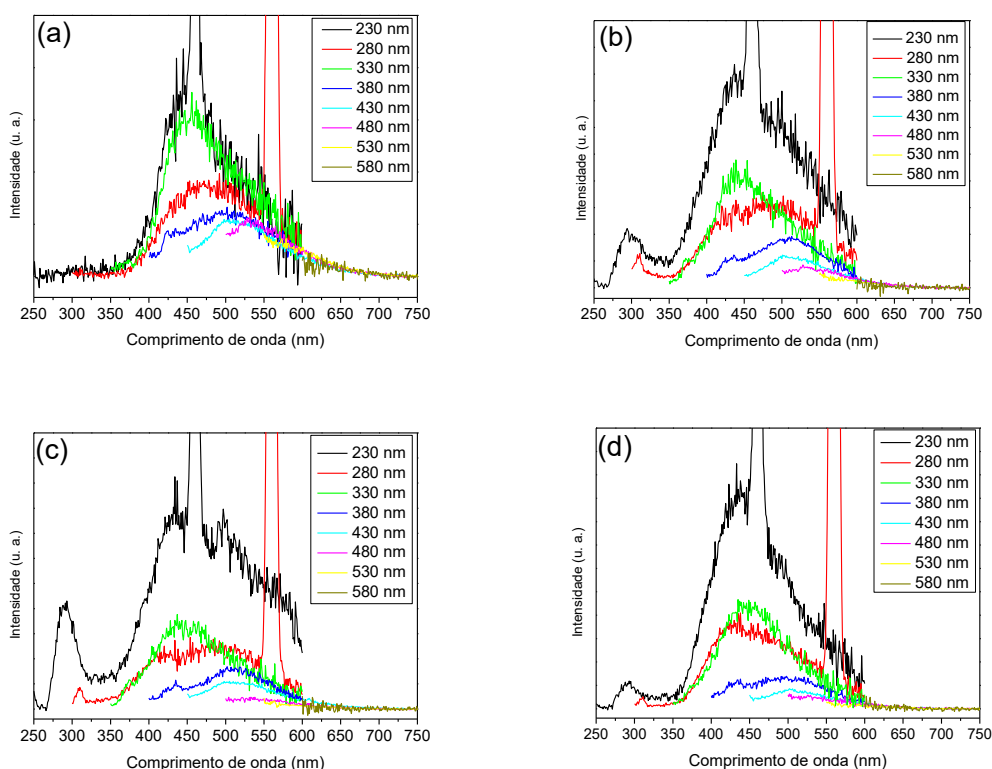
O espectro de Fluorescência mostrou uma banda de emissão em 445 nm, correspondente a cor azul no espectro eletromagnético. Duas importantes variações foram observadas nas dispersões modificadas com nitrogênio. Houve um aumento na intensidade da banda em 445 nm para todos os QDC dopados com nitrogênio, bem como o aparecimento de uma segunda banda, na região da radiação Ultravioleta em aproximadamente 290 nm. O aumento na intensidade da emissão em 445 nm pode ser atribuído a substituição de ácido carboxílico pelo grupo amida devido a dopagem com nitrogênio, uma vez que grupos como ácido carboxílico e epóxi funcionam como armadilhas de emissão, que ao absorver energia promovem o decaimento não-radiativo, aumentando o rendimento quântico da emissão, conseqüentemente a intensidade. Dessa forma, a banda em 445 nm pode ser atribuída ao mecanismo de emissão por estados de superfície.⁴⁷

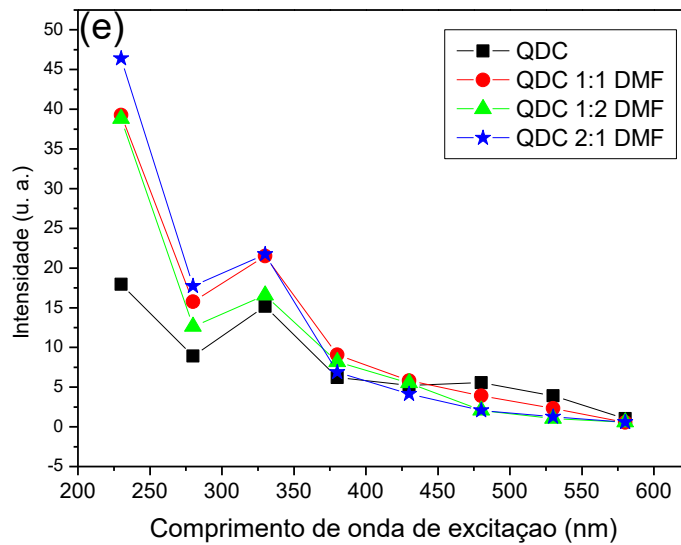
O surgimento da banda em 290 nm ainda não é conclusivo, entretanto acredita-se que após a modificação com nitrogênio o par de elétrons livres do grupo dimetilamino, um forte doador de elétrons, possa estar entrando em ressonância com os anéis aromáticos dos QDC formando uma conjugação p- π , aumentando o sistema conjugado π , sendo assim há o decaimento direto do estado excitado para o estado

fundamental, uma vez que o comprimento de onda de emissão (λ_{em}) em 290 nm possui a mesma energia que o *band gap* óptico calculado utilizando o espectro de UV-Vis. Porém, ainda serão realizados alguns experimentos para que essa afirmação seja concretizada.⁶

Foram realizados estudos de variação de comprimento de onda de excitação mostrados no Gráfico 17 a seguir, onde foi observado, para todas as amostras, um deslocamento do máximo de intensidade na banda de emissão. Esse comportamento é caracterizado como comprimento de onda de emissão dependente da excitação, pois a energia de emissão das partículas depende da energia de excitação. Este é atribuído a grande variedade de tamanho de partículas e aos inúmeros grupos funcionais presente nos QDC. A Figura 34(e) é um gráfico da intensidade pelo λ_{ex} , onde o λ_{em} foi fixo no máximo da banda de emissão.

Gráfico 17 - Variação do comprimento de onda de excitação para (a) QDC, (b) QDC 1:1 DMF, (c) QDC 1:2 DMF, (d) QDC 2:1 DMF e (e) o gráfico de λ_{ex} por intensidade para todas as amostras.

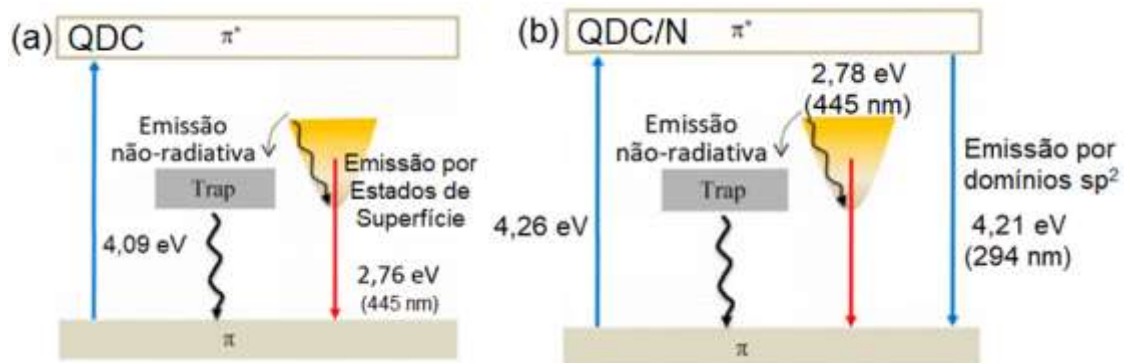




Fonte: O autor.

Após a caracterização das propriedades ópticas das nanopartículas construiu-se o diagrama de bandas e uma síntese do possível mecanismo de luminescência para os QDC (a) antes e (b) após a dopagem com nitrogênio (QDC/N) onde foram utilizados os valores da suspensão QDC 1:1 DMF, representados na Figura 18.

Figura 18 - Diagrama de bandas e mecanismo de luminescência para (a) QDC e (b) QDC/N, dopados com nitrogênio.



Fonte: O autor.

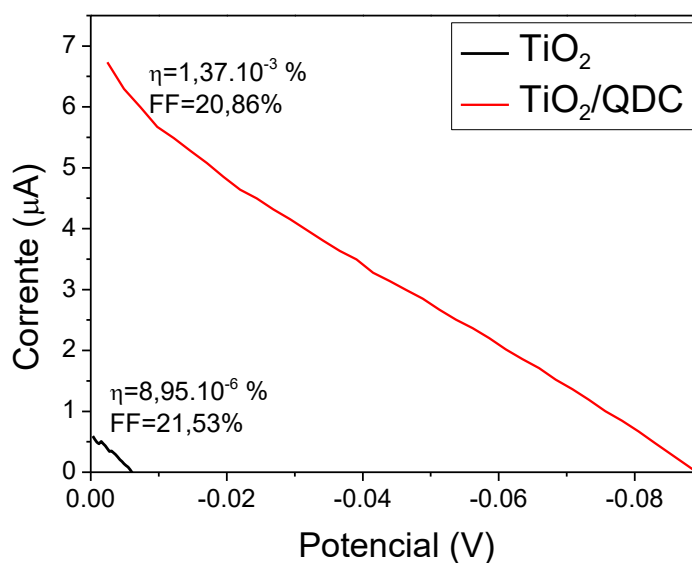
Como citado anteriormente, mecanismo representado acima ainda está sobre investigação. Até então, para os QDC, é proposto a absorção da radiação com energia de 4,09 eV e a transição dos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$. O decaimento ocorre de duas formas, pela emissão de fótons com energia de 2,76 eV decorrente dos estados de superfície

e pela emissão não-radiativa, ou decaimento térmico, sem liberação de luz. Para os QDC/N, um aumento no *band gap* foi observado, (4,26 eV, valor obtido a partir da suspensão QDC 1:1 DMF, utilizado como exemplo na Figura 18(b)), entretanto devido a adição do grupo doador de elétrons, nesse caso dimetilamina por meio do DMF, uma possível conjugação dos elétrons livres do nitrogênio com os elétrons do domínio sp^2 faz com que ocorra uma diminuição da contribuição não-radiativa causada por grupos de oxigênio onde houve a reação com dimetilamina, como ácido carboxílico e epóxi. Conseqüentemente os elétrons excitados para o orbital π^* retornam diretamente ao orbital π , acarretando a emissão de energia (4,21 eV). Além disso há a emissão por meio dos estados de superfície, que até então é considerado o principal mecanismo para a emissão dos QDC-QDC/N obtidos. ^{26,48}

4.4 APLICAÇÃO DOS QDC EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS SENSIBILIZADOS POR CORANTE

Após a caracterização e estudo das propriedades ópticas do material obtido, o material foi aplicado em dispositivos fotovoltaicos. Uma vez que a matéria prima para fabricação dos QDC são grafites provenientes de pilhas exauridas, buscou-se a fabricação de dispositivos de baixo custo, sendo essa uma das vantagens dos DSSC. A utilização de QDC em dispositivos fotovoltaicos se apresenta de diversas formas. No presente trabalho, estes foram testados em duas configurações diferentes. Primeiramente utilizou-se QDC como sensibilizador devido as suas propriedades ópticas, como alto coeficiente de absorção e luminescência. O Gráfico 18 apresenta a curva $i \times V$ para um dispositivo construído apenas com o TiO_2 como semicondutor, e com os QDC como sensibilizador.

Gráfico 18 - Curva ixV para o dispositivo fabricado com QDC como sensibilizador.

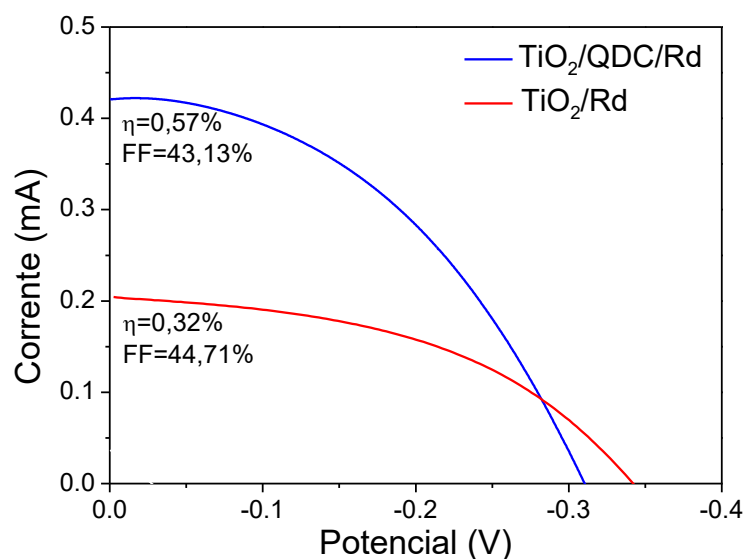


Fonte: O autor.

Atingiu-se uma eficiência (η) de $1,37 \times 10^{-3} \%$, apesar de ser um valor baixo e inaplicável, foi possível verificar que os QDC agiram como sensibilizador no dispositivo fabricado. Uma das possíveis causas para que o DF tenha apresentado baixo rendimento é a faixa de absorção dos QDC, localizada principalmente na região UV. Alguns fatores ainda poderão ser testados a fim de melhorar o desempenho da célula utilizando QDC como sensibilizador, por exemplo, concentração de material, preparação de compósitos com o TiO₂ e método de deposição. Zhang, Q. e colaboradores publicaram a construção de um dispositivo fotovoltaico utilizando um compósito de TiO₂/QDC, atingindo a eficiência de 0,87%. Segundo os autores, o tratamento térmico do semiconductor juntamente com os QDC facilita a transferência de carga no dispositivo.³⁵

Visando uma melhora na eficiência do dispositivo, construiu-se um dispositivo híbrido contendo um corante e os QDC. O corante escolhido foi a Rodamina B, devido a solubilidade em solventes polares, ao baixo custo e disponibilidade. O Gráfico 19 mostra a curva ixV para o dispositivo de Rodamina B, e o dispositivo híbrido contendo os QDC.

Gráfico 19 - Curva iV para o dispositivo fotovoltaico sensibilizado por Rodamina B, e o dispositivo híbrido contendo QDC.



Fonte: O autor.

O DSSC TiO_2/Rd mostrou uma eficiência de 0,32% e um fator de preenchimento (FF) de 44,71%. O dispositivo apresentou um potencial de circuito aberto (V_{oc}) de -0,34 V e uma densidade de corrente de curto circuito (j_{sc}) de 1,88 mA cm^{-2} . Valores de FF acima de 40% representam dispositivos com eficiência aceitável para DSSC. Após a inserção dos QDC houve um aumento de 1,7 vezes na eficiência do dispositivo. Os parâmetros η , FF, V_{oc} e j_{sc} apresentaram valores de 0,57%, 43,13%, -0,31 V e 4,12 mA cm^{-2} . Os resultados para os dispositivos fabricados estão representados na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Resultados das respostas eletroquímicas dos dispositivos obtidos.

DF	V_{oc} (V)	j_{sc} (mA cm^{-2})	P_{max} (mW cm^{-2})	FF %	η %
TiO_2	-0,006	$0,61 \times 10^{-3}$	$8,94 \times 10^{-7}$	21,53	$8,94 \times 10^{-6}$
TiO_2/QDC	-0,089	$6,82 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-4}$	20,86	0,0014
TiO_2/Rd	-0,34	1,88	0,032	44,71	0,32
$\text{TiO}_2/\text{QDC}/\text{Rd}$	-0,31	4,12	0,056	43,12	0,57

Fonte: O autor.

O aumento na eficiência devido à inserção dos QDC no dispositivo pode ser explicado por diversos fatores, até o momento três são as hipóteses levantadas; devido a elevada absorção na região UV os QDC estariam agindo como um coletor adicional de luz no dispositivo ao longo do espectro, uma vez que a Rodamina B possui absorção de 500 – 600 nm e os QDC de 200 – 350 nm. A segunda é de que os QDC estariam melhorando a separação de cargas que ocorre no dispositivo após a excitação do sensibilizador, isso ocorre pois o *band gap* dos QDC é maior que o do corante Rodamina B (4,09 eV para 2,24 eV, respectivamente), impedindo a recombinação do par elétron-buraco formado com outras espécies. A terceira hipótese é de que os QDC auxiliariam na transferência de elétrons do corante para o TiO₂.

23,49,50

5 CONCLUSÕES

A esfoliação eletroquímica anódica se mostrou uma técnica eficiente na produção de OG em uma grande variedade de tamanho de partículas, inclusive na síntese de *quantum dots* de carbono, como foi apresentado por meio da técnica de DLS.

O monitoramento do potencial durante esfoliação dos grafites utilizando a técnica de cronopotenciometria auxiliou no entendimento do mecanismo de formação do material em estudo. Em paralelo, a espectroscopia de espalhamento Raman para os grafites utilizados na esfoliação mostrou que quanto maior a carga por área aplicada na reação eletroquímica maior a relação D/G, ou seja, maior o grau de defeitos na estrutura grafítica. Foi observado nos espectros Raman para o grafite esfoliado a 1,5 mA que o grau de oxidação diminuiu e o grau de grafenização, entretanto ao final do processo esfoliativo o cronopotenciograma mostrou um aumento no potencial, podendo ser ocasionado pela exposição do núcleo do grafite. Os espectros de fluorescência mostraram um aumento da intensidade da emissão em 450 nm com a diminuição da corrente no processo de esfoliação, entretanto a microscopia confocal de fluorescência mostrou partículas muito emissivas, o que pode indicar formação de agregados, revelados pelas imagens de MET.

O FTIR mostrou as bandas características para os grupos contendo oxigênio do OG, como ácido carboxílico e álcoois. A banda em 1780 cm^{-1} , característica da carbonila apresentou um deslocamento para número de onda menor, caracterizado pela ressonância no grupo amida. As partículas modificadas na condição QDC 1:2 DMF apresentaram maior relação $[D/G = 1,24$ e maior quantidade em massa de nitrogênio (4,13% wt), indicando que houve uma maior inserção de átomos de nitrogênio na estrutura do material nessa condição. Para todas as condições de reação o tamanho médio de partículas apresentou-se em escala nanométrica, entretanto o AFM realizado sobre o substrato de mica para as partículas QDC 2:1 DMF indicou uma distribuição média de 53,7 nm, maior que para os QDC antes da modificação. O Potencial Zeta para a mesma suspensão apresentou valor de -0,015 mV, indicando baixa estabilidade e possível agregação de partículas no filme analisado pelo AFM.

Os espectros de UV-Vis apresentaram duas bandas principais, características dos QDC, uma em 233 nm característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla entre os átomos de carbono e outra em 302 nm responsável pela transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações entre carbono e oxigênio. O espectro de Fluorescência para os QDC apresentou uma banda em 445nm, onde, após a modificação, as suspensões apresentaram um aumento na intensidade dessa banda, e uma segunda banda em 290 nm foi observada. Acredita-se que após a modificação com nitrogênio o par de elétrons livres do grupo dimetilamino, possa estar entrando em ressonância com os anéis aromáticos dos QDC formando uma conjugação p- π , podendo causar o decaimento direto do estado excitado para o estado fundamental (energia de emissão igual ao *band gap* óptico).

Os QDC foram aplicados em DSSC de duas formas, na ausência e presença de corante. Nas duas configurações foi observado um aumento na eficiência dos dispositivo. Acredita-se que os QDC podem estar agindo como coletor adicional de luz, melhorando a separação de cargas no dispositivo ou até mesmo auxiliando na transferência de carga.

REFERÊNCIAS

1. EIA projects 28% increase in world energy use by 2040 Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=32912> acessado em 29/01/18 às 15:09.
2. Gratzel, M. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 365, n. 1853, p. 993–1005, 2007.
3. Yalçın, L.; Öztürk, R. Performance comparison of c-Si, mc-Si and a-Si thin film PV by PVsyst simulation. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 15, n. 3–4, p. 326–334, 2013.
4. O'Regan, B.; Gratzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991.
5. Chapin, D.M.; Fuller, C.S.; et al. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954.
6. Chua, L.-L.; Zaumseil, J.; et al. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. **Nature**, v. 434, n. 7030, p. 194–199, 2005.
7. Solar cell image. Disponível em: chemistryexplained.com acessado em 03/02/2016 às 15:23.
8. Chaar, L. El; Lamont, L.A.; et al. Review of photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2165–2175, 2011.
9. Kalyanasundaram, E.K.; Bertoz, M.; et al. **Dye-Sensitized Solar Cells**. 2010.
10. Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; et al. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 14, p. 6382–6390, 1993.
11. Chen, Z., Tian, Q., Tang, M. & Hu, J. The Application of Inorganic Nanomaterials in Dye-Sensitized Solar Cells. **Solar cells - Dye-Sensitized Devices** (2011).
12. Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. **Nat. Mater.**, p. 183–191, 2007.
13. Balandin, A. a; Ghosh, S.; et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene 2008. **Nano Lett.**, v. 8, p. 902–907, 2008.
14. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.

15. Favaro, M.; Agnoli, S.; et al. Shaping graphene oxide by electrochemistry: From foams to self-assembled molecular materials. **Carbon**, v. 77, p. 405–415, 2014.
16. Atkins, P.; Paula, J. De **Physical Chemistry (9th Edition)**. 2010.
17. Baker, S.N.; Baker, G.A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 38, p. 6726–6744, 2010.
18. Zhu, S.; Song, Y.; et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. **Nano Research**, v. 8, n. 2, p. 355–381, 2015.
19. Bacon, M.; Bradley, S.J.; et al. Graphene quantum dots. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 31, n. 4, p. 415–428, 2014.
20. Zhou, J.; Zhou, H.; et al. Carbon dots doped with heteroatoms for fluorescent bioimaging: a review. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 2, p. 343–368, 2017.
21. Jiang, F.; Chen, D.; et al. Eco-friendly synthesis of size-controllable amine-functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties. **Nanoscale**, v. 5, n. 3, p. 1137, 2013.
22. Li, Y.; Hu, Y.; et al. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics. **Advanced Materials**, v. 23, n. 6, p. 776–780, 2011.
23. Mihalache, I.; Radoi, A.; et al. Charge and energy transfer interplay in hybrid sensitized solar cells mediated by graphene quantum dots. **Electrochimica Acta**, v. 153, p. 306–315, 2015.
24. Tsekouras, G.; Mozer, A.J.; et al. Enhanced Performance of Dye Sensitized Solar Cells Utilizing Platinum Electrodeposit Counter Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 7, p. K124, 2008.
25. Wu, J.; Lan, Z.; et al. Electrolytes in dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 5, p. 2136–2173, 2015.
26. Liu, Q.; Guo, B.; et al. Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging. **Nano Letters**, v. 13, n. 6, p. 2436–2441, 2013.
27. Senftle, F. E., Grant, J. R. & Senftle, F. P. Low-voltage DC/AC electrolysis of water using porous graphite electrodes. **Electrochim. Acta** 55, 5148–5153 (2010).
28. Rossmeisl, J., Logadottir, A. & Nørskov, J. K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. **Chem. Phys.** 319, 178–184 (2005).
29. Atkins, A. P. W. & Paula, J. De. **Físico - química - Atkins : Volume 2**. 2, 2012 (2012).

30. Li, H. *et al.* Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. **Angew. Chemie - Int. Ed.** 49, 4430–4434 (2010).
31. Jorio, A. Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. **ISRN Nanotechnol.** 2012, 1–16 (2012).
32. Tang, L. *et al.* Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. **ACS Nano** 6, 5102–5110 (2012).
33. Ge, J. *et al.* Electrochemical tuning of optical properties of graphitic quantum dots. **J. Lumin.** 166, 322–327 (2015).
34. Blasse, G. & Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials.* **Nature** (1994).
35. Zhang, Q., Zhang, G., Sun, X., Yin, K. & Li, H. Improving the Power Conversion Efficiency of Carbon Quantum Dot-Sensitized Solar Cells by Growing the Dots on a TiO₂ Photoanode In Situ. **Nanomaterials** 7, 130 (2017).
36. Gao, Y. *et al.* The effect of interlayer adhesion on the mechanical behaviors of macroscopic graphene oxide papers. **ACS Nano** 5, 2134–2141 (2011).
37. Liu, Y. & Xu, Z. Multimodal and self-healable interfaces enable strong and tough graphene-derived materials. **J. Mech. Phys. Solids** 70, 30–41 (2014).
38. Liu, Q., Guo, B., Rao, Z., Zhang, B. & Gong, J. R. Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging. **Nano Lett.** 13, 2436–2441 (2013).
39. Acik, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. **Nat. Mater.** 9, 840–845 (2010).
40. Silverstein, R. & Webster, F. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* pg. 482 (1998).
41. Cançado, L. G. *et al.* Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Lett.** 11, 3190–3196 (2011).
42. Kim, S. *et al.* Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape. **ACS Nano** 6, 8203–8208 (2012).
43. Oliveira, R. R. L. De, Albuquerque, D. a. C., Cruz, T. G. S. & Leite, F. M. Y. and F. L. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. *At. Force Microsc. - Imaging, Meas. Manip. Surfaces At. Scale* 256 (2012).
44. Sun, H., Wu, L., Gao, N., Ren, J. & Qu, X. Supporting Information Improvement of Photoluminescence of Graphene Quantum Dots with a Biocompatible Photochemical Reduction Pathway and Its Bio – imaging Application. 1–7 (2013).

45. Ningxiao Gao, Libing Huang, Tianya Li, Jinghui Song, Hengwei Hu, Yong Liu, Seeram Ramakrishna. Application of carbon dots in dye-sensitized solar cells: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, 2019, 48443,1-11.
46. Liang, H. F., Smith, C. T. G., Mills, C. A. & Silva, S. R. P. using photoluminescence spectroscopy. **J. Mater. Chem. C** **3**, 12484–12491 (2015).
47. Pe, S. A., Nyborg, L. & Cao, Y. Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. **3**, 3–9 (2015).
48. Mathkar, A. *et al.* Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide. (2012).
49. Tetsuka, H. *et al.* Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots. **Adv. Mater.** **24**, 5333–5338 (2012).
50. Baviskar, P. K., Zhang, J. B., Gupta, V., Chand, S. & Sankapal, B. R. Nanobeads of zinc oxide with rhodamine B dye as a sensitizer for dye sensitized solar cell application. **J. Alloys Compd.** **510**, 33–37 (2011).
51. Mora-Seró, I. *et al.* Nanoscale interaction between CdSe or CdTe nanocrystals and molecular dyes fostering or hindering directional charge separation. **Small** **6**, 221–225 (2010).