

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Síntese, Caracterização e Deposição Sobre Óxido de Grafeno de Nanopartículas de Óxido de Índio Dopado com Estanho (ITO)**

**Edney Geraldo da Silveira Firmiano**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite**

São Carlos – SP  
2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F524sc

Firmiano, Edney Geraldo da Silveira.

Síntese, caracterização e deposição sobre óxido de grafeno de nanopartículas de óxido de índio dopado com estanho (ITO) / Edney Geraldo da Silveira Firmiano. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

52 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Físico-química. 2. ITO (Indium Tin Oxide). 3. Grafeno. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

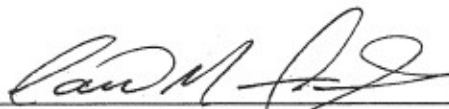
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Edney Geraldo da Silveira Firmiano**, realizada em 22 de novembro de 2011:*



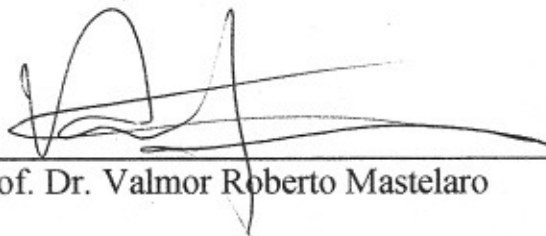
---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite



---

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva



---

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

*“A Educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tão pouco a sociedade muda.”*

*Paulo Freire.*

*Dedico esta dissertação.....*

*Aos meus pais Natividade e Geraldo que me levaram até onde puderam.  
A minha segunda mãe tia Salete que me adotou e amparou nos momentos  
mais difíceis, sempre com muito amor e atenção.*

*A minha irmã Enely e irmão Eudes pelo amor e amizade.*

*A minha namorada Fabiane pelo apoio incondicional e pelo amor e  
carinho.*

## **Agradecimentos**

**Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite** pela orientação, discussão, participação e sugestões que possibilitaram a realização deste trabalho.

A todos os outros professores pertencentes ao LIEC.

A todos os professores do Departamento de Química da UFSCar.

Ao **Cleocir** por ajudar no desenvolvimento deste trabalho e por estar sempre disposto a ajudar e discutir sobre o trabalho.

Ao **Ricardo** pelas imagens de TEM e também pelas discussões.

Ao **LCE/UFSCar** pelo uso do microscópio eletrônico de transmissão.

Ao **Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizane** pelas medidas de Espectroscopia Raman.

A todos os outros alunos do LIEC que contribuíram para este trabalho e também pelos momentos descontraídos durante este período.

A todos os amigos de Divinésia, da UFV e São Carlos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A todo corpo técnico e administrativo do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar.

Ao **CNPq**, pela bolsa fornecida.

A **FAPESP / CEPID**, pelo auxílio financeiro na manutenção e implementação dos laboratórios.

A **CAPES**, pelo financiamento do programa de pós-graduação.

## Sumário

1-Introdução.....	1
1.1- Revisão de Literatura.....	1
1.2- Óxidos Condutores Transparentes.....	1
1.3- O Sistema In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn (ITO).....	3
1.4- Métodos de Obtenção de ITO.....	4
1.4.1- Métodos de co-precipitação (hidrotermal).....	5
1.4.2- Métodos Solvotermais.....	5
1.5- Estabilidade de Dispersões Coloidais.....	6
1.6- Propriedades do ITO.....	8
1.6.1- Condutividade e Resistividade Elétricas.....	8
1.6.2- Mecanismos de transporte de carga.....	8
1.6.3- Transmitância Óptica.....	10
1.7- Grafeno e óxido de grafeno.....	10
2- Objetivos.....	12
3- Materiais e Métodos.....	14
3.2- Síntese do Óxido de Índio Dopado com Estanho.....	14
3.3- Esfoliação do Grafite.....	15
3.4- Síntese do compósito.....	16
3.5- Caracterizações do ITO, do compósito e do óxido de grafeno.....	17
3.5.1- Difração de Raios-X (DRX).....	17
3.5.2- Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	18
3.5.3- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	18
3.5.4- Análise de Potencial Zeta.....	19
3.5.5- Análise Termogravimétrica.....	19
3.5.6- Espectroscopia Raman.....	19
3.5.7- Medida de área superficial.....	20
3.5.8- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	20
3.6- Deposição e caracterização do filme de ITO e das pastilhas de ITO e do compósito.....	21
3.6.1- Limpeza do Substrato de Quartzo.....	21
3.6.2- Deposição do Filme e Fabricação das Pastilhas.....	22
3.6.3- Espectrofotometria UV-Vis-NIR.....	22
3.6.4- Microscopia de Força Atômica (AFM).....	23
3.6.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	24
3.6.6- Medida de Quatro Pontas.....	24
4 - Resultados e Discussão.....	26
4.1- Síntese e Caracterização de Óxido de Índio Dopado com Estanho.....	26
4.2- Deposição Controlada dos Nanocristais de ITO Sobre o óxido de grafeno.....	36
5- Conclusões.....	45
6- Sugestões de trabalhos futuros.....	46
7- Referências Bibliográficas.....	47

## Lista de Tabelas

Tabela 1- Valores de resistividade elétrica medidos a temperatura ambiente para o ITO com 10% de estanho obtido por rotas de síntese em fase líquida.....	35
Tabela 2- Valores em porcentagem calculados e encontrados experimentalmente de área de óxido de grafeno coberta por nanocristais.....	43



## Lista de Figuras

FIGURA 1.1- (a) e (b) Dispositivos eletrônicos com tela sensível ao toque que fazem uso de TCOs.....	2
FIGURA 1.2 - Desenho esquemático da estrutura cristalina do óxido de índio dopado com estanho.....	4
FIGURA 1.3 - Energia potencial ( $V$ ) de interação partícula-partícula em função da distância ( $d$ ) de separação entre duas partículas coloidais.....	7
FIGURA 1.4 - (a) Mecanismo de condução de Arrhenius. (b) Mecanismo de condução hopping.....	10
FIGURA 1.5 - Ilustração da estrutura de uma folha de grafeno.....	11
FIGURA 1.6 - Esquema proposto para a estrutura funcionalizada do óxido de grafeno.....	11
FIGURA 3.1 - Fluxograma representando as etapas para a obtenção do ITO.....	15
FIGURA 3.2 - Fluxograma representando as etapas para obtenção do óxido de grafeno.....	16
FIGURA 3.3 - Fluxograma ilustrando as etapas para a deposição de ITO sobre a superfície do óxido de grafeno.....	17
FIGURA 3.4 - Deflexão do cantilever operando em modo não-contato e em modo contato.....	24
FIGURA 4.1 - Padrão de difração de raios-X para os nanocristais de ITO obtidos.....	27
FIGURA 4.2. Espectro do óxido de índio dopado com estanho obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).....	28
FIGURA 4.3 - (a) Imagem de TEM do ITO. (b) Histograma obtido pela contagem direta dos nanocristais isolados.....	29

- FIGURA 4.4 - (a) Imagem de HRTEM de uma nanopartícula. (b) Padrão de repetição de elétrons de um único nanocristal. (c) Imagens de HRTEM de estruturas formadas por mais de uma partícula primária. (d) Histograma obtido pela contagem das estruturas formada por partículas primárias.....30
- FIGURA 4.5 - (a) Gráfico de potencial zeta versus pH para o colóide obtido.(b) Fotografia dos colóides obtidos pela dispersão dos nanocristais de ITO em água e clorofórmio.....31
- FIGURA 4.6 - (a) Espectro na região do infravermelho para o ITO. (b) Curva termogravimétrica para o pó obtido após secagem.....32
- FIGURA 4.7 - Transmitância óptica do filme obtido após tratamento térmico.....33
- FIGURA 4.8 - (a) Imagem de AFM do filme de ITO obtido. (b) Imagem de MEV em perfil de seção transversal do filme de ITO.....33
- FIGURA 4.9 - (a) Medidas de resistividade em função da temperatura para o óxido na forma de filme e pastilha. (b) Gráfico utilizado para determinar o mecanismo de transporte no filme.....34
- FIGURA 4.10 - Ilustração esquemática idealizada para a obtenção do compósito ITO mais OG.....36
- FIGURA 4.11 - (a) Espectro Raman para o óxido de grafeno. (b) Imagem de TEM de uma folha de óxido de grafeno.....38
- FIGURA 4.12 - (a) Padrão de difração de raios-X para o óxido de grafeno e o compósito OGI. (b) Espectro de infravermelho do compósito OGI e OG.....39
- FIGURA 4.13. Curvas termogravimétricas do OGI e OGI2 em atmosfera normal.....40
- FIGURA 4.14 - (a) Imagem de TEM dos nanocristais ITO cobrindo praticamente toda a folha de OG. (b) Imagem de TEM dos nanocristais de ITO cobrindo aproximadamente 10% da folha de OG.....40

FIGURA 4.15 - FIGURA 4.15 – (a) Imagem de HRTEM dos agregados sobre o compósito OGI2. (b) Histograma dos nanocristais de ITO sobre as folhas de OG.....41

FIGURA 4.16. Imagem de TEM ilustrando como foi feito o cálculo da porcentagem de área ocupada do compósito OGI2.....42

FIGURA 4.17 - Gráfico da medida de resistividade em função da temperatura para o compósito OGI2 na forma de pastilha.....43

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

LED`s	Diodos Emissores de Luz
ITO	Óxido de Índio Dopado com Estanho
TCOs	Óxidos Condutores Transparentes
LCD`s	Telas de Cristal Líquido
AZO	Óxido de Zinco Dopado com Alumínio
GZO	Óxido de Zinco Dopado com Gálio
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
DLVO	Teoria Proposta por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
OG	Óxido de Grafeno
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X
(FT-IR)	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
BET	Isoterma que Descreve Adsorção
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
AFM	Microscopia de Força Atômica
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
VHR	Taxa de Variação de Hopping
OGI	Óxido de Grafeno com 100% da Área Coberta por Nanocristais de ITO
OGI2	Óxido de Grafeno com 10% da Área Coberta por Nanocristais de ITO

## Resumo

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DEPOSIÇÃO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ESTANHO (ITO):** Neste estudo, na primeira etapa, nanopartículas de óxido de índio dopado com estanho foram sintetizadas por uma rota não aquosa envolvendo o tratamento solvotermal de acetilacetato de índio (III) e cloreto de estanho (IV) em polietilenoglicol de massa molecular 1000. O uso de aquecimento auxiliado por microondas reduziu o tempo de reação quando comparado aos métodos tradicionais de aquecimento. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrou partículas com tamanho e forma relativamente uniformes. A alta cristalinidade do material foi observada por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM). O tamanho dos nanocristais obtidos por contagem foi de 5,1 nm. A análise de difração de Raios-X (DRX) indicou a cristalinidade do material. O espectro de infravermelho (FT-IR) confirmou a presença do material orgânico na superfície das nanopartículas. Pela análise termogravimétrica (TGA) determinou que 11,3% da massa total corresponde ao polímero. Resistividade abaixo de  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  foi obtido no filme e na pastilha, com comportamento semicondutor do óxido. Na segunda etapa, um modelo de controlar a área das folhas de óxido de grafeno (OG) coberta por nanocristais foi proposto. O método usado foi adicionar óxido de grafeno à rota de síntese do ITO puro. Os compósitos foram caracterizados por DRX, FT-IR, TGA e TEM. Os resultados de difração de Raios-X confirmaram o padrão de difração do ITO nos diferentes compósitos. Pela análise de FT-IR foi possível confirmar a presença do polímero na superfície das nanopartículas e os grupos funcionais das folhas de óxido de grafeno. O polímero ligado na superfície do óxido é responsável pela forte interação entre o ITO e as folhas de óxido de grafeno. As imagens de TEM para as amostras com porcentagens de cobertura diferente mostraram o controle alcançado com o método de síntese proposto. Os compósitos com 100% e 10% de óxido metálico cobrindo a superfície das folhas mostraram que não ocorreu a formação de nanopartículas fora das folhas. O valor de 15 % de porcentagem de área coberta obtido é próximo ao valor calculado. A partir deste valor, pode-se dizer que o modelo funciona bem para controlar a área de OG coberta por nanocristais. Os valores de resistividade elétrica encontrados são comparáveis ao ITO puro, no entanto, com uma quantidade menor de ITO.

## Abstract

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DEPOSITION ON GRAPHENE OXIDE OF INDIUM TIN OXIDE (ITO) NANOPARTICLES:** In this study, in the first step, Indium tin oxide nanoparticles were synthesized via a non-aqueous route involving the solvothermal treatment of indium (III) acetylacetonate and tin (IV) chloride in polyethylene glycol  $M_w=1000$ . The use of microwave heating reduced the reaction time considerably when compared to traditional heating methods. An analysis by transmission electron microscopy (TEM) revealed particles of relatively uniform sizes and shapes. The high crystallinity of the material was observed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The nanocrystal size founded by count was 5,1nm. A powder X-ray diffraction analysis indicated that all the materials were crystalline. Infrared spectra confirmed the presence of organic material on the nanoparticle surface. By thermogravimetric analysis (TGA) determined that 11.3% of the total mass corresponds to the polymer. Resistivity values below  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  were obtained in thin films and pellets, and semiconductor behavior. In the second step, a model to control the covered area of graphene oxide (GO) sheets by ITO nanoparticles was proposed. The method used was add graphene oxide at the synthetic route to obtain pure ITO. The composites were characterized by XRD, FT-IR, TGA and TEM. XRD results for the synthesized materials confirmed the diffraction patterns of ITO in the different composites synthesized. Through the analysis of FT-IR was possible confirm the presence of the polymer formed on the surface of the oxide nanoparticle and functional groups of graphene oxide sheets. The polymer attached on the oxide surface is responsible for the strong interaction between the ITO and graphen oxide sheets. TEM images for the samples with different cover percentage showed the controller achieved with the synthesis proposed. The composite with 100 or 10% of metal oxides covering the sheets surface did not show the presence of nanocrystals out sheets. The percent value of the covered area obtained of 15% founded by imageJ analisys is near to the calculated value. From this value we can say that the model works well to control the covered area of GO by nanocrystals. The electrical resistivity values found are comparable to the pure ITO, however, with a smaller amount of ITO.

# 1-Introdução

Desde o entendimento que os materiais em escala nanométrica (nanoescala) podem apresentar comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas apresentadas em escala macroscópica, grandes expectativas foram criadas na ciência. A este novo ramo que estuda esses novos materiais ou comportamentos foi atribuído o nome de nanociência ou nanotecnologia. Pesquisas em nanotecnologia englobam estruturas que tenham pelo menos uma dimensão menor que 100nm, sendo uma área de pesquisa e desenvolvimento ampla e interdisciplinar, que se baseiam em diversos tipos de materiais estruturados em escala nanométrica (nanoestruturados) como polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais. Estas nanoestruturas formam blocos de construção (building blocks), que podem ser manipuladas em vários dispositivos por meio de processos que possibilitem o controle sobre suas propriedades químicas e físicas formando estruturas maiores<sup>1</sup>. Alguns exemplos de aplicação destas nanoestruturas podem ser encontradas em diodos emissores de luz (LED`s)<sup>2</sup>, células solares<sup>3</sup>, sensores e catálise<sup>4,5</sup>, etc. As características destes dispositivos e aplicações estão diretamente ligadas ao desenvolvimento e otimização de rotas de síntese que possibilitem a obtenção de materiais nanoestruturados que possam então ser manipulados para os respectivos fins. Entre estes materiais, alguns óxidos conhecidos como óxidos condutores transparentes, que por apresentarem propriedades óptico-eletrônicas bem distintas e vasta aplicação, são motivos de muitos estudos.

## 1.1- Revisão de Literatura

Este trabalho será dividido em duas etapas, na primeira etapa será desenvolvida a síntese e caracterização do óxido de índio dopado com estanho (ITO) e na segunda etapa, a deposição destes nanocristais sobre óxido de grafeno. Assim, na primeira parte deste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre a relevância do ITO como óxido condutor transparente, o sistema óxido de índio dopado com estanho (ITO), métodos de obtenção de ITO, estabilidade de dispersões coloidais e algumas propriedades obtidas em filmes de ITO. Na segunda parte, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o grafeno e óxido de grafeno.

## 1.2- Óxidos Condutores Transparentes

O primeiro registro sobre materiais condutores e transparentes na região do comprimento de onda da luz visível, conhecidos como Óxidos Condutores Transparentes

(TCOs em inglês), foi em 1907<sup>6</sup>. No entanto, na última década em especial, ocorreu um consistente aumento de dispositivos que necessitam de uma ou mais camadas destes materiais depositados na forma de filme, e a previsão, é que esta tendência aumente rapidamente em um futuro próximo. A Figura 1.1 ilustra alguns dispositivos que fazem uso de filmes de TCOs.

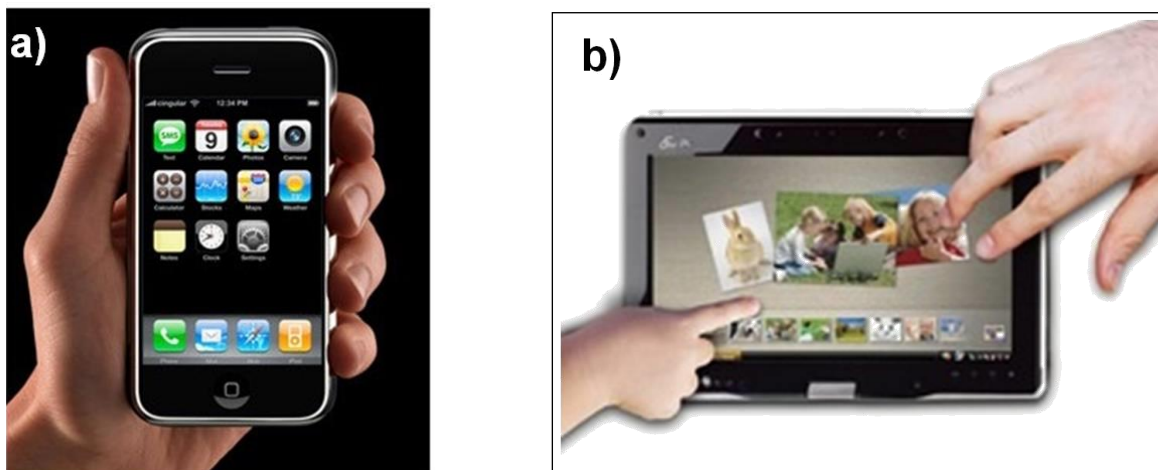


FIGURA 1.1- (a) e (b) Dispositivos eletrônicos com tela sensível ao toque que fazem uso de TCOs.

Atualmente, as telas de cristais líquidos (LCD's) são as que mais utilizam materiais condutores transparentes, mas muitos outros dispositivos têm mostrando rápido crescimento tanto no uso quanto em sua popularidade, como painéis de toque (362 milhões de unidades em 2010 com previsão de crescimento anual de 20% até 2013), papéis eletrônicos (E-paper) (previsão de crescimento 30 vezes maior do que era estimado para o período de 2008-2014), filmes finos para painéis solares (espera-se vendas de mais de 13 bilhões de dólares até 2017), e telas flexíveis<sup>7</sup>.

Em comum, estes dispositivos têm que o material dominante utilizado na fabricação dos filmes condutores transparentes é o óxido de índio dopado com estanho, conhecido pela sigla em inglês ITO. Propriedades óptico-eletrônicas ótimas de ITO são obtidas quando se estabelece uma proporção de 9/1 entre óxido de índio e óxido de estanho, deste modo, pode-se estimar que o índio compoñha aproximadamente 75% em massa de um filme típico de índio, portanto, o ITO consome em torno de  $\frac{3}{4}$  do fornecimento global de índio<sup>8</sup>. Em 2010, este material sozinho, movimentou 3 bilhões de dólares no mercado mundial e espera-se um aumento de 20% até 2013. Em contrapartida a este crescente interesse em dispositivos que utilizam ITO, a disponibilidade do elemento índio (componente principal do ITO) está cada dia mais escassa, pois como se trata de um subproduto da mineração do zinco<sup>9</sup>, seu



fornecimento é limitado (o qual é dominado por China e Canadá). Algumas indústrias do ramo de telas de cristais líquidos (LCD`s) mostraram a possibilidade de reciclagem, onde tais telas inutilizadas são trituradas e com auxílio de soluções ácidas o índio é recuperado<sup>8</sup>, no entanto, a demanda por tal elemento não pode ser suprida somente por este recurso. Alternativas de baixo custo para substituição do ITO tem sido motivo de muitos estudos recentemente. Estes esforços resultaram em TCOs com quantidades reduzidas de índio, tais como ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> e Zn-In-Sn-O como também materiais livres de índio tais como ZnO dopado com Al e Ga (AZO a GZO) e Óxido de estanho dopado com flúor (FTO), no entanto, estes materiais tem propriedades óptico-eletrônicas inferiores ao ITO. Podemos adicionar também os questionamentos sobre a estabilidade elétrica de materiais como o AZO quando expostos a ambientes úmidos, especialmente em filmes com espessura menores que 100nm<sup>10</sup>.

Portanto, apesar de alguns fatores contrários a utilização do ITO, não se encontrou ainda nenhum material que possa substituí-lo apresentando as mesmas propriedades. Isto mostra a relevância em procurar novas rotas sintéticas pelas quais se possam aperfeiçoar as propriedades do ITO, como também a busca por novos materiais híbridos através da incorporação de ITO em outros tipos de materiais, como neste caso, o óxido de grafeno. Este compósito poderia apresentar propriedades semelhantes ou superiores ao ITO puro, no entanto, com uma quantidade menor de ITO (redução da quantidade de índio utilizada).

### **1.3- O Sistema In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO)**

O ITO pode ser formado tanto por óxido de índio dopado com estanho quanto por óxido de estanho dopado com índio. No sistema óxido de índio dopado com estanho, ocorre à substituição de alguns átomos do elemento do óxido por outros átomos do dopante, como ilustra a Figura 1.2, na qual se tem a estrutura cúbica do óxido de índio com alguns átomos de estanho ocupando posições que originalmente pertenciam a átomos de índio.

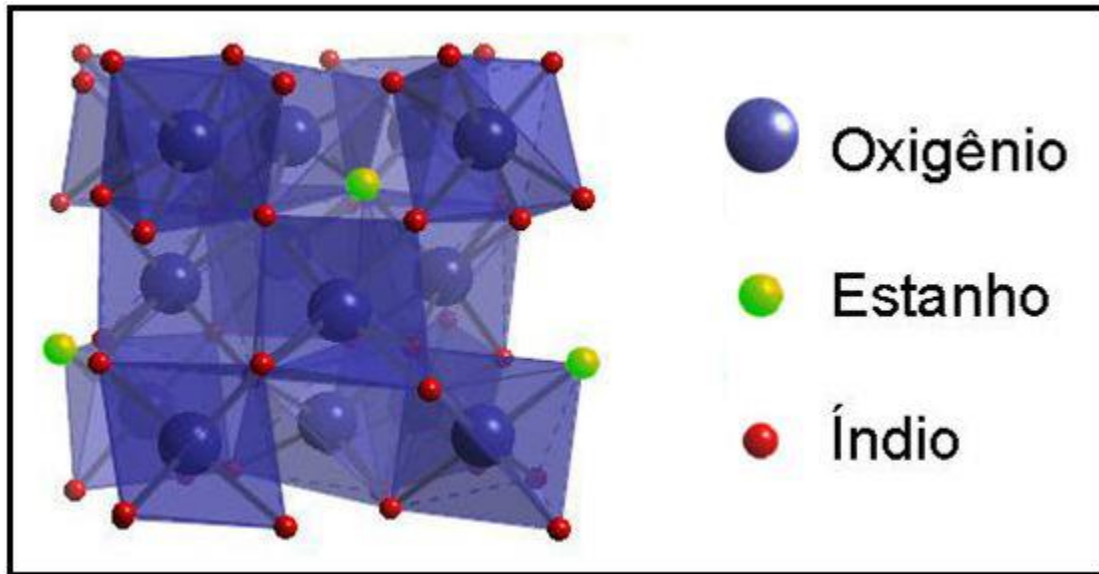


FIGURA 1.2 - Desenho esquemático da estrutura cristalina do óxido de índio dopado com estanho.

A literatura é vasta no que se refere ao ITO, sendo motivo de mais de 50 anos de intensas investigações científicas e aplicações técnicas. Isto está relacionado às excelentes combinações de propriedades ópticas e elétricas de transporte, ou seja, alta condutividade elétrica ( $\sim 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) e alta transparência óptica (>80%) na região do visível do espectro eletromagnético<sup>11-15</sup>.

Esta alta condutividade do ITO está relacionada à presença de níveis doadores de elétrons localizados próximo a banda de condução do  $\text{In}_2\text{O}_3$  (host), podendo ser produzida quimicamente via dopagem de  $\text{Sn}^{4+}$  para o  $\text{In}^{3+}$ , formando estruturas  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ou pela presença de vacâncias de oxigênio formando estruturas do tipo  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ <sup>16</sup>. No entanto, existe um limite para o qual pode se adicionar estanho ao óxido, pois o estanho fornece elétrons, mas por outro lado reduz a mobilidade eletrônica dos mesmos. Este limite geralmente fica em torno de 5 a 10 %. As vacâncias de oxigênio também devem ser controladas, pois a deficiência de oxigênio diminui a transmitância óptica do mesmo.

## 1.4- Métodos de Obtenção de ITO

Devido à aplicação do ITO ser estritamente na forma de filmes finos, várias técnicas são aplicadas para obtenção de ITO diretamente nesta forma como magnetron sputtering<sup>14</sup>, deposição por laser pulsado<sup>17</sup>, deposição química de vapor<sup>18</sup> e spray pirólise<sup>19</sup>. No entanto, tais técnicas dependem da estrutura e geometria do substrato além de serem técnicas relativamente caras. Outra desvantagem seria que estes processos são bastante ineficientes,

como por exemplo, na deposição por sputtering a porcentagem de índio que atinge o filme esta na faixa de 3 a 30%, sendo o restante perdido durante o processo<sup>8,20</sup>.

Deste modo, o processamento de filmes finos de ITO através de técnicas de síntese em fase líquida se tornaram uma alternativa largamente utilizada<sup>21,22</sup>. Muitos trabalhos descrevem tais rotas sintéticas para a obtenção de ITO, sendo os mais comuns divididos em métodos de síntese aquosos (hidrotermais) e não aquosos (solvotermais).

#### **1.4.1- Métodos de co-precipitação (hidrotermal)**

Este método conhecido também como hidrotermal é uma técnica simples de obtenção de óxido de índio dopado com estanho, onde se utiliza soluções aquosas de precursores de  $\text{In}^{3+}/\text{Sn}^{4+}$  com adição de uma base forte para a precipitação de um hidróxido de índio e estanho com posterior tratamento térmico para se obter um material cristalino. A concentração de precursores, tipo de sal utilizado, valor de pH, força iônica do meio e temperatura em que foi feito o tratamento térmico irão determinar o tamanho, forma e concentração de dopantes do material obtido<sup>23,24</sup>. Este método possibilita a obtenção de nanopartículas, no entanto, o controle da forma e do tamanho não é facilmente alcançado.

#### **1.4.2- Métodos Solvotermais**

Esta técnica se destaca pela possibilidade de obtenção de um material cristalino logo ao fim do processo, sem a necessidade de tratamento posterior, além de melhor controle sobre a forma, tamanho e propriedades superficiais do óxido metálico. Utilizando tal estratégia, nanocristais de ITO podem ser obtidos pela rápida reação com álcool benzílico de precursores de óxidos metálicos como haletos metálicos, alcóxidos metálicos e acetilacetatos metálicos. Estes nanocristais apresentaram estreita distribuição de tamanho além da forma aproximadamente esférica<sup>25</sup>. Através de aquecimento assistido por microondas, nanocristais de ITO com condutividade considerável também podem ser obtidos pela reação de  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{InCl}_3$  em líquidos iônicos<sup>26</sup>. Ácido oléico e oleilamina podem ser utilizados como surfactantes auxiliando na complexação dos monômeros formados e estabilizando a superfície dos nanocristais. Estes nanocristais são obtidos por decomposição térmica dos precursores de índio e estanho utilizados<sup>27,28</sup>.

Outra estratégia interessante para se obter nanocristais cúbicos de ITO é utilizar haletos metálicos como precursores de índio e estanho e etilenoglicol ou dietilenoglicol como solvente, apesar do longo tempo de reação, nanocristais cristalinos são obtidos diretamente ao fim do processo. A adição de hidróxido de sódio ao sistema reacional auxilia no controle de

tamanho dos cubos obtidos<sup>29</sup>. Através do aquecimento auxiliado por radiação de microondas, consegue-se reduzir o tempo de reação, sem a necessidade de qualquer reagente adicional, obtendo-se nanocristais de ITO rapidamente<sup>30</sup>. A vantagem da utilização deste tipo de procedimento é a funcionalização das superfícies do nanocristais por moléculas do solvente utilizado na síntese, possibilitando que dispersões coloidais estáveis sejam obtidas mais facilmente, como já descritas em rotas sintéticas desenvolvidas para obtenção de outros óxidos metálicos como a magnetita<sup>31</sup>. A obtenção de dispersões coloidais é muito importante ao levarmos em conta a necessidade de obtenção de filmes de ITO com alta qualidade para que possam ser utilizados nas mais diversas aplicações.

## 1.5- Estabilidade de Dispersões Coloidais

A instabilidade termodinâmica de uma dispersão esta relacionada aos processos de coalescência ou agregação. Coalescência pode ser descrita como o processo pelo qual duas partículas ou mais se unem para formar partículas maiores, com diminuição da área superficial<sup>32</sup>. Agregação é o processo em que partículas coloidais se unem sem formar partículas maiores, sem alteração da área superficial, que pode também ser descrito como coagulação<sup>33</sup>. Uma dispersão coloidal estável cineticamente apresenta resistência contra os processos de coalescência e agregação<sup>34</sup>.

Uma teoria que explica a estabilidade de dispersões coloidais liofóbicas é a teoria denominada DLVO (simultaneamente proposta por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek)<sup>35,36</sup>. Esta se baseia em que a estabilidade coloidal é dependente do equilíbrio entre as forças de repulsão eletrostáticas e as forças de atração do tipo Van der Waals. As forças de repulsão eletrostática surgem da adsorção de íons seletivos da solução na superfície do colóide quando este é disperso em água, esta superfície carregada irá repelir eletrostaticamente outras partículas coloidais também carregadas evitando a coagulação. As forças de atração de Van der Waals entre os colóides é resultado das forças de atração entre as partículas de cada colóide.

De acordo com esta teoria, a estabilidade de dispersões coloidais é determinada pela soma da energia de interação eletrostática repulsiva ( $V_R$ ) e a energia atrativa de Van der Waals ( $V_A$ ). Portanto, a energia potencial total ( $V_T$ ) é dada pela equação 1:

$$V_T = V_R(d) + V_A(d) \quad (1)$$

Onde  $d$  é a distância entre os centros de massa das partículas. Por se tratarem de forças de interação de curto alcance, quanto menor à distância entre as partículas, maior será a energia potencial atrativa  $V_A(d)$ . A energia  $V_R(d)$  representa a energia potencial repulsiva devido à dupla camada elétrica formada por íons e contra-íons na dispersão coloidal. O comportamento do potencial total está representado graficamente pela Figura 1.3.

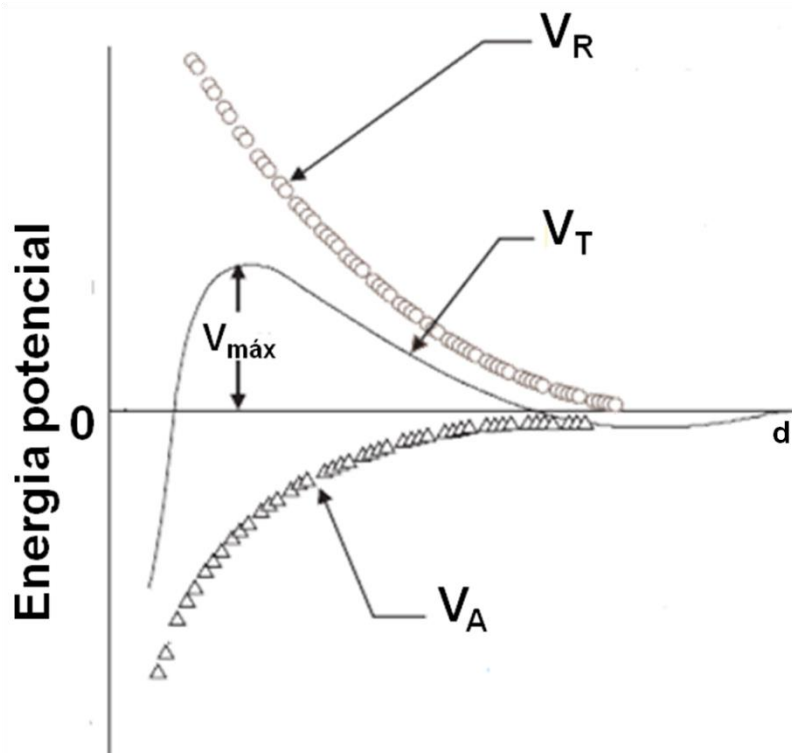


FIGURA 1.3 - Energia potencial ( $V$ ) de interação partícula-partícula em função da distância ( $d$ ) de separação entre duas partículas coloidais.

Em distâncias onde  $V_R$  é maior que  $V_A$ , surge então um ponto de máxima energia de repulsão, existindo uma barreira de energia  $V_{máx}$ . A intensidade desta barreira indica a estabilidade do sistema. Para que ocorra a coagulação de partículas que se chocam, suas energias cinéticas devem ser suficientes para atravessar esta barreira. Se esta barreira desaparece, a interação resultante se torna totalmente atrativa, resultando na desestabilização da dispersão. Fatores como força iônica ou pH da solução podem ser alterados para aumentar ou diminuir esta barreira, podendo ser usados para controlar a estabilidade coloidal.

Apesar de funcionar muito bem para partículas que possuem caráter liofóbico, a teoria DLVO possui limitações para aquelas com caráter liofílico. Isto foi resolvido por Churaev e Derjaguin que modificaram a equação adicionando um termo denominado força estrutural  $V_s$ <sup>37</sup>. Após esta modificação, a teoria DLVO passou a ser conhecida como teoria DLVO

estendida<sup>38</sup>. Com esta contribuição, a equação (1) pode então ser escrita como se segue na equação (2).

$$\boxed{V_T = V_R + V_A + V_S} \quad (2)$$

Estas forças estruturais de caráter repulsivo estão relacionadas à camada de solvatação, sendo o raio do volume de solvente na superfície da partícula o fator predominante das forças estruturais<sup>39</sup>. A maioria dos colóides apresenta um comportamento que pode ser descrito pela teoria DLVO estendida.

## 1.6- Propriedades do ITO

### 1.6.1- Condutividade e Resistividade Elétricas

A condutividade elétrica é comumente encontrada na literatura para designar as propriedades elétricas de filme de ITO. Esta propriedade pode ser definida como a habilidade de um material em conduzir corrente elétrica, de modo a não depender da geometria do material. A condutividade de um material semicondutor é dada pela equação 3 abaixo.

$$\boxed{\sigma = nq\mu = nq(\mu_e + \mu_h)} \quad (3)$$

Onde  $n$  é a densidade de portadores livres,  $\mu$  a mobilidade dos portadores (elétron e buraco) e  $q$  a carga do portador<sup>40</sup>. A resistividade, o recíproco da condutividade, também é encontrado na literatura para descrever as propriedades elétricas de filmes de ITO. Esta propriedade pode ser definida pela equação 4 abaixo.

$$\boxed{\rho = \frac{1}{\sigma}} \quad (4)$$

### 1.6.2- Mecanismos de transporte de carga

Em geral, a resistividade elétrica em finos de ITO é determinada em função da temperatura. Este tipo de dependência da resistividade elétrica com a temperatura pode ser utilizado para definir os mecanismos de transporte elétrico no óxido. Deste modo, em alguns semicondutores dopados, a resistividade elétrica pode ser relacionada com a temperatura pela equação de Arrhenius mostrada a seguir<sup>41</sup>.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{\rho_0 \Delta}{\kappa T}\right) \quad (5)$$

Sendo  $\rho_0$  a resistividade residual,  $\Delta$  a energia de ativação e  $\kappa$  a constante de Boltzmann. Este mecanismo é predominante para altas temperaturas, onde a resistividade intrínseca é devido à ativação térmica dos portadores de carga na parte superior da região do gap, próximo à banda de condução, e a energia de ativação pode ser relacionada com a energia do gap ( $E_g$ ) como  $\Delta \sim E_g/2$ .

Para sistemas em baixas temperaturas, o mecanismo de transporte predominante é denominado hopping, que pode ser descrito pela equação 6 abaixo.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/q} \quad (6)$$

Onde  $\rho_0$  é a resistividade elétrica residual e  $T_0$  corresponde a  $2\alpha^3/[\kappa_B g(E_F)]$ . Nesta expressão,  $g(E_F)$  ( $1 \times 10^{21} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) é a densidade de estados no nível de Fermi,  $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann ( $8,617343 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ),  $\alpha$  (3nm) comprimento da localização do elétron.

Neste mecanismo, a energia de ativação não possui energia suficiente para excitar os elétrons para a banda de condução. Logo, a condução ocorre com o tunelamento dos elétrons com energias ao redor de  $k_B T$ , no nível de Fermi, onde a densidade de estados é praticamente uma constante<sup>42</sup>, sendo  $q=4$  para este caso. Pode-se dizer que esta condição é válida quando a temperatura for suficientemente pequena ou quando os estados de energia são distribuídos uniformemente. Se houver interações coulombianas de longo alcance, o termo  $q$  passa a valer 2<sup>42</sup>. Os dois mecanismos citados anteriormente são ilustrados na Figura 1.4 a seguir.

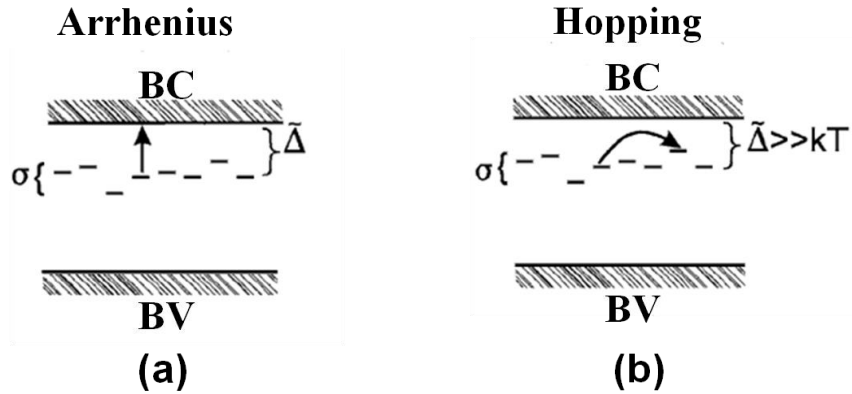


FIGURA 1.4 - (a) Mecanismo de condução de Arrhenius. (b) Mecanismo de condução hopping.

### 1.6.3- Transmitância Óptica

A transmitância óptica ( $T$ ) é a medida da quantidade de radiação eletromagnética, em um específico comprimento de onda ( $\lambda$ ), que atravessa um meio. Logo,  $T$  pode ser definida como a razão entre a intensidade de luz Transmitida ( $I$ ) e a intensidade de luz incidente ( $I_0$ ). Este valor geralmente é determinado em porcentagem de acordo com a equação 7 abaixo.

$$T(\lambda) = \frac{\%T(\lambda)}{100} = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (7)$$

Geralmente, filmes ITO de qualidade apresentam transmitância acima de 80% na região do espectro do visível.

### 1.7- Grafeno e óxido de grafeno

Folhas de grafeno oferecem extraordinárias propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas<sup>43</sup>. Este alótropo do carbono é um material muito estudado atualmente, sendo pesquisado tanto em ciências básicas como em potenciais futuras aplicações<sup>44-46</sup>. A estrutura do grafeno é formada por uma estrutura de átomos de carbono em forma de favo de mel (honeycomb) ligados por ligações sigma ( $\sigma$ ). Cada átomo de carbono na estrutura possui um orbital  $\pi$  que contribui para a rede deslocalizada de elétrons. Uma ilustração da estrutura de uma folha de grafeno pode ser vista na Figura 1.5 abaixo.



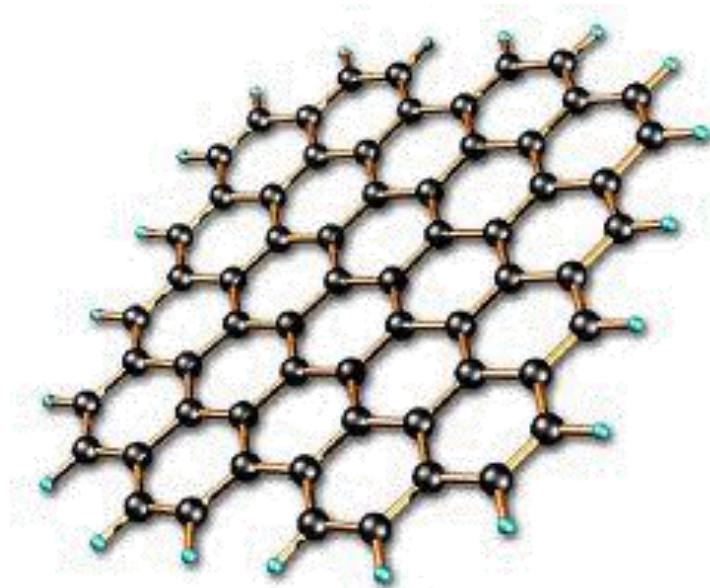


FIGURA 1.5 - Ilustração da estrutura de uma folha de grafeno.

Alguns métodos podem ser utilizados para preparação de tais estruturas. Pela esfoliação mecânica de grafite podem obter filmes de grafeno de até 10 folhas com excelentes propriedades<sup>47,48</sup>. Rotas químicas de síntese podem ser utilizadas para crescer folhas de grafeno sobre grandes áreas, tendo potencial para aplicações práticas<sup>49</sup>. Outro método geralmente utilizado para obtenção de grafeno é através da esfoliação química de grafite por tratamento químico com agentes oxidantes fortes obtendo o óxido de grafite (atualmente descrito na literatura como óxido de grafeno), que pode ser então reduzido termicamente ou quimicamente (por exemplo, utilizando-se hidrazina) a grafeno, restaurando assim a estrutura do grafeno e também suas propriedades condutivas<sup>50-52</sup>. O óxido de grafeno (OG) obtido apresenta uma superfície funcionalizada com grupos epóxidos e hidróxidos, o que dá um caráter hidrofílico ao material, possibilitando sua fácil dispersão em solventes hidrofílicos<sup>53</sup>. A Figura 1.6 mostra uma ilustração do esqueleto carbonico do óxido de grafeno funcionalizado por grupos hidróxidos e epóxidos.

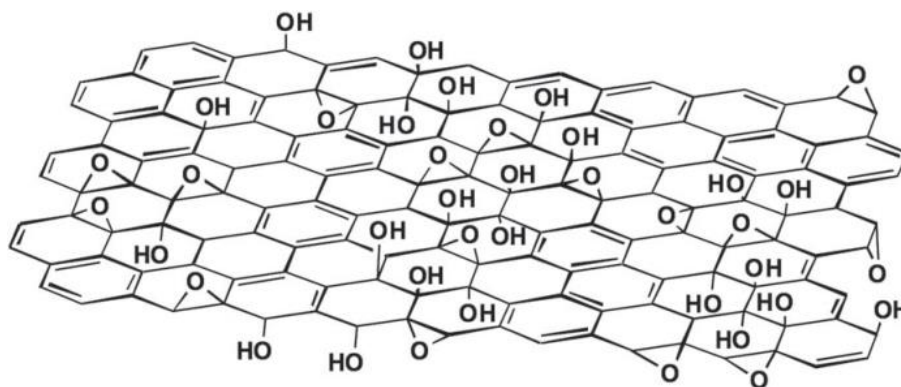


FIGURA 1.6 - Esquema proposto para a estrutura funcionalizada do óxido de grafeno<sup>54</sup>.

Do ponto de vista químico, estas folhas de óxido de grafeno têm sido consideradas muito interessantes, pois fornecem excelentes sítios reativos que podem ser utilizados para modificação química da superfície do grafeno<sup>55</sup>. Deste modo, o óxido de grafeno se apresenta como uma excelente opção para a deposição de nanocristais em grafeno<sup>56</sup>. Estes materiais híbridos obtidos pela distribuição de nanocristais sobre a superfície do grafeno podem apresentar somente as propriedades únicas dos nanocristais<sup>57</sup> como também aquelas do grafeno<sup>58</sup>, além de novas propriedades adicionais devido à interação entre os nanocristais e o grafeno. Esta adesão de nanocristais sobre o grafeno ajuda também na manutenção da estrutura 2D do grafeno, inibindo a agregação das folhas de grafeno mesmo após a secagem e aumentando a distância entre as folhas, como já observado em materiais híbridos formados pela deposição de nanopartículas metálicas sobre grafeno<sup>59</sup>.

Os métodos de síntese destes materiais híbridos se baseiam geralmente na adição de óxido de grafeno ao meio reacional utilizado para obtenção do óxido metálico puro<sup>60,61</sup>. Resultados recentes mostraram que as propriedades do compósito obtido estão relacionadas com a quantidade de nanocristais depositados e também com o tamanho destes nanocristais<sup>62</sup>.

## **2- Objetivos**

Procurou-se desenvolver os seguintes objetivos deste trabalho em duas etapas:

Etapa 1: Desenvolver uma rota de síntese para obtenção de nanocristais de óxido de índio dopado com estanho (ITO) em solvente polimérico com auxílio de aquecimento em microondas.

Etapa 2: Desenvolver uma rota de síntese para deposição dos nanocristais de ITO sobre folhas de óxido de grafeno. Desenvolver um modelo de cálculo para controlar a área superficial coberta das folhas de óxido de grafeno.

## 3- Materiais e Métodos

Nesta seção serão apresentadas a metodologia de preparação e os materiais utilizados no desenvolvimento das rotas de síntese para preparação do óxido de índio dopado com estanho e do respectivo compósito com o óxido de grafeno. Serão apresentados também os métodos de caracterização utilizados no desenvolvimento do trabalho.

### 3.1- Materiais

A síntese dos nanocristais do óxido de índio dopado com 10% de estanho foi realizada utilizando os seguintes reagentes: Acetilacetato de Índio (III), ( $\text{In}(\text{acac})_3$ , 99,98%, Aldrich), Cloreto de Estanho (IV), ( $\text{SnCl}_4$ , 99,99%, Aldrich), Polietilenoglicol  $M_w=1000$  (PEG 1000, Aldrich). Para o compósito, além dos reagentes utilizados anteriormente, utilizou-se também: Grafite em pó (Aldrich),  $\text{HNO}_3$  (65%, Synth),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%, Synth),  $\text{KMnO}_4$  (99%, Merck),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, Synth),  $\text{HCl}$  (35%, TEDIA), Tetrahidrofurano (Tedia, grau HPLC).

### 3.2- Síntese do Óxido de Índio Dopado com Estanho

A síntese do óxido foi realizada em um aparelho de microondas da marca Anton Paar modelo Synthos 3000<sup>®</sup> desenvolvido especialmente para síntese. Os reatores do aparelho são tubos feitos de teflon<sup>®</sup> de 80 ml de capacidade. Cada tubo possui controle de temperatura por infravermelho (externo aos tubos) e também por um termopar que é inserido dentro do tubo reacional, como também sensor de pressão.

Para a síntese dos nanocristais de ITO, 3mmol de  $\text{In}(\text{acac})_3$  e 0,3 mmol de  $\text{SnCl}_4$  foram dissolvidos em 30 gramas de PEG 1000 dentro do tubo reacional de teflon, o sistema foi então selado e levado ao aquecimento por microondas por 1 hora. O procedimento de dissolução dos precursores foi realizado em caixa seca. Após o período de reação, obteve-se uma dispersão de cor amarelo escuro. O óxido foi separado por centrifugação, utilizando uma mistura 6:1 de acetona/hexano para desestabilizar a dispersão, obtendo-se ao final um pó de cor amarelo claro. A Figura 3.1 abaixo ilustra o procedimento para obtenção dos nanocristais.

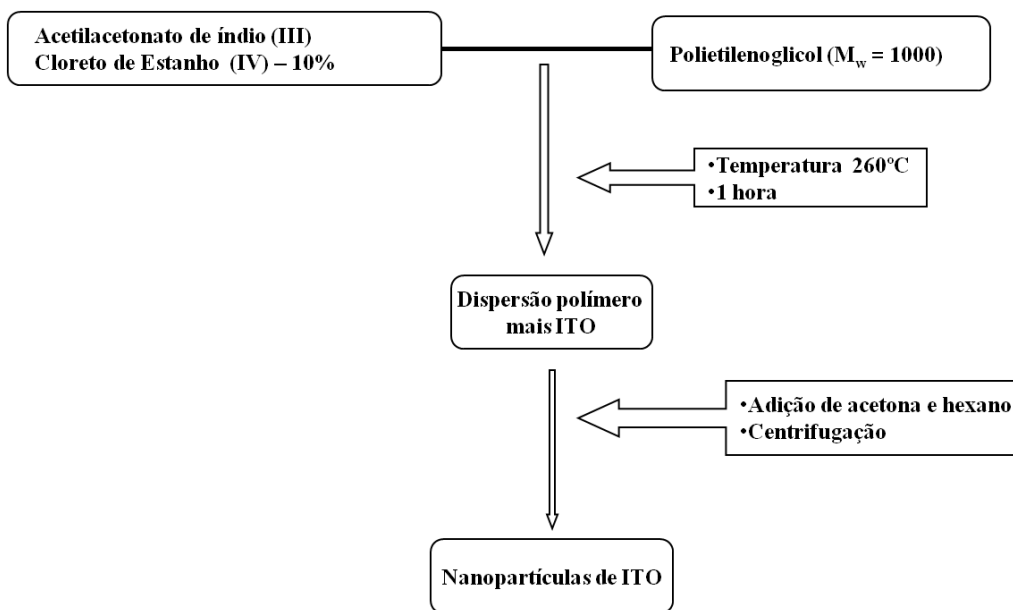


FIGURA 3.1 - Fluxograma representando as etapas para a obtenção do ITO.

### 3.3- Esfoliação do Grafite

O óxido de grafeno foi obtido através do método de Hummer<sup>63</sup> modificado. 1 grama de grafite em pó (Aldrich) foi tratado com 40 ml de HNO<sub>3</sub> e 60 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em banho de gelo. Após agitação por 20 minutos, 5 gramas de KMnO<sub>4</sub> foram adicionados gradualmente, deixando reagir por 2 horas. Então, 200 ml de água deionizada e 5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados ao sistema. Após cessar a reação, centrifugou-se o material a 5000 rpm, descartando-se o resíduo sólido obtido. O sobrenadante foi então centrifugado a 15000 rpm. O sólido obtido foi lavado com 15 ml de solução 15% em massa de HCl. O óxido de grafeno obtido foi lavado com água deionizada e seco em dessecador onde foi feito vácuo. O fluxograma da Figura 3.2 resume os passos para a obtenção do óxido de grafeno.

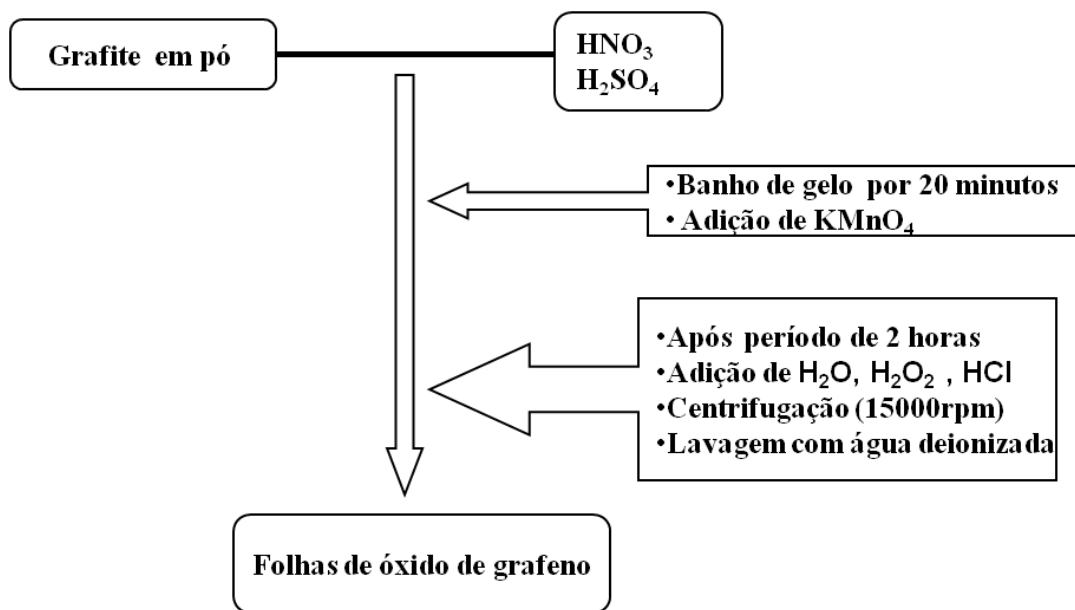


FIGURA 3.2 - Fluxograma representando as etapas para obtenção do óxido de grafeno.

### 3.4- Síntese do compósito

A deposição dos nanocristais de ITO sobre a superfície do óxido de grafeno foi realizada simplesmente pela adição de óxido de grafeno ao meio reacional pelo qual se obteve os nanocristais de ITO. No entanto, para se obter uma deposição controlada destes nanocristais, a quantidade de reagentes utilizados foi calculada através da área superficial do óxido de grafeno de  $78 \text{ m}^2/\text{g}$  encontrada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e pela densidade do ITO, considerando que os nanocristais de ITO obtidos são perfeitamente esféricos. Deste modo, para cobrir toda a área superficial do óxido de grafite, a seguintes quantidades de reagentes foram utilizadas:  $2,808 \times 10^{-3} \text{ mmol}$  (1,157g) de  $\text{In}(\text{acac})_3$ ,  $3,12 \times 10^{-4} \text{ mmol}$  (0,0812g) de  $\text{SnCl}_4$  e 0,1 g de óxido de grafeno foram dissolvidos em 30 g de PEG 1000 dentro do tubo de teflon. O tubo foi então selado, e aquecido por microondas a  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  por uma hora. O material foi então separado por centrifugação utilizando uma mistura 6:1 de acetona/hexano, obtendo ao final do processo o compósito ITO/óxido de grafeno (OGI).

Outra reação foi realizada utilizando 10% em massa dos reagentes anteriormente pesados, mantendo-se a mesma quantidade de óxido de grafeno. Após o mesmo procedimento, obteve-se um compósito com uma menor quantidade de nanocristais depositados sobre a superfície do óxido de grafeno (OGI2). A Figura 3.3 abaixo ilustra o procedimento realizado para a obtenção dos dois compósitos.

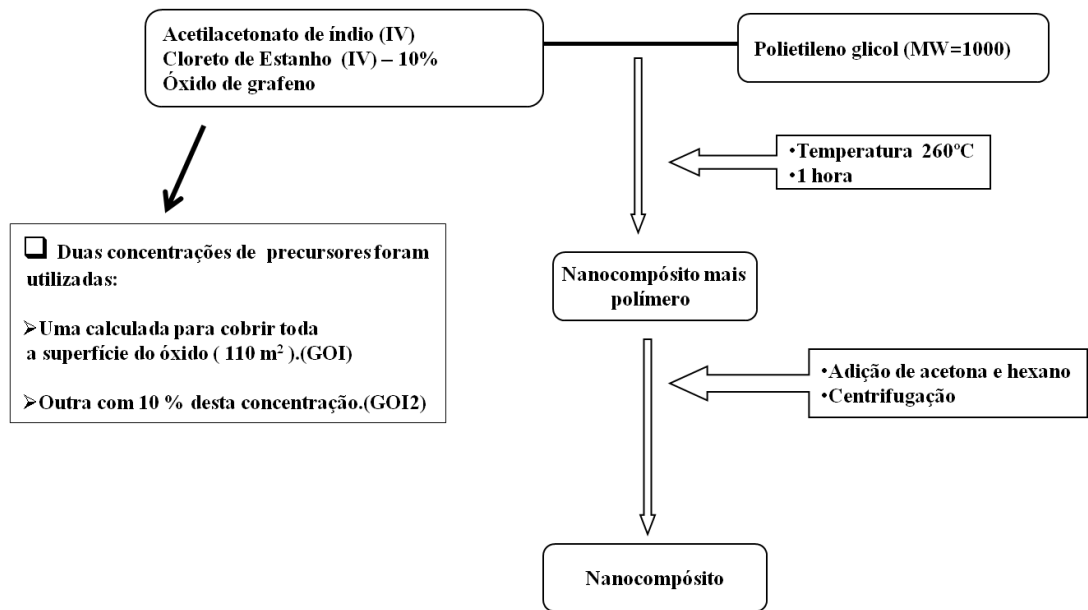


FIGURA 3.3 - Fluxograma ilustrando as etapas para a deposição de ITO sobre a superfície do óxido de grafeno.

### 3.5- Caracterizações do ITO, do compósito e do óxido de grafeno

#### 3.5.1- Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética gerado pela desaceleração de um feixe de elétrons ou devido a transição eletrônica de elétrons nos átomos. Os raios-X gerados podem ser de dois tipos: contínuo ou característico.

A técnica de difração de raios-X (DRX) se baseia no espalhamento por um cristal da radiação incidente, onde neste espalhamento, os elétrons dos átomos que constituem o cristal atuam como uma fonte secundária reemitindo a radiação incidente. A radiação reemitida se cancela em algumas direções e se reforçam mutuamente em outras, formando padrões de difrações. Esta técnica é largamente aplicada na caracterização de sólidos devido a grande quantidade de informações que podem ser obtidas. Para materiais em escala nanométrica é possível estimar o tamanho dos cristalitos formados através da equação de Scherrer abaixo<sup>64</sup>.

$$D_{hkl} = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (8)$$

Onde D é dimensão da partícula paralela ao plano hkl,  $\kappa$  é a constante geométrica com valor típico de 0,89 para partículas esféricas,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidida,

$\theta$  é o ângulo de difração e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de DRX em radianos.

A análise de difração de raios-X foi utilizada neste trabalho para a confirmação da fase do óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) como também para a determinação do tamanho de cristalito através da equação de Scherrer. Difractogramas dos compósitos também foram obtidos para confirmação da fase cristalina de ITO. Utilizou-se para análise o difratômetro de raios X Rigaku D-Max 2500 usando radiação do  $\text{Cu K}\alpha$  (1.5406 Å).

### **3.5.2- Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)**

Esta técnica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

Esta técnica foi utilizada para determinar a composição elementar dos átomos de Sn e In nos nanocristais obtidos, ou seja, confirmar se ocorreu a substituição dos átomos de Índio da rede cristalina do óxido de Índio por átomos de estanho (dopagem). A microanálise foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de transmissão TECNAI F20 FEI operando a 200 kV com detector EDAX. A amostra foi inclinada  $20^\circ$  e utilizou-se a radiação da linha L para quantificação.

### **3.5.3- Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

A radiação infravermelha incidida sobre uma molécula causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais desta. Assim, a radiação infravermelha, com número de ondas entre 10000 e  $100\text{ cm}^{-1}$ , ao ser absorvida por um composto é transformada em energia vibracional e aquela com número de ondas menor que  $100\text{ cm}^{-1}$ , convertida em energia de rotação molecular. Deste modo, para compostos orgânicos, o espectro na região de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$  apresenta bandas de absorção características, correspondente a cada mudança de nível vibracional de ligações C-(H, O, N) principalmente.

Neste trabalho, a análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para se confirmar a presença do polímero utilizado como solvente na superfície dos nanocristais de ITO.

A análise foi realizada na amostra em forma de pó previamente seco a  $70^\circ\text{C}$  por 12 horas. Para realizar a medida, o pó foi pulverizado junto com brometo de potássio (KBr) e



analisado por DRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform) com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

### **3.5.4- Análise de Potencial Zeta**

Partículas dispersas em suspensões aquosas geralmente têm suas superfícies eletricamente carregadas. Os mecanismos responsáveis pela formação destas cargas elétricas são: ionização, dissolução de íons e adsorção de íons. Após a formação destas cargas elétricas superficiais, ocorre a atração de íons com carga oposta a da superfície, formando assim uma primeira e segunda camada (distribuída ao longo do meio de imersão) formando uma dupla camada elétrica. Com a formação da dupla camada, aparece também um potencial eletrostático entre o raio de cisalhamento e o interior do meio de imersão. A este potencial se dá o nome de Potencial Eletrocinético ou Potencial Zeta ( $\zeta$ )<sup>65</sup>. Ao se aplicar um campo elétrico no líquido onde estas partículas carregadas estão dispersas, elas se moverão de acordo com a carga que possuem. A velocidade de translado destas partículas carregadas é proporcional à magnitude da carga e a partir desta velocidade é possível determinar o potencial Zeta<sup>66</sup>.

Deste modo, a análise de potencial Zeta foi realizada com o objetivo de determinar a regiões de valores de pH em que possa se obter dispersões coloidais de ITO mais estáveis. As amostras de nanocristais de ITO foram dispersas em uma solução de cloreto de potássio (KCl) e o pH das amostras foi ajustado com solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH). As análises foram realizadas no equipamento Zetaplus (brookhaven ).

### **3.5.5- Análise Termogravimétrica**

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. As análises termogravimétricas deste trabalho foram realizadas utilizando entre 10 e 20 miligramas de pó previamente seco a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas e pesados em cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de ar sintético e faixa de temperatura de 25 a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . O equipamento utilizado foi o IRI 209 F1.

### **3.5.6- Espectroscopia Raman**

Esta técnica se baseia no espalhamento inelástico de radiação ao incidir esta sobre a matéria. Na prática, um feixe de radiação laser é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que

uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência diferente da incidente. Esta diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando. Essa frequência de vibração permite determinar como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras informações.

A técnica foi utilizada neste trabalho para analisar o óxido de grafeno. Esta técnica é comumente utilizada para se caracterizar este tipo de material, que apresenta intensidade de bandas bem características. O espectro foi obtido utilizando um T-6400 Jobin-Yvon com monocromador triplo acoplado a um detector CCD. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 514,5 nm.

### **3.5.7- Medida de área superficial**

A partir de isotermas de adsorção de um gás em um sólido é possível determinar algumas propriedades como área superficial específica, volume de poro e diâmetro de poro<sup>67</sup>.

Neste trabalho, a área superficial específica do óxido de grafeno foi verificada pela análise de adsorção de nitrogênio na amostra. A área específica foi determinada aplicando a isoterma de BET aos dados de adsorção de nitrogênio. Este dado foi relevante devido a sua aplicação nos cálculos para determinação da quantidade de reagentes utilizados no composto. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento ASAP 2000 (Micromeritics), à temperatura de -196 °C.

### **3.5.8- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de  $10^{-5}$  mm Hg. Este feixe incide sobre a amostra e os elétrons saem desta pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva forma a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados, o restante das lentes eletromagnéticas se encarrega de aumentar a imagem ou padrão de difração para observação na tela fosforescente ou aquisição através da câmera CCD.

Neste trabalho, utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão para determinar a morfologia e tamanho médio dos nanocristais como também sua distribuição sobre as folhas do óxido de grafeno.

Para o preparo das amostras para análise os nanocristais e os compósitos foram dispersos em água e tetrahidrofurano (THF) respectivamente. A dispersão coloidal de ITO foi depositada sobre tela de carbono. A dispersão do compósito foi depositada sobre um tipo especial de tela de carbono que possui buracos de mesmo tamanho aleatoriamente distribuídos sobre esta. A utilização deste tipo específico de tela de carbono esta relacionado ao melhor contraste obtido ao se analisar as folhas de óxido de grafeno localizadas sobre estes buracos. As amostras foram então analisadas por microscopia eletrônica de transmissão utilizando um TECNAI F20 FEI operando a 200 kV. Os histogramas foram construídos por contagem simples dos nanocristais utilizando o software ImajeJ®<sup>68</sup>. Utilizando o mesmo software, foi possível determinar a área superficial do óxido de grafeno coberta pelos nanocristais.

### **3.6- Deposição e caracterização do filme de ITO e das pastilhas de ITO e do compósito**

Neste tópico serão descritos o processo de fabricação do filme de ITO, o processo de fabricação dos pelets de ITO e de seu compósito com o óxido de grafeno. Serão descritas também as técnicas utilizadas para a caracterização do filme e das pastilhas.

#### **3.6.1- Limpeza do Substrato de Quartzo**

Antes de iniciar a deposição da dispersão aquosa de ITO por spin-coating, é necessário fazer a limpeza da lâmina de quartzo que será utilizado como substrato com intuito de remover as impurezas que possam comprometer a qualidade do filme.

O seguinte procedimento foi adotado para a limpeza da lâmina de quartzo com dimensões de 15x15mm. Este procedimento foi utilizado com a finalidade de remover gorduras e metais do grupo 1B e 3B com cobre, zinco e prata.

- Lavagem em água deionizada por 5 minutos em temperatura ambiente.
- Lavagem por 10 minutos a 80 °C em uma mistura com a seguinte proporção de reagentes  $4\text{H}_2\text{O} + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{NH}_4\text{OH}$ .
- Lavagem novamente em água deionizada por 5 minutos em temperatura ambiente.
- Secagem com jato de gás nitrogênio.

### **3.6.2- Deposição do Filme e Fabricação das Pastilhas**

A disposição de materiais em forma de filmes é geralmente utilizada em aplicações tecnológicas. Um filme fino pode ser definido como o arranjo de um material com espessura de até 1  $\mu\text{m}$ , ou seja, uma das dimensões com magnitude muito inferior. Esta característica é de extrema importância para as propriedades observadas, pois com este arranjo, a relação entre área superficial e o volume total é muito elevada, fazendo com que uma grande quantidade de moléculas permaneça na superfície da estrutura, influenciando assim as propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e catalíticas.

Deste modo, após o passo de lavagem do substrato de quartzo, a dispersão coloidal aquosa de ITO foi depositada pela técnica de spin-coating em rotação de 3000 rpm. O filme foi seco a temperatura ambiente e tratado termicamente em temperatura de 500  $^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. A atmosfera do forno durante o tratamento térmico foi ambiente, sem adição de qualquer gás sintético.

Para verificar o efeito da espessura na resistividade elétrica do ITO, medidas de resistividade versus temperatura foram realizadas em uma pastilha de ITO de 1 mm de espessura e 1 centímetro de diâmetro. Esta mesma medida foi realizada com uma pastilha do compósito com as mesmas dimensões.

Para a fabricação desta pastilha, 1 grama de material foi pesado e colocado em um molde metálico, com o auxílio de uma prensa hidráulica, 1 tonelada de força foi colocada sobre o molde por 2 minutos. Após este procedimento, a pastilha com as dimensões citadas anteriormente foi tratada termicamente.

As condições de tratamento da pastilha de ITO foram às mesmas utilizadas para o tratamento térmico do filme. Para o compósito, a pastilha foi tratada a 300  $^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio por 2 horas. Estas condições de tratamento térmico utilizadas para a pastilha feita com o compósito são geralmente aquelas utilizadas para a redução do óxido de grafeno a grafeno.

### **3.6.3- Espectrofotometria UV-Vis-NIR**

O espectrofotômetro é um equipamento geralmente utilizado para fazer medidas de transmitância, absorvância e reflectância. Na configuração para medida de transmitância, uma fonte de radiação incide sobre a superfície da amostra radiação eletromagnética de comprimentos de onda específicos. Um fotodetector capta a intensidade de energia luminosa que consegue atravessar a amostra. Através da equação 4 o valor de transmitância é determinado.

Neste trabalho, a transmitância óptica do filme obtido foi medida utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR (Varian) operando na região de 200 a 2000nm do espectro eletromagnético. O espectro do substrato foi utilizado como linha de base.

### **3.6.4- Microscopia de Força Atômica (AFM)**

No início dos anos 80, a microscopia de varredura por sonda mecânica (scanning Probe Microscopy - SPM) encantou o mundo com as primeiras imagens, no espaço real, da superfície de um monocristal de silício com resolução atômica. Desde então, a técnica de SPM tem sido utilizada em uma ampla variedade de áreas, incluindo praticamente todas as áreas da ciência de materiais e de superfícies, produzindo importantes imagens em sistemas bi ou tri-dimensionais<sup>69,70</sup>.

Estes microscópios de varredura por sonda são na realidade grupos de instrumentos compostos basicamente de uma sonda sensora, cerâmicas piezoelétricas para posicionar a amostra e fazer varreduras, circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda e um computador para mover os scanners de varredura, armazenar dados e os converter em imagens por meio de softwares específicos para esse fim.

Entre os diversos tipos de microscópio de varredura por sonda, podemos citar o microscópio de força atômica (AFM) utilizado neste trabalho. Este microscópio foi inventado em 1986 através da modificação do microscópio de tunelamento e seu funcionamento se baseia na interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa da superfície da amostra<sup>71</sup>. O AFM pode ser operado de diversos modos, entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra.

Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de operação, podem ser classificados em dois tipos: modo contato e modo não contato. A Figura 6 abaixo ilustra a deflexão do cantilever (suporte da sonda) em ambos os modos. No modo de não- contato ele é atraído pelas forças de capilaridade da camada de contaminação ou pelas forças de van der Waals, quando a amostra é limpa. No modo contato, vê-se como a deflexão do cantilever é na direção oposta à da amostra.

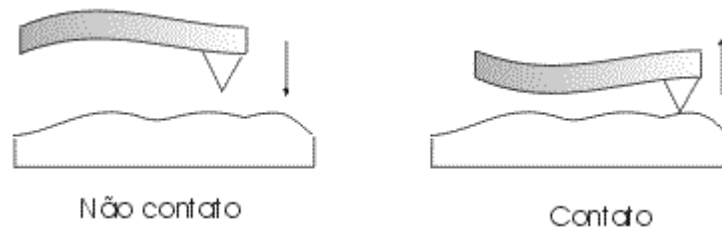


FIGURA 3.4 - Deflexão do cantilever operando em modo não-contato e em modo contato.

A Microscopia de Força Atômica foi utilizada neste trabalho para investigar a homogeneidade superficial do filme de ITO, ou seja, sua rugosidade. O aparelho utilizado foi um Nanosurf Easyscan operando no modo contato.

### 3.6.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Devido a sua versatilidade, o Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) é usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. A partir desta técnica consegue-se um aumento máximo que fica entre o microscópio ótico e o microscópio eletrônico de transmissão. A grande vantagem do SEM em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 1 a 5nm. Em comparação ao TEM, destaca-se a facilidade de preparação de amostra. Além destas, podemos destacar a elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a combinação da análise microestrutural com a microanálise química fazem do SEM uma ferramenta tão importante e tão usada na análise de materiais. A observação e análise de fraturas tiveram grande avanço com o uso do microscópio eletrônico de varredura.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar a espessura do filme de ITO. Esta medida é feita analisando a seção transversal do filme (cross-section). O microscópio eletrônico utilizado foi um Supra 35 Zeiss operando a 27 kV.

### 3.6.6- Medidas elétricas de Quatro Pontas

A técnica de medida de quatro pontas é largamente usada para análise de resistividade elétrica. Para realização da medida, quatro eletrodos são dispostos na amostra. A corrente é injetada através de dois dos eletrodos e é medida a tensão sobre os outros dois. A corrente elétrica aplicada foi limitada na faixa de 1 a 10  $\mu$ A. A variação de temperatura foi feita em um criostato Janis CCS 150. A temperatura foi variada entre 10 e 300K. o cálculo de resistividade elétrica foi feito utilizando a equação 9 seguinte.

$$\rho = 2\pi S \cdot \frac{V}{I_e} \quad (9)$$

Onde  $\rho$  é resistividade elétrica do material,  $S$  o espaçamento entre as pontas (0,1cm),  $V$  a variação de potencial,  $I$  a corrente e  $e$  a espessura do filme determinada por SEM.

Deste modo, a resistividade elétrica do material foi medida em função da temperatura. A partir dos resultados obtidos, determinou-se também o mecanismo de condução do material. As medidas foram realizadas no laboratório de semicondutores NanoLab do departamento de física da UFSCar.

## 4 - Resultados e Discussão

Para uma maior clareza, este trabalho foi dividido em duas etapas. Na etapa 1 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento de um rota de síntese para obtenção de nanocristais de óxido de índio dopado com estanho (ITO), como também a caracterização deste material na forma de pó e depositado na forma de filme sobre quartzo. Durante a etapa 2 serão apresentados e discutidos os resultados das análises dos compósitos obtidos através da deposição de nanocristais de ITO sobre folhas de óxido de grafeno.

### Etapa 1

#### 4.1- Síntese e Caracterização de Óxido de Índio Dopado com Estanho

O procedimento de síntese utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi inspirado em trabalhos descritos na literatura para obtenção de nanocristais de óxidos metálicos através da decomposição térmica de organometálicos<sup>31,72</sup>. Deste modo, decidiu-se utilizar como precursores o acetilacetonato de índio (III) como fonte de índio e cloreto de estanho (IV) como fonte de estanho. As concentrações dos dois reagentes foram calculadas para que ao final do processo, a porcentagem de átomos de estanho na rede cristalina do óxido de índio estivesse bem próxima do valor de 10 %. Este valor foi escolhido, pois nesta concentração (dopagem), o ITO apresenta excelentes valores em suas propriedades elétricas e ópticas<sup>73</sup>. A escolha do polímero PEG 1000 esta relacionada ao fato de que os métodos solvotermiais de síntese possibilitar um bom controle sobre o tamanho e forma das partículas, sem a necessidade de se adicionar surfactantes como agentes controladores de tamanho. O uso do polímero também esta relacionado à sua estabilidade em altas temperaturas (mais de 300 °C), o que possibilitou o tratamento térmico do sistema reacional em uma ampla faixa de temperatura. Outra vantagem é a alta solubilidade dos precursores neste solvente.

Para o aquecimento do sistema reacional optou-se em utilizar o aquecimento por microondas em substituição ao método convencional no intuito de reduzir o tempo reacional<sup>74</sup>. Além da redução do tempo de reação, o aparelho utilizado para a reação foi desenvolvido especificamente para tal propósito, o que possibilitou o acompanhamento dos parâmetros pressão e temperatura (externa ao frasco reacional por sensores de radiação infravermelha e interna por termopar) durante todo o tempo de reação. O tempo de reação foi fixado em 60 minutos, pois acima deste valor não se observou qualquer melhora nas



propriedades do material. Deste modo, pode-se dizer que este é o menor tempo para se obter partículas com alta cristalinidade e morfologia.

Ao fim do processo de reação, obteve-se uma dispersão de cor amarelo escuro. Parte desta dispersão foi armazenada, permanecendo estável por vários dias, o que sugere alta estabilidade das partículas obtidas. Para separar os nanocristais do polímero, a dispersão foi centrifugada a 10000 rpm por uma hora e meia, no entanto quase nenhum material sólido foi obtido. Aproveitando então a alta solubilidade do polímero em solventes orgânicos polares, adicionou-se uma determinada quantidade de acetona ao sistema. Em seguida, hexano foi adicionado ao sistema até se perceber visualmente uma lenta precipitação de um sólido no sistema, conseguindo assim separar o sólido da dispersão após centrifugação em alta rotação. Após alguns testes, foi possível fixar que a proporção de 6:1 acetona/hexano é a melhor proporção para se utilizar na separação do material. O sólido amarelo claro foi lavado várias vezes com acetona e parte foi então seco por 12 horas a 70 °C. A Figura 4.1 abaixo mostra o difratograma do pó obtido, onde então foi possível confirmar a cristalinidade do óxido. O padrão de difração de raios-X obtido corresponde à fase cúbica do óxido de índio (JCPDS: 76-0152)<sup>75</sup>, sem nenhuma fase adicional.

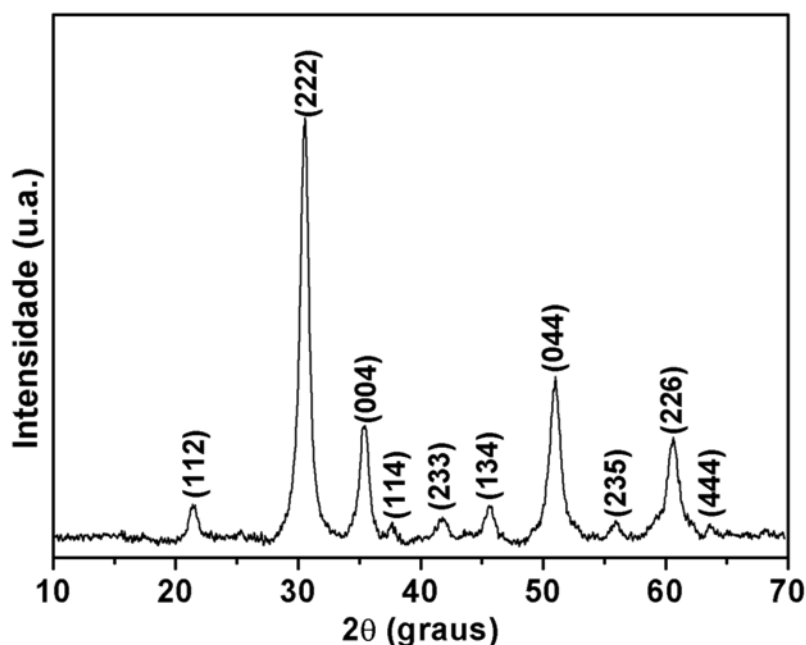


FIGURA 4.1 - Padrão de difração de raios-X para os nanocristais de ITO obtidos.

Pela equação de Scherrer obteve-se um tamanho de cristalito de 9,4 nm, medindo-se os parâmetros da equação para o pico mais intenso do difratograma (222). Através do difratograma obtido na Figura foi possível perceber também que não existe a formação de qualquer fase adicional. Esta informação é importante, pois permite sugerir que o estanho foi

incorporado a rede do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , levando em conta que todo o sólido que estava disperso no polímero foi separado.

Esta hipótese foi confirmada através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). A técnica de EDS utilizada é acoplada a um microscópio eletrônico de transmissão, permitindo que análise pudesse ser realizada em regiões específicas da amostra. Deste modo, a análise foi feita em cinco regiões aleatórias da amostra com contagem de 10 minutos. No espectro do espectro de EDS da Figura 4.2, nota-se os picos proeminentes de In e Sn, através do qual foi então possível confirmar que ocorreu a dopagem de átomos de estanho à estrutura cristalina do óxido de índio. A presença do pico de cobre é devido à grade usada para a realização da análise. Determinou-se então como sendo 9:1 a proporção de átomos de índio para estanho, ou seja, a dopagem pretendida de 10 % em átomos de estanho foi alcançada.

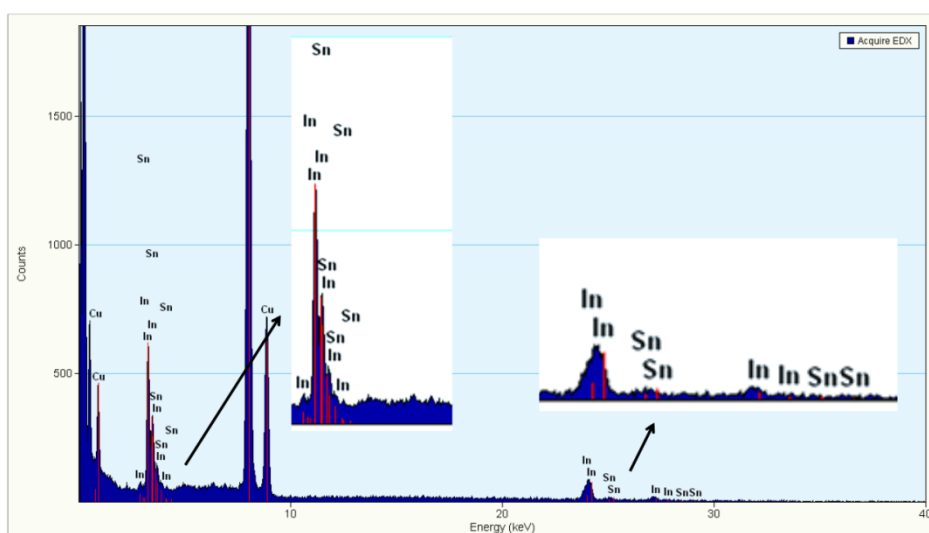


FIGURA 4.2. Espectro do óxido de índio dopado com estanho obtido por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).

Após confirmar a obtenção da fase do material é necessário conseguir informações sobre a morfologia do material. Para isto utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão, onde a partir das imagens obtidas, consegue-se determinar também o tamanho médio das partículas por contagem direta. Estas partículas foram então dispersas em água, e então depositadas sobre grades específicas para tal análise. A figura 4.3a mostra uma das imagens de microscopia obtida. Por uma análise rápida da imagem, observa-se a presença regiões sem contorno bem definidos formados por mais de uma partícula. Observa-se também a ocorrência de nanocristais que apresentam uma morfologia aproximadamente esférica. A Figura 4.3b

apresenta o histograma obtido pela contagem direta, encontrando-se um tamanho médio de 5,1 nm para os nanocristais.

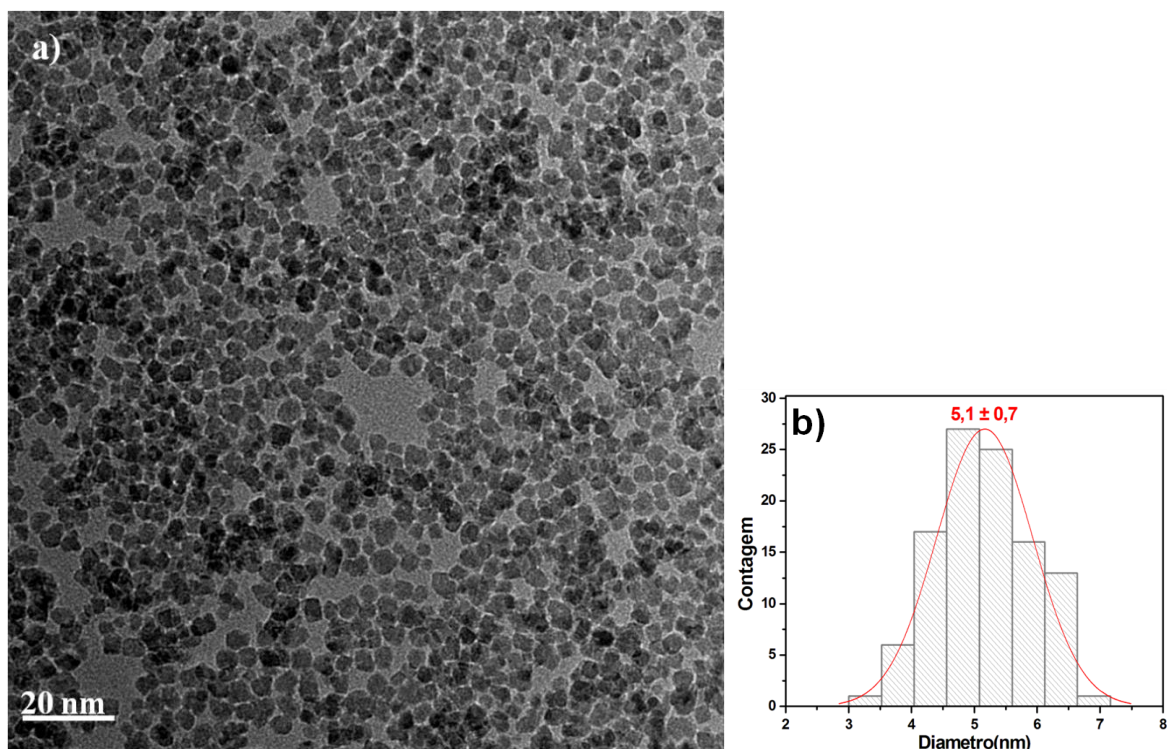


FIGURA 4.3 - (a) Imagem de TEM do ITO. (b) Histograma obtido pela contagem direta dos nanocristais isolados.

Este valor difere bastante em relação ao valor calculado pela equação de Scherrer de 9,4 nm. Para tentar resolver tal impasse, procurou-se obter imagens com maior magnificação para se retirar também informações sobre a cristalinidade do material. As imagens obtidas são mostradas na Figura 4. Na Figura 4.4a percebe-se a existência de partículas primárias facetadas com alta cristalinidade. A partir da FFT da imagem 4.4a obtém-se o padrão de repetição observado na imagem, podendo ser indexado como descrito na Figura 4.4b e onde foi definido o eixo de zona da partícula como [111].

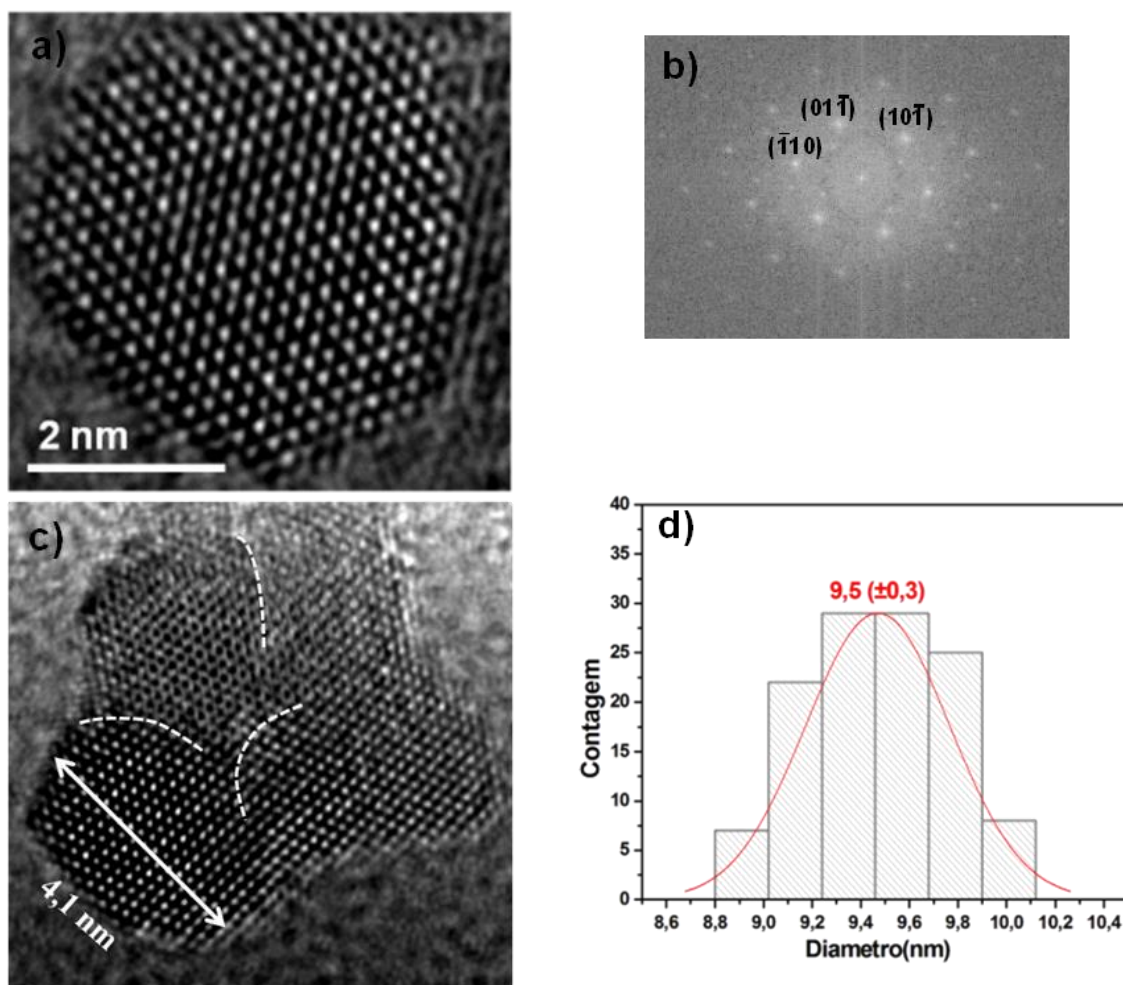


FIGURA 4.4 - (a) Imagem de HRTEM de uma nanopartícula. (b) Padrão de repetição de elétrons de um único nanocristal. (c) Imagens de HRTEM de estruturas formadas por mais de uma partícula primária. (d) Histograma obtido pela contagem das estruturas formadas por partículas primárias.

Na Figura 4.4c percebe-se que a amostra é composta também por estruturas formadas por mais de uma partícula primária. Ao se construir um histograma pela contagem direta de tais estruturas, encontrou-se um tamanho médio de 9,5 nm, que é próximo ao valor encontrado inicialmente pela equação de Scherrer. Logo, pode-se concluir que o tamanho médio de cristalito encontrado através do padrão de difração de Raios-X está relacionado ao tamanho das estruturas formadas pelas partículas parcialmente coalescidas e não de um único nanocristal<sup>76</sup>, sendo aproximadamente 5 nm o tamanho real dos nanocristais obtidos. Percebe-se também que um bom controle sobre o tamanho dos nanocristais foi obtido.

A estabilidade coloidal da dispersão de ITO em água foi estudada através de medidas de potencial zeta como mostrado na Figura 4.5a. A curva de potencial zeta quantificou a estabilidade da amostra dispersa em água. O ITO revelou um ponto isoelétrico em pH 7,4.

Neste valor de pH não existe uma zona de cargas repulsivas, e desta forma, a barreira de energia (que mantém as partículas em repulsão) é diminuída. Assim, ocorre aglomeração das nanopartículas, pois passam existir somente as forças de atração de Van der Waals. A curva potencial apresenta valores de potencial zeta alto em valores de pH menor que 7 e maior que 8,5, regiões onde se obtém então dispersão com elevada estabilidade.

Durante a preparação das amostras para análise de microscopia eletrônica de transmissão pode-se confirmar a estabilidade da dispersão em água, onde se observou que esta dispersão permaneceu estável por um longo período de tempo. Ao verificar o valor de pH da dispersão aquosa encontrou-se um valor de 6,4, o que explica tal estabilidade. A Figura 4.5b mostra a foto das dispersões de ITO em água (5% em massa de ITO) e também a foto de uma dispersão em solvente orgânico de baixa polaridade como o clorofórmio (1% em massa de ITO). Apesar da fácil solubilização do ITO em clorofórmio, a quantidade de ITO disperso foi menor. Este fato pode ser relacionado à baixa polaridade do solvente orgânico clorofórmio.

A cor azul claro dos colóides obtidos esta relacionada à presença de elétrons livres no ITO, pois esta coloração não e percebida quando se tem somente o óxido de índio puro, sem a adição de dopantes<sup>16</sup>.

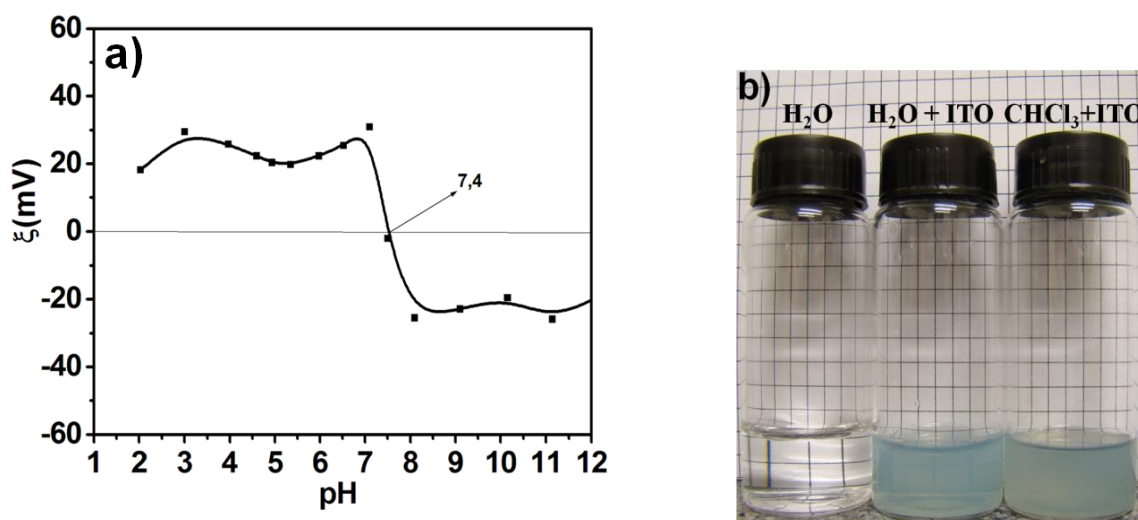


FIGURA 4.5 - (a) Gráfico de potencial zeta versus pH para o colóide obtido.(b) Fotografia dos colóides obtidos pela dispersão dos nanocristais de ITO em água e clorofórmio.

Esta estabilidade dos colóides obtidos pode ser relacionada também às propriedades do solvente polimérico utilizado na reação. O polímero estaria se ligando a superfície dos nanocristais, modificando a sua superfície devido ao caráter hidrofílico do polímero, auxiliando assim na estabilização do óxido na dispersão. Isto foi investigado por

espectroscopia na região do infravermelho que confirmou a existência de compostos orgânicos na superfície dos nanocristais. A Figura 4.6a apresenta o espectro de infravermelho onde se notam as bandas que confirmam a presença do polímero na superfície do material.

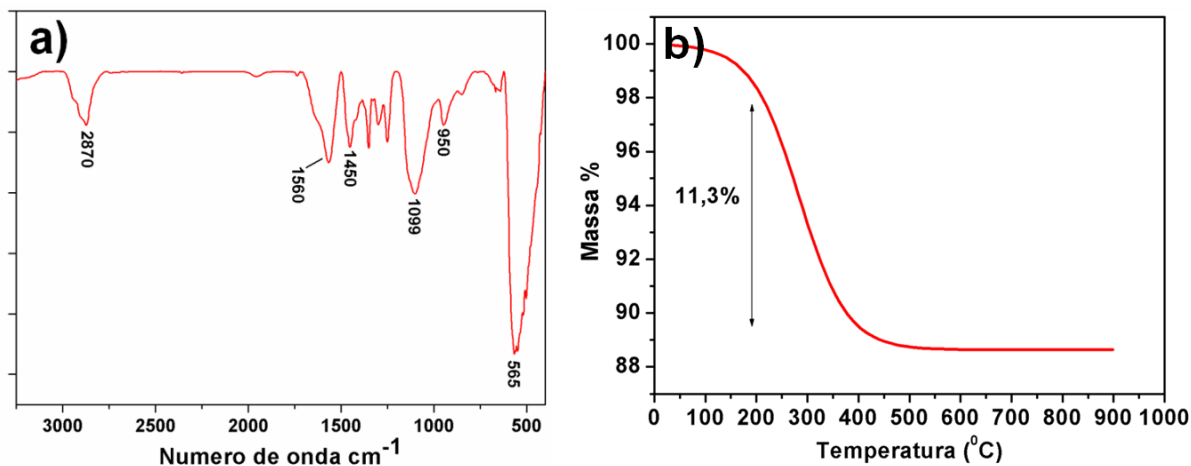


FIGURA 4.6 - (a) Espectro na região do infravermelho para o ITO. (b) Curva termogravimétrica para o pó obtido após secagem.

No espectro obtido pode-se atribuir o modo de vibração de estiramento simétrico de  $\text{CH}_2$  em  $2870\text{ cm}^{-1}$ . Os respectivos modos de vibração de estiramento assimétrico em  $1560\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $1450\text{ cm}^{-1}$  como sendo os modos de vibração de característicos de carboxilato ( $\text{COO}^-$ )<sup>77</sup>. Uma explicação plausível para a presença do grupo carboxilato seria que alguns grupos hidroxila, pertencentes ao polímero utilizado como solvente na reação, devem ter se oxidado devido à alta temperatura a carboxilato durante a reação. Deste modo, este grupo funcional carboxilato se coordena a superfície do óxido, seguido pela cadeia polimérica do polioli e a hidroxila terminal. As bandas em  $1099\text{ cm}^{-1}$  e em  $950\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às vibrações de estiramento de ligação CO e em  $565\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à ligação In-O do óxido.

Além desta transferência de solubilidade aos nanocristais, outra característica importante deste trabalho foi a obtenção de partículas com a superfície estabilizada com hidroxilas terminais referentes ao polímero utilizado. Estas moléculas poliméricas podem então ser utilizadas para interagir com outros tipos de moléculas através de interações fortes como ligações de hidrogênio ou utilizadas para formação de ligações químicas.

Pela análise termogravimétrica, foi possível quantificar o material polimérico ligado a superfície do nanocristal. A Figura 4.6b apresenta o gráfico da análise termogravimétrica realizada em atmosfera de oxigênio, onde nota-se uma perda de 11,3 %. Este valor está relacionado ao material orgânico que está ligado a superfície do óxido. Nota-se também que

acima de aproximadamente 450 °C todo o polímero foi queimado, sendo esta queima realizada em uma só etapa.

Com a densidade do óxido estabelecida na literatura e com diâmetro médio obtido, calculou-se que quantidade média de moléculas por partícula situa-se aproximadamente em 37 moléculas por nanocristal.

Devido utilização de ITO ser predominantemente na forma de filmes, a obtenção de dispersões coloidais estáveis se torna relevante. Estas dispersões são normalmente depositadas na forma de filme pelas técnicas de dip-coating ou spin-coating sobre as superfícies do substrato utilizado.

Após este passo de caracterização estrutural do óxido, torna-se relevante então a caracterização elétrica e óptica do material, pois as aplicações do óxido obtido exigem elevadas propriedades ótico-eletrônicas. Tais propriedades são normalmente medidas em filmes finos depositados através das técnicas de deposição citadas anteriormente. Logo, utilizando-se o colóide aquoso, foi feita a deposição do material sobre quartzo e posterior tratamento térmico em ar normal. A transmitância do filme obtido foi medida e o gráfico de transmitância versus comprimento de onda está apresentado na Figura 4.7.

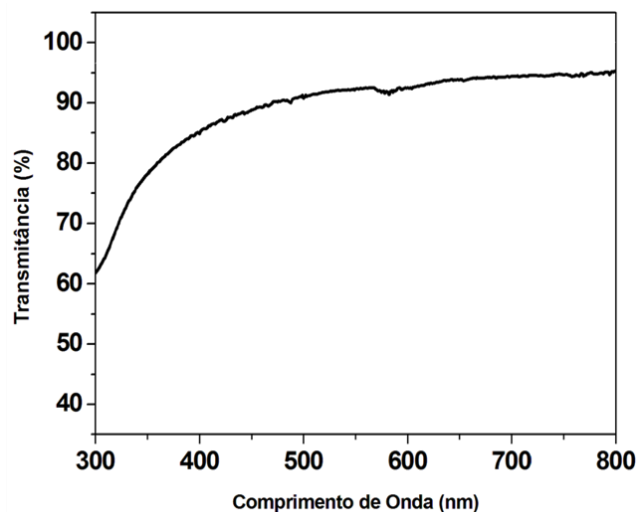


FIGURA 4.7 - Transmitância óptica do filme obtido após tratamento térmico.

Pode-se notar que valores de transmitância de mais de 90% foi atingida para valores de comprimento de ondas acima de 500nm. Na Figura 4.8(a) é apresentada a imagem de microscopia de força atômica do filme, pela qual calculou-se para o filme um valor de rugosidade de 15,3 nm. A Figura 4.8(b) mostra uma visão da seção transversal do filme, encontrando um valor de espessura de 51 nm.

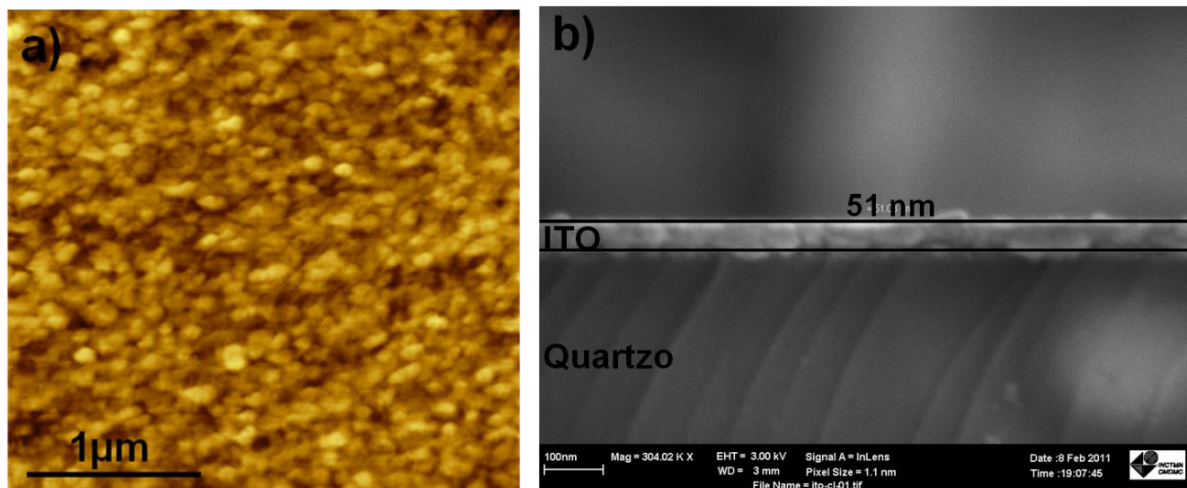


FIGURA 4.8 - (a) Imagem de AFM do filme de ITO obtido. (b) Imagem de MEV em perfil de seção transversal do filme de ITO.

Pelas análises iniciais do filme, pode-se dizer que foi possível obter um fino, com elevada homogeneidade superficial a altos valores de transmitância luminosa na região do visível do espectro eletromagnético. Neste mesmo filme foram feitas medidas de resistividade em função da temperatura pelo método de “quatro pontas”. Medidas em uma pastilha também foram feitas para investigar efeitos de espessura no material. A Figura 4.9(a) mostra o gráfico de resistividade versus temperatura obtido para o filme e para a pastilha.

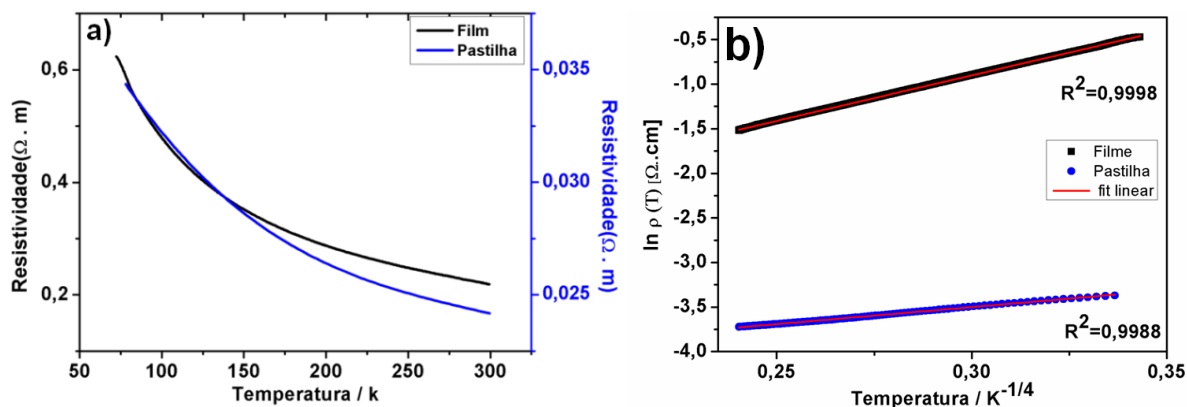


FIGURA 4.9 - (a) Medidas de resistividade em função da temperatura para o óxido na forma de filme e pastilha. (b) Ajuste linear utilizado para determinar o mecanismo de transporte no filme.

Valores de resistividade da ordem de  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  para o filme e  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  para a pastilha foram obtidos. As amostras exibiram um comportamento de semicondutor, apresentado diminuição de resistividade com o aumento dos valores de temperatura.



As propriedades de transporte eletrônico das amostras (filme e pastilha) apresentaram uma dependência linear da resistividade como função da temperatura quando se considera o mecanismo de taxa de variação de hopping (VHR), com  $q=4$  para equação 10 mostrada abaixo. Os dados experimentais puderam ser bem ajustados com este mecanismo, como pode ser visto na Figura 4.9(b).

$$\ln \rho(T) = \ln \rho_0 + (T_0/T)^{1/q} \quad (10)$$

Os valores de resistividade elétrica obtidos para o filme e para a pastilha são comparáveis aos reportados para outros métodos de síntese em fase líquida reportados na literatura (tabela 1).

Tabela 1- Valores de resistividade elétrica medidos a temperatura ambiente para o ITO com 10% de estanho obtido por rotas de síntese em fase líquida.

Resistividade ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Espessura	Forma das amostras	Referência
1,4	13 mm	Pastilha	25
0,7	10 mm	Pastilha	29
$2 \times 10^{-2}$	400 nm	Filme	73
$2 \times 10^{-2}$	1 mm	Pastilha	Este trabalho
$2 \times 10^{-1}$	51 nm	Filme	Este trabalho

Vale ressaltar que, apesar do valor de resistividade elétrica do filme fino obtido não ser maior que o valor encontrado na literatura para o ITO obtido em fase líquida, a medida foi realizada em um filme de ITO com espessura de 51 nm. Os trabalhos encontrados na literatura reportam valores para filmes acima de 200 nm de espessura.

## Etapa 2

### 4.2- Deposição Controlada dos Nanocristais de ITO Sobre o óxido de grafeno

Após a etapa de síntese e caracterização do ITO bem estabelecida, seria lógico que o próximo passo a ser dado fosse procurar melhorar as propriedades do material obtido. Isto poderia ser feito, por exemplo, variando a porcentagem de dopagem de átomos de estanho ou mudando as condições de deposição e tratamento térmico dos filmes. No entanto, devido à grande quantidade de trabalhos sobre este tópico na literatura, decidiu-se então estudar novas formas de melhorar as propriedades do material obtido. A forma escolhida foi através da utilização deste óxido para obtenção de compósitos com outros tipos de materiais. Isto seria interessante, pois ao se obter sucesso nesta etapa do trabalho, poderia se conseguir um material com propriedades superiores ao óxido puro como também novas aplicações. O material escolhido para se obter o compósito foi o óxido de grafeno, devido a sua superfície funcionalizada com grupos hidroxila e grupos epóxidos que poderiam ser utilizadas para depositar os nanocristais funcionalizados previamente obtidos. A formação do compósito seria então pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do polímero funcionalizante da partícula e os grupos funcionais da superfície do óxido de grafeno (OG). Devido à força deste tipo de interação, espera-se a formação de um compósito com alta estabilidade. A escolha deste material está relacionada também à sua fácil redução térmica ou química a grafeno. O método utilizado para a obtenção do óxido de grafeno foi o de esfoliação química de grafite em pó com solução sulfonítrica. Logo, escolheu-se tentar o método de síntese do compósito pela simples adição de uma determinada quantidade de OG ao meio reacional utilizado na obtenção do ITO puro, mantendo-se as mesmas condições de temperatura. A Figura 4.10 abaixo resume o esquema idealizado para o processo de síntese de obtenção do compósito.

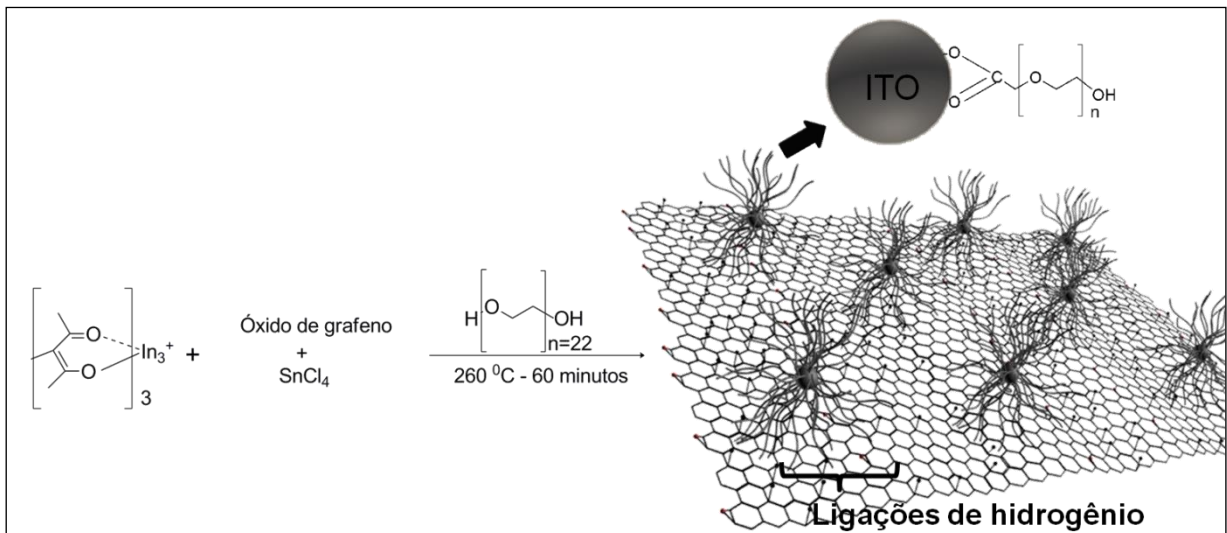


FIGURA 4.10 - Ilustração esquemática idealizada para a obtenção do compósito ITO mais OG.

Além da simples obtenção do compósito, procurou-se também um modelo para controlar a área superficial de óxido de grafeno a ser coberta pelos nanocristais. O primeiro passo para se desenvolver tal modelo foi determinar a área superficial de OG a ser coberta por nanocristais. Para isto, a área superficial do OG foi determinada através de medidas de BET, encontrando-se um valor de área superficial de  $78 \text{ m}^2/\text{g}$ . A partir deste valor de área superficial e considerando as partículas com morfologia perfeitamente esférica e monodispersas (diâmetro igual a 5 nm), conseguiu-se determinar o número de partículas ( $N_p$ ) necessários para se cobrir determinada área da superfície do OG a partir da equação 11 abaixo.

$$N_p = \frac{A_1 X}{(\text{Área})_{\text{partícula}}} = \frac{A_1 X}{\pi r^2} \quad (11)$$

Onde  $A_1$  é área superficial do óxido de grafeno, X a fração de área da folha que se pretende cobrir.

A partir desta equação encontrou-se o número de partículas necessárias para cobrir uma determinada fração da área superficial do OG. Decidiu-se que seriam utilizados então dois valores de fração de área: 100% da área do OG (cobrir toda a superfície,  $X=1$ ) e 10% da área ( $X=0.1$ ). Os dois compósitos obtidos serão designados daqui para frente como OGI e OGI2 respectivamente por motivo de simplificação.

Com a quantidade de nanopartículas determinadas, calculou-se então a massa ( $M_p$ ) de partículas necessária para cobrir as frações de área superficial das folhas de óxido de grafeno através da equação 12 para os dois compósitos.

$$M_p = V_p \rho N_p = \frac{4}{3} \rho r A_1 X \quad (12)$$

Onde  $V_p$  é o volume de uma partícula e  $\rho$  a densidade do ITO ( $7,13 \times 10^3 \text{ kg.m}^3$ ). Esta massa dividida pela massa molar do ITO 10% de Sn (278,38 g/mol) é o número de mols de partículas. O produto do número de mols de partículas pela massa molar do precursor de índio ou estanho pela quantidade de átomos de índio ou estanho na fórmula estequiométrica do cristal resulta no valor em gramas de precursores de índio e estanho a serem utilizados. A fórmula estequiométrica do cristal utilizada foi  $\text{In}_{1,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_3$ . Todos estes cálculos consideraram o rendimento da reação como 100%. Os valores em gramas de reagentes utilizados estão descritos na seção de materiais e métodos.

O óxido de grafeno utilizado neste trabalho foi obtido pelo método de Hummer modificado<sup>63</sup>. A escolha deste método se deve a grande quantidade de material obtido ao fim do processo. Esta parte do trabalho tomou uma grande quantidade de tempo, pois ao fim do processo de esfoliação do grafite, foi preciso separar o óxido de grafeno do grafite não esfoliado. Entre as técnicas utilizadas para esta separação, a que apresentou melhores resultados foi a centrifugação em baixa rotação para separar o material mais pesado, no caso, o grafite não esfoliado que foi então posteriormente descartado. O óxido de grafeno obtido pela centrifugação do sobrenadante foi lavado exaustivamente com água deionizada, pois este sobrenadante apresentava valores de pH muito baixos, em torno de 2.

O óxido de grafeno foi então caracterizado por espectroscopia Raman e o espectro obtido está apresentado na Figura 4.11(a). No espectro podem-se notar as duas bandas D e G do óxido de grafeno, bem como a razão entre as intensidades destas bandas de  $I_D/I_G = 0.95$ , que são características destas estruturas<sup>78</sup>. Pela imagem de microscopia eletrônica de transmissão foi possível observar que a estrutura das folhas de óxido de grafeno é constituída por regiões de uma única folha e também por regiões com folhas empilhadas e dobradas. Esta estrutura pode ser notada na Figura 4.11b.

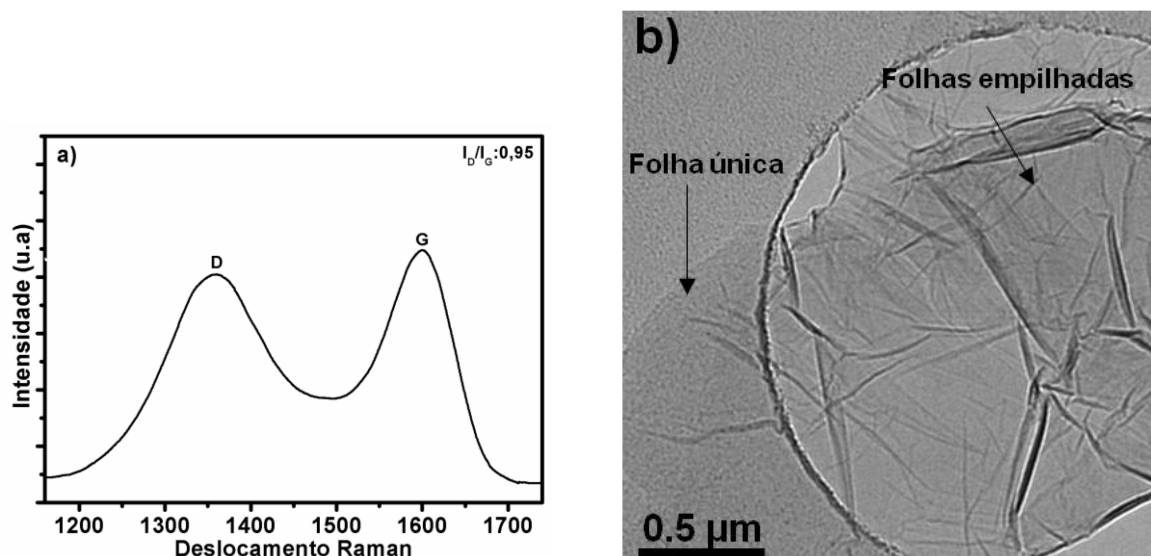


FIGURA 4.11 - (a) Espectro Raman para o óxido de grafeno. (b) Imagem de TEM de uma folha de óxido de grafeno.

O padrão de difração de raios-X do OG mostrado na Figura 4.12(a) apresenta um único pico em  $10.01^\circ$ , correspondente ao plano de reflexão (001) do óxido de grafeno, de acordo com resultados reportados anteriormente na literatura<sup>79,80</sup>.

Após determinadas às quantidades de reagentes a serem utilizadas, os compósitos foram obtidos. No difratograma obtido para o compósito na Figura 4.12(a) pôde-se notar a confirmação da fase cristalina do ITO a partir dos principais picos referentes à fase cúbica do óxido de índio. Importante destacar que não é possível identificar o pico referente ao OG no difratograma do compósito. Isto pode ser atribuído ao fato de que ao depositar os nanocristais, a ordem de arranjo das folhas responsáveis pelo plano de difração (001) do óxido de grafeno foi quebrada.

Deste modo, a partir destes resultados iniciais, temos a confirmação de que o compósito foi formado, além da evidência de que os dois lados da folha de óxido de grafeno foram preenchidos com as partículas do semiconductor, formando assim duas camadas de partículas por uma folha de óxido de grafeno (forma de sanduíche). Pela espectroscopia de energia dispersiva de raios-X confirmou-se a dopagem de 10% em átomos de estanho nos nanocristais de ITO.

Para confirmar as interações entre o polímero das partículas e os grupos funcionais do óxido de grafeno, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho. No espectro de infravermelho do OG na Figura 4.12b, nota-se uma banda de vibração de estiramento de carbonila (C=O) em  $1730\text{ cm}^{-1}$  e de C-O em  $1050\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas aos grupos funcionais da superfície da folha do OG. A banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ligações

C=C correspondendo ao caráter  $sp^2$  do esqueleto carbônico do óxido de grafeno<sup>81,52</sup>. No espectro obtido para o compósito podem ser atribuídas as bandas de vibração principais referentes ao polímero ligado a superfície das partículas como determinado anteriormente para a síntese do ITO puro. No espectro referente ao compósito na Figura 4.12b podem-se atribuir os seguintes modos de vibração de estiramento assimétrico em  $1575\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $1350\text{ cm}^{-1}$  como sendo os modos de vibração característicos de  $\text{COO}^-$  e vibrações de ligação C-O em  $1100\text{ cm}^{-1}$  e em  $950\text{ cm}^{-1}$ .

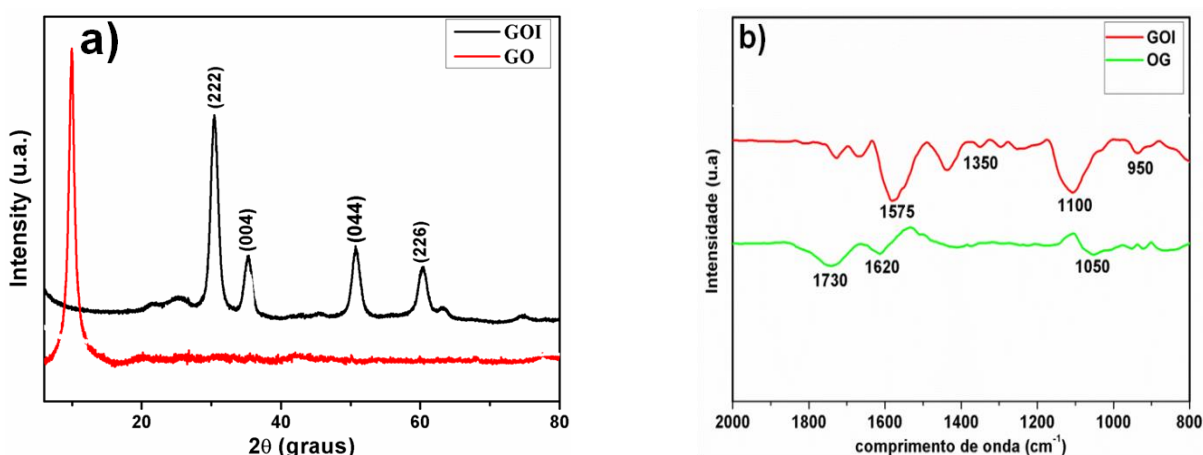


FIGURA 4.12 - (a) Padrão de difração de raios-X para o óxido de grafeno e o compósito OGI. (b) Espectro de infravermelho do compósito OGI e OG.

Deste modo, a espectroscopia de infravermelho fornece evidências de que os diferentes grupos funcionais (epóxi e hidróxido) sobre a superfície das folhas do óxido de grafeno são utilizados para que interações do tipo ligação de hidrogênio sejam formadas com a hidroxila terminal do polímero que funcionaliza os nanocristais. Este tipo de interação seria então a responsável pela estabilidade do compósito obtido.

As curvas termogravimétricas obtidas estão mostradas na Figura 4.13 obtendo-se uma perda de massa de 33,3% e 79,36% para o OGI e OGI2 respectivamente. Esta massa que foi perdida esta relacionada à queima do polímero e das estruturas de óxido de grafeno presentes nas estruturas do compósito. Observa-se que a queima completa do material orgânico ocorreu acima de  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  e em uma só etapa. Deste modo, pela análise dos valores de massa perdidos, o compósito OGI apresenta aproximadamente 66 % em massa de nanocristais de ITO e o OGI2 20%.

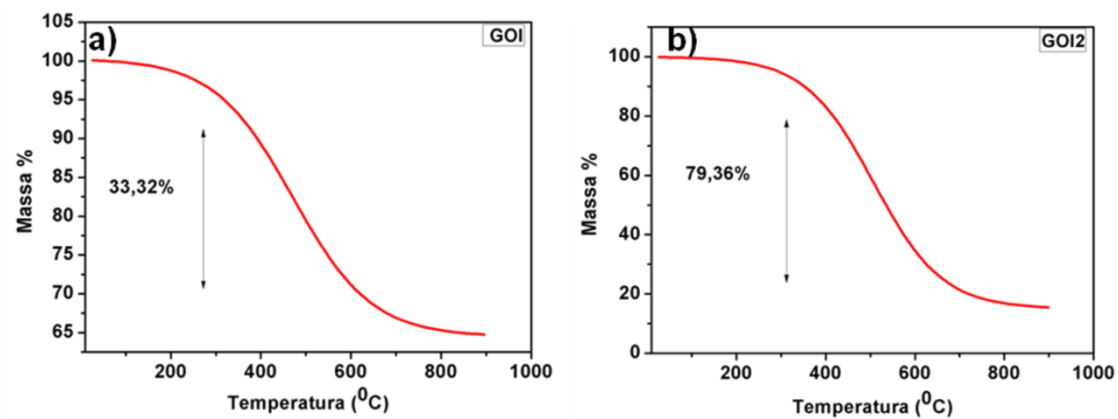


FIGURA 4.13. Curvas termogravimétricas do OGI e OGI2 em atmosfera de ar sintético.

Os dois compósitos obtidos foram dispersos em THF formando dispersões estáveis, a dispersão formada pelo OGI2 é apresentada na inserção da Figura 4.14. Para observar a distribuição dos nanocristais sobre a superfície das folhas de OG estes colóides foram depositados sobre as grades de transmissão. Na imagem 4.14(a) pode-se perceber que se obteve um compósito em que a folha foi toda coberta por nanocristais de ITO, como foi proposto inicialmente. Deve destacar também nesta imagem que todos os nanocristais são formados sobre as folhas, sem a presença de nenhuma partícula fora da superfície das folhas. Levando-se em conta que todo o sólido obtido durante a síntese foi separado por centrifugação em alta rotação, isto nos dá uma idéia da forte interação entre a hidroxila do polímero coordenado a superfície dos nanocristais e os grupos funcionais da superfície do óxido de grafeno, e logo, da alta estabilidade do colóide obtido.

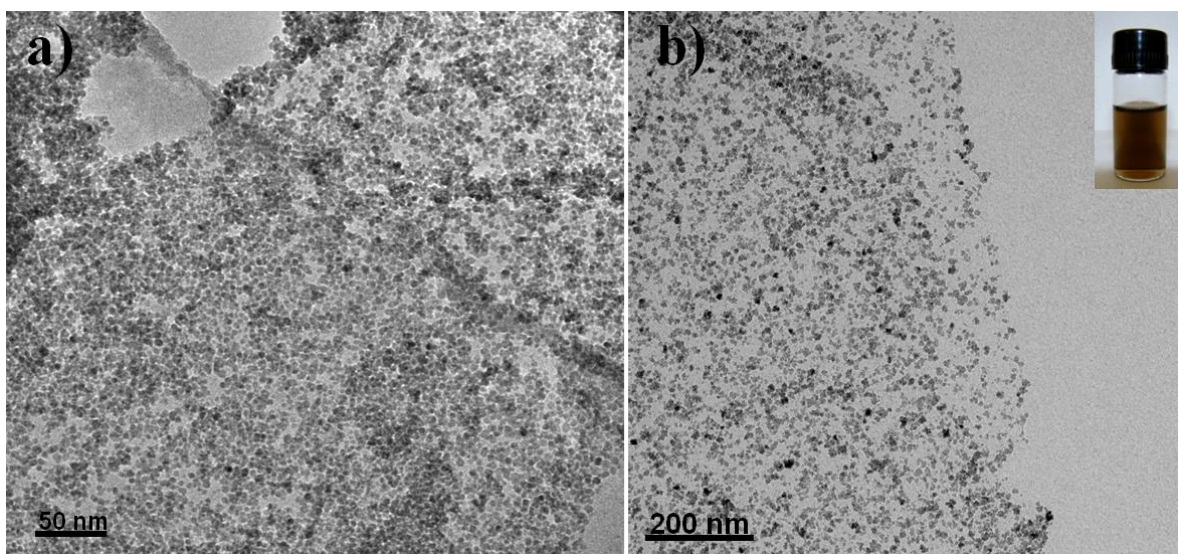


FIGURA 4.14 - (a) Imagem de TEM dos nanocristais de ITO cobrindo praticamente toda a folha de OG. (b) Imagem de TEM dos nanocristais de ITO cobrindo aproximadamente 10% da folha de OG.

Na imagem 4.14(b) observa-se que a quantidade de partículas sobre a superfície das folhas é menor. Isto mostra que foi possível controlar a quantidade de nanocristais de ITO sobre a superfície das folhas simplesmente pela quantidade de precursores utilizados. Na imagem de alta magnificação na Figura 4.15(a) pode-se notar que os pequenos agregados sobre as folhas do óxido de grafeno são formados por partículas aproximadamente esféricas e de alta cristalinidade. O tamanho dos nanocristais foi encontrado pela contagem direta das nanocristais sendo apresentado na Figura 4.15(b). O valor encontrado de 5,1 nm é praticamente igual ao obtido quando se realizou a síntese do ITO sem a adição de OG. Logo, apesar das nanopartículas terem se formado sobre as folhas de OG, pode-se dizer que isto não influenciou seu tamanho ou sua morfologia.

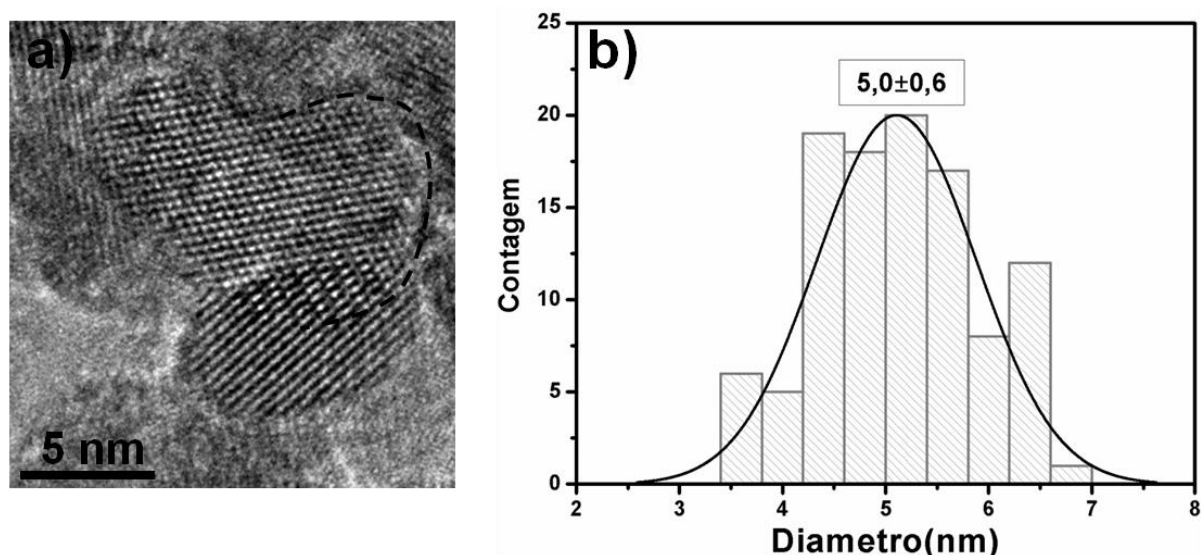


FIGURA 4.15 – (a) Imagem de HRTEM dos agregados sobre o compósito OGI2. (b) Histograma dos nanocristais de ITO sobre as folhas de OG.

Para tentar confirmar se o modelo proposto para controlar a área de óxido de grafeno coberta por nanocristais foi válido, utilizou-se o software ImajeJ®. Em posse desta ferramenta, foi possível medir manualmente a área ocupada pelos nanocristais em imagens de TEM. Após a análise de algumas imagens, o valor encontrado foi de 15% de área ocupada para o compósito OGI2. Pela análise visual da imagem de TEM do compósito OGI, pode-se dizer que as folhas de óxido de grafeno foram totalmente cobertas por nanocristais. A tabela 1 abaixo resume os resultados obtidos.



TABELA 2 - Valores em porcentagem calculados e encontrados experimentalmente de área de óxido de grafeno coberta por nanocristais.

Compósito	Valores calculados	Encontrado experimentalmente
OGI	78%	80%
OGI2	10%	15%

Pela análise dos valores de porcentagem de área encontrados, nota-se que o modelo proposto adéqua-se bem ao controle da área das folhas de OG cobertas por nanocristais de ITO. Importante destacar as aproximações feitas para realização dos cálculos teóricos, como considerar partículas esféricas e monodispersas. Na Figura 4.16 está ilustrado o modo como foi feito este cálculo da porcentagem de área coberta no compósito OGI2. A razão entre área coberta e total é a fração de área superficial coberta por nanocristais.

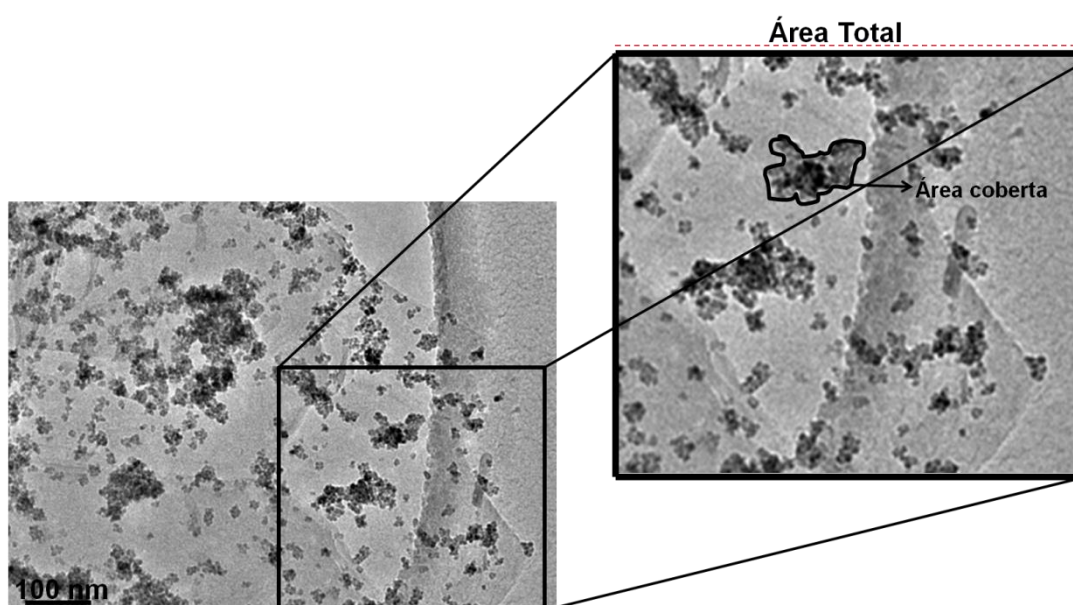


FIGURA 4.16. Imagem de TEM ilustrando como foi feito o cálculo da porcentagem de área ocupada do compósito OGI2.

A resistividade do compósito também foi investigada através de medidas de quatro pontas com a amostra de OGI na forma de pastilha. A variação da resistividade em função da temperatura foi investigada, encontrando-se um valor de resistividade da ordem de  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ . A Figura 4.17 mostra o gráfico de resistividade versus temperatura obtido para o pastilha de OGI2.

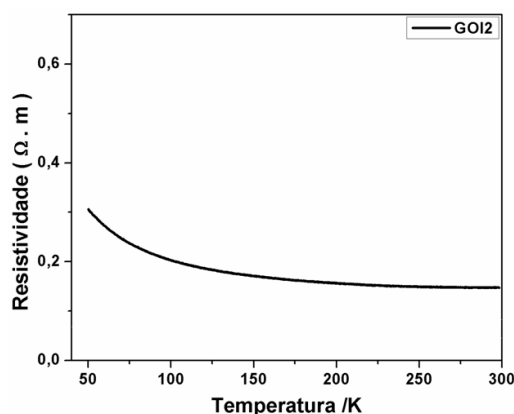


FIGURA 4.17 - Gráfico da medida de resistividade em função da temperatura para o compósito OGI2 na forma de pastilha.

Nota-se que o valor de resistividade elétrica obtido para a pastilha do compósito OGI2 está situado entre os valores de resistividade elétrica do ITO na forma de filme e pastilha. Isto mostra que foi possível obter um valor de resistividade comparável ao ITO puro. De acordo com a análise termogravimétrica, o compósito OGI2 contém aproximadamente 20% em massa de ITO, logo, foi possível obter um material com resistividade elétrica comparável a do ITO puro, mas com uma quantidade de ITO 5 vezes menor. Isto se torna muito relevante se compararmos a disponibilidade e o alto valor do índio em relação ao carbono (grafite). Deste modo, um material com propriedades elétricas próximas a do ITO foi obtido em um material muito mais barato.

As propriedades ópticas também poderiam ser exploradas depositando-se o compósito na forma de filme, no entanto, é necessário um aprimoramento ainda maior do processo de obtenção do óxido de grafite, no sentido de se obter apenas folhas únicas. Apesar dos grandes esforços para se obter tais estruturas durante o desenvolvimento deste trabalho, observa-se que o óxido de grafeno ainda contém algumas folhas empilhadas, como pode ser observado na Figura 4.11b.

Apesar de ainda não ter sido reportado na literatura meios para realçar as propriedades ópticas e elétricas deste tipo de compósito, um trabalho recente demonstrou as vantagens de utilização deste sistema híbrido como substrato para estabilização de nanopartículas de platina e sua posterior aplicação em eletrocatalise<sup>82</sup>. Seguindo a linha deste estudo, os compósitos obtidos nesta dissertação se mostram promissores como suporte para outros tipos de nanopartículas metálicas como ouro, paládio e rutênio, largamente utilizados em catálise.

## 5- Conclusões

De acordo com os resultados apresentados e baseados nos objetivos do trabalho, têm-se como conclusões:

- Uma rota de síntese rápida foi desenvolvida, obtendo-se nanocristais de óxido de índio dopado com estanho em uma só etapa. As nanopartículas de ITO apresentaram alta cristalinidade, tamanho da ordem de 5 nm e alta estabilidade coloidal. Os valores de resistividade elétrica medidos são comparáveis aos melhores valores encontrados na literatura para o ITO obtido em rotas de síntese em fase líquida. Deste modo, este trabalho obteve êxito em desenvolver uma rota rápida e simples para produzir nanopartículas de ITO com boas propriedades ópticas e elétricas.
- O modelo proposto funciona bem para se calcular a área superficial do óxido de grafeno a ser coberta por nanopartículas de ITO. O valor de área coberta calculado e encontrado experimentalmente é praticamente igual, sendo os desvios relacionados às considerações feitas durante o cálculo. A não observação de nanopartículas fora das folhas de óxido de grafeno deu uma idéia da estabilidade do compósito. O compósito contendo uma menor quantidade de ITO apresentou valores de resistividade elétrica próximas as do ITO puro.

## **6- Sugestões de trabalhos futuros**

O desenvolvimento destas rotas de síntese exigiu uma quantidade elevada de tempo, no entanto, os conhecimentos adquiridos estão contribuindo em experimentos futuros.

O primeiro estudo, que já esta sendo realizado é verificar o efeito da temperatura e atmosfera de gás nas propriedades elétricas e ópticas dos filmes obtidos de ITO. Ou seja, realizar o tratamento térmico do filme de ITO obtido em temperaturas diferentes daquelas utilizadas neste trabalho como também fazer este tratamento em atmosferas de oxigênio e nitrogênio.

Para os compósitos obtidos, esforços para obtenção de filmes finos já estão sendo feitos. Mas seria interessante também testar sua utilização como substrato para estabilização de nanopartículas de eletrocatalisadores metálicos como a platina. Estes novos materiais híbridos poderiam ser utilizados como eletrocatalisadores para redução de oxigênio com potencial aplicação em membranas trocadoras de prótons de células a combustível (PEM fuel cells). O efeito da quantidade de nanocristais depositados sobre as folhas na eficiência do catalisador também poderá ser investigado.

## 7- Referências Bibliográficas

- 
- [1] FISHBINE, G. *The Inventor's Guide to Nanotechnology & Micromachines*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2002.
- [2] CHEN, W., GROUQUIST, D. & ROARK, J. "Voltage tunable electroluminescence of CdTe nanoparticle light-emitting diodes", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2**, 47, 2002.
- [3] OREGAN, B. & GRATZEL, M. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*, **353**, 737, 1991.
- [4] HAGFELDT, A. & GRATZEL, M. "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems", *Chemical Reviews*, **95**(1), 49, 1995.
- [5] YAMAZOE, N. "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors Actuators B-chemical*, **5**, 7, 1991.
- [6] BAEDEKER, K. "Electrical conductivity and thermoelectric power of some heavy metal compounds", *Annalen Der Physik*, **22**, 749, 1907.
- [7] HECHT, D.S., HU, L. & IRVIN, G. "Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures", *Advanced Materials*, **23**, 1482, 2011.
- [8] TOLCIN, A. *2008 Minerals Yearbook*. **35**, 1, 2009.
- [9] ALFANTAZI, A. M. & MOSKALYK, R. R. "Processing of indium: a review", *Minerals Engineering*, **16**, 687, 2003.
- [10] MINAMI, T. "Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications", *Thin Solid Films*, **516**, 1314, 2008.
- [11] GRANQVIST, C. G. "Solar-energy materials - overview and some examples", *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **52**(2), 83, 1991.
- [12] GRANQVIST, C. G. & HULTAKER, A. "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications", *Thin Solid Films*, **411**, 1, 2002.
- [13] PHILLIPS, J. M., CAVA, R. J., THOMAS, G. A., CARTER, S. A., KWO, J., SIEGRIST, T., KRAJEWSKI, J. J., MARSHALL, J. H., PECK, Jr. W. F. & RAPKINE, D. H. "Zinc-indium-oxide: A high-conductivity transparent conducting oxide", *Applied Physics Letters*, **67**, 2246, 1995.
- [14] LEWIS, B. G. & PAINE, D. C. "Applications and processing of transparent conducting oxides", *MRS Bulletin*, **25**, 22, 2000.

- [15] FREEMAN, A. J., POEPELMEIER, K. R., MASON, T. O., CHANG, R. P. H. & MARKS, T. J. “Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides”, *MRS Bulletin*, **25**, 45, 2000.
- [16] EDWARDS, P. P., PORCH, A., JONES, M. O., MORGAN, D. V. & PERKS R. M. “Basic materials physics of transparent conducting oxides”, *Dalton Transactions*, 2995, 2004.
- [17] ZHENG, J. P. & KWOK, H. S. “Low resistivity indium tin oxide films by pulsed laser deposition”, *Applied Physics Letters*, **63**, 1, 1993.
- [18] MARUYAMA, T. & FUKUI, K. “Indium tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition”, *Journal of Applied Physics*, **70**, 3848, 1991.
- [19] FRANK, G. & KOSTLIN, H. “Electrical properties and defect model of tin doped indium oxide layers”, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **27**, 197, 1982.
- [20] GREEN, M. A. “Estimates of Te and In prices from direct mining of known ores”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **17**, 347, 2009.
- [21] MINAMI, T. “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent Electrodes”, *Semiconductor Science And Technology*, **20**, S35, 2005.
- [22] AEGERTER, M. A., PUETZ, J., GASPARRO, G. & AL-DOHOUDI, N. “Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings”, *Optical Materials*, **26**, 155, 2004.
- [23] KIM, K. Y. & PARK, S. B. “Preparation and property control of nano-sized indium tin oxide particle”, *Materials Chemistry Physics*, **86** (1), 210, 2004.
- [24] SONG, J. E., LEE, D. K., KIM, H. W., KIM, Y. I. & KANG, Y.S. “Preparation and characterization of monodispersed indium-tin oxide nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **257-258**, 539, 2005.
- [25] BA, J., FATTAKHOVA ROHLFING, D., FELDHOFF, A., BREZESINSKI, T., DJERDI, I., WARK, M. & NIEDERBERGER, M. “Nonaqueous synthesis of uniform indium tin oxide nanocrystals and their electrical conductivity in dependence of the tin oxide concentration”, *Chemistry of Materials*, **18**(12), 2848, 2006.
- [26] BUEHLER, G., THOELMANN, D. & FELDMANN, C. “One-pot synthesis of highly conductive indium tin oxide nanocrystals”, *Advanced Materials*, **19**, 2224, 2007.
- [27] SUN, ZY., HE, JB., KUMBHAR, A. & FANG JY. “Nonaqueous synthesis and photoluminescence of ITO nanoparticles”, *Langmuir*, **26**(6), 4246, 2010.
- [28] KANEHARA, M., KOIKE, H., YOSHINAGA, T. & TERANISHI, T. “Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region”, *Journal Of The American Chemical Society*, **131**, 17736, 2009.
- [29] SASAKI, T., ENDO, Y., NAKAYA, M., KANIE, K., NAGATOMI, A., TANOUE, K., NAKAMURA, R. & MURAMATSU A. “One-step solvothermal synthesis of cubic-shaped

- ITO nanoparticles precisely controlled in size and shape and their electrical resistivity”, *Journal Of Materials Chemistry*, **20**, 8153, 2010.
- [30] HAMMARBERG, E., PRODI-SCHWAB, A. & FELDMANN, C. “Microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanocrystals in polyol media and transparent, Conductive Layers Thereof”, *Thin Solid Films*, **516**, 7437, 2008.
- [31] GONÇALVES, R. H., CARDOSO, C. A. & LEITE, E. R. “Synthesis of colloidal magnetite nanocrystals using high molecular weight solvent”, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 1167, 2010.
- [32] PENN, L. R. & BANFIELD, J. F. “Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 1549, 1999.
- [33] ROUHANA, L. L., JABER J. A. & SCHLENOFF, J. B. “Aggregation-resistant water-soluble gold nanoparticles”, *Langmuir*, **23**, 12799, 2007.
- [34] MYERS, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. Second Edition. 1999, John Wiley & Sons, Inc.
- [35] DERJAGUIN, B. V. & LANDAU, L. “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes”, *Acta Physicochimica URSS*, **14**, 633, 1941.
- [36] VERWEY, E. J. & OVERBEEK, J. T-G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier: Amsterdam, 1948.
- [37] CHURAEV, N. V. & DERJAGUIN, B. V. “Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **103**, 542, 1985.
- [38] YOTSUMOTO, H. & YOON, R-H. “Application of the extended DLVO theory: stability of rutile suspensions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **157**, 426, 1993.
- [39] DERJAGUIN, B. V. & CHURAEV, N.V. *Wetting films (Rus)*, Nauka, Moscow, 1984.
- [40] SHACKELFORD J. F. *Ciência dos materiais*. 6ª ed., editora Pearson Prentice Hall.
- [41] MICHEL, C., BARANOVSKII, S.D., KLAR, P.J. & THOMAS P. “Strong non-arrhenius temperature dependence of the resistivity in the regime of traditional band transport”, *Applied Physics Letters*, **89**, 112116, 2006.
- [42] MOTT, N. F. *metal insulator transitions*. London: Taylor and Francis, 1990.
- [43] LI, D., MULLER, M. B., GILJE, S., KANER, R. B. & WALLACE, G. G. “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets”, *Nature Nanotechnology*, **3**, 101, 2008.
- [44] NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., KATSNELSON, M.I., GRIGORIEVA, I.V., DUBONOS, S.V. & FIRSOV, A.A. “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene”, *Nature*, **438**, 197, 2005.

- [45] GEIM, A. K. & NOVOSELOV, K. S. “The rise of graphene”, *Nature Materials*, **6**, 183, 2007.
- [46] CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S. & GEIM, A. K. “The electronic properties of graphene”, *Reviews of Modern Physics*, **81**, 109, 2009.
- [47] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, ZHANG, D. Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA I. V. & FIRSOV, A. A. “Electric field effect in atomically”, *Thin Carbon Films*, Science, **306**, 666, 2004.
- [48] ALLEN, M. J., TUNG, V. C. & KANER, R. B. “Honeycomb carbon: a review of graphene”, *Chemical Reviews*, **110**, 132, 2010.
- [49] PARK, S. & RUOFF, R. S. “Chemical methods for the production of graphene”, *Nature Nanotechnology*, **4**, 217, 2009.
- [50] EDA, G., FANCHINI, G. & CHHOWALLA, M. “Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material”, *Nature Nanotechnology*, **3**, 270, 2008.
- [51] TUNG, V. C., ALLEN, M. J., YANG, Y. & KANER, R. B. “High-throughput solution processing of large-scale graphene”, *Nature Nanotechnology*, **4**, 25, 2009.
- [52] PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A. & TASCÓN, J. M. D. “Graphene oxide dispersions in organic solvents”, *Langmuir*, **24**, 10560, 2008.
- [53] HE, H., KLINOWSKI, J., FORSTER, M. & LERF, A. “A new structural model for graphite oxide”, *Chemical Physics Letters*, **287**, 53, 1998.
- [54] HIRATA, M., GOTOU, T., HORIUCHI, S., FUJIWARA, M. & OHBA, M. “Thin-film particles of graphite oxide : high-yield synthesis and flexibility of the particles”, *Carbon*, **42**, 2929, 2004.
- [55] LU, G., MAO, S., PARK, S., RUOFF, R. S. & CHEN, J. “Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals”, *Nano Research*, **2**, 192, 2009.
- [56] ALIVISATOS, A. P. “Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots”, *Science*, **271**, 933, 1996.
- [57] FISSAN, H., KENNEDY, M. K., KRINKE, T. J. & KRUIS, F. E. “Nanoparticles from the gas phase as building blocks for electrical devices”, *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, 299, 2003.
- [58] SI, Y. & SAMULSKI, E. T. “Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles”, *Chemistry of Materials*, **20**, 6792, 2008.



- [59] CHEN, S. Q. & WANG, Y. "Microwave-assisted synthesis of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene sheet-on-sheet nanocomposite as a superior anode material for Li-ion batteries", *Journal of the Materials Chemistry*, **20**, 9735, 2010.
- [60] ZHANG, X-Y., LI, H-P., CUI, X-L. & LIN, Y. "Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting", *Journal of the Materials Chemistry*, **20**, 2801, 2010.
- [61] ZHANG, M., LEI, D., YIN, X., CHEN, L., LI, Q., WANG, Y. & WANG, T. Magnetite/graphene composites: microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries", *Journal of the Materials Chemistry*, **20**, 5538, 2010.
- [62] CONG, H-P., HE, J-J., LU, Y. & YU, S-H. "Water-soluble magnetic-functionalized reduced graphene oxide sheets: in situ synthesis and magnetic resonance imaging applications", *small*, **6**, 169, 2010.
- [63] HUMMERS, W. S. & OFFEMAN R. E. "Preparation of graphitic oxide", *Journal of the American Chemical Society*, **80**(6), 1339, 1958.
- [64] CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1967. cap. 1 - 4.
- [65] ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 6<sup>a</sup> ed. Oxford, Oxford University Press, 1998, cap. 23.
- [66] SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London, Butterworths, 1966. cap. 13.
- [67] SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. "Análise da textural de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases", *Cerâmica*, **39** (259), 11, 1993.
- [68] ABRAMOFF, M. D., MAGALHAES, P. J. & RAM, S. J. "Image processing with ImageJ", *Biophotonics International*, **11**, 36, 2004.
- [69] *A Practical Guide: To scanning Probe Microscopy* (Park Scientific Instrument): <http://www.park.com>
- [70] NEVES, B. R. A., VILELA, J. M. C. & ANDRADE, M. S. "Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução", *cerâmica*, **44**, 290, 1998.
- [71] FUKUI, M. "Técnicas de microscopia de tunelamento de elétrons (mte) e microscopia de força atômica (mfa) aplicadas ao estudo de superfícies de grafite e diamante", BAE/22623, T/UNICAMP, 1992.
- [72] SUN, S. H. & ZENG, H. "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 8204, 2002.

- [73] GOEBBERT, C., NONNINGER, R., AEGERTER, M. A. & SCHMIDT, H. “Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions”, *Thin Solid Films*, **351**, 79, 1999.
- [74] BILECKA, I., DJERDJ, I. & NIEDERBERGER, M. “One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles”, *Chemical Communications*, 886, 2008.
- [75] Ficha Cristalográfica JCPDS – PDF#76-0152.
- [76] DA SILVA, R. O., GONÇALVES, R. H., STROPPA, D. G., RAMIREZ, A. J. & LEITE, E. R. “Synthesis of recrystallized anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystal with Wulff shape assisted by oriented attachment”, *Nanoscale*, **3**, 1910, 2011.
- [77] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. & MORRILL, T. C. *Spectrometric identification of organic compounds*. Ed. John Wiley & Sons, inc., New York, 1991.
- [78] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHAAS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S. T. & RUOFF, R. S. “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”, *Carbon*, **45**, 1558, 2007.
- [79] SHEN, X. P., WU, J. L., JIANG, L., WANG, K. & CHEN, K. M. “Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites”, *Applied Surface Science*, **256**, 2826, 2010.
- [80] JEONG, H. K., LEE, Y. P., LAHAYE, R. J. W. E., PARK, M. H., AN, K. H., KIM, I. J., YANG, C. W., PARK, C. Y., RUOFF, R. S. & LEE, Y. H. “Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides”, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 1362, 2008.
- [81] RUOFF, R. S., STANKOVICH, S., PINER, R. D. & NGUYEN, S. T. “Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets”, *Carbon*, **44**, 3342, 2006.
- [82] KOU, R., SHAO, Y., MEI, D., NIE, Z., WANG, D., WANG, C., VISWANATHAN, V., PARK, S., AKSAY, I. A., LIN, Y., WANG, Y. & LIU, J. “Stabilization of electrocatalytic metal nanoparticles at metal-metal oxide-graphene triple junction points”, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 2541, 2011.