



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

O PAPEL DO ÓXIDO DE GRAFENO NO FUNCIONAMENTO DE DISPOSITIVOS
MOLECULARES DE CONVERSÃO DE ENERGIA

Candidato: ALAN ROCHA BAGGIO

Orientador: Prof. Dr. LEONARDO GIORDANO PATERNO

Brasília, DF

2018

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Alan Rocha Baggio**, matrícula nº **14/0194053**, intitulada “*O papel do óxido de grafeno no funcionamento de dispositivos moleculares de conversão de energia*”, apresentada no (a) Auditório do Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDT) da Universidade de Brasília (UnB) em 14 de novembro de 2018.

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca
Membro Titular (PSI - EPUSP)

Prof. Dr. Artemis Marti Ceschin
Membro Titular (ENE/UnB)

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Maria José Araújo Sales
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 14 de novembro de 2018.

Dedicatória

Dedico esta tese à Deus.

“...não te assuste, pois é preciso que isso aconteça, mas ainda não é o fim” Mt 24, 6

Agradecimentos

Agradeço a meu professor e orientador Leonardo Giordano Paterno que foi fundamental para que este trabalho fosse concluído. Sua sabedoria, paciência, compreensão, amizade e humanidade foram o alicerce que eu precisava dentro da Universidade de Brasília para conduzir os trabalhos acadêmicos e científicos.

À professora Artemis pelo carinho, atenção e suporte físico e material para conduzir parte dos experimentos contidos neste trabalho.

Ao professor Fernando Josepetti Fonseca pela amizade e em especial pelo suporte físico e material para conduzir parte dos experimentos contidos neste trabalho.

Ao Luciano Paulino Silva por realizar ensaios de microscopia de força atômica e ao professor Antônio Otávio T. Patrocínio pelos ensaios de espectroscopia de emissão resolvidas no tempo.

À CAPES, CNPq, FapDF e Universidade de Brasília pelo apoio financeiro e material e a todos que de forma direta ou indireta colaboraram com os experimentos contidos neste trabalho.

Aos amigos da Universidade de Brasília, Profa. Maria José Araújo Sales, Michele Ávila dos Santos, Caio César Coradi Moreira, Marcos Andriola Gross, Ítalo Azevedo Costa, Priscilla Rios Teixeira, Priscilla Teixeira Peregrino, Jéssica Delvechia, Nilton Cláudio, Amanda Costa e Bárbara Oliveira pela amizade e companheirismo ao partilhar alegrias e sofrimentos durante o período de meu doutorado.

A meu pai, Paulo Alberto Baggio, à minha mãe, Sandra Santos Rocha Baggio, à minha irmã, Rayanne Rocha Baggio, que sempre foram meus guias, fortaleza e inspiração e a todos os demais familiares que são meus amores.

À minha amada Ana Luísa dos Santos Pires que se inseriu em minha vida num momento de delicadeza e fragilidade se tornando a motivação maior de minha alma.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	ÓXIDO DE GRAFENO.....	3
2.2	FILMES ULTRAFINOS	12
2.2.1	<i>TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO LBL</i>	<i>12</i>
2.2.2	<i>TÉCNICA DE SPIN COATING</i>	<i>13</i>
2.2.3	<i>TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR EVAPORAÇÃO SOB VÁCUO.....</i>	<i>14</i>
2.3	CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS	15
2.4	DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ – OLED’S	22
2.5	TERAPIA FOTODINÂMICA.....	24
3	OBJETIVOS	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	MATERIAIS.....	27
4.2	MÉTODOS.....	29
4.2.1	<i>PREPARO DAS SOLUÇÕES/SUSPENSÕES</i>	<i>29</i>
4.2.2	<i>LIMPEZA DOS SUBSTRATOS E DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE GO, RGO E DOS POLÍMEROS CONJUGADOS PARA ESTUDO FOTOFÍSICO.....</i>	<i>31</i>
4.2.3	<i>CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA.....</i>	<i>34</i>
4.2.3.1	<i>DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO</i>	<i>35</i>
4.2.4	<i>CARACTERIZAÇÃO DO GO, RGO E NGO.....</i>	<i>35</i>
4.2.5	<i>CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS</i>	<i>36</i>
4.2.6	<i>CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES.....</i>	<i>40</i>
4.2.7	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS OLEDS.....</i>	<i>41</i>
4.2.8	<i>GERAÇÃO DE ERO MONITORADA POR EPR.....</i>	<i>41</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44

5.1	CARACTERIZAÇÃO DO GO, RGO E NGO	44
5.2	COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DO PVK E P3HT ADSORVIDOS SOBRE FILMES DE GO/RGO	49
5.2.1	DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE GO E RGO.....	49
5.2.2	PVK.....	51
5.2.3	PH3T.....	58
5.2.4	PH3T+PC60BM.....	69
5.2.5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
5.3	CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM FILMES FINOS DE GO/RGO	80
5.3.1	CURVAS CORRENTE X TENSÃO	81
5.3.2	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
5.4	CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE OLEDs BASEADOS EM FILMES FINOS DE GO/RGO	87
5.4.1	ESPECTRO DE ELETROLUMINESCENCIA	87
5.4.2	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
5.5	EFEITO DE ÓXIDOS DE GRAFENOS NA PRODUÇÃO DE ERO PELA ClAlPc.....	95
5.5.1	ESTUDO FOTOFÍSICO DA ClAlPc.....	95
5.5.2	MONITORAMENTO DA GERAÇÃO DE ERO POR EPR.....	103
5.5.3	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
6	CONCLUSÕES	107
7	TRABALHOS FUTUROS.....	109
8	REFERÊNCIAS	110

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representações das estruturas do a) grafeno e b) grafite.....	3
Figura 2: Representação da estrutura química do GO.	5
Figura 3: Diagrama de densidade de estados do GO (esquerda) e RGO (direita) obtidos experimentalmente (ref.11).....	6
Figura 4: Diagrama de Perrin-Jablonski. CI: Conversão Interna; CIS: Cruzamento Intersistemas (ref. 14 – adaptado).	7
Figura 5: Esquema de deposição por LBL.....	13
Figura 6: Esquema de deposição de material via spin coating (ref. 37). .	14
Figura 7: Representação esquemática de câmara de deposição por evaporação sob vácuo.	15
Figura 8: Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico e seu mecanismo de funcionamento.....	17
Figura 9: Circuito elétrico equivalente a um dispositivo fotovoltaico (Ref. 53 – adaptado).	18
Figura 10: Parâmetros de desempenho de uma célula solar fotovoltaica. (Ref. 53 – adaptado).	19
Figura 11: Representação de funcionamento de um diodo emissor de luz.	23
Figura 12: Representação da estrutura molecular da Pc.....	25
Figura 13: Fórmulas estruturais dos compostos: a) PVK, b) do P3HT, c) CIAIPc, d) Alq3, e) PC60BM, f) PEDOT, g) PSS e h) PDAC.....	28
Figura 14: Arquitetura das amostras de (a) polímero conjugado sobre substrato controle apenas com uma pré bicamada (PDAC/PSS)-1, (b) polímero conjugado sobre substrato modificado com uma bicamada (PDAC/GO) ou (PDAC/RGO) e (c) descrição dos componentes de uma amostra contendo o filme supressor à base de GO ou RGO.	32
Figura 15: Representação do processo de deposição de filmes finos via LBL.....	33

Figura 16: Representação da vista lateral da a) célula solar e do b) OLED e da vista superior c) da cpelula solar. d) Imagem dos dispositivos célula solar (direita), OLED (centro) e de uma moeda de 1 real (esquerda).	37
Figura 17: Representação do processo de remoção de ITO em regiões delimitadas do substrato de vidro comum com HCl e Zn em pó.	38
Figura 18: Representação da máscara utilizada no processo de deposição da camada de Al nos dispositivos.	40
Figura 19: Amostra de CIAIPc sendo irradiada por luz de 660 nm para geração de ERO.....	42
Figura 20: Espectro de ATR-FTIR do (a) GO, (b) NGO e (c) RGO. A linha tracejada indica a região de estiramento da carbonila.	44
Figura 21: Espectro de absorção UV-vis das suspensões de GO, NGO e RGO (8,30 mg.L ⁻¹)......	45
Figura 22: Imagens representativas de microscopia de força atômica do (a, b) GO, (c, d) NGO e (e, f) RGO.....	47
Figura 23: Imagens representativas de microscopia de análises topográficas do (a, b) GO, (c, d) NGO e (e, f) RGO.	48
Figura 24: Deposição da massa de a) GO e de b) RGO em função do número de bicamadas GO(RGO)/PDAC depositadas.....	50
Figura 25: Espectro de absorção do PVK em clorofórmio (0,01 g.L ⁻¹).	52
Figura 26: Espectros de excitação (emissão em 367 nm; vermelho), emissão (excitação em 320 nm; verde) e absorção (preto) da solução de PVK. .	53
Figura 27: Espectros de emissão do PVK em solução (exc. 320 nm) e depositado sobre pré-camada de (PDAC/PSS) ₁ (exc. 330 nm).	54
Figura 28: Espectros de emissão dos filmes de PVK (excitados 330 nm) depositados sobre a) (PDAC/RGO) _n camadas e b) (PDAC/GO) _n camadas conforme indicado.	55
Figura 29: Luminescência relativa do PVK de cada amostra conforme indicado.....	56
Figura 30: a) Espectro de emissão do PVK (0,02 g.L ⁻¹) (excitado em 320 nm) das trasnsições S _{1,0} →S _{0,m} (Curvas 1 e 2) de diferentes enovelados do polímero e T _{1,m} →S _{0,m} (Curva 3) obtidas após deconvolução. b) Diagrama de energia dos orbitais do PVK, RGO e GO	57

Figura 32: Espectro de absorção UV-vis do P3HT em a) solução (0,017 g.L ⁻¹) e b) as transições S _{0,m} →S _{1,m} em diferentes regiões da cadeia polimérica (curvas vermelho e verde) e entre cadeias (curva azul escuro).....	59
Figura 33: Espectros de absorção normalizado do P3HT em solução (linha vermelha) e depositado sobre pré camada (PDAC/PSS) ₁ (linha preta).....	60
Figura 34: Espectros de absorção dos filmes de P3HT depositados sobre a) (PDAC/RGO) _n camadas e b) (PDAC/GO) _n camadas.....	61
Figura 35: Comparativo das absorbâncias devidas ao P3HT depositado sobre os diferentes substratos preparados, conforme indicado.	62
Figura 36: Espectros de emissão do P3HT em solução (excitação em 320 nm; linha preto) e depositado sobre pré-camada de PDAC/PSS (excitação em 330 nm; linha vermelha).....	64
Figura 37: Espectros de emissão dos filmes de P3HT depositados sobre a) (PDAC/RGO) _n e sobre b) (PDAC/RGO) _n . Ambos excitados em 330 nm.	65
Figura 38: Luminescência relativa do P3HT de cada amostra conforme indicado.....	66
Figura 39: a) Deconvolução do espectro de emissão do P3HT (exc. 450 nm). Curvas 1 e 2 correspondem a decaimento em diferentes regiões da cadeia polimérica e a curva 3 está associada a decaimento entre cadeias. b) Diagrama de energia dos orbitais do P3HT, RGO e GO.	68
Figura 40: Espectro de absorção do P3HT+PC60BM em clorofórmio (0,017 g.L ⁻¹).....	69
Figura 41: Espectros deconvoluídos de absorção UV-vis em solução do a) P3HT+PC60BM (0,017 g.L ⁻¹ de cada componente) e do b) P3HT (0,017 g.L ⁻¹).	70
Figura 42: Espectros de absorção normalizado do a) P3HT+PC60BM em solução (linha vermelha) e depositados sobre pré camada (PDAC/PSS) ₁ (linha preta) e do b) P3HT em solução (linha vermelha) e depositados sobre pré camada (PDAC/PSS) ₁ (linha preta).....	71
Figura 43: Espectros de absorção dos filmes de P3HT+PC60BM depositados sobre a) (PDAC/RGO) _n camadas e b) (PDAC/GO) _n camadas.	73
Figura 44: Comparativo das absorbâncias devidas ao P3HT+PC60BM depositado sobre os diferentes substratos preparados, conforme indicado.....	73

Figura 45: Espectros de absorção (linha preta), excitação (emissão em 579 nm; linha vermelha) e emissão (excitação em 447 nm; linha verde) da solução de P3HT.	74
Figura 46: Espectros de emissão das amostras controle do P3HT (preto) e do P3HT+PC60BM (vermelho) (exc. 330 nm) depositados sobre camada de (PDAC/PSS).....	75
Figura 47: Espectros de emissão a) das amostras controle do P3HT (preto) e do P3HT+PC60BM (vermelho) ambos depositados sobre camada de (PDAC/PSS), dos filmes de P3HT e P3HT+PC60BM depositados sobre a) (PDAC/RGO)n camadas e b) (PDAC/GO)n camadas conforme indicado. (excitação em 330 nm).....	76
Figura 48: a) Deconvolução do espectro de emissão do P3HT+PC60BM em solução (exc. 420 nm). b) Diagrama de energia dos orbitais do P3HT, PC60BM, RGO e GO.	78
Figura 49: Espectro da luz solar simulada pelo equipamento Solar Light.	80
Figura 50: Densidade de corrente em função do potencial aplicado dos dispositivos baseados em GO sob iluminação de 100mw.cm ⁻²	82
Figura 51: Densidade de corrente em função do potencial aplicado dos dispositivos baseados em RGO sob iluminação de 100mw.cm ⁻²	85
Figura 52: a) Espectros de eletroluminescências dos dispositivos que acenderam e b) suas respectivas coordenadas de cromaticidade apresentadas num diagrama de cores (15 V). c) registro fotográfico de um OLED com arquitetura ITO/(PDAC/GO) ₁ /PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al.	88
Figura 53: Espectros de eletroluminescência dos dispositivos com arquitetura a) ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al e b) ITO/(PDAC/GO) ₁ /PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al submetidos a diferentes tensões....	90
Figura 54: Gráficos de a) luminância e b) densidade de corrente dos dispositivos sobre potencial externo.....	91
Figura 55: Eficiência luminosa dos dispositivos.....	93
Figura 56: Espectros de absorção na região do UV-vis da (a) CIAIPc isolada e nas misturas com GO, NGO e RGO. Partes b, c e d apresentam a comparação entre as misturas e as somas das espécies isoladas. (e) Fotografias	

digitais das amostras de CIAIPc isolada e das misturas com os óxidos de grafeno. A concentração dos óxidos de grafeno foram mantidas em 8,3 mg.mL⁻¹ enquanto a concentração de CIAIPc em 2,26 mg.mL⁻¹. 97

Figura 57: a) Espectros de absorção, excitação e emissão ($\lambda_{exc} = 630$ nm) da CIAIPc. b) Espectro de emissão da CIAIPc pura e das misturas com GO, com NGO e com RGO. c) Fluorescência relativa da CIAIPc frente às concentrações de óxido de grafeno nas amostras. As concentrações dos óxidos de grafeno em (b) foram iguais a 8,3 mg.mL⁻¹ enquanto as de CIAIPc foram mantidas constantes em 2,26 mg.mL⁻¹ em todas as misturas..... 99

Figura 58: a) Espectro de emissão transiente da CIAIPc coletados em diferentes intervalos tempos após excitação. b) Emissão em 700 nm da solução da CIAIPc livre e nas misturas com diferentes concentrações de b) GO, c) NGO e d) RGO..... 101

Figura 59: Espectro de emissão das misturas de CIAIPc com NGO a) na mesma cubeta e (b) em cubetas separadas. c) Comparação da emissão da CIAIPc em função da concentração de NGO nas condições testadas em a) e b). 103

Figura 60: Produção de ROS de a) soluções de CIAIPc em diferentes concentrações e b) misturas de CIAIPc, (262 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) com óxidos de grafeno. 104

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Diâmetro hidrodinâmico (nm) de amostras coloidais de GO, de RGO e de NGO.....	46
Tabela 2: Parâmetros de desempenho obtidos com as curvas IxV dos dispositivos baseados em GO.....	82
Tabela 3: Parâmetros de desempenho obtidos com as curvas IxV dos dispositivos baseados em RGO.....	86
Tabela 4: Potenciais de retificação de corrente dos OLEDs.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

AFM – Microscopia de Força Atômica (do inglês: ‘Atomic Force Microscopy’)

Alq3 – Tris-(8-hidróxiquinolato) de alumínio

AM – Azul de Metileno

ATR – Refletância total atenuada (do inglês: ‘Attenuated Total Reflectance’)

CIAIPc – Cloreto de ftalocianina de alumínio (do inglês: ‘Chloro Aluminum phthalocyanine’)

CMH – 1-hidróxi-3-metoxicarbonil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina (do inglês: ‘1-hydroxy-3-methoxycarbonyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine’)

CP• – 3-carboxi-2,2,5,5- tetrametil-1-pirrolidiniloxi (do inglês: ‘3-carboxy-2,2,5,5- tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy’)

CSO – Células Solares Orgânicas

CSSC – Células Solares Sensibilizadas por Polímeros conjugados

DETC – Dietilditiocarbamato de sódio (do inglês: ‘Diethyldithiocarbamic acid sodium salt’)

DF – Metanossulfonato de Desferroxamina (do inglês: ‘Deferoxamine Methanesulfonate Salt’),

DH – Diâmetro Hidrodinâmico (do inglês ‘Hydrodynamic Diameter’)

DLS – Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês: ‘Dynamic Light Scattering’)

DOS – Densidade de Estados (do inglês: ‘Density of States’)

ETL – Camada Transportadora de Elétrons (do inglês: ‘Electron Transport Layer’)

EPR – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (do inglês: ‘Electron Paramagnetic Resonance’)

FF – Fator de Preenchimento (do inglês: “*Fillfactor*”)

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês: ‘Fourier Transform Infrared Spectroscopy’)

GO – Óxido de Grafeno

KHB – Tampão Krebs HEPES (do inglês: ‘Krebs HEPES Buffer’)

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia (do inglês ‘Highest Occupied Molecular Orbital’)

HTL – Camada Transportadora de Lacuna (do inglês: ‘Hole Transport Layer’)

ITO – Óxido de estanho dopado com índio (do inglês “Indium-doped tin oxide)

LABPOLN – Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais

LBL – Camada por Camada (do inglês ‘Layer-by-Layer’)

LUMO – Orbital Molecular Não Ocupado de Mais Baixa Energia (do inglês ‘Lowest Unoccupied Molecular Orbital’)

NGO – Nano óxido de grafeno carboxilado

NREL – Laboratório Nacional de Energias Renováveis (do inglês ‘National Renewable Energy Laboratory’)

P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)

PC – Ftalocianina (do inglês: ‘*Phthalocyanine*’)

PC60BM – 6-fenil-6-metil butirato de fulereno 60

PDAC – Hidrocloroeto de poli(dialil dimetilamônio)

PDI – Índice de Polidispersividade (do inglês: ‘Polidispersity Index’)

PEDOT:PSS – Poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(ácido estireno sulfônico)

PSS – Poli(ácido estireno sulfônico)

PVK – Poli(9-vinilcarbazol)

RGO – Óxido de Grafeno Reduzido

RESUMO

Esse projeto de doutorado propõe compreender o papel do óxido de grafeno sobre o funcionamento de três dispositivos para conversão de energia – célula solar orgânica, emissor de luz e plataforma para terapia fotodinâmica. As propriedades fotofísicas de polímeros conjugados modelo poli(9-vinil carbazol) (PVK) e poli(3-hexil tiofeno) (P3HT) adsorvidos sobre a superfície de filmes ultrafinos de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) foram estudadas por espectroscopias de absorção e emissão no UV-vis em estado estacionário. Verificou-se que tanto GO quanto o RGO suprimem a emissão de luz destes polímeros conjugados. Posteriormente, foram construídas células solares orgânicas (CSO) e dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED), ambos sobre substrato de vidro condutor tipo ITO, previamente funcionalizados com filmes ultrafinos de GO/RGO.. Os dispositivos com camadas de GO e de RGO apresentaram resposta fotoelétrica inferior aos dispositivos controle. Por fim, foram produzidas amostras de GO, RGO e nano óxido de grafeno carboxilado (NGO) associadas ao fotossensibilizador cloreto de ftalocianina de alumínio (CIAIPc). A geração de espécies reativas de oxigênio por amostras excitadas em 660 nm foi quantificada por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica na presença de uma sonda molecular de spin. Observou-se a formação de um complexo estável e não emissivo entre a CIAIPc e os óxidos de grafeno estudados. O tempo de vida de emissão da CIAIPc foi reduzido nestes complexos e constatou-se a supressão da emissão e da geração de espécies reativas de oxigênio pela CIAIPc. A partir dos resultados obtidos e uma análise sobre os níveis eletrônicos dos materiais estudados, conclui-se que o GO, NGO e RGO são capazes de atuar em processos que envolvem transferência de carga/energia, promovendo a relaxação de estado excitado e suprimindo a luminescência ou a geração de espécies reativas de oxigênio, ou transportando elétrons/lacunas em células solares/OLEDs.

Palavras-chave: óxido de grafeno, dispositivos para conversão de energia, transferência de carga, transferência de energia, dispositivos eletrônico-moleculares, terapia fotodinâmica.

ABSTRACT

This doctoral project aimed to understanding the role of graphene oxide in the operation of three energy conversion devices - organic solar cell (OSC), organic light emitting diode (OLED) and platform for photodynamic therapy. The photophysical properties of poly (9-vinyl carbazole) (PVK) and poly (3-hexyl thiophene) (P3HT) conjugated polymers, adsorbed onto ultrathin graphene oxide (GO) and graphene oxide (RGO) films, were studied by steady-state UV-vis absorption and emission spectroscopies. . It has been found that both GO and RGO suppress the light emission of these conjugated polymers. Subsequently, organic solar cells and organic light emitting devices were built, both on ITO conductive glass substrate previously functionalized GO/RGO ultrathin films. It was observed that GO/RGO-based devices presented photoelectric response worse than control devices (absent of GO/RGO). Finally, samples of GO, RGO and carboxylated nano graphene oxide (NGO) associated with the photosensitizer aluminum phthalocyanine chloride (CIAIPc) were produced and their photophysical properties and generation of reactive oxygen species were evaluated steady-stated and time-resolved UV-vis emission and electron paramagnetic resonance spectroscopies. The results showed the formation of a stable and non-emissive complex between the CIAIPc and the graphene oxides. The emission life time CIAIPc was reduced in these complexes and it is verified the suppression of both light emission and generation of reactive oxygen species by CIAIPc. Based on the experimental results and analysis of the electronic levels of the studied materials, it is concluded that GO, NGO, and RGO act in the charge/energy transfer processes, promoting the relaxation of excited state and suppressing luminescence or generation of reactive oxygen species, or carrying electrons/holes in OSC and OLED.

Keywords: graphene oxide, energy conversion devices, charge transfer, energy transfer, electronic-molecular devices, therapy

1 INTRODUÇÃO

O óxido de grafeno (GO) e seus derivados fazem parte do grupo de materiais bidimensionais mais sido estudados desde o início do século XXI. Sua aplicação é diversificada e compreende áreas da eletrônica, catálise, farmacologia, biotecnologia, medicina dentre outras^{1,2}.

O GO, composto que pode ser obtido a partir da esfoliação oxidativa do grafite, apresenta estrutura diversificada com átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 e grupos oxigenados como hidroxilas, carbonilas, carboxilatos e epóxi em sua rede bidimensional de átomos. O GO também pode ter sua estrutura modificada dando origem a outros compostos com propriedades distintas como o óxido de grafeno reduzido (RGO) e o nano óxido de grafeno (NGO). Tais características conferem ao GO a alta capacidade de formar sistemas supramoleculares estabilizados por interações intermoleculares. Além destas propriedades, o GO e derivados comumente apresentam alta afinidade eletrônica e capacidade de transferência de carga e energia. Os processos de transferência de carga e energia estão presentes em diversos dispositivos como células solares³, diodos emissores de luz⁴, capacitores⁵, sensores químicos⁶, terapia fotodinâmica⁷, dentre outros indicando que o GO e seus derivados possuem potencial para serem aplicados nestes dispositivos.

Sistemas moleculares envolvendo GO, tanto em solução quanto em estado sólido podem estar suscetíveis a estes processos. Estes mecanismos podem interferir nas propriedades finais do sistema, conferindo ou restringindo aplicações.

Neste contexto, este projeto de doutorado tem como objetivo geral entender o papel do GO e dos seus derivados, óxido de grafeno reduzido (RGO) e nano óxido de grafeno carboxilado (NGO) no funcionamento de alguns dispositivos de conversão de energia: célula solar orgânica, diodo emissor de luz e plataforma para terapia fotodinâmica.

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica do histórico, estrutura, propriedades, preparação e aplicação do GO e de seus derivados, de técnicas de deposição de filmes finos e de dispositivos com potencial aplicação para o GO. Posteriormente, são apresentados os objetivos, os materiais e métodos utilizados, resultados obtidos e discussões, conclusões e bibliografia utilizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tópico se inicia com o levantamento bibliográfico do óxido de grafeno e suas propriedades expondo algumas de suas aplicações em dispositivos moleculares de conversão de energia.s. Também, é realizado um levantamento teórico das características, propriedades e principais processos associados ao funcionamento dos dispositivos.. Em seguida, são apresentadas algumas técnicas de deposição de filmes finos que foram utilizadas neste do trabalho. Por fim, traz-se uma revisão sobre células solares orgânicas, diodos orgânicos emissores de luz e terapia fotodinâmica que são aplicações primárias dos estudos realizados.

2.1 ÓXIDO DE GRAFENO

O grafeno, representado na Figura 1.a, é um material bidimensional formado por uma rede de átomos de carbonos com hibridização sp^2 , que é precursora do grafite (Figura 1.b). O grafeno se diferencia do grafite pelo fato de não apresentar empilhamento destas estruturas bidimensionais por meio de interações de van der Walls. A estrutura do grafeno possui espessura atômica e dimensões laterais que variam de poucos nanômetros a micrômetros, que proporcionam elevada área superficial de aproximadamente $2500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

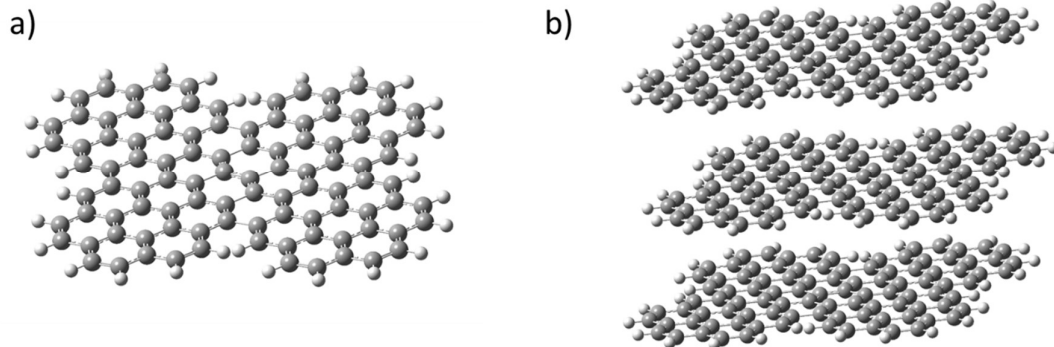


Figura 1: Representações das estruturas do a) grafeno e b) grafite.

O termo grafeno foi relatado pela primeira vez em 1987, no entanto, somente em 2004 ele foi obtido por um processo de clivagem mecânica do grafite

e caracterizado. Esta pesquisa pioneira rendeu o prêmio Nobel de física em 2010 aos físicos Konstantin S. Novoselov e Andre K. Geim⁸.

O grafeno apresenta transparência ótica, condutividade ambipolar, mobilidade de cargas da ordem de $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e considerável capacidade de armazenamento de carga. Tais propriedades elétricas chamaram a atenção dos pesquisadores, de modo que a quantidade de trabalhos com grafeno nas mais diversas aplicações tem crescido exponencialmente desde então. Além disso, apresenta elevada resistência mecânica e pode ser utilizado como precursor de outros materiais baseados em carbono como nanotubos, fulerenos, óxido de grafeno, dentre outros.

O óxido de grafeno (GO) apresenta estrutura diversificada com átomos de carbono, principalmente com hibridização sp^2 e sp^3 , que fazem ligações químicas entre si e com átomos de oxigênio resultando numa estrutura com funções oxigenadas. A inserção de grupos oxigenados como hidroxilas, carbonilas e epóxido na rede bidimensional do grafeno gera defeitos em sua estrutura eletrônica conjugada (Figura 2). Assim, o GO apresenta propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e eletrônicas diferentes das do grafeno, sendo por exemplo, um material eletricamente isolante.

As folhas de GO cujas dimensões laterais são iguais ou inferiores a 100 nm são chamadas de nano óxido de grafeno (NGO). Nestas estruturas, os fenômenos de confinamento quântico começam a se expressar e as propriedades eletrônicas do GO como coeficiente de absorvidade, comprimento de onda de emissão, redução de condutividade, aumento de estabilidade de suspensões aquosas, dentre outras podem ser alteradas por causa deste fenômeno⁹.

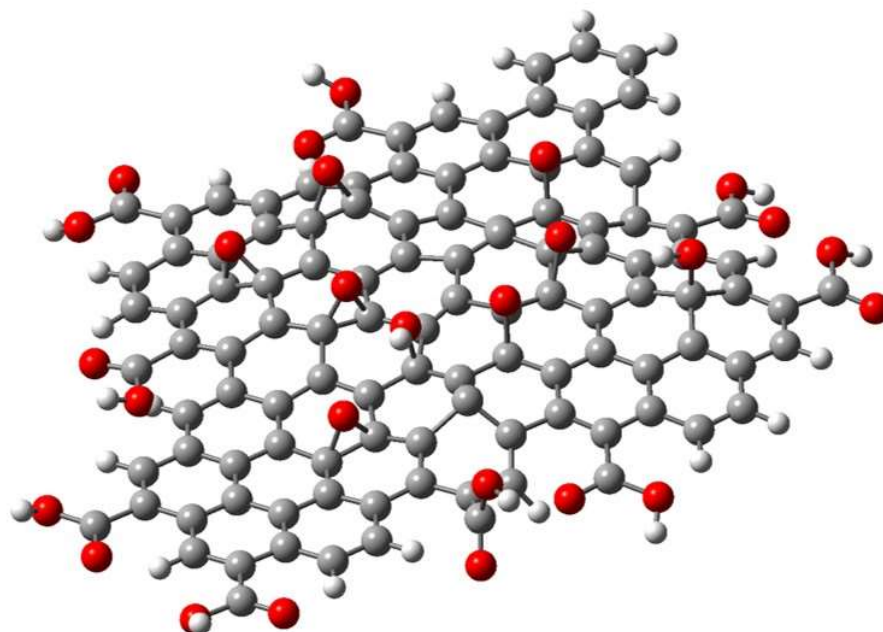


Figura 2: Representação da estrutura química do GO.

A fim de recuperar parte das propriedades optoeletrônicas do grafeno, o GO e o NGO podem ser submetidos a um processo de redução, que resulta no óxido de grafeno reduzido (RGO). O RGO possui maior proporção de carbonos sp^2/sp^3 que o GO e assim a ressonância eletrônica é parcialmente reestabelecida e o RGO apresenta propriedades e aplicações mais similares as do grafeno do que as do GO. No entanto, devido a defeitos existentes na folha do RGO, decorrentes de grupos oxigenados residuais e/ou vacâncias de átomos na rede bidimensional, a ressonância eletrônica é prejudicada e as propriedades do RGO são menos expressivas do que as do grafeno.

O GO e o RGO apresentam diferentes valores de condutividade elétrica, função trabalho e nível de Fermi. Esses parâmetros ainda dependem do método de síntese utilizado para obtenção de cada material. O GO se caracteriza como material eletricamente isolante e são encontrados valores de função trabalho entre 4,4 eV e 6,7 eV, e nível de Fermi próximo a -4,7 eV, enquanto que o RGO apresenta alta condutividade elétrica e valores que variam entre 4,4 eV e 5,7 eV para função trabalho e valores próximos a -4,5 eV para o nível de Fermi^{1,10}. Outra propriedade relatada na literatura é a densidade de estados (DOS) do GO e do

RGO¹¹. Características estruturais como nível de oxidação, quantidade de vacâncias e dimensão lateral das folhas interferem significativamente na DOS e, assim, nas propriedades elétricas, eletrônicas e de função trabalho^{11,12}.

Os defeitos resultantes da inserção de grupos oxigenados geram uma descontinuidade na banda de condução do grafeno original, apesar de as principais transições do GO e RGO (0,7 eV; 1,6 eV e 3,2 eV) serem mantidas em termos energéticos (Figura 3). Contudo, a presença de grupos oxigenados altera significativamente a quantidade e a intensidade de ocupação destes estados¹³.

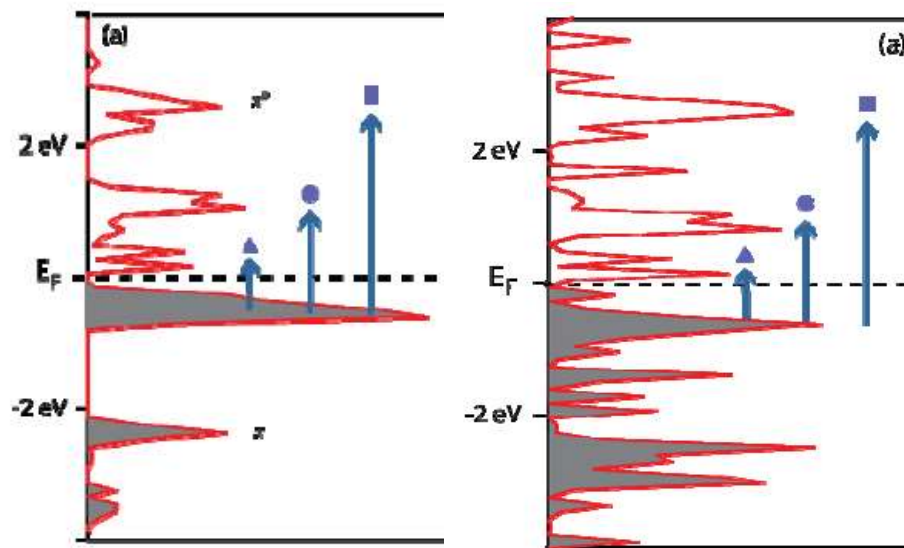


Figura 3: Diagrama de densidade de estados do GO (esquerda) e RGO (direita) obtidos experimentalmente (ref.11).

A diversidade de estados eletrônicos existentes no GO e no RGO indicam que estes materiais podem assumir diferentes níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais. Esta característica se manifesta em suas propriedades eletrônicas lhes conferindo amplo espectro de absorção de radiação e os tornando bons aceptores de carga. A grande diversidade de níveis vibracionais do GO e RGO também lhes confere alta capacidade de dissipar energia térmica no processo de relação eletrônica do estado excitado.

Os processos de excitação, relaxação e transferência de carga podem ser esquematizados em níveis de energia no do diagrama de Perrin- Jablonski (Figura 4) onde pode-se observar com detalhes os processos de absorção de radiação dos elétrons nos estados eletrônico (n) e vibracional (m) fundamentais

($S_{n,m} = S_{0,0}$) para os estados excitados ($n \neq 0$ e $m \geq 0$). O processo de absorção de radiação ocorre na ordem de fentosegundos enquanto que os demais processos de decaimento ocorrem entre nanosegundos até vários minutos, como é o caso de processos emissivos com formação de estado tripleto.

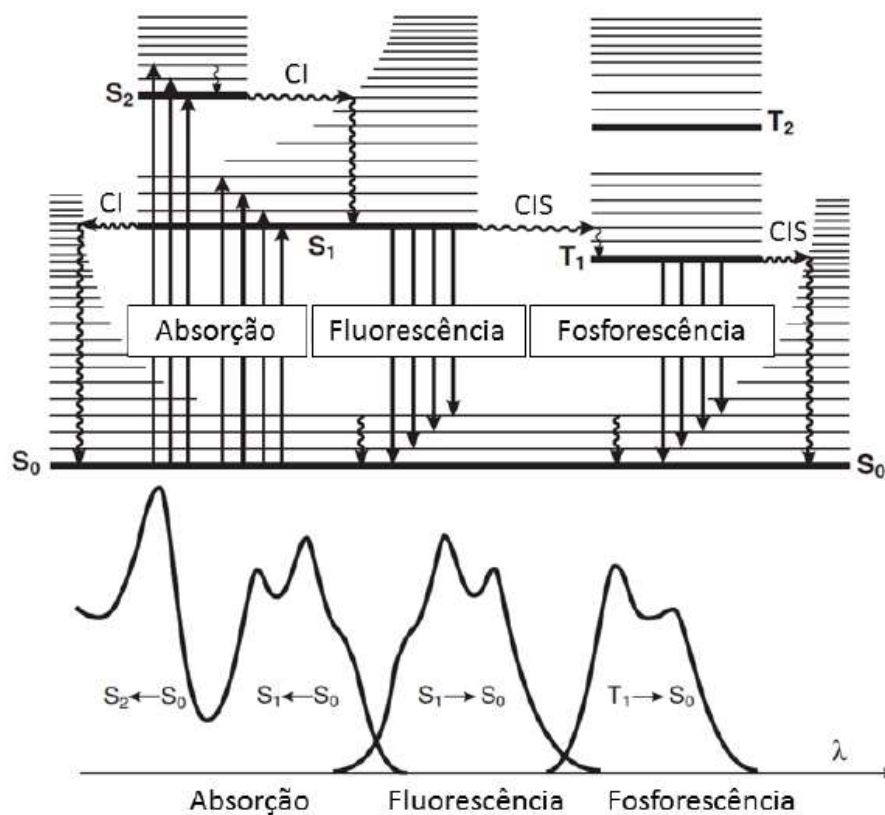


Figura 4: Diagrama de Perrin-Jablonski. CI: Conversão Interna; CIS: Cruzamento Intersistemas (ref. 14 – adaptado).

A interação de uma espécie que se encontra em seu estado excitado com outra, seja do mesmo composto ou de um composto diferente, que esteja em seu estado fundamental pode resultar na transferência de carga ou na transferência de energia entre elas. Desta maneira, é possível que a espécie previamente excitada tenha a relaxação eletrônica sem que seja identificada sua emissão característica. Este fenômeno é relatado na literatura como supressão (*quenching*) de luminescência. Os mecanismos de transferência de carga e energia entre espécies moleculares são discutidos de uma forma geral pela Teoria de Marcus através da análise da energia livre de Gibbs do processo.

Em geral, os processos de transferência de carga e energia são mais lentos do que os de conversão interna e, como consequência, a relaxação eletrônica tem maior probabilidade de ocorrer do que os processos de transferência intermolecular¹⁵. Para que a transferência de carga ocorra é necessário que a espécie receptora tenha uma alta afinidade eletrônica, propriedade que é característica do GO e derivados.

A teoria de Dexter propõe um mecanismo de transferência de carga entre dois compostos interagentes, enquanto que a teoria de Förster propõe um mecanismo de transferência de energia entre compostos. Estes mecanismos de transferência de carga e de energia ocorrem em diversos dispositivos moleculares, sendo que neste trabalho foi estudada sua ocorrência em dispositivos fotovoltaicos, em dispositivos emissores de luz e como plataforma para terapia fotodinâmica.

Os diversos níveis vibracionais de estado excitado do GO e RGO os tornam bons aceptores de carga, visto a maior probabilidade de haver pareamento de níveis energético dos orbitais das espécies doador e aceitador eletrônico.

A alta mobilidade de cargas conferem ao RGO potencial para aplicação em sensores químicos e bioquímicos, eletrodos, fotocátise, supercapacitores, células solares dentre outras aplicações dentro da eletrônica¹⁶. Já os grupos oxigenados presentes na estrutura do GO o tornam um isolante elétrico, mas lhe conferem sítios polares que possibilitam os processos de quimiossorção e fisiossorção e favorecem a proximidade entre compostos, o aumento da força de interação intermolecular e os processos de transferência de carga¹⁷. Observando o equilíbrio destas dessas características o GO tem encontrado potencial aplicação em quimiossensores e biossensores.¹⁸

Os mecanismos de transferência de energia e/ou carga em dispositivos baseados em GO e RGO são bastantes eficientes devido à capacidade de os grafenos realizarem fortes interações intermoleculares e possuírem alta taxa de transferência eletrônica com outros materiais. Nestes dispositivos, a relaxação eletrônica de elétrons ocorre com interferência dos grafenos e normalmente incorrem em decaimentos não emissivos¹⁹.

Em dispositivos emissores de luz baseados em polímeros conjugados, a presença do grafeno tem-se mostrado como um potencial supressor da emissão por mecanismo, principalmente, de transferência de carga²⁰. Este mecanismo é dependente da distância intermolecular entre o GO/RGO e o polímero e como consequência, a interação intermolecular existente entre os materiais é determinante para a eficiência da transferência e consequente supressão^{21,22}.

O GO também é utilizado de forma bastante promissora em dispositivos com aplicações biomédicas. Sua solubilidade em meio aquoso aliada à existência de sítios de interação oxigenados o tornam propício para o transporte de fármacos, proteínas, anticorpos e outras estruturas em meio biológico^{7,23}, podendo inclusive ter ação biológica como agente de terapia fototérmica na ablação de células tumorais²⁹.

O GO pode ser obtido a partir da esfoliação mecânica do óxido de grafite. O óxido de grafite foi primeiramente preparado por B. C. Brodie em 1859²⁴. O método utilizado consistiu em reagir o grafite com clorato de potássio e ácido nítrico fumegante numa reação bastante exotérmica e lenta, que exigia dias de síntese²⁵. Um século depois começaram a surgir outros métodos de síntese de óxido de grafite, sendo o método de Hummers e Offeman um dos mais utilizados devido sua alta taxa de conversão e possibilidade de produção em larga escala²⁶. Neste método, o grafite reage com ácido sulfúrico concentrado, nitrato de potássio e permanganato de potássio por 2 h para se obter o óxido de grafite.

O modelo mais aceito atualmente que propõe uma estrutura para o GO é o de Lerf-Klinowski em que o processo de oxidação do grafite resulta na formação de diferentes grupos funcionais nas folhas de GO. Segundo o modelo de Lerf-Klinowski no centro das folhas são encontrados grupos hidroxila, epóxi e carbonilas, estes em menor quantidade, enquanto que nas bordas a frequência de ácidos carboxílicos é maior²⁵. Não há um controle preciso do processo oxidativo e, em geral, são obtidas amostras com uma grande variedade de estruturas químicas, o que resulta na singularidade de cada folha de GO^{27,28}.

O RGO é obtido por redução do GO por diferentes metodologias: química (especialmente com hidrazina), térmica, eletroquímica e fotoquímica^{29,30}. O processo de redução não ocorre em sua completude, sendo que este ainda apresenta sítios com carbono sp³, grupos oxigenados residuais e vacâncias de

átomos de carbono na estrutura bidimensional ²⁹. As propriedades eletrônicas do RGO se assemelham mais às do grafeno do que as do GO. No entanto, as imperfeições na estrutura do RGO prejudicam as propriedades elétricas deste material quando comparado ao próprio grafeno. Sua mobilidade de cargas, por exemplo, pode chegar a ordem de $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, uma ordem de grandeza menor que a do grafeno.

O NGO apresenta indícios da existência de confinamento quântico devido às pequenas dimensões de sua estrutura e pode ser obtido a partir da esfoliação do GO por ação ultrassônica prolongada, reações em micro-ondas ou processos térmicos³¹. O uso de ultrassom (ou sonicação) em suspensões de GO é um método eficiente para diminuir o tamanho das folhas. Folhas com dimensões de ordem micrométrica podem ser reduzidas a menos de 200 nm controlando-se apenas o tempo de sonicação³². Outra estratégia para se aumentar a eficiência da sonicação é empregar amostras de óxido de grafite/grafeno altamente oxidadas. Com esta estratégia, é possível obter folhas de NGO com dimensões em torno de 40 nm⁷.

Os grupos oxigenados colaboram com a estabilidade de suas suspensões aquosas, especialmente em pH's básicos, situação na qual ocorre a desprotonação dos grupos oxigenados ácido carboxílico ($\text{pK}_a \approx 4,5$) e hidroxila ($\text{pK}_a \approx 9,0$). Nesta condição, as estruturas do GO e do RGO assumem carga negativa gerando repulsão eletrostática entre as folhas e assim aumentando a estabilidade da suspensão por minimizar a aglomeração. Assim, o processamento do GO e do RGO para a construção de dispositivos pode ser feito utilizando suspensões aquosas com pH superior a 4,5³³.

Filmes finos destes materiais podem ser depositados para a construção de dispositivos eletrônicos por diferentes métodos como spin coating, casting, spray coating, Langmuir–Blodgett, layer-by-layer (LBL) dentre outros^{16,18,34}.

Dispositivos baseados em RGO podem ser obtidos a partir da deposição dos filmes de RGO em suspensão ou a partir da redução de dispositivos baseados em GO, sendo que maior estabilidade e dispersão das suspensões aquosas de GO em relação às de RGO facilitam o processamento desse material. A redução de filmes finos de GO a RGO apresenta elevado grau de eficiência e

produz filmes de alta condutividade térmica e elétrica, propriedades similares às do grafeno^{30,35}.

Os sítios oxigenados e desprotonados do GO o tornam propício para ser depositado com eficiência pela técnica de deposição LBL. O uso desta técnica para obtenção de filmes finos de GO e de RGO tem sido realizado com êxito na fabricação de dispositivos eletrônicos como capacitores¹⁷ e sensores¹⁸.

2.2 FILMES ULTRAFINOS

Entende-se por filme ultrafino uma camada sólida de um material cuja espessura é inferior à 100 nm. Estes filmes são depositados sobre superfícies diversas, por meio de diferentes técnicas de deposição. Filmes ultrafinos podem ser utilizados em diferentes tecnologias inclusive na optoeletrônica, em que formam a base de diodos emissores de luz (LED's), dispositivos fotovoltaicos, transistores, capacitores dentre outros. Apresentam-se nas tecnologias de ponta da atualidade e se caracterizam pela pequena quantidade de material utilizado em cada nos dispositivos colaborando com o baixo consumo de reagentes e, conseqüentemente, para a preservação do meio ambiente por meio da promoção de desenvolvimento tecnológico sustentável. Das diversas técnicas de deposição de filmes ultrafinos – *casting*, *spin coating*, *spray coating*, automontagem, deposição química por vapor (CVD do inglês Chemical Vapour Deposition), *sputtering*, evaporação - o presente trabalho emprega as técnicas automontagem, *spin coating* e evaporação.

2.2.1 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO LBL

A técnica de deposição LBL (do inglês *layer-by-layer*) ou automontagem consiste na imersão sucessiva de um substrato sólido em soluções/suspensões de materiais eletrólitos de interesse. Durante a imersão, ocorre a adsorção do material sobre a superfície do substrato e a formação de uma camada extremamente fina, com espessuras entre 1 e 10 nm. Por meio do ajuste do pH das soluções de deposição, da concentração dos materiais, da força iônica e do número de imersões do substrato, é possível controlar a quantidade de material adsorvido em cada deposição.

No modo de deposição eletrostático, o substrato é imerso alternadamente em soluções/suspensões de materiais catiônicos e aniônicos. No entanto, outras interações como de Van der Waals e ligação hidrogênio também podem ser empregadas na deposição das camadas. Na Figura 5 é apresentado um esquema de deposição LBL cujo filme é formado por imersão do substrato alternadamente na solução de um material catiônico e de um material aniônico, intercalada com a etapa de enxágue, em que são removidos os materiais fracamente adsorvidos. A deposição LBL tem sido empregada na construção de diferentes dispositivos, tais

como fotocatalisadores, diodos emissores de luz, células solares, sensores químicos e biológicos, dispositivos para entrega de fármacos, dentre outros³⁶.

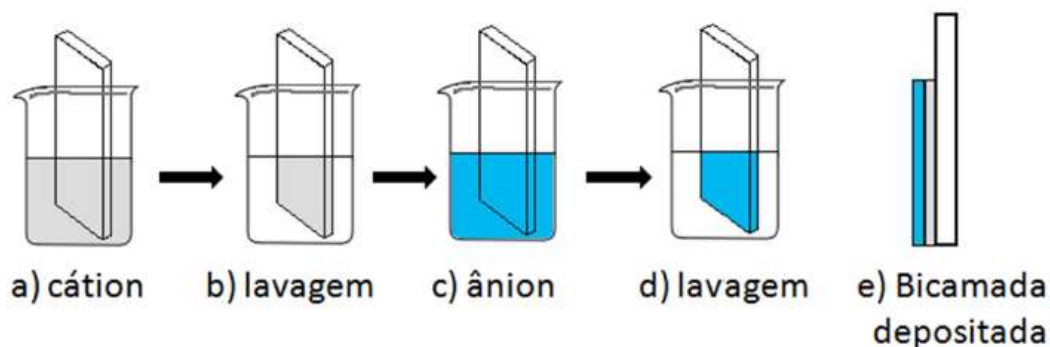


Figura 5: Esquema de deposição por LBL.

2.2.2 TÉCNICA DE SPIN COATING

A técnica de spin-coating, ilustrada esquematicamente na Figura 7, baseia-se essencialmente na formação de um filme de positado sobre a superfície de um substrato sólido. Neste substrato é depositado um volume do material de interesse, que se encontra disperso num solvente (1), que é então submetido a uma rotação (2) até que a força centrípeta seja capaz de espalhar a solução sobre o substrato e evaporar o solvente do sistema (3) realizando a deposição do material sobre o substrato (4). Essa técnica é capaz de produzir filmes de espessuras que variam de nanômetros a micrômetros. As características de espessura e morfologia do filme depositado podem ser controladas pelo tipo de solvente utilizado, concentração da solução de deposição, tempo e velocidade de rotação. Este método de deposição permite o controle da espessura com reprodutibilidade assim como a técnica LBL.

A deposição por spin-coating também pode ser combinada com a LBL para produzir filmes finos de estrutura bem organizada. A alta velocidade de rotação auxilia também na remoção de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície do filme depositado pelo método LBL³⁸.

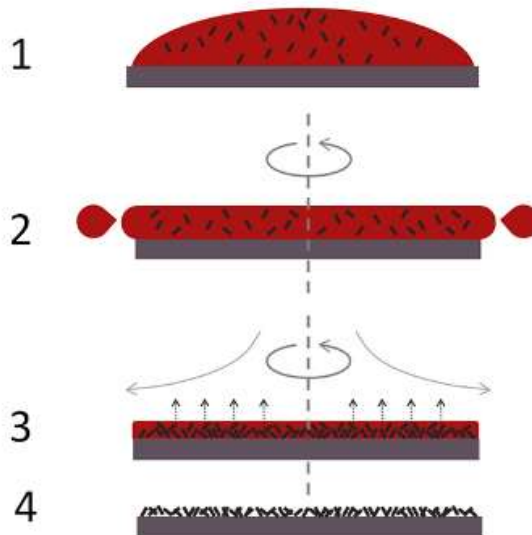


Figura 6: Esquema de deposição de material via spin coating (ref. 37).

2.2.3 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR EVAPORAÇÃO SOB VÁCUO

Deposição de materiais sob vácuo é uma técnica de deposição heterogênea em que os materiais sublimados sobre condições de vácuo (10^{-4} bar) em estado gasoso são depositados sobre um substrato.

A deposição de materiais em evaporação é uma técnica bastante eficaz para a produção de filmes homogêneos, baixa rugosidade, compactos e de espessura bem definida³⁹. Quando aplicado o alto vácuo (10^{-8} bar), materiais de diferentes naturezas como metais, inorgânicos, orgânicos, organometálicos dentre outros podem ser depositados sob a forma de vapor em temperaturas mais brandas do que em pressão atmosférica. Por esta técnica podem ser depositados filmes para aplicação em sensores químicos, células solares, dispositivos emissores de luz e diversas outras áreas da microeletrônica⁴⁰.

A deposição dos materiais ocorre em câmaras resistentes às baixas pressões empregadas no processo de evaporação. A Figura 7 contém a representação do processo de deposição numa câmara de vácuo. O material a ser depositado sobre um substrato é disposto sobre uma superfície que será aquecida para que ocorra a evaporação. A primeira etapa deste processo é a redução da pressão da câmara até a pressão de operação e em seguida o material a ser depositado é aquecido até o início da evaporação. O material no

estado gasoso se dispersa sobre todo o interior da câmara e se deposita conforme a distribuição radial de Cusine para deposição. A taxa de deposição e a espessura do filme depositado são monitoradas por um sensor previamente calibrado.

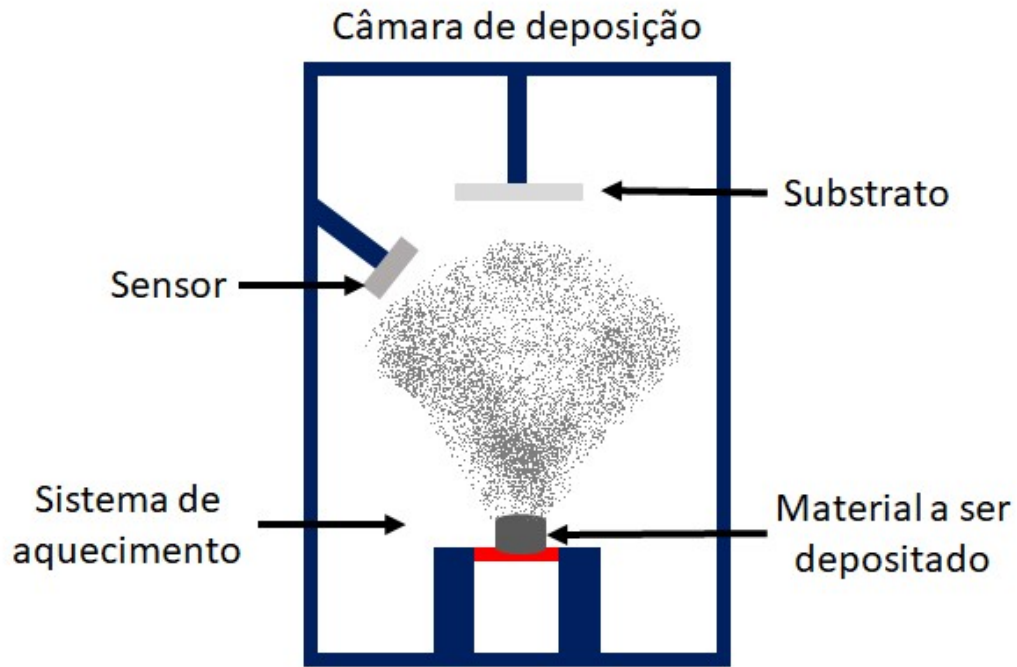


Figura 7: Representação esquemática de câmara de deposição por evaporação sob vácuo.

2.3 CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Uma célula solar é um dispositivo capaz de converter a energia solar em eletricidade. O espectro da radiação solar incidente sobre a superfície terrestre se assemelha ao espectro de um corpo negro com temperatura próxima de 5800K. Os valores de intensidade em cada região espectral variam conforme a altitude, latitude e outras condições climáticas, mas oscilam em valores próximos a 9 % da intensidade na região do ultravioleta (maior energia), 40% na região da luz visível e 51% na região do infravermelho (menor energia) ⁴¹. As células solares podem ser construídas para converter radiação incidente de todas as 3 regiões do espectro de radiação solar, sendo que as células solares comerciais são voltadas à conversão majoritária da região do espectro visível.

As células solares podem ser constituídas de materiais inorgânicos, orgânicos e/ou organometálicos, sendo que sua composição e arquitetura lhe permite ser classificada em grupos. Atualmente o laboratório de pesquisas em energias renováveis dos EUA (NREL, do inglês *National Renewable Energy Laboratory*), um dos mais respeitados centros de pesquisa em células solares do mundo, classifica as células solares em 5 categorias: células com múltiplas junções, células de uma única junção de Ga-As, células de silício cristalino, células baseadas em tecnologias de filmes finos e células emergentes.

Dentro da categoria de células solares emergentes inserem-se, especialmente, as células construídas com semicondutores orgânicos e nanomateriais, orgânicos e inorgânicos. O uso de materiais como o TiO_2 ⁴², fulerenos^{43,44}, grafeno e óxido de grafeno^{45,46}, nanopartículas de diferentes metais^{47,48}, diversos polímeros transportadores de carga ou fotossensíveis⁴⁹ e compostos com estruturas de perovskita⁵⁰ tem sido cada vez mais frequente haja visto seu elevado potencial para esta aplicação. As células solares que possuem uma base orgânica na camada ativa são chamadas de células solares orgânicas (CSO). Este tipo de célula solar apresenta algumas características que as tornam promissoras para produção em larga escala e comercialização, tais como: baixo custo de fabricação, rendimento acima de 10%, flexibilidade, leveza, transparência e estabilidade⁵¹.

As células solares podem apresentar diferentes arquiteturas e materiais em sua estrutura. Para melhor representar o mecanismo de funcionamento de uma CSO, na Figura 8 encontra-se a representação de uma célula solar com a seguinte arquitetura: substrato transparente, ânodo e catodo, uma camada ativa constituída por dois materiais, um doador eletrônico e outro aceitador eletrônico, e uma camada transportadora de lacunas. Nas células solares desta geração normalmente o material doador é um polímero conjugado ou corante e o aceitador é um fulereno. Quanto ao mecanismo de funcionamento, a radiação incidente sobre a camada ativa da célula solar, é absorvida e forma-se um éxciton que, posteriormente, se dissocia na junção entre o doador e o aceitador, produzindo um elétron e uma lacuna. O elétron é então transportado para o ânodo, enquanto a lacuna é transportada até o cátodo⁵².

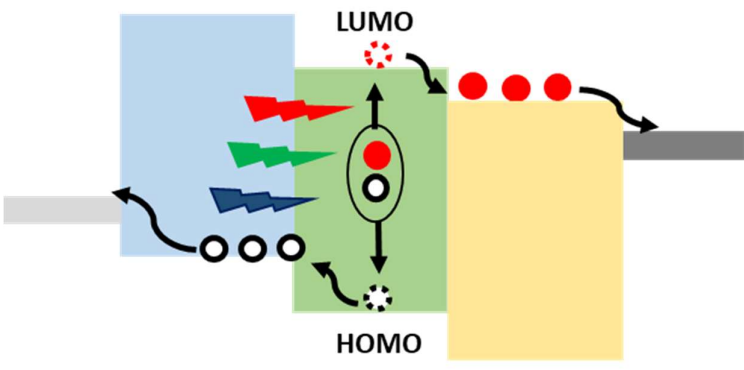
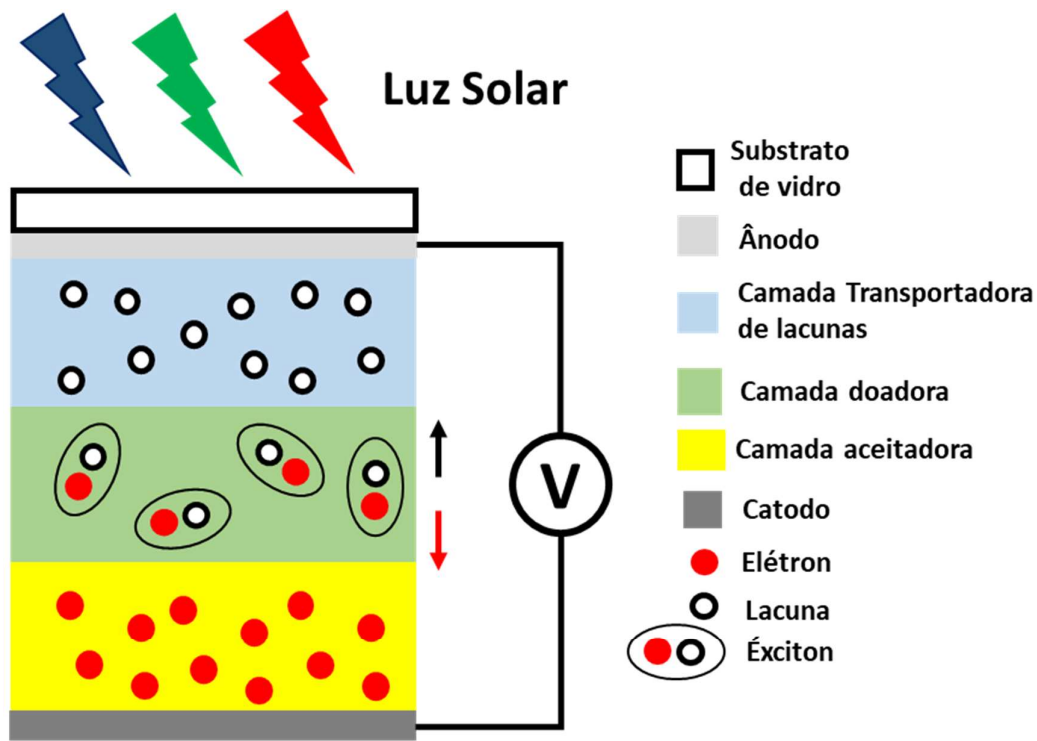


Figura 8: Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico e seu mecanismo de funcionamento.

O comportamento elétrico de uma célula solar orgânica pode ser representado por um circuito elétrico equivalente conforme modelo apresentado na Figura 9. Neste circuito, identificam-se as componentes de diodo que se relacionam com a densidade de corrente gerada na presença de um potencial externo fornecido ao dispositivo na ausência de luz ($J_{E_{sc}}$); componente de resistência em série (R_s), que representa o comportamento não ideal da

condutividade do dispositivo, e componente de resistência em paralelo (R_P), associada à corrente de fuga do dispositivo, originada da recombinação de éxcitons.

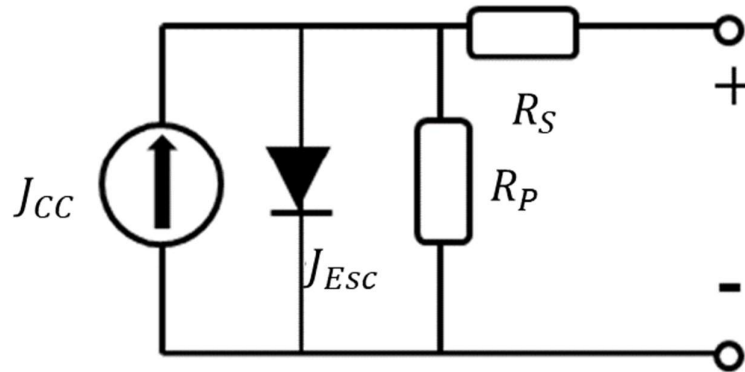


Figura 9: Circuito elétrico equivalente a um dispositivo fotovoltaico (Ref. 53 – adaptado).

Quando a corrente gerada pelo dispositivo é a máxima possível para uma dada potência de luz incidente, a denominamos corrente de curto circuito (J_{CC}). Assumindo que o dispositivo apresente comportamento de um diodo ideal, a densidade de corrente no escuro (J_{Esc}) pode ser descrita pela Eq. (01), onde J_0 é a densidade de corrente a 0 K, q é a carga do elétron, V a tensão entre os eletrodos do dispositivo, K_B é a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta do sistema. Esta corrente surge ao se aplicar uma diferença de potencial nas extremidades do dispositivos forçando um fluxo contrário de elétrons no circuito interno do sistema.

$$J_{Esc}(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{K_B T}} - 1 \right) \quad \text{Eq. (01)}$$

Ao se medir a corrente do dispositivo em operação (J), ou seja, sobre incidência luminosa, temos a diferença entre a corrente de escuro e a corrente de curto circuito conforme a Eq. (02).

$$J = J_{CC} - J_{Esc}(V) \quad \text{Eq. (02)}$$

Caso $J_{CC} < J_{Esc}(V)$ então não se verifica corrente elétrica gerada pelo dispositivo. Para o caso em que $J_{CC} = J_{Esc}(V)$ não temos uma corrente disponível

para o sistema externo, $J = 0$, e obtemos assim o potencial máximo de trabalho da célula (V_{CA}) que matematicamente é obtido por

$$V_{CA} = \frac{K_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{CC}}{J_{Esc}} + 1 \right). \quad \text{Eq. (03)}$$

Em geral, os dispositivos fotovoltaicos não são capazes de gerar potenciais elevados que são exigidos para o funcionamento adequado dos diversos equipamentos eletrônicos comerciais. Para que maiores potências possam ser desenvolvidas e assim introduzir estes dispositivos em uso cotidiano, é necessário combinar várias células em série ou ter painéis de dimensões, muitas vezes, demasiadamente grandes que dificultam sua comercialização.

A potência disponibilizada por estes dispositivos (curva verde) é determinada pelo produto entre a densidade de corrente gerada (curva azul) e a tensão fornecida (Figura 10), sendo essas grandezas comumente representadas por gráficos de densidade de corrente gerada vs. tensão fornecida pelo dispositivo.^{53,54}

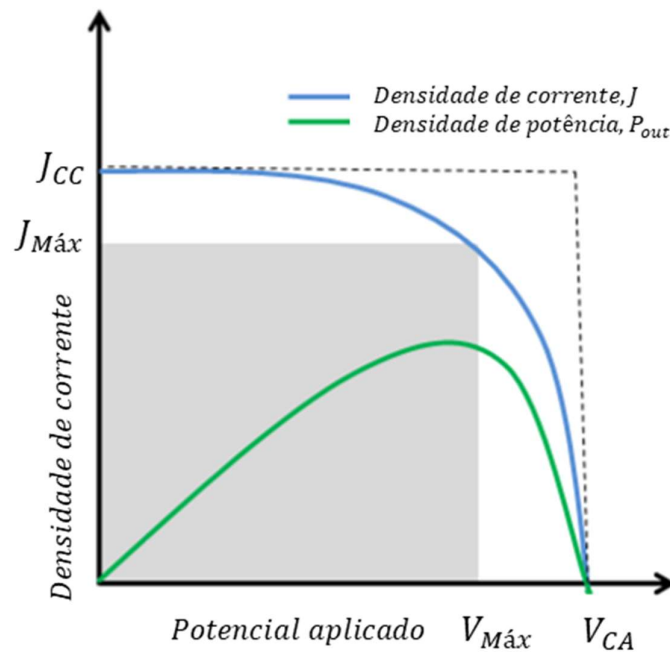


Figura 10: Parâmetros de desempenho de uma célula solar fotovoltaica. (Ref. 53 – adaptado).

A potência disponibilizada pelo dispositivo é geometricamente compreendida como a área escura da Figura 10, sendo que a potência máxima teórica (P_{max}), que pode ser fornecida e é representada pela área da figura tracejada, é obtida pelo produto entre J_{CC} e V_{CA} .

$$P_{max} = J_{CC} \cdot V_{CA} \quad Eq. (04)$$

Como se verifica na Figura 10, uma célula solar em operação fornece uma potência ao sistema (P_{out}), que nem sempre coincide com o valor de P_{max} devido ao comportamento não ideal do dispositivo. O quociente entre estas duas potências (Eq. (05)) é denominado Fator de Preenchimento (FF , do inglês: 'Fillfactor') e este parâmetro indica o quão próximo do comportamento ideal o dispositivo fotovoltaico opera, de modo que FF igual a 1 representa um dispositivo ideal.

$$FF = \frac{P_{out}}{P_{max}} = \frac{J \cdot V}{J_{CC} \cdot V_{CA}} \quad Eq. (05)$$

Ao compreender o dispositivo fotovoltaico como um circuito elétrico tem-se uma orientação dos parâmetros que devem ser otimizados para obter valores de FF mais próximos de 1. As correntes de escuro e as resistências em série e paralelo devem ser observados nesta otimização.

O principal parâmetro de comparação entre os dispositivos fotovoltaicos é rendimento da célula (η), obtido pelo quociente entre a potência elétrica disponibilizada (P_{out}) e a potência da radiação solar incidida (P_{in}).

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad Eq. (06)$$

As pesquisas com células solares começaram a alavancar a partir de 1954 quando a primeira célula solar, que era constituída de silício monocristalino, foi descrita por Chapin, Fuller e Pearson, cuja eficiência de conversão era de 6%, para aplicações aeroespaciais⁵⁵. Nesta mesma década, materiais poliméricos e organometálicos começaram a ser investigados para aplicações elétricas e eletrônicas, dando origem a um novo ramo de aplicações aos compostos orgânicos e organometálicos⁵⁶. Com o avanço das tecnologias usadas em células solares, os rendimentos e a estabilidade destes dispositivos tornam-se cada vez maiores.

Para se otimizar o desempenho das células solares orgânicas são relatadas diferentes estratégias. Dentre elas estão principalmente o uso de uma mistura dos materiais doador e aceitador eletrônico na camada ativa do dispositivo, uso e otimização de camada transportadora de elétrons e lacunas, aplicação de engenharia de interface para otimizar a transferência de carga entre as camadas e o controle da morfologia dos filmes⁵⁷. Neste contexto se inserem-se o GO e o RGO como materiais a serem utilizados nas células solares.

Em 2008 Liu *et al.* prepararam um dispositivo (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:RGO/LiF/Al) cuja camada ativa continha uma mistura de RGO:P3HT, contendo 10% de massa de RGO atuando como aceitador eletrônico. A inserção de RGO seguida de tratamento térmico adequado promoveu aumento de rendimento de 0,009% na célula sem o RGO para 1,10% no dispositivo⁵⁸. O tratamento térmico realizado neste trabalho promoveu a perda de solvente adsorvido no RGO e permitiu uma melhor interação na interface das camadas do P3HT e RGO. Dessa maneira a transferência de carga para o RGO e a dissociação do éxciton formado foram favorecidos.

Os nanotubos de carbono e fulerenos já eram conhecidos como materiais aceptadores eletrônicos e supressores de emissão desde a década de 1990⁵⁹, no entanto estas mesmas propriedades somente foram verificadas no grafeno e no GO a partir da primeira década do século XXI^{60,61,62}. Tais propriedades indicando sua aplicação e elucidando parte do mecanismo de ação destes materiais dentro do dispositivo opto-eletrônicos.

O GO também pode ser utilizado nas células solares orgânicas como material transportador de lacunas⁵¹. Ouyang e colaboradores substituíram a tradicional camada transportadora de lacunas que continha a mistura polimérica de PEDOT:PSS por uma camada de GO e constataram aumento de estabilidade da célula solar. Enquanto a célula com PEDOT:PSS rapidamente se degradou com conservação de apenas 5% da potência inicialmente fornecida, o dispositivo com GO na camada transportadora de lacunas conservou 75% da potência inicialmente fornecida com o mesmo tempo de operação⁶³. Noutro estudo se relata o uso do GO na camada transportadora de lacunas em que o GO exerceu também a função de camada bloqueadora de elétrons, favorecendo o fluxo correto da corrente⁶⁴. Devido à elevada afinidade eletrônica e à capacidade de

supressão de emissão pelo mecanismo de transferência de carga, filmes ultrafinos de GO e RGO também podem ser utilizados na camada transportadora de elétrons resultando em aumento de conversão dos dispositivos em que eles são empregados⁶⁵⁻⁶⁷.

O controle da espessura das camadas das células solares é de fundamental importância para o seu bom desempenho. Camadas otimizadas resultam em melhor absorção dos fótons e condutividade de cargas além de diminuir as taxas de recombinação de éxcitons formados⁶⁸. Diversos estudos indicam os efeitos da espessura da camada de grafeno na corrente de curto de circuito das células solares e nas taxas de recombinação do éxciton^{3,62,69,70}. Neste contexto a deposição de filmes ultrafinos por LBL apresenta potencial aplicação na construção destes dispositivos.

2.4 DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ – OLED'S

Os diodos emissores de luz ou LEDs (do inglês '*Light Emitting Diode*') são dispositivos eletrônicos capazes de emitir luz por meio de excitação elétrica. Ao ser submetido a uma tensão, os portadores de carga são conduzidos à região de junção onde se recombinam e emitem luz. Os LED's podem ser constituídos de diferentes materiais emissivos, sendo classificados conforme o material emissor de luz que os compõem. Os LED's constituídos por um material orgânico emissor são chamados de OLED's – Dispositivo Orgânicos Emissores de Luz (do inglês '*Organic Light Emittig Device*').

Para melhor representar o mecanismo de funcionamento de um OLED, na Figura 11 encontra-se a representação de um dispositivo com a seguinte arquitetura: substrato transparente, ânodo e catodo, uma camada emissiva, uma camada semicondutora de lacunas e uma camada semicondutora de elétrons. Conforme representado na Figura 11, ao submeter o OLED a um potencial externo polariza-se o dispositivo e ocorre a condução eletrônica do catodo em direção à camada emissiva pela camada semicondutora de elétrons. Simultaneamente as lacunas são transportas do ânodo para a camada emissiva através da camada semicondutora de lacunas. Na camada emissiva ocorre a recombinação do éxciton com a emissão luminosa. Sendo assim, os OLEDs

possuem estrutura similar a das CSO, porém com a função de converter potencial elétrico em energia luminosa.

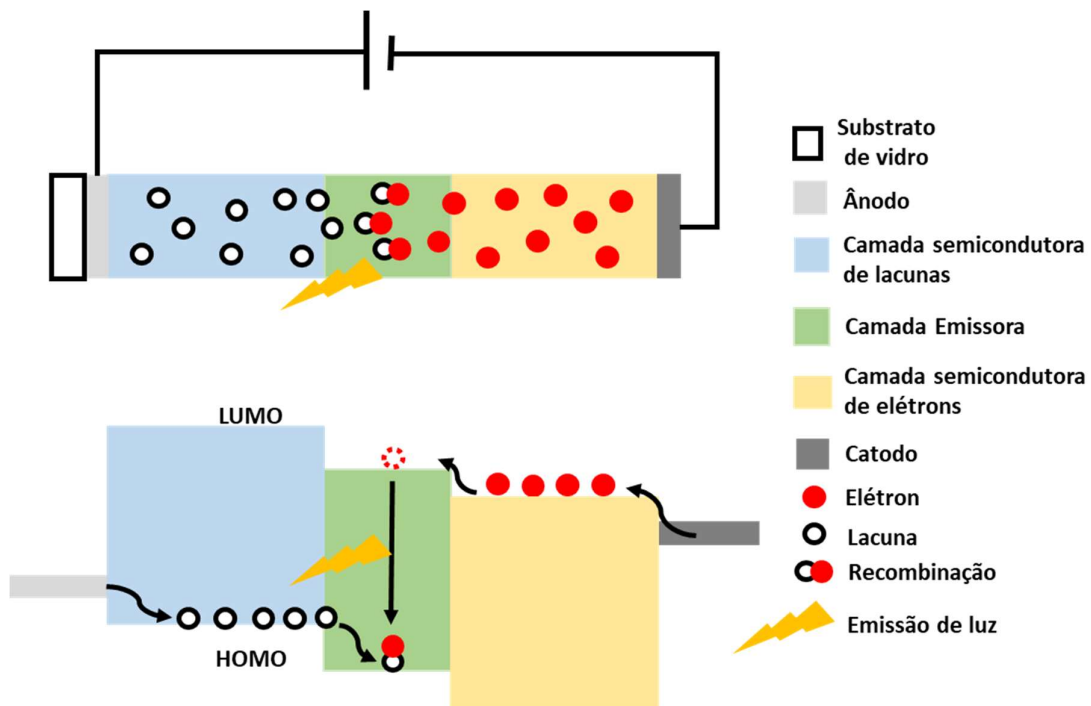


Figura 11: Representação de funcionamento de um diodo emissor de luz.

Diversas perdas estão associadas ao processo de emissão de luz por estes dispositivos, sendo as recombinações de carga não radiativas pela camada ativa⁷¹, e a supressão de radiação via transferência de carga⁷² e/ou de energia⁷³ entre a camada ativa e o material condutor tipo P as principais vias de perda de eficiência destes dispositivos⁷⁴.

Devido sua alta transmitância, os filmes finos de GO e o RGO podem ser utilizados nos OLEDs exercendo diferentes funções no dispositivo. RGO pode ser utilizado como eletrodo ou mesmo na camada injetora de elétrons como transportador de carga. Han Y. Y. e colaboradores relatam que o RGO realizou o transporte de cargas de forma efetiva em um substrato flexível ⁷⁵. Além das propriedades elétricas e mecânicas do RGO, este pode ser dopado ou posto em ambiente químico adequado para se alterar níveis energéticos de sua estrutura eletrônica. Noutro estudo, Meer, J. e colaboradores depositaram uma fina camada de MoO₃ sobre a camada de RGO para modificar seus níveis de Fermi e assim obter melhor desempenho na transferência de carga do dispositivo⁷⁶. Além da

própria diferença de propriedade elétrica existente entre o GO e o RGO o método de deposição dos filmes finos destes materiais, exercendo a função de camada transportadora de lacunas no OLED, é determinante para o desempenho do dispositivo. Yang e colaboradores mostraram que o desempenho do dispositivo contendo RGO é melhor que o que contém GO, além disso, a deposição do RGO por spin coating gerou desempenho melhor do que o dispositivo construído com RGO depositado via Langmuir-Blodgett⁷⁷.

2.5 TERAPIA FOTODINÂMICA

A terapia fotodinâmica (TFD ou PDT do inglês: *Photodynamic Therapy*) se tornou um tratamento eficaz e acessível contra tumores, por ser não-invasivo e apresentar baixa toxicidade sistêmica. No tratamento por TFD usa-se uma espécie química fotossensível que, ao ser estimulada por luz visível ou no infravermelho próximo, produz espécies reativas de oxigênio (ERO ou ROS do inglês: *Reactive Oxygen Species*). A produção destas espécies no interior da célula reduz efeitos colaterais deste tratamento, minimizando o desconforto pós tratamento que é comum nos tratamentos para câncer. Por tais razões, a TFD se apresenta como uma alternativa eficiente e adequada para tratamento de diversos tumores. As espécies reativas de oxigênio incluem diferentes espécies químicas como oxigênio singleto, radical hidroxila, radical-ânion superóxido, nitróxidos entre outras e que são responsáveis pela eliminação do tumor por estresse oxidativo⁷⁸⁻⁸⁰.

As Pc são compostos macrocíclicos conjugados contendo um centro porfirínico, conforme ilustrado na Figura 12, e que se destacam na classe dos fotossensibilizadores (compostos fotossensíveis) para TFD, pois são capazes de produzir estados excitados de oxigênio singleto e tripleto após absorção de radiação^{81,82}. Podem ser sintetizadas com uma diversidade de metais coordenados ao centro do anel porfirínico e com grupos funcionais periféricos para otimizar os efeitos fototóxicos. No entanto, a maioria das Pc são hidrofóbicas ou insolúveis em solventes biocompatíveis. Alternativamente, para sua aplicação em TFD, as Pc podem ser associadas a sistemas biologicamente compatíveis como micelas poliméricas, lipossomas entre outras plataformas nanométricas, incluindo nanomateriais baseados em carbono^{83,84}.

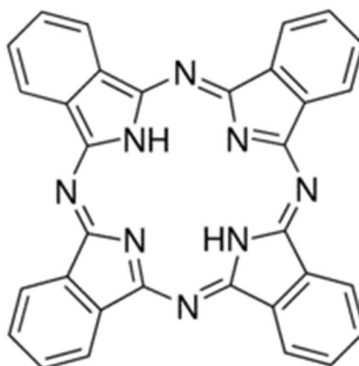


Figura 12: Representação da estrutura molecular da Pc

O GO apresenta grande potencial para aplicação em TFD. Sua biocompatibilidade a baixas concentrações e diversidade de grupos funcionais oxigenados permitem que seja disperso em meio aquoso e capaz de carregar fármacos em meio biológico⁸⁵.

Devido à alta afinidade eletrônica do GO, do RGO e do NGO, os fármacos carregados por estes compostos em meio biológico estão suscetíveis ao fenômeno de supressão por mecanismos de transferência de carga. Estes mecanismos são os mesmos identificados nos processos de supressão de emissão e podem resultar na supressão da geração de ERO^{7,22,23}.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é entender o papel do óxido de grafeno (GO e RGO) no funcionamento de alguns dispositivos de conversão de energia, célula solar orgânica, diodo emissor de luz e plataforma para terapia fotodinâmica. Nesse sentido, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização fotofísica por espectroscopia de absorção/emissão UV-vis (estado estacionário) do poli(9-vinil carbazol) (PVK) e poli(3-hexil tiofeno) (P3HT) depositados sobre filmes automontados com número variado de bicamadas de GO e RGO;
- Construção de células solares orgânicas e determinação dos parâmetros fotovoltaicos em função da presença de filmes automontados de GO/RGO;
- Construção de diodos emissores de luz e determinação de parâmetros de operação em função da presença de filmes automontados de GO/RGO;
- Proposição de um modelo de atuação dos filmes de GO/RGO sobre o comportamento eletrônico dos polímeros conjugados e o desempenho dos dispositivos;
- Preparação de um sistema molecular estável constituído de GO/RGO/NGO e cloreto de ftalocianina de alumínio (CIAIPc);
- Caracterização fotofísica dos sistemas GO/RGO/NGO/CIAIPc por espectroscopia de absorção (estado estacionário) e emissão (estado estacionário e transiente);
- Quantificação da geração de ERO por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa seção descreve o preparo dos materiais utilizados e os métodos de deposição dos filmes automontados, construção e caracterização elétrica e fotofísica dos dispositivos.

4.1 MATERIAIS

Lâminas de vidro comum (1 x 10 x 20 mm³) foram empregadas como substrato para a deposição dos filmes finos via LBL e *spin-coating* para a caracterização fotofísica dos materiais em estado sólido. Substratos de vidro comum (2 x 250 x 250 cm) revestido com ITO de resistividade igual a 0,75 Ω.cm² foram empregados para a construção das células solares e dos diodos emissores de luz. Toda a água empregada na preparação dos filmes, soluções e limpeza dos substratos foi do tipo ultra-pura (resistividade 18 Mohm.cm) produzida por um purificador de água da Milli-Pore modelo Milli-Q. Os compostos PVK (Mw 1.000.000 g.mol⁻¹), CIAIPc, e os polieletrólitos PDAC (Mw 450.000 g.mol⁻¹) e PSS (Mw 70.000 g.mol⁻¹) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados assim como recebidos. O fulereno PC60BM, o P3HT regio-regular (65.200 g.mol⁻¹), Alq3 foram obtidos da Ossila e suspensão de PEDOT:PSS obtido da HC Starck também usados como recebidos. Clorofórmio foi adquirido da DINÂMICA e utilizado conforme recebido. Dietilditiocarbamato de sódio (DETC), metanossulfonato de desferroxamina (DF), 1-hidróxi-3-metoxicarbonil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina (CMH), 3-carboxi-2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxi (CP•), e tampão Krebs HEPES (KHB) foram adquiridos da Noxygen Science Transfer & Diagnostics (Alemanha).

O GO em suspensão aquosa foi fornecido pelo Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais (LABPOLN) da UnB. O RGO foi obtido a partir da redução de GO com solução aquosa de hidrazina a 25% (Vetec), segundo método descrito na literatura⁸⁶. O NGO foi obtido a partir do GO conforme descrito por Sahu⁷ com modificações. As soluções de CIAIPc foram preparadas em solução etanólica e armazenadas em geladeira na ausência de luz. As fórmulas estruturais do PVK, P3HT, PC60BM, Alq3, PEDOT, PSS e PDAC são apresentadas na

Figura 13.

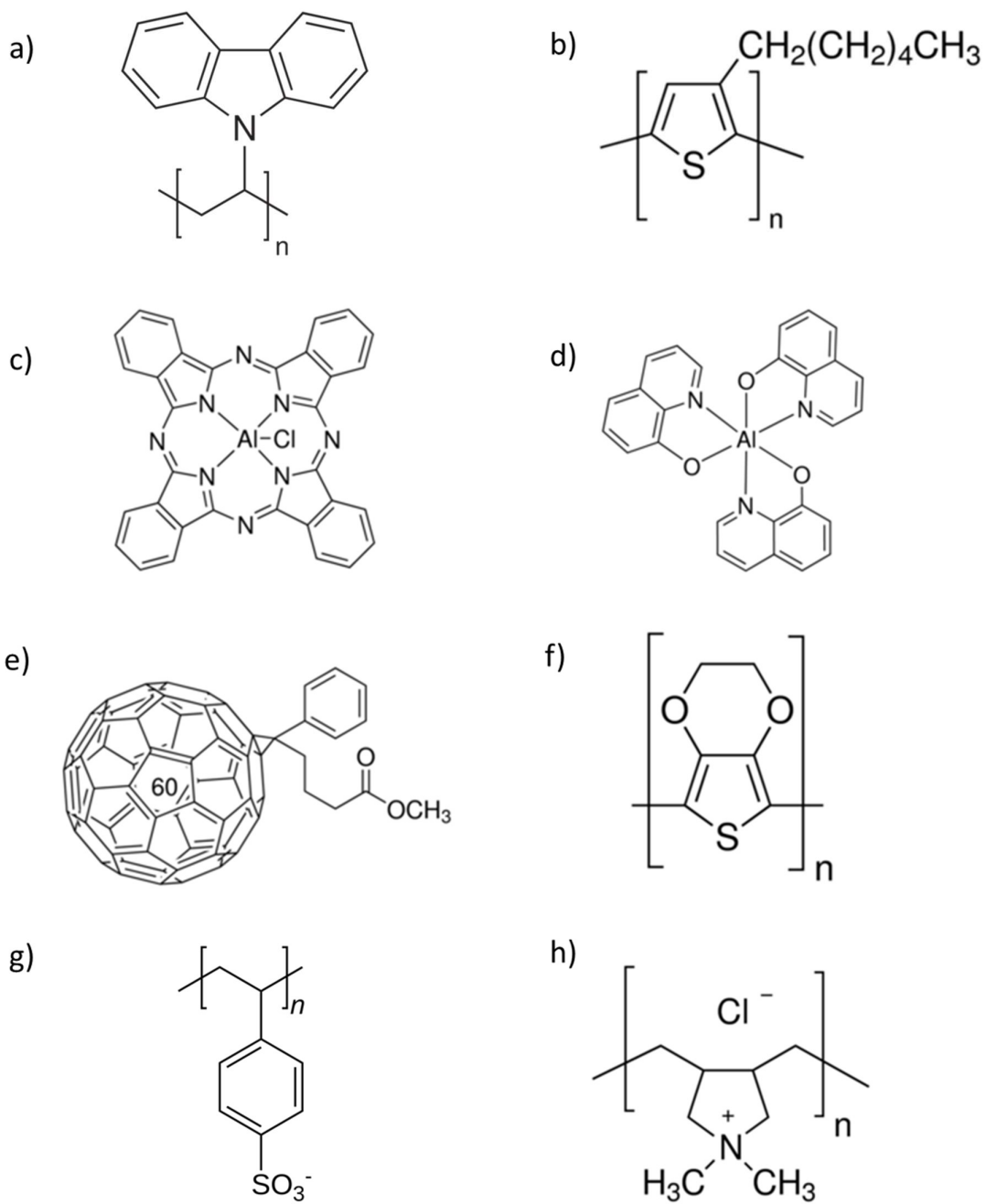


Figura 13: Fórmulas estruturais dos compostos: a) PVK, b) do P3HT, c) ClAlPc, d) Alq3, e) PC60BM, f) PEDOT, g) PSS e h) PDAC.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES/SUSPENSÕES

A suspensão de GO foi fornecida pelo LABPOLN da Universidade de Brasília em meio aquoso de hidróxido de amônio (NH_4OH) $\text{pH}=10$ e usada assim como recebida. A suspensão de RGO foi preparada de acordo com procedimento descrito na literatura⁸⁶ utilizando um balão de fundo redondo de 50 mL em que 10 mL da suspensão de GO $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ foram misturados com 5 μL de solução de hidrazina 24% (em massa) e 35 μL de solução de NH_4OH 30%. O sistema foi mantido sob agitação magnética em banho de glicerina a 90°C por 1 h. Ao término da reação, a suspensão de cor marrom deu lugar a uma de cor preta, o que indica a conversão de GO para RGO. A suspensão foi resfriada a temperatura ambiente e centrifugada por 5 minutos a 8000 RPM para remoção de possíveis aglomerados. Posteriormente a suspensão foi armazenada em um tubo Falcon de 15 mL a temperatura ambiente e ao abrigo da luz.

O NGO foi sintetizado seguindo a proposta de Sahu⁷ com algumas modificações. Num balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 10 mL suspensão de GO (1 g.L^{-1}), fornecido pelo LABPOLN, 200 mg de hidróxido de sódio e 150 mg de ácido cloroacético. A mistura foi mantida sob agitação a 45°C por 4 h. Após este período, a suspensão foi transferida para um béquer e sonicada no sonicador da marca SONI-TECH, modelo SONIFIER 450 por 120 minutos (modo pulsado, 5 segundos, pulso ON e 5 segundos, pulso OFF, com potência de amplitude igual a 250 W). A suspensão resultante foi dialisada (corte de peso molecular de 12000 Daltons) por uma semana com troca diária da água usada no processo. Após a diálise, a suspensão de NGO foi submetida novamente ao processo de sonicação por 120 minutos (modo pulsado, 5 segundos cada ciclo, com potência de amplitude igual a 250 W) e posteriormente centrifugado à 8000 rpm por 30 minutos para remoção de eventuais agregados. A concentração do NGO foi determinada por análise gravimétrica adicionando-se 5 mL de suspensão num cadinho de porcelana mantido por 24 h em estufa a 110°C para secagem.

Para a deposição dos filmes dos polímeros conjugados para o estudo fotofísico, foram preparadas as seguintes soluções e suspensões: PEDOT:PSS,

PSS (1 g.L⁻¹), PDAC (1 g.L⁻¹), GO (0,2 g.L⁻¹, pH = 10), RGO (0,2 g.L⁻¹, pH = 10), PVK (1 g.L⁻¹), P3HT (1 g.L⁻¹) e P3HT + PC60BM (2 g.L⁻¹ 1:1). Os polieletrólitos PDAC e PSS foram dissolvidos diretamente em água ultra-pura com agitação magnética por 30 min. O P3HT e o PVK foram solubilizados em clorofórmio por agitação magnética durante 24 h, ao abrigo da luz. A solução de P3HT + PC60BM foi preparada da mesma maneira pela dissolução dos dois sólidos simultaneamente.

Os filmes empregados na construção dos dispositivos foram depositados com as seguintes soluções e suspensões: PVK (20 g.L⁻¹) e P3HT + PC60BM na proporção de 1:4 (30 g.L⁻¹). As soluções foram preparadas em diclorobenzeno e mantidas em frasco âmbar revestido com papel alumínio e tampa batoque, mantidas sob agitação magnética por 12 horas a 60°C. Trinta minutos antes da deposição, a mistura foi aquecida a 70°C para melhor dispersão dos polímeros.

Para quantificar a geração de ERO da CIAIPc livre em soluções e nas misturas com GO/RGO/NGO foram preparadas amostras em água:etanol (1:10). A geração de ERO pela CIAIPc foi estimulada por radiação de comprimento de onda igual a 660 nm e quantificada de maneira indireta por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE ou EPR, do inglês: *Electron Paramagnetic Resonance*). A calibração do equipamento foi feita com um padrão de CP• (0, 10, 50, 100, 250 e 500 µM) preparado em solução tampão KHB. As amostras de CIAIPc e de CIAIPc com GO/RGO/NGO foram misturadas com uma solução estoque de CMH, preparada em tampão KHB, de modo a obter um volume final de 400 µL e concentração de CMH fixa igual a (400 µM). Foram preparadas amostras de CIAIPc livre nas concentrações de (0,37; 0,75; 1,50; 2,24; 2,62; e 2,99 µg.L⁻¹) e de CIAIPc (2,62 µg.mL⁻¹) com GO, com RGO e com NGO, ambos nas concentrações de 8,3; 16,4; e 24,3 mg.L⁻¹.

Afim de comparações, todas as misturas de CIAIPc com os grafenos, foram repetidas adicionando o copolímero em bloco Pluronic F-127 (PLU) na proporção em massa de 20:1 com os grafenos.

4.2.2 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS E DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE GO, RGO E DOS POLÍMEROS CONJUGADOS PARA ESTUDO FOTOFÍSICO

Previamente à deposição dos filmes, os substratos de vidro foram submetidos a um processo de limpeza. Os substratos foram imersos em solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1, v:v) por 15 min. e em seguida enxaguados com água ultra-pura. Depois, foram imersos em solução RCA ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1, v:v), mantidos a 70°C por 30 min. Em seguida, foram enxaguados com água ultra-pura e depois armazenados num béquer com água ultra-pura e na geladeira (15°C) até o momento de sua utilização.

Os substratos de ITO foram imersos em solução de detergente comercial e mantidos em banho de ultrassom (81 W) por 12 minutos. Depois, foram enxaguados com água ultra-pura e submetidos a um segundo ciclo de banho ultrassom (12 min.), imersos apenas em água ultra-pura. Ao término das etapas, foram armazenados num béquer com água ultra-pura sob refrigeração (15°C) até o momento de sua utilização.

Com o objetivo de identificar o efeito de supressão de luminescência dos polímeros conjugados devido ao GO ou RGO, os polímeros conjugados PVK e o P3HT foram depositados por spin-coating sobre o substrato de vidro recoberto previamente com filmes de GO e RGO, estes depositados por automontagem LBL.

A arquitetura das amostras é ilustrada esquematicamente na Figura 14. Todas as amostras de interesse são constituídas, em ordem de posição, por: 1) substrato de vidro, 2) pré bicamada PDAC/PSS, 3) filmes (PDAC/GO)-n e (PDAC/RGO)-n, com n variando de 1 a 5, e 4) filme de polímero conjugado. A arquitetura da amostra sobre o substrato controle é mostrada na Figura 14.

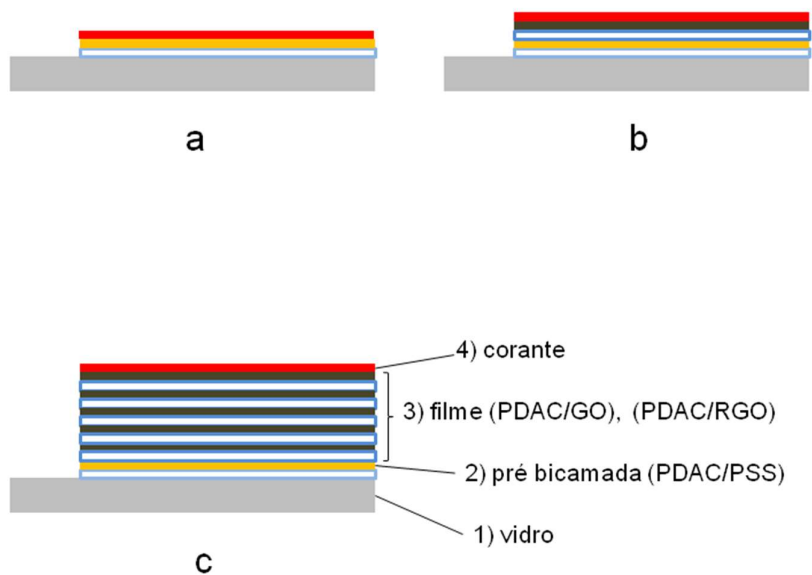


Figura 14: Arquitetura das amostras de (a) polímero conjugado sobre substrato controle apenas com uma pré bicamada (PDAC/PSS)-1, (b) polímero conjugado sobre substrato modificado com uma bicamada (PDAC/GO) ou (PDAC/RGO) e (c) descrição dos componentes de uma amostra contendo o filme supressor à base de GO ou RGO.

A pré bicamada PDAC/PSS tem por objetivo aumentar o número de sítios de adsorção do substrato de vidro e melhorar a adesão dos materiais das camadas posteriormente depositadas. A deposição por automontagem LBL da pré bicamada de PDAC/PSS e dos filmes (PDAC/GO) $_n$ e (PDAC/RGO) $_n$ foi realizada de acordo com o esquema da Figura 15. Para a deposição da pré bicamada de PDAC/PSS, foram realizadas as seguintes etapas, sequencialmente:

- (i) Imersão do substrato por 5 minutos na solução de PDAC (1 g.L⁻¹);
- (ii) Enxágue do substrato/PDAC por 20 s em água ultra-pura mantida em agitação magnética;
- (iii) Secagem do substrato/PDAC com ar comprimido;
- (iv) Imersão do substrato/PDAC por 5 minutos na solução de PSS (1 g.L⁻¹);
- (v) Enxágue do substrato/PDAC/PSS em água ultra-pura mantida em agitação magnética;
- (vi) Secagem do substrato/PDAC/PSS com ar comprimido.

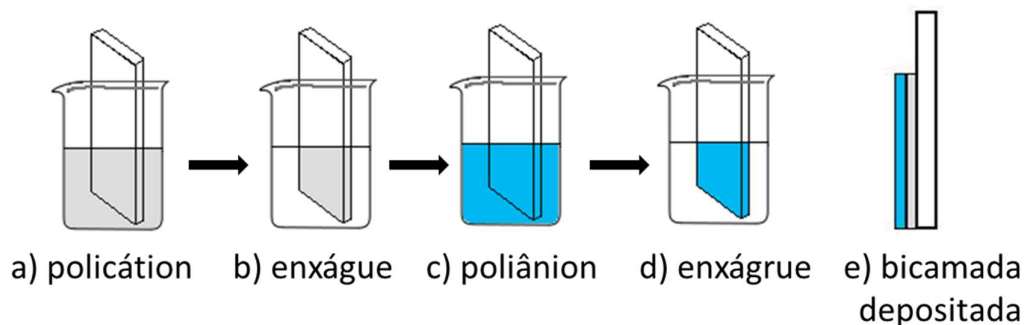


Figura 15: Representação do processo de deposição de filmes finos via LBL.

Os filmes (PDAC/GO)_n e (PDAC/RGO)_n foram depositados com número variado de bicamadas, com $n = 1, 2, 3, 4, \text{ e } 5$. Os filmes com número variado de bicamadas permitem simular diferentes concentrações de GO/RGO e de espessura do seu respectivo filme. Para a deposição desses filmes, foram realizadas as seguintes etapas, sequencialmente:

- (i) Imersão do substrato/(PDAC/PSS)₁ por 5 minutos na solução de PDAC (1 g.L⁻¹);
- (ii) Enxágue do substrato/(PDAC/PSS)₁/PDAC por 20 s em água ultra-pura mantida em agitação magnética;
- (iii) Secagem do substrato/(PDAC/PSS)₁/PDAC com ar comprimido;
- (iv) Imersão do substrato/(PDAC/PSS)₁/PDAC por 5 minutos na suspensão de GO (0,2 g.L⁻¹);
- (v) Enxágue do substrato/(PDAC/PSS)₁/(PDAC/GO)₁ em água ultra-pura mantida em agitação magnética;
- (vi) Secagem do substrato/(PDAC/PSS)₁/(PDAC/GO)₁ com ar comprimido.

Este procedimento foi repetido de 1 até 5 vezes para a obtenção das amostras com número variado de bicamadas. A deposição dos filmes (PDAC/RGO)_n foi realizada de modo idêntico, apenas substituindo a suspensão de GO por uma de RGO.

A deposição de P3HT e PVK para o estudo fotofísico foi realizada por *spin-coating* num equipamento da marca Laurell, modelo ws-400b-6npp/lite, disponibilizado pelo Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI) do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB. O procedimento empregado, sem otimização, consistiu em: i) aplicar 250 μL da solução de polímero sobre o

substrato centrifugado à rotação de 3000 rpm e ii) manutenção da rotação à 3000 rpm durante 45 s. Cada polímero foi depositado num substrato controle, modificado apenas com uma pré bicamada PDAC/PSS (Figura 14.a), e nos substratos modificados com número variado de bicamadas PDAC/GO e PDAC/RGO (Figura 14.b e Figura 14.c).

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA

Os espectros de absorção na região do UV-vis dos materiais foram obtidos com espectrofotômetro Agilent Cary 8454 (Agilent technologies). Foram levantadas curvas de calibração para as soluções/suspensões de GO, RGO, NGO, PVK, P3HT e CIAIPc, e o espectro da mistura P3HT+PC60BM (1:1) 0,0332 g.L⁻¹ no intervalo de 250 a 800 nm. Os espectros de absorção dos filmes finos preparados por LBL e por casting foram coletados no intervalo de 300 a 800 nm. Para se manter uma absorbância máxima de 2 unidades arbitrárias as soluções/suspensões foram diluídas nos mesmos solventes e procedimentos em que foram preparadas previamente.

Os espectros de emissão foram obtidos com um espectrofluorímetro Fluorlog-3 (HORIBA Scientific). Afim de se obter melhor resolução nos espectros foi realizada a análise exploratória de emissão de cada material depositado e em solução/suspensão além de controlar as espessuras das fendas de entrada e saída que controlam, respectivamente, a quantidade de luz incidente na amostra e coletada na fotodetectora. A análise exploratória consiste em excitar a amostra em diferentes comprimentos de onda e coletar seus espectros de emissão. A partir desta análise determina-se regiões de excitação e emissão da amostra. Após esta etapa, o espectro de excitação das amostras foi obtido para o comprimento de onda de máxima emissão determinado previamente na análise exploratória. Foram utilizadas, respectivamente, as espessuras de fenda de entrada e saída iguais a 1 nm e 5 nm para as suspensões de PVK, GO e RGO; 1 nm e 2 nm para as suspensões de P3HT e P3HT+PC60BM; 6 nm e 6 nm para soluções de CIAIPc e suas misturas com o grafeno; e 2 nm e 5 nm para os filmes de P3HT, P3HT+PC60BM e PVK;

As medidas de emissão resolvidas no tempo das amostras de CIAIPc, livre e em suas misturas com o GO/RGO/NGO, foram obtidas num

espectrofotômetro da Applied Photophysics modelo LKS-80 ns com um laser Nd:YAG da marca QUANTEL modelo Brio equipado com Oscilador Paramétrico Ótico (OPO) operando com energia de 1,5 mJ.pulso⁻¹ ao excitar a amostra de CIAIPc e suas misturas em 600 nm. Todas as medidas foram realizadas com as amostras em ambiente inerte de N₂. Essas medidas foram obtidas pelo professor Antônio O. T.Patrocínio da Universidade Federal de Uberlândia.

4.2.3.1 DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO

A deconvolução dos espectros de absorção e emissão foi realizada no programa OriginPro v9.0. A quantidade de curvas existentes em cada deconvolução foi determinada através da ferramenta *Find Peaks* pelo método da derivada segunda.

Para gerar as curvas deconvoluídas, utilizou-se funções tipo gaussianas através da ferramenta *Multiple Peak Fit* com a quantidade de curvas determinadas previamente pelo procedimento de deconvolução dos espectros. As curvas geradas foram ajustadas pela ferramenta *Multiple Peak Fit* até que fosse atingido o critério de convergência padrão do programa ($\chi^2 < 10^{-9}$).

4.2.4 CARACTERIZAÇÃO DO GO, RGO E NGO

A presença de grupos funcionais nas amostras de GO, RGO e NGO secos em estufa a 110°C por 24 h foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) com um espectrômetro da Varian modelo 640-IR na faixa de 800-4000 cm⁻¹ (32 leituras e 0,18 cm⁻¹ de resolução).

As medidas fotofísicas de absorção e emissão das amostras de GO, RGO e NGO em suspensão e depositados via LBL (GO/RGO) já foram descritas na seção anterior.

O diâmetro hidrodinâmico (DH) e o índice de polidispersividade (PDI) das amostras em suspensão foram determinadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) com um Malvern Zeta Sizer Nano Zs. As amostras foram diluídas nos mesmos solventes em que foram preparadas conforme a necessidade das medidas para se obter melhor resolução dos resultados.

Medidas de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas com um equipamento da Shimadzu modelo SPM-9600 operando em modo dinâmico com contato intermitente com possibilidade de varredura de 125 μm nas direções X-Y e 7 μm na direção Z. Para realizar as medidas 2 μL da suspensão de GO/RGO/NGO ($0,05 \text{ g.L}^{-1}$) foram depositados sobre uma superfície de mica e imediatamente após, as medidas foram realizadas com frequência de ressonância de operação igual a 260 KHz.

4.2.5 CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Todas as etapas de construção dos dispositivos (célula solar e OLED) foram realizadas no laboratório do Grupo de Eletrônica Molecular da Escola Politécnica da USP. A definição dos contatos no substrato de ITO, limpeza, deposição das camada transportadora de lacunas e camada ativa (absorvedora e emissora) foram realizadas em condição normal de laboratório, enquanto a deposição do catodo e encapsulamento do dispositivo foram realizadas dentro de uma glove box para controle da atmosfera (N_2). Ambos os dispositivos foram construídos sobre substrato de ITO (dimensões: 2,5 cm x 2,5 cm x 0,1 cm). Na

Figura 16 são apresentadas ilustrações esquemáticas e fotografias dos dispositivos construídos.

**Conforme a ilustração esquemática das
Figura 16.a e**

Figura 16.b, a célula solar e o OLED são formados de um anodo (a) (ITO), (b) recoberto com uma camada transportadora de lacunas (HTL), (c) camada absorvedora/emissora e (d) catodo de Al. No caso dos OLEDs, há uma camada adicional transportadora de elétrons (ETL), depositada entre a camada emissora e o catodo.

Foram construídas sete arquiteturas diferentes de células solares:

- 1 – ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al
- 2 – ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/GO/Al
- 3 – ITO/P3HT+PC60BM/GO/Al
- 4 – ITO/GO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al
- 5 – ITO/(PDAC/GO)_n/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al
- 6 – ITO/RGO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al
- 7 – ITO/(PDAC/RGO)_n/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al

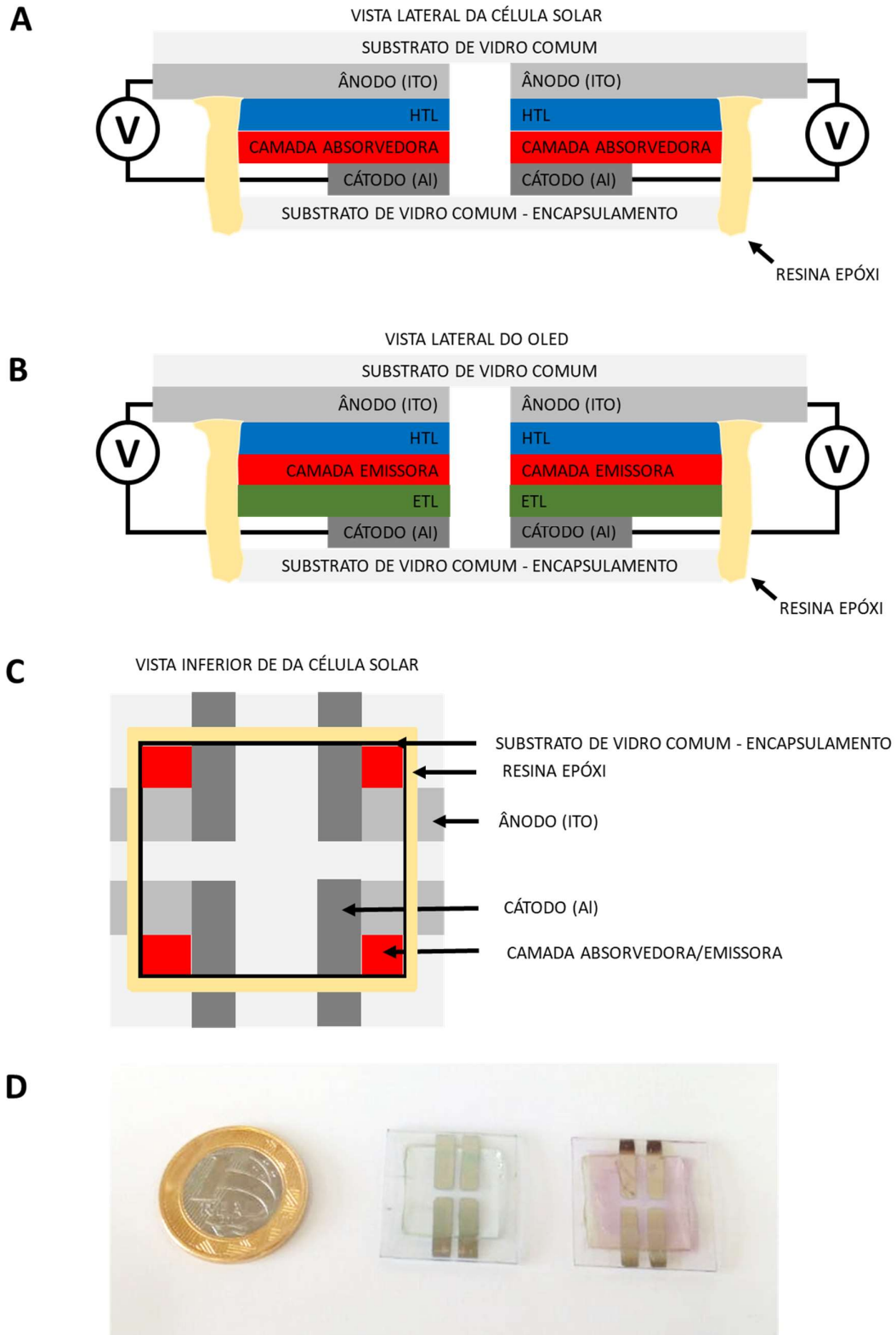


Figura 16: Representação da vista lateral da a) célula solar e do b) OLED e da vista superior c) da célula solar. d) Imagem dos dispositivos célula solar (direita), OLED (centro) e de uma moeda de 1 real (esquerda).

Foram construídas 6 arquiteturas de OLEDs:

1 – ITO/PVK/Alq3/Al

2 – ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al

3 – ITO/(PDAC/GO)_n/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al

4 – ITO/(PDAC/RGO)_n/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al

5 – ITO/(PDAC/GO)_n/PVK/Alq3/Al

6 – ITO/(PDAC/RGO)_n/PVK/Alq3/Al

A geometria dos contatos no substrato de ITO foi, antes da limpeza, definida com fita adesiva do tipo Scotch com aproximadamente 5 mm de largura. Posteriormente, as partes desprotegidas de fita adesiva foram corroídas com uma mistura de zinco metálico em pó dissolvido em HCl com o auxílio de um cotonete conforme representado na Figura 17. Depois disso, os substratos com geometria definida foram alocados num suporte adequado de modo que toda a superfície superior e inferior deles permanecesse exposta ao processo de limpeza. Os substratos foram completamente imersos num béquer contendo acetona em temperatura de ebulição por 10 minutos, em seguida foram enxaguados com água ultrapura e imersos num béquer contendo álcool isopropílico em temperatura de ebulição por mais 10 minutos. Posteriormente, os substratos foram enxaguados com água ultrapura e utilizados logo em seguida para a deposição dos filmes.

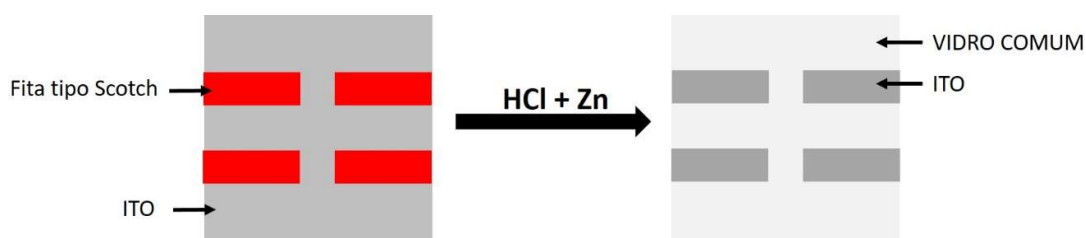


Figura 17: Representação do processo de remoção de ITO em regiões delimitadas do substrato de vidro comum com HCl e Zn em pó.

As camadas de GO e RGO foram depositadas por LBL, conforme procedimento descrito no capítulo 4.2.2. Excepcionalmente nas arquiteturas 2 e 3 das células solares foi realizada a deposição por *casting* do GO sobre a camada absorvedora com o objetivo de avaliar a transferência de elétrons da camada ativa composta por P3HT+PC60BM para o GO.

As camadas de PEDOT:PSS foram depositadas por *spin coating*, dispersando-se 1 mL de suspensão no centro do substrato de ITO e mantendo-se rotação por 40 segundos a 3000 rpm, com rampa de aceleração de 1 segundo e desaceleração de 1 segundo. Após a deposição parte do filme depositado mais próximo da borda do substrato foi removida cuidadosamente com um cotonete embebido em água destilada e imediatamente foram aquecidos sobre uma placa de aquecimento a 110°C por 12 minutos para acelerar a evaporação da água.

As camadas de P3HT + PC60BM e PVK foram depositadas via spin-coating dispersando 500 µL de suspensão sobre o substrato de ITO + HTL seguida de rotação a 600 RPM por 45 s. Após a deposição de cada camada parte do filme depositado mais próximo da borda do substrato foi removida cuidadosamente com um cotonete embebido em diclorobenzeno e imediatamente, os filmes foram aquecidos sobre uma placa de aquecimento a 110°C por 5 minutos para acelerar a evaporação do solvente. Ao final da secagem, os dispositivos, ainda parcialmente construídos, foram transferidos para a glove box e mantidos em atmosfera de N₂ por 24 horas para completa secagem dos filmes.

Para a deposição da camada de GO via casting dispersou-se 850 µL de suspensão de GO (35,7 mg.L⁻¹) sobre o substrato de vidro + HTL + camada ativa logo após a remoção do solvente da camada ativa na placa de aquecimento e manteve-se o substrato por 12 minutos a 110°C em estufa sob pressão reduzida (160 mmHg) para evaporação da água da suspensão de GO. Ao final da secagem parte do filme depositado mais próximo da borda do substrato foi removida cuidadosamente com um cotonete embebido em água destilada e em seguida os dispositivos, ainda parcialmente construídos, foram transferidos para a glove box e mantidos em atmosfera de N₂ por 24 horas para completa secagem dos filmes.

A deposição do Alq3 (ETL, neste trabalho usada apenas nos OLEDs) e do catodo de Al (para ambos os dispositivos) foi realizada por evaporação sob vácuo, num reator embutido na glove box. As amostras foram cobertas com máscaras metálicas para definir a área de deposição do Alq3 e do catodo, conforme ilustrado na

Figura 18, e mantidas em vácuo (10^{-6} mbar) por 12 horas. Após esse período os materiais (Alq3 ou Al) foram aquecidos em cadinho de tungstênio e depositados com taxa de evaporação igual a $10 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ (para Al) e $100 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ (para Alq3) até a deposição de uma camada de espessura igual a 100 nm.

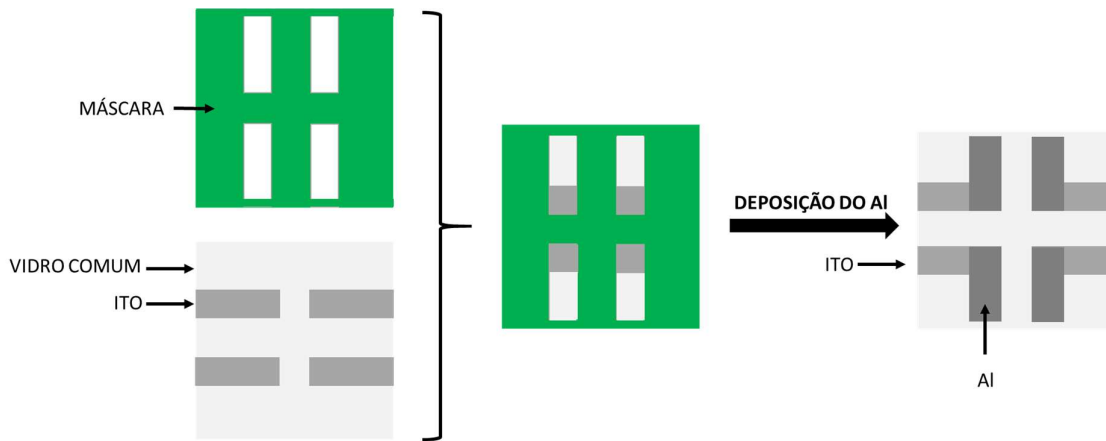


Figura 18: Representação da máscara utilizada no processo de deposição da camada de Al nos dispositivos.

Após essa etapa, os dispositivos foram removidos do reator para dentro da glove box, sem qualquer contato com atmosfera do ambiente, onde foram selados com substrato de vidro colado com resina epóxi (Araldite®) de secagem rápida. Os dispositivos foram mantidos por 2 h dentro da glove box até a secagem completa do encapsulamento e removidos posteriormente para a caracterização elétrica realizada fora da glove box.

4.2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES

Foram obtidas curvas de corrente-tensão no escuro e sob iluminação solar simulada AM 1,0 das células solares construídas. A luz solar simulada foi gerada por um simulador solar da marca Solar Light Xenom Lampo Power Supply modelo PMA 2144 com lâmpada de xenônio. A lâmpada foi calibrada para fornecer uma potência de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ com um data Logger modelo PMA 2100 e

um piranômetro modelo PMA 2144. O espectro de emissão do simulador foi coletado com o espectrofotômetro da Ocean Optics USB 2000.

As curvas de tensão das células solares sob iluminação solar e no escuro foram obtidas com uma fonte/medidor Kiethley modelo 2425 de forma automatizada no intervalo de -1 V a +1 V com passo de 0,1 V e corrente limitada a 50 mA.

4.2.7 CARACTERIZAÇÃO DOS OLEDs

Foram obtidas curvas de eletroluminescência, diagrama de cromaticidade e o espectro de emissão de emissão dos OLEDs construídos.

Os dispositivos foram polarizados no equipamento Keithley Modelo 2410 de forma automatizada sendo submetidos a uma tensão variável entre 0 V e 30 V.

Para obter as intensidades luminosas e as coordenadas de cromaticidade dos OLEDs utilizou-se um luminômetro da Minolta modelo Ls-100.

A tensão fornecida que resultou em maior intensidade luminosa foi utilizado para se obter os espectros de emissão dos OLEDs com o espectrofotômetro da Ocean Optics USB 2000.

4.2.8 GERAÇÃO DE ERO MONITORADA POR EPR

Para quantificar as ERO geradas pela CIAIPc estimulada com luz de comprimento de onda igual a 660 nm utilizou-se de medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). As análises foram conduzidas pelo professor Paulo Eduardo N. Souza do Laboratório de Software e Instrumentação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília, num espectrômetro da marca Bruker, modelo EMXplus, equipado com cavidade de alta sensibilidade (Bruker ER 4119HS). A irradiação das amostras com luz em 660 nm foi realizada por um equipamento desenvolvido e fornecido pelo mesmo laboratório.

As amostras foram preparadas conforme procedimento descrito em 4.2.1 em recipientes eppendorf de 1,5 mL e imediatamente após o preparo foram irradiadas com uma lâmpada de LED 660 nm com potência de 130 mW.cm⁻² por 1 minuto conforme apresentado na Figura 19. Imediatamente após a irradiação a amostra foi transferida para um capilar de vidro em que se realizou a medida de EPR. As medidas de ressonância foram realizadas utilizando 2 mW de potência,

modulação de amplitude de 5G, frequência de modulação de 100 KHz e 200 G de parâmetro para largura das bandas de resposta espectral.

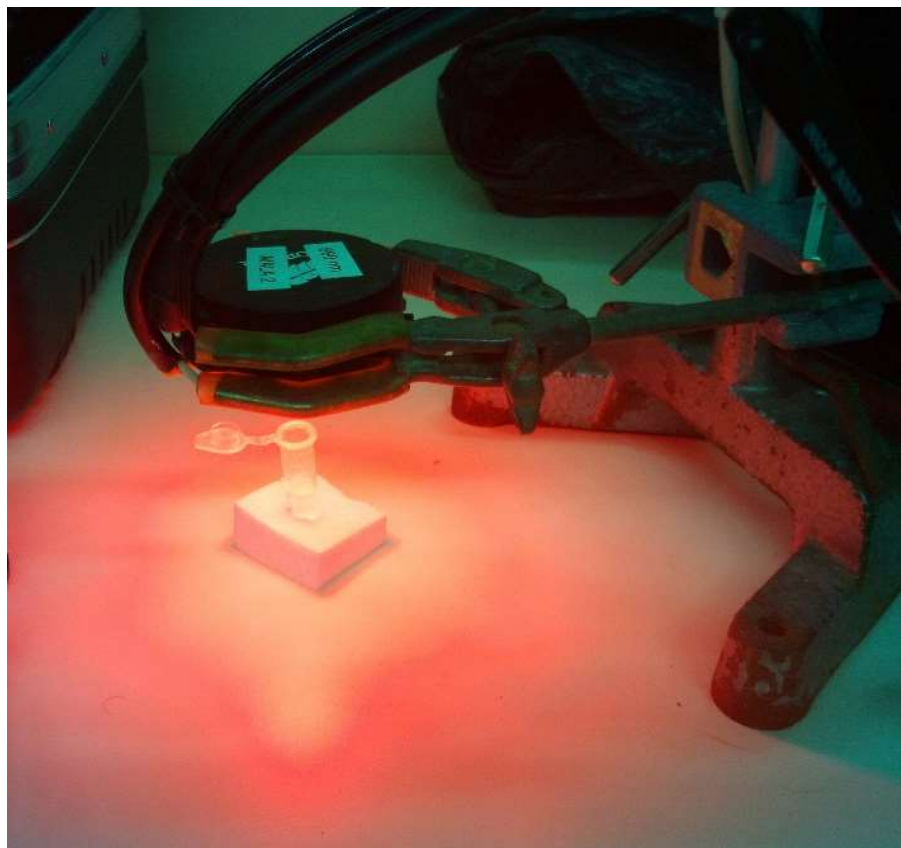


Figura 19: Amostra de CIAIPc sendo irradiada por luz de 660 nm para geração de ERO.

A ERO produzida pela CIAIPc com o estímulo de radiação é imediatamente consumido pelo CMH em suspensão na proporção de 1:1. O CMH do meio reacional funciona como sonda de spin para elétrons desemparelhados e ao reagir com estas ERO o CMH é consumido e forma o radical CM^{\bullet} . Esta espécie radicalar é quantificada no EPR sendo assim possível a quantificação de ERO gerada pela CIAIPc.⁸⁷

A concentração ótima de CIAIPc para realizar os estudos com o GO/RGO/NGO foi definida como a concentração que gerasse a maior quantidade de ERO no sistema. Para se determinar a concentração ótima de CIAIPc foram realizadas medidas de geração de ERO em soluções de CIAIPc com diferentes concentrações 0,37; 0,75; 1,50; 2,24; 2,62; e 2,99 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Determinada a concentração ótima, observando maior geração de ERO antes do regime de

saturação da curva, preparou-se as amostras contendo as misturas da CIAIPc na concentração ótima ($2,62 \mu\text{g.mL}^{-1}$) com o GO/RGO/NGO em diferentes concentrações ($1,31$; $2,62$; e $5,24 \mu\text{g.mL}^{-1}$) para se avaliar possível efeito de supressão da geração de ERO pela CIAIPc.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO GO, RGO E NGO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados com o GO, RGO e NGO para sua caracterização estrutural e morfológica por espectroscopia de absorção UV-vis, emissão em estado estacionário, ATR-FTIR, DH e AFM.

Na Figura 20 são apresentados os espectros ATR-FTIR do GO, RGO e NGO.

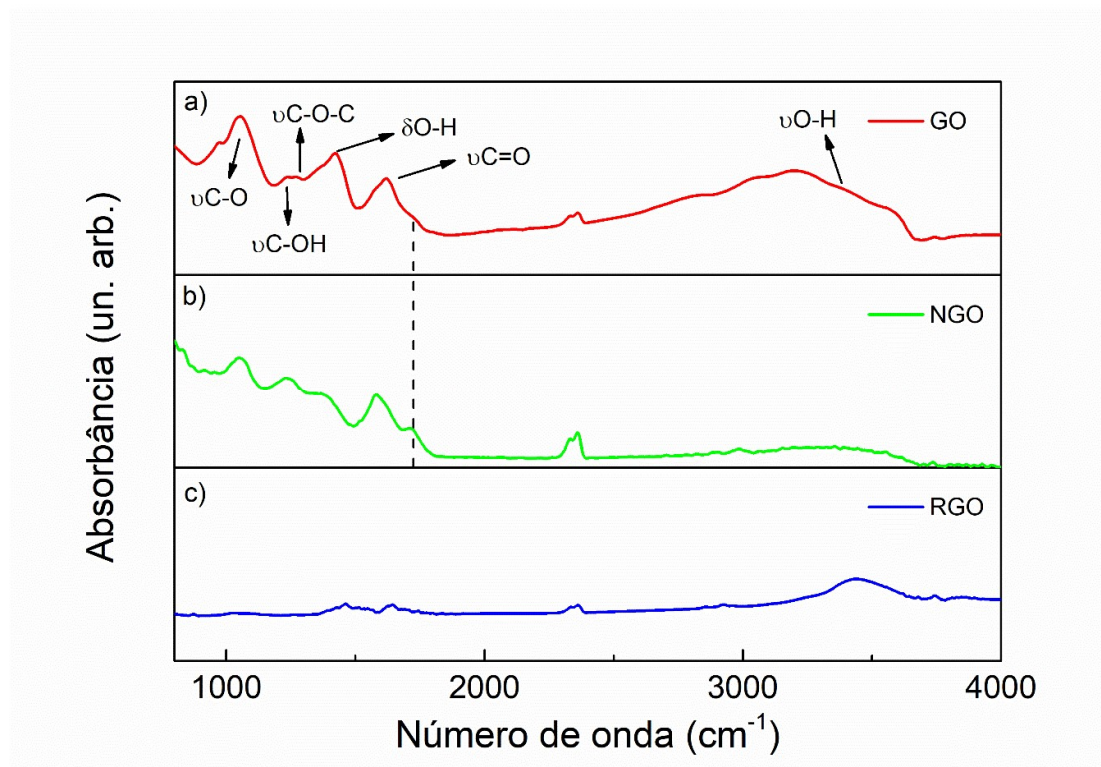


Figura 20: Espectro de ATR-FTIR do (a) GO, (b) NGO e (c) RGO. A linha tracejada indica a região de estiramento da carbonila.

No espectro do GO (Figura 20.a) é possível identificar grupos hidroxila de álcoois ($\nu\text{O-H}$, 3610 cm^{-1} ; $\delta\text{O-H}$, 1421 cm^{-1} ; $\nu\text{C-O}$, 1055 cm^{-1} ; $\nu\text{C-OH}$, 1240 cm^{-1}) e grupos éteres ($\nu\text{C-O-C}$, 1271 cm^{-1}) além de carbono sp^2 da ligação C=C (1620 cm^{-1}). O estiramento da ligação C=O dos grupos carbonil sofre um pequeno deslocamento ($1720\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1650\text{ cm}^{-1}$) devido às estabilizações por interação

intermolecular e ligações de hidrogênio. Estas estruturas químicas confirmam a oxidação do grafite. A formação do NGO (Figura 20.b), pela adição do ácido cloroacético à suspensão de GO, confirma-se com a maior expressão do estiramento carbonil em 1720 cm^{-1} devido à maior quantidade dos grupos de ácido carboxílico existentes na nova estrutura. Por fim, a redução do GO se confirma na Figura 20.c com o desaparecimento das bandas associadas às estruturas oxigenadas dando origem ao RGO após o processo de redução química com hidrazina.

Os espectros de absorção UV-vis das suspensões de GO, NGO e RGO são apresentados na Figura 21. Nos espectros do GO e NGO é possível identificar uma banda intensa em 229 nm , atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos domínios grafiticos e uma absorção mais fraca em 300 nm , atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ em carbonilas. O espectro do RGO apresenta uma única absorção intensa em 269 nm devida à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos domínios grafiticos. A posição da banda é deslocada para o vermelho em relação ao GO, pois com a redução há um aumento da extensão da conjugação.

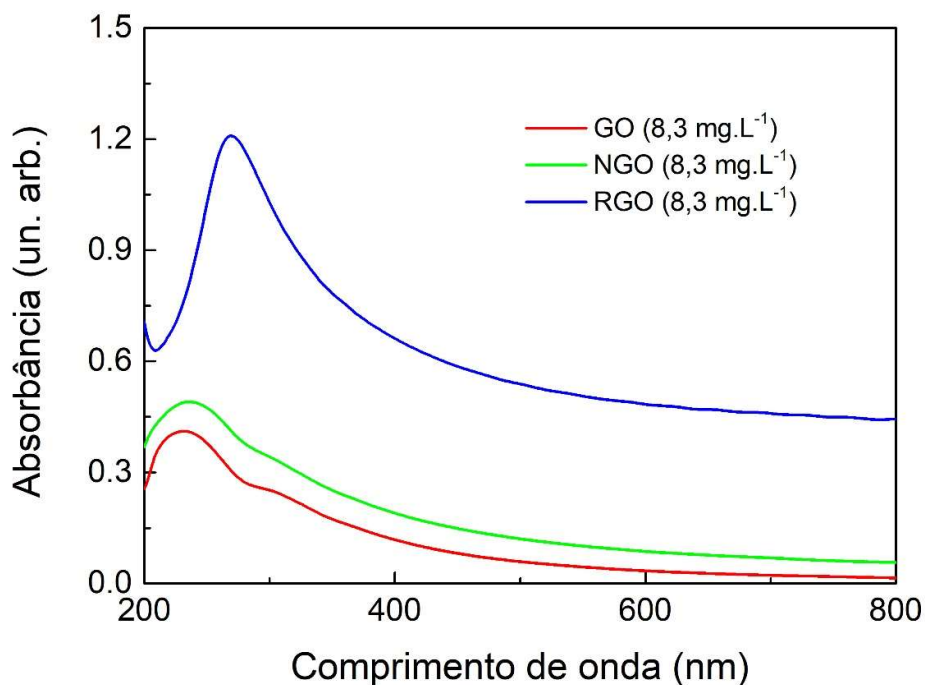


Figura 21: Espectro de absorção UV-vis das suspensões de GO, NGO e RGO ($8,30\text{ mg.L}^{-1}$).

As amostras de GO, RGO e o NGO, tanto em suspensão quanto em filmes, não apresentaram qualquer emissão quando excitados na faixa de 200 nm a 750 nm. Devido ao fato desses materiais apresentarem band-gap próximo de zero, a emissão radioativa não é comum, pois é dependente de defeitos e vacâncias na folha em que grupos carbonílicos e hidroxila devem estar vizinhos à carbonos com hibridização sp^3 ⁸⁸.

O diâmetro hidrodinâmico das amostras de GO, de RGO e de NGO preparadas foram determinadas e são apresentadas na Tabela 1. O diâmetro hidrodinâmico dos óxidos de grafeno fornece um indicativo, ainda que indireto, do tamanho das folhas. Observa-se um tamanho similar entre as folhas de GO e RGO, na ordem de 430 nm. Este resultado é esperado, visto que o RGO foi obtido a partir do GO por redução química dos grupos oxigenados. O NGO apresenta tamanho bastante reduzido, aproximadamente 180 nm, uma vez que o processo de carboxilação do GO favorece a quebra das folhas sob a ação do ultrassom.

Tabela 1: Diâmetro hidrodinâmico (nm) de amostras coloidais de GO, de RGO e de NGO.

Amostra	DH (nm)	PDI (nm)
GO	438.9 ± 19.9	0.33 ± 0.087
RGO	430.2 ± 10.6	0.26 ± 0.011
NGO	182.1 ± 1.1	0.26 ± 0.006

As imagens de AFM e o perfil topográfico das amostras de GO, NGO e RGO são apresentadas na Figura 23. As estruturas do GO (Figura 23.a e Figura 23.b) e RGO (Figura 23.i e Figura 23.j) apresentaram dimensões similares entre si com folhas variando de tamanho, a partir de 300 nm até mais de 500 nm de comprimento/largura. As estruturas de NGO (Figura 23.e e Figura 23.f) apresentaram dimensões de folhas com tamanho bem inferior às de GO e de RGO. As imagens de AFM também confirmam a existência de folhas isoladas do GO (Figura 23.c e Figura 23.d) e RGO (Figura 23.k e Figura 23.l). Nota-se também que as folhas de GO e RGO têm espessura de aproximadamente 1 nm. As imagens da amostra de NGO mostram aglomerados, cuja altura pode atingir

até 10 nm. O tamanho reduzido das folhas de NGO aumenta a energia de superfície, que é minimizada com a aglomeração.

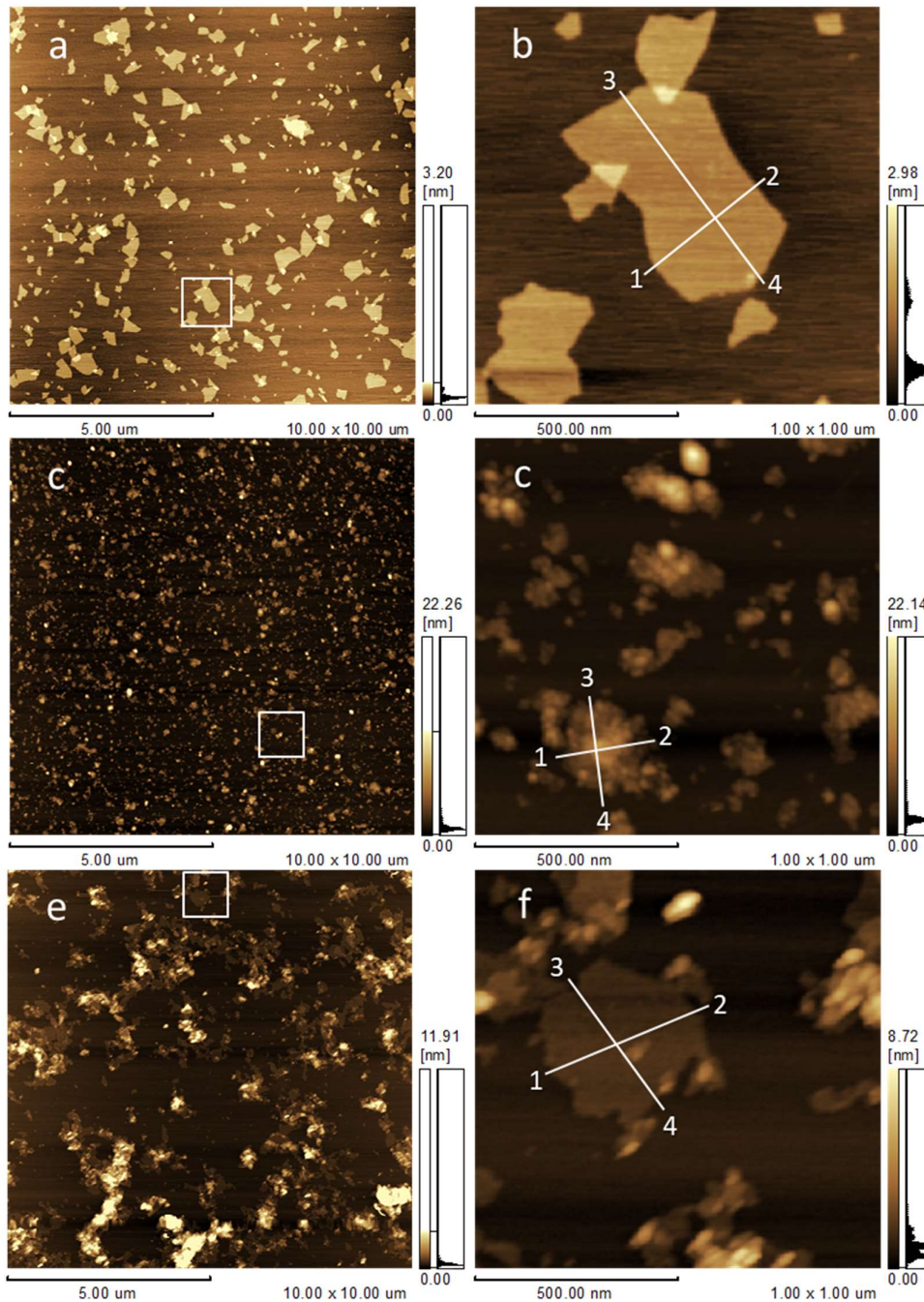


Figura 22: Imagens representativas de microscopia de força atômica do (a, b) GO, (c, d) NGO e (e, f) RGO.

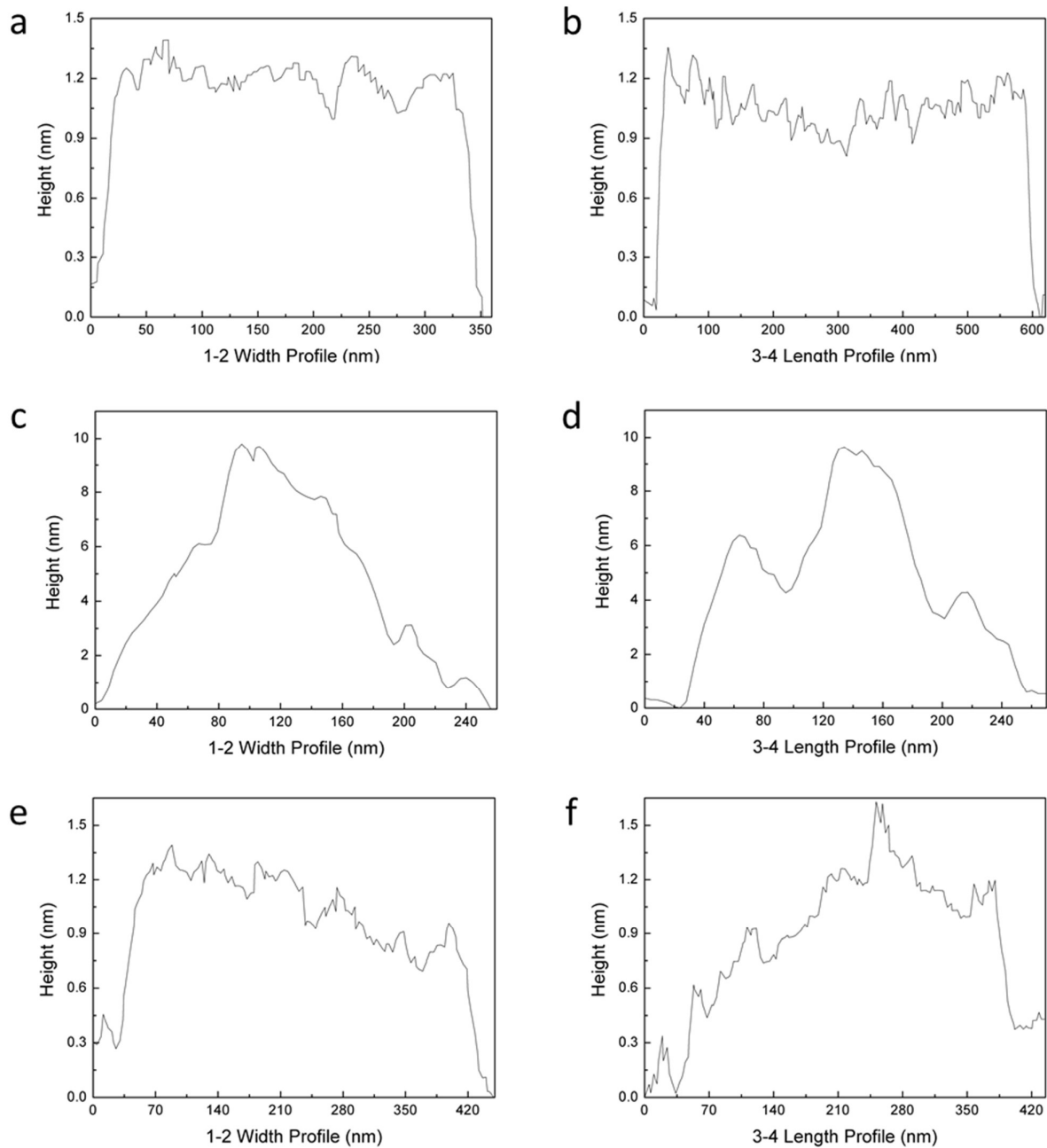


Figura 23: Imagens representativas de microscopia de análises topográficas do (a, b) GO, (c, d) NGO e (e, f) RGO.

5.2 COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DO PVK E P3HT ADSORVIDOS SOBRE FILMES DE GO/RGO

Fenômenos de transferência de carga e energia estão presentes em diversos dispositivos como células solares, diodos emissores de luz, capacitores, sensores químicos, fotocatalisadores, terapia fotodinâmica, dentre outros. Estes processos tem origem eletrônica e podem intervir de maneira positiva ou negativa no funcionamento destes dispositivos. A análise da estrutura eletrônica dos materiais utilizados nestes processos permite a melhor utilização dos mesmos além da possibilidade de otimizar suas funções.

Nesta seção são apresentados os resultados preliminares do estudo por espectroscopia de absorção e emissão UV-vis dos polímeros conjugados depositados sobre os substratos modificados com filmes finos de PDAC/GO e PDAC/RGO. Os resultados são apresentados para cada polímero conjugado em separado. A discussão é feita com base nos diagramas de energia orbital dos diferentes materiais envolvidos, cujos níveis de energia são obtidos dos espectros de absorção e também de dados compilados da literatura.

5.2.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE GO E RGO

O crescimento dos filmes de GO e RGO depositados no substrato via LBL com PDAC é monitorado por espectroscopia de absorção no UV-vis. A quantidade de GO e de RGO depositada é diretamente proporcional ao número de camadas depositadas conforme se verifica na Figura 24.a e Figura 24.b, respectivamente.

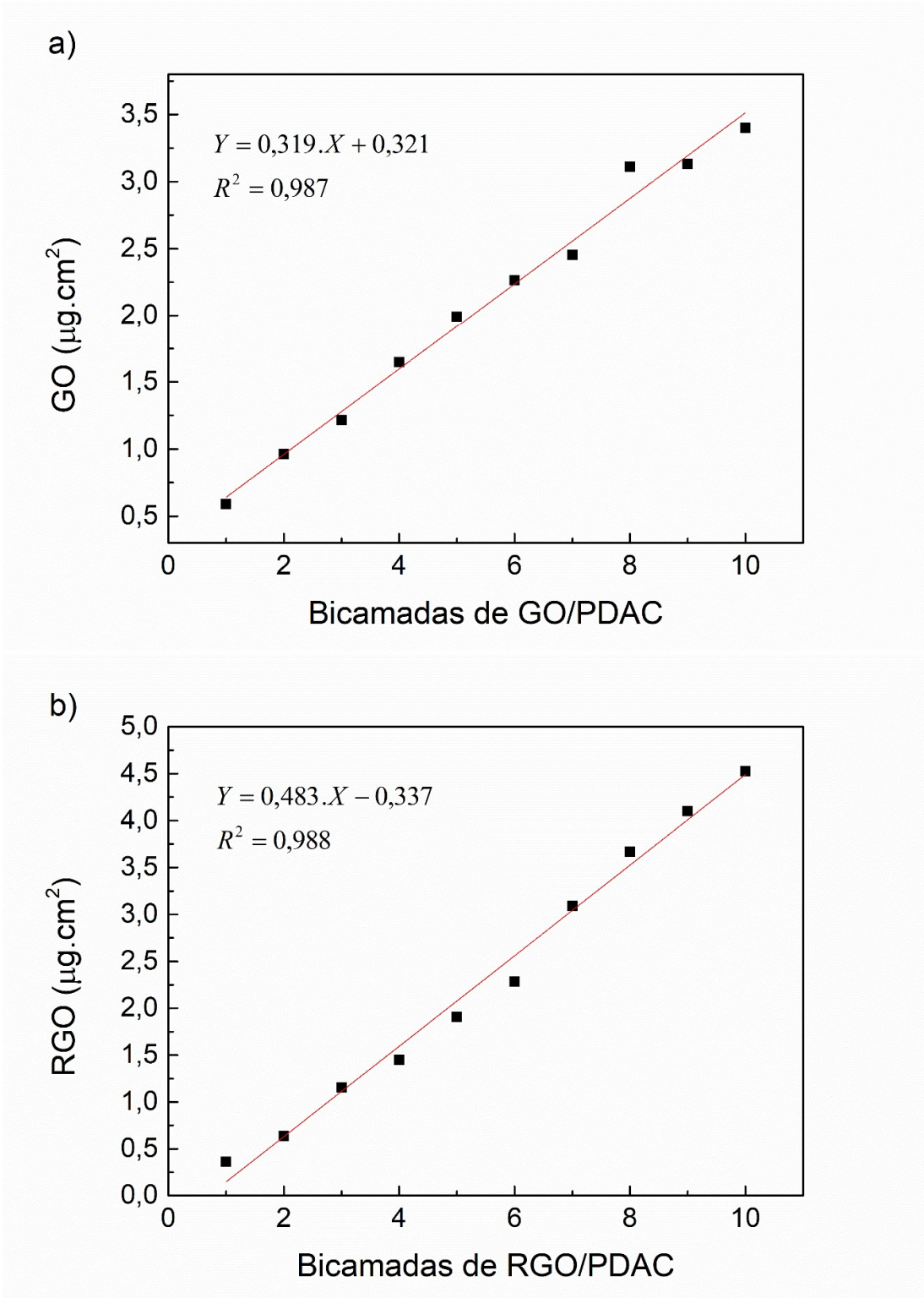


Figura 24: Deposição da massa de a) GO e de b) RGO em função do número de bicamadas GO(RGO)/PDAC depositadas.

A deposição dos filmes via LBL por imersão obedece a um mecanismo de nucleação e crescimento. Sendo assim, as primeiras camadas depositadas recobrem apenas uma fração da superfície do substrato com folhas de GO que se agrupam em pequenos núcleos (formação de núcleos). Como principal consequência, as primeiras camadas de GO não são contínuas devido aos espaços vazios entre os núcleos de crescimento⁶⁰. À medida em que mais camadas são depositadas, os espaços entre os núcleos são ocupados com mais folhas de GO até que toda superfície do substrato seja recoberta. De fato, para cada par de materiais empregados na deposição por LBL, existe uma quantidade mínima de bicamadas que resulta no recobrimento da superfície e permite a percolação das folhas. Para filmes de PDAC/RGO este valor é em torno de 5 bicamadas^{17,89}.

5.2.2 PVK

O espectro de absorção do PVK em solução de clorofórmio é apresentado na Figura 37. O espectro apresenta bandas intensas e estreitas na região do ultravioleta, com máximos em 262 nm (4,73 eV), 288 nm (4,305 eV), 295 nm (4,203 eV), 320 nm (3,875 eV), 330nm (3,757 eV) e 344 nm (3,604 eV). Os agregados poliméricos, assim como regiões que apresentam fortes interações intermoleculares como as de ligação hidrogênio, podem resultar na formação e na deformação de bandas de absorção/emissão dos polímeros. Também são relatados deslocamentos batocrômicos e hipsocrômicos conforme o arranjo organizacional do polímero nas formas amorfa ou cristalina; e à existência de ligações cruzadas⁹⁰. Tais fatores tornam complexa a análise do espectro de absorção de materiais poliméricos tornando inviável ou demasiadamente dispendiosa a deconvolução. Devido à complexidade do espectro da dispersão de PVK apresentada, não foi possível realizar a deconvolução.

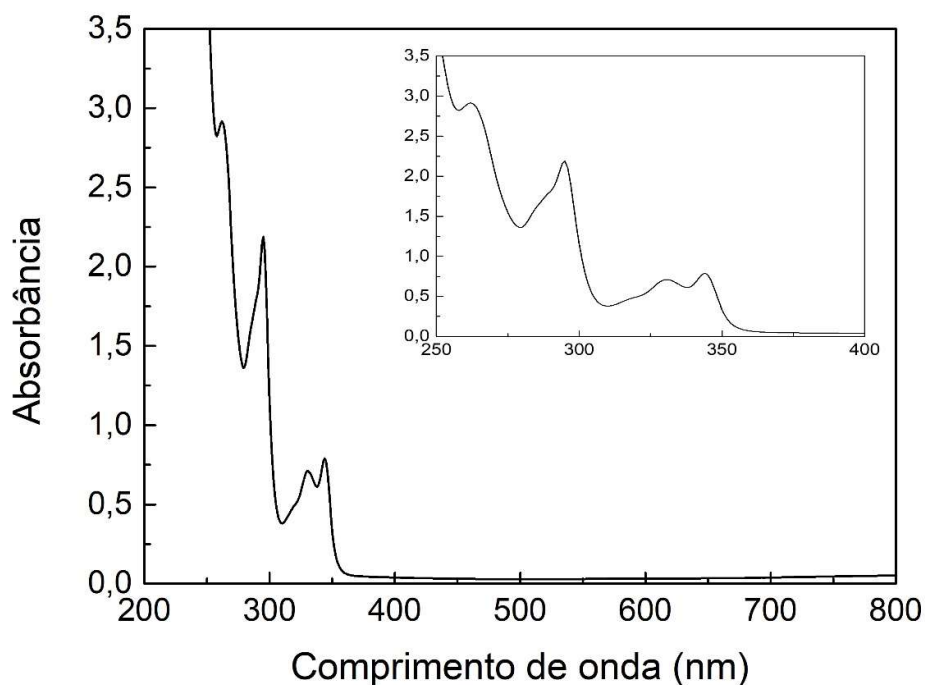


Figura 25: Espectro de absorção do PVK em clorofórmio (0,01 g.L⁻¹).

Os espectros normalizados de absorção e fluorescência da solução de PVK não se apresentaram espelhados (Figura 26). Observa-se 3 regiões intensas de absorção/excitação do PVK e apenas uma região de emissão indicando que estados eletrônicos excitados (n) mais elevados estão sendo acessados ($S_{0,m} \rightarrow S_{n,m}$ com $n \geq 1$) e pela regra de Kasha o decaimento ocorre somente do estado excitado mais baixo ($S_{1,m} \rightarrow S_{0,m}$). Conforme estimado pelo princípio de Franck-Condon a interseção entre os espectros de absorção e emissão ocorre em 350 nm (3,54 eV) que corresponde a excitação do estado fundamental em seu nível vibracional fundamental ($S_{0,0}$) para o 1º estado excitado de nível vibracional fundamental ($S_{1,0}$). Esta energia pode ser compreendida como o band-gap do PVK. Há ainda uma sobreposição entre os espectros de emissão e absorção do PVK em clorofórmio indicando que há autoabsorção de radiação.

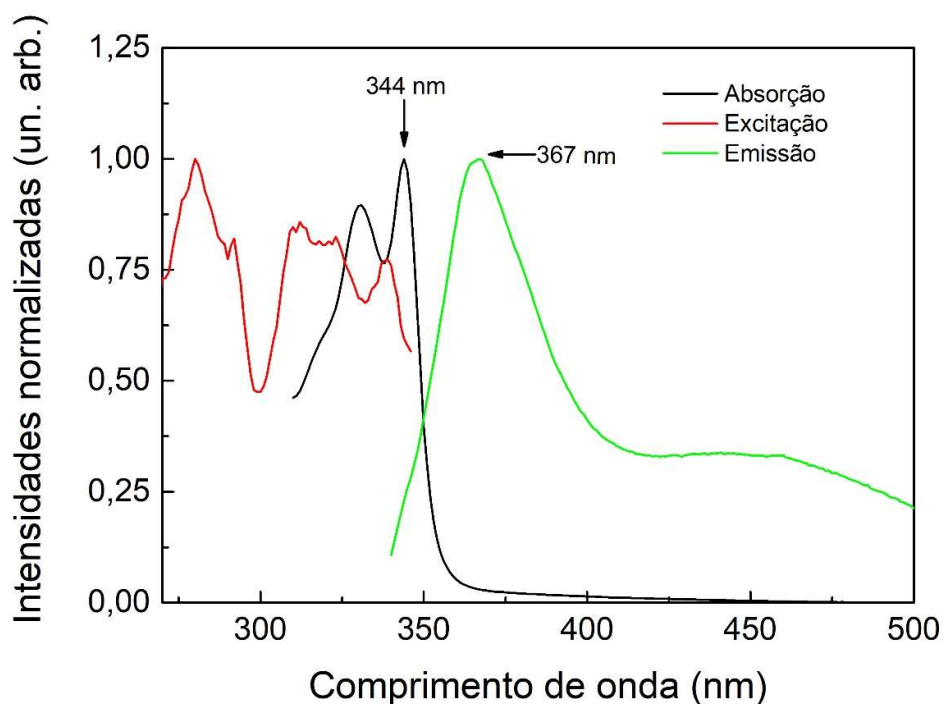


Figura 26: Espectros de excitação (emissão em 367 nm; vermelho), emissão (excitação em 320 nm; verde) e absorção (preto) da solução de PVK.

O deslocamento de Stokes para o PVK solubilizado em clorofórmio corresponde a 40 nm indicando baixa dissipação térmica do sistema. O PVK também é conhecido por possuir estado tripleto acessado durante o processo de relaxamento térmico. As diferentes conformações do polímero interferem nas taxas de decaimento e de transferência de carga do PVK intra e intermolecular⁹¹.

Os filmes preparados com o PVK, representado pela amostra controle em que há a deposição do PVK sobre a camada de PDAC/PSS, apresentaram deslocamentos das bandas de emissão associadas aos decaimentos singleto e tripleto (Figura 27) quando comparada com a emissão do PVK em solução. Ocorreu um deslocamento batocrômico do decaimento singleto e hipsocrômico do estado tripleto.

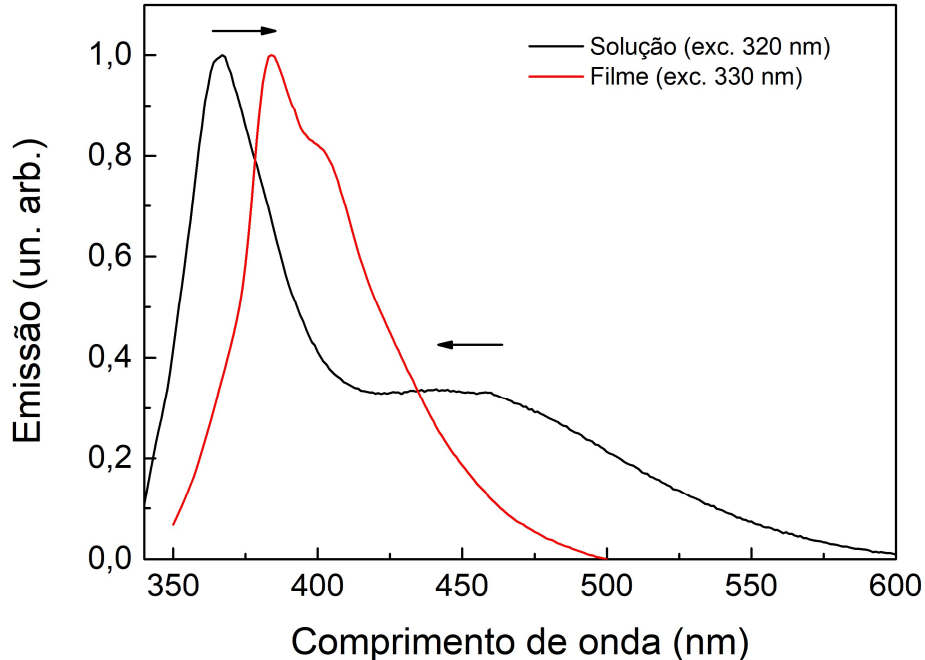


Figura 27: Espectros de emissão do PVK em solução (exc. 320 nm) e depositado sobre pré-camada de (PDAC/PSS)₁ (exc. 330 nm).

Para as amostras de PVK depositadas sobre os filmes de PDAC/GO e PDAC/RGO, há uma supressão da luminescência do PVK como se evidencia nos espectros de emissão apresentados, respectivamente, na Figura 28.a e na Figura 28.b.

Para os filmes com RGO a supressão da emissão do PVK tem relação direta com o número de bicamadas de PDAC/RGO sobre o qual ele está depositado. Para os filmes de PDAC/GO, a emissão do PVK é quase completamente suprimida desde a deposição sobre uma bicamada de PDAC/GO.

Na Figura 29 é apresentada a supressão da luminescência do PVK como função das bicamadas de PDAC/RGO e PDAC/GO, sendo que supressão do PVK é mais eficaz quando este é depositado sobre os filmes de GO.

Em ambos os tipos de amostras, observa-se que a supressão aumenta com o aumento da quantidade de GO/RGO depositado nos filmes, analisado de uma maneira indireta pela quantidade de bicamadas depositadas, evidenciado pelo aumento da relação $\frac{I_0}{I}$.

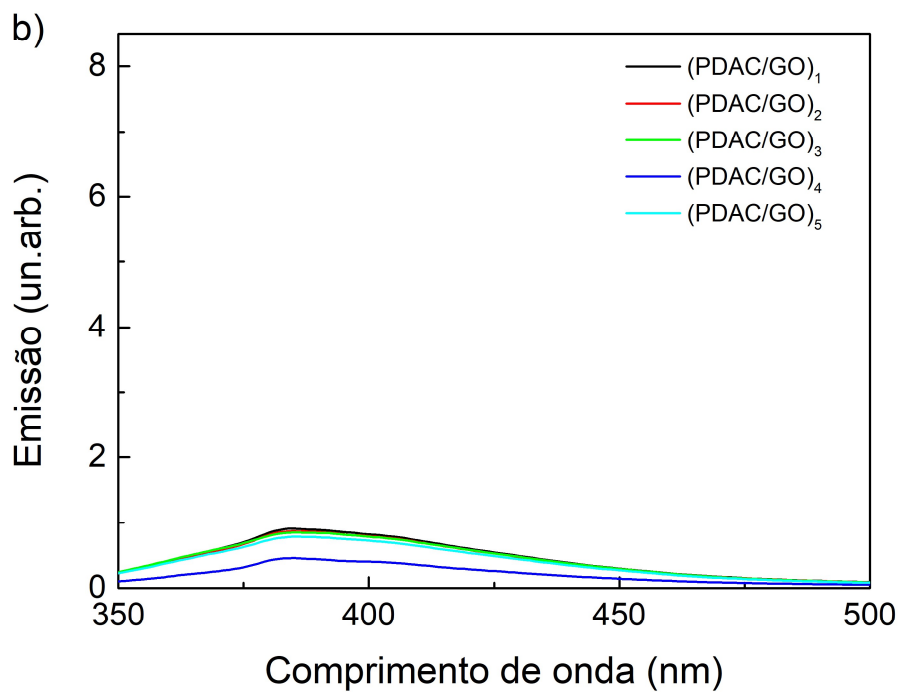
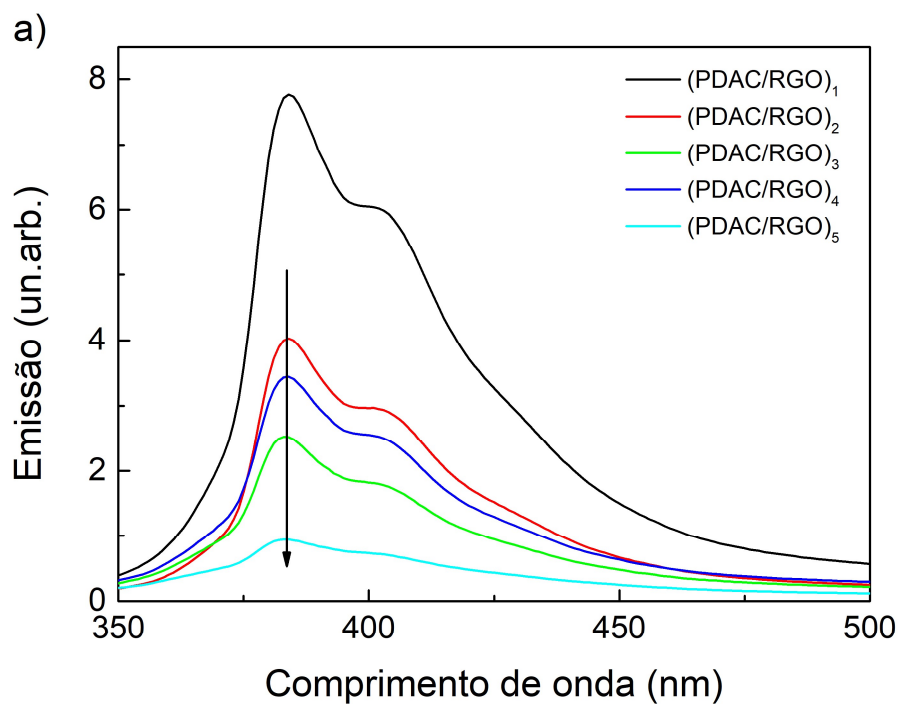


Figura 28: Espectros de emissão dos filmes de PVK (excitados 330 nm) depositados sobre a) (PDAC/RGO)_n camadas e b) (PDAC/GO)_n camadas conforme indicado.

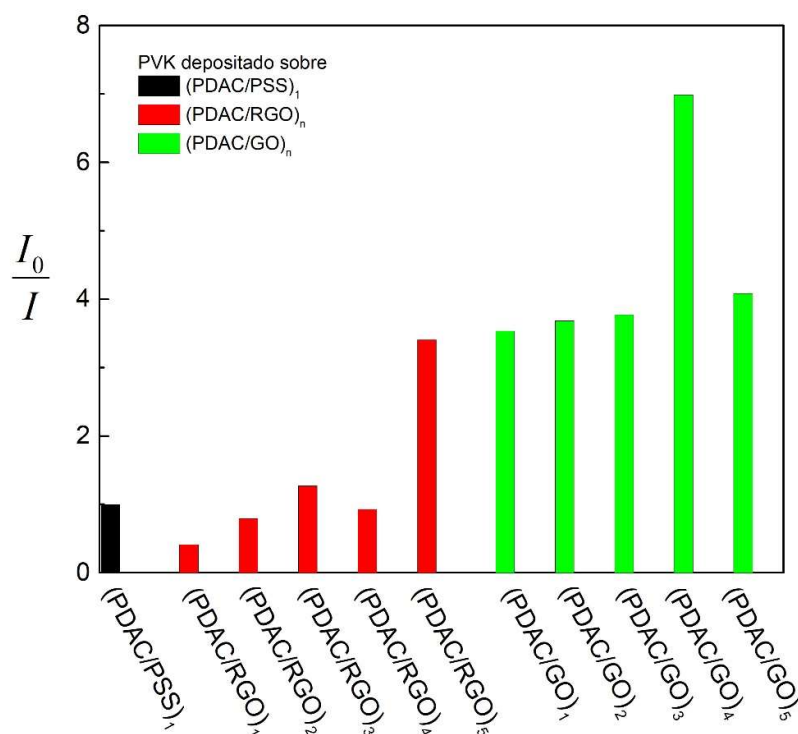


Figura 29: Luminescência relativa do PVK de cada amostra conforme indicado.

Para explicar o efeito supressor do GO e RGO sobre a luminescência do PVK, realizou-se a deconvolução do espectro de emissão do PVK em solução (Figura 30.a). Posteriormente foram determinados os níveis de energia dos orbitais virtuais do PVK a partir dos máximos das curvas de emissão deconvoluídas e foram apresentados juntamente com os níveis de energia do GO e do RGO obtidos da literatura (Figura 30.b)¹¹. A deconvolução indicou a presença de 3 bandas de emissão que correspondem à relaxações eletrônicas do tipo singleto ($S_{1,0} \rightarrow S_{0,m}$) de diferentes regiões de enovelamento do PVK em 363 nm (3,416 eV) e 367 nm (3,297 eV), curvas vermelha e verde, respectivamente, e uma associada à transição do tipo tripleto ($T_{1,0} \rightarrow S_{0,m}$) em 441 nm (2,811 eV). Na literatura são relatados diferentes valores de energia para o decaimento tripleto, com emissão entre 413 nm e 495 nm de modo que o valor indicado pela deconvolução é compatível com valores da literatura⁹².

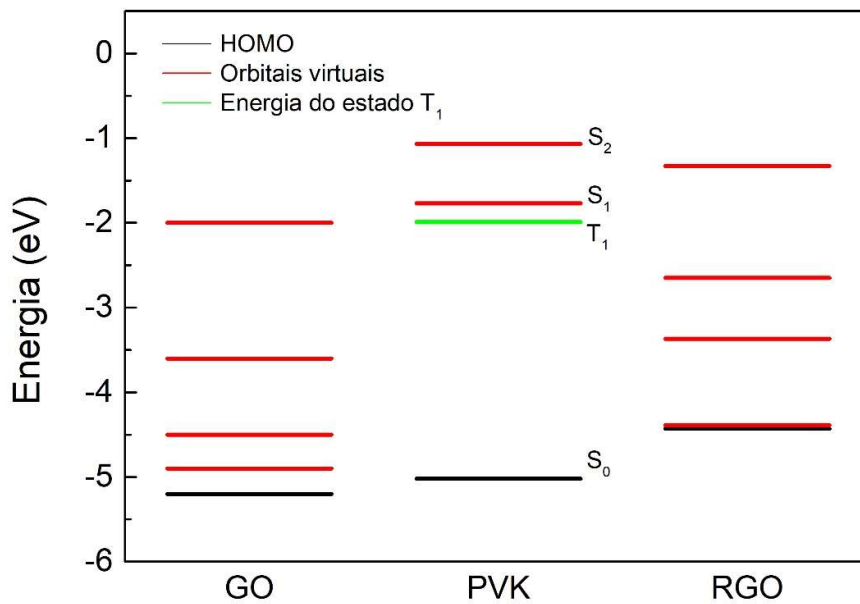
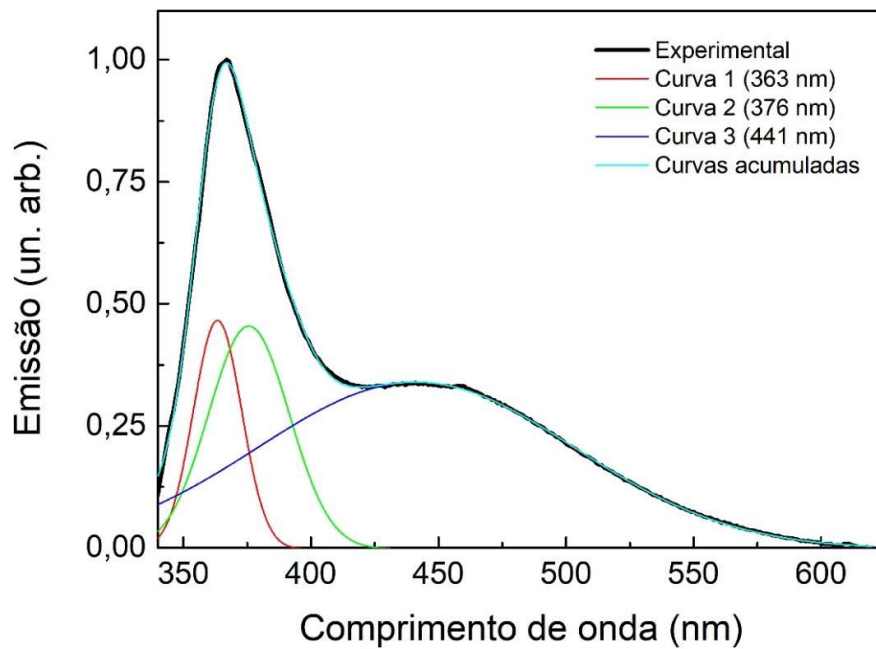


Figura 30: a) Espectro de emissão do PVK ($0,02 \text{ g.L}^{-1}$) (excitado em 320 nm) das transições $S_{1,0} \rightarrow S_{0,m}$ (Curvas 1 e 2) de diferentes enovelados do polímero e $T_{1,m} \rightarrow S_{0,m}$ (Curva 3) obtidas após deconvolução. b) Diagrama de energia dos orbitais do PVK, RGO e GO

Ao analisar os níveis de energia do PVK, observa-se que tanto o GO quanto o RGO, apresentam níveis de energia dos orbitais virtuais mais baixos do que o LUMO do PVK. Essa condição energética possibilita a transferência eletrônica do PVK em seu estado excitado para o GO e para o RGO de maneira espontânea⁹³. A existência do estado excitado tripleto no PVK (linha verde) favorece o processo de transferência de carga para o GO e para o RGO, uma vez que o tempo de vida deste estado é maior do que do estado singlete. O pareamento energético entre os orbitais LUMO do PVK e não ocupados do GO é mais eficiente do que do que com os não ocupados do RGO. Assim a transferência de carga, e conseqüente supressão da emissão, é mais efetiva nos filmes depositados sobre o GO.

A energia emitida pelo PVK no processo de relaxação eletrônica é compatível com as energias que podem ser absorvidas pelo GO e pelo RGO, assim, a supressão da emissão do PVK pelo GO e pelo RGO pode ocorrer via mecanismo de Förster.

A supressão do PVK pelo GO e pelo RGO pode ocorrer pelos dois mecanismos avaliados, sendo o GO o material mais propício em termos de paridade de energia de orbitais para suprimir o PVK por meio de um processo transferência de carga.

5.2.3 PH3T

Na Figura 31.a é apresentado o espectro de absorção do P3HT solubilizado em clorofórmio. O espectro apresenta uma banda intensa na região do visível com máximo de absorção em 451 nm (2,57 eV). A deconvolução do espectro apresentado na Figura 31.b resulta em três bandas de absorção na região do visível e que correspondem à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_{0,0} \rightarrow S_{1,m}$) de diferentes regiões da cadeia polimérica (menor energia) e entre cadeias (maior energia)⁹⁴. Foram identificadas as absorções centradas em 427 nm (2,90 eV) (curva 1), outra em 466 nm (2,66 eV) (curva 2) e por fim uma em 500 nm (2,48 eV) (curva 3). A solubilidade do P3HT num dado solvente é determinante para o perfil do espectro de absorção, visto que há diferentes energias de transição de acordo com a conformação assumida pelo polímero, sendo esta dependente da interação polímero-solvente. A dispersão do P3HT em solventes em que ele apresentam

baixo coeficiente de solubilidade como tetrahidrofurano, benzeno e acetona, resulta em maior ocorrência de sua forma cristalina a dispersão. A existência destes domínios cristalinos são identificadas transições de diferentes intensidades e máximos de absorção nestas misturas⁹⁵.

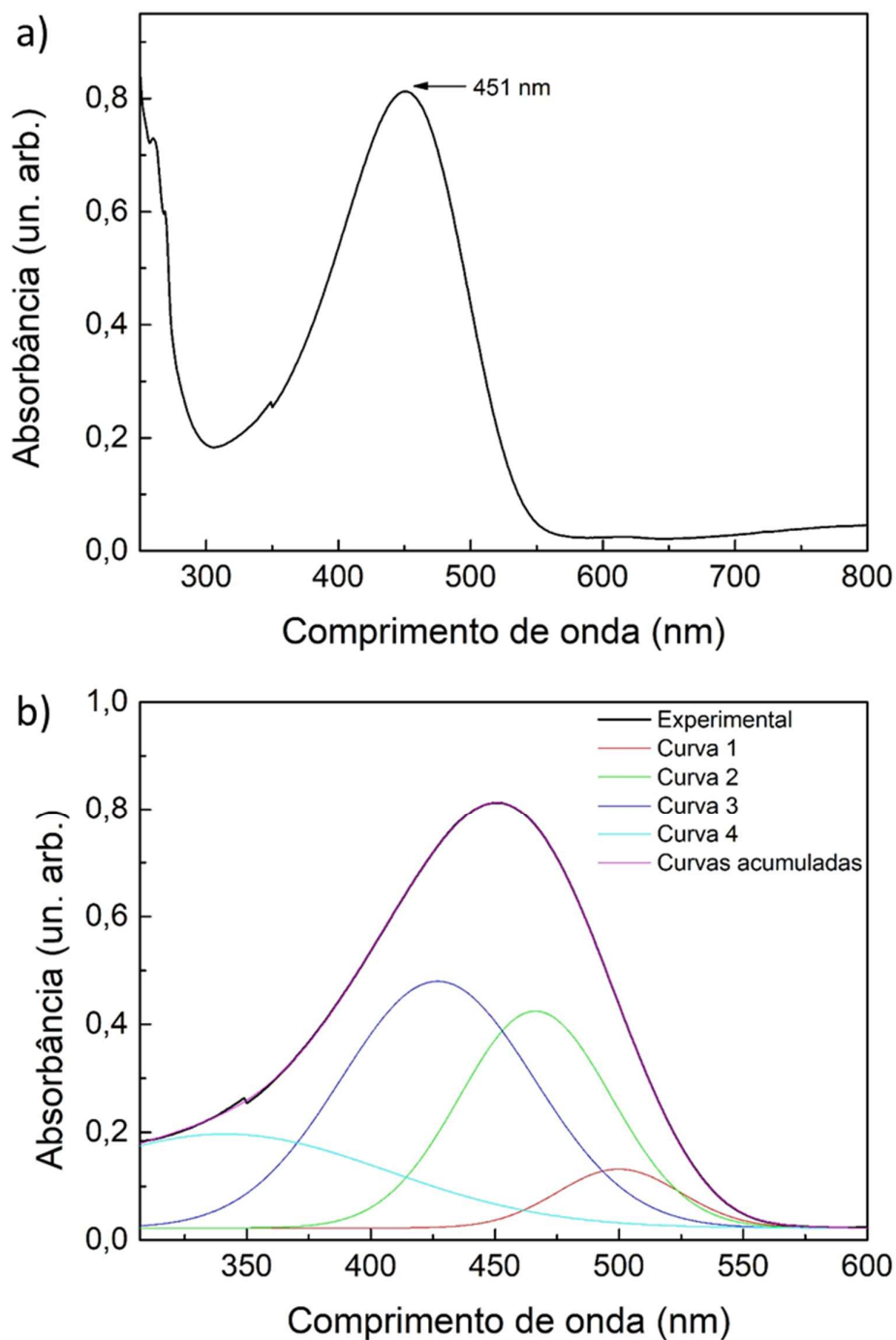


Figura 31: Espectro de absorção UV-vis do P3HT em a) solução (0,017 g.L⁻¹) e b) as transições $S_{0,m} \rightarrow S_{1,m}$ em diferentes regiões da cadeia polimérica (curvas vermelho e verde) e entre cadeias (curva azul escuro).

A deposição do P3HT sobre o substrato controle contendo o filme de PDAC/PSS resultou no deslocamento do máximo de absorção do polímero para comprimento de onda maior, conforme apresentado na Figura 32.

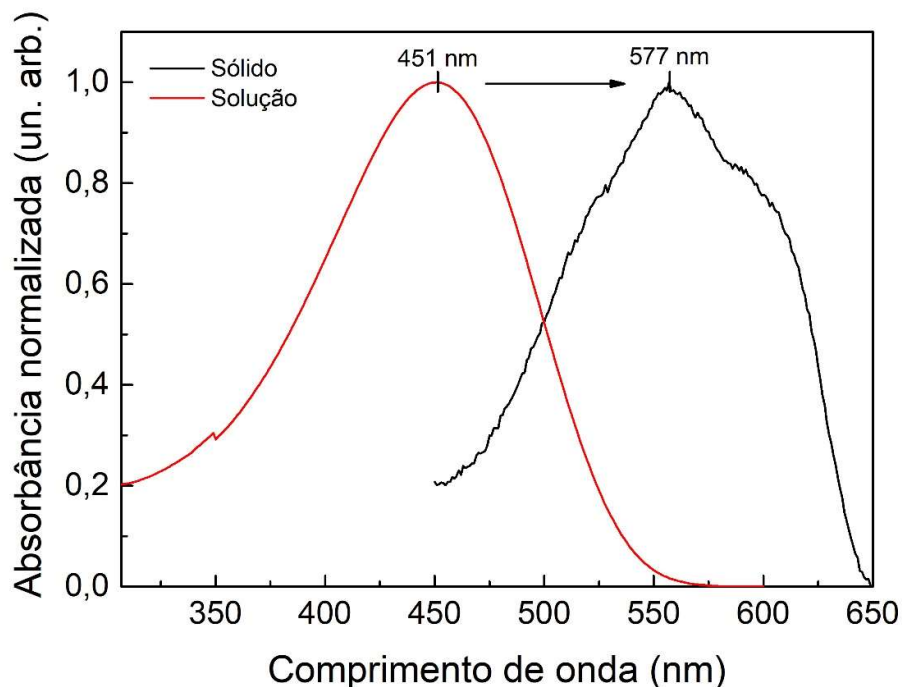


Figura 32: Espectros de absorção normalizado do P3HT em solução (linha vermelha) e depositado sobre pré camada (PDAC/PSS), (linha preta).

Os espectros de absorção das amostras de P3HT depositadas sobre os substratos com filmes de (PDAC/RGO) e (PDAC/GO) são apresentados na Figura 33. A quantidade de massa de P3HT (representada indiretamente pela absorbância das amostras) depositado em cada amostra foi feita por meio do cálculo da diferença entre o máximo de absorção devida ao P3HT em 577 nm para a amostra depositada sobre a camada de (PDAC/PSS), 557 nm para as amostras depositadas sobre as camadas de (PDAC/RGO), 554 nm para as amostras depositadas sobre as camadas de (PDAC/GO) e a absorbância da linha de base em 662 nm. Os dados dessa estimativa são apresentados na Figura 34.

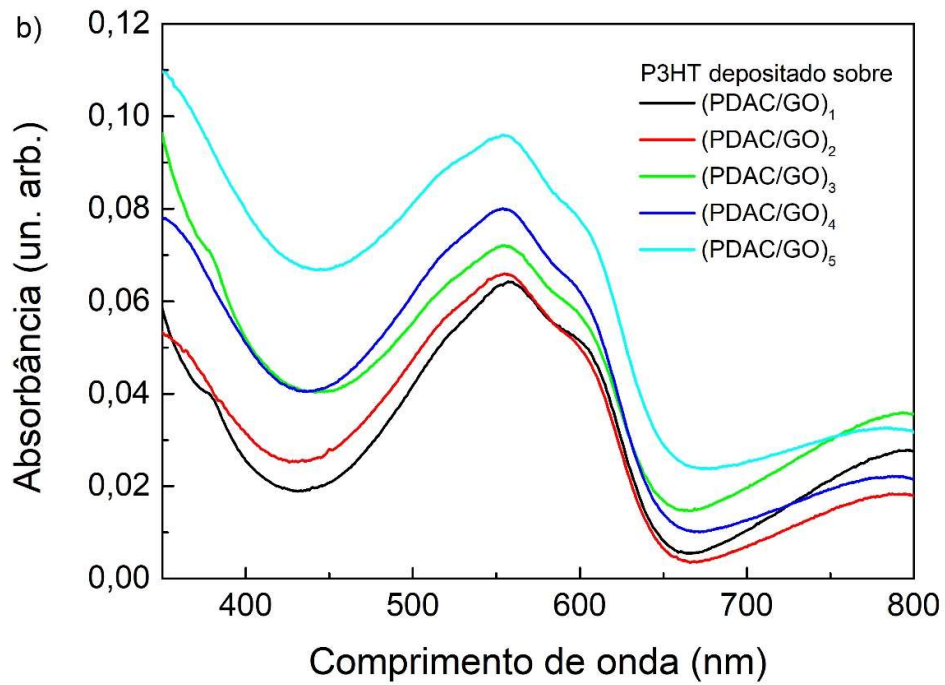
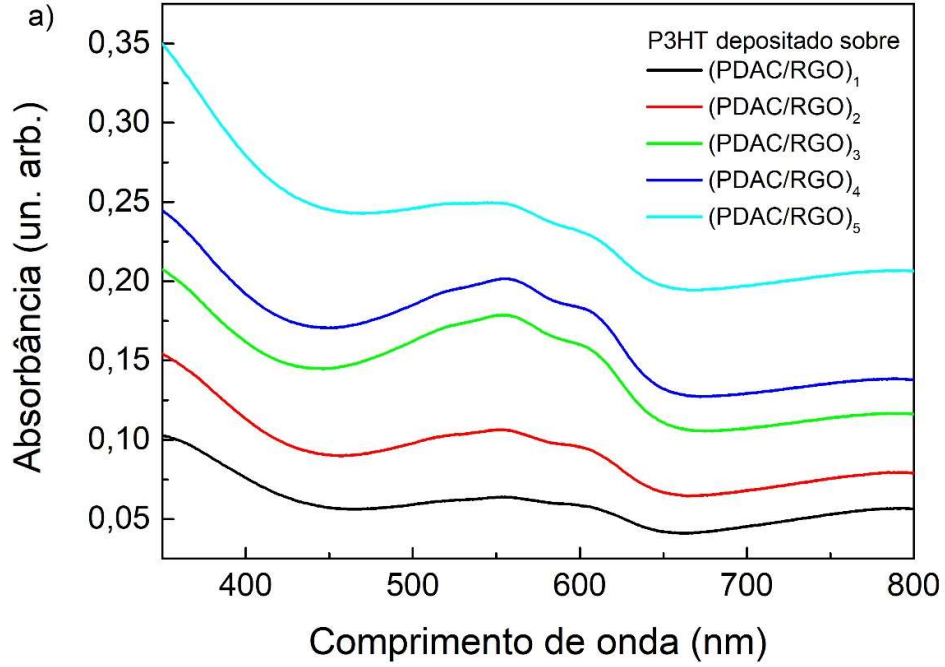


Figura 33: Espectros de absorção dos filmes de P3HT depositados sobre a) (PDAC/RGO)_n camadas e b) (PDAC/GO)_n camadas.

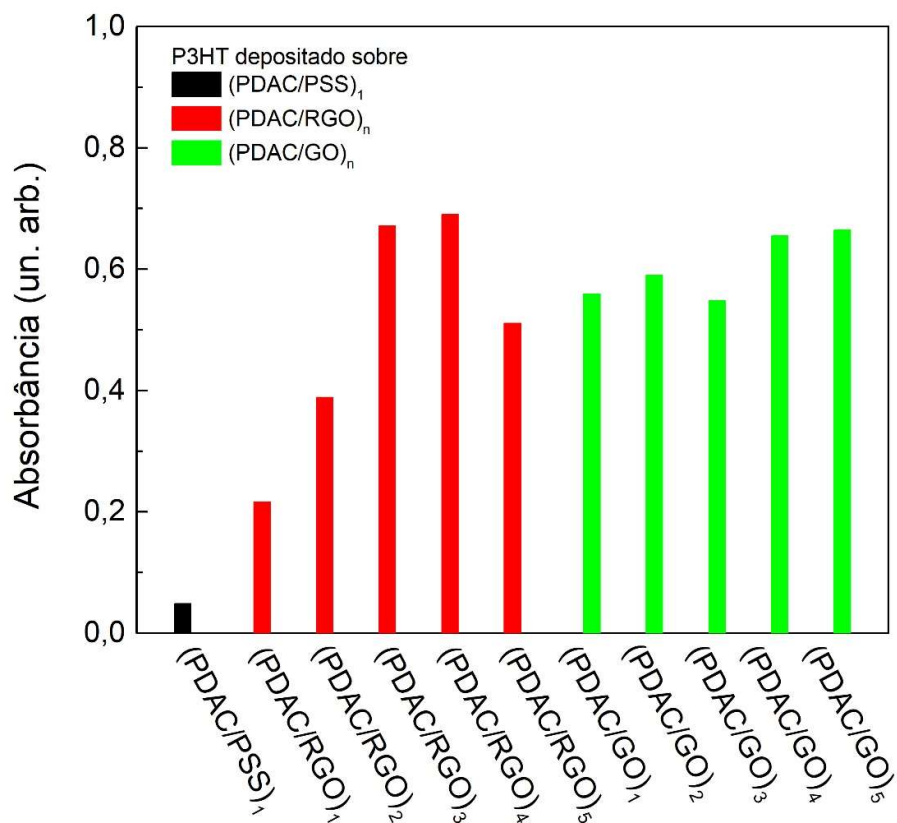


Figura 34: Comparativo das absorbâncias devidas ao P3HT depositado sobre os diferentes substratos preparados, conforme indicado.

Os espectros normalizados de absorção e emissão da solução de P3HT (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) são espelhados refletindo a similaridade das geometrias moleculares dos estados fundamental e excitado do P3HT. A emissão do P3HT em solução (curva em verde) apresenta um máximo em 581 nm (2,13 eV) que corresponde a transição $\pi^* \rightarrow \pi$ ($S_{1,m} \rightarrow S_{0,m}$). O deslocamento de Stokes é de 130 nm, o que indica alta dissipação térmica do sistema. Há ainda uma pequena sobreposição entre os espectros de emissão e absorção, o que sugere autoabsorção de radiação.

Os filmes preparados com o P3HT apresentaram deslocamentos hipsocrômico do máximo de emissão quando comparados com a emissão da solução (Figura 35). O perfil do espectro de emissão também foi alterado,

predominando a emissão de uma conformação preferencial em detrimento das demais.

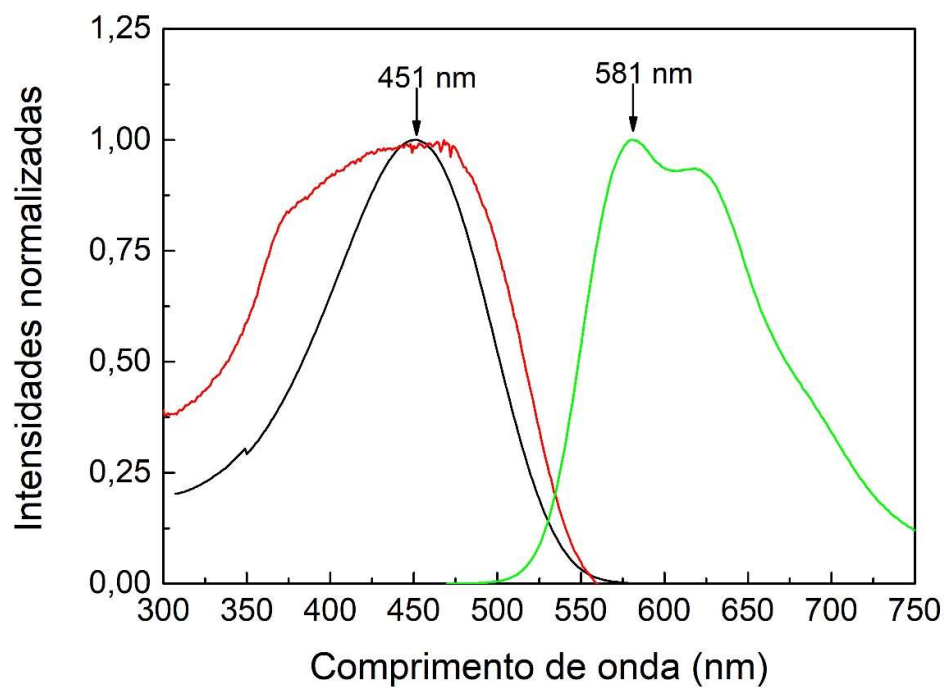


Figura 35: Espectros de absorção (linha preta), excitação (emissão em 580 nm; linha vermelha) e emissão (excitação em 450 nm; linha verde) da solução de P3HT.

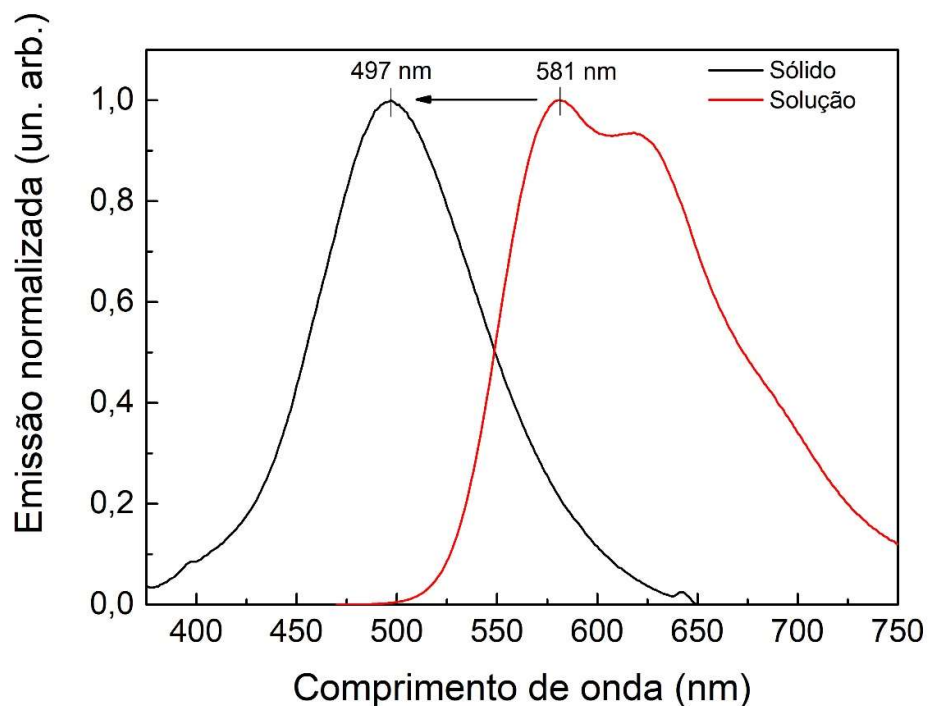


Figura 35: Espectros de emissão do P3HT em solução (excitação em 320 nm; linha preto) e depositado sobre pré-camada de PDAC/PSS (excitação em 330 nm; linha vermelha).

Na Figura 36 são apresentados os espectros de emissão das amostras de P3HT depositadas sobre os filmes de PDAC/GO (Figura 36.a) e PDAC/RGO (Figura 36.b) onde se verifica que os filmes de P3HT depositados sobre PDAC/RGO e sobre PDAC/GO são suprimidos, sendo que os filmes de PDAC/GO são mais eficientes para a supressão.

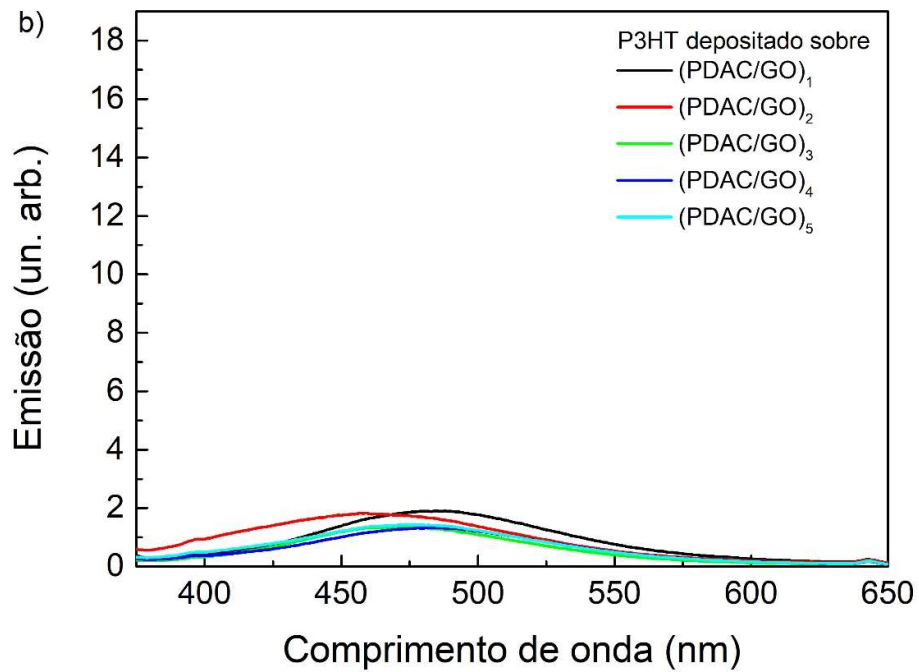
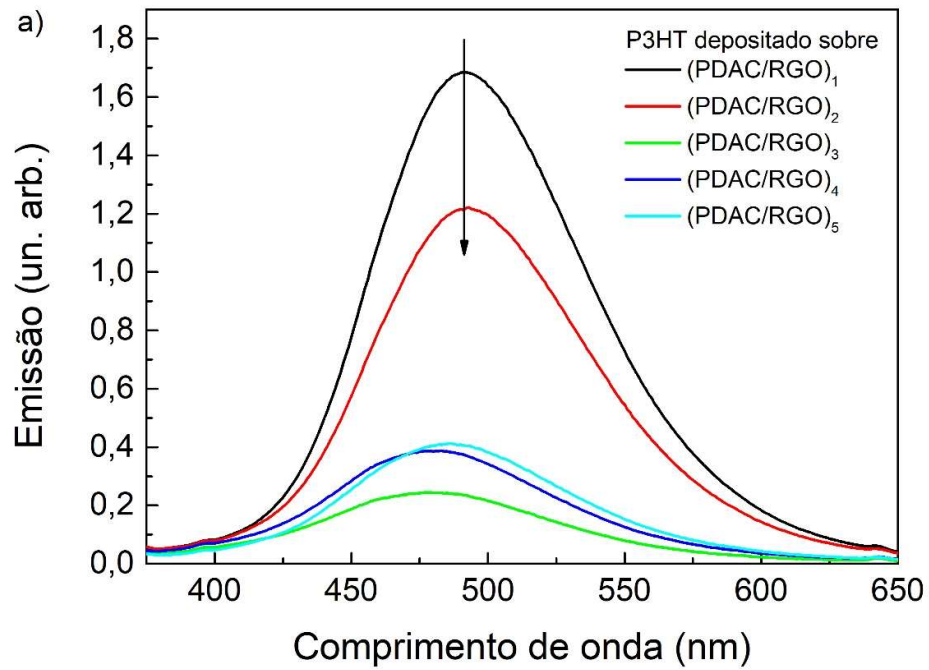


Figura 36: Espectros de emissão dos filmes de P3HT depositados sobre a) (PDAC/RGO)_n e sobre b) (PDAC/GO)_n. Ambos excitados em 330 nm.

Devido às diferentes quantidades de P3HT depositados nas amostras (indicado de forma indireta pela absorbância) utilizou-se a luminescência relativa (I) do P3HT para avaliar a supressão da luminescência do P3HT pelo RGO e pelo GO através da análise de $\frac{I_0}{I}$ onde I_0 é a luminescência relativa do P3HT depositado sobre pré-camada de (PDAC/PSS)₁. A emissão do P3HT de cada amostra foi feita por meio do cálculo da diferença entre o máximo de emissão devida ao P3HT em 497 nm depositado sobre pré-camadas (PDAC/RGO)_n e (PDAC/GO)_n e a emissão da linha de base no mesmo comprimento de onda. Os valores de $\frac{I_0}{I}$ obtidos a partir destes dados são apresentados na Figura 37.

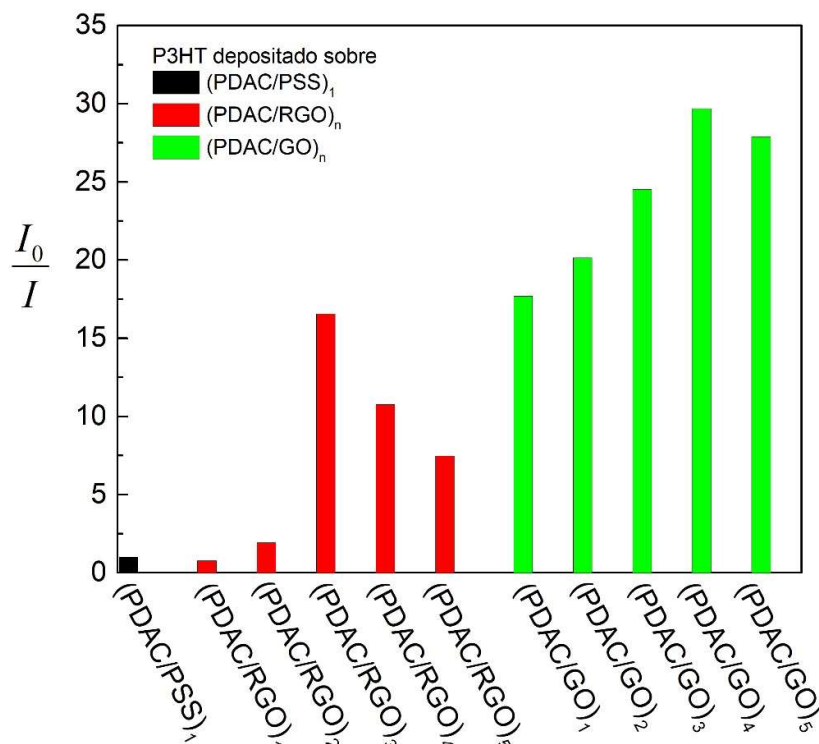
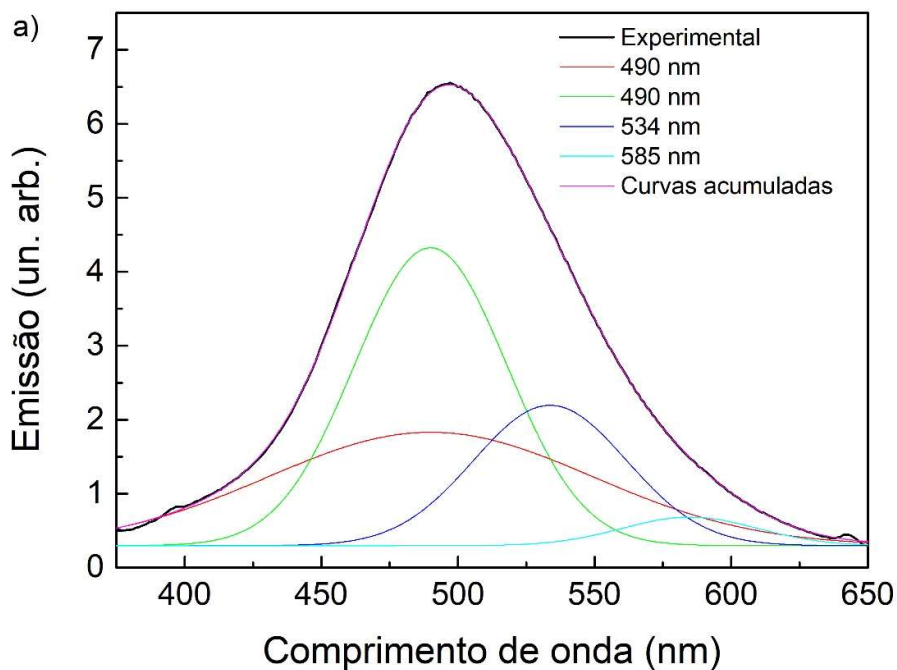


Figura 37: Luminescência relativa do P3HT de cada amostra conforme indicado.

Constata-se pelo aumento da razão $\frac{I_0}{I}$ nos sistemas preparados na presença de RGO e GO, quando comparados com o P3HT depositado sobre pré-camada de (PDAC/PSS)₁, que os sistemas com filmes de PDAC/GO e PDAC/RGO efetivamente suprimem a luminescência do P3HT em estado sólido.

Para explicar o efeito supressor do GO e RGO sobre a luminescência do P3HT, realizou-se a deconvolução do espectro de emissão do P3HT em solução (Figura 38.a). Posteriormente foram determinados os níveis de energia dos orbitais virtuais do P3HT a partir dos máximos das curvas de emissão deconvoluídas e foram apresentados juntamente com os níveis de energia do GO e do RGO obtidos da literatura (Figura 38.b)¹¹. No diagrama, as linhas em preto representam o orbital HOMO, enquanto as linhas em vermelho representam os orbitais virtuais (energias dos estados excitados). Os orbitais virtuais do P3HT apresentados representam os níveis energéticos do 1º estado excitado tipo singleto para as diferentes regiões da cadeia polimérica, sendo ainda a energia do orbital LUMO do P3HT, apresentado na Figura 38 como S₁.



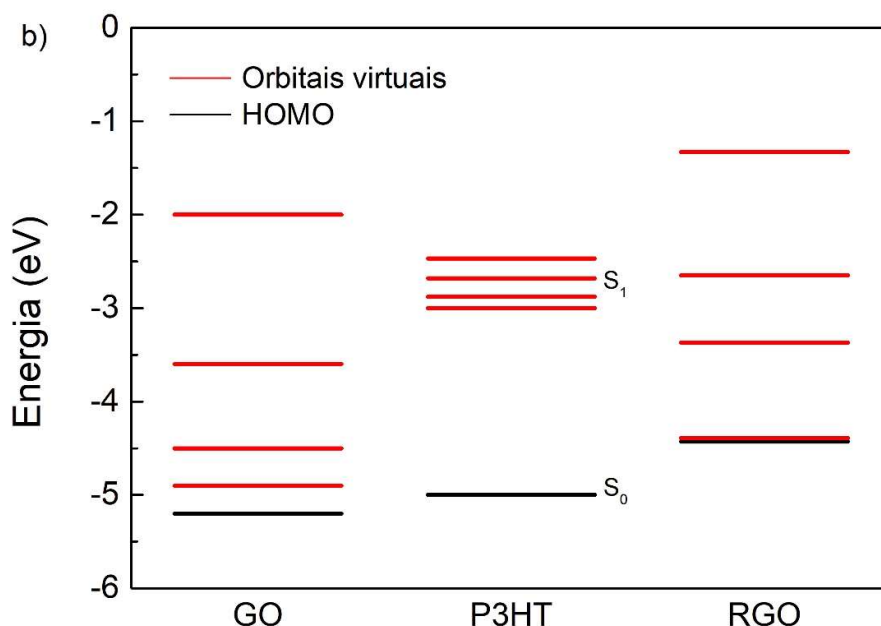


Figura 38: a) Deconvolução do espectro de emissão do P3HT (exc. 450 nm). Curvas 1 e 2 correspondem a decaimento em diferentes regiões da cadeia polimérica e a curva 3 está associada a decaimento entre cadeias. b) Diagrama de energia dos orbitais do P3HT, RGO e GO.

Ao analisar os níveis de energia dos orbitais LUMO do P3HT, e os orbitais não ocupados do GO e do RGO, constata-se que ambos materiais apresentam paridade energética sugerindo espontaneidade para o processo de transferência de carga.

A energia emitida pelo P3HT no processo de relaxação eletrônica é compatível com as energias que podem ser absorvidas pelo GO e pelo RGO, assim, a supressão da emissão do P3HT pelo GO e pelo RGO pode ocorrer via mecanismo de Föster.

Assim conclui-se que a supressão do P3HT pelo GO e pelo RGO pode ocorrer pelos dois mecanismos avaliados, sendo o GO o material mais propício em termos de paridade de energia de orbitais para suprimir o P3HT por meio de um processo transferência de carga.

5.2.4 PH3T+PC60BM

A adição do PC60BM à dispersão de P3HT em clorofórmio não resultou em deslocamento expressivo do máximo de absorção associada ao P3HT, sendo o deslocando de 451 nm, em dispersão pura, para 447 nm em na dispersão com PC60BM, indicando que não ocorreu interação intermolecular significativa entre estes dois compostos (

Figura 39). PC60BM apresenta início de absorção em torno de 550 nm, mas ela se torna mais expressiva na região do ultravioleta, com um máximo local em 330 nm.

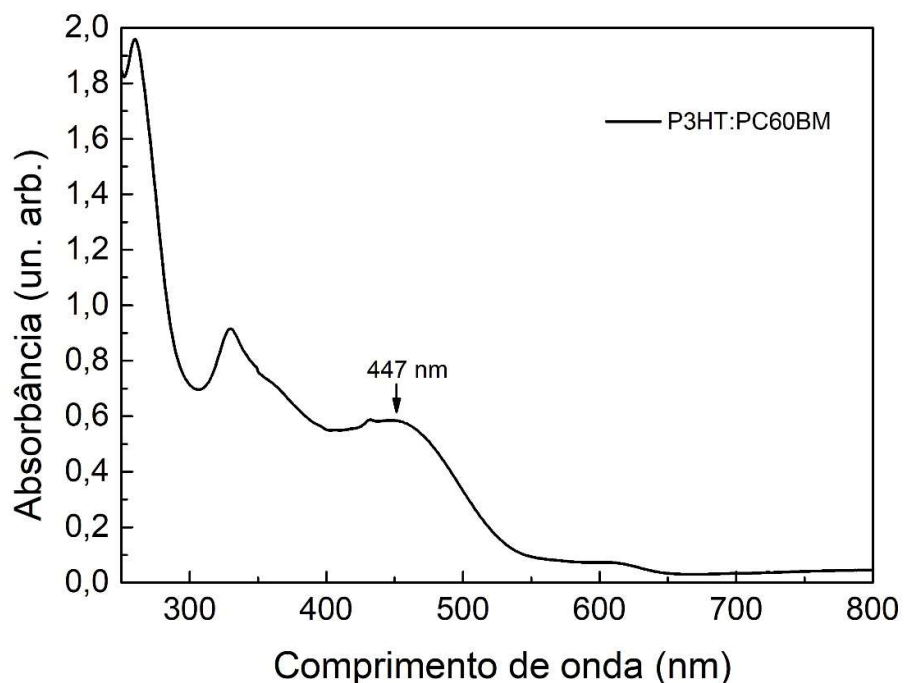


Figura 39: Espectro de absorção do P3HT+PC60BM em clorofórmio (0,017 g.L⁻¹).

A deconvolução do espectro de absorção da dispersão de P3HT+PC60BM em clorofórmio (Figura 40.a) indicou a presença de 5 bandas associadas ao PC60BM e 3 bandas de absorção associadas ao P3HT, sendo elas em 484 nm, 458 nm e 422 nm, representadas pelas curvas 1, 2 e 3, respectivamente. Quando comparadas ao espectro de absorção deconvoluído da dispersão de P3HT em clorofórmio (Figura 40.b) observa-se a manutenção das 3 principais bandas de absorção (500 nm, 466 nm e em 427 nm, representadas, respectivamente, pelas curvas 1, 2 e 3) associadas a diferentes regiões do P3HT

dando suporte à hipótese de que a interação intermolecular do P3HT com o PC60BM não é significativa.

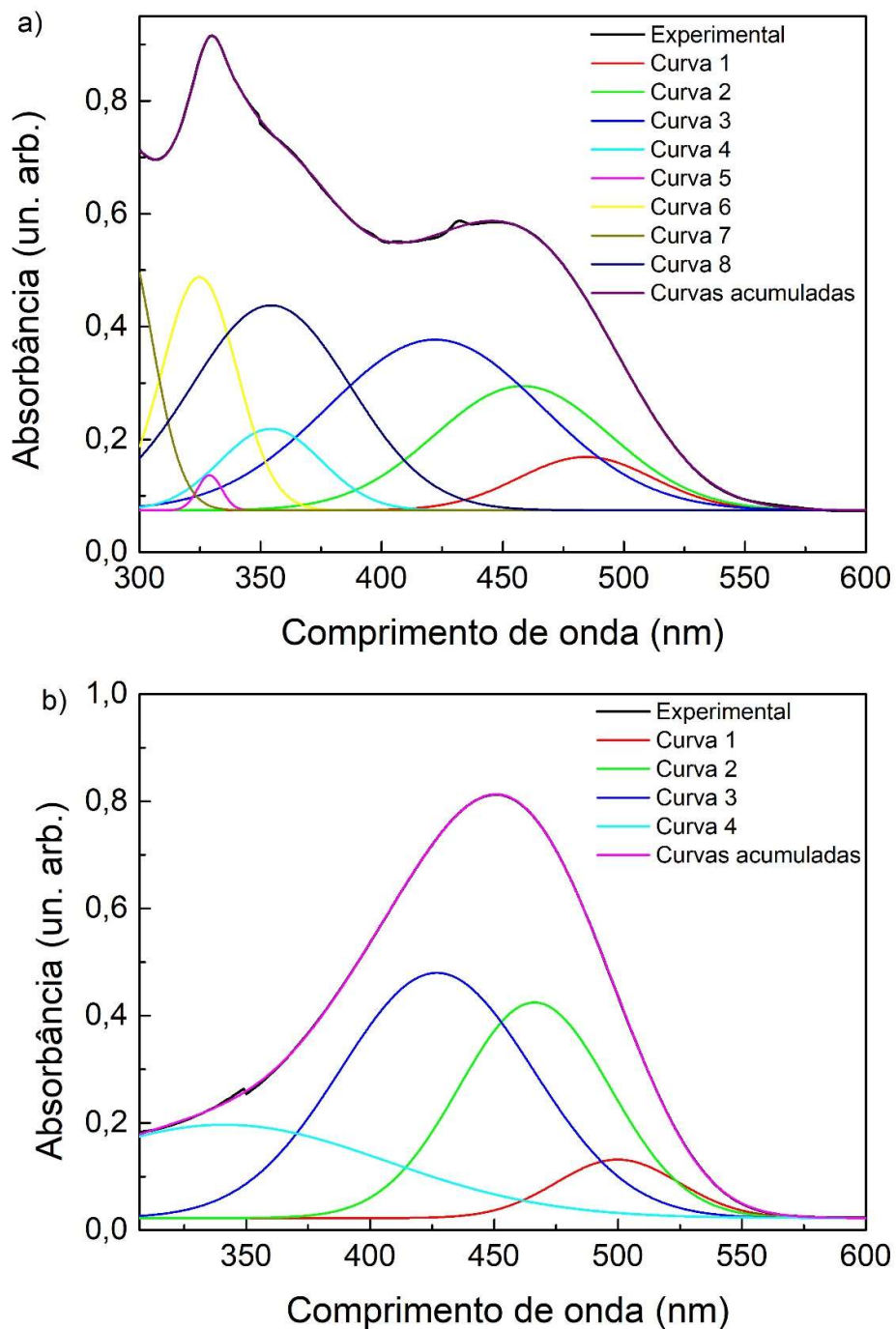


Figura 40: Espectros deconvoluídos de absorção UV-vis em solução do a) P3HT+PC60BM ($0,017 \text{ g.L}^{-1}$ de cada componente) e do b) P3HT ($0,017 \text{ g.L}^{-1}$).

A deposição do P3HT+PC60BM sobre substrato resultou no deslocamento do máximo de emissão do P3HT para a regiões de mais baixa energia quando comparado com a absorção em solução (Figura 41). Com a adição do PC60BM ocorreu deslocamento batocrômico, de 552 nm para 577 nm, nas bandas de absorção do P3HT depositado indicando que no estado sólido uma possível interação intermolecular forte entre estes dois compostos.

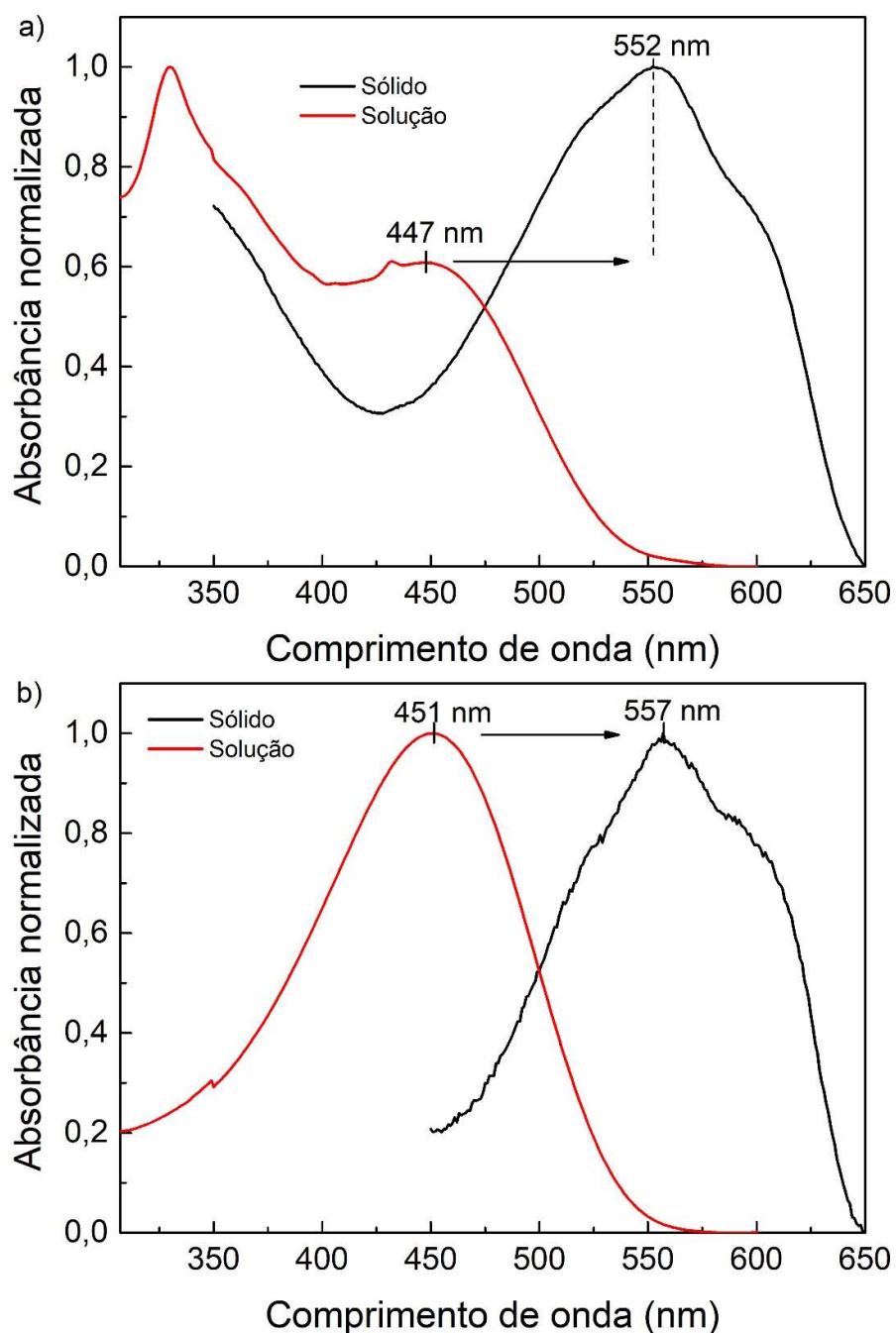
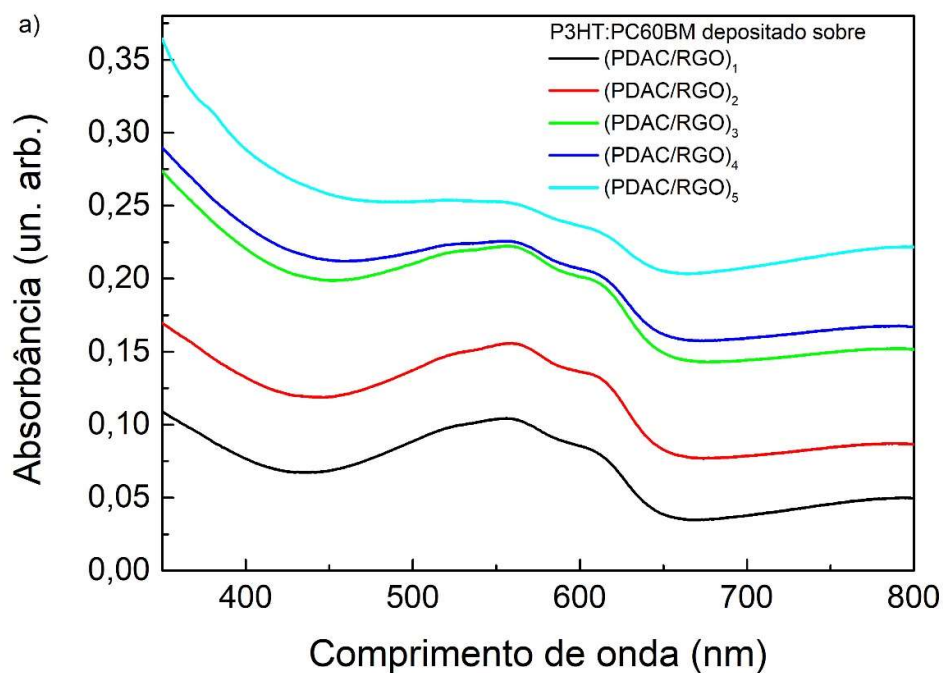


Figura 41: Espectros de absorção normalizado do a) P3HT+PC60BM em solução (linha vermelha) e depositados sobre pré camada (PDAC/PSS)₁ (linha preta) e do b) P3HT em solução (linha vermelha) e depositados sobre pré camada (PDAC/PSS)₁ (linha preta).

Os espectros de absorção das amostras de P3HT+PC60BM depositadas sobre os substratos com filmes de (PDAC/RGO) e (PDAC/GO) são apresentados na Figura 42.

Uma estimativa da massa de P3HT (representada indiretamente pela absorbância) depositado em cada amostra foi feita por meio do cálculo da diferença entre o máximo de absorção devida ao P3HT em 552 nm para a amostra depositada sobre a camada de (PDAC/PSS), 556 nm para as amostras depositadas sobre as camadas de (PDAC/RGO), 554 nm para as amostras depositadas sobre as camadas de (PDAC/GO) e a absorbância da linha de base em 662 nm. Os dados dessa estimativa são apresentados na Figura 43Figura 34.



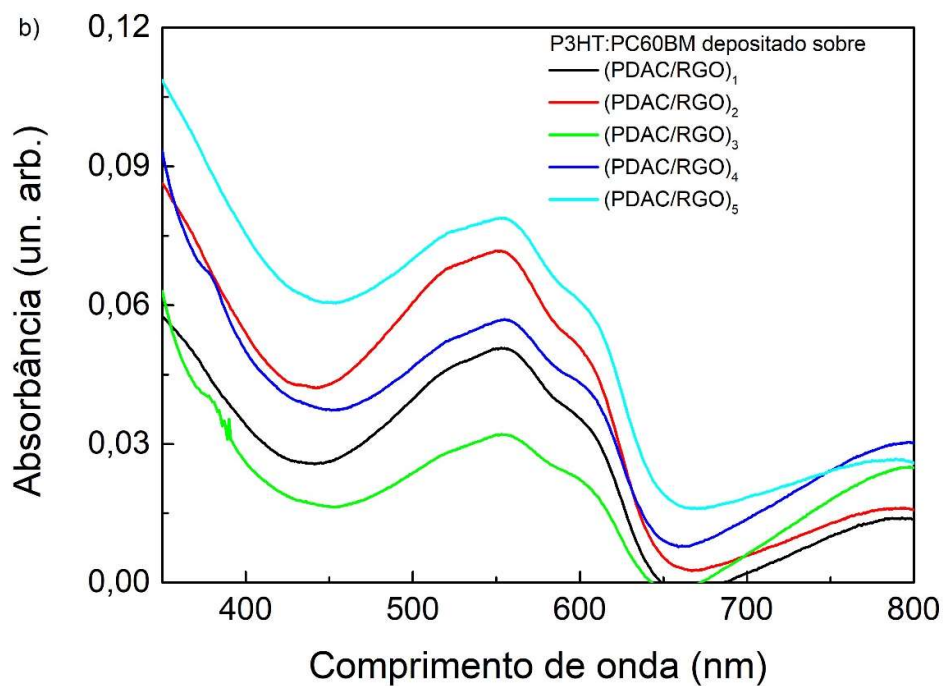


Figura 42: Espectros de absorção dos filmes de P3HT+PC60BM depositados sobre a) (PDAC/RGO)_n camadas e b) (PDAC/GO)_n camadas.

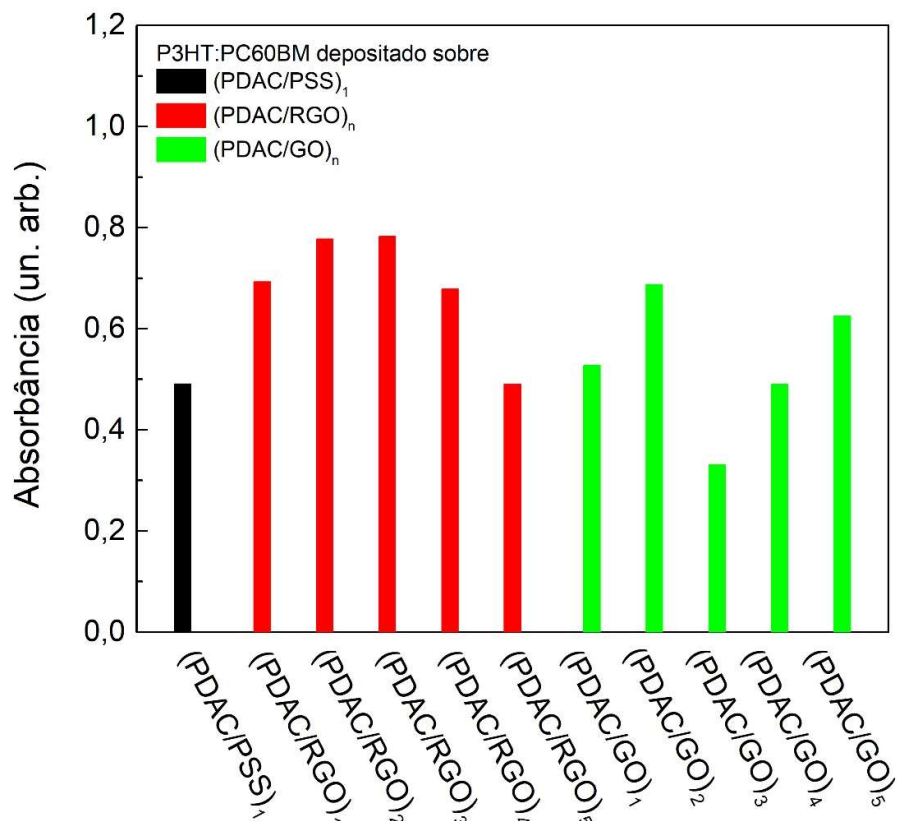


Figura 43: Comparativo das absorvâncias devidas ao P3HT+PC60BM depositado sobre os diferentes substratos preparados, conforme indicado.

Os espectros normalizados de absorção e emissão da suspensão de P3HT+PC60BM (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) são espelhados e se interseccionam em 524 nm (2,37 eV). Essa observação sugere um distanciamento entre os orbitais de fronteira do P3HT na presença do PC60BM, visto que o valor obtido a partir dos espectros do P3HT isolado em suspensão equivale a 581 nm (2,13 eV).

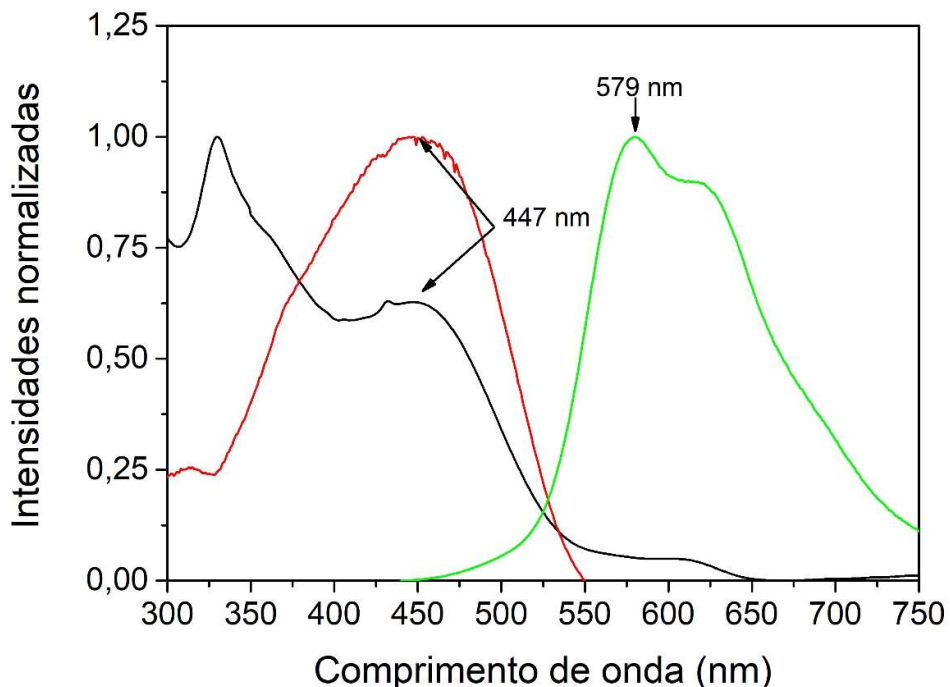


Figura 44: Espectros de absorção (linha preta), excitação (emissão em 579 nm; linha vermelha) e emissão (excitação em 447 nm; linha verde) da solução de P3HT.

Há ainda um aumento na área de sobreposição dos espectros de emissão e absorção do P3HT na presença do PC60BM. Isso indica que há um aumento da autoabsorção de radiação pelo sistema. O deslocamento de Stokes para o P3HT+PC60BM solubilizado em clorofórmio corresponde a 132 nm indicando também uma alta dissipação térmica.

A supressão da luminescência do P3HT, quando excitado com radiação de 330 nm, ocorreu completamente na presença do PC60BM de modo que as amostras controle preparada com a mistura P3HT+PC60BM não apresentaram fluorescência quando comparadas com as amostras controle preparadas com P3HT (Figura 45). O mesmo comportamento é identificado quando a mistura é

depositada sobre os filmes de GO (Figura 46.a) e de RGO (Figura 46.b). O efeito supressor do PC60BM sobre a emissão juntamente com deslocamento dos máximos de absorção do P3HT indicam a existência de um mecanismo de transferência de carga do P3HT para o PC60BM. Esse mesmo mecanismo justifica o uso de fulerenos como aceptores eletrônicos em dispositivos fotovoltaicos⁹⁶.

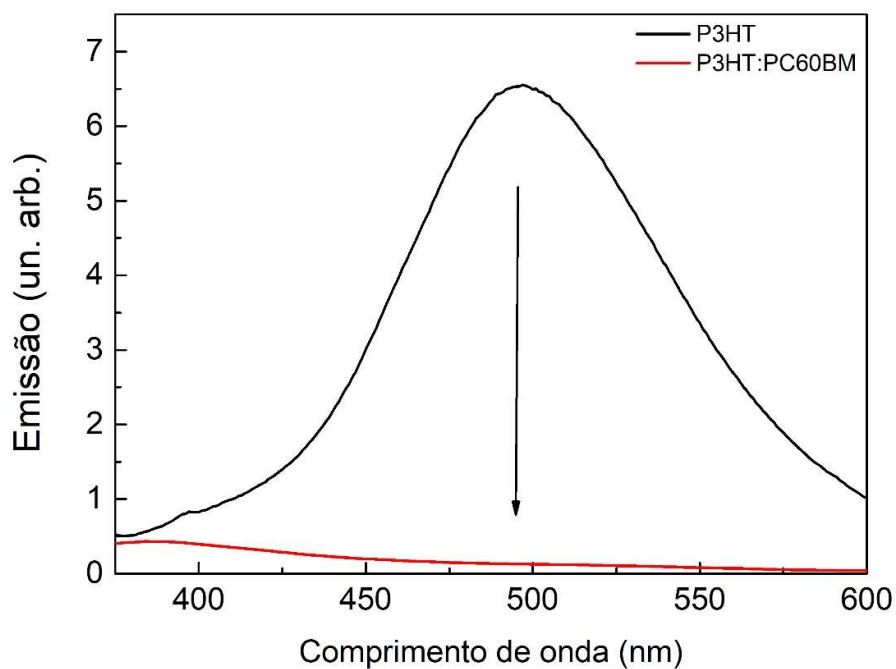


Figura 45: Espectros de emissão das amostras controle do P3HT (preto) e do P3HT+PC60BM (vermelho) (exc. 330 nm) depositados sobre camada de (PDAC/PSS).

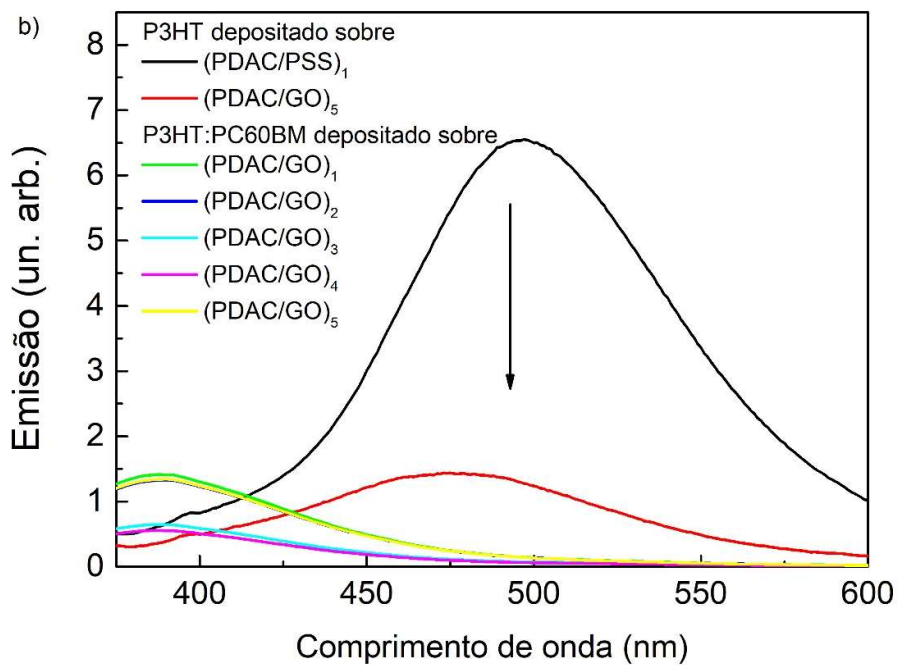
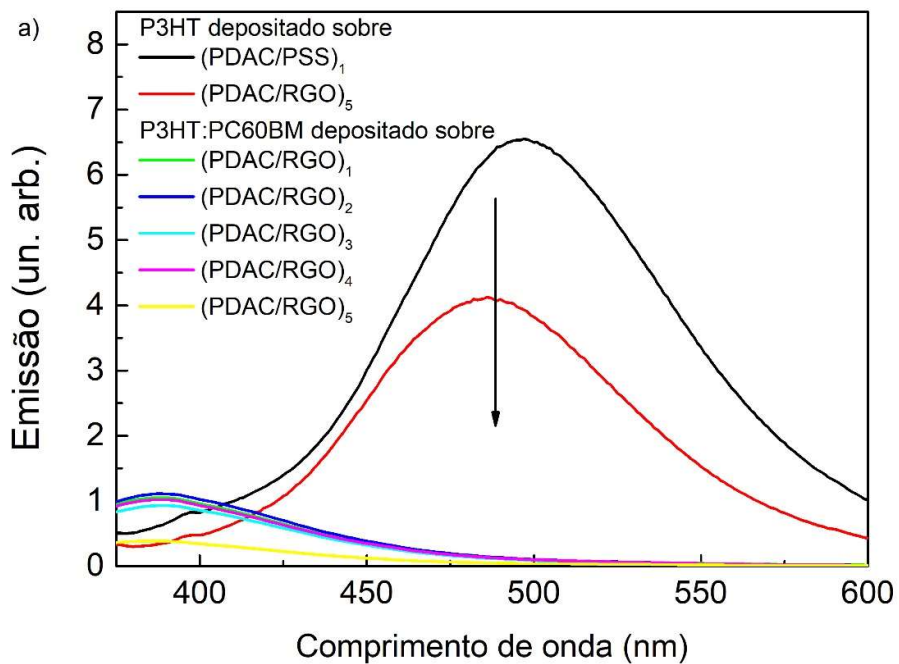
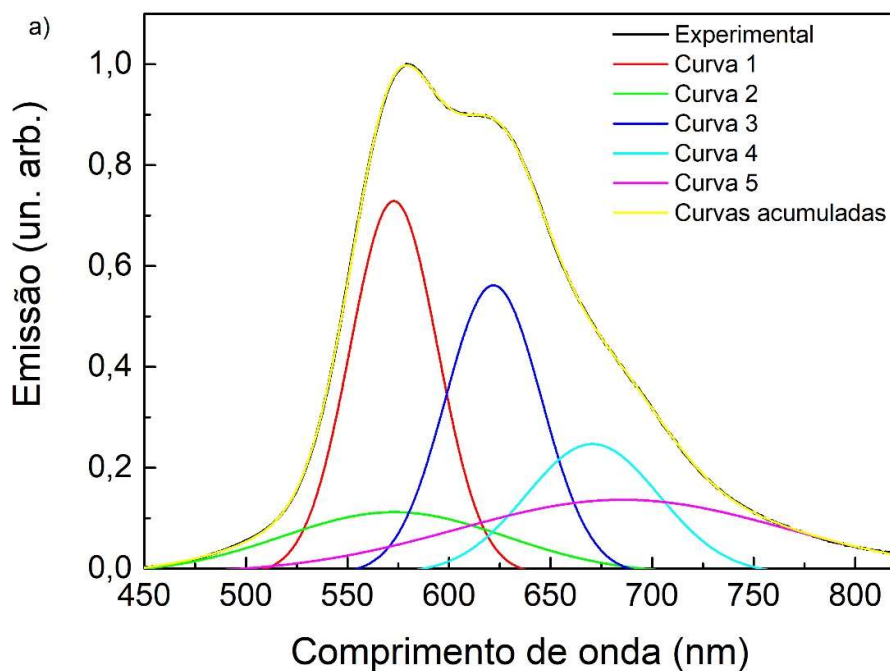


Figura 46: Espectros de emissão a) das amostras controle do P3HT (preto) e do P3HT+PC60BM (vermelho) ambos depositados sobre camada de (PDAC/PSS), dos filmes de P3HT e P3HT+PC60BM depositados sobre a) (PDAC/RGO)_n camadas e b) (PDAC/GO)_n camadas conforme indicado. (excitação em 330 nm).

Para explicar o efeito supressor do GO e RGO sobre a luminescência do P3HT na mistura com o PC60BM, realizou-se a deconvolução do espectro de emissão do P3HT na mistura em suspensão (Figura 38.a). Posteriormente foram determinados os níveis de energia dos orbitais virtuais do P3HT a partir dos máximos das curvas de emissão deconvoluídas e foram apresentados juntamente com os níveis de energia do PC60BM, do GO e do RGO obtidos da literatura (Figura 38.b)¹¹. A deconvolução do espectro de emissão do sistema P3HT+PC60BM (Figura 47) indica a existência de três bandas principais de emissão que correspondem às relaxações eletrônicas de diferentes tipos de conformação (curvas 1 e 2) e do decaimento intercadeias (curva 3) do P3HT^{90,97}.



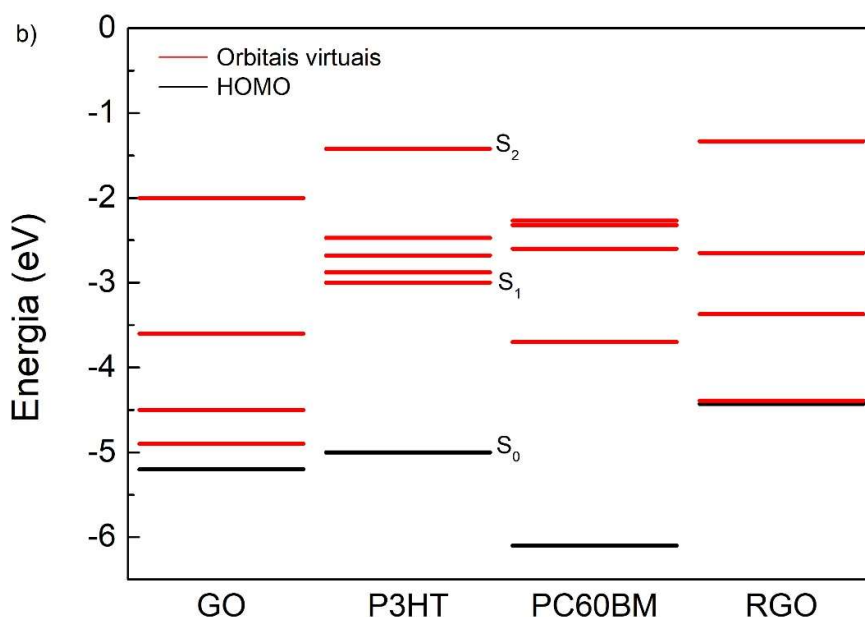


Figura 47: a) Deconvolução do espectro de emissão do P3HT+PC60BM em solução (exc. 420 nm). b) Diagrama de energia dos orbitais do P3HT, PC60BM, RGO e GO.

A energia envolvida na relaxação eletrônica com emissão do P3HT é compatível com as energias que podem ser absorvidas pelo GO e pelo RGO, assim, a supressão da emissão do P3HT também pode ocorrer por transferência de energia tanto com o GO quanto com o RGO.

Assim, conclui-se que a supressão do P3HT pelo GO e pelo RGO pode ocorrer por mecanismos de transferência de energia e de transferência de carga, sendo que a transferência de carga desfavorecida devido à forte interação já existente entre o P3HT e o PC60BM.

5.2.5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes finos de PVK e P3HT depositados sobre o GO e sobre o RGO não apresentaram alterações expressivas em suas propriedades eletrônicas. A emissão destes polímeros foi suprimida com eficiência pelo GO do que pelo RGO, sendo a emissão dependente da quantidade de GO/RGO sobre os quais os polímeros foram depositados. Na presença do PC60BM o P3HT teve sua emissão

completamente suprimida, sendo que o efeito quenching anteriormente promovido pelo GO e pelo RGO, é promovido pelo PC60BM na mistura P3HT+PC60BM.

A deconvolução dos espectros de absorção e emissão do PVK e do P3HT possibilitou estimar os níveis de energia destes materiais e, ao cruzar estes valores com os valores dos níveis de energia do GO e do RGO, determinar qual mecanismo de supressão é mais provável em cada sistema molecular e justificar a diferença de eficiência da supressão realizada pelo GO e a realizada pelo RGO. As energias envolvidas na relaxação eletrônica com emissão radioativa pelo PVK e pelo P3HT são compatíveis com as que podem ser absorvidas pelo GO e pelo RGO, assim, a supressão da emissão desses materiais pode ocorrer por transferência de energia tanto com o GO quanto com o RGO.

Os níveis de energia do LUMO do PVK e do P3HT apresentam níveis de energia mais pareados com os níveis de energia dos orbitais não ocupados do GO do que os do RGO, favorecendo assim a transferência de carga entres estes materiais. O aumento da supressão dos materiais com o aumento da quantidade de RGO sugerem também a existência de um mecanismo de supressão dinâmico em que a quantidade de agente supressor interfere significativamente no processo de supressão.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM FILMES FINOS DE GO/RGO

Dispositivos fotovoltaicos construídos nas diversas arquiteturas apresentadas na seção 4.2.5 foram expostos à luz solar simulada (AM 1,0) cujo espectro é apresentado na Figura 48.

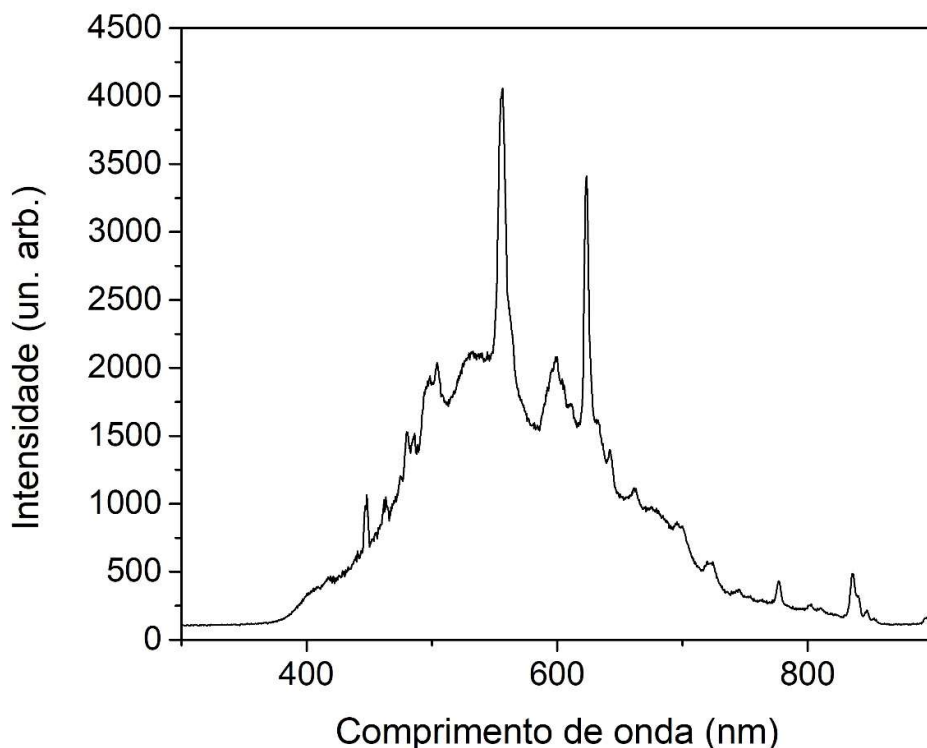


Figura 48: Espectro da luz solar simulada pelo equipamento Solar Light.

O dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al foi construído para ser a célula solar de referência para a análise do efeito do GO nestes dispositivos.⁹⁸

A deposição da camada ativa foi realizada com parâmetros previamente otimizados para obter espessuras de 200 nm da mistura P3HT+PC60BM e de 100 nm do PEDOT:PSS. A espessura ótima da camada ativa colabora com o equilíbrio da 1 – absorção dos fótons, 2 – menor recombinação de cargas e 3 – boa condutividade de cargas, enquanto que espessura adequada da HTL colabora com o isolamento entre material ativo e eletrodo contribuindo 1 - para manutenção do potencial dielétrico e 2 – boa condutividade de cargas⁶⁸.

A secagem das camadas ativas após sua deposição também exerce importância para a eficiência dos dispositivos, com aquecimento realizado imediatamente após a deposição ocorre melhor percolação do sistema favorecendo as transferências de carga e a remoção do solvente para evitar degradação do dispositivo.

A deposição do catodo deve ocorrer em velocidade controlada, pois a deposição demasiadamente rápida - alta velocidade com que os átomos metálicos evaporam - pode perfurar a camada ativa danificando a morfologia do filme, o campo dielétrico no interior do dispositivo além de poder ocasionar curto circuito no dispositivo, já a deposição lenta, pode resultar em degradação da camada ativa ou demais camadas já depositadas.

Uma vez que metalização ocorre é necessário o encapsulamento do dispositivo para impedir o contato de seus materiais com o ar atmosférico, rico em oxigênio e vapor de água, e ocasionar a degradação do mesmo.

5.3.1 CURVAS CORRENTE X TENSÃO

As curvas corrente x tensão (IxV) dos dispositivos expostos à luz simulada foram obtidas. Através destas curvas pode-se obter parâmetros de desempenho de J_{CC} , V_{CA} , FF e obter rendimento dos dispositivos.

As células solares construídas com camadas de GO foram capazes de gerar fotocorrente conforme apresentado nas curvas IxV dos dispositivos (Figura 49) – célula com arquitetura ITO/(PDAC:GO)₂/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/AI não apresentou fotocorrente e foi omitida. O GO foi capaz de atuar tanto como HTL e como ETL confirmando o transporte de buracos e elétrons por meio do GO com transferência de carga entre o GO e o sistema P3HT+PC60BM.

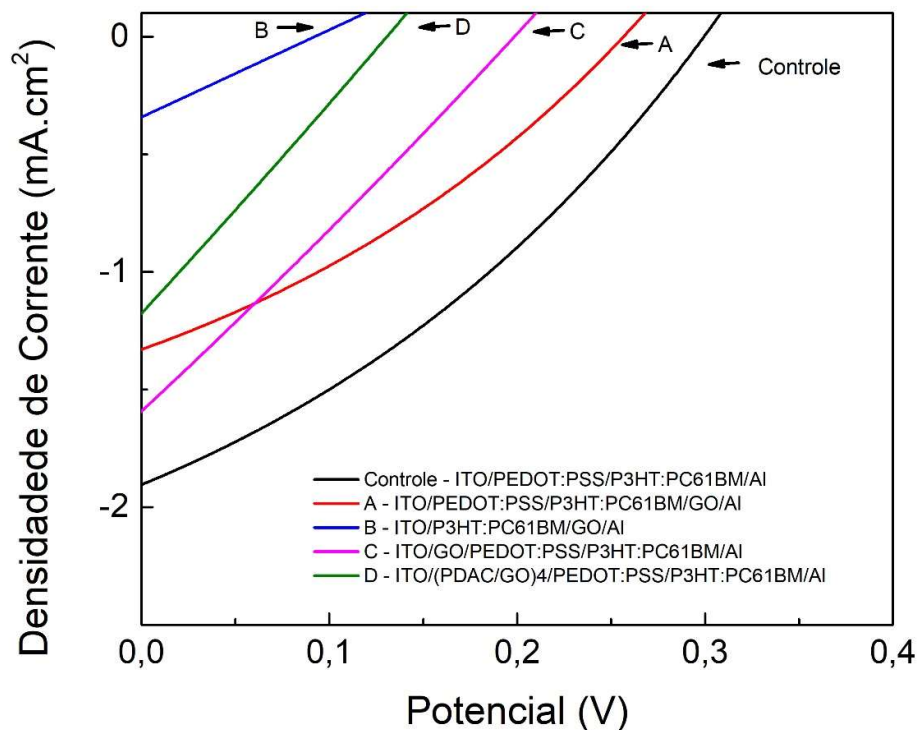


Figura 49: Densidade de corrente em função do potencial aplicado dos dispositivos baseados em GO sob iluminação de 100mw.cm⁻².

Os parâmetros de desempenho das células baseadas em GO estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de desempenho obtidos com as curvas IxV dos dispositivos baseados em GO

Dispositivo	Controle	A	B	C	D
J _{CC} (mA.cm ²)	1,905	1,330	0,403	1,455	0,343
V _{CA} (V)	0,299	0,257	0,025	0,131	0,092
J _{CC} x V _{CA} (mW.cm ²)	0,570	0,341	0,010	0,190	0,032
P _{máx} (mW.cm ²)	0,188	0,110	0,003	0,049	0,008
FF (%)	32,88	32,19	25,17	25,88	25,00
η(%)	0,125	0,073	0,002	0,033	0,005

*legenda: A – ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/GO/Al, B – ITO/P3HT+PC60BM/GO/Al, C – ITO/GO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al, D – ITO/(PDAC/GO)₄/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al.

O formato da curva $I \times V$ e os valores de J_{CC} e V_{CA} , determinados pelas intersecções das curvas no eixo das ordenadas e abscissas, respectivamente, variaram bastante entre as arquiteturas estudadas indicando que cada dispositivo apresenta diferentes comportamentos elétricos. Os dispositivos que apresentaram comportamento elétrico mais similar ao de um diodo resultando em maior FF foram os com as arquiteturas ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al e ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/GO/Al. Os demais apresentam comportamento de resistor.

Os dispositivos baseados em GO apresentaram menores valores de J_{CC} que o dispositivo controle. A redução da J_{CC} nos dispositivos com GO está associada a dois fatores: 1 – Aumento da resistência em série devido ao caráter semiconductor do grafeno com conseqüente aumento da corrente de fuga e da recombinação de cargas dos dispositivos; 2 – Nível de Fermi do GO com menor valor de energia do que o LUMO do PC60BM reduzindo V_{oc} e desfavorecendo o fluxo de carga.

Ao comparar os dispositivos baseados em GO como HTL e ETL verifica-se que a menor dissipação de corrente do dispositivo baseado em GO como ETL sugere melhor mobilidade eletrônica do que de buracos deste dispositivo. A menor condutividade de buracos do que de elétrons do GO favorece a recombinação ao invés da separação do éxciton. Desta maneira há um menor fluxo de elétrons nos dispositivos com GO como HTL e conseqüente menor J_{CC} .

O efeito da mobilidade de lacunas também é evidente quando se comparam os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/GO/Al e ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/GO/Al em que a presença do PEDOT:PSS torna-se essencial para melhor mobilidade e transferência de carga entre a camada ativa e o ânodo sendo que a J_{CC} é reduzida no dispositivo sem HTL.

Os dispositivos baseados em GO apresentaram menores valores de V_{CA} que o dispositivo controle. A redução dos valores de V_{CA} nestes dispositivos em relação ao dispositivo controle está associada ao aumento da resistência em série devido a baixa mobilidade do GO que favorece sítios de baixa tensão para recombinação de carga e conseqüente redução de V_{CA} ; e nível de fermi do GO

com menor valor de energia do que o LUMO do PC60BM reduzindo dipolo elétrico do dispositivo e consequente V_{CA} .

Os dispositivos baseados em GO apresentaram comportamento elétrico mais similar a de um resistor do que de um diodo nas curvas $I \times V$. O caráter semiconductor do GO aumenta a resistência em série do dispositivo e resulta na modificação do formato da curva $I \times V$ assimilando-a a um resistor.

A inserção de camadas de GO como HTL entre o ânodo e a camada ativa não resultou aumento de desempenho das células solares sugerindo que a substituição da camada PEDOT:PSS pela de GO, com os métodos de deposição escolhidos neste trabalho, não pode ser feita sem prejuízo na eficiência de conversão fotovoltaica do dispositivo. Constata-se também que o dispositivo construído com GO na função de HTL depositado por *casting* apresentou melhor desempenho do que o depositado via LBL com PDAC como polycation.

A percolação das folhas de GO depositado pelo método LBL não ocorre de forma eficaz com poucas camadas. Assim, filmes com poucas camadas não são eficientes para a condução da corrente fotovoltaica elevando a resistência em série e comprometendo a eficiência da célula. Apesar de a deposição do filme de GO por *casting* produzir filmes mais espessos, sugere-se que ocorra a percolação entre as folhas de GO permitindo a transferência mais eficaz de carga na camada quando comparado com os filmes depositados pelo método LBL.

As células solares construídas com camadas de RGO foram capazes de gerar fotocorrente conforme apresentado nas curvas $I \times V$ dos dispositivos (Figura 50). O RGO foi capaz de atuar como HTL confirmando o transporte de lacunas por meio do RGO com transferência de carga entre o RGO e o sistema P3HT+PC60BM e predominância de comportamento resistivo dos dispositivos. NO entanto, os dispositivos construídos com RGO apresentaram fotocorrente com desempenho menor que do a do dispositivo controle com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/AI e dos dispositivos baseados em GO.

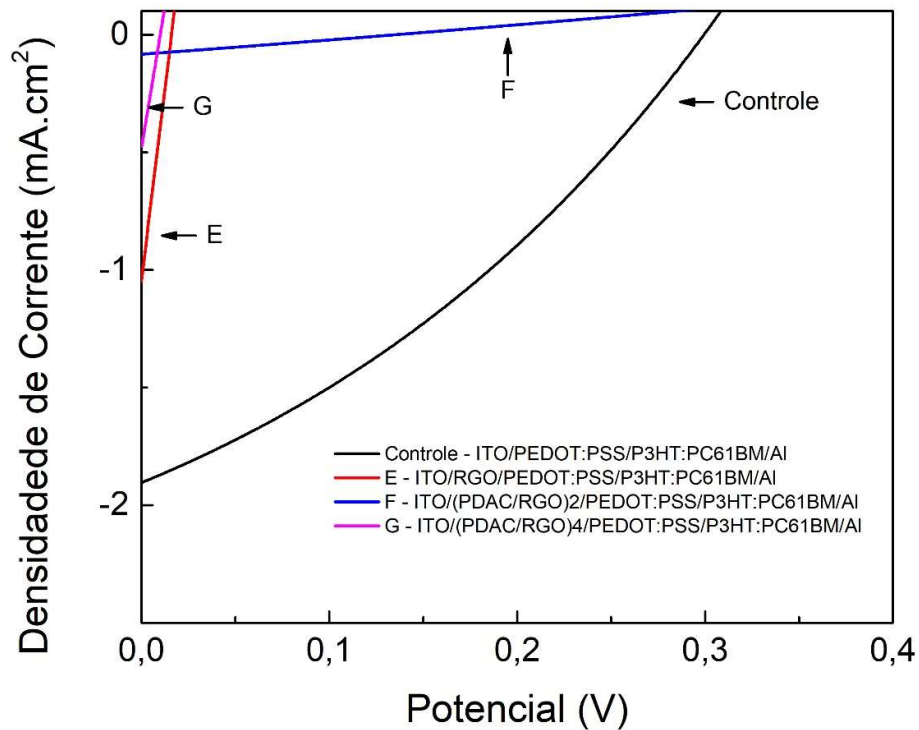


Figura 50: Densidade de corrente em função do potencial aplicado dos dispositivos baseados em RGO sob iluminação de 100mw.cm⁻².

Os parâmetros de desempenho obtidos com as curvas IxV das células solares baseadas em RGO são apresentados na Tabela 3.

Os dispositivos com RGO depositado por LBL forneceram menores potências que o dispositivo em que o RGO foi depositado por *casting*. Com a deposição da camada de RGO via *casting* ocorre melhor percolação entre as folhas de RGO e conseqüente redução da resistência em série e corrente de fuga do dispositivo. Em condição oposta, o dispositivo construído via LBL com apenas 2 bicamadas de PDAC/RGO gerou a menor J_{CC} registrada para os dispositivos construídos. A baixa percolação das folhas de RGO promovida pelas poucas bicamadas de PDAC/RGO não favorece a condutividade do sistema aumentando a resistência interna do dispositivo. A medida em que ocorre a percolação – crescimento das bicamadas de PDAC/RGO – o sistema adquire maior condutividade e apresenta redução do potencial desenvolvido pelo dispositivo sob iluminação de simulador solar.

Tabela 3: Parâmetros de desempenho obtidos com as curvas IxV dos dispositivos baseados em RGO

Dispositivo	Controle	E	F	G
J_{CC} (mA.cm ²)	1,905	1,047	0,484	0,031
V_{CA} (V)	0,299	0,016	0,005	0,018
$J_{CC} \times V_{CA}$ (mW.cm ²)	0,570	0,017	0,003	0,001
$P_{m\acute{a}x}$ (mW.cm ²)	0,188	0,004	0,001	0,000
FF (%)	32,88	25,00	48,65	25,18
η (%)	0,125	0,003	0,001	0,000

*legenda: E – ITO/RGO/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al, F – ITO/(PDAC/RGO)₂/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al, G – ITO/(PDAC/RGO)₄/PEDOT:PSS/P3HT+PC60BM/Al,

5.3.2 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Células solares de P3HT baseados em GO e RGO, depositados na forma de filmes finos produzidos via LBL com PDAC e via *casting*, foram construídos e apresentaram resposta fotoelétrica.

O uso do PEDOT:PSS como HTL produziu células solares com desempenho melhor que as baseadas em GO e RGO nesta mesma função. Dispositivos com camadas de GO atuando como HTL e como ETL apresentaram resposta fotoelétrica, indicando que o GO atuou como transportador de lacunas e de elétrons, no entanto o desempenho destas células foi inferior ao da célula controle devido a baixa condutividade dos filmes destes materiais.

A estrutura e morfologia das camadas de GO e RGO depositadas via LBL podem ser otimizadas para aumentar a condutividade das mesmas e também favorecer os processos de transferência de carga/energia entre as camadas visando melhorar o rendimento das células solares.

5.4 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE OLEDs BASEADOS EM FILMES FINOS DE GO/RGO

5.4.1 ESPECTRO DE ELETROLUMINESCENCIA

Os dispositivos OLED construídos nas seguintes arquiteturas ITO/PVK/Alq3/Al, ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al, ITO/(PDAC/GO)_n/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al, ITO/(PDAC/RGO)_n/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al, ITO/(PDAC/GO)_n/PVK/Alq3/Al e ITO/(PDAC/RGO)_n/PVK/Alq3/Al foram submetidos a um potencial elétrico e a luminância e o espectro de emissão da luz emitida foram coletados.

Os espectros de eletroluminescência dos OLEDs construídos quando submetidos a um potencial de 15 V são apresentadas na Figura 51.a. Nenhum dos dispositivos com as arquiteturas ITO/(PDAC/GO)_n/PVK/Alq3/Al e ITO/(PDAC/RGO)_n/PVK/Alq3/Al acendeu, assim como os com as arquiteturas ITO/(PDAC/RGO)₃/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al e ITO/(PDAC/RGO)₃/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al, e por tal razão suas curvas de luminescência não foram apresentadas. As coordenadas de cromaticidade dos espectros de eletroluminescência apresentados na Figura 51.a foram colocadas num diagrama de cromaticidade e estão apresentadas na Figura 51.b. O registro fotográfico de um OLED em operação de arquitetura ITO/(PDAC/GO)₁/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al é apresentado na Figura 51.c.

Os dispositivos apresentaram eletroluminescência com uma banda expressiva de emissão que se inicia em 450 nm e se estende até 700 nm com máximo de emissão em torno de 550 nm - região espectral correspondente à cor verde (Figura 51.a). A descontinuidade apresentada nos espectros de eletroluminescência dos dispositivos com as arquiteturas ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al e ITO/(PDAC/GO)_n/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al é devido ao fato de a intensidade luminosa emitida atingir o limite de absorção do absorção do espectrofotômetro utilizado. A largura da banda e o máximo de emissão dos dispositivos variam conforme a arquitetura cada dispositivo e como consequência ocorre variação das coordenadas de cromaticidade da luz emitida e consequente deslocamento para regiões mais ao centro do diagrama de cromaticidade (Figura 51.b).

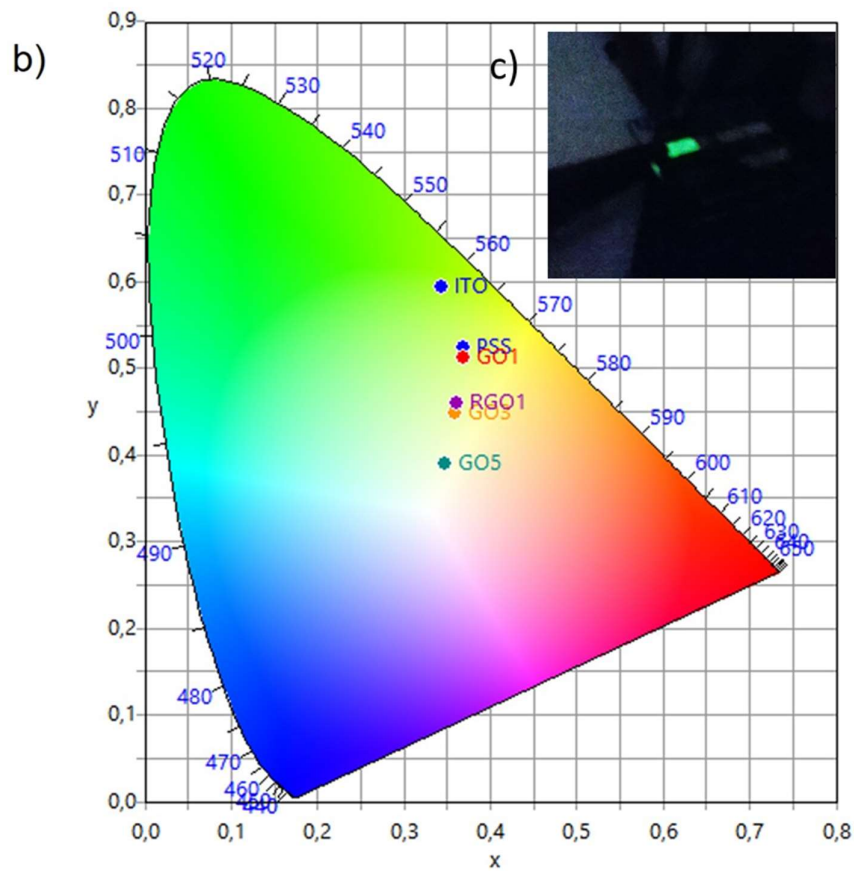
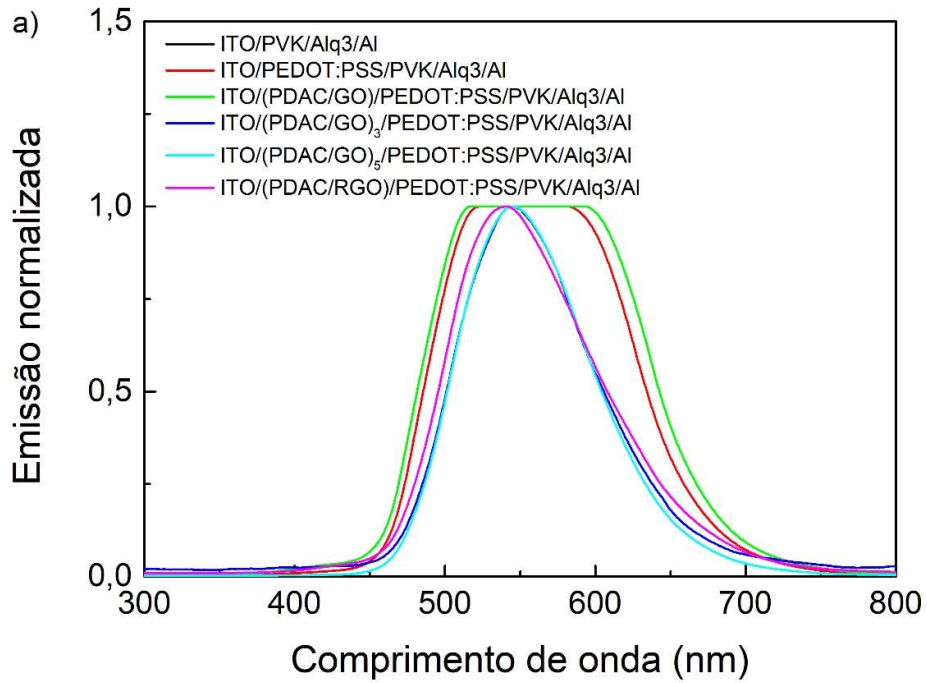
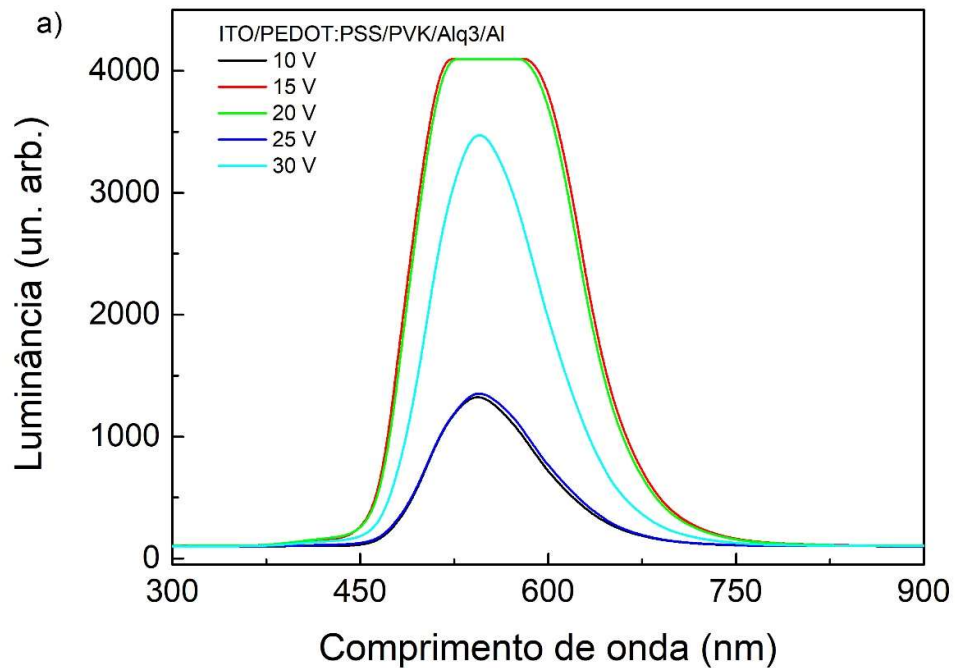


Figura 51: a) Espectros de eletroluminescências dos dispositivos que acenderam e b) suas respectivas coordenadas de cromaticidade apresentadas num diagrama de cores (15 V). c) registro fotográfico de um OLED com arquitetura ITO/(PDAC/GO)₁/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al.

Os dispositivos foram submetidos a vários potenciais de polarização e os espectros de eletroluminescência dos dispositivos com as arquiteturas ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al e ITO/(PDAC/GO)_n/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al são apresentados na Figura 52.a e Figura 52.b, respectivamente. Os espectros de eletroluminescência sugerem a existência de bandas de emissão que se sobrepõem para formar o espectro coletado e evidenciam a influência do potencial aplicado na intensidade da luz emitida. Os dispositivos apresentaram tempo de vida de apenas alguns segundos ou poucos minutos, sendo que os OLEDs mais estáveis (ITO/PVK/Alq3/Al, ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al e ITO/(PDAC/GO)₁/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al) mantiveram-se acessos por pouco mais de 5 minutos. No entanto, quando os potenciais aplicados eram maiores do que 20 V os OLEDs sofriam rápida degradação, sendo assim, a análise de intensidades e da cromaticidade nestes potenciais fica comprometida devido à reações e processos que eventualmente venham a ocasionar a degradação do dispositivo.



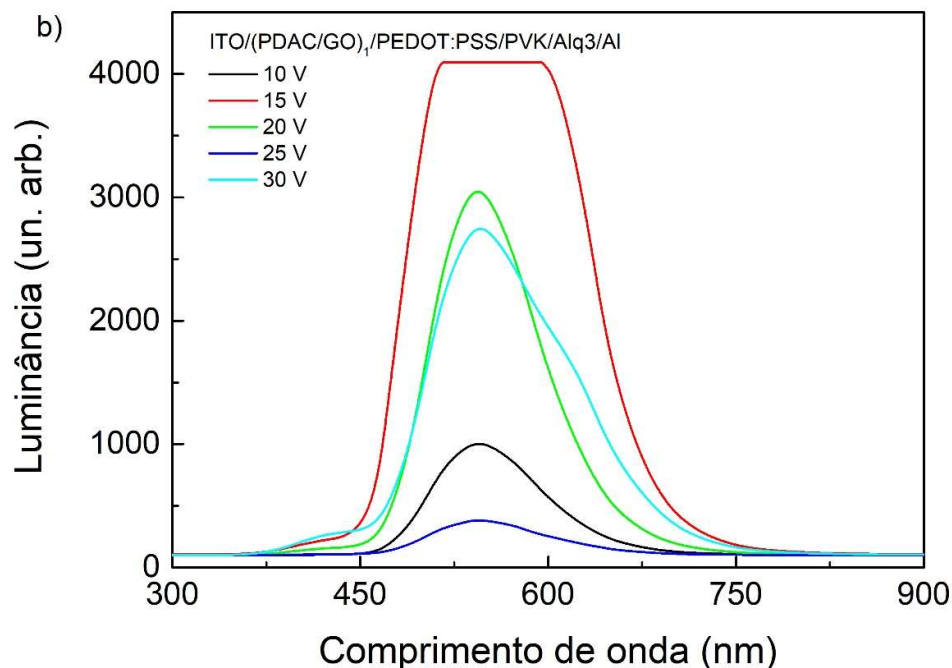


Figura 52: Espectros de eletroluminescência dos dispositivos com arquitetura a) ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al e b) ITO/(PDAC/GO)₁/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al submetidos a diferentes tensões.

A variação da luminância e de densidade de corrente no interior do dispositivo em função do potencial aplicado foram determinadas e estão apresentadas na Figura 53. A luminância máxima para a maioria dos dispositivos é obtida em potenciais próximos de 12 V, no entanto, para o dispositivo com arquitetura ITO/(PDAC/GO)₁/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al esse valor é de 6,9 V (Figura 53.a).

A partir das curvas de densidade de corrente (Figura 53.b) foram obtidos os potenciais de retificação de corrente por meio de extrapolação linear da reta tangente à curva nas coordenadas em que a variação de densidade de corrente se tornou maior que 35 A.m⁻².V⁻¹. Os valores de retificação de corrente são apresentados na

Tabela 4.

Os potenciais dos dispositivos sem os óxidos de grafeno apresentaram valores próximos entre si, no entanto ocorre uma redução destes valores com a adição da camada de GO e de RGO favorecendo o transporte de carga do dispositivo. Nos dispositivos baseados em GO este potencial aumenta com o aumento do número de bicamadas depositadas corroborando com o caráter isolante do GO e exigindo um sobrepotencial, em relação ao dispositivo com apenas uma camada, para que haja o fluxo de corrente no interior do dispositivo.

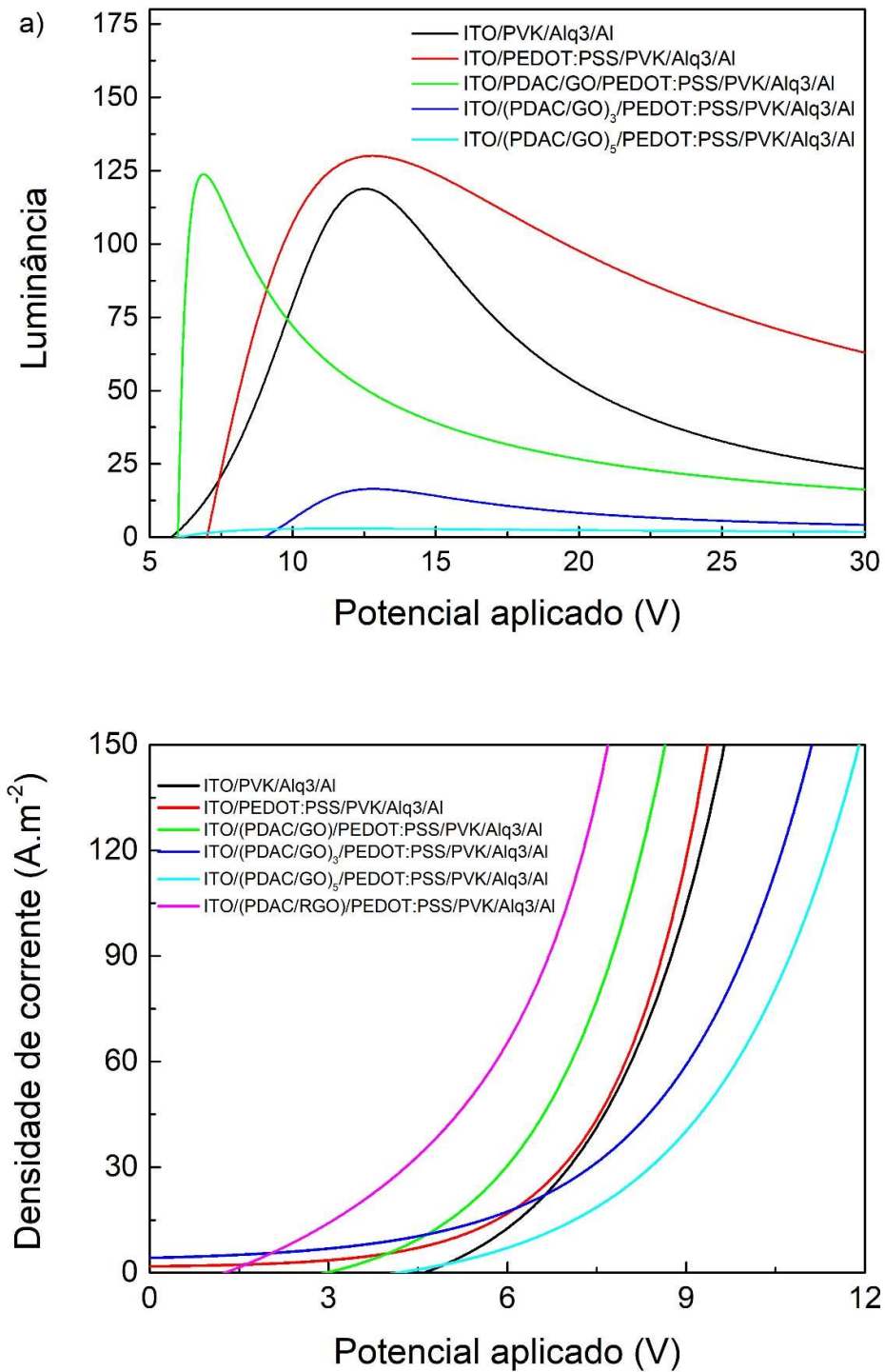


Figura 53: Gráficos de a) luminância e b) densidade de corrente dos dispositivos sobre potencial externo.

Tabela 4: Potenciais de retificação de corrente dos OLEDs.

Dispositivo	Potencial (V)
ITO/PVK/Alq3/Al	10,41
ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al	11,21
ITO/(PDAC/GO) ₁ /PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al	8,61
ITO/(PDAC/GO) ₃ / PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al	9,15
ITO/(PDAC/GO) ₅ / PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al	12,16
ITO/(PDAC/RGO) ₁ / PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al	8,73

As curvas de eficiência luminosa dos OLEDs são apresentadas na Figura 54.a. O acréscimo da camada de PEDOT:PSS promoveu um aumento na eficiência de conversão dos dispositivos. Apesar de não apresentar o maior valor de emissão, o dispositivo de arquitetura ITO/(PDAC/GO)₁/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al foi o que apresentou maior eficiência de conversão de corrente em luz. Dispositivos com maior quantidade de camadas de GO tiveram sua eficiência menor do que a do dispositivo com apenas uma camada em consonância com as análises de luminância e potencial de retificação destes dispositivos.

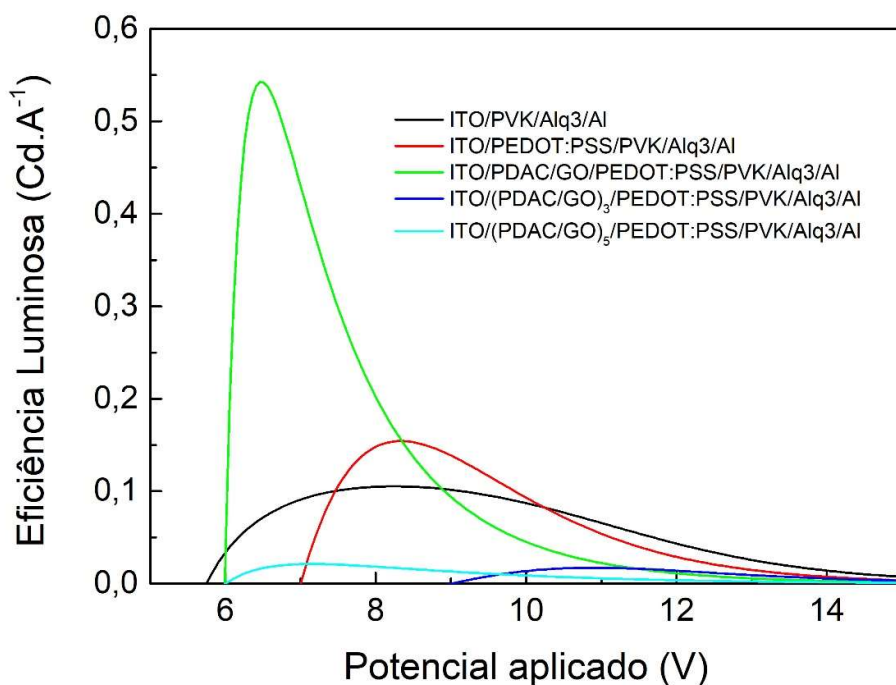


Figura 54: Eficiência luminosa dos dispositivos.

5.4.2 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

OLEDs baseados em GO e RGO, depositados na forma de filmes finos produzidos via LBL com PDAC, foram construídos e apresentaram emissão quando submetidas a um potencial externo adequado. O GO ou o RGO não foram capazes de substituir o PEDOT:PSS na HTL com manutenção da emissão dos dispositivos visto que nenhuma das seguintes arquiteturas ITO/(PDAC/GO)_n/PVK/Alq3/Al e ITO/(PDAC/RGO)_n/PVK/Alq3/Al apresentou emissão ao serem submetidas a um potencial externo. Tal fato se relaciona com o potencial supressor de luminescência do GO e do RGO estudados na seção 5.2 deste trabalho.

O espectro de luminescência dos OLEDs apresenta máximo de emissão na região de 550 nm dando intenso tom verde à luz emitida. Foram obtidas coordenadas de cromaticidade da luz emitida pelos OLEDs e plotadas num diagrama de cromaticidade onde se constatou o efeito das camadas de GO e RGO na cor emitida.

Maiores luminancias foram obtidas com os dispositivos sem GO e sem RGO, no entanto o dispositivo com arquitetura ITO/(PDAC/GO)_n/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al foi o que apresentou maior eficiência luminosa. Isso devido ao baixo potencial de retificação de corrente que este dispositivo apresentou.

5.5 EFEITO DE ÓXIDOS DE GRAFENOS NA PRODUÇÃO DE ERO PELA CIAIPc

A inserção de compostos carreadores como nanomateriais baseados em carbono tem-se mostrado eficientes para o tratamento de tumores localizados por PDT e PTT.⁹⁹ Além de apresentarem biocompatibilidade e capacidade de carreamento de fármacos, os derivados do grafeno também colaboram como espécies ativas nestes tratamentos seja este efeito positivo ou negativo para a eficiência do tratamento.

A CIAIPc é insolúvel em meio aquoso. Sua associação ao óxido de grafeno permite que seja carreado em meio biológico até o sítio tumoral. A PDT é dependente do mecanismo de transferência de carga/energia do composto fotossensível para as espécies químicas oxigenadas presentes em meio reacional. Na presença do óxido de grafeno o processo de transferência de energia/carga para espécies oxigenadas pode ser comprometida devido ao efeito de supressão que se identifica em sistemas baseados em óxido de grafeno.

Sendo assim, nesta etapa deste trabalho é avaliado o efeito do GO, NGO e RGO em sistemas com CIAIPc na produção de ROS visando tratamento de tumores.

5.5.1 ESTUDO FOTOFÍSICO DA CIAIPc

A análise dos espectros de absorção e de emissão a CIAIPc foram obtidos e comparados com os respectivos espectros dos sistemas de CIAIPc com GO, com RGO e com NGO para devida análise dos efeitos da adição destes nanomateriais de carbono à estrutura eletrônica da CIAIPc. As misturas apresentaram-se estáveis por pelo menos 24h quando armazenadas em temperatura ambiente e ao abrigo da luz.

Na Figura 55 apresenta-se as misturas de CIAIPc (2,26 mg.mL⁻¹) com os diferentes óxidos de grafeno (8,30 mg.mL⁻¹) e seus respectivos espectros de absorção. A adição dos óxidos de grafeno resultam em redução da intensidade de absorção da banda Q da CIAIPc caracterizada por um máximo de absorção em 672 nm que corresponde à transição $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$; surgimento de uma banda deslocada para a região do infravermelho em 700 nm nos sistemas com GO e NGO e 715 nm no sistema com RGO indicando a formação de uma nova

estrutura supramolecular. O surgimento desta nova estrutura supramolecular se confirma com a comparação dos espectros das misturas e de suas respectivas somas dos materiais individuais (Figura 55.b-d).

As maiores variações de intensidade de absorção no espectro do sistema molecular constituído de CIAIPc com RGO indica interações mais eficazes da CIAIPc com este derivado de óxido de grafeno. Conforme já proposto na literatura sugere-se de que as interações da CIAIPc com materiais baseados em carbono são de natureza π - π .¹⁰⁰ Os grupos oxigenados das estruturas dos óxidos de grafeno não permitem uma interação eficaz da CIAIPc com o GO e nem com o NGO resultando em menores deslocamento e intensidade da banda Q nestes sistemas.

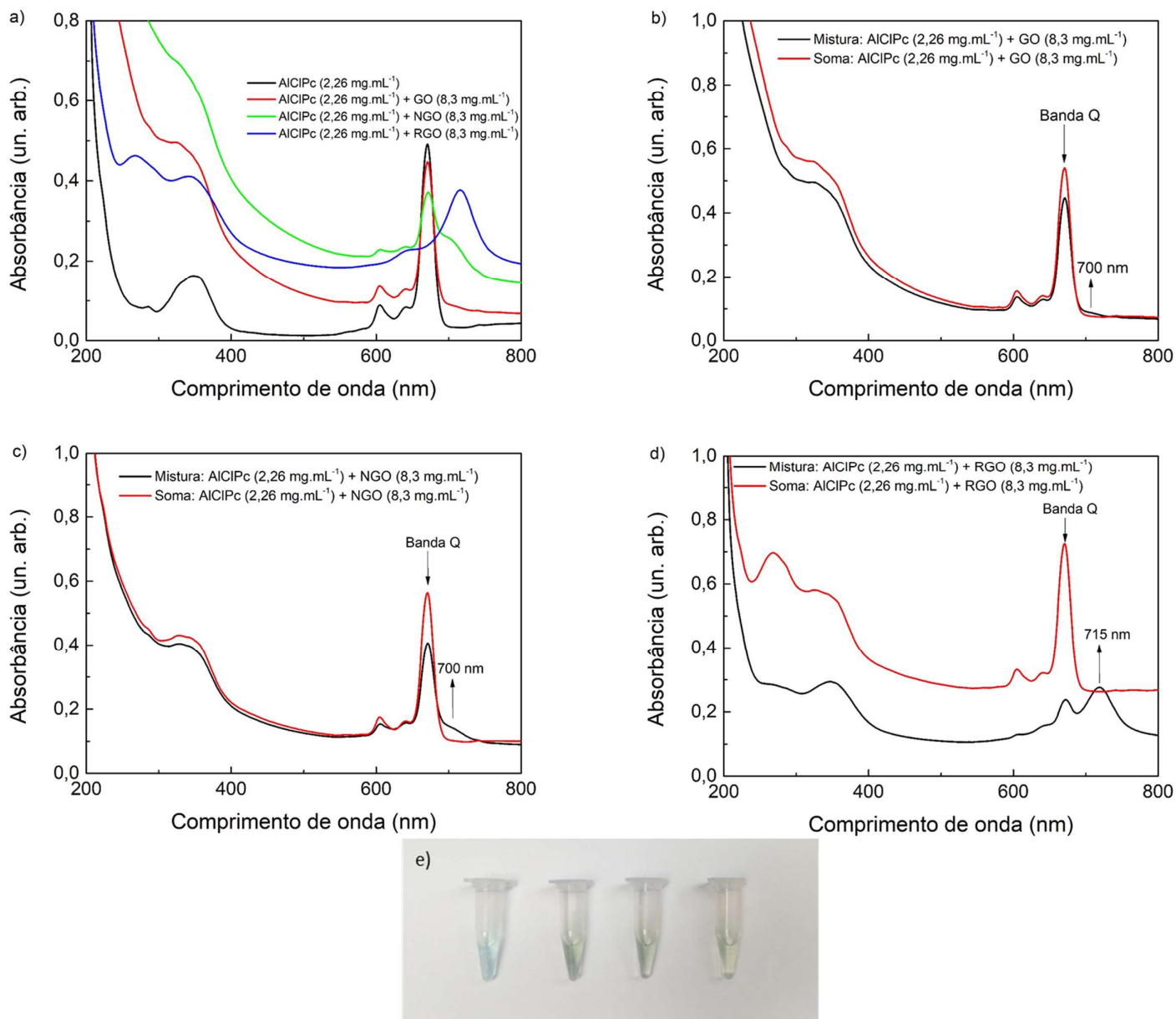
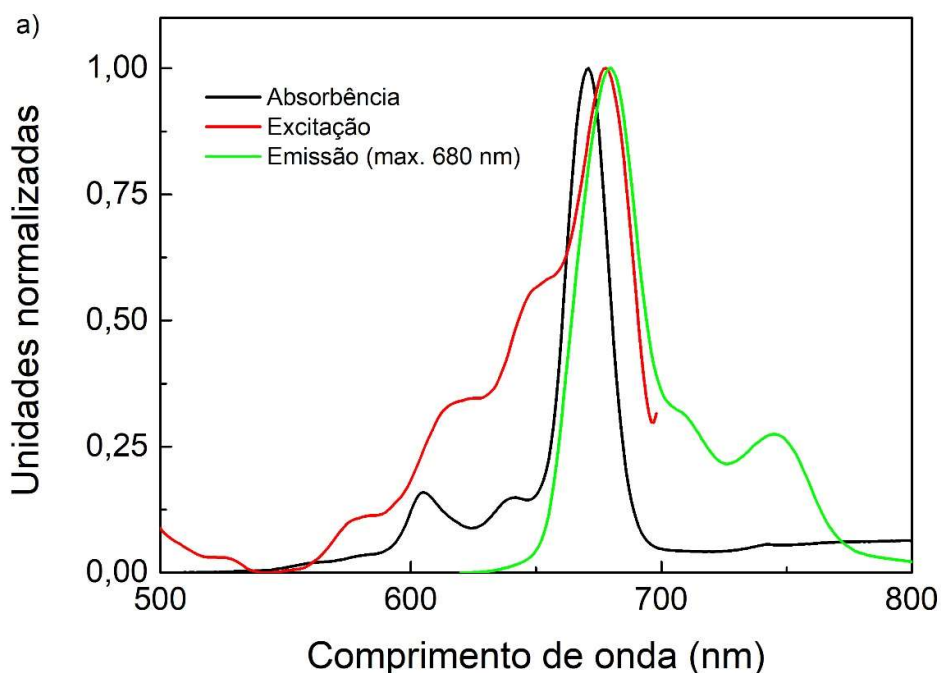


Figura 55: Espectros de absorção na região do UV-vis da (a) CIAIPc isolada e nas misturas com GO, NGO e RGO. Partes b, c e d apresentam a comparação entre as misturas e as somas das espécies isoladas. (e) Fotografias digitais das amostras de CIAIPc isolada e das misturas com os óxidos de grafeno. A concentração dos óxidos de grafeno foram mantidas em 8,3 mg.mL⁻¹ enquanto a concentração de CIAIPc em 2,26 mg.mL⁻¹.

A emissão da CIAIPc (Figura 56.a) apresenta duas regiões de decaimento $\pi^* \rightarrow \pi$, uma banda bem definida centrada em 680 nm correspondente à transição ($S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$) e outras duas menos intensas em 710 nm ($S_{1,0} \rightarrow S_{0,1}$) e 745 nm

($S_{1,0} \rightarrow S_{0,2}$). O pequeno deslocamento de Stokes de apenas 8 nm indica similaridade de conformação estrutural e momentos de dipolo entre a CIAIPc no estado fundamental e excitado. Esta similaridade se suporta na rigidez estrutural deste composto. A adição dos grafenos à solução de CIAIPc resulta em supressão de emissão deste composto. Conforme se verifica na Figura 56.b a supressão é mais eficiente com os seguintes materiais GO<NGO<RGO acompanhando o comportamento indicado na análise de absorção das misturas em que há a redução da banda da CIAIPc individual com o surgimento de uma nova banda associada ao material complexado. Este novo material não apresenta emissão, sendo que a CIAIPc sofre supressão intensa quando coordenada com os óxidos de grafeno. Na Figura 56.c verifica-se que a supressão se apresenta com caráter estático com o GO, devido a linearidade da curva obtida, e dinâmica com o GO e com o RGO. O efeito da concentração aumenta a supressão nas misturas com estas duas espécies devido ao aumento da transferência de energia/carga da CIAIPc para os óxidos de grafeno por meio de colisões – com maior frequência com o NGO devido ao tamanho reduzido das folhas – e de auto absorção – mais evidente no RGO devido sua alta absorvidade no comprimento de onda de emissão da CIAIPc.



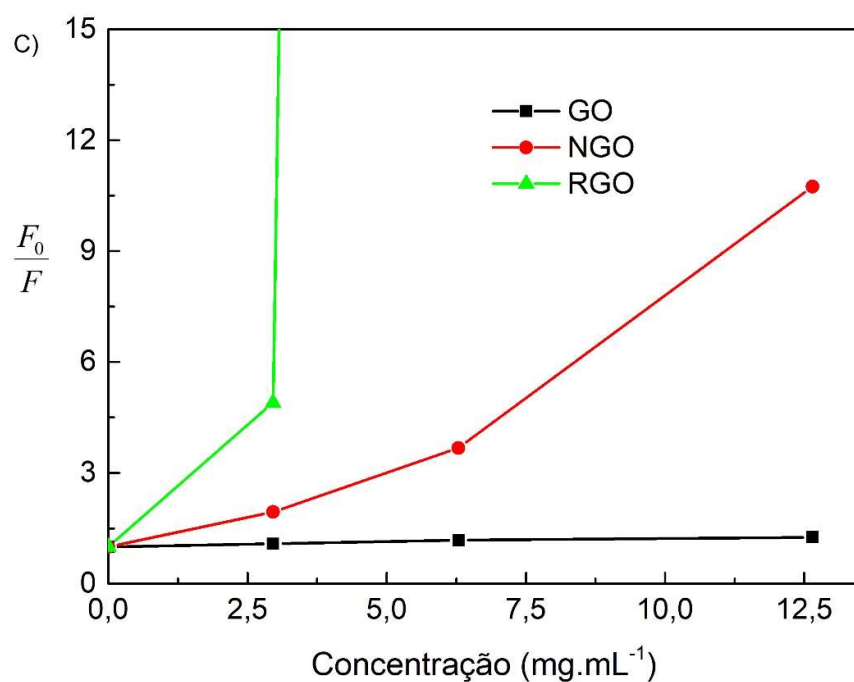
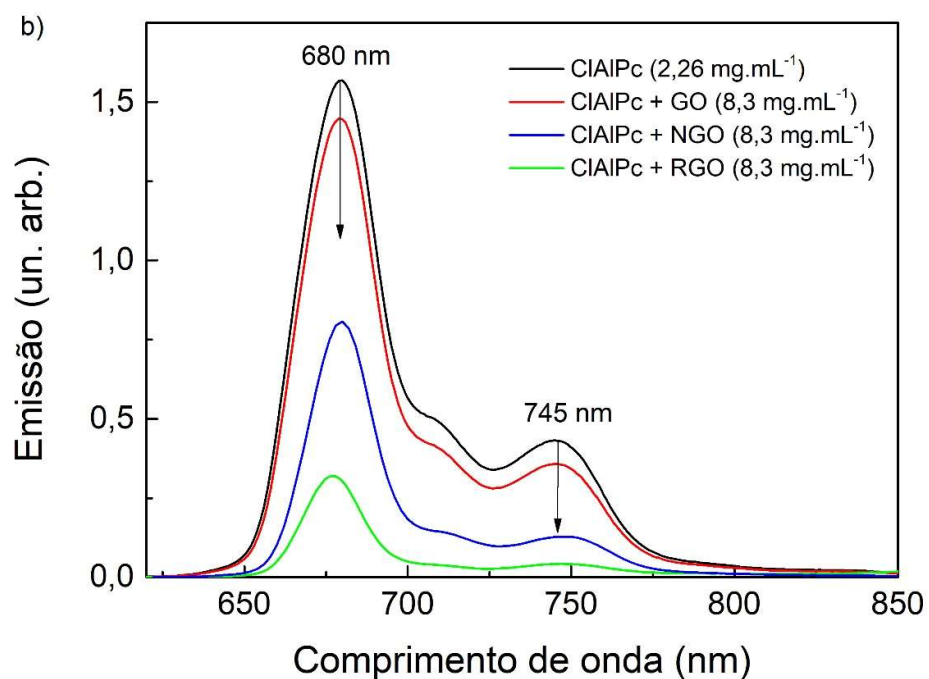


Figura 56: a) Espectros de absorção, excitação e emissão ($\lambda_{exc} = 630 \text{ nm}$) da CIAIPc. b) Espectro de emissão da CIAIPc pura e das misturas com GO, com NGO e com RGO. c) Fluorescência relativa da CIAIPc frente às concentrações de óxido de grafeno nas amostras. As concentrações dos óxidos de grafeno em (b) foram iguais a $8,3 \text{ mg.mL}^{-1}$ enquanto as de CIAIPc foram mantidas constantes em $2,26 \text{ mg.mL}^{-1}$ em todas as misturas.

Para esclarecer melhor estes resultados foram realizadas medidas de emissão resolvidas no tempo. A Figura 57 apresenta o transiente de emissão da solução de CIAIPc em diferentes intervalos de tempo após excitação em 600 nm (Figura 57.a). A emissão em função do tempo da amostra contendo apenas CIAIPc foi comparada com a das misturas com diferentes concentrações de GO (Figura 57.b), de NGO (Figura 57.c) e RGO (Figura 57.d). Na Figura 57.a verifica-se que 50 ns após a excitação a CIAIPc já não apresenta emissão, no entanto é possível estimar melhor o tempo de vida de emissão da CIAIPc a partir do ajuste dos dados da curva com uma função monoexponencial (Figura 57.b). Através desta ferramenta determina-se que o tempo de vida de emissão da CIAIPc é de aproximadamente 9 ns, sendo que este valor é comparável a outros dados da literatura (7,4 ns)⁸². Nas misturas da CIAIPc com GO/RGO ocorre a redução do tempo de vida de emissão da CIAIPc para aproximadamente 7 ns (Figura 57.b e Figura 57.d) sendo que a redução do tempo de vida acompanha o aumento da concentração de GO/RGO no sistema. No entanto na mistura da CIAIPc com o NGO praticamente não há mudança do tempo de vida de emissão, mesmo com a variação de concentração do NGO. Este resultado corrobora significativamente para um mecanismo de supressão estática.

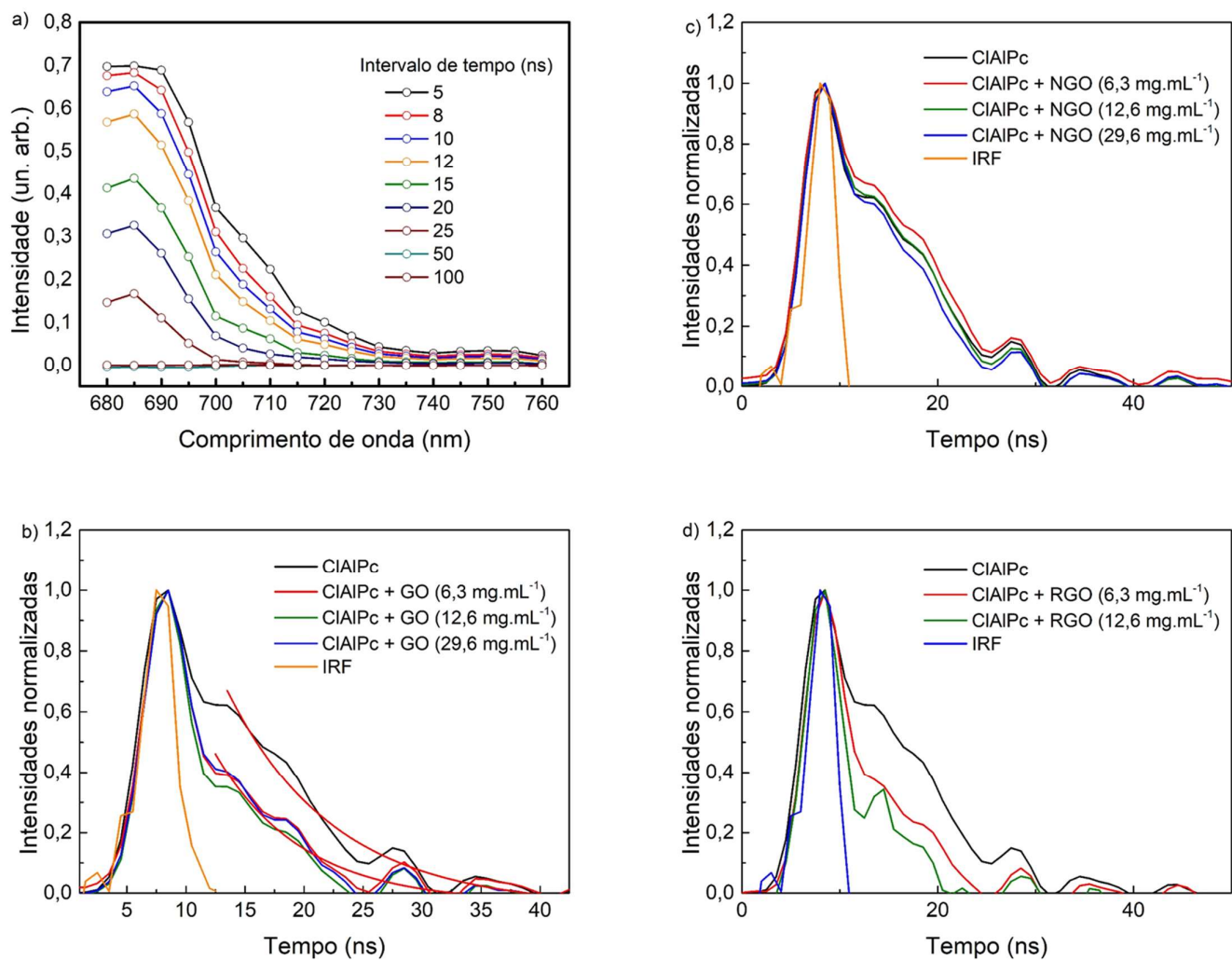
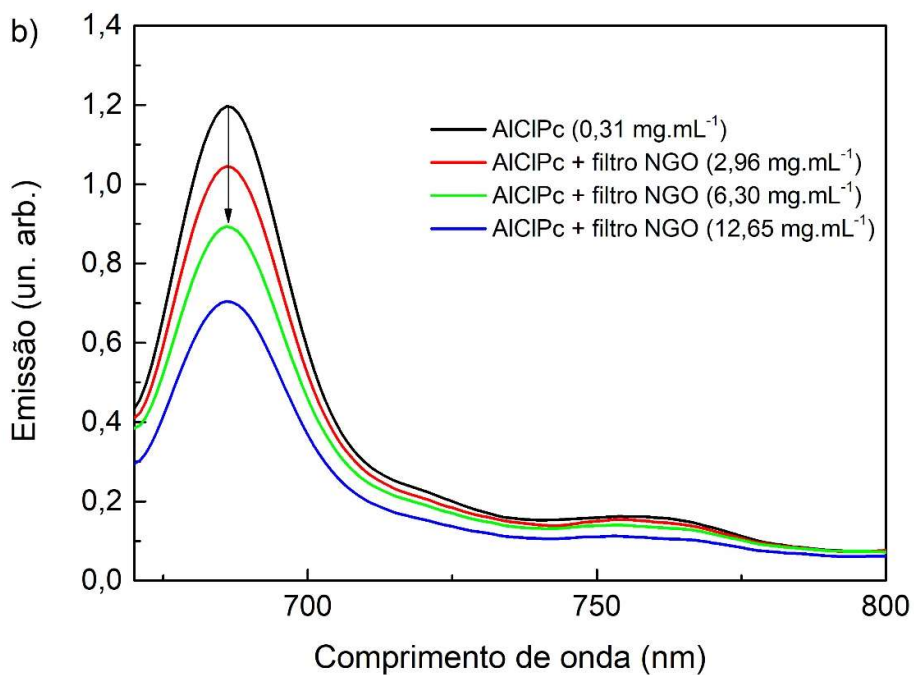
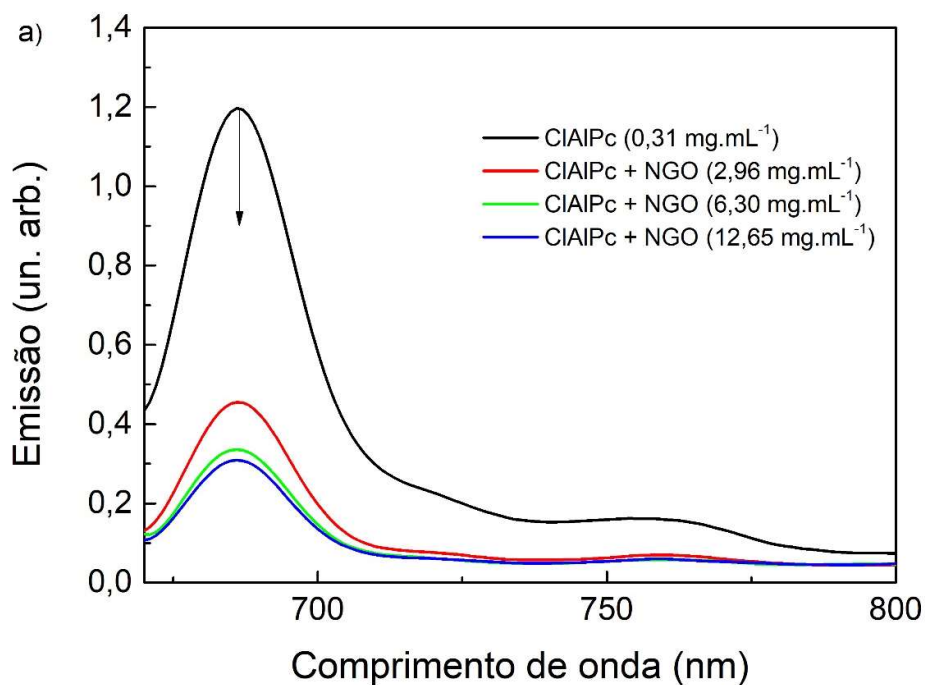


Figura 57: a) Espectro de emissão transiente da CIAIPc coletados em diferentes intervalos tempos após excitação. b) Emissão em 700 nm da solução da CIAIPc livre e nas misturas com diferentes concentração de b) GO, c) NGO e d) RGO.

Um fenômeno que pode resultar em redução da emissão em misturas é o efeito filtro. Neste fenômeno, ocorre uma competição para absorver fótons entre o material emissivo e outro(s) não emissivo(s). Afim de se estudar essa possibilidade foram realizadas medidas de emissão da CIAIPc com o NGO em diferentes concentrações, conforme apresentado na Figura 58, em que o NGO se encontrava na mesma cubeta (Figura 58.a) e em cubeta separada (Figura 58.b) da CIAIPc. Como se verifica na Figura 58.b a absorção de luz pelo NGO reduz a emissão da CIAIPc confirmando a existência de um efeito filtro na mistura. No entanto ao comparar as emissões da CIAIPc com o NGO na mesma cubeta e em

cubeta separada (Figura 58.c) constata-se que a supressão é mais intensa no sistema com a mistura das espécies. Este resultado indica que além do efeito filtro há uma contribuição expressiva dos processos de transferência de carga da CIAIPc para o NGO e conseqüente supressão da emissão.



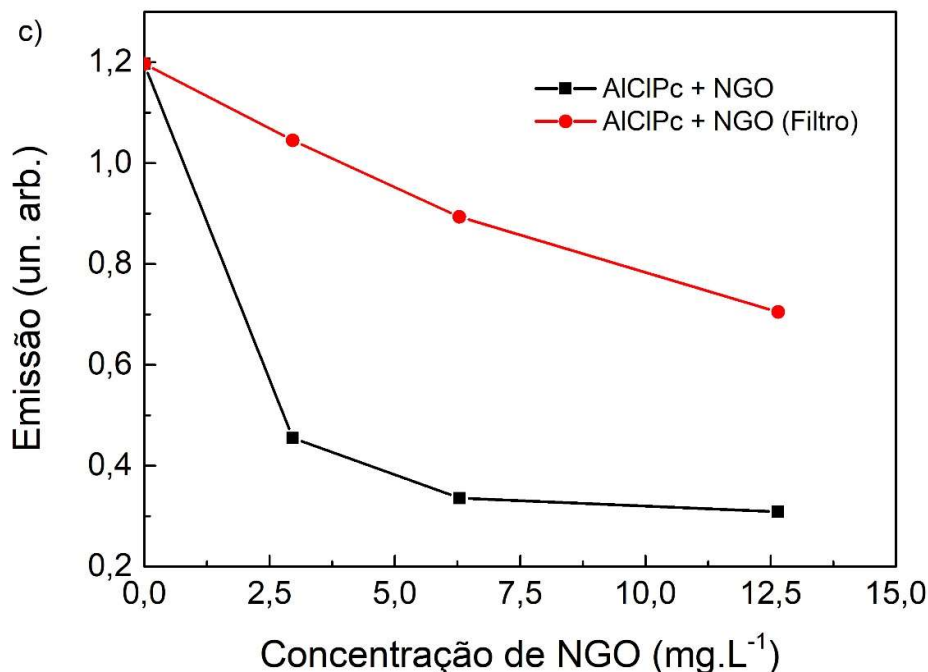


Figura 58: Espectro de emissão das misturas de CIAIPc com NGO a) na mesma cubeta e (b) em cubetas separadas. c) Comparação da emissão da CIAIPc em função da concentração de NGO nas condições testadas em a) e b).

5.5.2 MONITORAMENTO DA GERAÇÃO DE ERO POR EPR

A geração de ERO pela CIAIPc foi estimulada pela incidência de radiação de comprimento de onda de 660 nm e mensurada de forma indireta pela formação da espécie radicalar CM^* oriunda da reação das ERO com o CMH, presente na suspensão, que atua como sequestrante de ERO. O monitoramento da produção de ERO em diferentes concentrações de CIAIPc (0,37; 0,75; 1,50; 2,24; 2,62; e 2,99 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) do meio reacional são apresentados na Figura 59.a. A geração de ERO pela CIAIPc (2,62 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) na presença dos óxidos de grafeno (1,31; 2,62 e 5,24 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) também foi monitorada conforme apresentado na Figura 59.b.

A geração de ERO é diretamente proporcional à concentração de CIAIPc livre em solução, conforme se verifica pelos parâmetros do ajuste linear ($R^2=0,988$) da curva apresentada na Figura 59.a. No entanto, com a adição dos óxidos de grafeno (Figura 59.b) verifica-se a redução da geração de ERO pelo sistema, sendo que a supressão da geração de ERO observou as mesmas ordem

e intensidades de supressão de fluorescência (GO<NGO<RGO) confirmando que o efeito quenching dos óxidos de grafeno na supressão de fluorescência exerce o mesmo mecanismo que na supressão de geração de ROS pela CIAIPc.

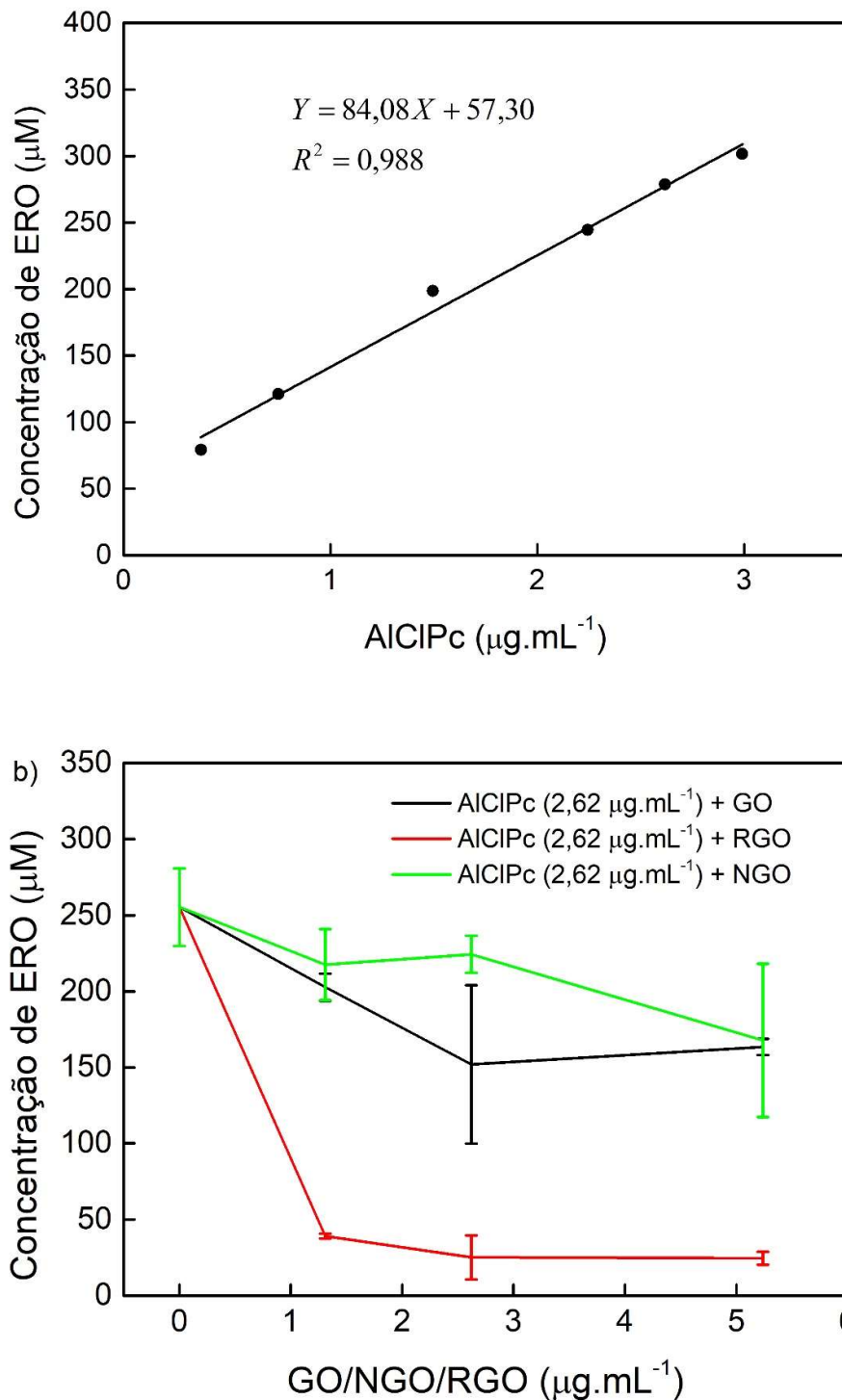


Figura 59: Produção de ROS de a) soluções de CIAIPc em diferentes concentrações e b) misturas de CIAIPc, ($262 \mu\text{g.mL}^{-1}$) com óxidos de grafeno.

A estabilização dos sistemas supramoleculares CIAIPc-GO/RGO/NGO por interação π - π favorece a transferência de carga da CIAIPc para os óxidos de grafeno em competição com as espécies oxigenadas presentes na suspensão reduzindo assim a geração de ERO. As interações intermoleculares π - π com o RGO são mais eficientes do que com o GO e NGO favorecendo a transferência de carga para o RGO no sistema CIAIPc-RGO e justificando a maior supressão de geração de ERO pela CIAIPc na presença de RGO. Para se utilizar os óxidos de grafeno como plataforma transportadora em TFD é necessário impedir a formação destes agregados supramoleculares com o fotossensibilizador durante o processo de geração de ERO. Para tal, pode utilizar o encapsulamento dos óxidos de grafeno com polímeros biocompatíveis como o Pluronic afim de evitar a interação π - π com o fotossensibilizador e suprimir a formação de ROS. No entanto, nos sistemas CIAIPc-GO/RGO/NGO o uso do polímero em bloco Pluronic-F127 não foi capaz de evitar de forma satisfatória a formação destes aglomerados sugerindo que o mesmo não seria capaz de evitar a supressão de geração de ERO pelos óxidos de grafeno²².

A elevada transferência de carga da CIAIPc para os grafenos sugerem que este sistema se apresente com excelente aplicação para dispositivos conversores de energia como células solares e fotossíntese artificial. No entanto o uso de óxidos de grafeno na PDT é desaconselhado uma vez que os grafenos irão competir com a produção de ROS.

5.5.3 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A associação da CIAIPc com os óxidos de grafenos forma uma estrutura supramolecular estabilizada por interações π - π . A supressão da emissão da CIAIPc pelos óxidos de grafeno são uma combinação de efeito filtro com transferência de carga/energia por meio da formação de um composto não emissivo. Esse mecanismo de supressão também é o mesmo para a produção de ERO pela CIAIPc e a eficiência da supressão está associada à concentração dos óxidos de grafeno. Das espécies estudadas, o RGO é o mais eficaz supressor devido à mais eficiente interação intermolecular com a CIAIPc. Para o uso de óxidos de grafeno como plataforma transportadora para TFD é necessário uso de

estratégias para se evitar a formação dos aglomerados e consequente supressão de geração de ERO.

6 CONCLUSÕES

Em todos os sistemas moleculares analisados neste trabalho de doutorado foram identificados processos de transferência de carga envolvendo os óxidos de grafeno.

Os filmes finos de PVK e P3HT depositados sobre o GO e sobre o RGO, depositados via LBL, não apresentaram alterações expressivas em suas propriedades eletrônicas. Entretanto a emissão destes materiais foi suprimida com eficiência pelo GO e pelo RGO, sendo o GO material mais eficaz para suprimir a emissão. Através da deconvolução dos espectros de absorção e emissão do PVK e do P3HT determinou-se valores de energia para seus estados excitados e comparando com os níveis de energia do GO e do RGO, determinou-se que tanto a transferência de carga quanto a de energia são possíveis de ocorrer entre estes materiais.

Células solares de P3HT baseados em GO e RGO, depositados na forma de filmes finos produzidos via LBL com PDAC e via *casting*, foram construídos e apresentaram resposta fotoelétrica. O GO foi capaz de transportar lacunas e elétrons quando depositada como HTL e ETL, respectivamente. Os desempenhos das células com GO e RGO foram inferiores à célula controle devido à baixa condutividade dos filmes destes materiais. Sua aplicação em dispositivos eletrônicos é possível, no entanto é necessária a otimização de parâmetros como por exemplo a espessura e morfologia das camadas dos filmes de GO(RGO) para favorecer transferência e transporte de carga no interior dos dispositivos.

OLEDs baseados em GO e RGO, depositados na forma de filmes finos produzidos via LBL com PDAC, foram construídos e apresentaram emissão quando submetidas a um potencial externo adequado. A deposição do PVK diretamente sobre GO ou o RGO, sem camada de PEDOT:PSS, suprimiu completamente a luminescência dos OLEDs. Dispositivos com PEDOT:PSS e GO(RGO) apresentaram menores luminescências que os OLEDs sem GO(RGO), no entanto a inserção de apenas uma bicamada de PDAC/GO na seguinte estrutura ITO/(PDAC/GO)₁/PEDOT:PSS/PVK/Alq3/Al teve emissão e tempo de vida comparável ao dispositivo controle porém apresentou maior eficiência de conversão de energia elétrica em luminosa.

A associação da CIAIPc com os óxidos de grafenos forma uma estrutura supramolecular estabilizada por interações π - π . A supressão da emissão da CIAIPc pelos óxidos de grafeno são uma combinação de efeito filtro com transferência de carga/energia por meio da formação de um composto não emissivo. Esse mecanismo de supressão também é o mesmo que ocorre na produção de ERO pela CIAIPc. A eficiência da supressão está associada à concentração dos óxidos de grafeno. Das espécies estudadas, o RGO é o mais eficaz supressor devido à mais eficiente interação intermolecular com a CIAIPc. Para o uso de óxidos de grafeno como plataforma transportadora para TFD é necessário uso de estratégias para se evitar a formação dos aglomerados e consequente supressão de geração de ERO.

Este trabalho colaborou cientificamente com estudos de sistemas moleculares baseados em transferência de carga entre diferentes materiais e o GO, RGO e NGO. Nestes sistemas os óxidos de grafeno se confirmaram como potentes aceptores de carga e de energia atuando como supressores do decaimento emissivo. Os estudos servem de base para o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em grafenos e derivados visto seu potencial ainda inexplorado, sendo que o desenvolvimento destas tecnologias deve observar ao processo de transferência de carga/energia de materiais para os grafenos.

7 TRABALHOS FUTUROS

- i) Desenvolvimento de novos sistemas moleculares com NGO para TFD e TFT;
- ii) Produzir dispositivos baseados em óxidos de grafeno para aplicações em eletrocatalise e fotocatalise;
- iii) Avaliar a aplicação do GO, RGO e NGO em sistemas luminescentes para marcação biológica

8 REFERÊNCIAS

1. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–40 (2010).
2. Dimiev, A. M. & Eigler, S. *Graphene oxide : fundamentals and applications*.
3. Singh, E. & Nalwa, H. S. Graphene-Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Sci. Adv. Mater.* **7**, 1863–1912 (2015).
4. Shi, S. *et al.* Solution-processable graphene oxide as an efficient hole injection layer for high luminance organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1708–1712 (2013).
5. Edwards, R. S. & Coleman, K. S. Graphene film growth on polycrystalline metals. *Acc. Chem. Res.* **46**, 23–30 (2013).
6. Baggio, A. R., Machado, D. F. S., Carvalho-Silva, V. H., Paterno, L. G. & de Oliveira, H. C. B. Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: a theoretical protocol for ammonia sensor design. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 10843–10853 (2017).
7. Sahu, A., Choi, W. II, Lee, J. H. & Tae, G. Graphene oxide mediated delivery of methylene blue for combined photodynamic and photothermal therapy. *Biomaterials* **34**, 6239–6248 (2013).
8. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **306**, (2004).
9. Yeh, T.-F. *et al.* Elucidating Quantum Confinement in Graphene Oxide Dots Based On Excitation-Wavelength-Independent Photoluminescence. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2087–2092 (2016).
10. Garg, R., Dutta, N. & Choudhury, N. Work Function Engineering of Graphene. *Nanomaterials* **4**, 267–300 (2014).
11. Alphenaar, B. W. *et al.* Experimental Determination of the Electronic Density of States for Graphene Oxide. *ECS Trans.* **45**, 31–39 (2012).
12. Joshi, P. N., Kundu, S., Sanghi, S. K. & Sarkar, D. Graphene Quantum Dots - From Emergence to Nanotheranostic Applications. in *Smart Drug Delivery System* (InTech, 2016). doi:10.5772/61932

13. Singh, G. *et al.* Graphite mediated reduction of graphene oxide monolayer sheets. *Carbon N. Y.* **95**, 843–851 (2015).
14. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L. & Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry. Handbook of Third Edition* (2006). doi:10.1201/9781420015195
15. Chen, F.-C. *et al.* Energy Transfer and Triplet Exciton Confinement in Polymeric Electrophosphorescent Devices. *J Polym Sci Part B Polym Phys* **41**, 2681–2690 (2003).
16. Higashi, T. *et al.* Radioisotope therapy of Japan: Future perspective and recommendations. *Kakuigaku* **53**, 27–43 (2016).
17. Gross, M. A. *et al.* Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing. *RSC Adv.* **4**, 17917 (2014).
18. Cavallari, M. R. *et al.* A Hybrid Electronic Nose and Tongue for the Detection of Ketones: Improved Sensor Orthogonality Using Graphene Oxide-Based Detectors. *IEEE Sens. J.* **17**, 1971–1980 (2017).
19. Liu, Y. Y., Liu, C. Y. & Liu, Y. Y. Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and graphene. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 5513–5518 (2011).
20. Kasry, A. *et al.* Highly Efficient Fluorescence Quenching with Graphene. *J. Phys. Chem. C* **116**, 2858–2862 (2012).
21. Wang, D.-Y. D. W. D. Y. D.-W. *et al.* Photoluminescence quenching of graphene oxide by metal ions in aqueous media. *Carbon N. Y.* **82**, 24–30 (2015).
22. Baggio, A. R. *et al.* Quenching Effects of Graphene Oxides on the Fluorescence Emission and Reactive Oxygen Species Generation of Chloroaluminum Phthalocyanine. *J. Phys. Chem. A* **122**, 6842–6851 (2018).
23. dos Santos, M. S. C. *et al.* Nanographene oxide-methylene blue as phototherapies platform for breast tumor ablation and metastasis prevention in a syngeneic orthotopic murine model. *J. Nanobiotechnology* **16**, 9 (2018).
24. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **149**, 249–259 (1859).
25. Jaber-Ansari, L. & Hersam, M. C. Solution-processed graphene materials and composites. *MRS Bull.* **37**, 1167–1175 (2012).

26. Zhu, Y., James, D. K. & Tour, J. M. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications. *Advanced Materials* **24**, 4924–4955 (2012).
27. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339–1339 (1958).
28. Chen, J. *et al.* Synthesis of graphene oxide sheets with controlled sizes from sieved graphite flakes. *Carbon N. Y.* **110**, 34–40 (2016).
29. Singh, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1178–1271 (2011).
30. Peregrino, P. P. *et al.* Thermal and electrical properties of starch–graphene oxide nanocomposites improved by photochemical treatment. *Carbohydr. Polym.* **106**, 305–311 (2014).
31. Cai, C., Sang, N., Shen, Z. & Zhao, X. Facile and size-controllable preparation of graphene oxide nanosheets using high shear method and ultrasonic method. *J. Exp. Nanosci.* **12**, 247–262 (2017).
32. Kim, J., Kim, S. W., Yun, H. & Kim, B. J. Impact of size control of graphene oxide nanosheets for enhancing electrical and mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *RSC Adv.* **7**, 30221–30228 (2017).
33. Gudarzi, M. M. Colloidal Stability of Graphene Oxide: Aggregation in Two Dimensions. *Langmuir* **32**, 5058–5068 (2016).
34. Compton, O. C. & Nguyen, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small* **6**, 711–723 (2010).
35. Cruz-Silva, R., Endo, M. & Terrones, M. Graphene oxide films, fibers, and membranes. *Nanotechnol. Rev.* **5**, 377–391 (2016).
36. Ariga, K. *et al.* Layer-by-layer Nanoarchitectonics: Invention, Innovation, and Evolution. *Chem. Lett.* **43**, 36–68 (2014).
37. Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques – Ossila. Available at: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-general-theory>. (Accessed: 21st December 2016)
38. Ariga, K., Hill, J. P. & Ji, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2319 (2007).
39. Mattox, D. M. Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition. in *Handbook of*

- Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* 195–235 (Elsevier, 2010).
doi:10.1016/B978-0-8155-2037-5.00006-X
40. Carlsson, J.-O. Chemical Vapor Deposition. *Handb. Depos. Technol. Film. Coatings* 314–363 (2010). doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7
 41. Bhatia, S. C. & Bhatia, S. C. Solar radiations. *Adv. Renew. Energy Syst.* 32–67 (2014). doi:10.1016/B978-1-78242-269-3.50002-4
 42. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
 43. Bergemann, K. J., Amonoo, J. A., Song, B., Green, P. F. & Forrest, S. R. Surprisingly High Conductivity and Efficient Exciton Blocking in Fullerene/Wide-Energy-Gap Small Molecule Mixtures. *Nano Lett.* **15**, 3994–3999 (2015).
 44. Al-Ibrahim, M. Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **85**, 13–20 (2004).
 45. Bkakri, R. *et al.* Effects of the graphene content on the conversion efficiency of P3HT:Graphene based organic solar cells. *J. Phys. Chem. Solids* **85**, 206–211 (2015).
 46. Zhou, L., Yang, D., Yu, W., Zhang, J. & Li, C. An efficient polymer solar cell using graphene oxide interface assembled via layer-by-layer deposition. *Org. Electron.* **23**, 110–115 (2015).
 47. Atwater, H. A. & Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.* **9**, 205–13 (2010).
 48. Tan, H., Santbergen, R., Smets, A. H. M. & Zeman, M. Plasmonic light trapping in thin-film silicon solar cells with improved self-assembled silver nanoparticles. *Nano Lett.* **12**, 4070–6 (2012).
 49. You, J., Dou, L., Hong, Z., Li, G. & Yang, Y. Recent trends in polymer tandem solar cells research. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1909–1928 (2013).
 50. Marinova, N. *et al.* Light Harvesting and Charge Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation. *ACS Nano* **9**, 4200–4209 (2015).
 51. Cheng, P. & Zhan, X. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2544–2582 (2016).
 52. Babu, V. J., Vempati, S., Sundarrajan, S., Sireesha, M. & Ramakrishna, S.

- Effective nanostructured morphologies for efficient hybrid solar cells. *Sol. Energy* **106**, 1–22 (2014).
53. Da Róz, A. L., Leite, F. de L., Ferreira, M. & Oliveira Jr., O. N. de. *GRANDES ÁREAS DA NANOCIÊNCIA: PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES*. (Elsevier, 2015).
 54. Dhankhar, M., Pal Singh, O. & Singh, V. N. Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **40**, 214–223 (2014).
 55. Arjunan, T. V. & Senthil, T. S. Review: Dye sensitised solar cells. *Mater. Technol.* **28**, 9–14 (2013).
 56. Yeh, N. & Yeh, P. Organic solar cells: Their developments and potentials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **21**, 421–431 (2013).
 57. Rafique, S., Abdullah, S. M., Sulaiman, K. & Iwamoto, M. Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **84**, 43–53 (2018).
 58. Liu, Q. *et al.* Organic photovoltaic cells based on an acceptor of soluble graphene. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 223303 (2008).
 59. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Eklund, P. C. Applications of Carbon Nanostructures. in *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* 870–917 (Elsevier, 1996). doi:10.1016/B978-012221820-0/50020-4
 60. Liu, Q. *et al.* Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 894–904 (2009).
 61. Williams, G. & Kamat, P. V. Graphene–Semiconductor Nanocomposites: Excited-State Interactions between ZnO Nanoparticles and Graphene Oxide †. *Langmuir* **25**, 13869–13873 (2009).
 62. Hill, C. M., Zhu, Y. & Pan, S. Fluorescence and electroluminescence quenching evidence of interfacial charge transfer in poly (3-hexylthiophene): Graphene oxide bulk heterojunction photovoltaic devices. *ACS Nano* **5**, 942–951 (2011).
 63. Chen, L., Du, D., Sun, K., Hou, J. & Ouyang, J. Improved Efficiency and Stability of Polymer Solar Cells Utilizing Two-Dimensional Reduced Graphene Oxide: Graphene Oxide Nanocomposites as Hole-Collection

- Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 22334–22342 (2014).
64. Chien, H.-T. *et al.* Effects of hole-transport layer homogeneity in organic solar cells – A multi-length scale study. *Surfaces and Interfaces* **6**, 72–80 (2017).
 65. Konios, D. *et al.* Highly efficient organic photovoltaic devices utilizing work-function tuned graphene oxide derivatives as the anode and cathode charge extraction layers. *J. Mater. Chem. A* **4**, 1612–1623 (2016).
 66. Kakavelakis, G. *et al.* Efficient and Highly Air Stable Planar Inverted Perovskite Solar Cells with Reduced Graphene Oxide Doped PCBM Electron Transporting Layer. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1602120 (2017).
 67. Gollu, S. R., Sharma, R., Srinivas, G., Kundu, S. & Gupta, D. Incorporation of silver and gold nanostructures for performance improvement in P3HT: PCBM inverted solar cell with rGO/ZnO nanocomposite as an electron transport layer. *Org. Electron.* **29**, 79–87 (2016).
 68. Liu, Y., Gao, Y., Xu, B., van Loosdrecht, P. H. M. & Tian, W. Trap-limited bimolecular recombination in poly(3-hexylthiophene): Fullerene blend films. *Org. Electron.* **38**, 8–14 (2016).
 69. Sun, J. *et al.* Multiple-bilayered RGO–porphyrin films: from preparation to application in photoelectrochemical cells. *J. Mater. Chem.* **22**, 18879 (2012).
 70. Sacco, A. *et al.* Investigation of Transport and Recombination Properties in Graphene/Titanium Dioxide Nanocomposite for Dye-Sensitized Solar Cell Photoanodes. *Electrochim. Acta* **131**, 154–159 (2014).
 71. Kuik, M., Koster, L. J. A., Dijkstra, A. G., Wetzelaer, G. A. H. & Blom, P. W. M. Non-radiative recombination losses in polymer light-emitting diodes. *Org. Electron.* **13**, 969–974 (2012).
 72. Zhong, G. Y., Zhang, Y. Q. & Cao, X. A. Quenching-enhanced shift of recombination zone in phosphorescent organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **11**, 1338–1343 (2010).
 73. Kraus, H. *et al.* Analysis of Triplet Exciton Loss Pathways in PTB7:PC71BM Bulk Heterojunction Solar Cells. *Sci. Rep.* **6**, 29158 (2016).
 74. Reineke, S. Complementary LED technologies. *Nat. Mater.* **14**, 459–462 (2015).
 75. Han, Y. *et al.* Clean surface transfer of graphene films via an effective

- sandwich method for organic light-emitting diode applications. *J. Mater. Chem. C* **2**, 201–207 (2014).
76. Meyer, J. *et al.* Metal Oxide Induced Charge Transfer Doping and Band Alignment of Graphene Electrodes for Efficient Organic Light Emitting Diodes. *Sci. Rep.* **4**, 5380 (2015).
77. Zhang, X. F. & Xi, Q. A graphene sheet as an efficient electron acceptor and conductor for photoinduced charge separation. *Carbon N. Y.* **49**, 3842–3850 (2011).
78. Saini, R., Lee, N., Liu, K. & Poh, C. Prospects in the Application of Photodynamic Therapy in Oral Cancer and Premalignant Lesions. *Cancers (Basel)*. **8**, 83 (2016).
79. Dolmans, D. E. J. G. J., Fukumura, D. & Jain, R. K. Photodynamic therapy for cancer. *Nat. Rev. Cancer* **3**, 380–387 (2003).
80. Vrouenraets, M. B., Visser, G. W. M., Snow, G. B. & Van Dongen, G. A. M. S. Basic principles, applications in oncology and improved selectivity of photodynamic therapy. *Anticancer Res.* **23**, 505–522 (2003).
81. Jiang, Z., Shao, J., Yang, T., Wang, J. & Jia, L. Pharmaceutical development, composition and quantitative analysis of phthalocyanine as the photosensitizer for cancer photodynamic therapy. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **87**, 98–104 (2014).
82. de Paula, C. S. *et al.* Chloroaluminium phthalocyanine polymeric nanoparticles as photosensitisers: Photophysical and physicochemical characterisation, release and phototoxicity in vitro. *Eur. J. Pharm. Sci.* **49**, 371–381 (2013).
83. Jiang, X.-J., Yeung, S.-L., Lo, P.-C., Fong, W.-P. & Ng, D. K. P. Phthalocyanine–Polyamine Conjugates as Highly Efficient Photosensitizers for Photodynamic Therapy. *J. Med. Chem.* **54**, 320–330 (2011).
84. Taratula, O. *et al.* Phthalocyanine-loaded graphene nanoplatform for imaging-guided combinatorial phototherapy. *Int. J. Nanomedicine* **10**, 2347 (2015).
85. Singh, D. P. *et al.* Graphene oxide: An efficient material and recent approach for biotechnological and biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C* **86**, 173–197 (2018).

86. Lee, D. W. *et al.* Highly controllable transparent and conducting thin films using layer-by-layer assembly of oppositely charged reduced graphene oxides. *J. Mater. Chem.* **21**, 3438 (2011).
87. Mrakic-Sposta, S., Gussoni, M., Montorsi, M., Porcelli, S. & Vezzoli, A. Assessment of a standardized ROS production profile in humans by electron paramagnetic resonance. *Oxid. Med. Cell. Longev.* **2012**, 1–10 (2012).
88. Shang, J. *et al.* The origin of fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* **2**, 792 (2012).
89. Braga, G. S., Paterno, L. G., Lima, J. P. H., Fonseca, F. J. & de Andrade, A. M. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. *Mater. Sci. Eng. C* **28**, 555–562 (2008).
90. Panzer, F., Sommer, M., Bäessler, H., Thelakkat, M. & Köhler, A. Spectroscopic signature of two distinct H-aggregate species in poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **48**, 1543–1553 (2015).
91. Panzer, F., Bäessler, H. & Köhler, A. Temperature Induced Order–Disorder Transition in Solutions of Conjugated Polymers Probed by Optical Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 114–125 (2016).
92. Pina, J., Seixas De Melo, J., Burrows, H. D., Monkman, A. P. & Navaratnam, S. On the triplet state of poly(N-vinylcarbazole). *Chem. Phys. Lett.* **400**, 441–445 (2004).
93. Hsu, C.-P. P. The electronic couplings in electron transfer and excitation energy transfer. *Acc. Chem. Res.* **42**, 509–518 (2009).
94. Falke, S., Eravuchira, P., Materny, A. & Lienau, C. Raman spectroscopic identification of fullerene inclusions in polymer/fullerene blends. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1897–1900 (2011).
95. Piersimoni, F. *et al.* Influence of fullerene photodimerization on the PCBM crystallization in polymer: Fullerene bulk heterojunctions under thermal stress. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **51**, 1209–1214 (2013).
96. de Sio, A. *et al.* Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend. *Springer Proc. Phys.* **162**, 557–560 (2015).
97. Panzer, F., Bäessler, H., Lohwasser, R., Thelakkat, M. & Köhler, A. The Impact of Polydispersity and Molecular Weight on the Order–Disorder

- Transition in Poly(3-hexylthiophene). *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2742–2747 (2014).
98. Li, S. S., Tu, K. H., Lin, C. C., Chen, C. W. & Chhowalla, M. Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *ACS Nano* **4**, 3169–3174 (2010).
 99. Sun, X. *et al.* Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Res.* **1**, 203–212 (2008).
 100. Zhang, X., Feng, Y., Tang, S. & Feng, W. Preparation of a graphene oxide-phthalocyanine hybrid through strong π - π interactions. *Carbon N. Y.* **48**, 211–216 (2010).