



314862 - Tópicos em Físico-Química I

Aula 8: Nanocarbonos

lpaterno@unb.br

Conteúdo

1. Polímeros Conjugados
2. Grafeno
3. Outros Nanocarbonos

1. Polímeros Conjugados



Alan Heeger
(1936-



Alan G. MacDiarmid
(1927-2007)

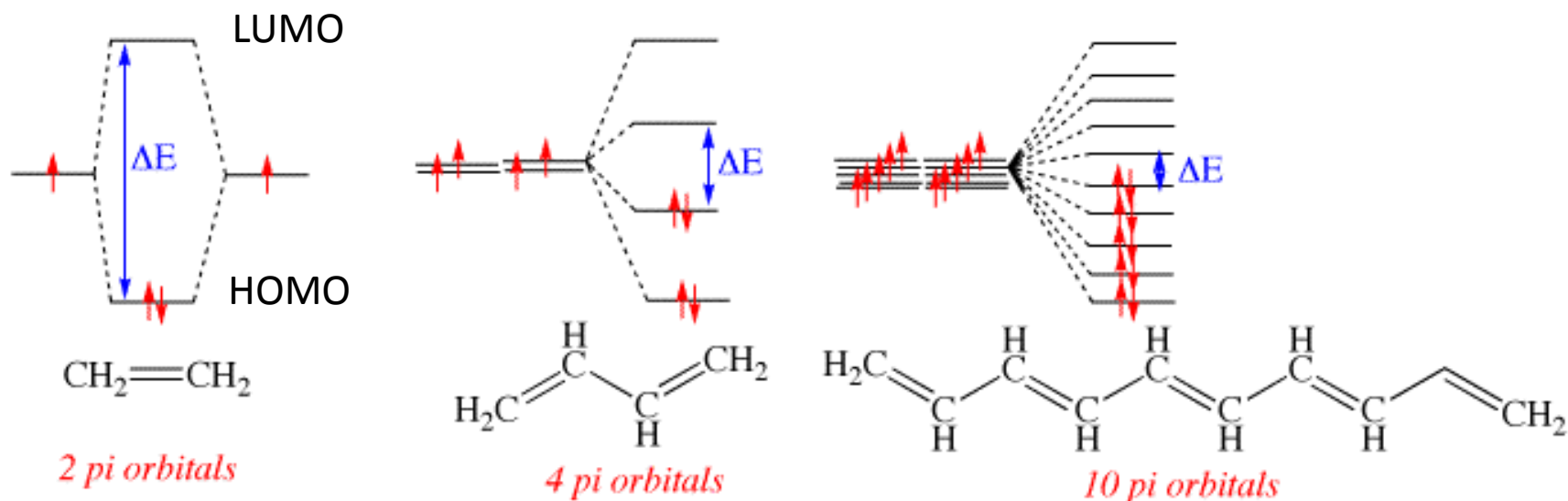


Hideki Shirakawa
(1936-

Laureados com o prêmio Nobel de Química de 2000 pela descoberta dos polímeros condutores

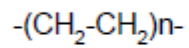
1. Polímeros Conjugados

- **conjugação**: alternância de ligações simples e duplas ao longo de uma cadeia de átomos.
- À medida que a conjugação aumenta, a energia do gap da molécula diminui.

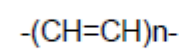
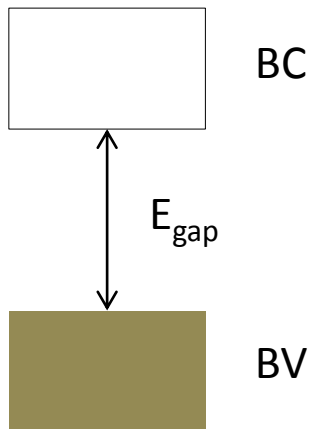
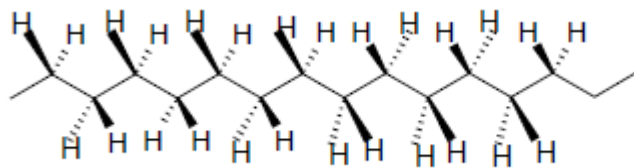


- a transição eletrônica **HOMO-LUMO** em moléculas orgânicas conjugadas é análoga à transição BV-BC em semicondutores. De fato, muitos materiais à base de moléculas conjugadas são semicondutores.

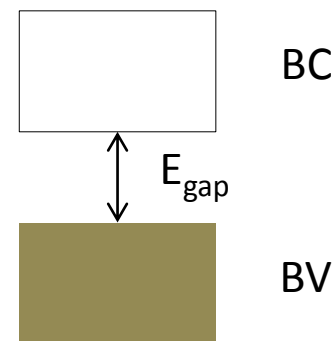
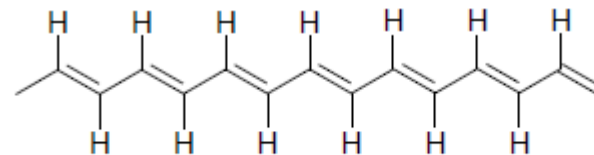
1. Polímeros Conjugados



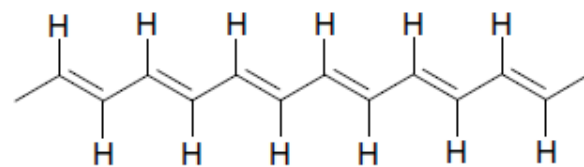
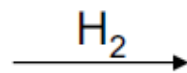
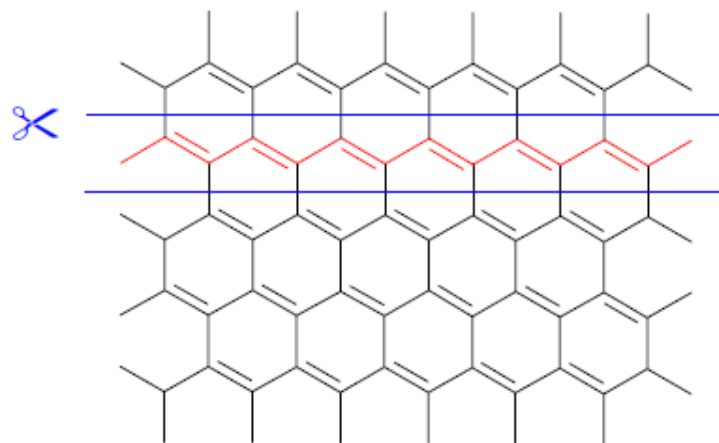
Ligações σ



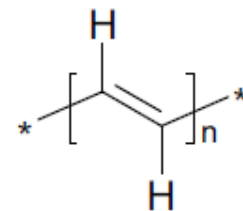
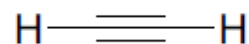
Ligações π conjugadas



1. Polímeros Conjugados



trans poliacetileno



n moléculas de acetileno

poliacetileno

Algumas propriedades do poliacetileno

Densidade: $1,8 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

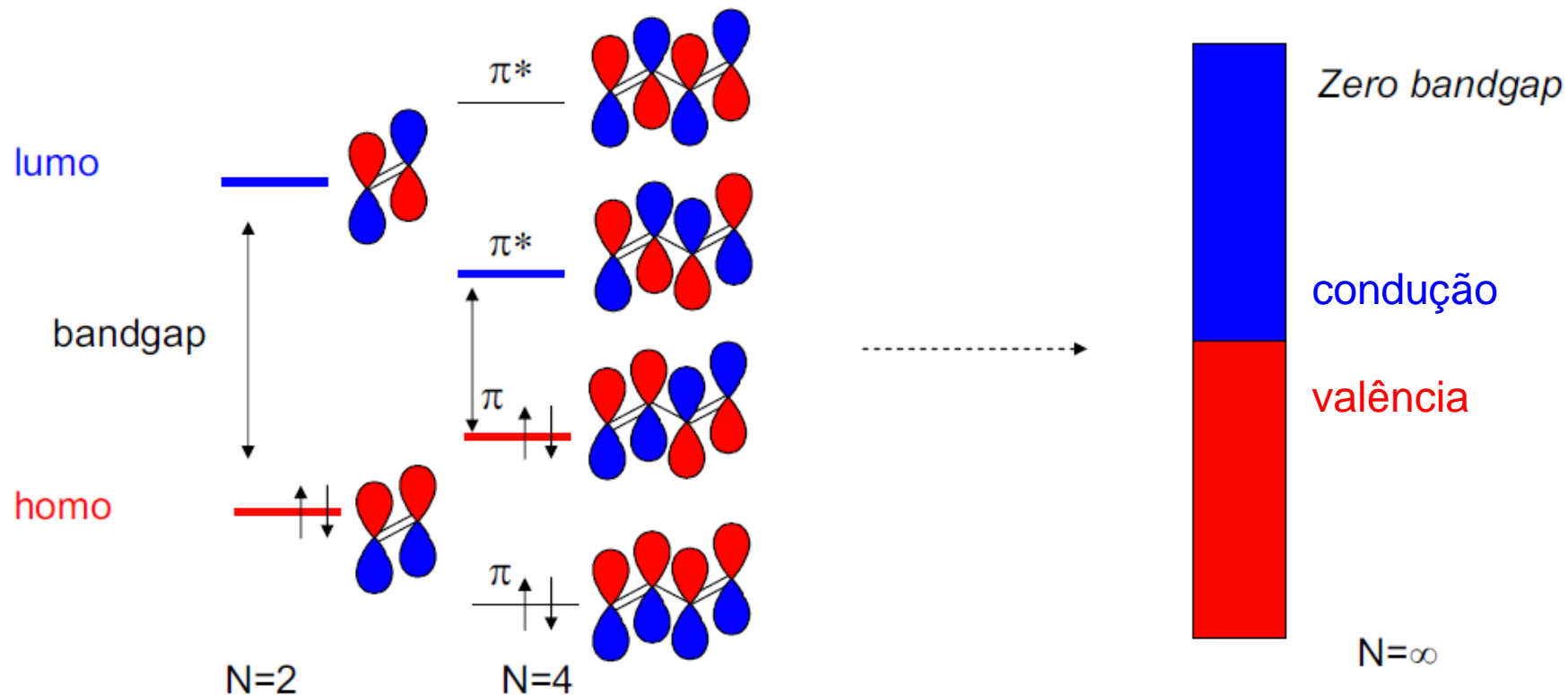
E_{gap} : 1,5 eV

Resistividade: 10^4 ohm.cm

Mobilidade: $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (grafite $10^4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

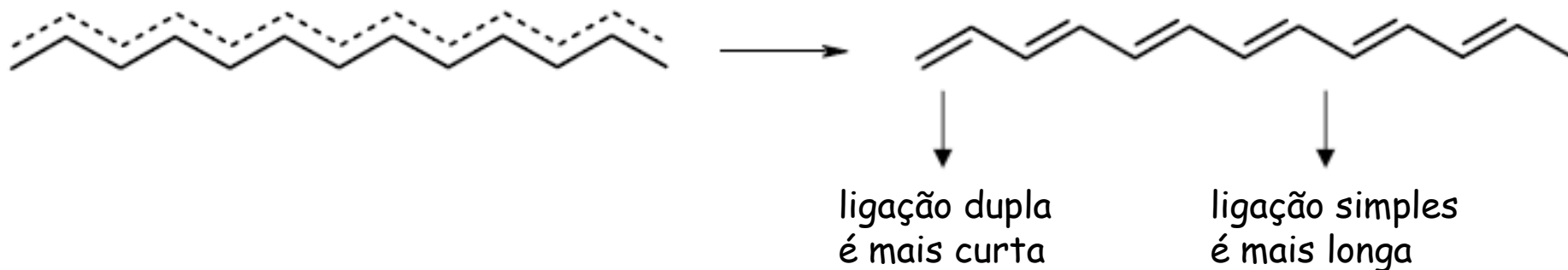
Mobilidade após dopagem: $6 \times 10^1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$

1. Polímeros Conjugados



Hipótese: poliacetileno deveria ser um metal!

1. Polímeros Conjugados

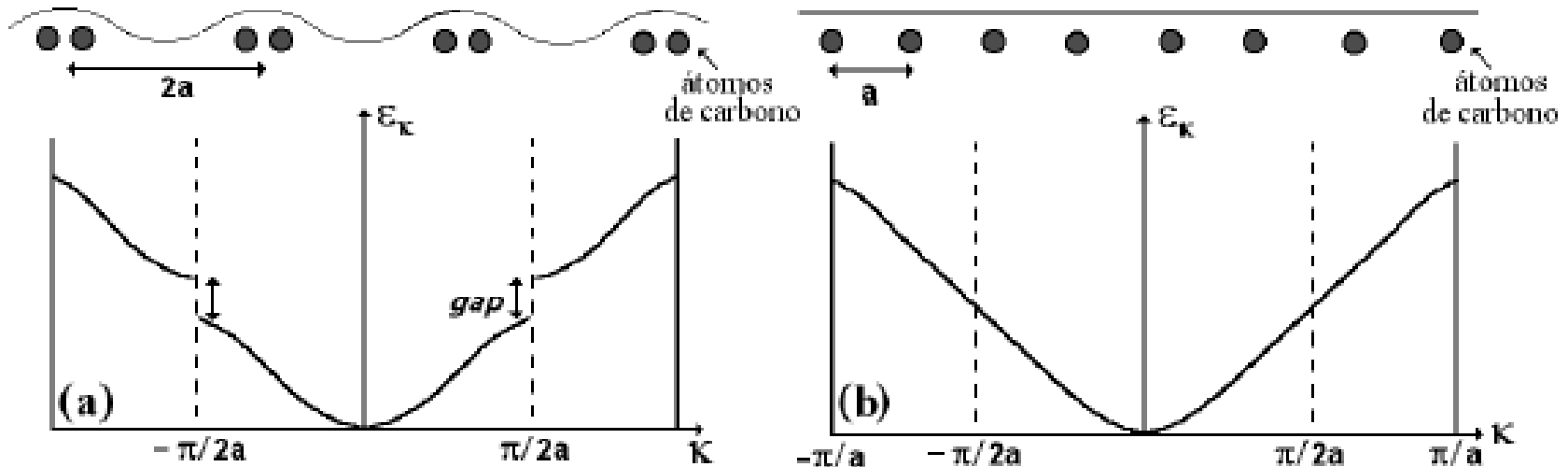


Distorção de Peierls:

Formação de ligações simples e duplas alternadas diminui a energia do sistema e cria uma separação entre os orbitais HOMO e LUMO (ou BV e BC)

1. Polímeros Conjugados

- O gap em sistemas conjugados: alternância de ligações simples e duplas, com comprimentos de ligação distintos (ligações duplas são mais curtas).



- a diferença de $0,1 \text{ \AA}$ entre os comprimentos das ligações C-C e C=C dá origem a um gap de 1,5 eV no *trans*-poliacetileno.

Conclusão: poliacetileno é um semicondutor!

1. Polímeros Conjugados

- Os polímeros conjugados podem se tornar condutores após sofrerem dopagem.
- A dopagem pode ser de 3 tipos: i) via reações redox, ii) na ausência de íons dopantes e iii) via reação ácido-base (exclusivo das polianilinas).
- a conversão entre os estados semicondutor/isolante e condutor é um processo totalmente reversível em polímeros conjugados.
- Outras espécies conjugadas baseadas em carbono podem apresentar caráter semicondutor e/ou metálico, como o fulereno e o nanotubo de carbono.

1. Polímeros Conjugados

- A síntese do poliacetileno invariavelmente resulta na formação de radicais na cadeia do polímero. Uma cadeia dimerizada gera um estado com energia no meio do gap, conhecido como *sóliton*.

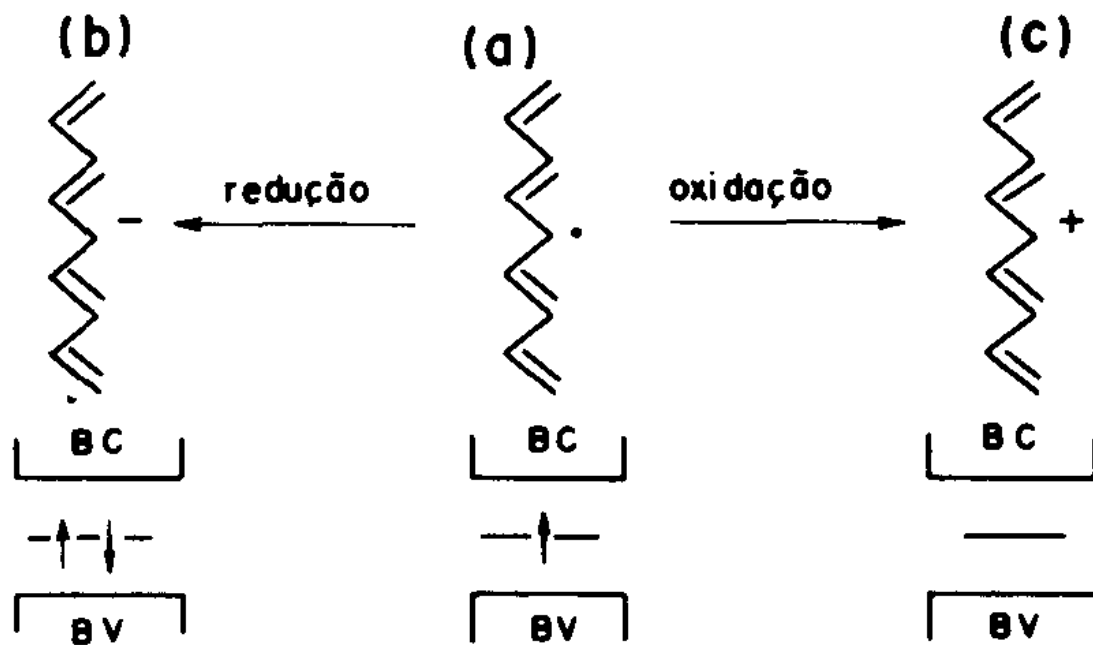
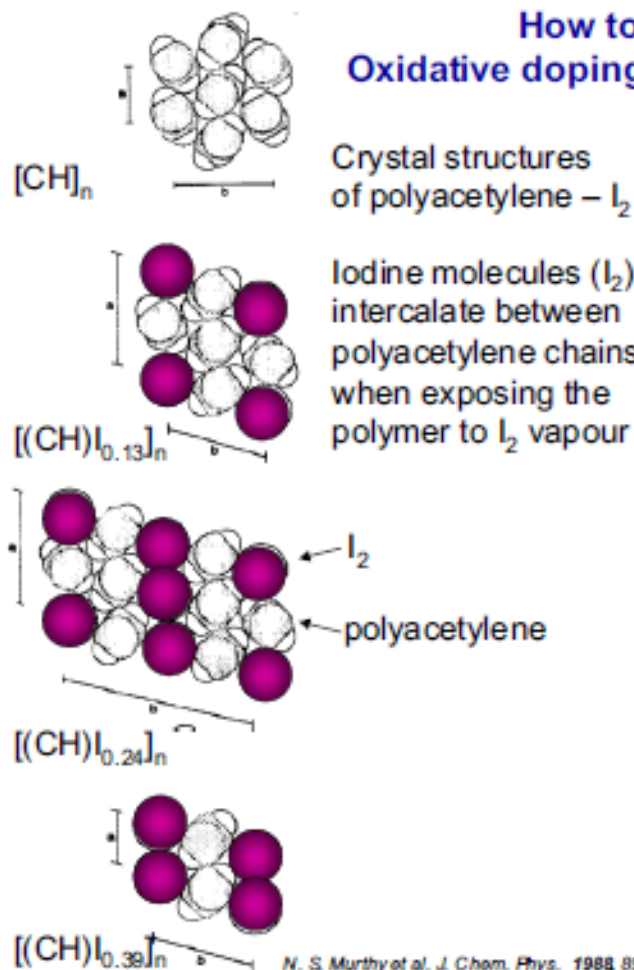


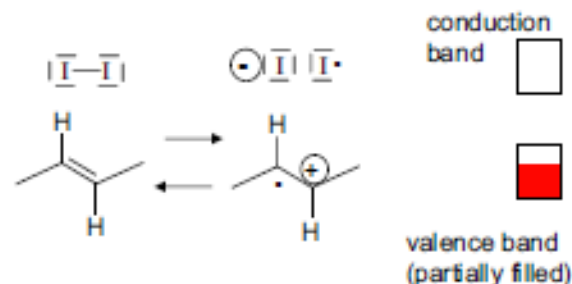
Figura 4. Representação esquemática de “sólítions” no poliacetileno. a) “sóliton neutro”, b) “sóliton negativo” e c) “sóliton positivo”.

1. Polímeros Conjugados



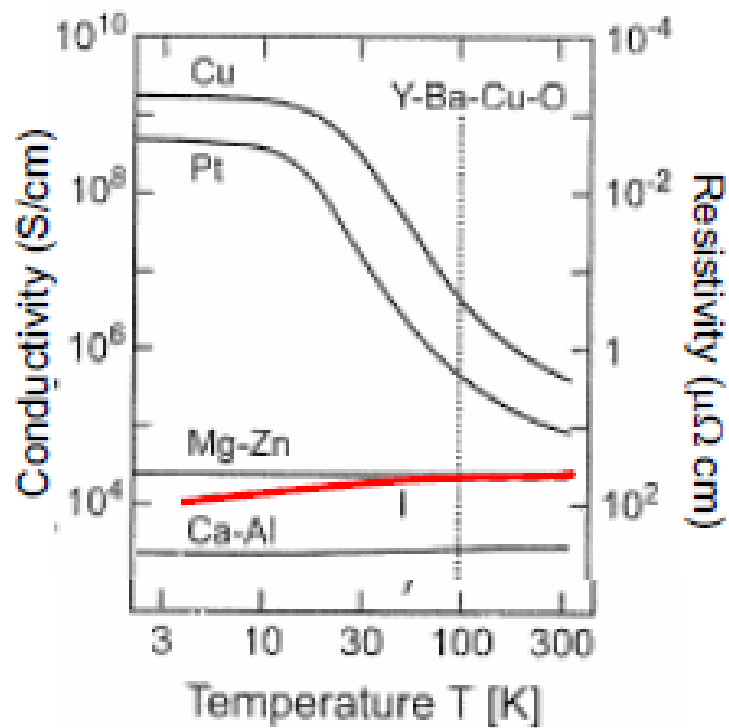
How to make conducting polymers ?

Oxidative doping of *trans*-polyacetylene by iodine (I₂)

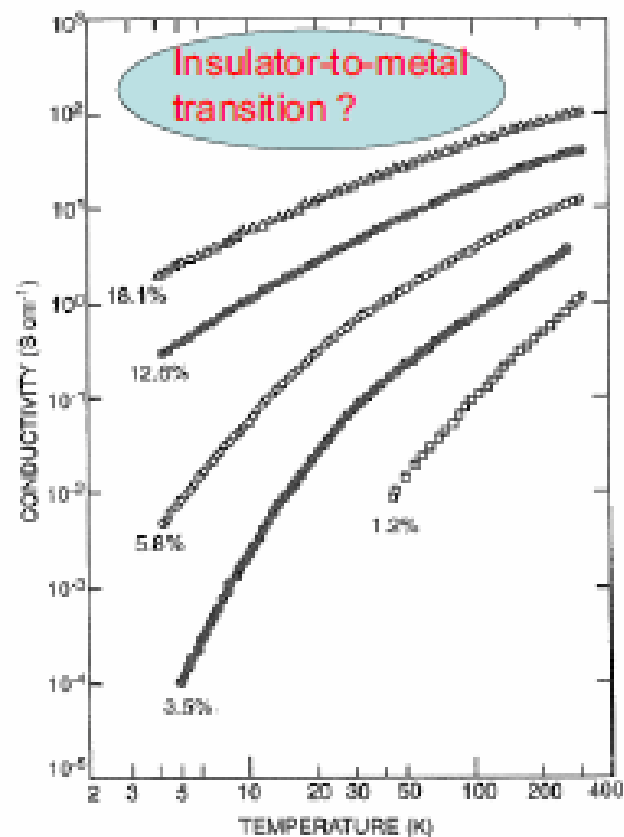


<i>p-dopant</i>	Conductivity (S cm ⁻¹)	Reference
HClO ₄	4 × 10 ²	Masubuchi 1995
HClSO ₃	2 × 10 ²	Masubuchi 1995
FeCl ₃	2 × 10 ⁴	Kaneko 1994
AsF ₅	3.6 × 10 ³	Tritthart 1993
I ₂	1 × 10 ⁵	Kaneko 1993
I ₂	1.7 × 10 ⁴	Yoon 1995
I ₂	1.7 × 10 ⁵	Naarman 1987
<i>n-dopant</i>		
K	5 × 10 ³	Park 1993
Na	1.8 × 10 ³	Park 1993
Rb	3 × 10 ³	Park 1993

1. Polímeros Conjugados

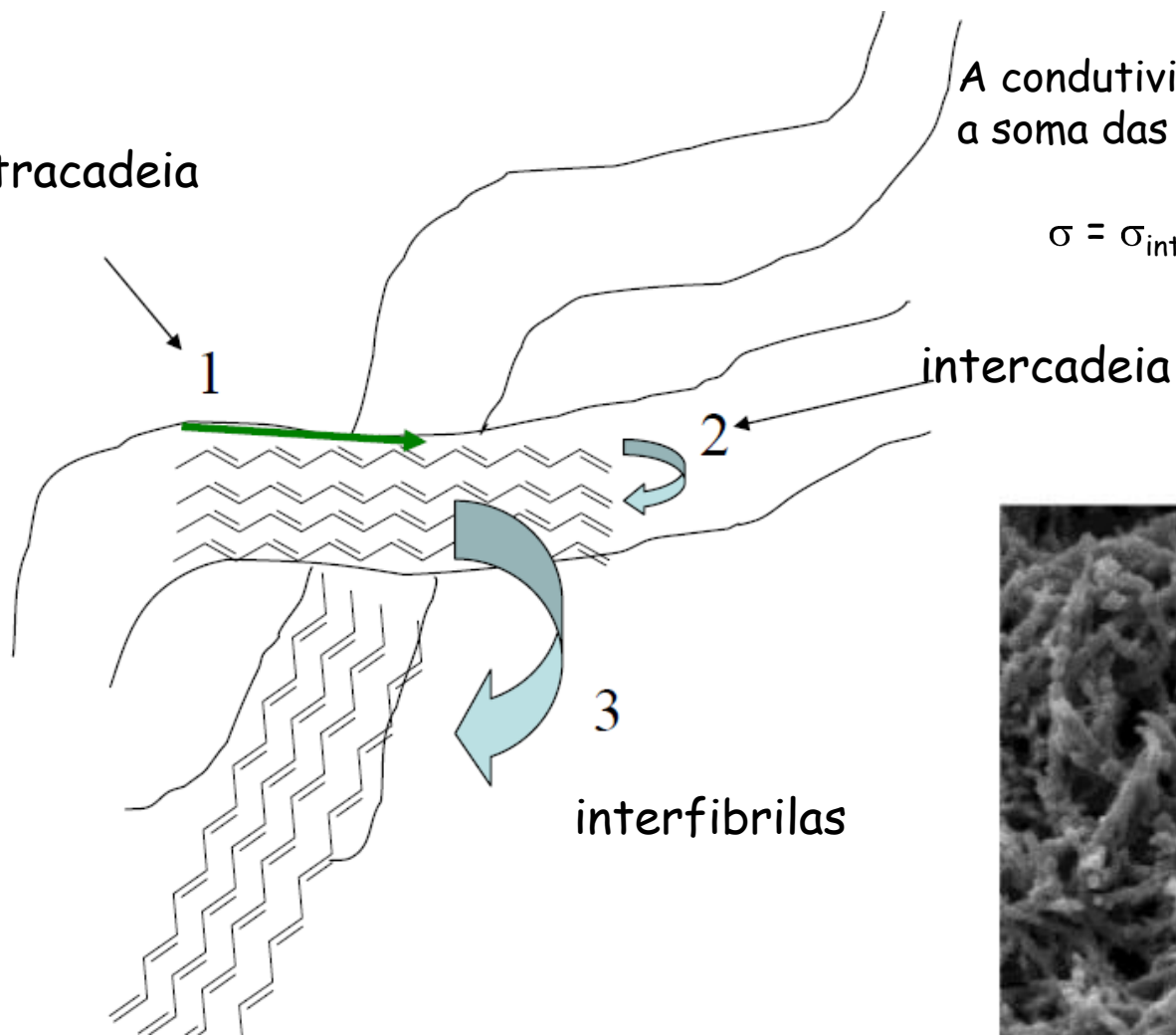


**I₂ doped
polyacetylene**



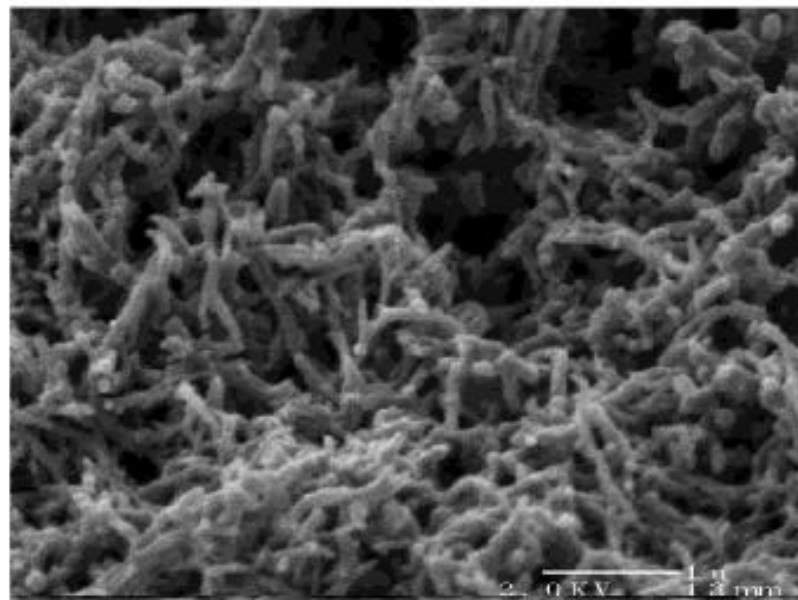
1. Polímeros Conjugados

intracadeia



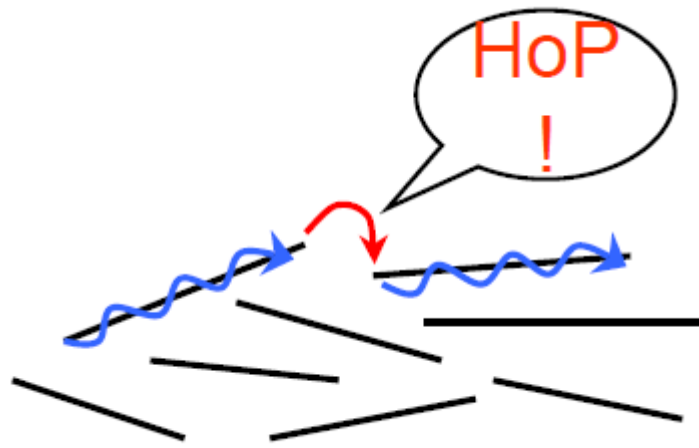
A condutividade nos polímeros conjugados é a soma das três contribuições:

$$\sigma = \sigma_{\text{intracadeia}} + \sigma_{\text{intercadeia}} + \sigma_{\text{interfibrilas}}$$

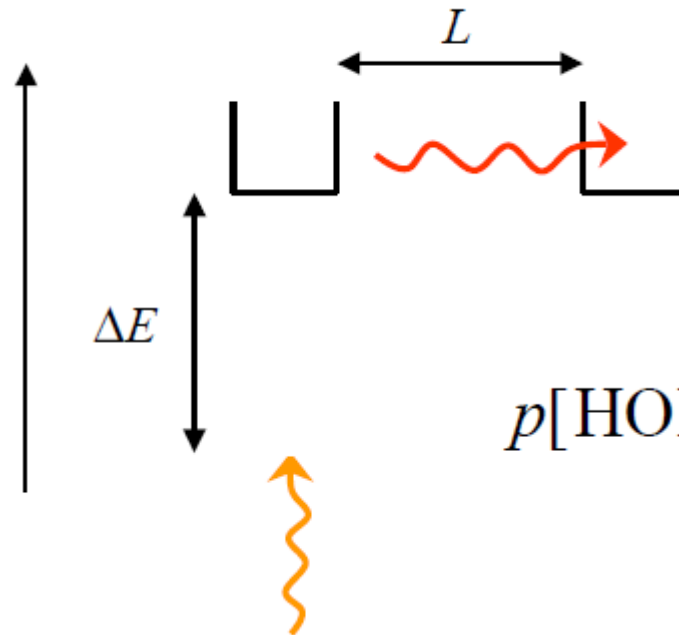


Morfologia fibrilar na polianilina

1. Polímeros Conjugados



HOP = hopping = "salto"



$$p[\text{HOP}] \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \exp^{-\alpha L}$$

1. Polímeros Conjugados

Conductivity increases with increased doping

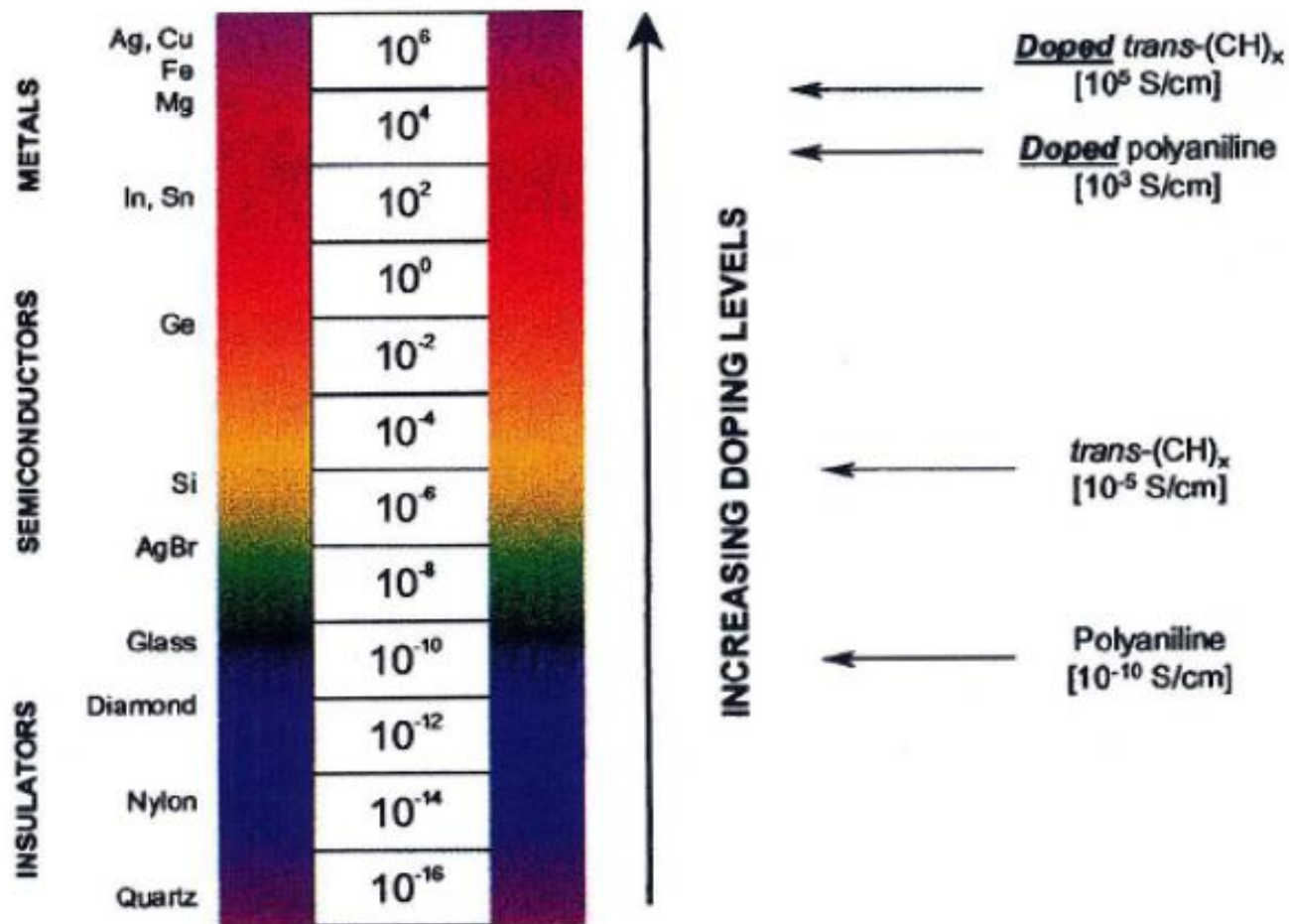


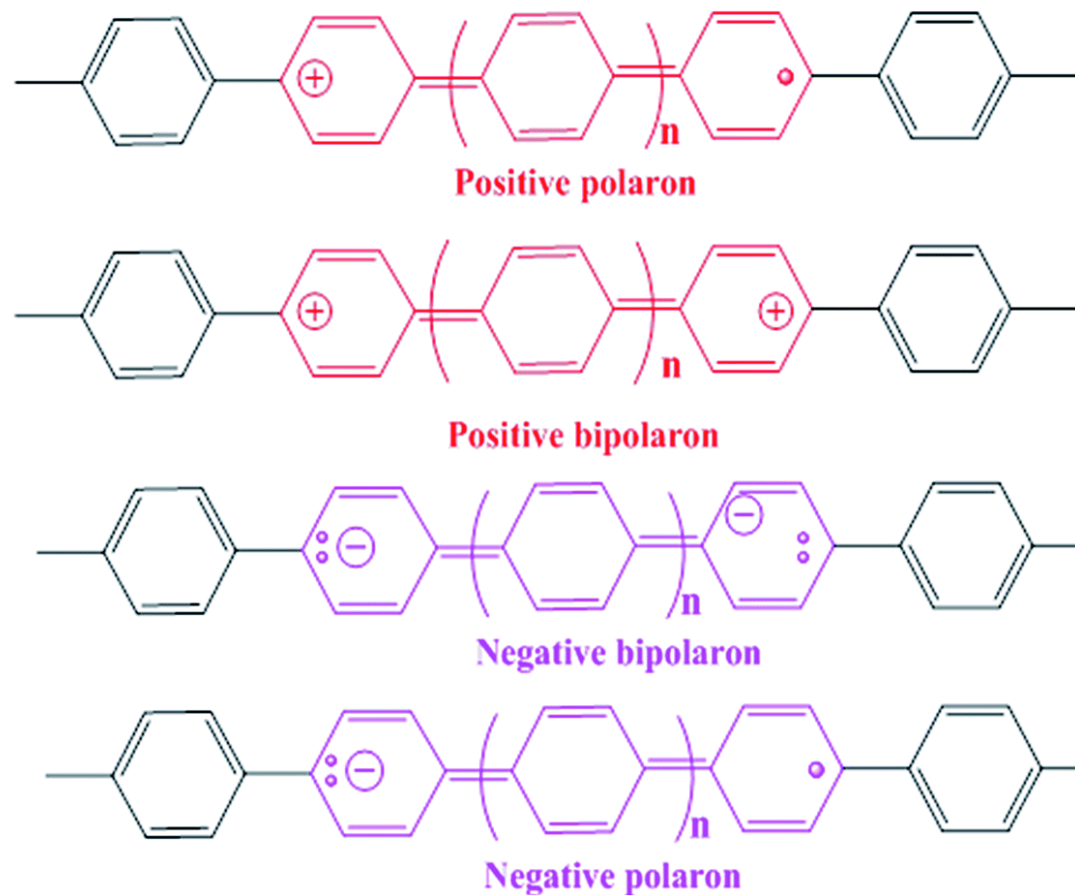
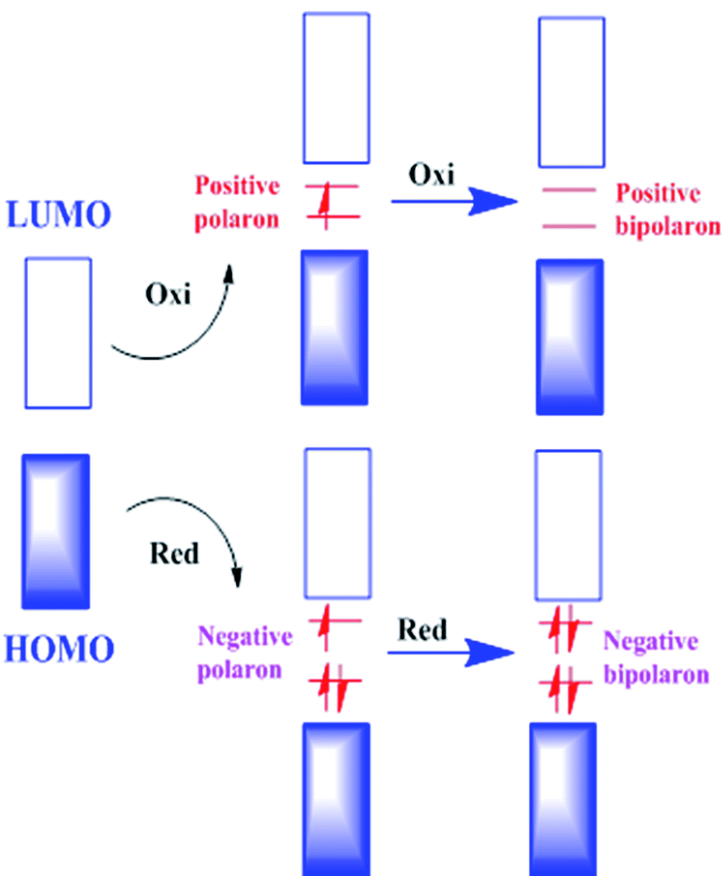
Figure 1. Conductivity of Electronic Polymers

1. Polímeros Conjugados

Polímeros Conjugados Aromáticos

- Apresentam energia de ionização menor que no poliacetileno.
- A estrutura aromática aumenta a estabilidade (química e térmica).
- Outros portadores de carga são formados, os **polarons** e **bipolarons**.
- Polaron: uma quasi partícula formada pelo acoplamento elétron-fônon. A formação do polaron em um polímero conjugado aromático ocorre sob dopagem, quando, por exemplo, um elétron da cadeia é removido (oxidação) que então é convertida entre as formas benzóide e quinóide, o que produz um fônon. Em terminologia química, um polaron corresponde a um cátion-radical de spin 1/2.
- Bipolaron: sucede o polaron, quando da retirada de um segundo elétron.

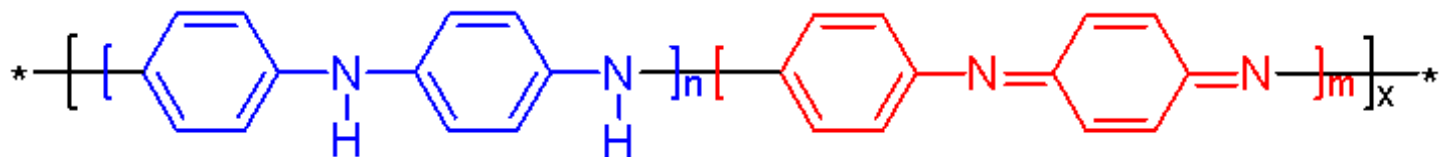
1. Polímeros Conjugados



1. Polímeros Conjugados

Polianilina (PANI)

- sintetizada pela primeira vez em 1862, mas somente na década de 1980 é que foi investigada como polímero conjugado.
- Sua fórmula geral é dada em termos da unidade tetramérica:

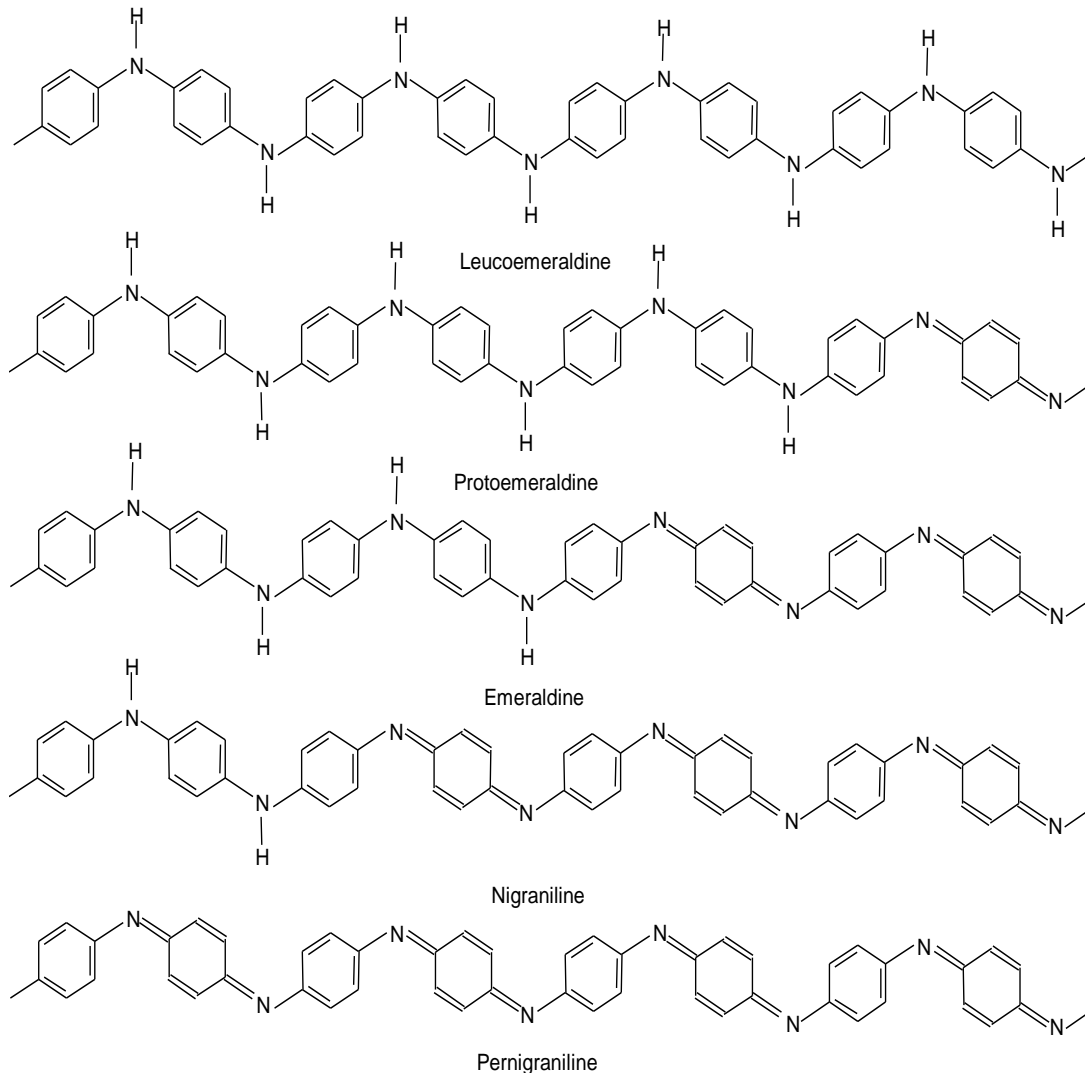


- n e m variam entre 0 e 1, formando diferentes estados de oxidação.

1. Polímeros Conjugados

- Quando $n = m = 0,5$, o polímero se encontra no estado de oxidação intermediário conhecido como esmeraldina. Nesse estado e após dopagem, o polímero atinge seu maior nível de condutividade ($1-10 \text{ S cm}^{-1}$). A condução é atribuída a presença de polarons.
- A dopagem da PANI e de seus derivados ocorre preferencialmente por protonação (reação ácido-base).
- PANI em sua forma dopada (PANI-ES) é insolúvel na maioria dos solventes. Já na sua forma desdopada (PANI-EB) é solúvel em solventes orgânicos polares como NMP e DMF, ácido fórmico, ácido sulfúrico. Os derivados apresentam maior solubilidade.

1. Polímeros Conjugados



1. Polímeros Conjugados

Dopagem da PANI

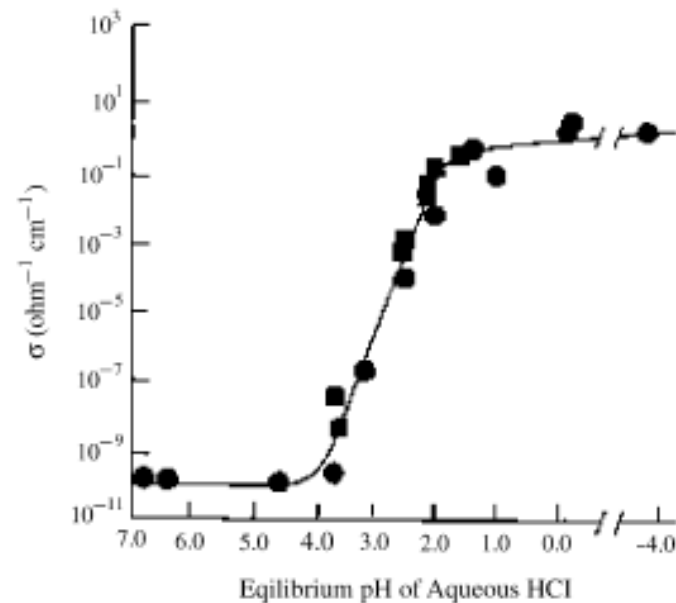
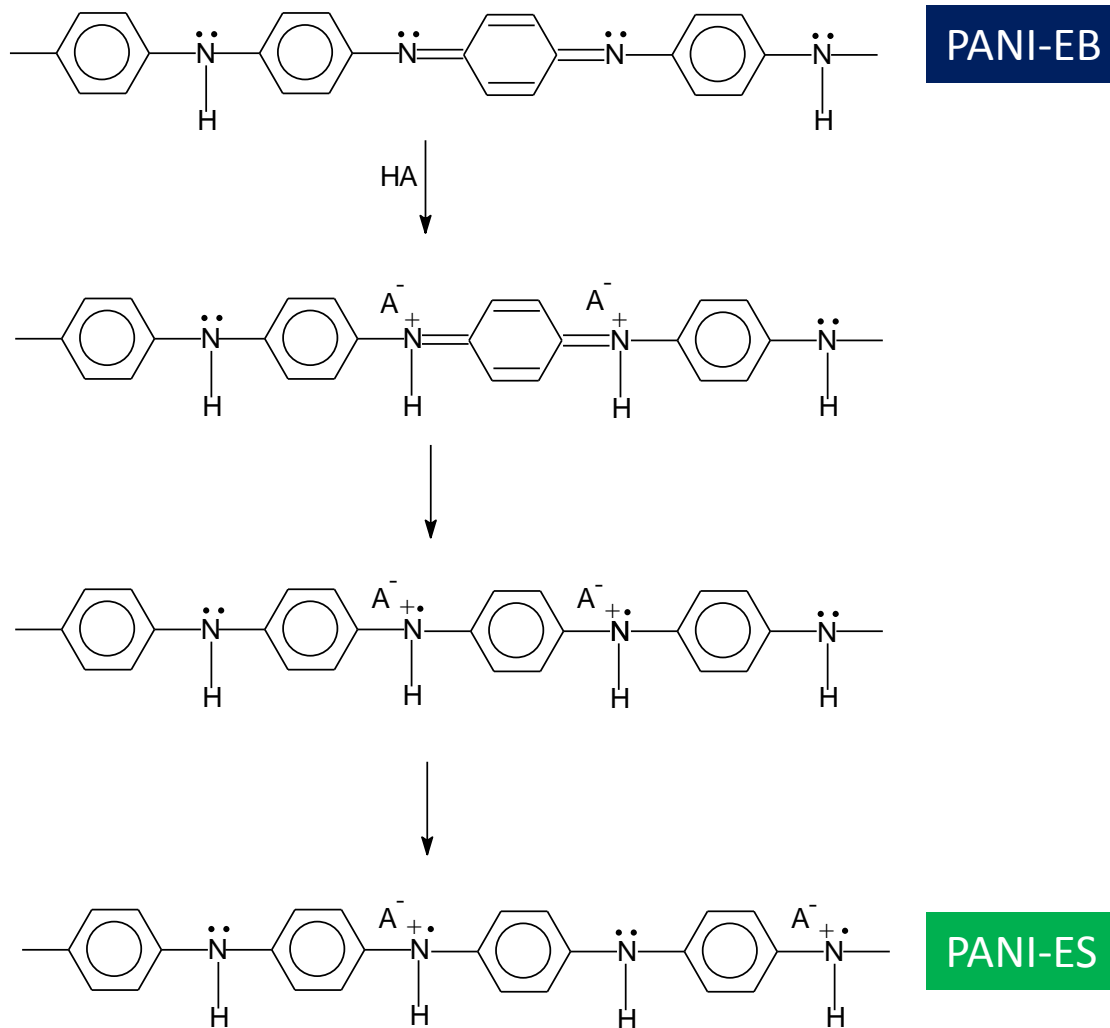
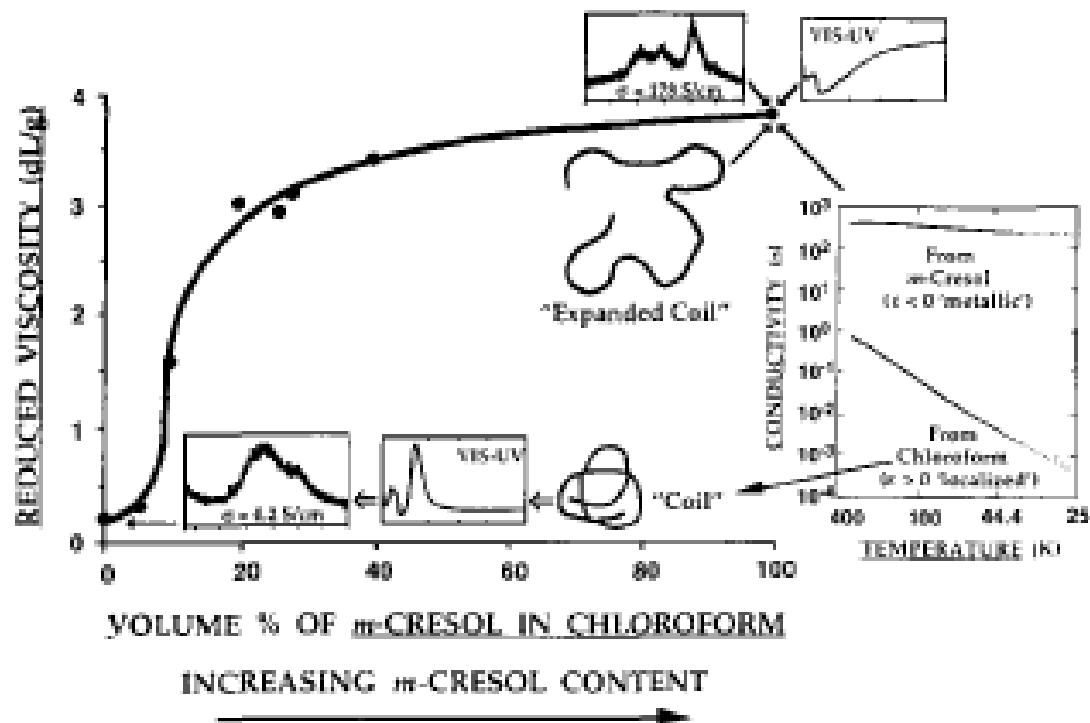


Fig. 2. Conductivity of emeraldine base as a function of pH of HCl dopant solution as it undergoes protonic acid doping (● and ■ represent two independent series of experiments) [18,19].

1. Polímeros Conjugados

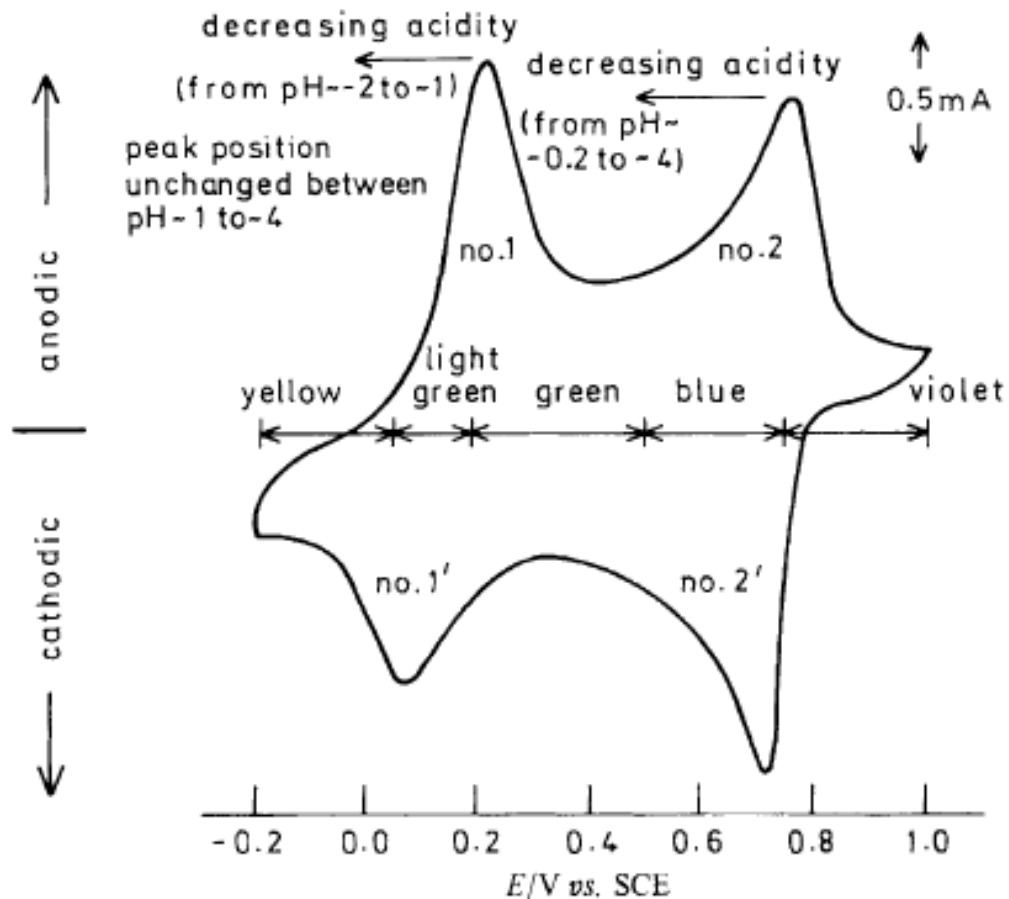
Dopagem secundária em PANI

- Na **dopagem secundária**, o aumento de **volume da cadeia** melhora o **alinhamento dos orbitais moleculares**, o que provoca um aumento na **condutividade elétrica** no material.



1. Polímeros Conjugados

Voltamograma de um filme de PANI, em HCl 0,1M



1. Polímeros Conjugados

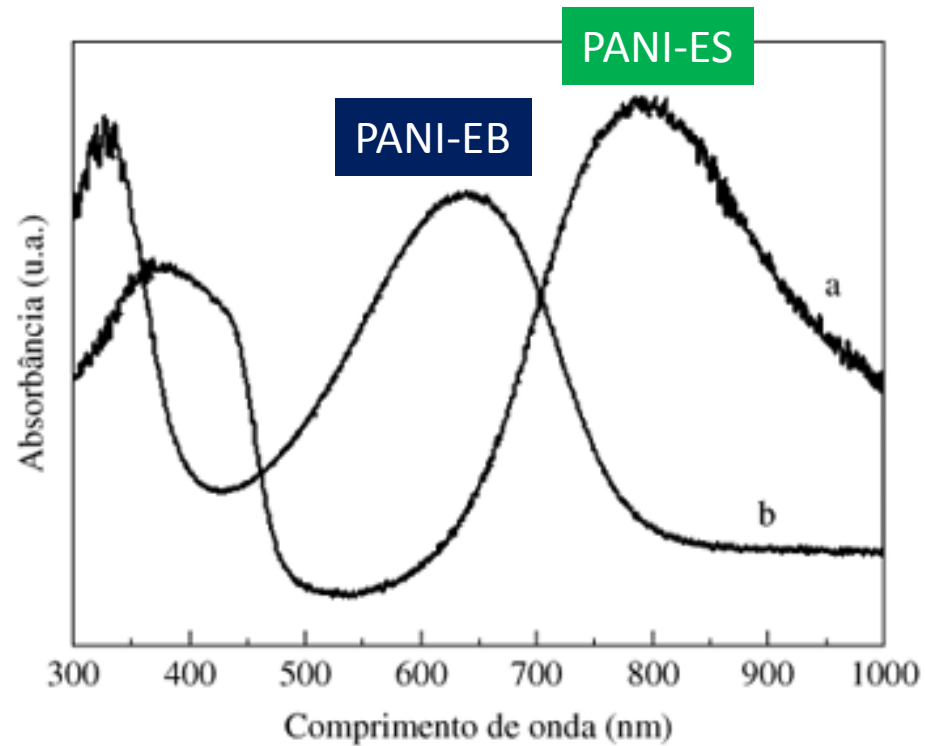


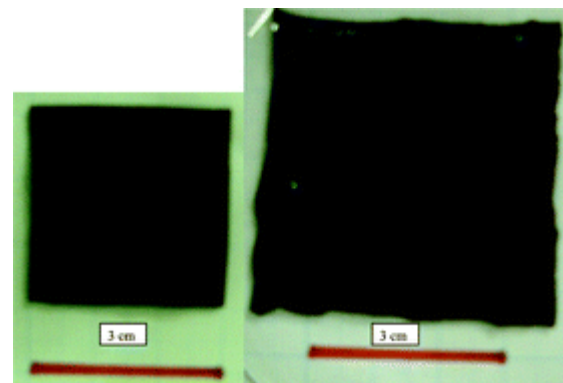
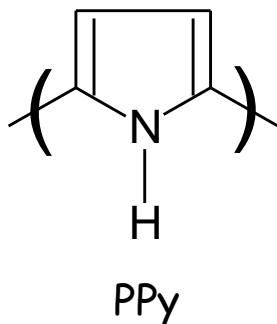
Figura 2. Espectros de UV-vis-NIR da PANI-DBSA, no estado a) dopado; e b) desdopado.

*Galiani et al. Polím. Ciênc. Tecnol. 17 (2007) 93.

1. Polímeros Conjugados

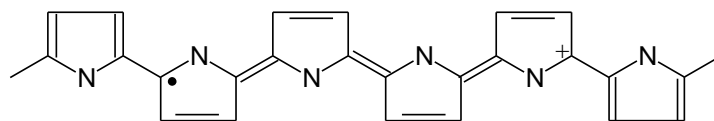
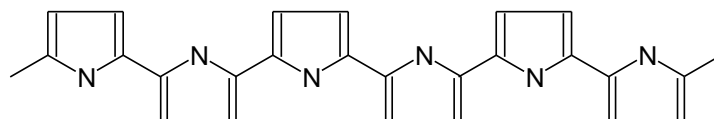
Polipirrol (PPy)

- polímero heteroaromático sintetizado pela primeira vez em 1916 por Angeli.
- Pode apresentar condutividade da ordem de 1000 S cm^{-1} , atribuída a presença de bipolarons.
- A síntese eletroquímica é geralmente empregada na sua preparação, devido ao baixo potencial de oxidação do monômero.

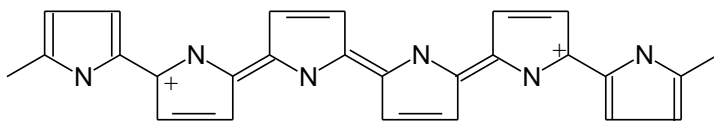


1. Polímeros Conjugados

- a dopagem do PPy é realizada via reações redox:



polaron

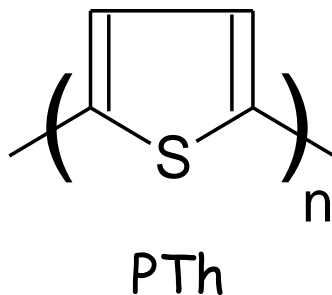


bipolaron

1. Polímeros Conjugados

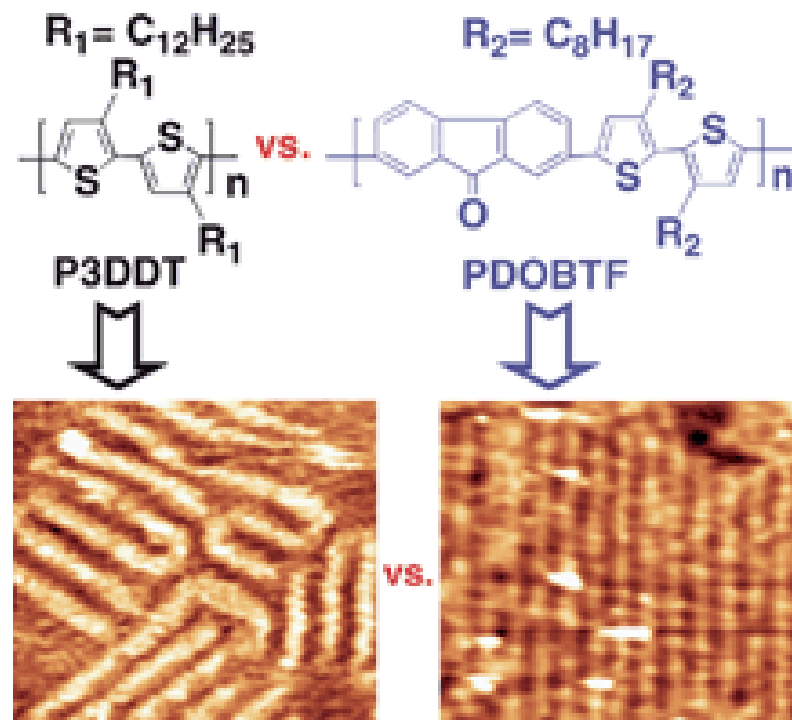
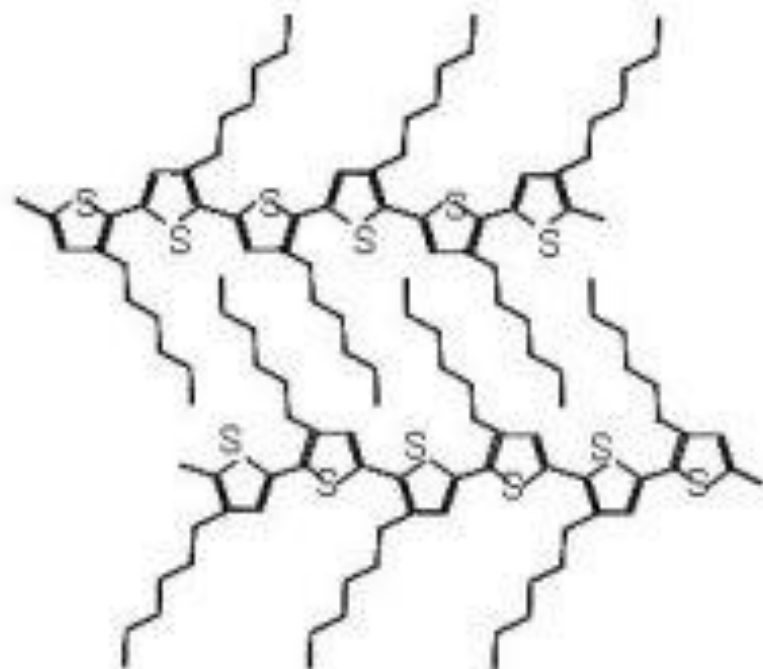
Politiofenos (PTh):

- polímero conjugado heteroaromático com condutividades da ordem de 100 S cm^{-1} .
- seus polímeros **regioregulares** exibem propriedades melhoradas pela regularidade no estado sólido, o que tem disseminado sua aplicação em dispositivos.



1. Polímeros Conjugados

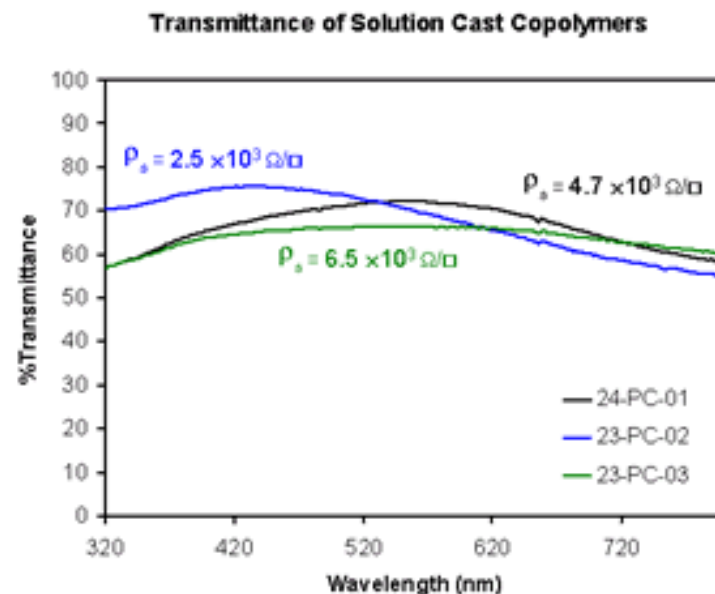
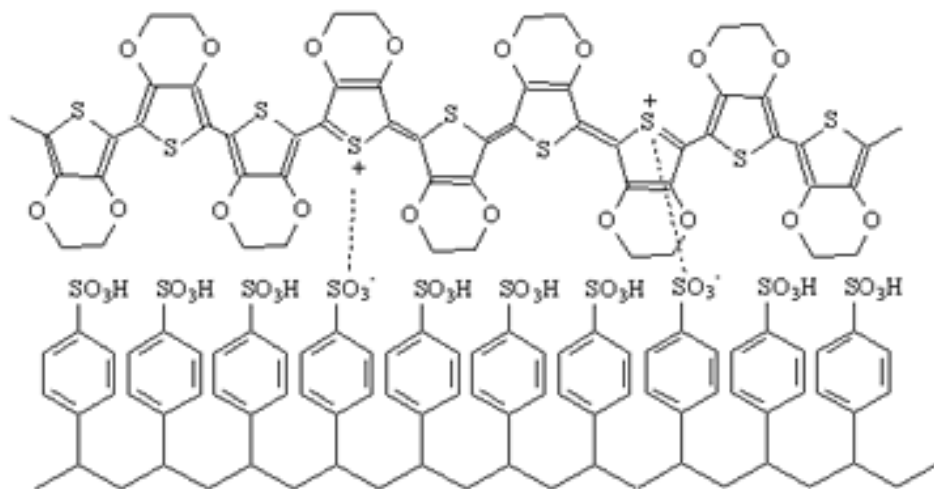
Efeito da regioregularidade na morfologia do filme



1. Polímeros Conjugados

PEDOT:PSS

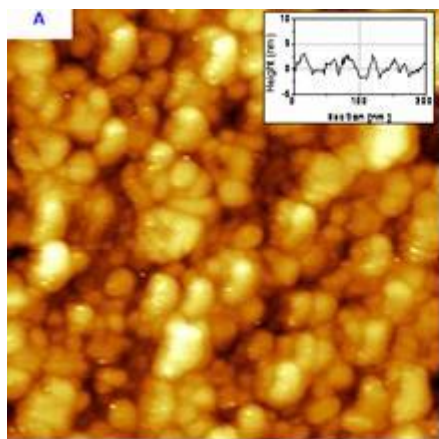
- formulação produzida inicialmente pela Bayer, conhecido como Baytron®.
- Exibe alta condutividade (500 S cm^{-1}) e transparência à luz visível.



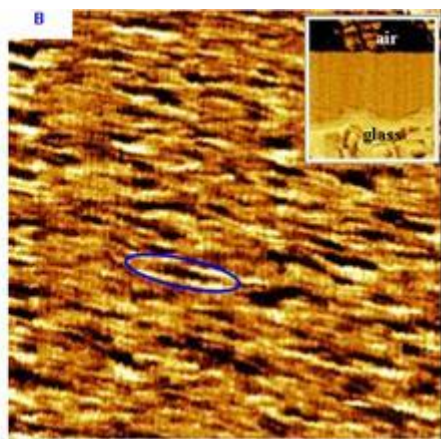
1. Polímeros Conjugados

Origem da anisotropia na condutividade do PEDOT:PSS

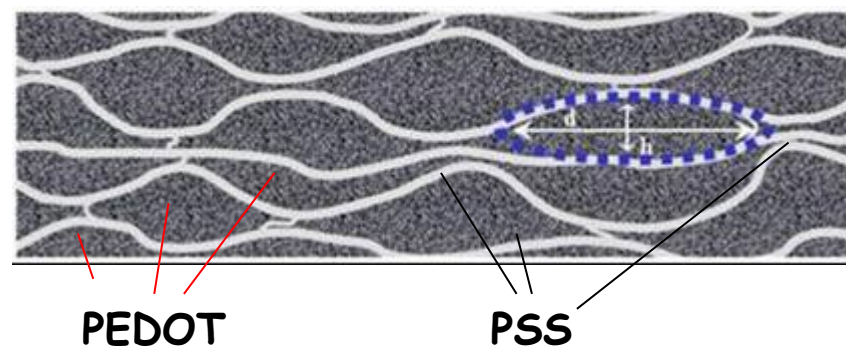
AFM (topo)



STM (secção)



Secção transversal



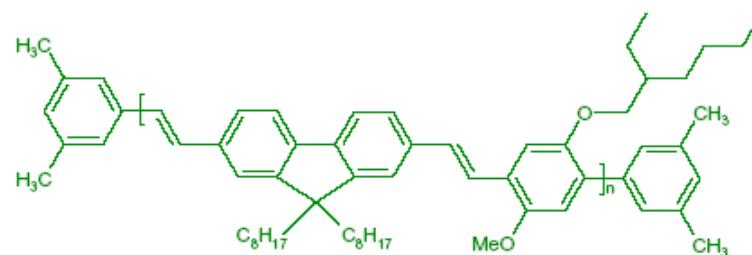
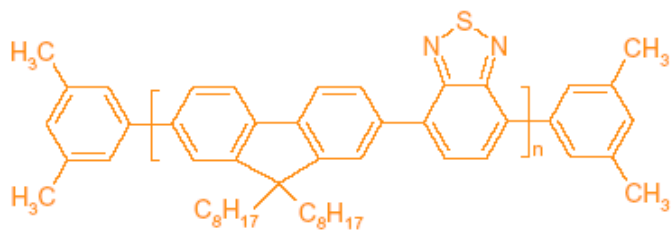
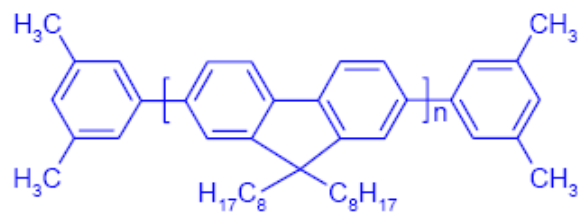
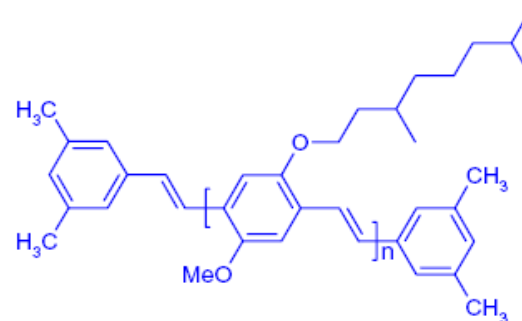
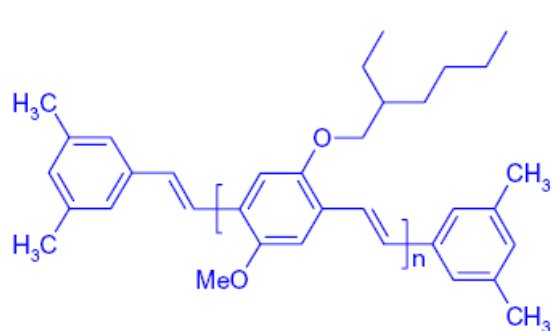
A. M. Nardes et al., *Adv. Mater.* 19 (2007) 1196

1. Polímeros Conjugados

Polímeros luminescentes

- Os polímeros derivados de p-fenileno vinileno (PPV's) e de fluoreno (PFO, PFE) são os polímeros luminescentes mais investigados.
- Apresentam foto e eletroluminescência, cujo comprimento de emissão depende da estrutura química do polímero. Por outro lado, sua condutividade elétrica é baixa ($<10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$).
- São em sua maioria solúveis em solventes comuns, como clorofórmio, tolueno, diclorometano, THF, etc

1. Polímeros Conjugados

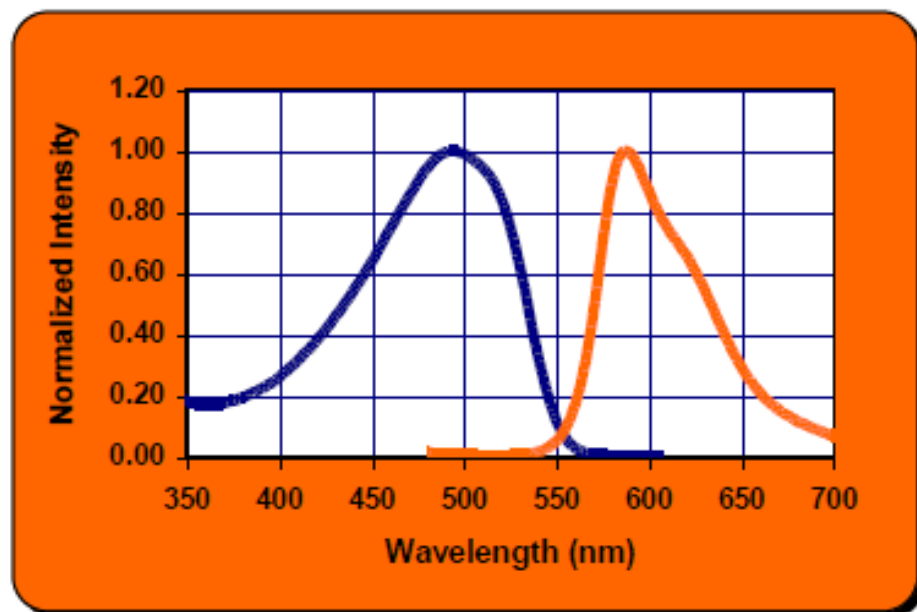
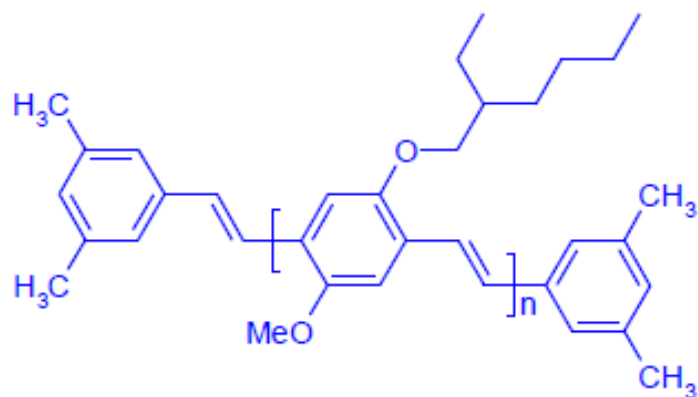


1. Polímeros Conjugados

- Para atender o setor de displays, os polímeros eletroluminescentes são preparados para emitir em todas as cores e com tempo de vida que atinja 10.000 horas.
- A estabilidade sob operação e exposição ao ar é ainda limitada, o que exige o encapsulamento dos dispositivos.
- A maior dificuldade da preparação de polímeros luminescentes é a síntese dos monômeros, que demanda rotas mais sofisticadas e, em geral, de baixo rendimento.

1. Polímeros Conjugados

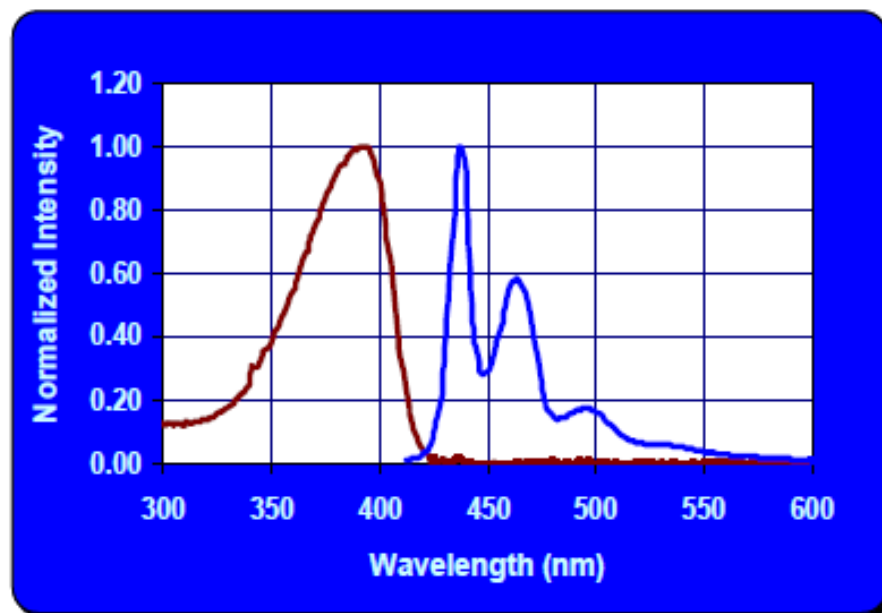
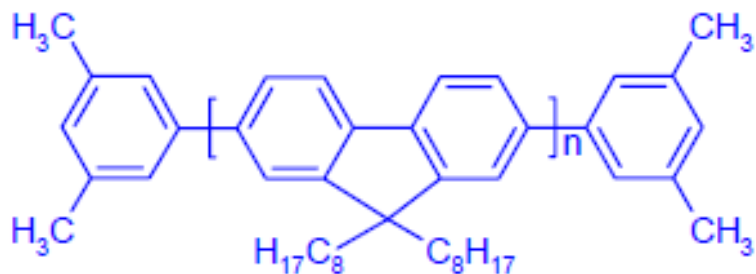
MEH-PPV



Absorption and emission spectra of ADS100RE film on ITO glass.

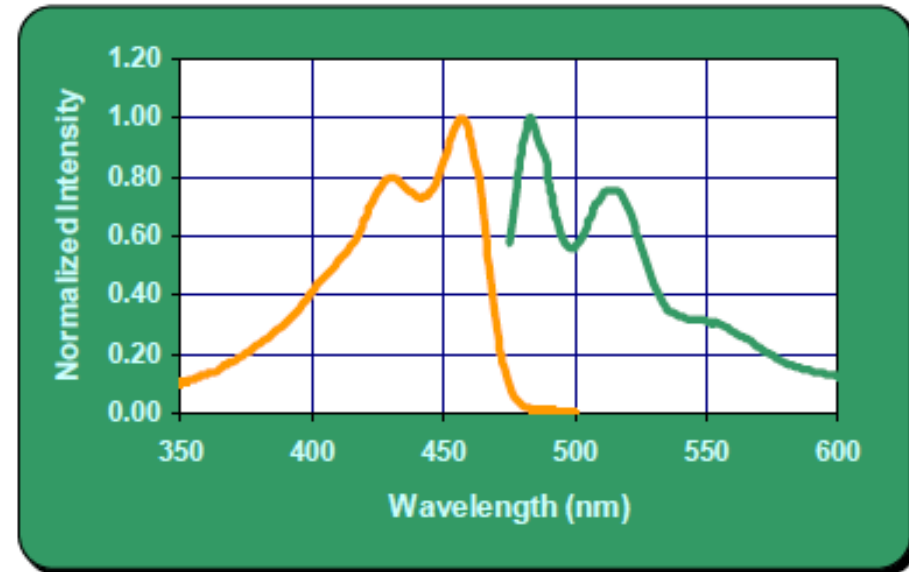
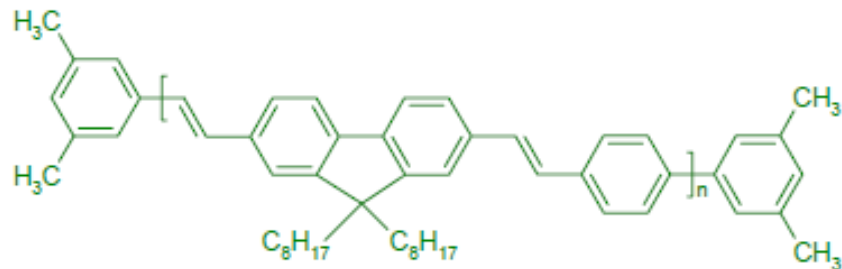
1. Polímeros Conjugados

PFO



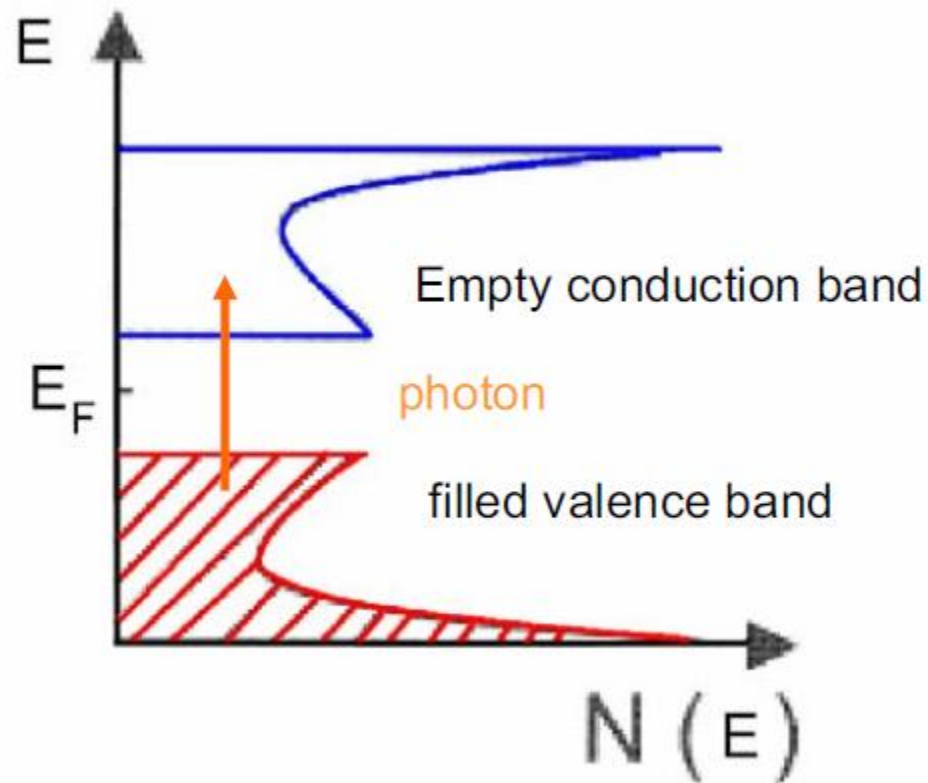
1. Polímeros Conjugados

co-PFO-PPV

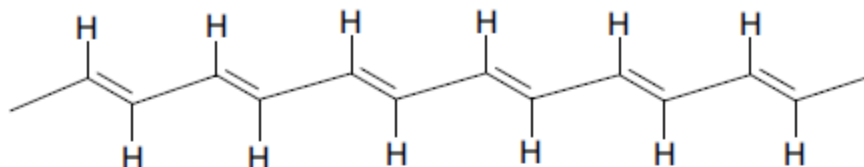


1. Polímeros Conjugados

O que acontece quando um polímero conjugado absorve um fóton?

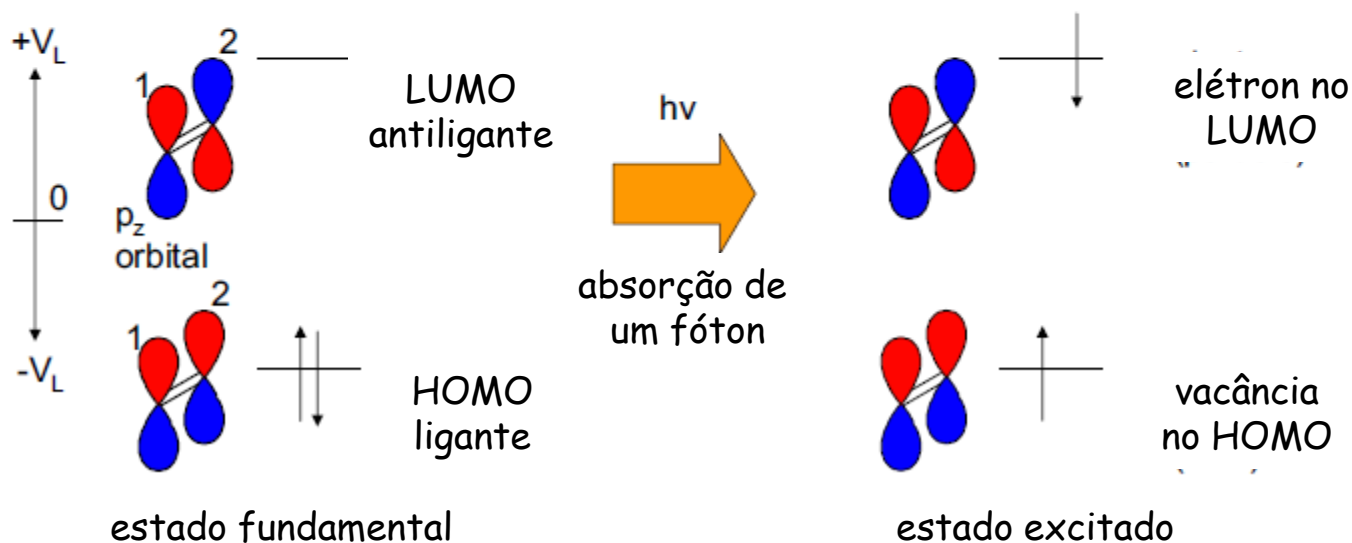


1. Polímeros Conjugados



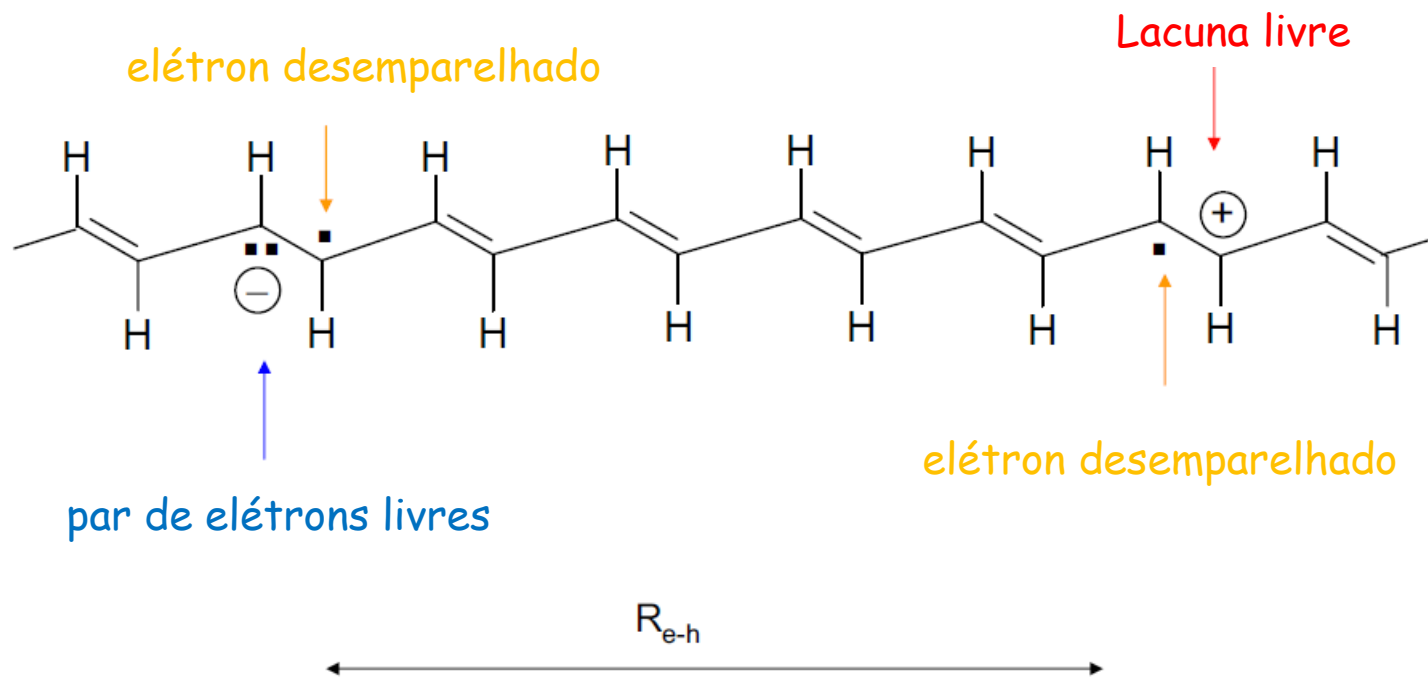
O polímero pode ser visto como uma coleção de duplas ligações isoladas e fracamente acopladas.

Estrutura eletrônica da ligação C=C



1. Polímeros Conjugados

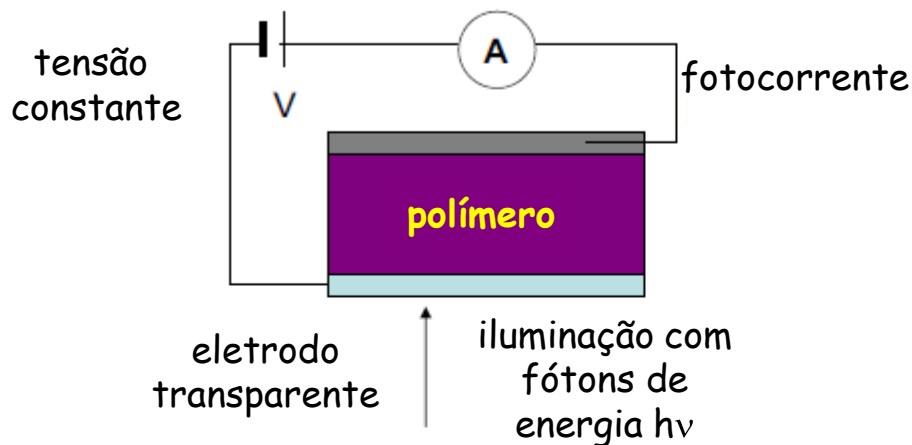
Estrutura devida à excitação eletrônica quando a interação entre os elétrons é desprezada



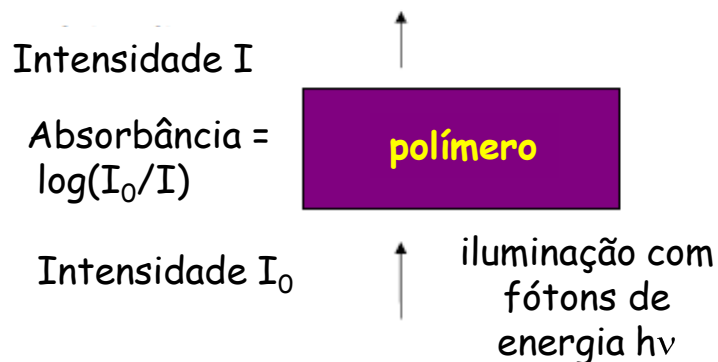
Quando a interação entre os elétrons é desprezada:
A distância elétron-lacuna pode assumir qualquer valor;
A energia de ligação entre o elétron e a lacuna é desprezível.

1. Polímeros Conjugados

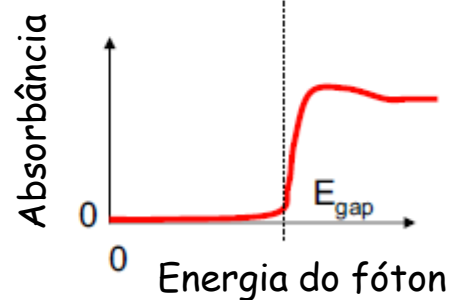
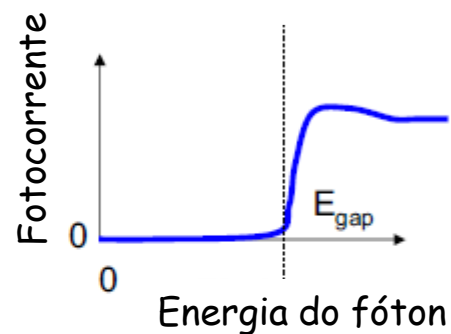
Espectro de Fotocondutividade



Espectro de Absorção Óptica



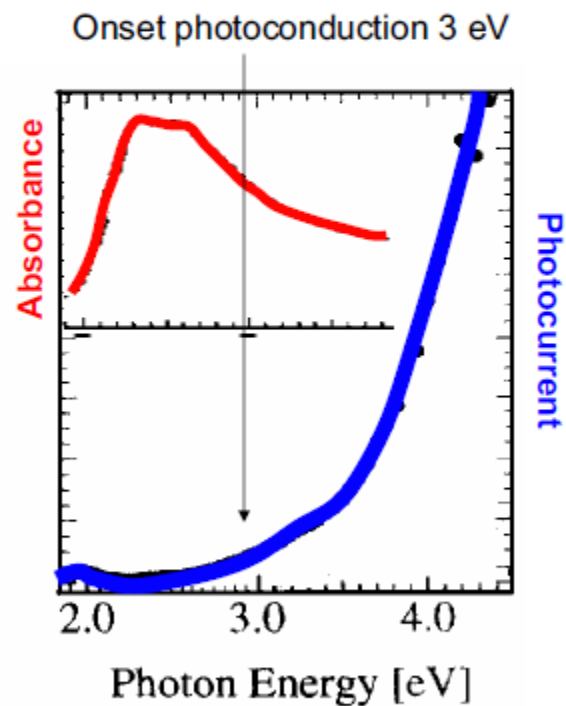
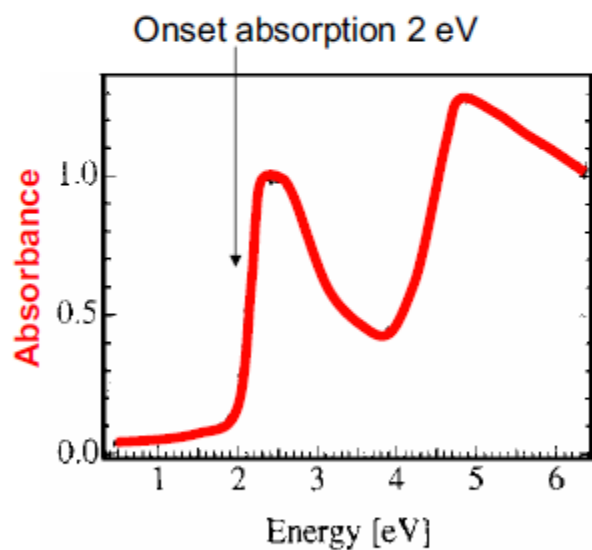
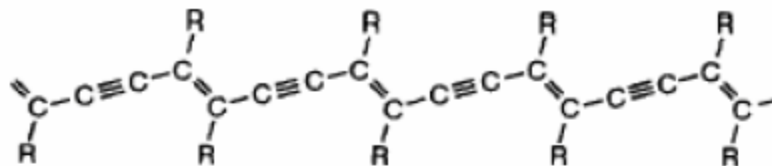
Previsão quando as interações elétron-elétron são desprezadas



O início (onset) da absorção e da fotocondutividade se dá na mesma energia.

1. Polímeros Conjugados

Experiment:
Polydiacetylene (PDA)

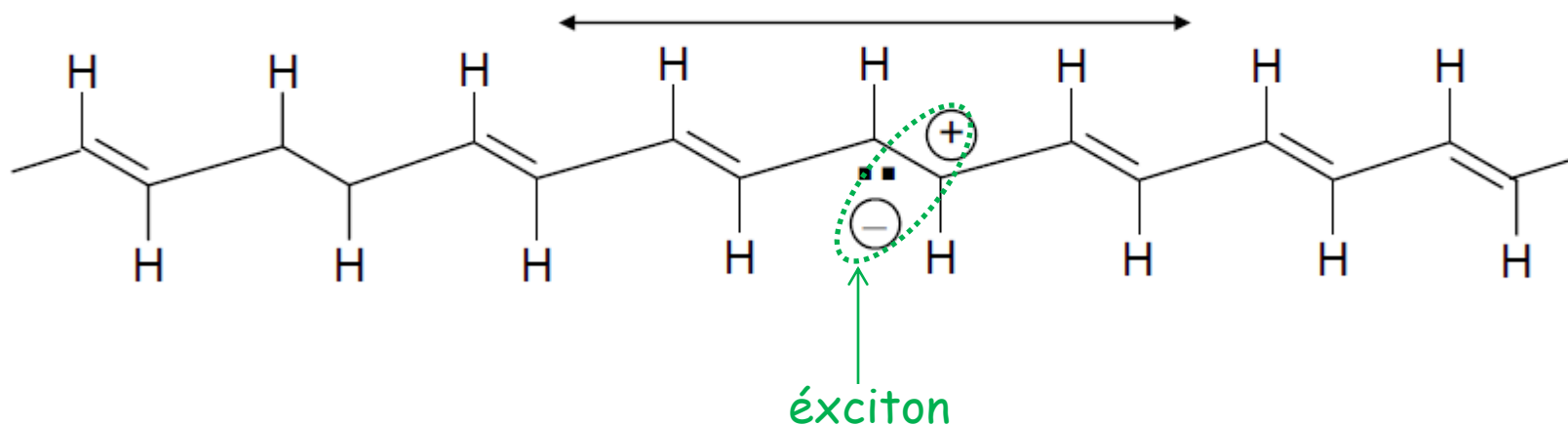


Heeger et al. Phys. Rev. B **1994**, 50, 12044

1. Polímeros Conjugados

Estrutura devida à excitação eletrônica quando a interação entre os elétrons não é desprezada

par elétron-lacuna delocalizado
Movimentação por Ressonância



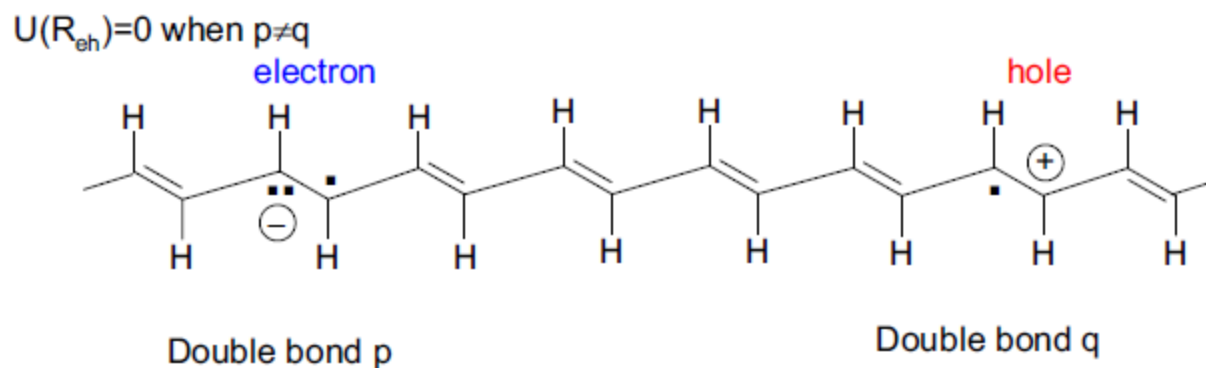
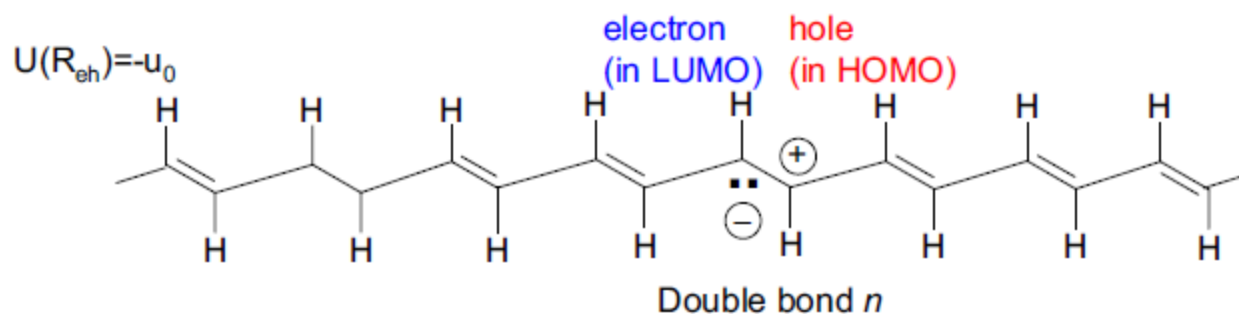
Para separar o par elétron-lacuna em portadores de carga livre é necessária energia (=energia de ligação do éxciton).

1. Polímeros Conjugados

Graphical: Hubbard type electron-hole interaction in the excited state

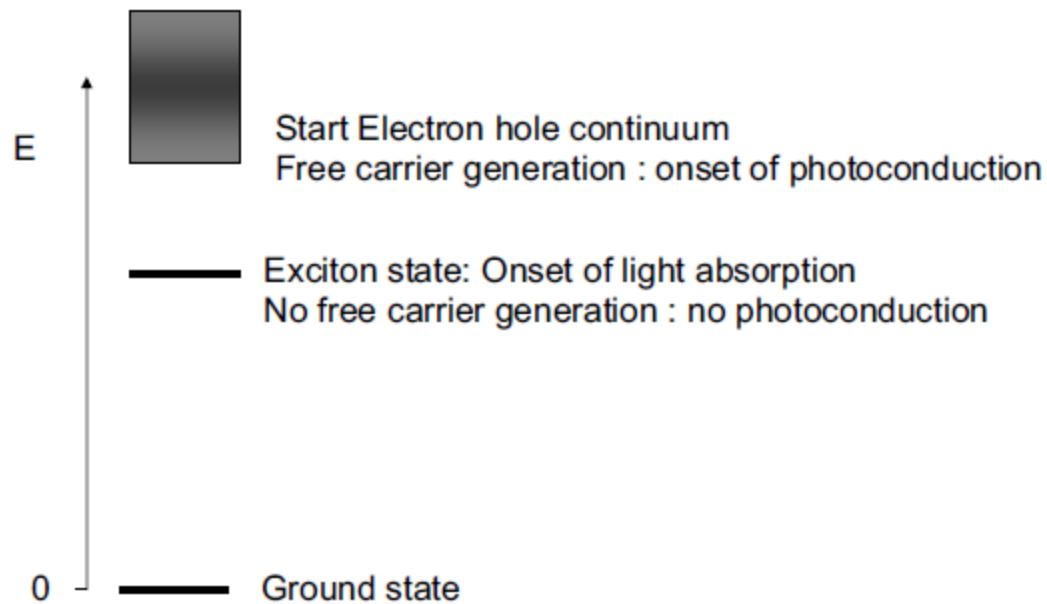
$$U(R_{eh}) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{eh}}$$

Approximated by :



1. Polímeros Conjugados

Conclusions theoretical description of the electron-hole interaction
assume large u_0 ($u_0 \gg V_s$ and $u_0 \gg k_B T$)

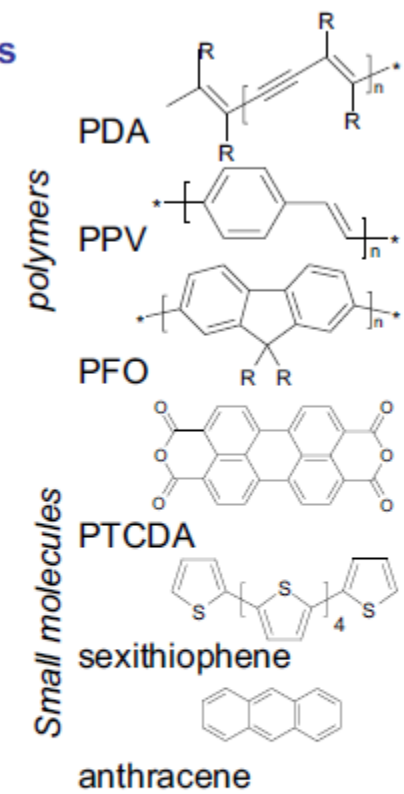


1. Polímeros Conjugados

Exciton binding energy for various compounds

Compound	Exciton binding energy (meV)	Relative dielectric constant (ϵ_r)	
Diamond	80	5.7	a
ZnO	61	8.6	b
CdSe	15	9.3	b
Si	14	11.9	b
GaAs	4	13.2	b
Ge	4	16	b
PDA	5×10^2	~ 4	c
PPV	5×10^2	~ 4	c
PFO	3×10^2	~ 4	c
anthracene	1×10^3	4	f
C ₆₀	7×10^2	4.5	d
PTCDA	6×10^2	4	f
α -sexithiophene	4×10^2	~ 4	e

$< k_B T$
 $= 25 \text{ meV}$
 at 295 K



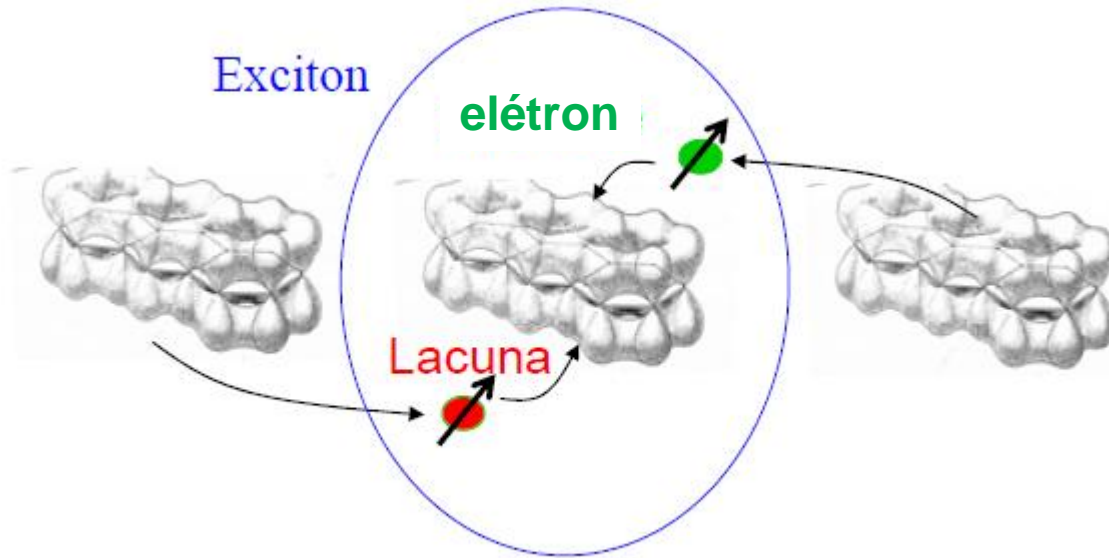
Correlation between exciton binding energy and dielectric constant. Better 'screening' of the electron-hole interaction in media with high dielectric constant

Electrostatic potential at distance r from point charge q :
$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q}{r}$$

a) Madelung *Semiconductor data* Springer 1996 b) Boer *Survey of Semiconductor Physics* c) Alvarado <http://www.zurich.ibm.com/st/display/example.html> d) Sawatzky *Phys. Rev. Lett.* **1992** 68 e) Kahn et al. *Chem. Phys. Lett.* **2000**,327 181.f) Pope & Swenberg *Electronic processes in organic crystals and polymers*

1. Polímeros Conjugados

Recombinação Radioativa



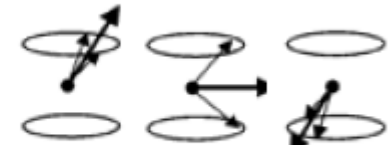
Singlets Excitons



$S=0, M=0$

25 %

Triplets Excitons



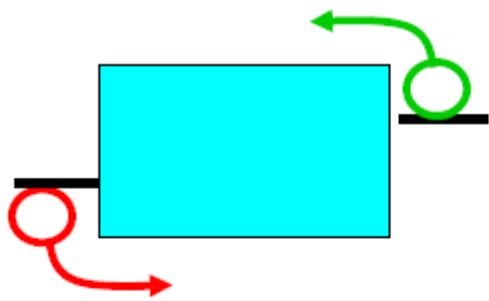
$S=1, M=+1$

$S=1, M=0$

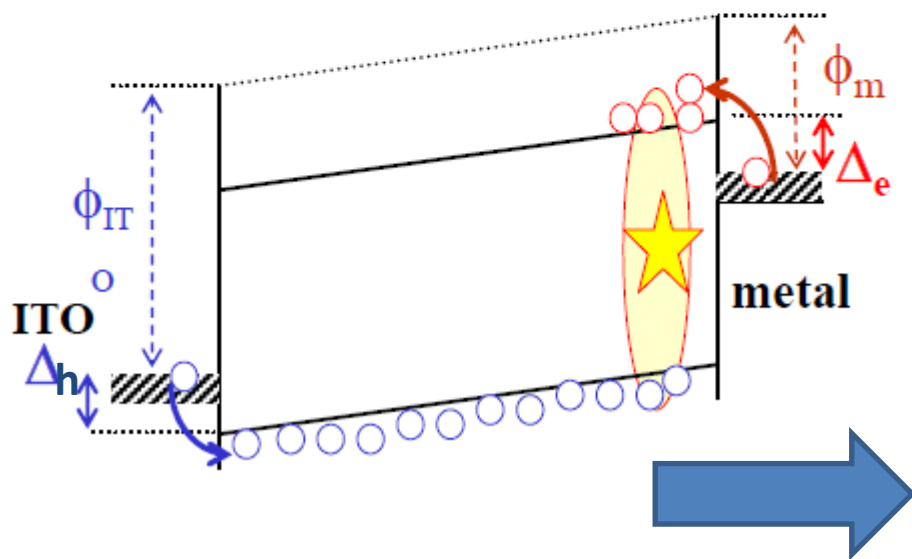
$S=1, M=-1$

75 %

1. Polímeros Conjugados



Os dois contatos metal-semicondutor são importantes!!



1. Injeção controlada de portadores.

2. Transporte.

3. Formação do éxciton.

4. Recombinação com emissão de um fóton (no visível).



OLED!!!!

2. Grafeno - História

1859 - Brodie foi o primeiro a reconhecer a natureza lamelar do grafite, a partir da oxidação sucessiva de grafite com ácido nítrico fumegante e clorato de potássio.

1898 - Staudenmeier realiza o experimento de Brodie modificando apenas a adição de clorato de potássio em pequenas porções.

1918 - V. Kohlschütter e P. Haenni desenvolvem o papel a base de óxido de grafeno.

1947 - Semenoff, DeVincenzo e Mele descrevem o comportamento de portadores de carga em grafeno como fermions sem massa.

1948 - Ruess e Vogt obtém imagens TEM de amostras de grafeno multfolheado.

1958 - Hummers e Offeman oxidam grafite com ácido sulfúrico e permanganato de potássio.

1970 - Ocorrem as primeiras tentativas de crescimento epitaxial de folhas individuais de grafeno.

1990 - Primeiras tentativas de esfoliação mecânica de grafite.

2002 - Primeira patente (US patent) em esfoliação de grafite.

2004 - Geim e Novoselov obtém folhas únicas de grafeno por esfoliação de grafite com fita adesiva (Scotch tape technique).

2010 - Geim e Novoselov recebem o prêmio Nobel de Física pela medição das propriedades eletrônicas do grafeno.

2. Grafeno

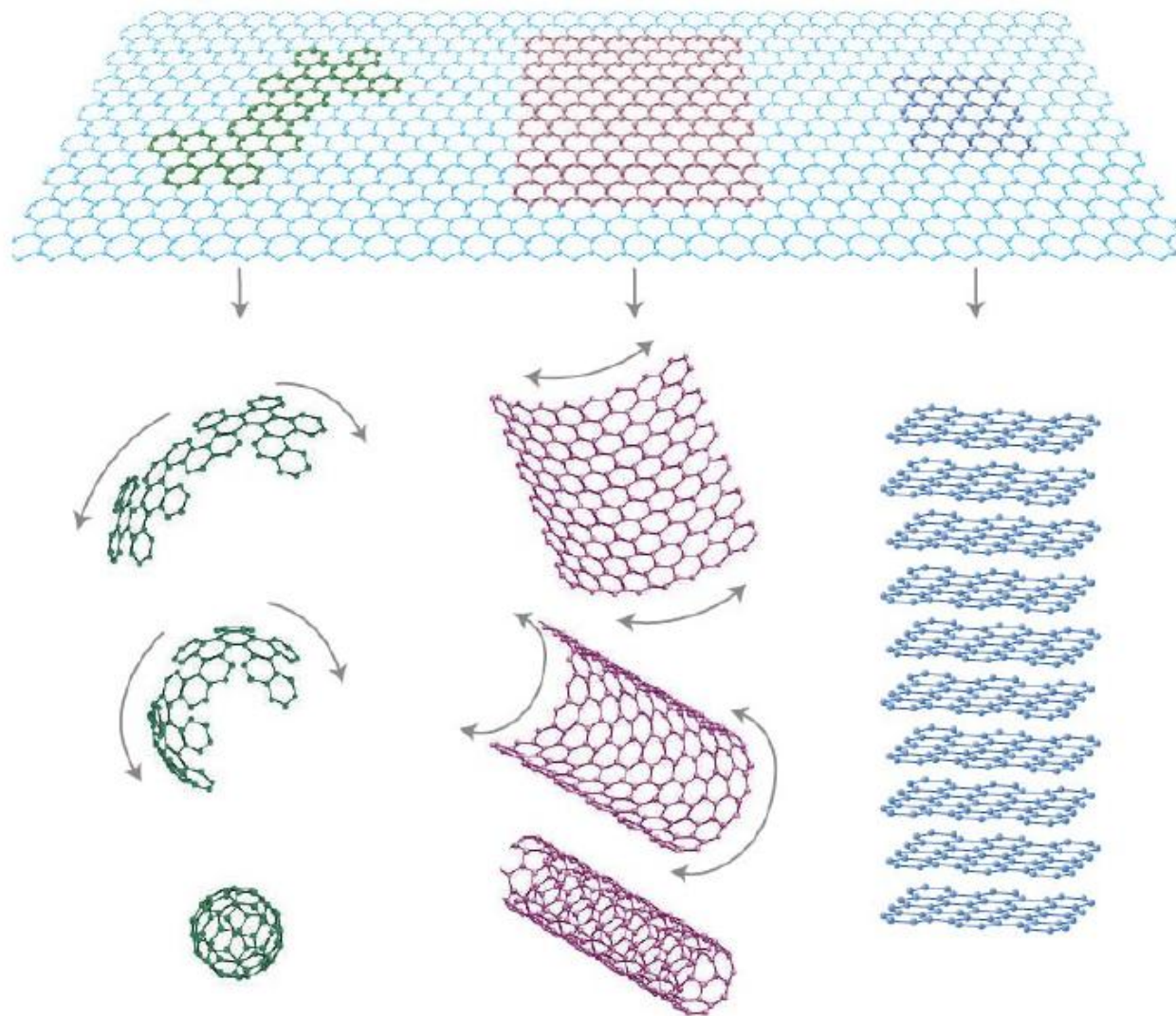


Photo: U. Montan

Andre Geim



Photo: U. Montan

Konstantin Novoselov

A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).

2. Grafeno

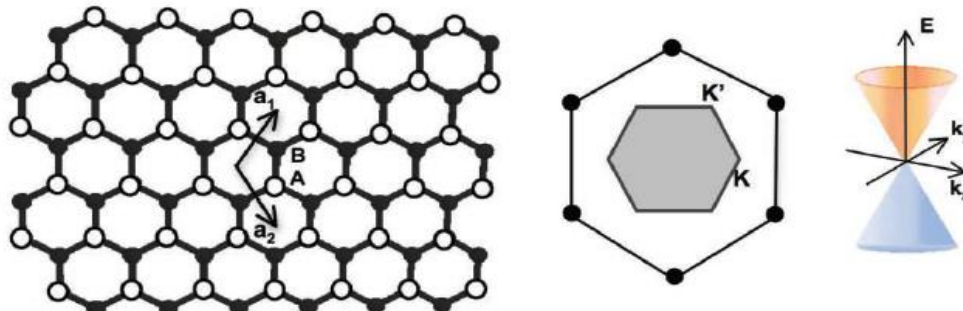
-Folha de espessura monoatômica com átomos de carbono (sp^2) formando arranjo hexagonal ("favo de mel") (a).

-A primeira zona de Brillouin (b) contém dois pontos inequivalentes, K e K' (pontos de Dirac).

-A relação de dispersão para os elétrons próximos dos pontos K/K' é dada por:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}$$

Onde $a = \sqrt{3}a_{cc}$, a_{cc} é o comprimento da ligação carbono-carbono (0.142 nm). No encontro dos cones (pontos de Dirac) a densidade de estados é zero (c). Por isso, o grafeno é considerado um semicondutor de gap zero.



Adv. Mater. 2010, 22, 3906–3924

2. Grafeno

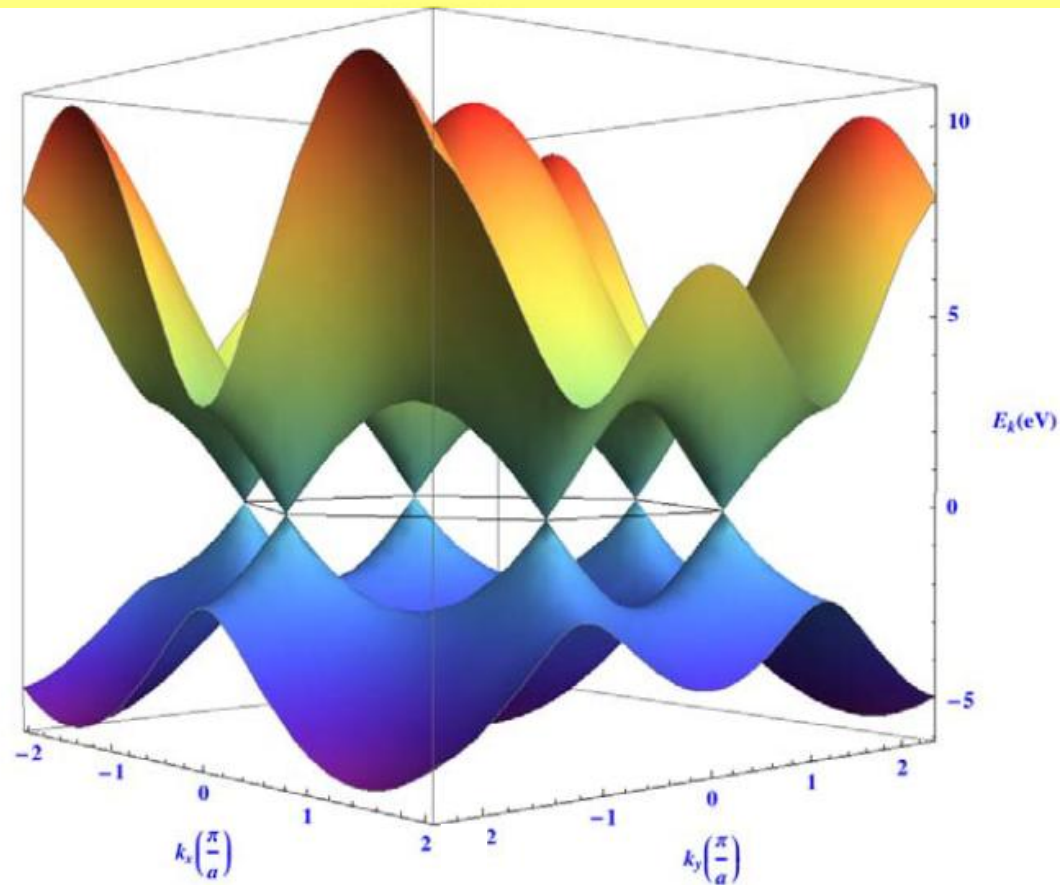


Figure 2. The energy, E , for the excitations in graphene as a function of the wave numbers, k_x and k_y , in the x and y directions. The black line represents the Fermi energy for an undoped graphene crystal. Close to this Fermi level the energy spectrum is characterized by six double cones where the dispersion relation (energy versus momentum, $\hbar k$) is linear. This corresponds to massless excitations.

Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010

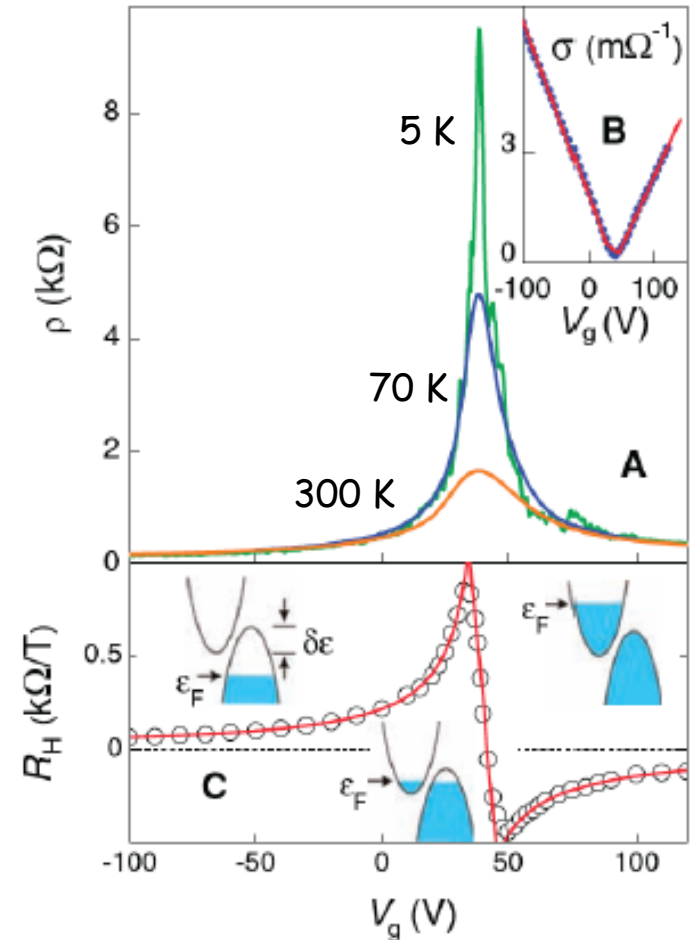
2. Grafeno

-O efeito de campo, ambipolar, de um transistor de grafeno, mostra que (A) a resistividade apresenta um máximo em $V_g = 0$ e decai para zero em ambos os sentidos.

-Isso mostra que o grafeno, sob ação do campo elétrico, é dopado de elétrons ou de lacunas (10^{13} cm^{-1} !), dependendo do sinal do campo (B).

-Como num semiconductor típico, a resistividade diminui com o aumento da temperatura.

-A medição do efeito Hall (C) mostra que a resistividade é máxima quando $V_g = 0$, coincidindo com o efeito ambipolar.



K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).

2. Grafeno

Medidas de fotocorrente capacitiva para determinação da curva DOS

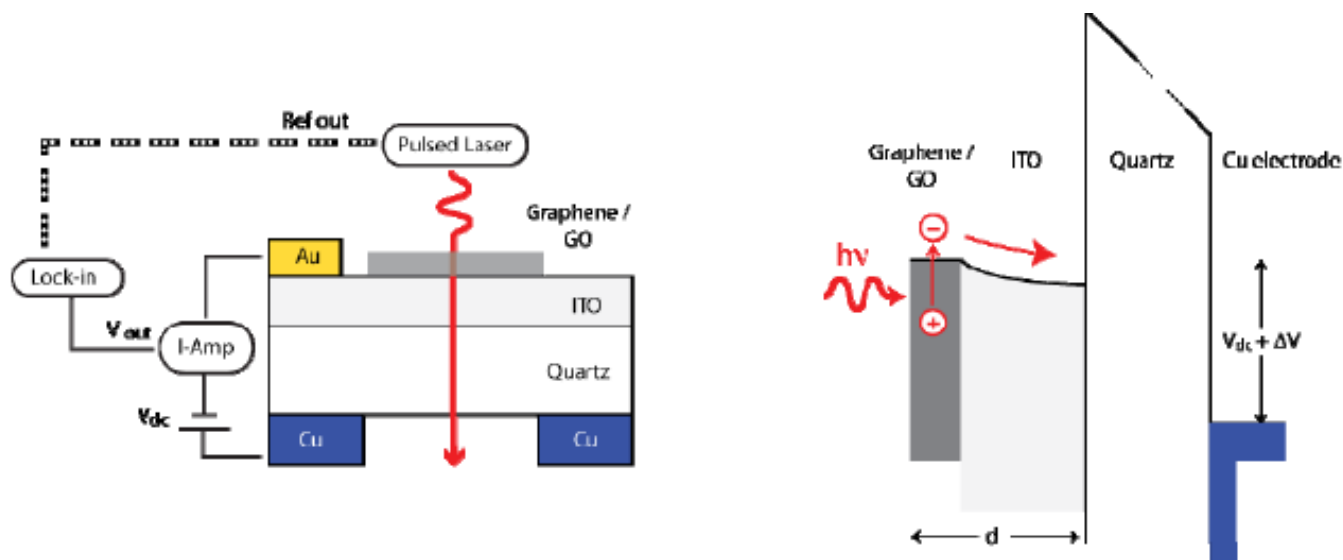
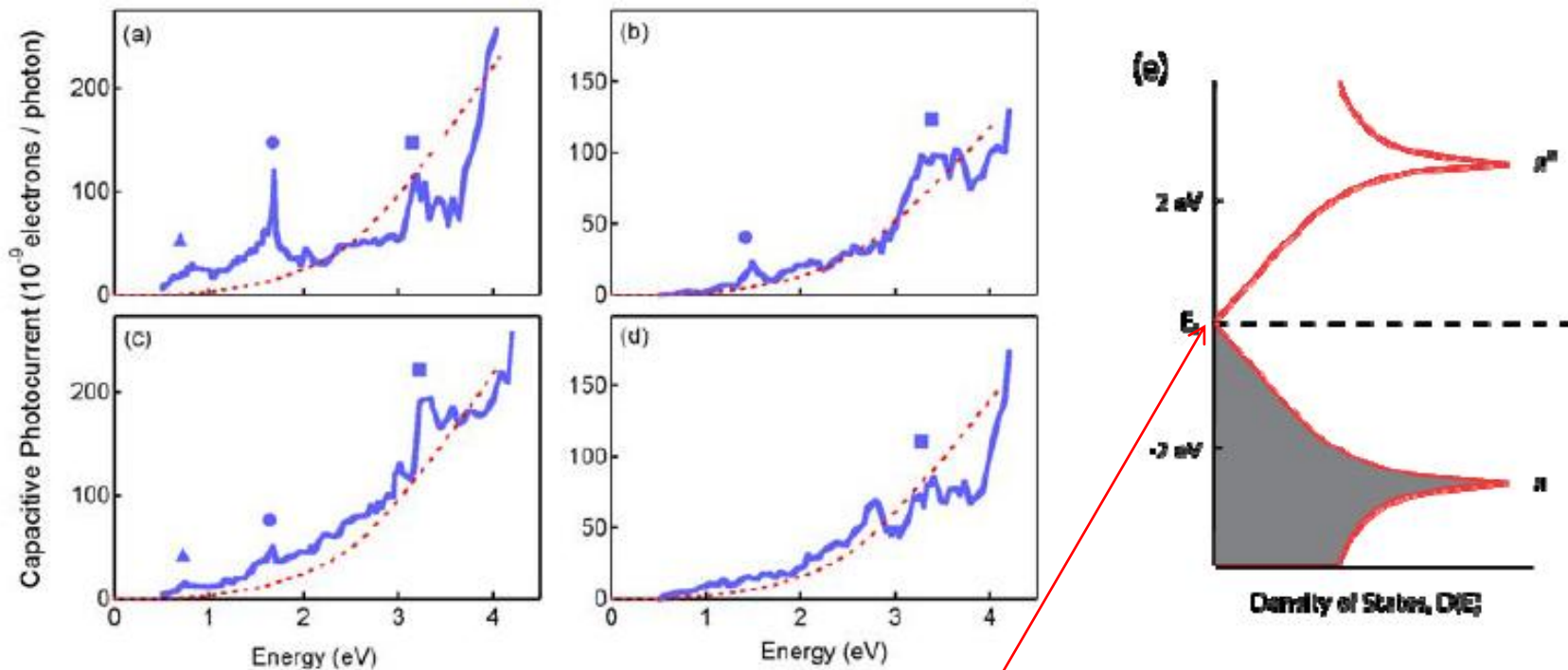


Figure 1. Schematic of the experimental setup (left) and the equivalent band diagram (right) for the CPS measurement.

ECS Trans. 2012, Volume 45, Issue 3, Pages 31-39.
doi: 10.1149/1.3700869

2. Grafeno



O gráfico DOS do grafeno mostra o band gap = zero.

ECS Trans. 2012, Volume 45, Issue 3, Pages 31-39.
doi: 10.1149/1.3700869

2. Grafeno

Observações:

- Propriedades gerais do grafeno:

- mobilidade eletrônica: $250.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- condutividade térmica: $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- módulo de elasticidade: 1 TPa

- O grafeno é um semicondutor de gap zero.

- Os derivados, *GO* e *RGO*, apresentam mais de um band gap.

- O efeito de confinamento quântico em 2D leva à formação de vários estados discretizados nos grafenos.

2. Grafeno

Obtenção de Grafeno

i) Crescimento epitaxial. A superfície de uma lâmina de carbeto de silício ($6H\text{-SiC}$, 0001) é grafitizada em alta temperatura ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) sob vácuo. (Phys. Rev. B 58 (24) (1998), 16396).

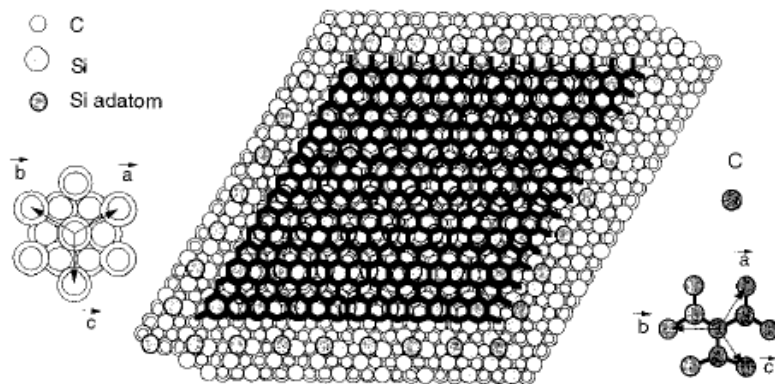


FIG. 11. Ball model representing part of a graphite overlayer on top of a Si-adatom-covered $6H\text{-SiC}(0001)$ substrate (silicon termination). The graphite $\langle 21\bar{3}0 \rangle$ azimuth is oriented along the substrate $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ azimuth. For that specific orientation, a coincidence lattice with a large hexagonal unit cell of a $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ symmetry with respect to the substrate is obtained. The Si adatoms at the four edges of the represented graphene sheet coincide with troughs of the honeycomb graphite and are thus four nodes of the $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ coincidence lattice. Note that for clarity, the carbon atoms of the graphene sheet are not represented, only bonds between C atoms reveal the graphite honeycomb layer.

2. Grafeno

ii) Deposição Química por Vapor (CVD): Cânfora é pirolizada sob vácuo e os fragmentos moleculares são recombinados na superfície de um substrato de níquel.

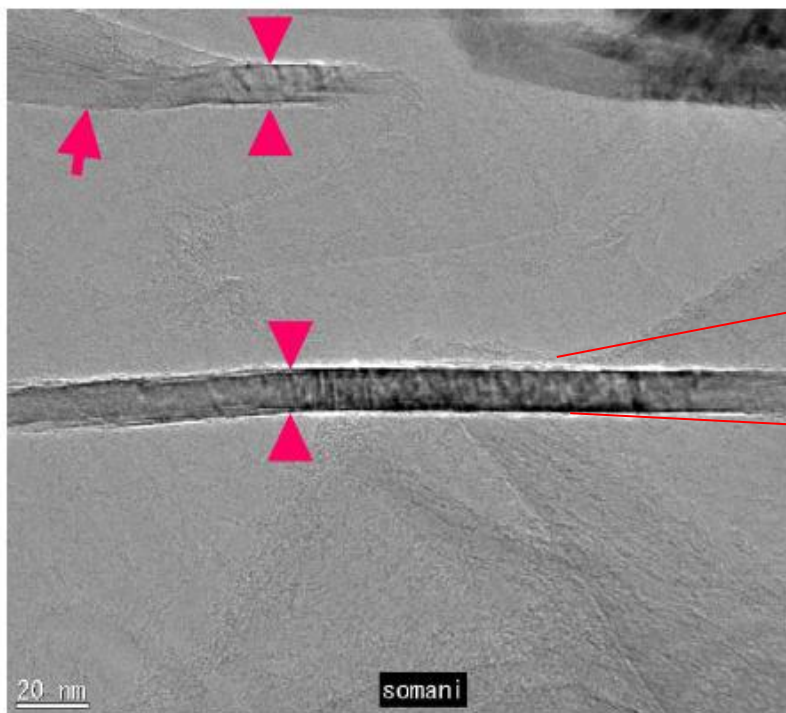


Fig. 1. HR-TEM image of PFLG film. In the top left corner of the image, a PFLG film is visible which is folded a bit at the arrows shown. In the region marked by two arrows, graphitic structure is visible. Centre of the image shows yet another PFLG film edge. Graphatic structure is visible.

Chemical Physics Letters 430 (2006) 56–59

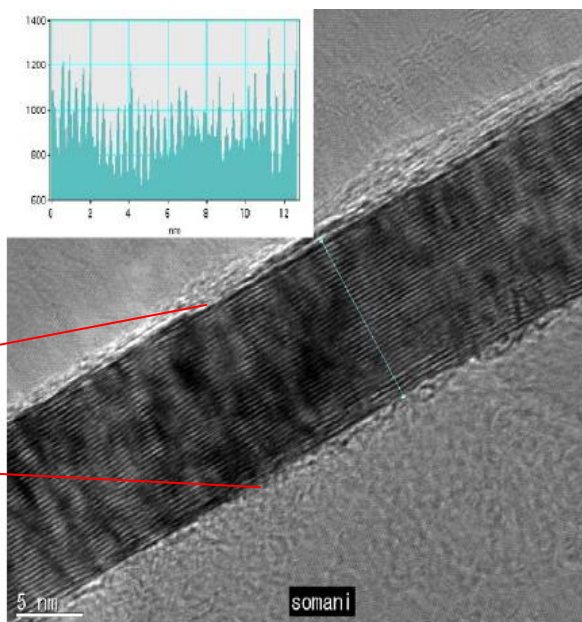
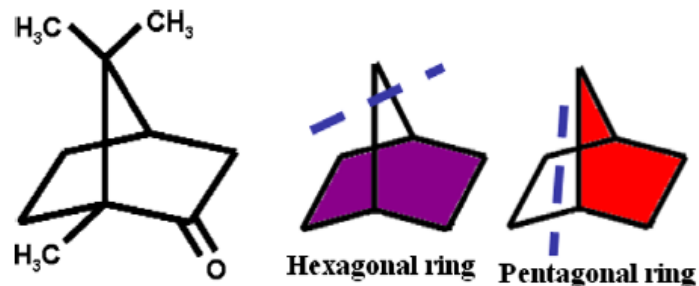


Fig. 2. High magnification TEM image of the PFLG film shown in the centre of Fig. 1. Inset shows the intensity pattern along the line marked.



2. Grafeno

iii) Deposição Química por Vapor (CVD) + etching + roll-to-roll: Após CVD, uma película de plástico é aderida ao substrato metálico. Este é removido por corrosão (etching). O filme de grafeno pode então ser transferido a outro substrato. O processo é conduzido como em impressão de jornal (roll-to-roll).

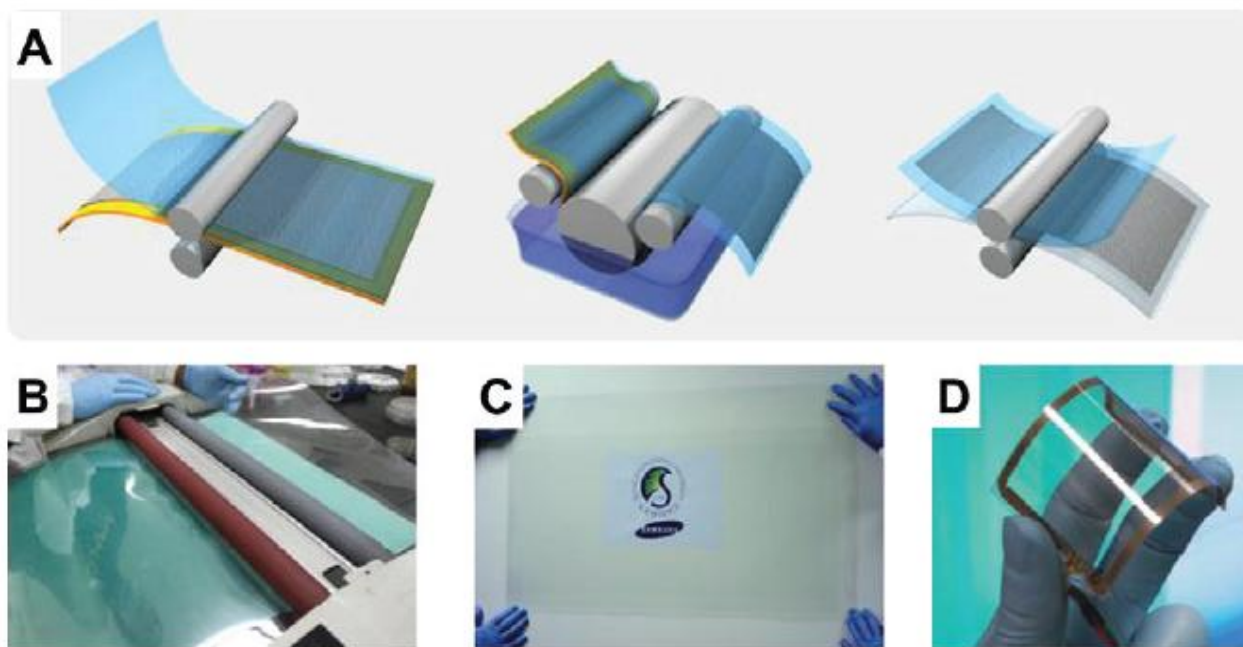
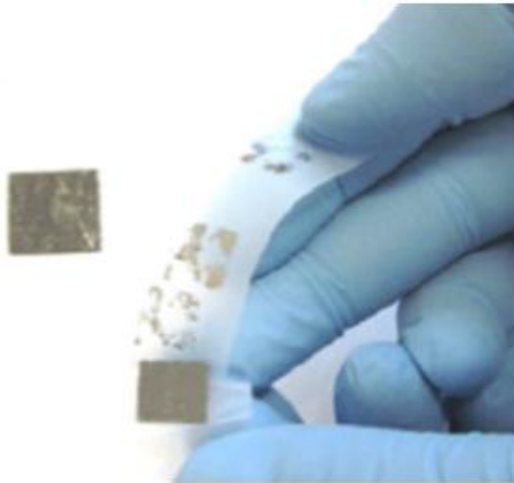


Fig. 3.4. (A) Schematic of the roll-based production of graphene films grown on a copper foil. The process includes adhesion of polymer supports, copper etching (rinsing) and dry transfer-printing on a target substrate. A wet-chemical doping can be carried out using a setup similar to that used for etching. (B) Roll-to-roll transfer of graphene films from a thermal release tape to a PET film at 120 °C. (C) A transparent ultralarge-area graphene film transferred on a 35-in. PET sheet. (D) An assembled graphene/PET touch panel showing outstanding flexibility. (Reproduced with permission from [50].)

Nat. Nanotechnol. 2010, 5, 574

2. Grafeno

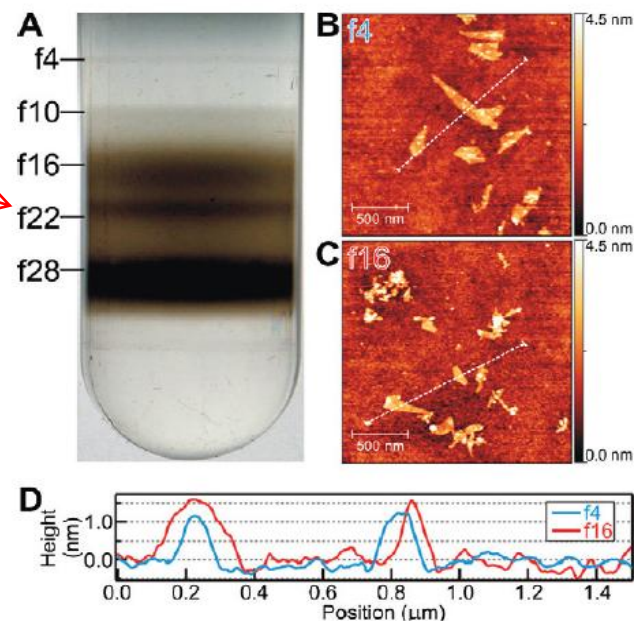
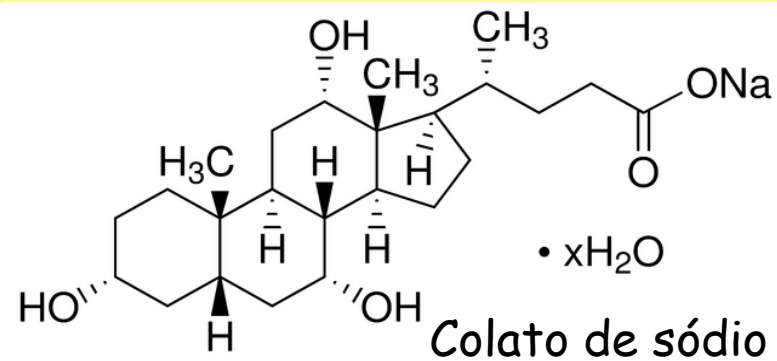
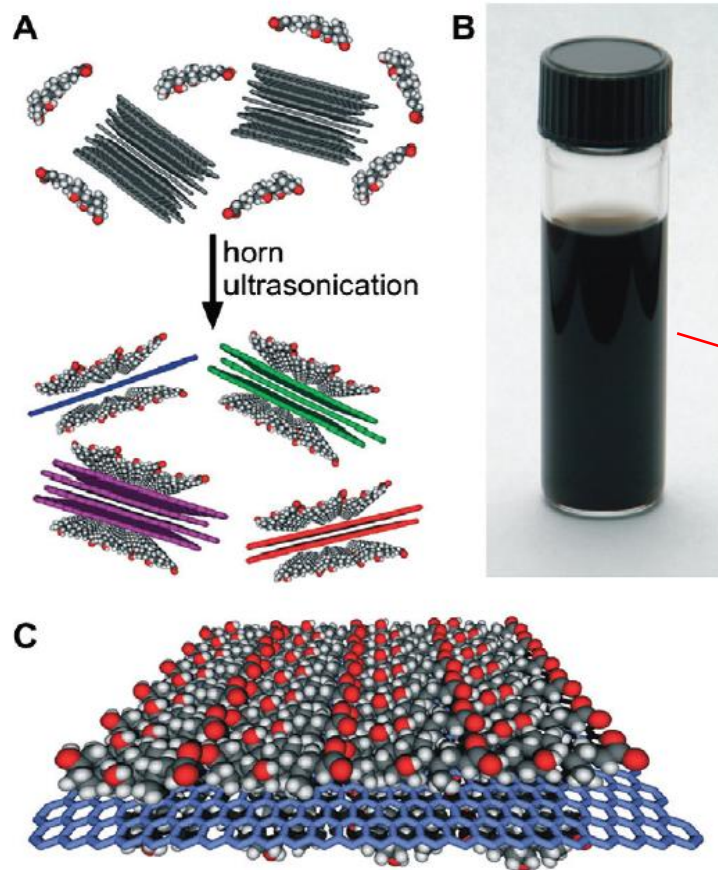
iv) Esfoliação mecânica com fita adesiva: Uma amostra de grafite altamente orientado (HOPG) é esfoliado (clivado) com o auxílio de uma fita adesiva.



K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).

2. Grafeno

v) Esfoliação ultrassônica na presença de surfactante



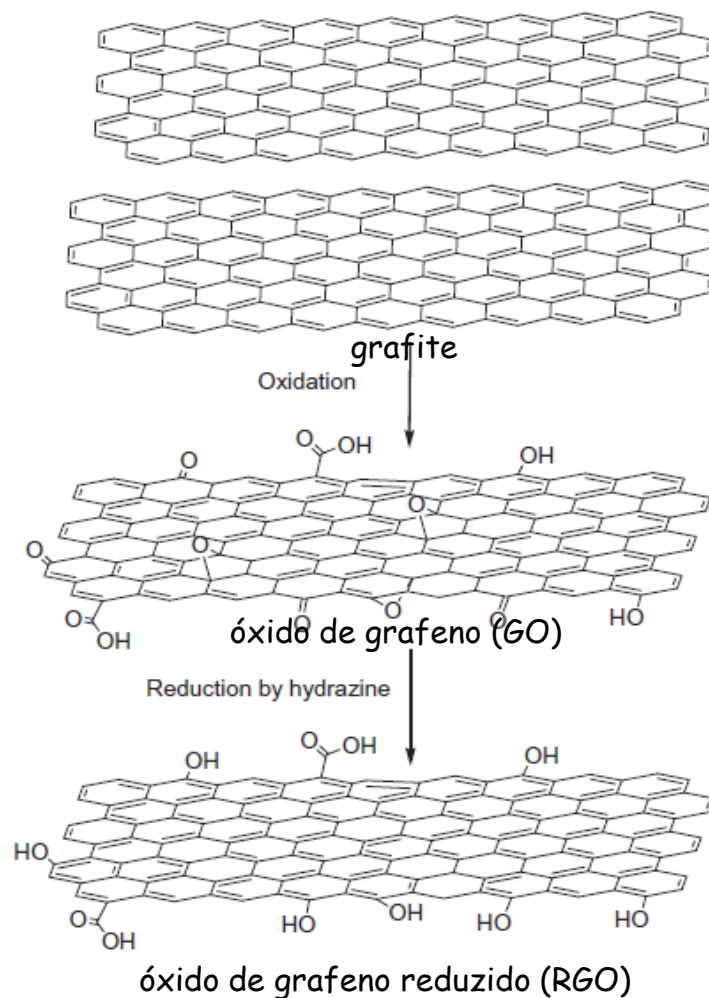
Nano Lett. 2009, 9, 4031

2. Grafeno

vi) Esfoliação oxidativa - Obtenção de óxido de grafeno (GO).

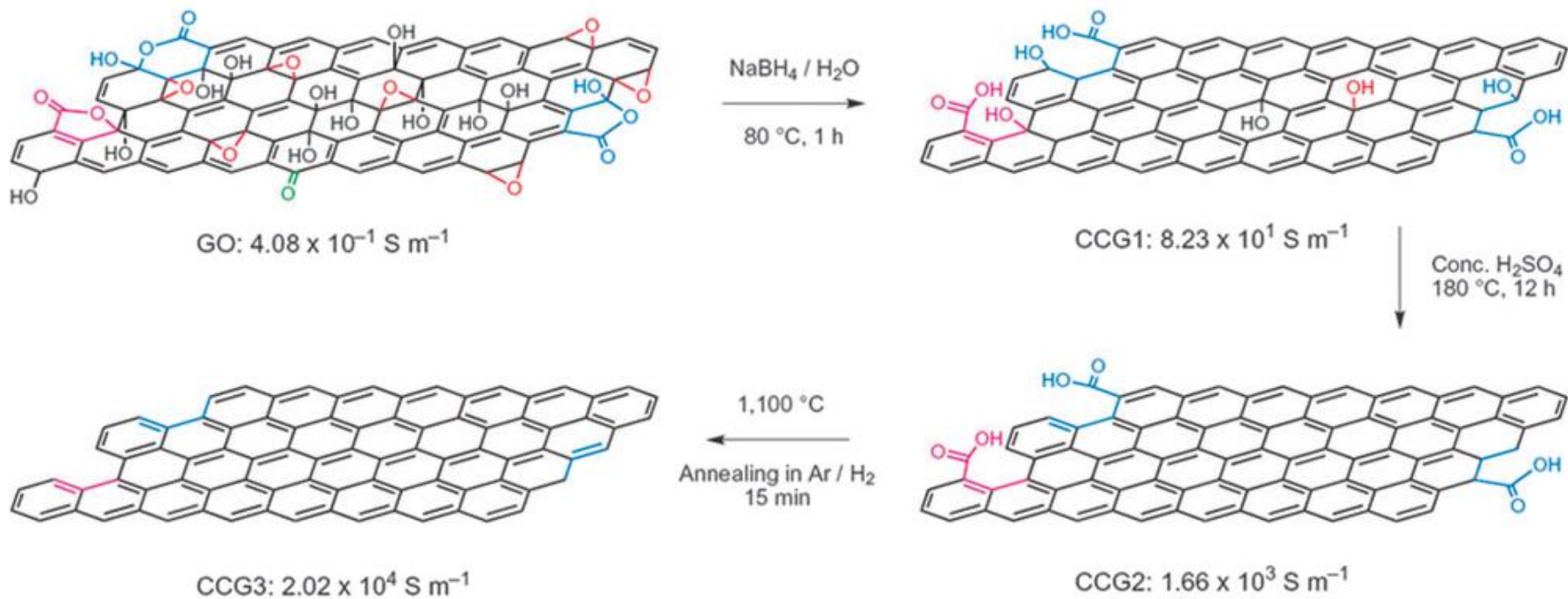
-O grafite é submetido a um tratamento oxidativo (Brodie, Staudenmeier, $\text{HNO}_3/\text{KClO}_3$; Hummers e Offeman, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$), que gera o óxido de grafite. Numa segunda etapa, o óxido de grafite é esfoliado em solvente polar (água, DMF) sob ação ultrassônica), gerando o óxido de grafeno (GO).

-O GO pode ser reduzido (p. ex. Hidrazina) para a forma óxido de grafeno reduzido (RGO), cujas propriedades se assemelham às do grafeno.



Carbon 2007, 45, 1558.

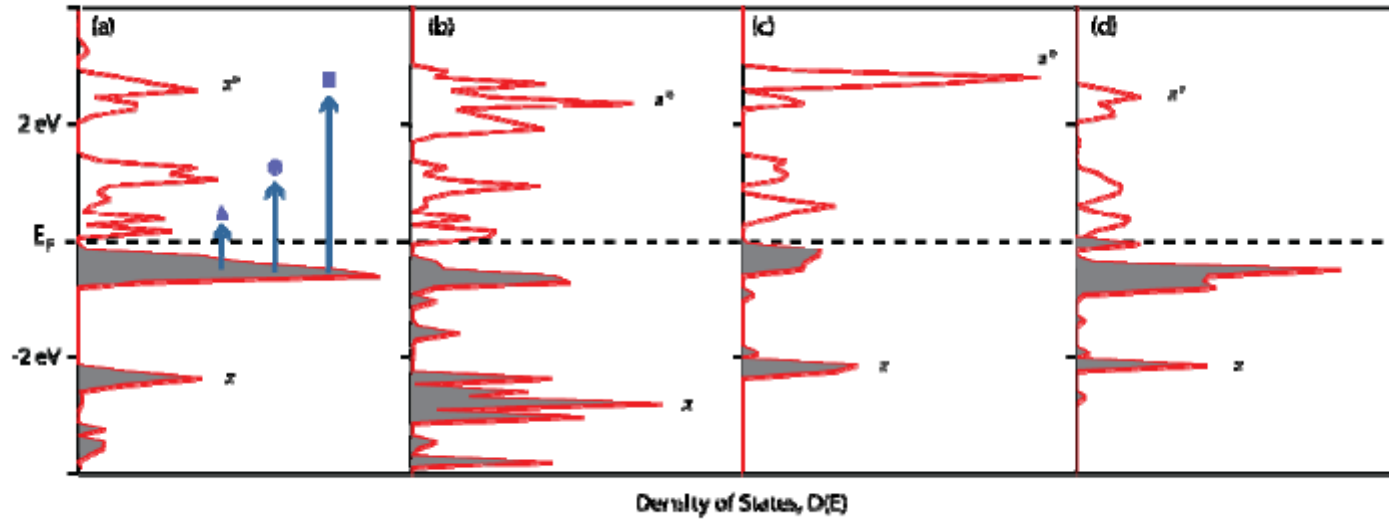
2. Grafeno



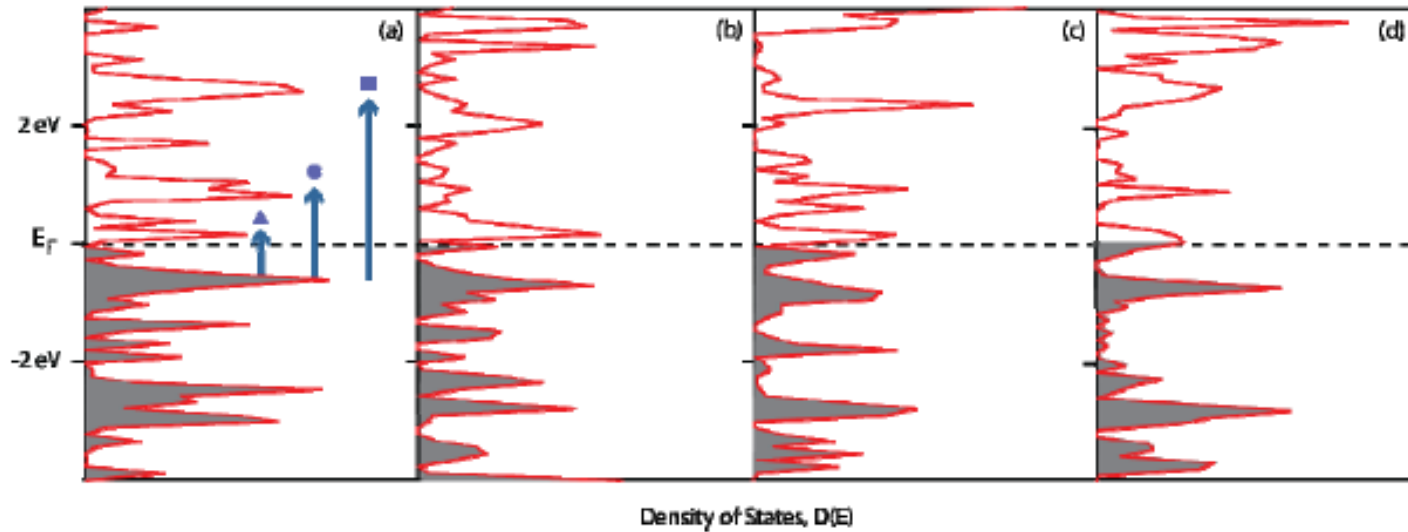
Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 4146–4157

2. Grafeno

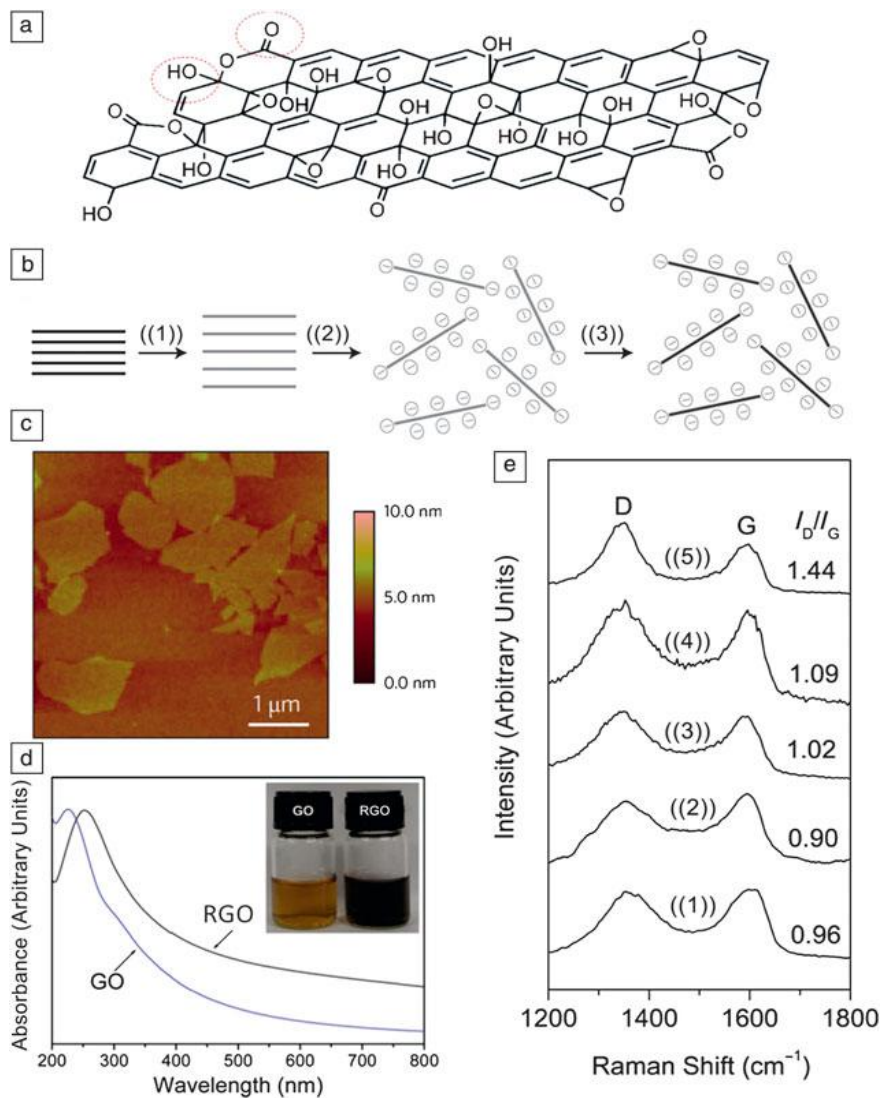
GO



RGO



2. Grafeno



Chem. Mater. **21**, 2950 (2009).

2. Grafeno

Processamento de Óxido de Grafeno

- O processamento de *GO* se dá principalmente a partir das suspensões em água ou solventes orgânicos polares (NMP, DMF, etc), ou mesmo em líquido iônico.
- O *GO* também pode ser funcionalizado/derivatizado para ser compatibilizado com matrizes poliméricas hidrofóbicas.
- O *GO* pode servir de molde (template) para síntese de outros nanomateriais, especialmente nanopartículas de metais e óxidos metálicos.

2. Grafeno

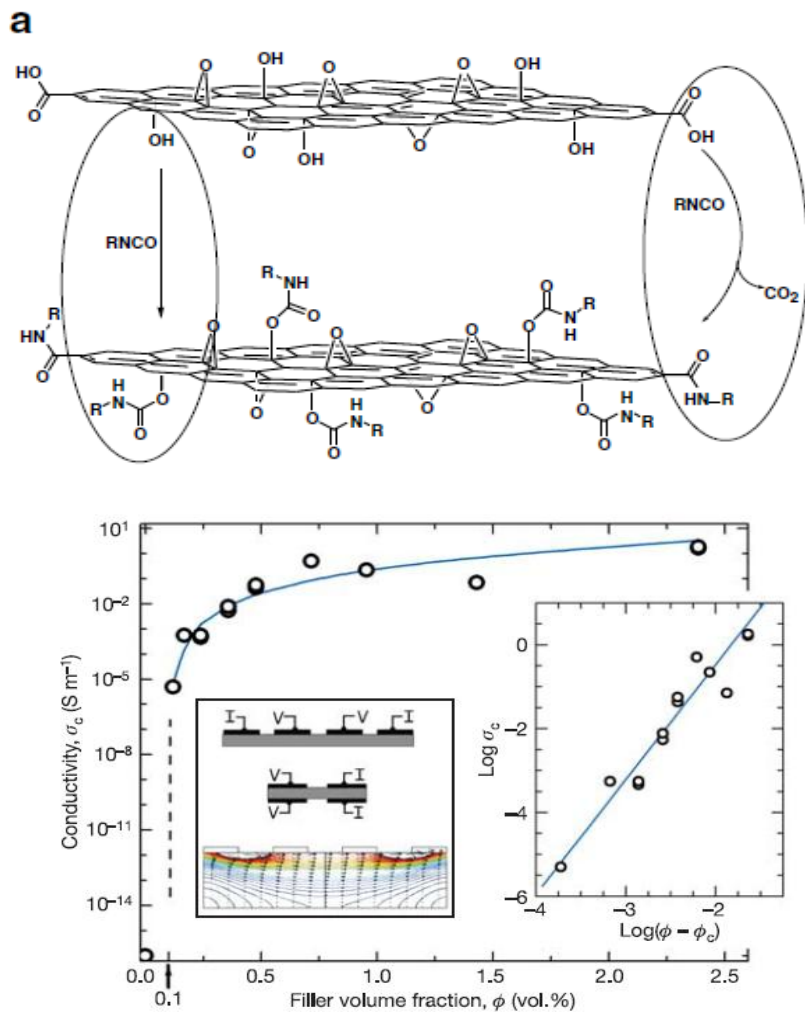


Figure 3 | Electrical conductivity of the polystyrene-graphene composites as a function of filler volume fraction. Main figure, composite conductivity,

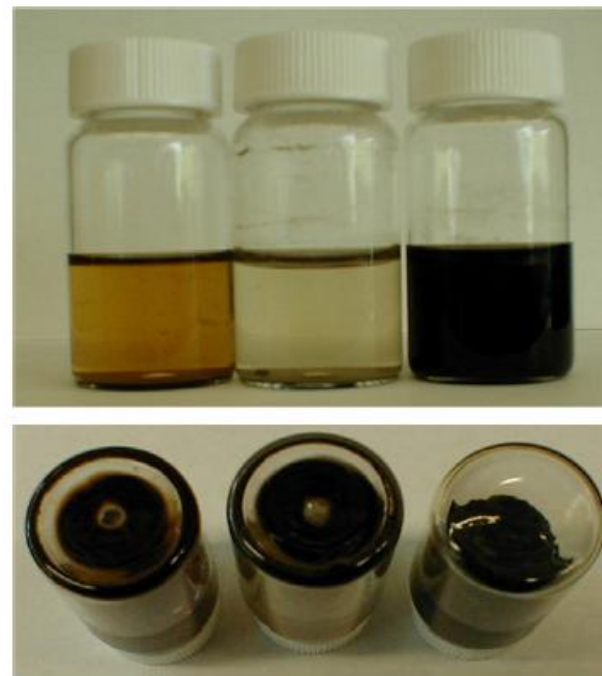


Fig. 1. Vials containing dispersions (1 mg/mL) of GO in DMF (left), phenyl isocyanate-treated GO in water (middle), and phenyl isocyanate-treated GO in DMF (right). The top image shows the dispersions 24 h after preparation. The bottom image shows the inverted dispersions with the precipitate clearly shown on the bottom of the left and middle vials.

Carbon 2006, 44, 3342
Nature 2006, 442, 282

2. Grafeno

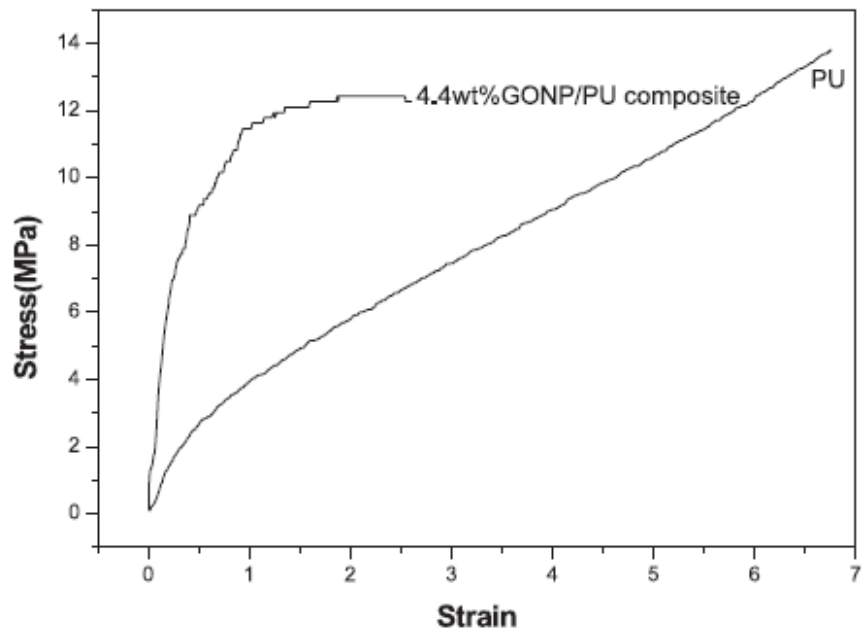


Figure 5. Typical strain–stress curves of the PU and the 4.4 wt% GONP/PU composite.

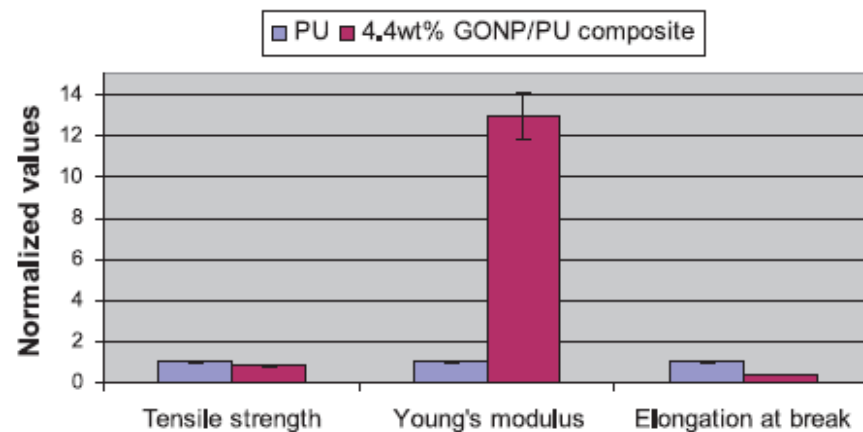


Figure 6. Mechanical properties of the PU and the 4.4 wt% GONP/PU composite.

2. Grafeno

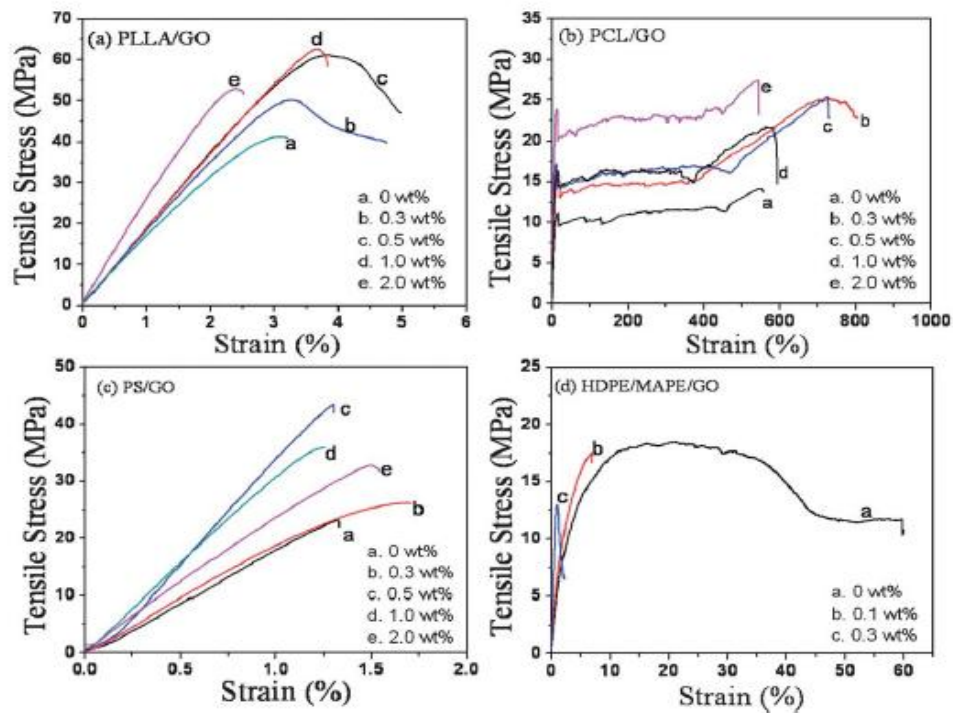


Fig. 3 Tensile stress–strain curves of (a) PLLA/GO, (b) PCL/GO (reproduced from ref. 19 with permission. Copyright 2011 IOP Science), (c) PS/GO, and (d) HDPE/MAPE/GO nanocomposites with various GO concentrations.

J. Mater. Chem., 2012, **22**, 3637

2. Grafeno

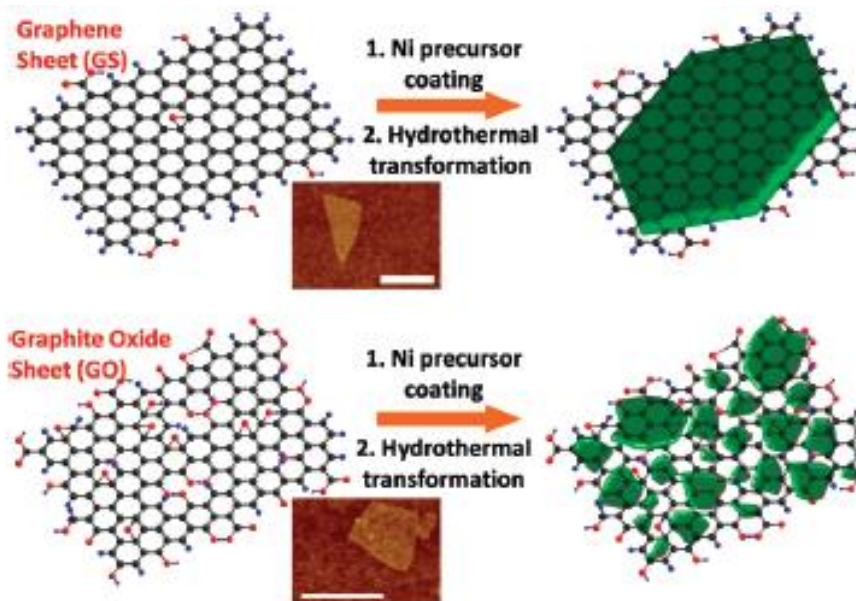


Figure 1. Schematic illustration of two-step Ni(OH)₂ nanocrystal growth on (top) graphene sheets (GS) and (bottom) graphite oxide (GO). Dark grey balls, C atoms; blue balls, H atoms; red balls, O atoms; green plate, Ni(OH)₂. Insets: AFM images of GS and GO. Scale bars: 500 nm. At the first step of the growth process (Ni precursor coating), the same coating of Ni(OH)₂·0.75H₂O was obtained both on GS and GO. After the second step (hydrothermal transformation), however, the coating on GS diffused and recrystallized into large single-crystalline hexagonal Ni(OH)₂ nanoplates while the coating on GO remained as densely packed nanoparticles pinned by the functional groups and defects on the GO surface.

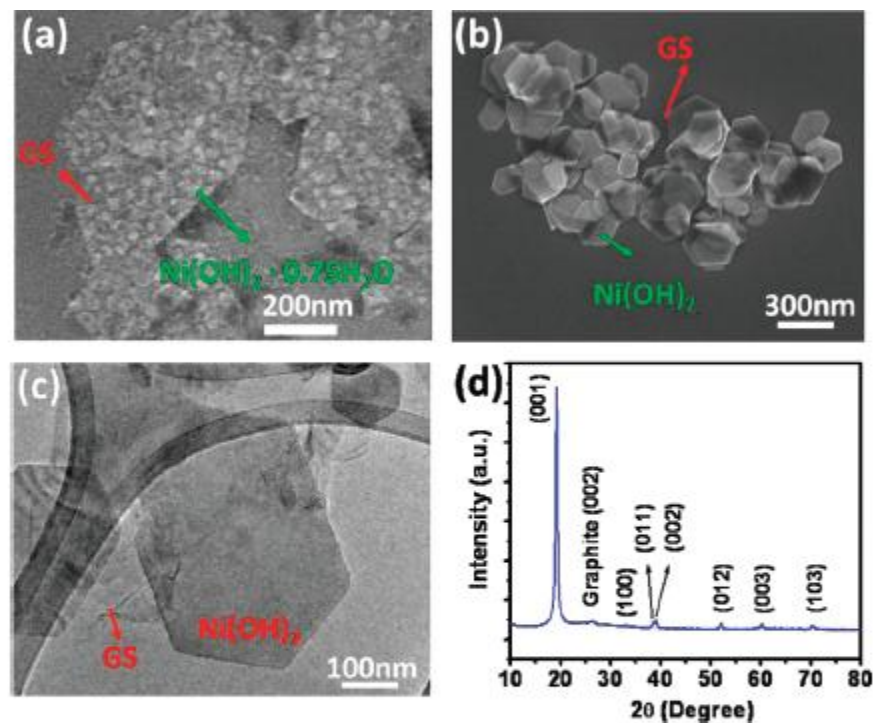
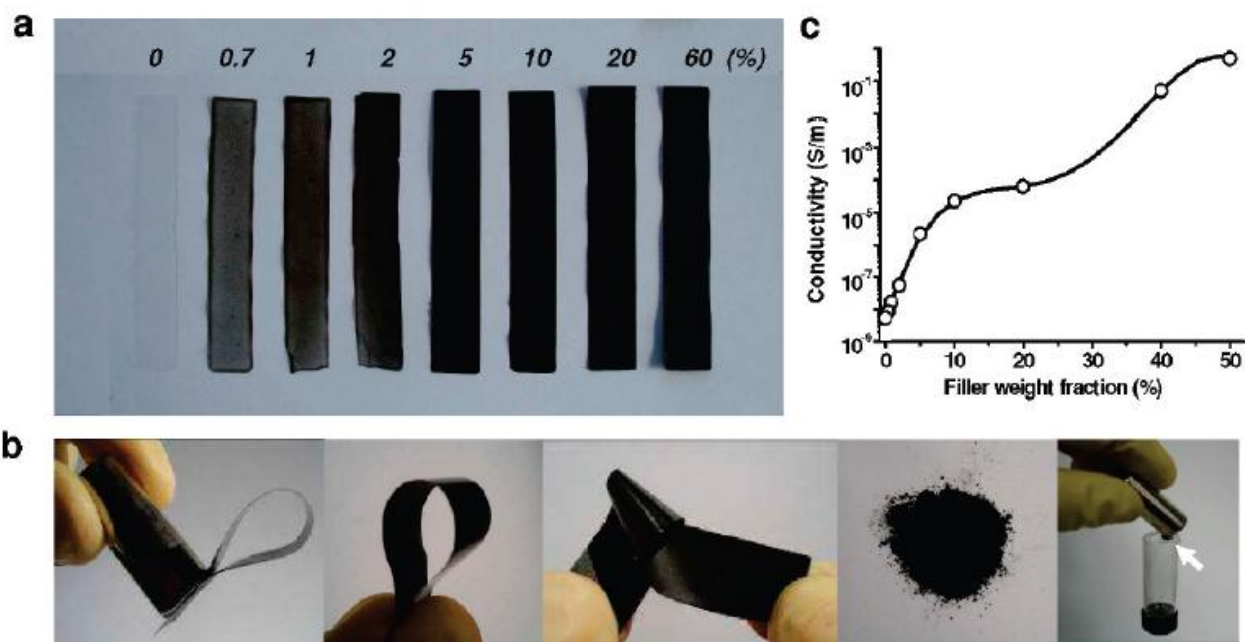
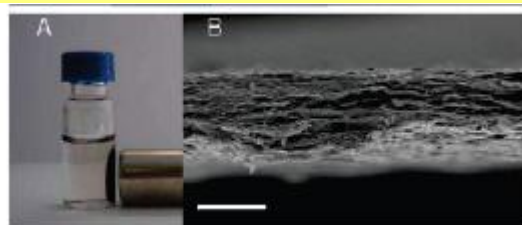


Figure 2. (a) SEM image of Ni(OH)₂·0.75H₂O particles uniformly coated on GS after the first step of growth at 80 °C. (b) SEM image of Ni(OH)₂/GS after the second step of simple hydrothermal treatment of the product depicted in (a) at 180 °C. (c) TEM image of hexagonal Ni(OH)₂ nanoplates formed on top of GS. (d) XRD spectrum of a packed thick film of hexagonal Ni(OH)₂ nanoplates on GS.

2. Grafeno



11. (a) Photographs of $\sim 40 \mu\text{m}$ thick strips of graphene@Fe₃O₄-polyurethane composites with different filler contents. (b) From left the photographs of a strip of graphene@Fe₃O₄-polyurethane composites (50 wt %) lifted with a magnet, held and twisted with ried graphene@Fe₃O₄ powder, and 6.0 mg of graphene@Fe₃O₄ powder that can lift a 5.05 g glass bottle with a magnet, respectively. (c) Electrical conductivity of graphene@Fe₃O₄-polyurethane composites as a function of filler weight fraction.

ACS Appl. Mater. Interf. 2010,2, 3201.

2. Grafeno

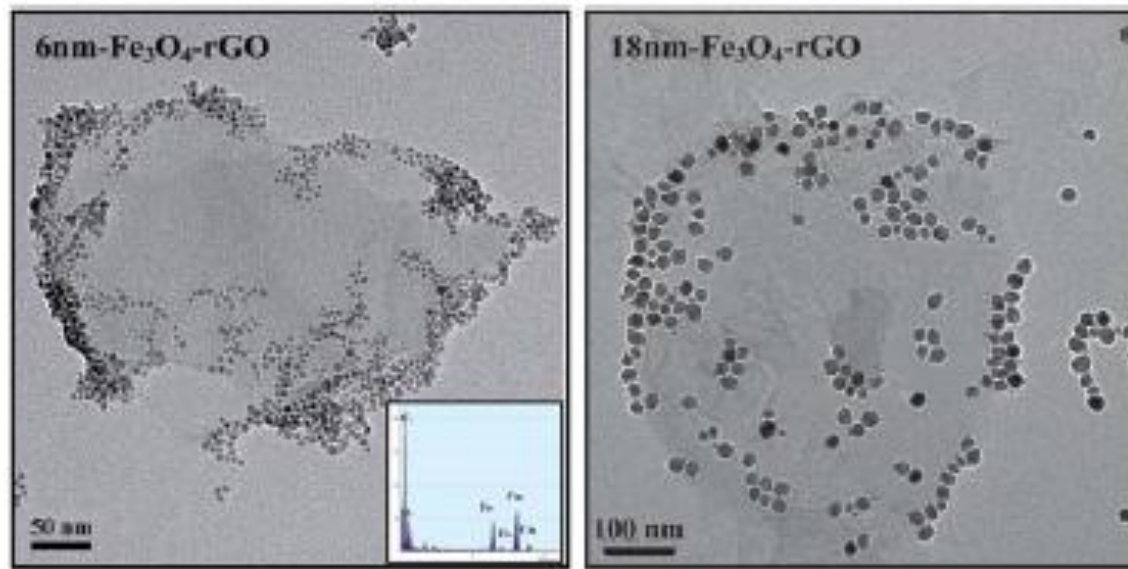


Fig. 3 TEM image of the 6 nm Fe₃O₄-rGO and 18 nm Fe₃O₄-rGO composites. The inset in the left image shows EDX pattern of the 6nm-Fe₃O₄-rGO sample.

Nanoscale, 2011, **3**, 1446

2. Grafeno

SCHEME 1. Reduced Graphene Oxide as a 2-D Conducting Support to Carry Out Selective Catalysis at Different Sites

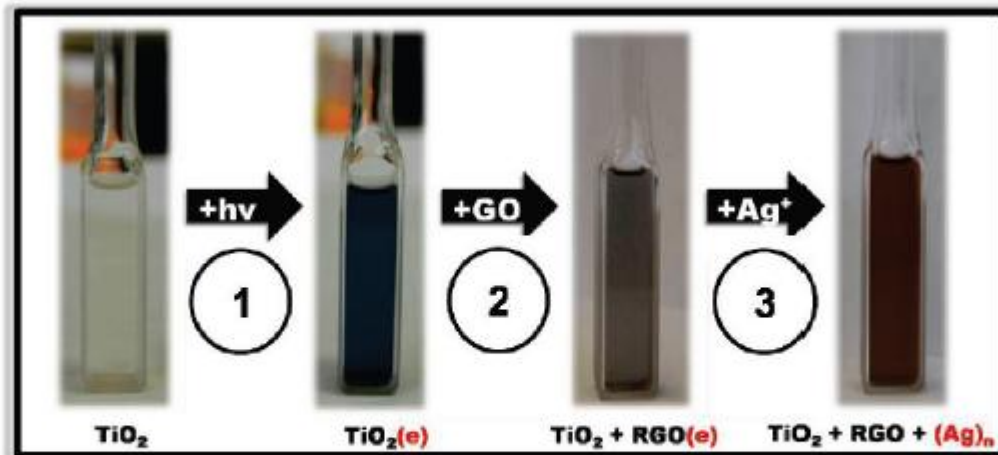
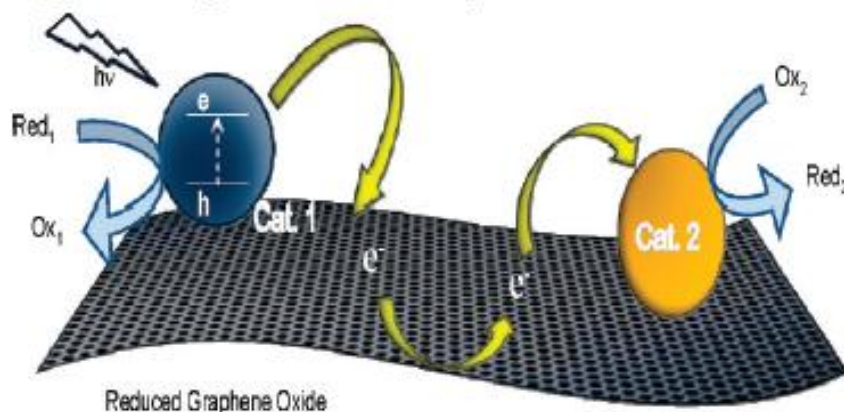
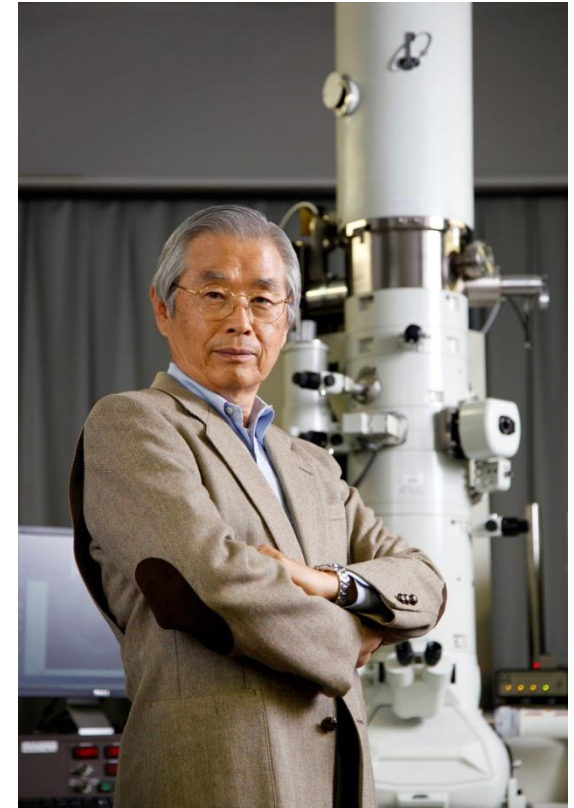


FIGURE 1. Photographs showing the color changes observed during stepwise transfer of electrons. (1) Storing electrons in TiO_2 by irradiating the deaerated ethanol suspension with UV light ($\lambda > 300 \text{ nm}$) for 30 min. (2) Addition of deaerated ethanol suspension of GO until no blue color remains. Gray-colored solution results due to the formation of RGO. (3) Reduction of Ag^+ to Ag nanoparticles (red color) by stored electrons in RGO following the addition of deaerated AgNO_3 solution.

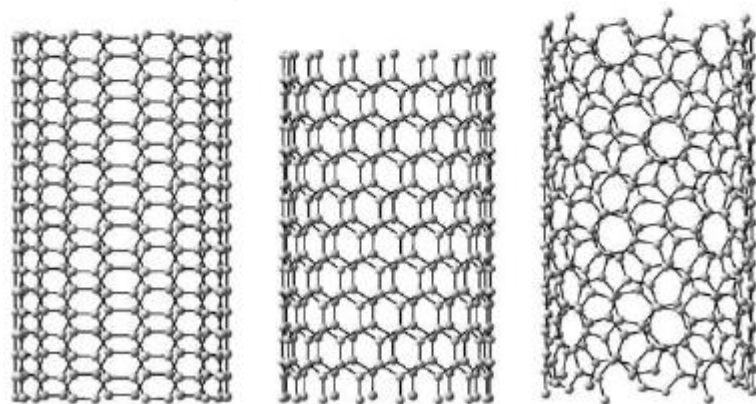
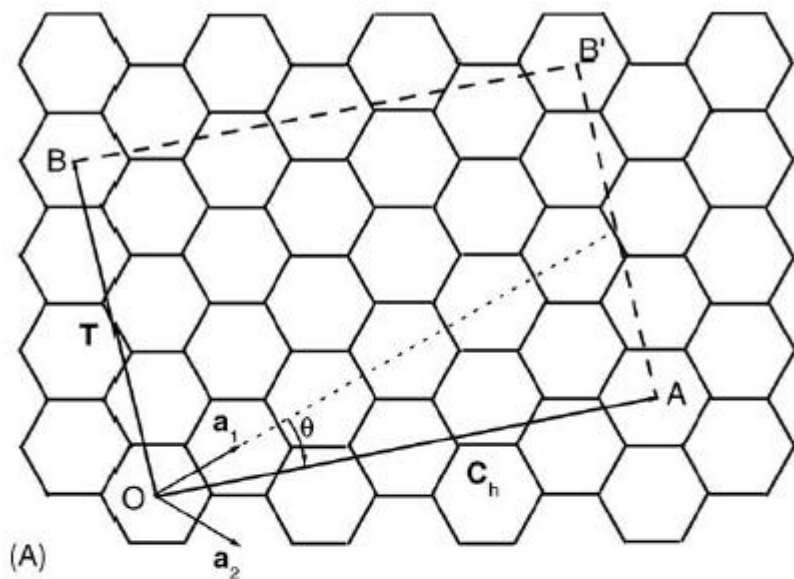
3. Nanotubos de Carbono

- Nanoestruturas cilíndricas de carbonos sp^2 com grande razão de aspecto (L/D). Os diâmetros são da ordem de 1 nm e os comprimentos podem atingir alguns microns.
- São divididos em dois grupos: (i) nanotubos de parede única ou simples (SWNT, single wall nanotubes) e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, multiwall nanotubes).
- A síntese controlada de nanotubos de carbono foi pioneiramente realizada por Iijima em 1991 (Nature 354 (1991) 56).



Sumio Iijima

3. Nanotubos de Carbono



(Ba)

armchair

(Bb)

zig-zag

(Bc)

quiral

- Um nanotubo de carbono é obtido pelo enrolamento de uma folha de grafeno.

- O vetor quiral $C_h = na_1 + ma_2$ conecta dois pontos da rede, O e A, da folha de grafeno.

- Uma tira é então enrolada na forma de um cilindro sem emendas. O vetor $T = t_1a_1 + t_2a_2$ é o vetor primitivo de translação do tubo.

- O nanotubo é especificado por um par de números inteiros, n, m ou pelo seu raio $R = C_h/2\pi$ e pelo ângulo quiral θ , que é o ângulo entre o vetor C_h e a ligação C-C mais próxima em zig-zag.

- Tubo armchair (n,n) ($\theta = 30^\circ$); zig-zag (n,0) ($\theta = 0^\circ$); quiral (qualquer outra combinação).

3. Nanotubos de Carbono

- As propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e eletrônicas dos nanotubos de carbono são superiores à da maioria dos materiais conhecidos pelo homem. Isso se deve à estrutura peculiar de tubo e à presença de carbonos sp^2 , ou seja, estrutura conjugada.

- Alguns números:

- Condutividade térmica: $3500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (longitudinal); $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (transversal). (Cobre: $350 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

- Módulo de elasticidade: $\sim 1 \text{ TPa}$ (SWNT) e $\sim 0,2-1 \text{ Tpa}$ (MWNT). (Aço: 200 Mpa).

- Resistividade elétrica: 10^{-6} ohm.m (SWNT, armchair). (Cobre: 10^{-8} ohm.m)

3. Nanotubos de Carbono

Comparison of mechanical properties^{[48][49][50][51]}

Material	Young's modulus (TPa)	Tensile strength (GPa)	Elongation at break (%)
SWNT ^E	~1 (from 1 to 5)	13–53	16
Armchair SWNT ^T	0.94	126.2	23.1
Zigzag SWNT ^T	0.94	94.5	15.6–17.5
Chiral SWNT	0.92		
MWNT ^E	0.2 ^[43] –0.8 ^[52] –0.95 ^[43]	11 ^[43] –63 ^[43] –150 ^[52]	
Stainless steel ^E	0.186 ^[53] –0.214 ^[54]	0.38 ^[53] –1.55 ^[54]	15–50
Kevlar–29&149 ^E	0.06–0.18 ^[55]	3.6–3.8 ^[55]	~2

3. Nanotubos de Carbono

Propriedades Optoeletrônicas

- As propriedades optoeletrônicas dos nanotubos de carbono dependem da simetria do tubo.
- Os tubos SWNT armchair (quando $n = m$) são metálicos. Se $n-m$ é um múltiplo de 3 o nanotubo é semicondutor com E_{gap} bem pequeno. Os demais são semicondutores.
- A condução ao longo do tubo é do tipo balística, ou seja, os elétrons se movem sem haver resistência. Entretanto, a existência de defeitos (vacâncias, coordenação incompleta, etc) não permitem que a condutividade seja muito elevada, embora possa haver o regime de supercondutividade em tubos estruturalmente perfeitos.

3. Nanotubos de Carbono

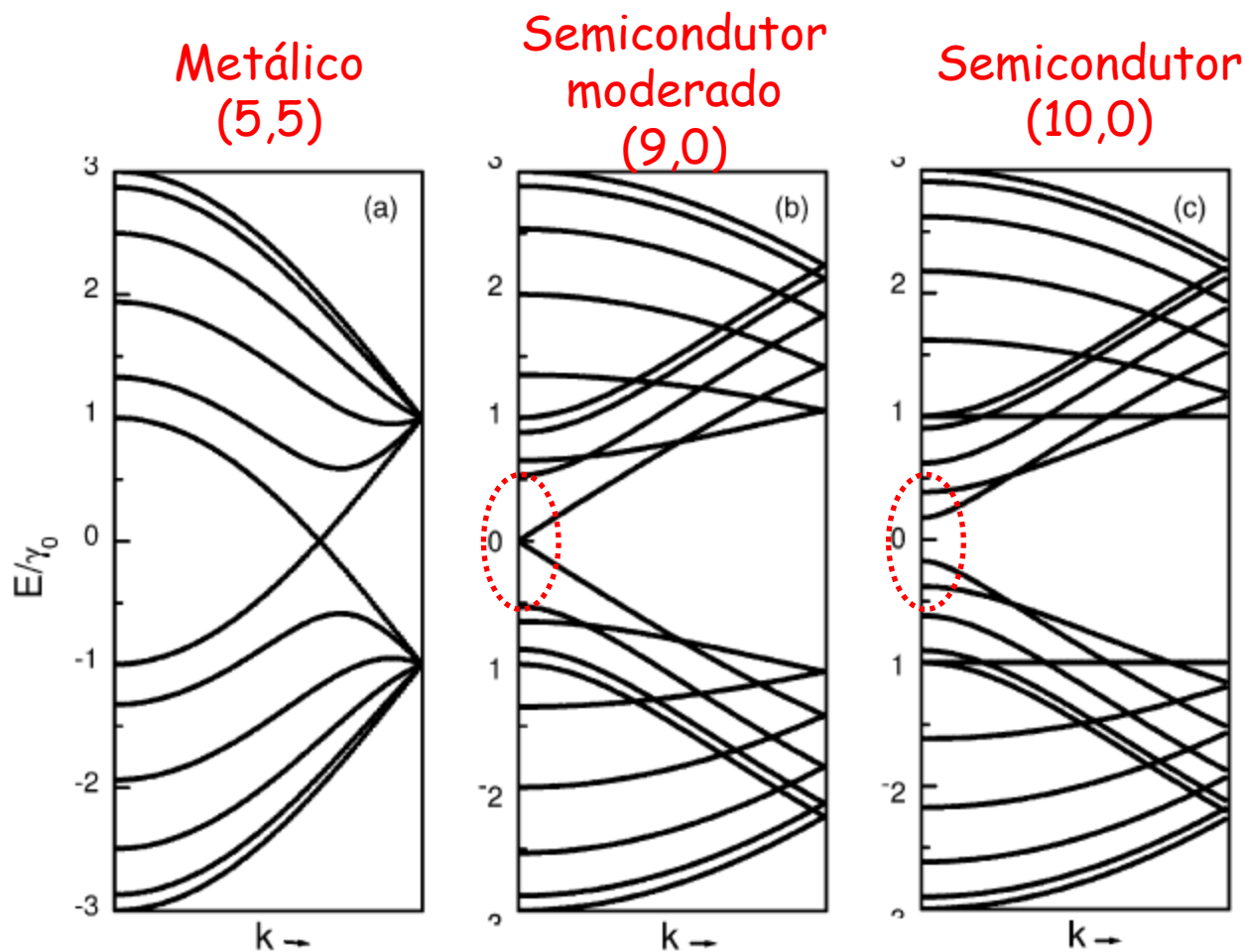


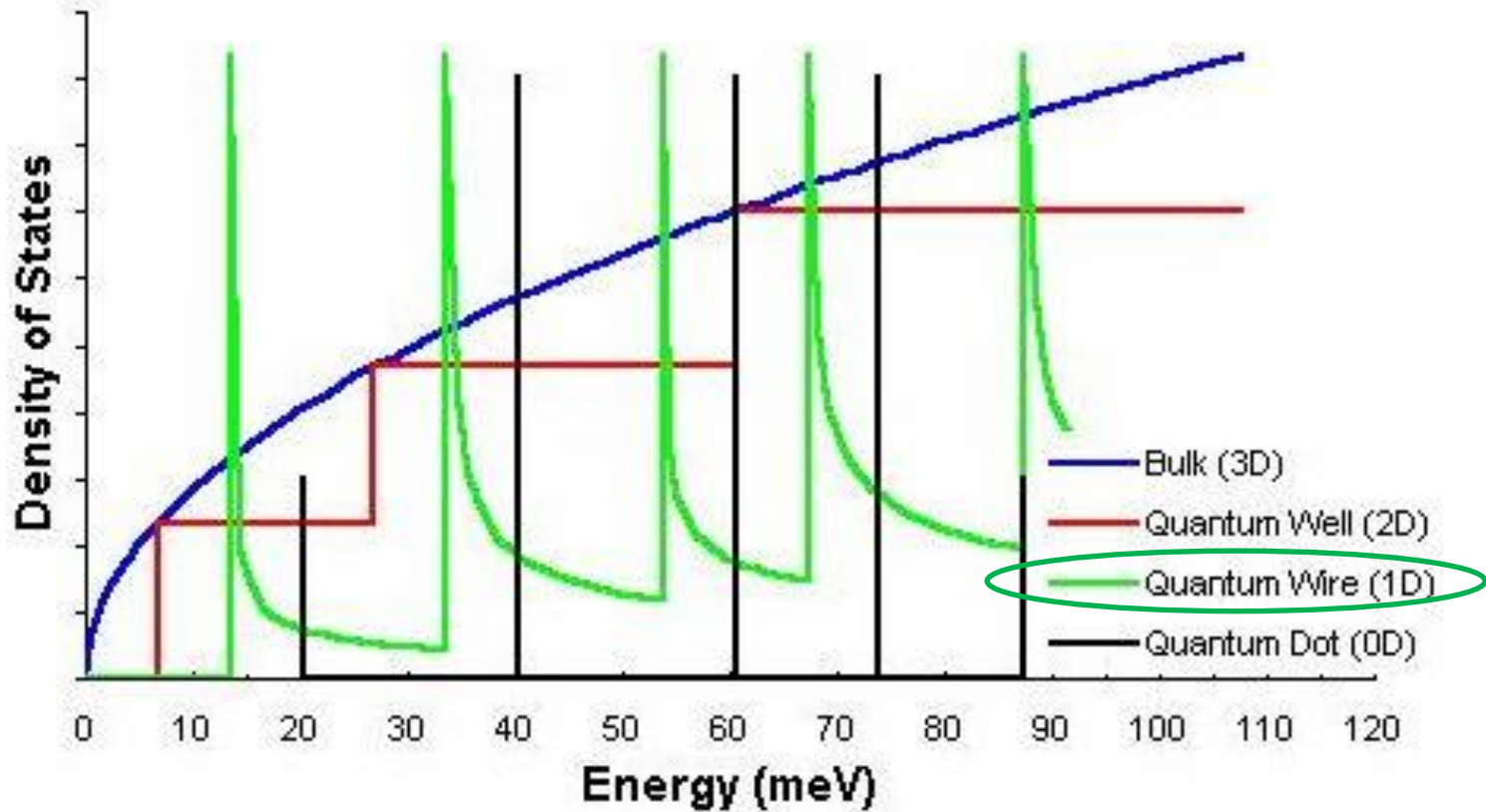
Fig. 11. Electronic band structure of nanotubes (a) (5, 5), (b) (9, 0) and (c) (10, 0) derived by zone-folding of the band structure of the graphene sheet; a is the nearest-neighbor C–C separation and $\gamma_0 = 2.9$ eV.

V.N. Popov/*Materials Science and Engineering R* 43 (2004) 61–102

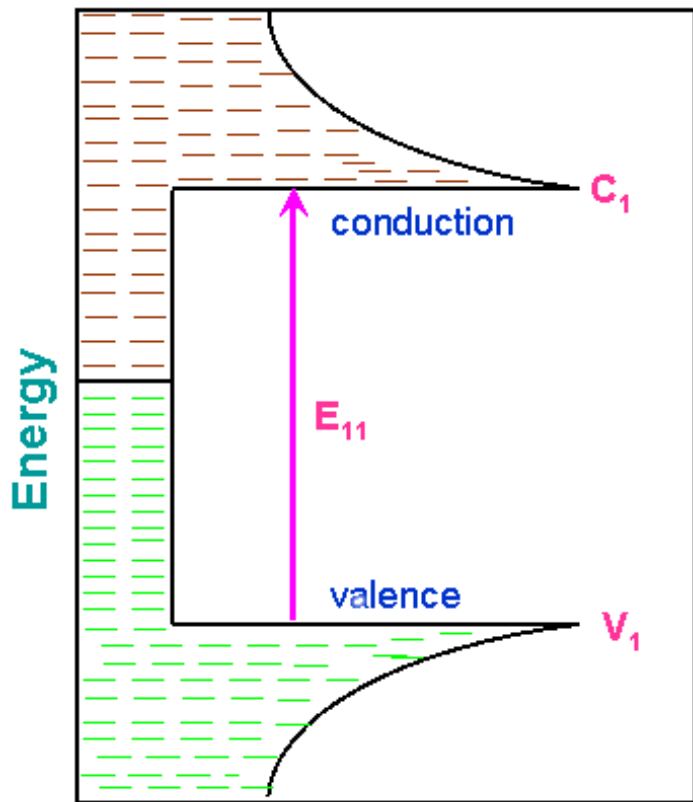
3. Nanotubos de Carbono

- As propriedades ópticas dos nanotubos de carbono derivam de transições eletrônicas dentro do 1D DOS.
- As transições ocorrem entre os estados v_1-c_1 , v_2-c_2 . As transições "cruzadas" como c_1-v_2 ou c_2-v_1 são extremamente fracas (dipolo proibidas).
- As energias de transição dependem da estrutura do nanotubo.
- Os nanotubos apresentam fluorescência fraca, especialmente porque há uma supressão eficiente devida à alta mobilidade eletrônica.

3. Nanotubos de Carbono



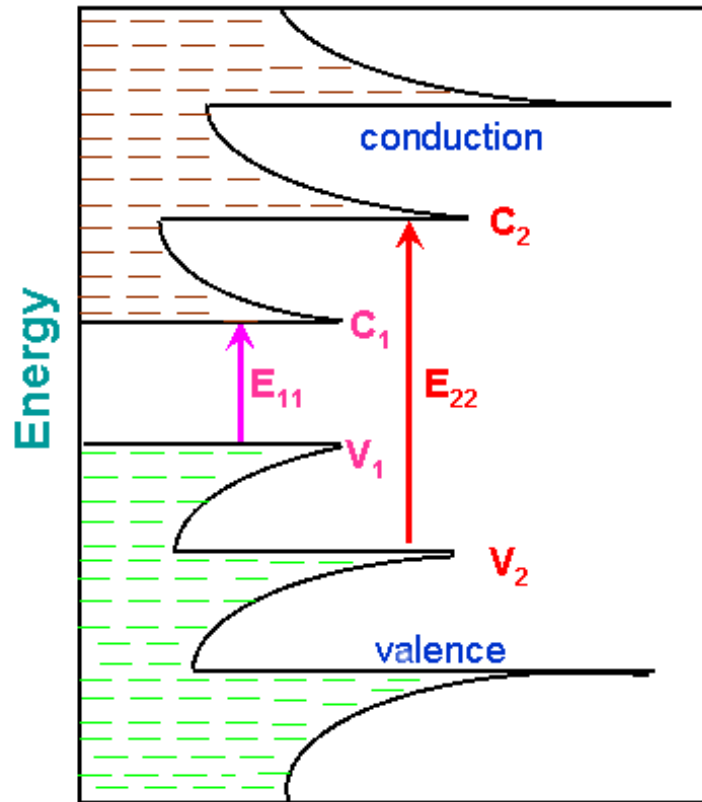
3. Nanotubos de Carbono



Density of States

Metallic SWNT

$v_1 \rightarrow c_1$ corresponds to the “first van Hove” optical transition



Density of States

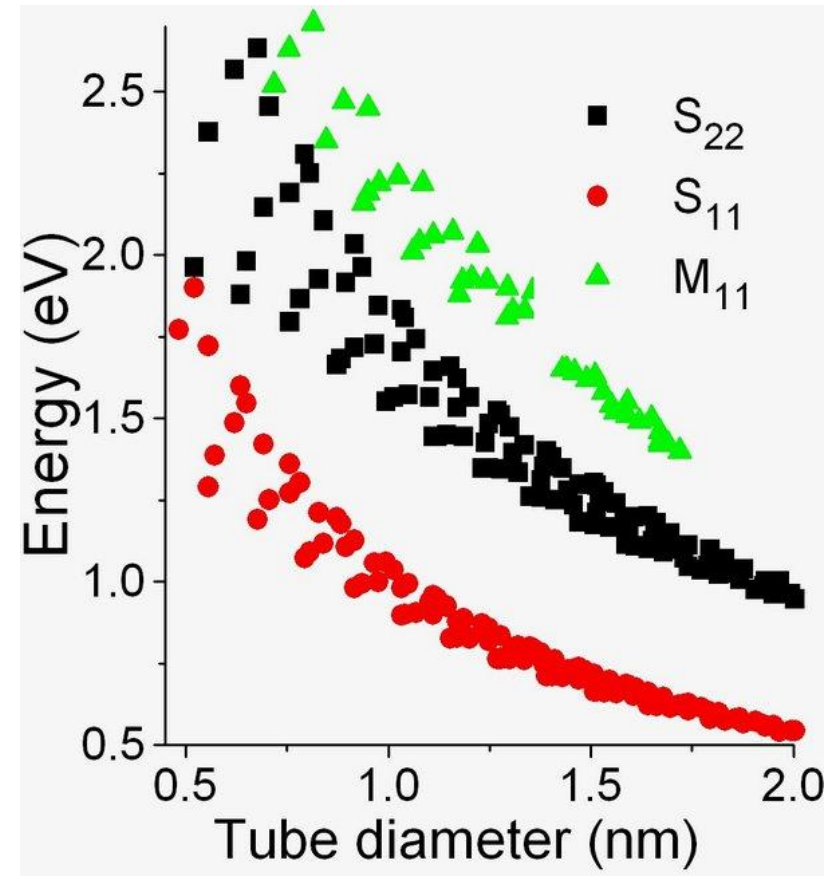
Semiconducting SWNT

$v_2 \rightarrow c_2$ corresponds to the “second van Hove” optical transition

3. Nanotubos de Carbono

- A energia da transição eletrônica num nanotubo de carbono depende muito mais dos índices (n,m) do que do diâmetro do tubo.

- O valor de E_{gap} é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo. No entanto, nanotubos com diâmetros muito próximos, p. ex. $(10,1)$ e $(8,3)$, apresentam propriedades distintas; o primeiro é metálico e o segundo é semicondutor.



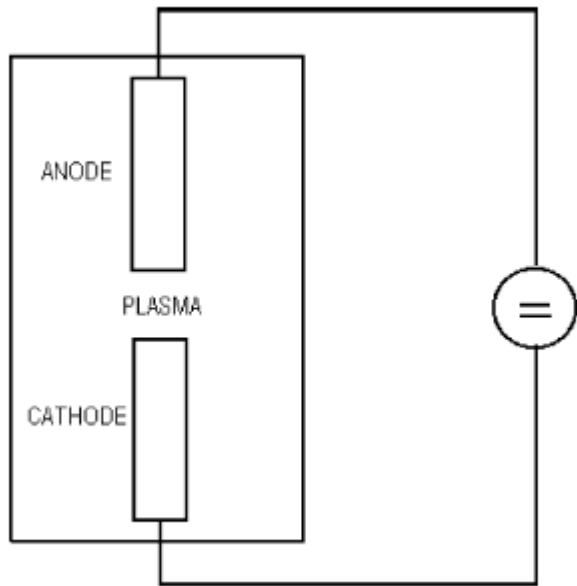
3. Nanotubos de Carbono

Síntese de Nanotubos:

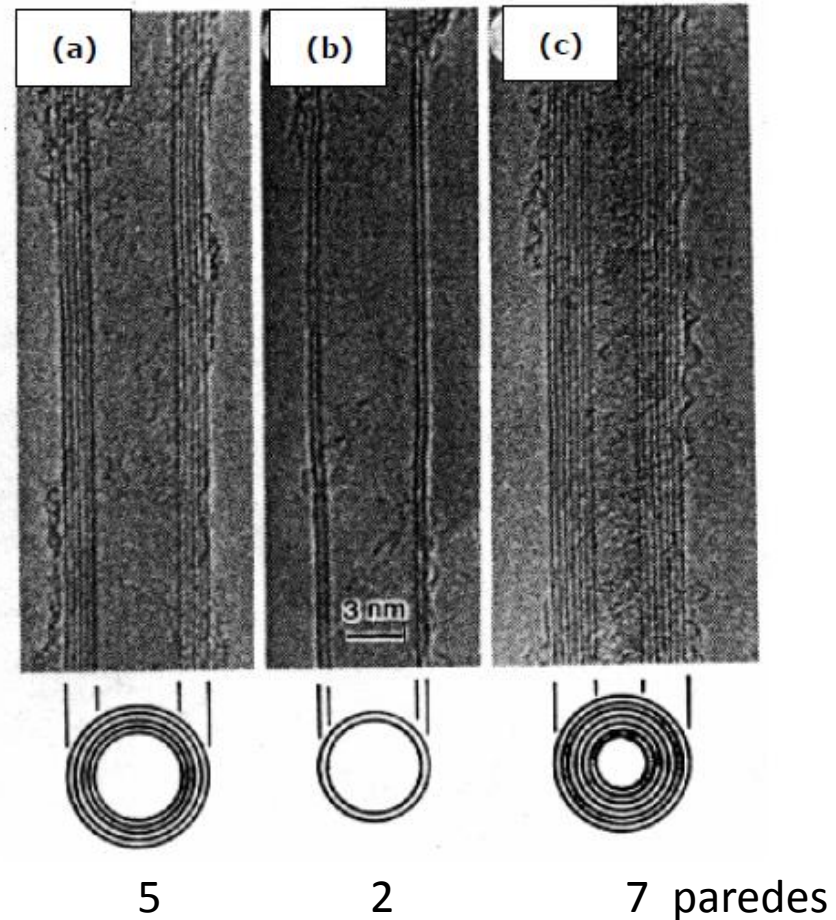
- Os métodos principais de obtenção de nanotubos de carbono são: descarga por arco elétrico, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD).
- Os métodos de arco elétrico e ablação por laser são baseados na condensação de carbono gerados a partir da sublimação de uma fonte de carbono de alta pureza.
- O método CVD consiste da decomposição de vapores de precursores em fase gasosa e sua recombinação sobre a superfície de um catalisador metálico.

3. Nanotubos de Carbono

- No método do arco elétrico, é gerado um plasma entre dois eletrodos de grafite separados a uma distância muito pequena ($< 1\text{ mm}$) numa atmosfera inerte.

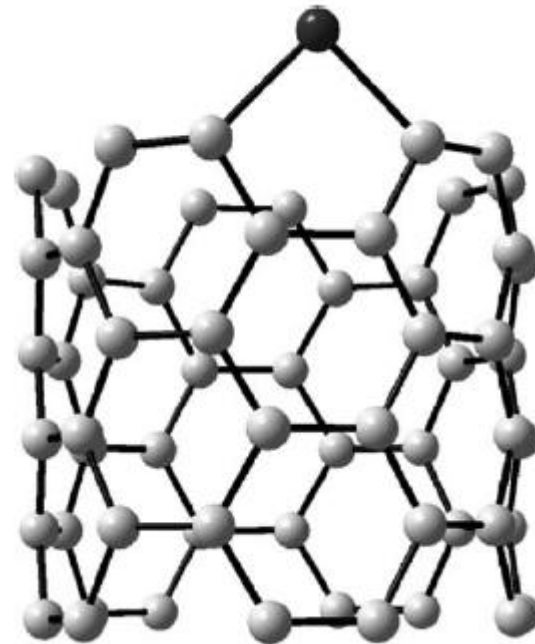
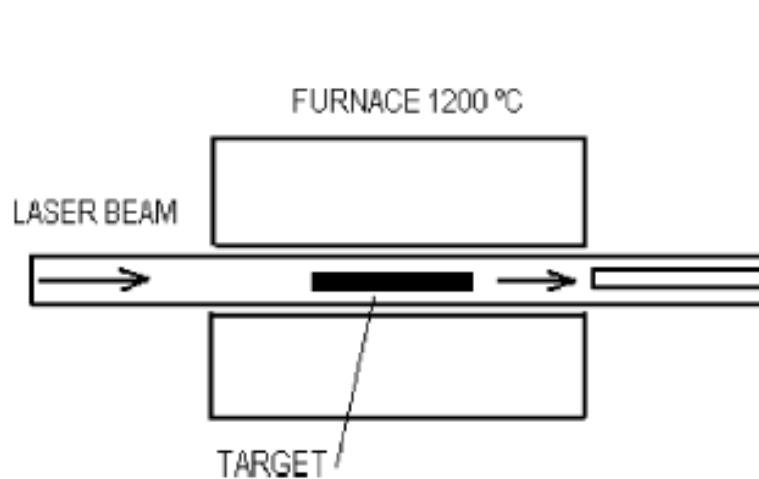


S. Iijima, Nature 354 (1991) 56



3. Nanotubos de Carbono

- No método de ablação por laser, um alvo de grafite (tarugo) é vaporizado pela irradiação de um laser. O tarugo é impregnado com pequenas quantidades de Ni ou Co, que atua como catalisador.



O crescimento do tubo é assistido pelo átomo de catalisador adsorvido na abertura do tubo.

3. Nanotubos de Carbono

- No método por CVD, o gás precursor (HC) é misturado a um gás inerte e decomposto pela temperatura do forno. A decomposição ocorre na presença de um substrato que contém ilhas do catalisador metálico.

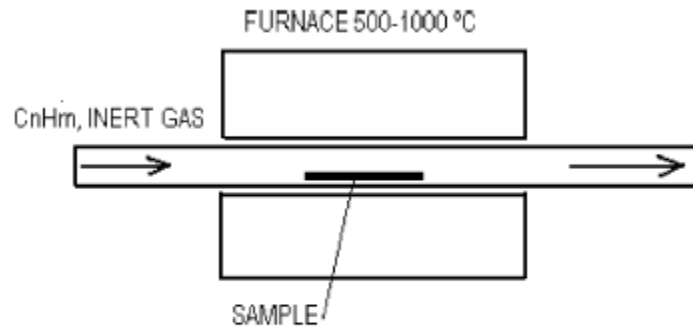


Fig. 5. Catalytic growth scheme. Hydrocarbon gas is decomposed in a quartz tube in a furnace at 550–750 °C over a transition metal catalyst (a CVD reactor).

3. Nanotubos de Carbono

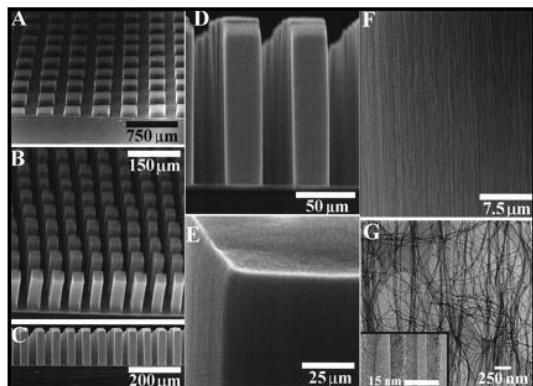


Figura 13: Imagens SEM de nanotubos organizados. (a) Blocos de nanotubos sintetizados sobre um substrato contendo catalisador, em 250x250 μm, e (b) 38x38 μm. (c) Visão lateral das torres em (b). (d) Zoom da imagem (c) mostrando "torres gêmeas" nanotubos. (e) Imagem SEM mostrando o topo das torres. (f) Imagem SEM mostrando que os tubos são altamente alinhados. (g) Imagem TEM de MWNTs crescidos em várias torres ⁽³⁹⁾.

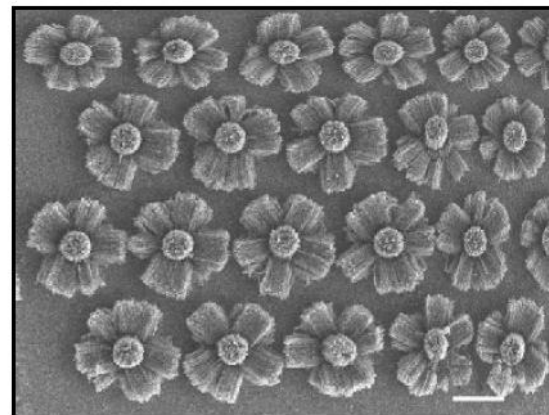


Figura 14: Nanotubos de carbono orientados horizontalmente (H) e verticalmente (V). NTC são produzidos sobre SiO₂, gerado sobre substrato de Si. O crescimento V ocorre no topo do SiO₂ (centro do arranjo). O crescimento H ocorre nas laterais das partículas. Barra de escala de 50 μm ⁽⁴⁰⁾.

Lqes.iqm.unicamp.br

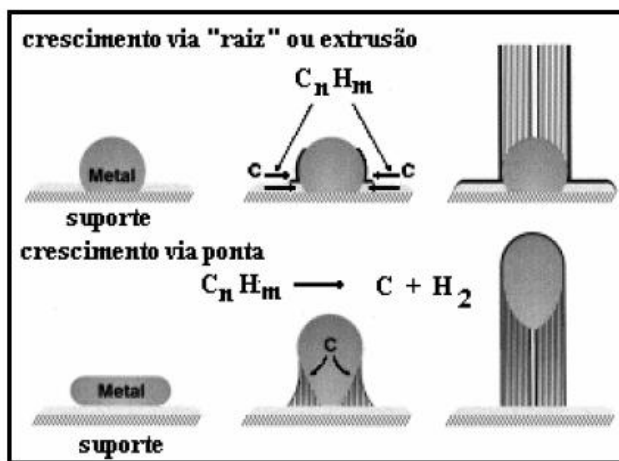


Figura 15: Esquema dos mecanismos de crescimento via ponta e "raiz" para MWNT ⁽⁴⁴⁾.