

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 06/09/2025.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

Materiais submicrométricos aplicados à produção de compósitos eletroluminescentes: uso de nanotubos de carbono como fase condutora e produção de pó cerâmico eletroluminescente submicrométrico

GUILHERME KUBO RIBEIRO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO – SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Guilherme Kubo Ribeiro

**MATERIAIS SUBMICROMÉTRICOS APLICADOS À PRODUÇÃO DE
COMPÓSITOS ELETROLUMINESCENTES: USO DE NANOTUBOS DE CARBONO
COMO FASE CONDUTORA E PRODUÇÃO DE PÓ CERÂMICO
ELETROLUMINESCENTE SUBMICROMÉTRICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro - SP
2023

R484m	Ribeiro, Guilherme Kubo Materiais submicrométricos aplicados à produção de compósitos eletroluminescentes: uso de nanotubos de carbono como fase condutora e produção de pó cerâmico eletroluminescente submicrométrico / Guilherme Kubo Ribeiro. -- Rio Claro, 2023 107 p. : il., tabs., fotos Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro Orientador: Giovani Fornereto Gozzi Coorientador: Alexandre Mesquita 1. Física. 2. Eletroluminescência. 3. Materiais nanoestruturados. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas Câmpus
de Rio Claro

Guilherme Kubo Ribeiro

MATERIAIS SUBMICROMÉTRICOS APLICADOS À PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS
ELETROLUMINESCENTES: USO DE NANOTUBOS DE CARBONO COMO FASE CONDUTORA E
PRODUÇÃO DE PÓ CERÂMICO ELETROLUMINESCENTE SUBMICROMÉTRICO

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto
de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. GIOVANI FORNERETO GOZZI
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. ALEXANDRE MESQUITA
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. TIAGO CARNEIRO GOMES
Universidade de Windsor / Ontario – Canadá

Prof. Dr. WALDIR AVANSI JUNIOR
Departamento de Física/ UFSCAR/ São Carlos (SP)

Prof. Dr. RAFAEL HENRIQUES LONGARES
Departamento de Física, Química e Matemática/ UFSCAR/ Sorocaba (SP)

Prof. Dr. LUÍS FERNANDO DA SILVA
Departamento de Física/ UFSCAR/ São Carlos (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 06 de setembro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cristina e Wellington (in memoriam), pelo amor, apoio, carinho e por toda luta para que eu pudesse realizar meus sonhos. Aos meus avós, Shiro (in memoriam) e Kazuco, meu agradecimento mais que especial por tudo que fizeram por mim.

À minha noiva Suelen Janes pela compreensão, apoio, paciência e amor durante essa jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi pela oportunidade, por compartilhar seu conhecimento, pelo apoio, discussões, pela amizade e paciência. Foi uma honra ter sido seu aluno, poder trabalhar e aprender muito ao seu lado.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita pela parceria de longa data, por tudo que me ensinou em quase 10 anos de UNESP. Obrigado por sua amizade, apoio e paciência.

Para a empresa TICON pela oportunidade, investimento financeiro e todo suporte durante meus estudos. Agradeço ao Sr. Henry Fellegara e ao Sr. Elson Santos pela confiança na execução do trabalho.

Ao grupo do laboratório de Eletrônica Impressa “E-Imp” por todo auxílio durante o trabalho. Para Breno e Gabriel, pelos vários projetos e discussões. Ao Danilo meu agradecimento por toda ajuda, colaboração e companheirismo ao longo desses anos de pesquisa.

Adr. Maria Inês Basso Bernardi pelas medidas de DRX.

Ao Dr. Tiago Carneiro Gomes por todas as discussões e ajuda na execução do trabalho enquanto esteve conosco.

Ao Dr. Adriano José Galvani Otuka pela disponibilidade e gentileza para a realização das imagens de MEV.

Aos técnicos André Paganotti Faber, Geraldo Aparecido de Lima Sobrinho e Leandro Xavier Moreno por todo suporte em nosso laboratório.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Processo: 142389/2019-6.

RESUMO

A descoberta de propriedades de materiais semicondutores em polímeros conjugados possibilitou a produção de componentes eletrônicos por técnicas de impressão gráfica. Os dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos (LECEL – *Light-Emitting Composite Electroluminescent Device*), podem ser produzidos com filmes espessos e materiais estáveis em condições ambiente, porém com limitações de eficácia luminosa e tempo de vida. Segundo estudos teóricos desses dispositivos, há previsão de que dispositivos produzidos com partículas luminescentes submicrométricas possam apresentar menores tensões de operação e maiores eficácias luminosas. Com o propósito de aumentar o tempo de vida dos dispositivos uma estratégia é a substituição da fase condutora orgânica por materiais condutores com maior estabilidade. Neste contexto, foram estudadas a viabilidade da substituição da fase condutora de compósitos eletroluminescentes e a obtenção de partículas eletroluminescentes submicrométricas. Foram realizados estudos envolvendo o desenvolvimento de matrizes condutoras para a produção de compósitos com cerâmica luminescente. Através de critérios de seleção, uma composição classificada como promissora foi utilizada para um estudo de otimização dos dispositivos produzidos e caracterizados quanto à condução elétrica e eletroluminescência. Os resultados de produção de compósitos eletroluminescentes empregando nanomateriais condutores apresentaram luminância máxima superior a 200 cd/m^2 , eficácia luminosa superior a $0,2 \text{ cd/A}$ e tensão de operação de 84 V . A substituição do material condutor polimérico resultou em um aumento do tempo de meia vida em aproximadamente 9 vezes. Para a síntese de ortossilicato de zinco dopado com manganês, empregou-se os métodos de coprecipitação e hidrotermal. Tais processos foram realizados com variações dos parâmetros de síntese e os materiais obtidos caracterizados por difração de raios X e fotoluminescência. Foram identificadas rotas de síntese resultando em partículas luminescentes e fase cristalina. Com a metodologia de separação de partículas, demonstrou-se a possibilidade de produção de partículas submicrométricas sem o rendimento necessário para a sua produção em escala comercial.

Palavras-chave: Dispositivos eletroluminescentes, eletrônica impressa, compósitos, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$.

ABSTRACT

The discovery of properties of semiconductor materials in conjugated polymers has enabled the production of electronic components through graphic printing techniques. Electroluminescent devices produced with composites (LECEL – Light-Emitting Composite Electroluminescent Device) can be manufactured with thick films and materials that are stable under ambient conditions, but they have limitations in luminous efficacy and lifespan. According to theoretical studies of these devices, it is anticipated that devices produced with submicrometric luminescent particles may have lower operating voltages and higher luminous efficacies. To extend the lifespan of the devices, one strategy is to replace the organic conductive phase with more stable conductive materials. In this context, the feasibility of replacing the conductive phase of electroluminescent composites and obtaining submicrometric electroluminescent particles was studied. Studies were conducted involving the development of conductive matrices for the production of composites with luminescent ceramics. Through selection, a composition classified as promising was used for an optimization study of the devices produced and characterized in terms of electrical conduction and electroluminescence. The results of producing electroluminescent composites using conductive nanomaterials showed a maximum luminance greater than 200 cd/m², luminous efficacy greater than 0.2 cd/A, and an operating voltage of 84 V. The replacement of the polymeric conductive material resulted in an increase in half-life by approximately 9 times. For the synthesis of zinc-doped orthosilicate with manganese, coprecipitation and hydrothermal methods were used. Such processes were carried out with variations in the synthesis parameters, and the materials obtained were characterized by X-ray diffraction and photoluminescence. Synthesis routes resulting in luminescent particles and crystalline phases were identified. With the particle separation methodology, the possibility of producing submicrometric particles without the necessary yield for their production on a commercial scale was demonstrated.

Keywords: Electroluminescent devices, printed electronics, composites, Zn₂SiO₄:Mn.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Esquema da morfologia do compósito eletroluminescente. Entre dois eletrodos, temos o compósito eletroluminescente formado por uma matriz condutora (representada em azul) e partículas luminescentes (representadas por esferas brancas). A linha preta representa um canal percolado e a linha vermelha representa um canal não percolado. Extraída da referência [29].17
- Figura 2: Resultados de simulação das propriedades eletro-ópticas de dispositivos produzidos com diferentes composições emissoras de luz verde. As curvas em azul, verde e vermelho representam diferentes condutividades de matriz condutora (M1, M2, M3). A reta horizontal tracejada é a condição para dispositivos funcionais, em que a resistência da fase percolada e a resistência da fase não percolada apresentam valores aproximadamente iguais. A interceptação das retas de condutividade com a reta horizontal tracejada resulta nos valores de concentração em massa de material luminescente (C1,C3,C4) para dispositivos funcionais. (extraída da referência [31]).21
- Figura 3: Componentes real e imaginária da impedância elétrica de compósitos eletroluminescentes demonstrando a existência de dois mecanismos de transporte de cargas. Neste caso, um dos mecanismos está associado ao transporte de carga na matriz polimérica condutora e outro está relacionado ao transporte de carga com influência das partículas de cerâmica eletroluminescente.22
- Figura 4: Ilustração demonstrando as diferentes estruturas que o carbono em escala nanométrica pode apresentar: nanotubos com várias paredes, nano grafite, nanotubo de parede única, fulereno e nanopartículas de negro de fumo (carbon black). Extraída da referência [42].24
- Figura 5: Representação gráfica da matriz de Zn_2SiO_4 [89]. As esferas amarelas representam os átomos de silício e as esferas cinzas representam os átomos de zinco (extraída da referência [31]).28
- Figura 6: Esquema representativo do dispositivo produzido por gotejamento. A solução é pipetada diretamente no substrato até sua cobertura total e após a secagem a amostra é submetida a caracterização elétrica por 4 pontas. Em a) são exibidas as medidas relacionadas ao material depositado e b) visão lateral do filme.30
- Figura 7: Representação esquemática da medida de resistência elétrica pelo método de 4 pontas. As pontas representadas por 1, 2, 3 e 4 possuem a mesma distância s

entre si; as pontas 1 e 4 aplicam corrente elétrica e são medidas a tensão resultante nas pontas internas, representadas por 2 e 3.	31
Figura 8: Representação esquemática do dispositivo eletroluminescente. A arquitetura do dispositivo apresenta em azul o eletrodo inferior, a camada ativa composta de condutor polimérico com o material luminescente representada na cor verde na figura e em cinza o eletrodo superior, com as camadas depositadas em substrato de vidro.	33
Figura 9: Circuito equivalente composto por resistores R_1 e R_2 em paralelo com capacitores C_1 e C_2 , respectivamente, e ligado em série .O circuito acima foi proposto para modelagem das propriedades elétricas dos dispositivos eletroluminescentes quando excitados por sinais alternados [31].	35
Figura 10: a) Gráfico de comparação de medidas teóricas e experimentais representando medidas de impedância real e imaginária em função da frequência; b) Curva da resistividade elétrica imaginária versus resistividade elétrica real demonstrando dois mecanismos de transporte de cargas (extraída da referência [27]).	35
Figura 11: Esquematização do sistema de medidas optoeletrônico com indicações dos aparelhos utilizados. (A) câmara a vácuo onde as amostras são colocadas e onde o fotodiodo está acoplado; (B) fonte/medidor de tensão e corrente; (C) medidor de corrente do fotodiodo; (D) espectrômetro com cabo de fibra óptica; (E) computador para gerenciamento do sistema e coleta de dados.	36
Figura 12: Gráficos empregando a técnica de FTIR, analisando os espectros vibracionais dos materiais que constituem o compósito eletroluminescente à base de PEDOT:PSS, $Zn_2SiO_4:Mn$, HPC e GPTMS.	43
Figura 13: Medida de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, dos materiais que constituem o dispositivo eletroluminescente. Antes do processo de degradação, verifica-se a presença de picos característicos de todos os componentes e um deslocamento para menores transmitâncias como consequência da absorção contínua do PEDOT:PSS. Após a degradação do compósito eletroluminescentes, verifica-se a presença dos picos característicos dos componentes do compósito, porém com uma significativa elevação da transmitância óptica. Esse resultado, demonstra que durante o processo de degradação, ocorre a decomposição do PEDOT:PSS, resultando em um aumento da transmitância ótica em todo intervalo de medida.	44

Figura 14: Gráfico de condutividade em relação à concentração de condutor nas diferentes matrizes condutoras. A reta horizontal destaca o valor de condutividade esperada que viabiliza a produção do dispositivo eletroluminescente utilizando PEDOT:PSS como fase condutora.	47
Figura 15: Gráficos de espectroscopia de impedância de dispositivos eletroluminescentes construídos com diferentes matrizes condutoras. Em vermelho temos a curva representada pela referência à base de PEDOT:PSS e duas curvas de comparação, uma em azul formada por grafeno e outra em preto formada por MWCNT-func.	49
Figura 16: Resultados de simulação das propriedades eletro-ópticas dos dispositivos eletroluminescentes exibindo as composições que resultam em dispositivos funcionais.....	54
Figura 17: Curvas de luminância obtidas da rotina computacional mostrando a máxima luminância em torno de 28 cd/m ² para diferentes concentrações de condutor. A concentração de silicato para atingir a máxima luminância é em torno de 65% para todas os compósitos eletroluminescentes.	56
Figura 18: Gráficos representando caracterização iVxLV dos dispositivos. Na figura 18a) a curva azul representa a luminância e a curva em preto a corrente em mA do dispositivo eletroluminescente produzidos com eletrodos de ITO evaporados. Em 18b) a curva em vermelho representa a luminância e a curva em preto a corrente em mA do dispositivo eletroluminescente com eletrodos impressos (inferior :transparente, superior: metálico).....	57
Figura 19: Fotografias dos dispositivos em funcionamento. Observamos na imagem a) emissão luminescente não uniforme nos dispositivos com eletrodos evaporados de ITO. Com a impressão por serigrafia dos eletrodos (transparente e metálico) observamos uma emissão uniforme na área do dispositivo, mostrada na imagem b).	57
Figura 20: Tempo de vida de LECEs produzidos por PEDOT:PSS como fase condutora (curva vermelha) e por MWCNT – func. (curva em verde). A interrupção das curvas ocorre quando o dispositivo deixa de operar devido ao fato de ocorrer a queima do dispositivo.....	58
Figura 21: Zn ₂ SiO ₄ :Mn sintetizado por método de coprecipitação com tratamento térmico em diferentes temperaturas: 650°C, 750°C e 850°C por 2h.	61

Figura 22: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ sintetizado por método de coprecipitação utilizando bases diferentes para ajuste de pH na síntese. Todas as amostras passaram por tratamento térmico a 950 °C por 2h.	63
Figura 23: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ sintetizado por método hidrotermal utilizando tempos de 24 horas e 48 horas. Amostras produzidas: a) síntese por 24 horas em 220 °C, b) síntese por 24 horas em 220 °C e posteriormente tratamento térmico por 2 horas em 950 °C, c) síntese por 48 horas em 220 °C, d) síntese por 48 horas em 220 °C e posteriormente tratamento térmico por 2 horas em 950 °C.....	64
Figura 24: Imagens sob exposição de luz UV (396 nm) das amostras apresentadas no difratograma da figura 18. As amostras foram produzidas pelo método de coprecipitação com a base NH_4OH , valor de pH = 10,4 e sob tratamento térmico em diferentes temperaturas: a) 650 °C; b) 750 °C; c) 850 °C, todas as amostras foram calcinadas por 2h.	65
Figura 25: Imagens sob exposição de luz UV (396 nm) das amostras apresentadas no difratograma da figura 18: a) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ produzido com NaOH e pH = 10; b) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ produzido com NH_4OH e pH = 10; c) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ produzido com NH_4OH e pH = 10; d) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ produzido com NH_4OH e pH = 11.	66
Figura 26: Imagens sob exposição de luz UV (396 nm) da amostra produzida por método hidrotermal por 24 horas em temperatura de 220 °C e tratamento térmico de 950 °C por 2 horas.	66
Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras após a moagem a) coprecipitação , pH = 10,4 e 950 °C/2h e b) material comercial.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados na formulação das matrizes condutoras.	29
Tabela 2 - Tabela de correção para a técnica de medida 4 pontas [91].	32
Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$	38
Tabela 4 - Amostras produzidas de ortossilicato de zinco dopado com manganês pelos métodos de síntese de coprecipitação e hidrotermal e a cor da emissão fotoluminescente.	38
Tabela 5 – Lista dos picos característicos analisados dos materiais que constituem o compósito eletroluminescente.	43
Tabela 6 - Materiais utilizados no estudo de dispersão para a formação da matriz condutora.	46
Tabela 7 - Materiais utilizados no estudo de dispersão para a formação da matriz condutora.	47
Tabela 8 - Apresentação dos valores de impedância dos dispositivos produzidos em relação à referência.	50
Tabela 9 - Dados de caracterização elétrica dos dispositivos variando a concentração do material luminescente comercial com matrizes condutoras formadas por nanotubos de carbono e nanopartículas de prata.	51
Tabela 10 - Matriz de otimização realizada para o estudo dos dispositivos eletroluminescentes.	52
Tabela 11 - Valores de $R_{\text{iso}}/R_{\text{cond}}$ obtidos através de ajuste das curvas utilizando o modelo de Cole-Cole.	53
Tabela 12 - Valores de variação de concentração de condutor com a concentração de silicato obtidos através de modelagem computacional.	54
Tabela 13 – Resultados de simulações computacionais da fração em área da fase percolada e da distribuição das espessuras efetivas da camada isolante em canais não percolado.	59
Tabela 14 - Rota de síntese, base utilizada, valor de pH empregado na síntese, temperaturas de tratamento térmico e tempo utilizado na calcinação.	61
Tabela 15 - Estratégias utilizadas para a síntese de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ nanoparticulado...	67
Tabela 16 - Rendimento dos materiais após separação granulométrica.	67

LISTA DE ABREVIATURAS

PEDOT:PSS	Poli (3,4 - etilenodioxitiofeno) dopado com poli (estireno sulfonato)
PLED (<i>Polymer Light Emitting Diode</i>)	Diodo polimérico emissor de luz
PLEC (<i>Polymer Light-emitting Electrochemical Cell</i>)	Célula eletroquímica emissora de luz
LECEL (<i>Light-Emitting Composite Eletroluminescent Device</i>)	Compósito eletroluminescente emissor de luz
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$	Ortossilicato de zinco dopado com manganês
CNT (<i>Carbon nanotube</i>)	Nanotubo de carbono
MWCNT – func.	Nanotubo de carbono de múltiplas paredes funcionalizado
FWCNT – func.	Nanotubo de carbono de poucas paredes funcionalizado
CP	Coprecipitação
HT	Hidrotermal
GPTMS	(3-glicidiloxipropil) trimetoxisilano

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	11
2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Dispositivo eletroluminescente (LECEL)	16
2.2 Materiais Condutores	22
2.3 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ (Ortossilicato de zinco dopado com manganês)	27
3.MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Detalhes experimentais para o estudo das matrizes condutoras	29
3.2 Medida da resistência de superfície pelo método 4 pontas	31
3.3 Produção de dispositivos eletroluminescentes	33
3.4 Espectroscopia de Impedância	34
3.5 Caracterização opto-eletrônica dos dispositivos eletroluminescentes	36
3.6 Método de análise de dados dos dispositivos eletroluminescentes	37
3.7 Síntese de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$	37
3.8 Técnica de difração de raios X	40
3.9 Microscopia eletrônica de varredura	40
3.10 Fotoluminescência	40
3.11 Metodologia de Separação granulométrica	41
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Breve estudo da degradação de compósitos eletroluminescentes a base de PEDOT:PSS.	42
4.2 Estudo das propriedades elétricas e seleção de matrizes condutoras	45
4.2 Produção de compósitos eletroluminescentes	48
Estudo das propriedades elétricas e seleção de compósitos eletroluminescentes	48
4.3 Estudo das propriedades eletro-ópticas de LECELS e otimização de composição	51
4.3 Síntese $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$	58
4.3.1 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ (Ortossilicato de zinco dopado com manganês obtidos por rotas de síntese com o objetivo da obtenção de pós nanoparticulados)	60

5.CONCLUSÃO	70
6.REFERÊNCIAS	72
7.APÊNDICES	80
A. Modelagem computacional do dispositivo eletroluminescente	80
B. Ajuste das curvas de impedância utilizando o modelo de Cole-Cole	87

1.INTRODUÇÃO

O avanço científico e tecnológico vem sendo um significativo fator de transformação social desde a segunda metade do século XX. Consequentemente, as demandas da sociedade têm determinado os rumos das ciências aplicadas principalmente na área da eletrônica. Atualmente, as pesquisas neste campo têm foco na redução do custo de produção e na criação de dispositivos eletrônicos usados em uma ampla gama de aplicações. Nesse contexto, a eletrônica impressa e flexível representa um mercado emergente, que vem crescendo expressivamente nos últimos 10 anos [1]. Grande parte dos estudos e investimentos são voltados ao desenvolvimento de tintas condutoras e semicondutoras imprimíveis, podendo ser empregados como circuitos eletrônicos, fotovoltaicos, diodos emissores de luz e dispositivos eletroluminescentes [1].

No final do século XX foi demonstrado que o poliacetileno, por se comportar como um material semicondutor, apresenta alta condutividade elétrica quando dopado [2]. Esta descoberta revelou que os polímeros conjugados, os que apresentam alternância entre as ligações duplas e simples entre os átomos de carbono da cadeia polimérica principal, apresentam estrutura eletrônica de um cristal unidimensional [3] semicondutor [4,5]. Dessa forma, moléculas desta classe se tornaram candidatas para a produção de componentes eletrônicos. Embora quando comparados aos materiais semicondutores inorgânicos, os orgânicos poliméricos apresentam mobilidade de portadores de cargas inferiores [6,7]. A natureza desordenada dos materiais poliméricos possibilita sua dissolução. Assim, o processamento destes materiais semicondutores como tintas (soluções ou suspensões) por métodos de impressão gráfica, que são técnicas de baixo custo de implantação e compatíveis com a produção em larga escala, se torna possível tornando os materiais para eletrônica impressa atrativos do ponto de vista comercial. Além disso, os dispositivos de eletrônica orgânica e impressa [8-10] podem ser altamente flexíveis, ultrafinos, leves e transparentes. Estas características particulares possibilitaram o surgimento de novas aplicações, como embalagens inteligentes e displays flexíveis [11], por exemplo.

Através da descoberta da eletroluminescência por Destriau em 1936 [12,13] com a aplicação de intensos campos elétricos a.c. em materiais inorgânicos, a emissão de luz foi observada em partículas de ZnS (Sulfeto de Zinco), pó inorgânico,

dispersas em óleo de mamona, mantidas sob dois eletrodos metálicos. Embora o material desenvolvido por Destriau para demonstração do conceito da eletroluminescência pudesse ser processado por técnicas de impressão, os dispositivos desenvolvidos a partir de sua descoberta durante as décadas de 1960 e 1970 constituíam-se com uma camada ativa de ZnS:Mn^{2+} obtida pelo método de crescimento epitaxial do material [14]. O primeiro dispositivo eletroluminescente produzido por técnicas de deposição de soluções foi desenvolvido na universidade de Cambridge no final da década de 1980, onde foi utilizado como material ativo um polímero semiconductor eletroluminescente [15].

A partir da introdução destes dispositivos, os diodos poliméricos emissores de luz (PLED – *Polymer Light Emitting Diode*), diversos estudos foram conduzidos visando compreender os princípios de operação e o aumento de desempenho dos mesmos [16-18]. Apesar dos esforços acadêmicos para o desenvolvimento dos PLEDs, a produção destes dispositivos com alto desempenho continua condicionada à produção de filmes ultrafinos (~ 200 nm), ao uso de eletrodos altamente reativos (Ca e Mg) e a estruturas de multicamadas. Estas características da tecnologia PLED demandam sofisticadas condições de processamento, como ambientes de sala limpa e processamento em atmosfera inerte, o que limita a aplicação comercial desta tecnologia. Como alternativa aos PLEDs, no final da década de 1990, foi desenvolvido um dispositivo chamado de célula eletroquímica emissora de luz (PLEC – *Polymer Light-emitting Electrochemical Cell*) [19]. Esta categoria de dispositivos é obtida utilizando uma blenda de um polímero semiconductor eletroluminescente com um eletrólito polimérico. Com o desenvolvimento deste novo material ativo, foi possível produzir dispositivos eletrônicos impressos sem a necessidade de utilização de filmes ultrafinos, eletrodos reativos e estruturas de multicamadas. Contudo, em termos práticos tanto os PLEDs como as PLECs para alcançarem alto desempenho demandam a fabricação de filmes ultrafinos em ambiente inerte, condições as quais são incompatíveis com a produção em condições ordinárias da indústria gráfica. No caso dos PLEDs pode-se alcançar luminâncias da ordem de 10^4 cd/m², com tensões de operação inferiores a 10 V e eficácias luminosas da ordem de dezenas de cd/A [20,21]. Resultados análogos podem ser alcançados com PLECs, contudo com luminâncias inferiores (da ordem de 10^3 cd/m²) e tensões de operação com valores próximos àquele da energia da banda proibida do polímero semiconductor [22,23].

Alternativamente, um dispositivo eletroluminescente produzido com compósitos emissores de luz (LECEL – *Light-Emitting Composite Eletroluminescent Device*), consiste em dispositivos contendo uma fase eletroluminescente dispersa em uma matriz polimérica contendo uma fase condutora para o transporte de cargas e uma fase isolante para a estabilidade e flexibilidade mecânica [24]. Atualmente, um dos compósitos emissores de luz verde mais promissores, com comprimento de onda em torno de 532 nm, é produzido pela dispersão de micropartículas de silicato de zinco dopado com manganês ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$) em uma matriz polimérica contendo o polímero condutor PEDOT:PSS (poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com ânions de poliestireno sulfonato [25]. Embora esta categoria de dispositivos apresente tensão de operação desvantajosa em relação à dos PLEDs e das PLECs, da ordem de dezenas de volts, estes dispositivos podem atingir luminâncias da ordem de 10^3 cd/m^2 e eficácia luminosa da ordem de 20 cd/A [26], além de apresentarem a possibilidade de serem produzidas em condições ordinárias da indústria gráfica. Por este motivo a tecnologia dos LECELS se torna atrativa para fins comerciais.

Do ponto de vista científico já existem estudos sobre as propriedades elétricas dos compósitos empregados como material ativo em LECELS [27], assim como, da injeção de cargas nos contatos formados entre o material ativo e os eletrodos [28]. Os mecanismos de eletroluminescência nesta classe de dispositivos vêm sendo estudados [29-31]. Do ponto de vista tecnológico já foi demonstrada a possibilidade de fabricação de dispositivos emissores de luz vermelha, laranja, verde e azul [31], já foram realizados estudos sobre o processo de deposição serigráfica de materiais luminescentes, condutor transparente e metálico para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes totalmente impressos [32,33]. Embora já exista um significativo avanço científico e tecnológico na área dos LECELS nos estudos anteriores foram preparados compósitos luminescentes empregando material polimérico como fase condutoras e micropartículas cerâmicas como fase eletroluminescente. Nesse estudo buscamos avançar com a possibilidade de empregar materiais nanoparticulados como fase condutora e partículas cerâmicas submicrométricas como fase eletroluminescente.

Para além da produção de novo conhecimento com a substituição dos componentes e estudo das propriedades destes novos materiais, este estudo visa gerar subsídios para o desenvolvimento de materiais mais estáveis e eficazes por meio de estudos futuros. A substituição da fase polimérica por materiais

nanoparticulados pode levar a uma maior estabilidade dos compósitos eletroluminescentes, já que os materiais poliméricos condutores apresentam baixa temperatura de degradação [34], elevada degradação por ação da luz [35,36] e, por esses mecanismos, uma baixa durabilidade. Por outro lado, estudos recentes de simulação teórica indicam que o uso de partículas submicrométricas como fase eletroluminescente pode levar a um significativo aumento de eficácia luminosa por reduzir o número de canais percolados [31].

Neste sentido, neste estudo investigamos a produção de matrizes condutoras a partir de nanotubos de carbono de múltiplas paredes, paredes simples, funcionalizados e não funcionalizados, grafeno, nanopartículas de grafite e negro de fumo, além de nanopartículas de prata. Nesta etapa investigativa produzimos matrizes condutoras com diferentes concentrações de cada um dos nanomateriais em meios isolantes buscando formulações com condutividade elétrica próximas a 0,2 S/cm, a qual foi demonstrada como ótima em dispositivos produzidos com polímero condutor como fase condutora [31]. Das formulações produzidas, identificamos que nanotubos de carbono com múltiplas ou poucas paredes, desde que funcionalizados, grafeno, nano grafite e nanopartículas de prata são os materiais que permitiram a produção de matrizes com condutividade elétrica próxima a 0,2 S/cm. A partir destas matrizes produzimos compósitos eletroluminescentes empregando entre 80 e 92 % em massa de micropartículas de ortossilicato de zinco dopado com manganês. Nesta etapa do estudo, apenas os compósitos produzidos com nanotubos de carbono com múltiplas paredes funcionalizados (MWCNT - func) demonstraram propriedades elétricas compatíveis com a dos materiais de referência, aqueles que permitem a produção de dispositivos LECEL funcionais. A partir deste resultado, um estudo detalhado foi realizado por meio da caracterização elétrica de compósitos e das propriedades eletro-ópticas de dispositivos eletroluminescentes produzidos com diversas concentrações de MWCNT - func e de micropartículas de ortossilicato de zinco dopado com manganês. Nesta etapa identificamos uma composição ótima, a qual permitiu a fabricação de dispositivos eletroluminescentes funcionais, com tensão de operação de 200 V, luminância máxima de 244 cd/m² e eficácia luminosa máxima de 0,22 cd/A. Paralelamente, nesta etapa foram realizadas simulações computacionais das propriedades dos compósitos a base de MWCNT - func, as quais resultaram em composição ótima com grande concordância com aquela obtida experimentalmente.

No campo da síntese de partículas submicrométricas, em nosso estudo buscamos a síntese de ortossilicato de zinco dopado com manganês por este material ser o que apresenta maior desempenho como fase eletroluminescente em LECEL [31]. Este material foi preparado pelo método de coprecipitação e hidrotermal, empregando diversas condições de síntese. A cristalinidade e o estudo das fases cristalinas nos materiais sintetizados foram realizados pela técnica de difração de raios X. A fotoluminescência dos materiais foi avaliada qualitativamente por iluminação com luz ultravioleta e o rendimento de partículas submicrométricas foi avaliada empregando a separação granulométrica por centrifugação. A dimensão das partículas foi avaliada empregando microscopia eletrônica de varredura. Dentre os processos de síntese que empregamos o método hidrotermal foi o que apresentou maior rendimento de partículas submicrométricas, chegando a 16%, porém com a formação de partículas não luminescentes. O máximo rendimento de partículas submicrométricas obtido no presente estudo foi de 1 % empregando o método de coprecipitação.

O presente trabalho está estruturado em 7 capítulos. Além da introdução no capítulo 1, no capítulo 2 apresentamos aspectos e de revisão bibliográfica no campo dos princípios físicos do funcionamento dos dispositivos LECEL, das propriedades dos nanomateriais condutores e do material luminescente sintetizado neste estudo. No capítulo 3 são apresentados os materiais e os procedimentos experimentais para a execução do trabalho. No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos durante a pesquisa, bem como sua discussão. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e as estratégias para o avanço da pesquisa aqui apresentada. Nos capítulos finais 6 e 7 são apresentadas, respectivamente, as referências bibliográficas e a rotina computacional para a realização das simulações teóricas empregadas nesse estudo.

5.CONCLUSÃO

No presente trabalho foram realizados estudos sobre a viabilidade da substituição da fase condutora polimérica de compósitos eletroluminescentes por materiais condutores nanoparticulados. Além disso, foi avaliada a viabilidade da síntese de partículas eletroluminescentes com dimensões submicrométricas.

Por meio da caracterização elétrica de matrizes condutores produzidas com os diversos nanomateriais condutores estudados verificamos uma dependência da condutividade elétrica em função da concentração de material condutor análoga àquela verificada para matrizes produzidas a partir de polímeros condutores. A condutividade elétrica apresentou um comportamento de crescimento exponencial com o aumento da concentração do componente condutor até uma concentração de percolação, a partir da qual a condutividade elétrica apresentou uma menor dependência com a concentração da fase condutora. Deste conjunto de resultados, também foi possível determinar que a concentração de percolação da fase condutora nas matrizes produzidas com nanomateriais foi próxima àquela obtida para matrizes condutores obtidas a partir de polímeros condutores. Adicionalmente, demonstramos a viabilidade de se produzir matrizes condutoras com condutividade elétrica compatível com a aplicação na produção de compósitos eletroluminescentes com a maior parte dos materiais condutores estudados. Em uma etapa de seleção, foi selecionado um nanomaterial condutor mais promissor para a produção de compósitos eletroluminescentes, com o qual foram produzidos compósitos com diversas concentrações de seus componentes e dispositivos eletroluminescentes com esses compósitos. Deste modo, demonstramos a possibilidade da substituição da fase polimérica condutora por um nanomaterial condutor, assim, obtendo um dispositivo com luminância superior a 200 cd/m^2 , eficácia luminosa superior a $0,2 \text{ cd/A}$, tensão de operação de $xx \text{ V}$ e tempo de vida XXX vezes superior à sua contraparte produzida com polímero condutor. Este resultado demonstra a possibilidade da substituição da fase condutora polimérica em compósitos eletroluminescentes e que por meio dessa estratégia se pode aumentar o tempo de vida de dispositivos LECEL. Deste modo, abrindo a possibilidade de novos estudos de otimização para a avaliação de desempenho e durabilidade de compósitos eletroluminescentes produzidos com outros nanomateriais condutores.

Na frente de trabalho com objetivo de sintetizar partículas eletroluminescentes submicrométricas, os métodos de coprecipitação e hidrotermal foram empregados e executados com a variação de diversos parâmetros de síntese. De maneira geral, identificamos que o método de coprecipitação apresentou rendimento de partículas submicrométricas inferior ao método hidrotermal. Contudo, todos os produtos obtidos pelo método de coprecipitação apresentaram eletroluminescência, enquanto que nem todos daquele obtidos pelo método hidrotermal apresentaram fotoluminescência. Sobretudo, as rotas de síntese com maior rendimento de partículas submicrométricas resultaram em materiais que não apresentaram fotoluminescência, mesmo estes materiais tendo apresentado a estrutura cristalina esperada. Demonstramos também que a cristalinidade dos materiais obtidos pelo método de coprecipitação depende fortemente da temperatura de tratamento térmico pós-síntese, enquanto que dispensam tratamento térmico quando produzidos pelo método hidrotermal. Por fim, esta frente de estudos demonstrou a possibilidade de síntese de partículas eletroluminescentes submicrométricas pelos métodos de coprecipitação e hidrotermal, porém com rendimento aquém daquele necessário para sua produção em escala industrial.

6.REFERÊNCIAS

- [1] MATTHEW DYSON, “**Flexible & Printed Electronics 2023-2033: Forecasts, Technologies, Markets**”, IDTechEx, 2023. <https://www.idtechex.com/en/research-report/flexible-and-printed-electronics-2023-2033-forecasts-technologies-markets/943>. (Acessado em Jul. 18, 2023)
- [2] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C., MACDIARMID, ALAN G. **Electrical conductivity in doped polyacetylene**. Physical Review Letters, v.19, n. 8, p. 4140–4148, (1977).
- [3] PIREAUX, J.J.; CAUDANO, R. **X-ray photoemission study of core-electron relaxation energies and valence-band formation of linear alkenes.II. solid-phase measurements**. Physical Review B, v.15, p. 2242–2249, (1977).
- [4] SU, W.; SCHRIEFER, J.R.; HEEGER, A. J. **Soliton excitations in polyacetylene**. Physical Review B, v.22, n. 4, p. 2099–2110, (1980).
- [5] MOLAPO, K. M., et al. **Electronic of conjugated polymers (I): Polyaniline**. International Journal of Electrochemical Science, v. 7, p. 11859-11875, (2012).
- [6] ARKHIPOV, V. I.; et al. **Charge Carrier mobility in doped semiconducting polymers**. Applied Physics Letters, v. 82, n. 19, p. 3245-3247, (2003).
- [7] ARKHIPOV, V. I., et. al. **Analytic model of Carrier mobility in doped organic semiconductors**. Physical review B, v. 72, n. 23, p. 235202 1-5 , (2005).
- [8] LI, M.; LI, Y.; LI, D.; LONG, Y. **Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays – A review**. Analytica Chimica Acta, v. 734, p. 31-44, (2012).
- [9] CHUNG, DAE-YOUNG; HUANG, J.; BRADLEY, D. C.; CAMPBELL, A. J. **High performance, flexible polymer light-emitting diodes (PLEDs) with gravure contact printed hole injection and light emitting layers**. Organic Electronics, v.11, n. 6, p. 1088–1095, (2010).
- [10] SONDERGAARD, R. R.; HOSEL, M.; KREBS, F. C. **Roll-to-roll fabrication of large area functional organic materials**. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. V. 51, p. 16-34, (2013).
- [11] SIRRINGHAUS, H; TESSLER, N; FRIEND, R. H. **Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers**, SCIENCE, v. 280, p. 1741-1744, (1998).
- [12] DESTRIAU, M. M. G.; PERRIN, M. J. **Electroluminescence. – Luminescence dans les champs electriques et phenomenes electroniques dans les semi-conducteurs**. Comptes Rendus des Seances de L`academie des Sciences, v. 208, p. 36-37, (1939).
- [13] DESTRIAU, M. M. G.; LOUDETTE, G. **Phosphorescence. – Influence du champ eletrique sur la forme des bandes d`emission en electroluminescence**. Comptes Rendus des Seances de L`academie des Sciences, v. 208, n. 20, p. 5169-1571, (1939).

- [14] RACK, P.D.; HOLLOWAY, P.H. **The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays**. Material Science and Engineering R, v. 21, p. 171, (1998).
- [15] BURROUGHES, J.; JONES, C.; FRIEND, R. **New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors**. Nature, v.335, n. 8, p. 137–141, (1988).
- [16] AYDOGAN, S.; SAGLAM, M; TURUT, A. **The temperature dependence of current-voltage characteristics of the Au/Polypyrrole/p-Si/Al heterojunctions**. Journal of Condensate Matter, v. 18, p. 2665-2676, (2006).
- [17] ASSADI, A.; SVENSSON, C.; WILLANDER, M.; INGANAS, O. **Properties of the planar poly(3octylthiophene)/aluminum Schottky barrier diode**. Journal of Applied Physics. V. 72, p. 2900-2906, (1992).
- [18] GUPTA, R. K.; SINGH, R. A. **Junction properties of Schottky diodes based on composite organic semiconductors: polyaniline-polystyrene system**. Journal of Polymer Research, v. 11, p. 269-273, (2004).
- [19] PEI, Q. *et al.* **Polymer light-emitting electrochemical cells**. Science, v.269, p. 1086–1088, (1995).
- [20] LIU, MICHELLE S. *et al.* **Material and Interface Engineering for Highly Efficient Polymer Light Emitting Diodes**, Journal of Macromolecular Science, Part C, vol. 46, n. 1, pages 7-26, (2006).
- [21] WONG, M.Y. **Recent Advances in Polymer Organic Light-Emitting Diodes (PLED) Using Non-conjugated Polymers as the Emitting Layer and Contrasting Them with Conjugated Counterparts**. *J. Electron. Mater.* 46, 6246–6281 (2017).
- [22] Q. SUN; Y. LI; Q. PEI, **Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells for High-Efficiency Low-Voltage Electroluminescent Devices**, *Journal of Display Technology*, vol. 3, no. 2, pp. 211-224, (2007).
- [23] YU, Z., LI, L., GAO, H. *et al.* **Polymer light-emitting electrochemical cells: Recent developments to stabilize the p-i-n junction and explore novel device applications**. *Sci. China Chem.* 56, 1075–1086, (2013).
- [24] CHINAGLIA, D. L. *et al.* **Fabrication of Novel Light-Emitting Devices Based on Green-Phosphor/Conductive-Polymer Composites**. Philosophical Magazine Letters, v. 87, issue 6, p. 403 – 408, (2007).
- [25] COLUCCI, R. *et al.* **Cross-linked PEDOT: PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices**, Synthetic Metals, v. 241, p. 47–53, (2018).
- [26] FERES, F.H.; SANTOS, L.F.; GOZZI, G. **Temperature and Electric Field Influence on the Electrical Properties of Light-Emitting Devices Comprising PEDOT: PSS/GPTMS/Zn₂SiO₄: Mn Composites**. MRS Advances, v. 3, n. 33, p. 1883-1889, (2018).
- [27] GOZZI, G. *et al.*, **Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn using impedance spectroscopy**. J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 39, no. 17, pp. 3888–3894, (2006).

- [28] GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L.; T.F. SCHMIDT; OLIVEIRA JR, O. N. **Charge Injection in an LED with a Hybrid Composite as the Emissive Layer**. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. C 31, p. 969-974, (2011).
- [29] GOZZI, G. **A study of the electroluminescence mechanism in a light-emitting composite produced with PEDOT: PSS, PVA and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$** . *Optical Materials*, v. 84, p. 843-851, (2018).
- [30] FERES, Flávio Henrique. **Fabricação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos**. 47 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, (2017).
- [31] SANTOS, DANILO DOS; **Estudo dos mecanismos de operação de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos**. 58 p. Dissertação de mestrado. - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE. (2021).
- [32] QUADROS, MATHEUS HENRIQUE. **Fabricação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes produzidos com compósitos**. 62 p. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE. (2019).
- [33] GOZZI, G. *et al.*, **Composição eletroluminescente e seu uso**; BR 10 2020 012368 8; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, TICON indústria, comércio, importação e exportação de tintas condutivas LTDA, 16 jul (2018).
- [34] VITORATOS, E. *et al.* **Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS, Organic Electronics**, vol. 10, Issue 1, Pages 61-66, (2009).
- [35] SCHULTHEISS, A. *et al.* **Insight into the Degradation Mechanisms of Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films**. *ACS Applied Polymer Materials* 2 (7), 2686-269 (2020).
- [36] A. VÁZQUEZ-LÓPEZ; *et al.*, **UV and aging effect on the degradation of PEDOT:PSS/nSi films for Hybrid Silicon solar cells**,. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 209, 110272, (2023).
- [37] MYERS, R.; WAGER, J.F. **Transferred charge analysis of evaporated ZnS: Mn alternating-current thin-film electroluminescent devices**. *J. Appl. Phys.*, v. 81 p. 506-510, (1997).
- [38] OUYANG, X.; KITAI, A.H.; XIAO, T. **Electroluminescence of the oxide thin film phosphors Zn_2SiO_4 and Y_2SiO_5** . *J. Appl. Phys.* v. 79, p. 3229-3234, (1996).
- [39] NOVOSELOV, K.S. *et al.* **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**, 306(5696), 666–669. (2004).
- [40] S. V. ROTKIN, K. HESS, **Possibility of a metallic field-effect transistor**. *Appl. Phys. Lett.* 84, 3139. (2004).
- [41] BUTENKO, A. V.; SHVARTS, DM.; SANDOMIRSKY, V.; SCHLESINGER, Y.; ROSENBAUM, R. **Hall constant in quantum-sized semimetal Bi films: Electric field effect influence**. *Appl. Phys.* 88, p. 2634 - 2640 (2000)

- [42] LOOS, M. R.; “**Carbon Nanotube Reinforced Composites**”. ELSEVIER – CNR Polymer Science and Technology, 304 pages, ISBN:9781455731954 1st Edition –(2014).
- [43] YUAN, X., ZHANG, X., SUN, L. *et al.* **Cellular Toxicity and Immunological Effects of Carbon-based Nanomaterials**; Particle and Fibre Toxicology; volume 16; Article number: 18 (2019).
- [44] DREYER, D.R., RUOFF, R.S. AND BIELAWSKI, C.W. **From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future**. Chem., Int. Ed., 49, 9336–9344. (2010).
- [45] ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., LI, X., SUK, J.W., POTTS, J.R. AND RUOFF, R.S. **Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications**. Adv. Mater., 22, 3906–3924. (2010).
- [46] LIU, JINGQUAN; TANG, JIANGUO; GOODING, J. JUSTIN, **Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene**. J. Mater. Chem, 22, 12435–12452. (2012).
- [47] PARK, S., RUOFF, R., **Chemical methods for the production of graphenes** Nat. Nanotechnol, 4, 217–224. (2009)
- [48] DREYER, DANIEL R.; TODD, ALEXANDER D.; BIELAWSKI, CHRISTOPHER W. **Harnessing the chemistry of graphene oxide**, Chem. Soc. Rev.,43, 5288-5301, (2014)
- [49] BOLOTIN, K.I. *et al.* **Ultrahigh electron mobility in suspended graphene**. Solid State Commun., Vol. 146, p. 351–355, (2008)
- [50] M. S. DRESSELHAUS; G. DRESSELHAUS, **Intercalation compounds of grafite**. Adv. Phys. 51:1, 1-186 (2002)
- [51] MOORE, A.W. in **Chemistry and Physics of Carbon**, vol. 17 (eds P.L. Walker, Jr. and P.A. Thrower), Marcel Dekker, Inc., New York, p. 233 (1981).
- [52] SHENDEROVA, O.A., ZHIRNOV, V.V. AND BRENNER, D.W., **Carbon Nanostructures**. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 27, 227 (2002).
- [53] GHOSH, S., BAO, W., NIKA, D. *et al*, **Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene**, Nature Mater 9; 555–558 (2010).
- [54] RUDNEV, ALEXANDER V. *et al.* **Stable anchoring chemistry for room temperature charge transport through graphite-molecule contacts**, Sci. Adv. 3, e1602297 (2017).
- [55] LIU, Y., ZHU, Y. & CUI, Y, **Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials**, Nat. Energy 4, 540–55 (2019).
- [56] PRASHER, RAVI, **Graphene Spreads the Heat**, Science (80-.). 328, 185–186 (2010).
- [57] LI, S.; CHENG, C.; THOMAS, A., **Carbon-Based Microbial-Fuel-Cell Electrodes: From Conductive Supports to Active Catalysts**, Adv. Mater. 29; 1602547 (2017).
- [58] TSEN, ADAM W. *et al.* **Tailoring Electrical Transport Across Grain Boundaries in Polycrystalline Graphene**, Science (80-.). 336, 1143–1146 (2012).

- [59] BILLAUD, J., BOUVILLE, F., MAGRINI, T. *et al.* **Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries**, *Nat. Energy*. 1, 16097 (2016).
- [60] JEON, I.; YOON, B.; HE, M.; SWAGER, T. M., **Hyperstage Graphite: Electrochemical Synthesis and Spontaneous Reactive Exfoliation**, *Adv. Mater.* 30, 1704538 (2018)
- [61] TERRONES, MAURICIO; BOTELLO-MÉNDEZ, ANDRÉS R.; CAMPOS-DELGADO, JESSICA *et al* **Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications**, *Nano Today*. 5, 351–372 (2010).
- [62] KHODABAKHSHI, SAEED; FULVIO, PASQUALE F.; ANDREOLI, ENRICO. **Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing**; *Carbon* 162 pág. 604-649; (2020).
- [63] VOLL, M. AND KLEINSCHMIT, P. **Carbon, 6. Carbon Black**. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (2010)
- [64] WANG, M.-J., GRAY, C.A., REZNEK, S.R., MAHMUD, K. AND KUTSOVSKY, Y. **Carbon Black**, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. (2003)
- [65] OZAWA, MASAKI; ŌSAWA, EIJI. **Chapter 6 - carbon blacks as the source materials for carbon nanotechnology**, in: L. Dai (Ed.), *Carbon Nanotechnology*, Elsevier, Amsterdam, pp. 127-151; (2006)
- [66] LIU, ZIJIN; QIAN, ZHENGHUA; SONG, JIANAN; ZHANG, YONG; **Conducting and stretchable composites using sandwiched graphene-carbon nanotube hybrids and styrene-butadiene rubber**; *Carbon* 149; 181-189; (2019)
- [67] KAI-QUAN SHEN, HUA-YI LI, YAO WANG; **Properties of carbon nanotube/ethylene-propylene rubber composites prepared by an in-situ gas phase polymerization method**; *Carbon* 167; 932; (2020)
- [68] KOO, JA HOON; JEONG, SEONGJIN; SHIM, HYUNG JOON *et al.* **Wearable electrocardiogram monitor using carbon nanotube electronics and color-tunable organic light-emitting diodes**; *ACS Nano*, 11, pp. 10032-10041; (2017).
- [69] SINNOTT, S.B. **Chemical functionalization of carbon nanotubes**. *J Nanosci Nanotechnol*. (2002)
- [70] FRANKLIN, A. **The road to carbon nanotube transistors**. *Nature* 498, 443–444 (2013).
- [71] USUI, Y; AOKI, K; NARITA, N; MURAKAMI, N. *et al.* **Carbon nanotubes with high bone-tissue compatibility and bone-formation acceleration effects**. *Small*.; 4(2):240-6; (2008).
- [71] LAHIFF, EMER; LEAHY, RORY; COLEMAN, JONATHAN N.; BLAU, WERNER J. **Physical properties of novel free-standing polymer–nanotube thin films**; *Carbon* 44(8); 1525–1529; (2006).
- [72] FU, K. F.; HUANG, W. J.; LIN, Y.; ZHANG, D. H. *et al.* **Functionalization of Carbon Nanotubes with Bovine Serum Albumin in Homogeneous Aqueous Solution**. *Nanosci. Nanotechnol.*, 2, 457 (2002).
- [73] KONG, J.; FRANKLIN, N. R.; ZHOU, C.; CHAPLINE, M. G. *et al.* **Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors**. *Nature*, 287, 622-625 (2000).

- [74] LI, J.; LU, Y.; CINKE, M.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M.; **Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection**. Nano Lett., 3, 929 (2003).
- [75] SOUZA FILHO, ANTÔNIO GOMES DE; FAGAN, SOLANGE BINOTTO. **Funcionalização de nanotubos de Carbono**. Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, (2007).
- [76] UMADEVI, M.; JEGATHA CHRISTY, A. **Optical, structural and morphological properties of silver nanoparticles and its influence on the photocatalytic activity of TiO₂**, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 111, pp.80-85 (2013)
- [77] CHEN, D., QIAO, X., QIU, X. *et al.* **Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications**, J. Mater. Sci. 44, pp. 1076-1081 (2009)
- [78] CHAPMAN, RICHARD; MULVANEY, PAUL. **Electro-optical shifts in silver nanoparticle films**. Chemical physics letters (349) 5, pp. 358–362 (2001)
- [79] THIYAGARAJAN, P.; KOTTAISAMY, M.; RAMACHANDRA RAO, M. S. **Improved Luminescence of Zn₂SiO₄: Mn Green Phosphor Prepared by Gel Combustion Synthesis of ZnO:Mn–SiO₂**. Journal of The Electrochemical Society, 154 4 H297-H303 (2007)
- [80] SIVAKUMAR, V.; LAKSHMANAN, ARUNACHALAM; KALPANA, S. *et al.* **Low-temperature synthesis of Zn₂SiO₄: Mn green photoluminescence phosphor**, Journal of Luminescence, Volume 132, Issue 8, Pages 1917-1920. (2012)
- [81] RIVERA-ENRÍQUEZ, C.E.; FERNÁNDEZ-OSORIO, A.; CHÁVEZ-FERNÁNDEZ, J. **Luminescence properties of α - and β -Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles prepared by a co-precipitation method**, Journal of Alloys and Compounds, Volume 688, Part B, Pages 775-782, (2016)
- [82] SKOSKIEWICZ, T. **Superconductivity in the Palladium-Hydrogen and Palladium-Nickel-Hydrogen Systems**. In: Görlich (ed.) *Volume 11, Number 2*. Berlin, Boston: De Gruyter; (1972)
- [83] KWON, M.S., KIM, C.J., PARK, H.L. *et al.* **Sol–gel synthesis and green luminescence of nanocrystalline Zn₂SiO₄:Mn phosphor**. J Mater Sci 40, 4089 – 4091. (2005)
- [84] GOH, S.C.; CHIA, C.H.; ZAKARIA, S.; YUSOFF, M. *et al.* **Hydrothermal preparation of high saturation magnetization and coercivity cobalt ferrite nanocrystals without subsequent calcination**. Materials Chemistry and Physics 120, Issue 1, p. 31-35 (2010).
- [85] AN, JAE-SUL; NOH, JUN HONG; CHO, IN-SUN *et al.* **Tailoring the Morphology and Structure of Nanosized Zn₂SiO₄: Mn²⁺ Phosphors Using the Hydrothermal Method and Their Luminescence Properties**. J. Phys. Chem. C, 114, 10330–10335. (2010).
- [86] BERTAIL, CAROLINE.; MARON, SÉBASTIEN; BUISSETTE, VALÉRIE *et al.* **Structural and Photoluminescent Properties of Zn₂SiO₄:Mn²⁺ Nanoparticles Prepared by a Protected Annealing Process**. Chem. Mater. 23, 2961–2967 (2011).
- [87] NAEIMI, A., ARABI, A.M. & MERAJIFAR, V. **A novel approach to the synthesis of Zn₂SiO₄: Mn luminescent nanoparticles**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 30, 9123–9132. (2019)

- [88] MIYATA, T.; MINAMI, T.; SAIKAI, K; TAKATA, S. **Zn₂SiO₄ as a host material for phosphor-emitting layers of TFEL devices.** J Lumin 60–61, 926. (1994)
- [89] C. BARTHOUS et al. **Mn²⁺ Concentration Effect on the Optical Properties of Zn₂SiO₄: Mn Phosphor.** J. Electrochem. Soc. 141 524, (1994).
- [90] I. F. CHANG *et al*, **Refinement of Zinc Silicate Phosphor Synthesis.** J Electrochem Soc 136 (11) 3532. (1989)
- [91] GIROTTI, E.M; SANTOS, I.A. **DC electrical resistivity measurements in solids: How to proceed correctly,** QUIMICA NOVA Volume: 25 Issue: 4 Pages: 639-647, (2002)
- [92] F. M. SMITS, **Measurement of sheet resistivities with the four-point probe,** in *The Bell System Technical Journal*, vol. 37, no. 3, pp. 711-718, (1958).
- [93] MICCOLI I, EDLER F, PFNÜR H, TEGENKAMP C. **The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems.** Journal of Physics: Condensed Matter, 27(22), (2015).
- [94] ZAVANELLIN, YEO WH. **Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics.** ACS Omega.; 6(14):9344-9351, (2021).
- [95] TERUYA, MÁRCIA YUMI. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água.** 2008. . Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências de Bauru, (2008).
- [96] PORCEL, HENRIQUE REATTO. **Síntese e caracterização de silicato de zinco dopado com manganês.** 50 f. Dissertação de mestrado Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE (2019)
- [97] KOLTHOFF, I. M. **Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates.** The Journal of Physical Chemistry, vol. 36, n. 3, p. 860 - 881, American Chemical Society (ACS), (1931)
- [98] POPE, CHRISTOPHER G. **X-Ray Diffraction and the Bragg Equation.** Journal of Chemical Education 74 (1), 129 (1997)
- [99] RIBEIRO, GUILHERME KUBO. **Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados luminescentes de composição CaTiO₃:Pr, La, Al.** Dissertação de mestrado Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE (2019)
- [100] TOSO, GUILHERME MARINO. **Determinação da máxima concentração de suspensões de nanotubos de carbono em NMP e GPTMS.** 2017. 38 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, (2017)
- [101] JAAFAR, S.H.; ZAID, M.H.M.; MATORI, K.A.; AZIZ, S.H.A.; MOHAMED KAMARI, H.; HONDA, S.; IWAMOTO, Y. **Influence of Calcination Temperature on Crystal Growth and Optical Characteristics of Eu³⁺ Doped ZnO/Zn₂SiO₄ Composites Fabricated via Simple Thermal Treatment Method.** *Crystals* 11, 115 (2021).
- [102] E SUSANTI, P WULANDARI AND HERMAN, **Effect of localized surface plasmon resonance from incorporated gold nanoparticles in PEDOT:PSS hole transport layer for**

hybrid solar cell applications, Journal of Physics: Conference Series, Volume 1080, 3rd Padjadjaran International Physics Symposium 14–15 (2017)

[103] EGUCHI, N. , KAWABATA, K. AND GOTO, H., **Electrochemical Polymerization of 4,4-Dimethyl-2,2'-Bithiophene in Concentrated Polymer Liquid Crystal Solution**, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, Vol.5 No.2, 64-70, (2017)

[104] SAPIĆ, I.M; BISTRICIĆ, L; VOLOVSEK, V; DANANIĆ, V; FURIĆ, K. **DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypopyltrimethoxysilane**. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 72(4), 833–840. (2009)

[105] COLUCCI, R., FARIA, G.C., SANTOS, L.F. *et al.* **On the charge transport mechanism of cross-linked PEDOT:PSS films**. *J Mater Sci: Mater Electron* **30**, 16864–16872 (2019).

[106] GOZZI, G.; CHINAGLIA, D. L.; T.F. SCHMIDT; OLIVEIRA JR, O. N. **Charge Injection in an LED with a Hybrid Composite as the Emissive Layer**. Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems, v. C 31, p. 969-974, (2011).