



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CAMPUS BLUMENAU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Giselen Lefer Padilha Renner

Obtenção de pontos quânticos de carbono via *top-down* e *bottom-up* para avaliação em potencial uso como fotossensibilizadores em tinta solar híbrida

Blumenau

2022

Giselen Lefer Padilha Renner

Obtenção de pontos quânticos de carbono via *top-down* e *bottom-up* para avaliação em potencial uso como fotossensibilizadores em tinta solar híbrida

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Eduardo Zapp, Dr.

Coorientadora: Profa. Lara dos Santos Lavelli, Dra.

Blumenau

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Renner, Giselen Lefer Padilha

Obtenção de pontos quânticos de carbono via top-down e bottom-up para avaliação em potencial uso como fotossensibilizadores em tinta solar híbrida / Giselen Lefer Padilha Renner ; orientador, Eduardo Zapp, coorientador, Lara dos Santos Lavelli, 2022.

74 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Sensibilizador orgânico. 3. Pontos quânticos de carbono.. 4. Célula fotovoltaica. 5. Tinta solar. I. Zapp, Eduardo. II. Lavelli, Lara dos Santos. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. IV. Título.

Giselen Lefer Padilha Renner

Obtenção de pontos quânticos de carbono via *top-down* e *bottom-up* para avaliação em potencial uso como fotossensibilizadores em tinta solar híbrida

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 21 de dezembro de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. José Wilmo da Cruz Junior, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Lucas Natálio Chavero, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados pelo Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados

Prof. Eduardo Zapp, Dr.
Orientador

Blumenau, 2022.

Esta dissertação é dedicada ao meu marido e filhos, agradeço todo apoio e carinho durante essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Eduardo Zapp e minha coorientadora Lara Lavelli pelos ensinamentos e principalmente a Gabriele Malvessi pelo auxílio em momentos importantes, além das amigas Cinthia Krueger e Vanessa Oliveira Britto pelas palavras de incentivo.

Aos professores da banca examinadora da defesa desta dissertação, Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Junior, Prof. Dr. Lucas Natálio Chavero, Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini, Profa. Dra. Lidiane Meier e Profa. Patrícia Bulegon Brondani pela disponibilidade em contribuir nesse momento importante;

À banca de qualificação, Profa. Dra. Cláudia Merlini, José Wilmo da Cruz Junior, Prof. Dr. Lucas Chavero, Profa. Dra. Daniela Brondani e Prof. Dr. Claudio Michel Poffo, por todas as contribuições e sugestões para aperfeiçoar esse projeto;

A todos que colaboraram para a realização desse trabalho. À Inara Facin Stefanello pela ajuda com as amostras de C-dots. À Profa. Dra. Lizandra Zimmermann (FURB) pela disponibilidade do equipamento de DLS. Ao Prof. Ismael Casagrande Bellettini pela ajuda com as análises de FTIR e DLS. Ao LCME–UFSC e a Dra. Juliana Dreyer pelas imagens de TEM

À Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau pela disponibilização da infraestrutura.

Os princípios da física, pelo que eu posso perceber, não falam contra a possibilidade de manipular as coisas átomo por átomo. Não seria uma violação da lei; é algo que, teoricamente, pode ser feito, mas que, na prática, nunca foi levado a cabo porque somos grandes demais (FEYNMAN, Richard, 1959).

RESUMO

Pontos quânticos de carbono (C-dots) possuem propriedades optoeletrônicas, como absorção ótica na região do visível do espectro eletromagnético e geração de fotocorrente, o que os tornam promissores em aplicações em células fotovoltaicas. Podem ser obtidos por processos de sínteses simples e com um baixo custo de produção, além de não possuírem toxicidade quando comparados aos pontos quânticos de semicondutores inorgânicos. Nesse contexto, esse trabalho se propôs a testar dois diferentes métodos de síntese para produzir pontos quânticos de carbono, comparando as diferenças obtidas na estrutura e propriedade desses nanomateriais, e avaliar o seu uso como sensibilizador no fotoanodo de uma célula fotovoltaica. Para a síntese eletroquímica os pontos quânticos foram obtidos através da esfoliação eletroquímica de grafite, e na síntese hidrotérmica teve o ácido cítrico como precursor. Além disso, os pontos quânticos obtidos pela síntese hidrotérmica foram dopados com nitrogênio (ureia) e nitrogênio/enxofre (cisteína), de forma a compor no total um conjunto de três amostras diferentes. Foram avaliadas as propriedades ópticas dos pontos quânticos formados, bem como suas propriedades eletroquímicas, a sua morfologia e dispersão. As técnicas de caracterização utilizadas foram: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Medidas de Fotoluminescência (PL) e Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-Vis), além de Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS), Voltametria cíclica (CV), além de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Os C-dots obtidos foram incorporados ao óxido de titânio (TiO_2), compondo uma tinta fotossensível usada para construir um fotoanodo híbrido C-dots/ TiO_2 , e o sistema foi testado em uma configuração de célula sanduíche em um sistema fotovoltaico. A técnica usada para a caracterização e viabilidade do sistema fotovoltaico se deu através da medição de curvas de fotocorrente-tensão (j-V), sob irradiação artificial de uma lâmpada de luz quente de 3000 K (12 W de potência). As análises permitiram observar a formação de C-dots em todas as sínteses realizadas, com a formação de aglomerados. O nitrogênio foi identificado nas amostras dopadas, favorecendo a absorção em região menos energética do espectro eletromagnético. Foi possível observar que a propriedade de fluorescência é ajustável com os grupos de superfície. Todos os C-dots obtidos se mostraram promissores no uso como fotossensibilizadores em célula fotovoltaica, demonstrando propriedade de fotorresposta, com destaque para a amostra C-dot-U a qual, de forma geral, apresentou notáveis propriedades na maior parte das técnicas de análise empregadas.

Palavras-chave: Sensibilizador orgânico. Pontos quânticos de carbono. Célula fotovoltaica. Tinta solar.

ABSTRACT

Carbon quantum dots (C-dots) have optoelectronic properties, such as optical absorption in the visible region of the electromagnetic spectrum and photocurrent generation, which make them promising in applications in photovoltaic cells. They can be obtained by simple synthesis processes and with a low production cost, in addition to not having toxicity when compared to the quantum dots of inorganic semiconductors. In this context, this work proposed to test two different synthesis methods to produce carbon quantum dots, comparing the differences obtained in the structure and properties of these nanomaterials, and to evaluate their use as a sensitizer in the photoanode of a photovoltaic cell. For the electrochemical synthesis, the quantum dots were obtained through the electrochemical exfoliation of graphite, and in the hydrothermal synthesis, citric acid was used as a precursor. Furthermore, the quantum dots obtained by hydrothermal synthesis were doped with nitrogen (urea) and nitrogen/sulfur (cysteine), in order to compose a total of three different samples. The optical properties of the formed quantum dots were evaluated, as well as their electrochemical properties, morphology and dispersion. The characterization techniques used were: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Photoluminescence Measurements (PL) and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis), in addition to Dynamic Light Scattering (DLS), Cyclic Voltammetry (CV), in addition to Transmission Electron Microscopy (TEM). The C-dots obtained were incorporated into titanium oxide (TiO_2), composing a photosensitive ink used to build a C-dots/ TiO_2 hybrid photoanode, and the system was tested in a sandwich cell configuration in a photovoltaic system. The technique used for the characterization and viability of the photovoltaic system took place through the measurement of photocurrent-voltage curves (j -V), under artificial irradiation of a warm light lamp of 3000 K (12 W of power). The analyzes allowed observing the formation of C-dots in all the syntheses performed, with the formation of agglomerates. Nitrogen was identified in the doped samples, favoring absorption in the less energetic region of the electromagnetic spectrum. Fluorescence property is adjustable with surface groups. All the C-dots obtained were promising for use as photosensitizers in photovoltaic cells, demonstrating photoresponse properties, with emphasis on the C-dot-U sample which, in general, showed remarkable properties in most of the analysis techniques employed.

Keywords: Organic sensitizer. Carbon quantum dots. Photovoltaic cell. Solar paint.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das estruturas de Fulereo, nanotubos de carbono e do grafeno e sua classificação em termos de dimensão nanométrica.	19
Figura 2 - Esquema das estruturas do núcleo de GQD, CQD e CND (a), e seus respectivos comprimentos de onda de emissão (b). Conforme o tamanho da estrutura aumenta o comprimento de onda de emissão sofre desvio para o vermelho e a intensidade de fluorescência diminui.....	23
Figura 3 - Um C-dot, em termos de estrutura, é composto por um núcleo formado por carbono sp^3/sp^2 e uma “casca” composta por diferentes grupos funcionais.	24
Figura 4 - Comparativo dos métodos top down e bottom up. O primeiro é aplicado em precursores maiores e o segundo emprega pequenas moléculas, e podem formar diferentes tipos de C-dots.....	26
Figura 5 - Esquema da síntese eletroquímica. Nanocristais de carbono solúveis em água (C-dots) com atividade de eletroquimioluminescência foram liberados em solução aquosa a partir de uma haste de grafite aplicando um potencial de varredura.....	27
Figura 6 - Síntese hidrotermal de sacarídeo em água. Após aquecimento em microondas observa-se a formação de solução com coloração amarelada (em 2 minutos) e em tom caramelo (em 10 minutos), com a formação de C-dots.....	28
Figura 7 - Relação comprimento de onda de emissão com o tamanho médio dos pontos quânticos de carbono. (a) Superior: amostras observadas sob luz natural, inferior: amostras observadas sob radiação UV. (b) Espectros de emissão das nanopartículas. (c) Tamanho médio relacionado ao comprimento de onda emitido sob excitação de luz UV, com suas respectivas bandas proibidas.	30
Figura 8 - Três mecanismos de fotoluminescência diferentes para diferentes pontos quânticos, e algumas características. Em “A” para um ponto quântico de um semiconductor inorgânico, em que o mecanismo se dá pela recombinação do par elétron-buraco. Em “B” para um CQD ou um GQD. Nesse caso, há outras transições possíveis para o elétron, devido às armadilhas na banda proibida. Em “C”, é representada a emissão PL de CND, os quais possuem núcleo amorfo. Nesse caso, múltiplas transições, devido à presença de emissores individuais resultando em uma larga banda de PL.	31
Figura 9- Ilustração esquemática da relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica de C-dots.....	32

Figura 10 - Diagrama das diferenças relativas de energia eletrônica entre as espécies doadoras de CdSe e as espécies que aceitam MO para várias combinações de CdSe-MO.	34
Figura 11- processo de geração de fotocorrente em uma célula fotovoltaica.	35
Figura 12 - Imagem dos eletrodos empregados para construção das DSSCs: (a) cátodo de carbono/ITO, (b) anodo de C-dot -AC/TiO ₂ /ITO, (c) anodo de C-dot -U/TiO ₂ /ITO, (d) anodo de C-dot -EQ/TiO ₂ /ITO, (e) anodo de C-dot-cis/TiO ₂ /ITO e (f) anodo TiO ₂ /ITO.	40
Figura 13- Esquema para o procedimento de caracterização fotoeletroquímica para a célula fotovoltaica.	41
Figura 14- Representação esquemática da possível reação de desidratação e carbonização do ácido cítrico (a), ácido cítrico e cisteína (b) e ácido cítrico e ureia (c).	42
Figura 15 - Tipos Comuns de dopagem/funcionalizações com nitrogênio em C-dots. Verde, azul e cinza representam átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente.	43
Figura 16 - Imagem da solução da síntese eletroquímica: (a) antes da aplicação do potencial, (b) aplicação de 6 V em 0 minutos, (c) aplicação de 6 V durante 15 min, (d) aplicação de 6 V após 30 min.	44
Figura 17 - Representação esquemática do processo de esfoliação eletroquímica do grafite na presença dos íons OH ⁻ intercalados e produção de oxigênio.	45
Figura 18 - Imagens da solução de Carbon Dots quando exposta a luz ambiente (esquerda) e luz UV (254 nm) (direita) para: (A) C-dot-AC, (B) C-dot-U, (C) C-dot-Cis e (D) C-dot-EQ.	46
Figura 19- Imagens de TEM da solução obtida da síntese de C-dots e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos dos C-dots para: (a e b) C-dot-AC, (c e d) C-dot-U, (e e f) C-dot-EQ e (g e h) C-dot-Cis.	48
Figura 20 - Distribuição de aglomerados e agregados de C-dots, obtidas através da técnica de espalhamento dinâmico de luz para: (A) C-dot-AC, (B) C-dot-U, (C) C-dot-Cis e (D) C-dot-EQ.	49
Figura 21 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para a amostra C-dot-EQ.	50
Figura 22 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para as sínteses hidrotérmicas.	52
Figura 23 - Espectros de absorbância para as amostras de síntese eletroquímica, em diferentes potenciais (4 V, 5 V, 6 V, 7 V, 8 V e 9 V).	54
Figura 24 - Gráfico de Tauc para o C-dot-EQ obtido em 6 V.	55
Figura 25 - Espectros de absorção UV-vis para as amostras das sínteses térmicas: (a) C-dot-AC, (b) C-dot-U e (c) C-dot-Cis.	56

Figura 26- Gráficos de τ_{auc} para as sínteses térmicas: (a) C-dot-AC, (b) C-dot-U e (c) C-dot-Cis.....	57
Figura 27 - Espectros PL obtidos em um comprimento de onda de excitação de 405 nm para C-dot-EQ (curva preta), C-dot-AC (curva vermelho), C-dot-Cis (curva magenta) e C-dot-U (curva azul).	59
Figura 28 - Espectros de fotoluminescência obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação (405, 450 e 520 nm) para: (a) C-dot-EQ, (b) C-dot-AC, (c) C-dot-U e (d) C-dot-Cis.	60
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos dos C-dots sintetizados: (a) C-dot-EQ, (b) C-dot-AC. (c) C-dot-U e (d) C-dot-Cis em acetonitrila contendo TBAPF ₆ (0,05 mol L ⁻¹) como eletrólito, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ empregando um sistema de três eletrodos: e um fio de platina (contra eletrodo).....	63
Figura 30 - Montagem da DSSC usando placa condutora de ITO com a tinta hibrida C-dot/TiO ₂ compondo o fotoanodo; placa de ITO com carbono como o cátodo, e iodeto/iodo como eletrólito.....	64
Figura 31 - (a) Configuração da célula do tipo sanduíche com tinta contendo C-dot-cis/TiO ₂ , (b) célula sob a irradiação artificial de uma lâmpada de luz quente de 3000 K (12 W).	64
Figura 32 - Curvas de j-V obtidos para as células contendo: (a) C-dot -EQ/TiO ₂ , (b) C-dot -AC/TiO ₂ , (c) C-dot-U/TiO ₂ , (d) C-dot-cis/TiO ₂ e sob a irradiação artificial de uma lâmpada de luz quente de 3000 K (12 W).....	65

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Número de citações obtidas no Web of Science, com o tema “carbon quantum dots” e “Energy conversion” nos últimos 10 anos.	21
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais bandas de IV dos materiais sintetizados.....	52
Tabela 2 - Valores de <i>bandgap</i> óptico obtidos nas sínteses térmicas e síntese eletroquímica. 57	
Tabela 3 - Potenciais de oxidação e redução estimados para os C-dots, níveis de energia do HOMO e LUMO e <i>bandgap</i> eletroquímico para as amostras: C-dot-EQ, C-dot-AC, C-dot-U e C-dot-Cis.	61
Tabela 4 – Valores de V_{oc} e J_{sc} para as amostras de C-dots obtidos em teste em célula fotovoltaica empregando a tina híbrida.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C-dots	Pontos quânticos de Carbono (<i>do inglês Carbon Quantum Dots</i>)
CDs	Pontos de carbono (<i>do inglês Carbon Dots</i>)
CNDs	Nanopontos de carbono (<i>do inglês Carbon Nanodots</i>)
CNTs	Nanotubos de Carbono (<i>do inglês Carbon nanotubes</i>)
CQDs	Pontos quânticos de Carbono (<i>do inglês carbon nanodots</i>)
CV	Voltametria Cíclica (<i>do inglês Cyclic Voltammetry</i>)
DLS	Espalhamento dinâmico da luz (<i>do inglês Dynamic Scattering of Light</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (<i>do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GO	Óxido de grafeno (<i>do inglês Graphene Oxide</i>)
GQDs	Pontos quânticos de grafeno (<i>do inglês Graphene Quantum Dots</i>)
HOMO	Orbital mais alto ocupado (<i>do inglês Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
ITO	Óxido de Índio-Estanho (<i>do inglês Indium Tin Oxide</i>)
LAAES	Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Sensores
LABNanO	Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LUMO	Orbital Molecular de mais baixa energia desocupado (<i>do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MO	Óxido metálico (<i>Do Inglês Metallic Oxide</i>)
PDs	Pontos de polímeros (<i>do inglês Polymer Dots</i>)
PEG	Polietilenoglicol
PL	Fotoluminescência (<i>do inglês Photoluminescence</i>)
SWCNTs	Nanotubos de carbono de parede única (<i>do inglês Single-Wall Carbon Nanotubes</i>)
TBAPF ₆	Tetrabutylamônio hexafluorofosfato
TEM	Microscopia eletrônica de Transmissão (<i>do inglês Transmission Electron Microscope</i>)
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO.....	19
3.1.1	Tipos de C-dots e estrutura	21
3.1.2	Aplicações	24
3.2	ROTAS SINTÉTICAS	25
3.2.1	Síntese eletroquímica	26
3.2.2	Sínteses hidrotérmicas	27
3.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	28
3.3.1	Mecanismos de fotoluminescência	28
3.3.2	Processos de absorção	31
3.4	PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	32
3.4.1	Propriedades de transferência de elétrons fotoinduzidas e redox	33
4	METODOLOGIA	35
4.1	SÍNTESE TÉRMICA	36
4.2	ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA	36
4.3	CARACTERIZAÇÕES DOS C-DOTS.....	37
4.3.1	Caracterizações das propriedades ópticas	37
4.3.1.1	<i>Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis)</i>	37
4.3.1.2	<i>Medidas de Fotoluminescência (PL)</i>	37
4.3.2	Caracterizações de estrutura molecular, estabilidade e morfologia	38
4.3.2.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i>	38
4.3.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	38
4.3.2.3	<i>Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)</i>	38
4.3.3	Caracterização das propriedades eletroquímicas	38
4.3.3.1	<i>Voltametria Cíclica (CV)</i>	38
4.4	FABRICAÇÃO DO FOTOANODO HÍBRIDO C-DOTS/TiO ₂	39
4.4.1	Preparação da tinta C-dots-TiO₂	39
4.4.2	Construção da célula teste	40

4.4.3	Caracterizações da célula fotovoltaica.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	PROPOSTA DOS MECANISMOS DE OBTENÇÃO DOS C-DOTS.....	41
5.1.1	Síntese térmica dos C-dots	41
5.1.2	Síntese eletroquímica dos C-dots.....	43
5.1.3	Obtenção de C-dots	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	46
5.2.1	Tamanho e morfologia	46
5.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	49
5.4	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	53
5.4.1	Espectroscopia de Absorbância.....	53
5.4.2	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	58
5.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	60
5.6	APLICAÇÃO DOS C-DOTS COMO FOTOSSENSIBILIZADORES	63
6	PERSPECTIVAS.....	66
7	CONCLUSÕES.....	66
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

Pontos quânticos formados por carbono (C-dots) têm atraído a atenção nos últimos anos como substitutos para os pontos quânticos de semicondutores baseados em metais, uma vez que grande parte apresenta toxicidade. As principais vantagens dos C-dots, além de não apresentarem componentes tóxicos, são o relevante rendimento quântico em solução, intervalo de banda ajustável, baixo custo e alta passivação de superfície, biocompatibilidade, inércia química e alta área de superfície específica (SEMENIUK *et al.*, 2019).

Os C-dots se mostram promissores devido às suas propriedades de fotoluminescência (PL- *do inglês photoluminescence*), frequentemente exploradas em sistemas ou dispositivos através de associação com outros materiais, como na funcionalização com biomoléculas para imagem, ligações com moléculas de cadeias curtas para criar matrizes eletrônicas nanoestruturadas, criação de nanoestruturas compostas por núcleo-casca altamente emissivas para sensores e visores optoeletrônicos, ou sensibilizar sistemas semicondutores para criar dispositivos fotovoltaicos (TVRDY; FRANTSUZOV; KAMAT, 2011).

As rotas sintéticas empregadas para a formação dos pontos quânticos de carbono podem ser de dois tipos: *top-down* e *bottom-up*. As abordagens *top-down* têm como exemplos as seguintes rotas de síntese: descarga de arco, ablação a laser e rotas eletroquímicas. Nesses métodos, observa-se a clivagem de grandes quantidades de carbono em escala macro, em partículas cada vez menores, tendo como resultado as nanoestruturas. Entre as principais abordagens do tipo *bottom-up* estão as metodologias hidrotérmicas, através de micro-ondas e carbonização por pirólise, por exemplo. Nesse tipo de síntese, os pontos quânticos são obtidos a partir de precursores formados fragmento a fragmento, por exemplo: átomo, molécula ou monômero (ESSNER; BAKER, 2017).

É consenso atualmente que há a necessidade de desenvolver novas rotas sintéticas, mais baratas e sustentáveis, mas que produzam C-dots com potencial efetivo de aplicação, (RAIKWAR, 2022) como por exemplo em dispositivos fotovoltaicos. Considerando a relevância do estudo de rotas sintéticas alternativas e eficientes para a produção de C-dots, esse trabalho se propõe a testar dois métodos de síntese a partir de dois precursores diferentes: processo térmico com ácido cítrico, e esfoliação eletroquímica de eletrodos de grafite. Posteriormente, os materiais obtidos serão avaliados quanto as suas propriedades como um material fotoativo em filme com óxido de titânio (TiO₂) como acceptor de elétrons, para uma possível aplicação como uma tinta fotossensível em fotoanodo de células solares.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono via processo eletroquímico (oxidação de bastões de grafite) e decomposição por calcinação e síntese térmica de ácido cítrico dopado com nitrogênio e enxofre, com posterior comparação das propriedades ópticas e eletroquímicas para aplicação como material fotoativo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter pontos quânticos de carbono a partir do ácido cítrico via *bottom up* (síntese térmica);
- Realizar dopagem dos pontos quânticos com Enxofre e Nitrogênio;
- Obter pontos quânticos de carbono a partir de eletrodos de grafite via *top down* (síntese eletroquímica) em diferentes potenciais;
- Comparar as propriedades morfológicas, ópticas e eletroquímicas dos C-dots sintetizados;
- Produzir uma tinta híbrida de C-dots obtidos nas diferentes sínteses com dióxido de titânio (TiO₂);
- Verificar a potencial de aplicação da tinta como fotoanodo em uma célula fotovoltaica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

Nos últimos anos, as descobertas de nanomateriais baseados em carbono revolucionaram o conhecimento sobre estruturas orgânicas e suas propriedades, com grande potencial em aplicações tecnológicas. O primeiro a ser descoberto foi a estrutura C_{60} , mais conhecida como fulereno, a qual consiste em 60 átomos de carbono sp^2 dispostos em uma série de hexágonos e pentágonos, formando uma estrutura esférica (icosaédrica truncada), inicialmente relatada em 1985 (GEORGAKILAS *et al.*, 2015). Seis anos mais tarde, houve a descoberta dos nanotubos de carbono (CNTs- *carbon nanotubes*) por Iijima (1991). A descoberta mais recente é o grafeno, considerado um bloco de construção do grafite, e embora isolado e caracterizado em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov, foi experimentalmente identificado em 1962 por Boehm e colaboradores (GEORGAKILAS *et al.*, 2015). As diferenças em termos de estrutura podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Representação das estruturas de Fulereno, nanotubo de carbono e do grafeno e sua classificação em termos de dimensão nanométrica.



Fonte: adaptado de SINGH (2011).

Atualmente, considera-se um nanomaterial aquele que possui pelo menos uma das dimensões com tamanho aproximadamente entre 1 nm e 100 nm. Materiais que possuam uma das dimensões dentro dessa faixa de escala são chamados de materiais 2 D. São exemplos destes materiais dispostos em monocamadas (como o grafeno), filmes finos ou revestimentos de superfícies. Materiais que possuem duas dimensões em nanoescala são conhecidos como materiais 1D e incluem os nanofios e nanotubos de carbono (conforme Figura 1). Materiais que possuam as três dimensões em nanoescala são denominados de materiais 0D, tendo como

exemplo o fulereno, ou ainda, podem ocorrer em forma de precipitados, coloides e nanopartículas, como os pontos quânticos (THE ROYAL SOCIETY, 2004).

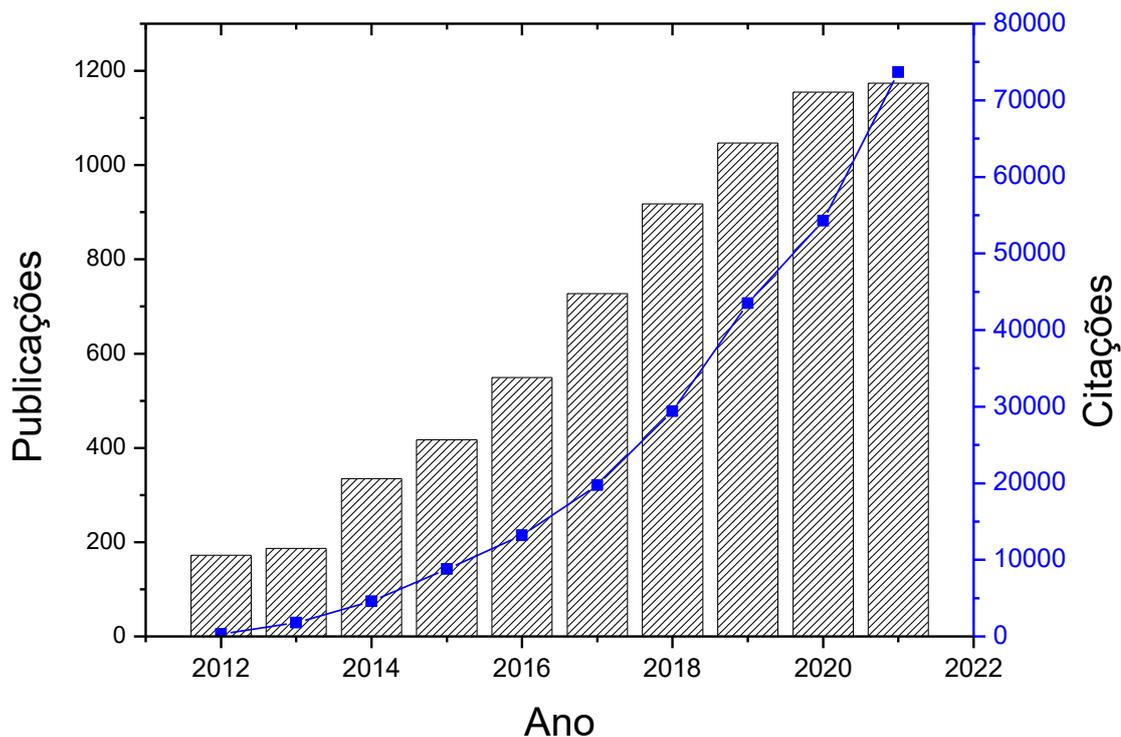
Dentre os principais efeitos do confinamento espacial em escalas nanométricas, encontra-se a quantização dos níveis de energia e a forte dependência desses níveis com as dimensões do nanomaterial. Pode também ocorrer, além dos efeitos quânticos, mudanças significativas nas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e ópticas (OLEG; NIKOLAY, 2019). Este é o caso do carbono, que é um condutor em sua forma 3D, mas que passa a se comportar como um semiconductor na forma de nanopartículas (SINGH, 2011)

Os pontos quânticos de semicondutores (QDs–*do inglês quantum dots*, ou SQDs– *do inglês semiconductor quantum dots*), foram teorizados na década de 1970, e experimentalmente obtidos no início dos anos 80. Quando as partículas de semicondutores se tornam pequenas o bastante, passam a apresentar efeitos de confinamento quântico, como discretização dos níveis eletrônicos que podem existir nas partículas (THE ROYAL SOCIETY, 2004).

Os pontos quânticos de carbono, de forma geral podem ser chamados de pontos de carbono, CDs ou C-dots (*do inglês Carbon dots*) e foram descobertos por acaso, em 2004 (ESSNER; BAKER, 2017). Na ocasião, pesquisadores purificavam nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs- *do inglês single-wall carbon nanotubes*) através do método de descarga de arco, e ao processar uma suspensão dos nanotubos de carbono, acabaram descobrindo três classes diferentes de nanomateriais, em que uma delas possuía propriedade luminescente. Observaram que esse nanomaterial possuía fotoluminescência dependente do tamanho. Desde então, passaram a ser conhecidos como pontos quânticos de carbono, e se tornaram objeto de estudo quanto a métodos de síntese e aplicações (ESSNER; BAKER, 2017).

Desde a descoberta dos C-dots, verifica-se um aumento significativo em estudos relacionados às novas tecnologias para sua obtenção e aplicações em conversão de energia, basta investigar o número de publicações ao longo de dez anos, com o tema “*carbon quantum dots*” e “*energy conversion*”. Os índices obtidos estão indicados no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Número de citações obtidas no Web of Science, com o tema “carbon quantum dots” e “Energy conversion” nos últimos 10 anos.



Fonte: Web of Science (2022).

Os C-dots, assim como o fulereno, os polímeros de carbono e o grafeno, são pontos quânticos carbonáceos que possuem propriedades luminescentes que dependem do tamanho e do comprimento de onda incidente (ESSNER; BAKER, 2017). Possuem resistência a fotodegradação e facilidade de bioconjugação, além de baixa ou nula toxicidade e facilidade de preparação. Podem ser produzidos com baixo custo e em larga escala, podendo ser derivado de biomassa, além de uma variedade de abordagens na sua obtenção, que varia de queima de velas de parafinas, reações de desidratação *in situ* a métodos de ablação a laser (ESSNER; BAKER, 2017).

Entre as aplicações recentes dos pontos quânticos, estão os compósitos, as células solares e rótulos fluorescentes, os quais podem ser usados inclusive para rastrear uma molécula biológica (THE ROYAL SOCIETY, 2004) ou atuar como um pigmento fotoativo em diferentes aplicações.

3.1.1 Tipos de C-dots e estrutura

Há certa divergência entre autores no que diz respeito à nomenclatura usada para indicar as variações de um ponto quântico de carbono. Em se tratando dessa divergência, ponto quântico de carbono é o termo mais comumente utilizado para definir de forma geral uma

nanopartícula formada por carbonos e que possui propriedade de fotoluminescência, mas também podem indicar um tipo específico de nanoestrutura de carbono.

Para Cayuela e colaboradores (2016), muitos artigos trazem informações equivocadas a respeito dessa subclassificação, e tendo em vista outras pesquisas, propõem uma nomenclatura baseada nas propriedades e em termos de estrutura física. Logo, em vias de facilitar o estudo dessas nanoestruturas, é adotada a sigla C-dots (ou CDs) como definição abrangente para os materiais nanométricos compostos de carbono, que possuem pelo menos uma das dimensões menor que 10 nm e propriedades PL (ZHU *et al.*, 2015).

Dessa forma, podem ser descritas várias subclasses de C-dot, mais de dez, entre as quais destacam-se: pontos quânticos de carbono (CQDs – *do inglês Carbon Quantum Dots*), pontos quânticos de grafeno (GQDs – *do inglês Grafeno quantum dots*), pontos poliméricos (PDs – *do inglês Polymer dots*), ponto quântico de óxido de grafeno (GO – *do inglês Graphene Oxide*), entre outros (ESSNER; BAKER, 2017). Os pontos poliméricos, ou PDs (*do inglês Polymer dots*), são polímeros agregados ou reticulados, preparados a partir de um polímero linear ou de monômeros (ZHU *et al.*, 2015).

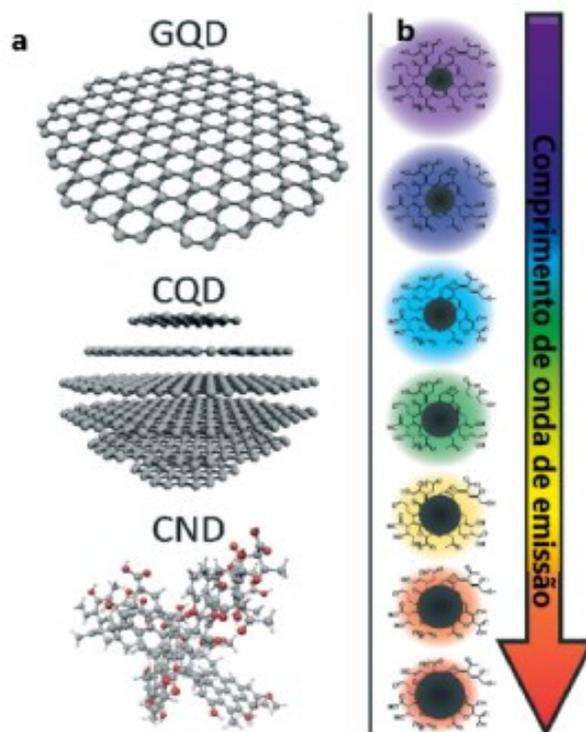
É importante ressaltar ainda, que uma partícula a qual possui propriedade de confinamento quântico e um núcleo cristalino de carbono semelhante ao grafite, pode ser classificada como um CQD ou um GQD. Nos últimos anos, os CQDs e GQDs tem sido alvo constante de pesquisas, uma vez que se destacam como uma nova classe de importância ecológica de nanomateriais para aplicações em fotônica e optoeletrônica (SUZUKI *et al.*, 2015). A principal diferença entre as duas está no fato de que um GQD possui um núcleo formado por apenas uma camada de grafeno, enquanto o CQD possui uma estrutura de núcleo quase esférico, considerado uma nanoesfera cristalina, e é formado por várias camadas de grafeno, conforme mostrado na Figura 2 (CAYUELA *et al.*, 2016; ESSNER; BAKER, 2017). Além dessas, uma partícula carbonácea de tamanho nanométrico que contém um núcleo amorfo e não exibe confinamento quântico é chamado CND (*do inglês Carbon Nanodot*) (Figura 2).

Um fator que influencia nas propriedades PL são os grupos formados na superfície, na casca, uma vez que esses grupos geram uma série de armadilhas emissivas. Quando um C-dot é iluminado por um determinado comprimento de onda que promove excitação de um elétron, uma armadilha emissiva de superfície predomina na emissão. Quando há um maior grau de oxidação na superfície, ou outro fator que altere a estrutura e provoque defeitos na superfície, pode resultar em uma emissão com desvio para o vermelho (ZHU *et al.*, 2015).

A comparação entre um CQD, um GQD e um CND, em termos de estrutura do núcleo e comprimento de onda de emissão pode ser visto na Figura 2, na qual é possível notar que o

comprimento de onda de emissão é proporcional ao tamanho da partícula, bem como um aumento significativo do núcleo. Os GQDs, apesar de também possuírem grupos químicos conectados na borda, são anisotrópicos, com dimensão lateral maior que a altura (ZHU *et al.*, 2015).

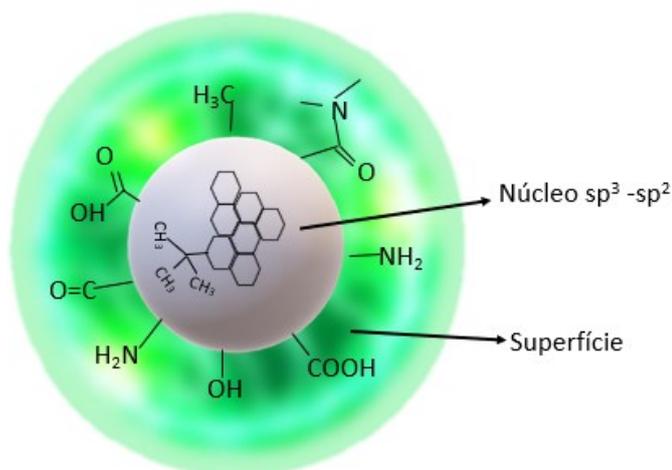
Figura 2 - Esquema das estruturas do núcleo de GQD, CQD e CND (a), e seus respectivos comprimentos de onda de emissão (b). Conforme o tamanho da estrutura aumenta o comprimento de onda de emissão sofre desvio para o vermelho e a intensidade de fluorescência diminui.



Fonte: adaptada de ESSNER; BAKER (2017).

O fato de os C-dots possuírem na superfície muitas estruturas formadas por ácidos carboxílicos (Figura 3), os tornam solúveis em água e com baixa toxicidade, dessa forma, podem passar por funcionalização em várias substâncias orgânicas, poliméricas, inorgânicas ou biológicas. Os pontos quânticos de carbono, de maneira geral, são nanopartículas quase esféricas, formadas por núcleo de carbono sp^2/sp^3 e oxigênio, além de grupos de base de nitrogênio ou outros agregados poliméricos na superfície (ZHU *et al.*, 2015). Diferentemente os pontos quânticos de semicondutores inorgânicos, são normalmente estruturas hidrofóbicas e a toxicidade está associada a íons de metais pesados do núcleo (BAKER; BAKER, 2010).

Figura 3 - Um C-dot, em termos de estrutura, é composto por um núcleo formado por carbono sp^3/sp^2 e uma “casca” composta por diferentes grupos funcionais.



Fonte: Autora (2022).

Sua forma bem definida (quase isotrópica), em uma configuração do tipo núcleo/casca, associada com suas dimensões ultrafinas e funcionalidades que podem ser ajustadas, além da fácil obtenção, fazem com que os C-dots sejam promissores candidatos à substituição de outros nanocarbonos, como o fulereno, nanodiamante e os nanotubos de carbono, em diversas aplicações. Além disso, pode ser substituído dos pontos quânticos metálicos, os quais na sua maioria possuem toxicidade relevante à saúde humana. Dessa forma, é de grande interesse o estudo e o uso dessa tecnologia emergente, tanto em questões ambientais como biológicas, o que pode aumentar sua aplicabilidade (ESSNER; BAKER, 2017).

3.1.2 Aplicações

Nanoestruturas com propriedades luminescentes possuem características apropriadas para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos, rotulagem biológica, e até na biomedicina (ZHOU *et al.*, 2006). Devido às suas propriedades, os C-dots são amplamente utilizados em muitas aplicações, como indicadores em bioimagem, catálise, supercapacitores, em tintas invisíveis, dispositivos emissores de luz, e em células solares (MONDAL; SAHA, 2019). Os pontos de carbono fazem parte de uma tecnologia promissora em aplicação nos sistemas fotovoltaicos, pois são vistos como uma “tecnologia verde” na substituição de sensibilizadores nesses dispositivos, os quais podem configurar células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs - *do inglês dye sensitized solar cell*), ou células solares sensibilizadas por pontos quânticos, ou ainda funcionando como dopante em eletrólitos ou contra eletrodos no sistema fotovoltaico. Os C-dots compõem base de estudos como sensibilizadores em dispositivos de

óxidos metálicos, pois facilitam uma coleta eficiente de elétrons, apresentando propriedades de injeção/separação de carga (ESSNER; BAKER, 2017).

Essa aplicabilidade se deve ao fato de os C-dots possuírem propriedade de fotoluminescência e, dependendo da rota sintética empregada, podem exibir alta absorção óptica em grande parte da faixa de luz visível, além disso, funcionam como receptores ou doadores de elétrons (BAKER; BAKER, 2010).

Mas, para que o efeito fotovoltaico ocorra de fato, é necessário que os materiais empregados possuam alinhamentos de banda, de forma que seja possível a formação de portadores de carga e um fluxo de corrente no sentido adequado (ESSNER; BAKER, 2017). Para isto, por exemplo, o C-dot deve ser capaz de injetar elétrons através da interface do corante na banda de condução de um outro semicondutor, como o dióxido de titânio (TiO_2), e ser capaz de sofrer redução no eletrólito, para que a corrente tenha fluxo contínuo.

3.2 ROTAS SINTÉTICAS

Os métodos de síntese podem ser classificados em dois tipos de abordagens: *top down* e *bottom up*. Entre as técnicas do tipo *top down* estão a descarga de arco, ablação a laser e oxidação eletroquímica (MONDAL; SAHA, 2019). Nesses procedimentos, os C-dots são formados a partir de uma macroestrutura de carbono. Nas abordagens *bottom up* pode-se citar combustão e microondas, através de síntese hidrotermal, nos quais os pontos quânticos podem ser formados a partir de precursores moleculares (ESSNER; BAKER, 2017).

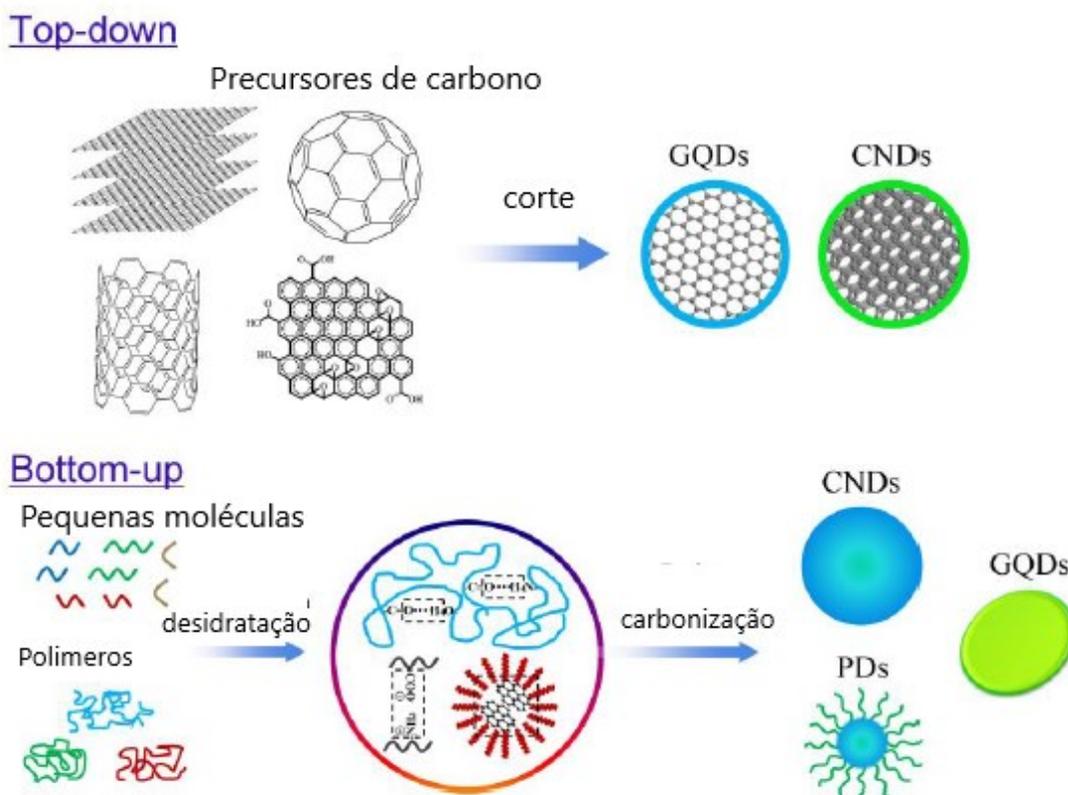
De modo geral, pontos quânticos de carbono quase esféricos (CQDs) ou de núcleo laminar (GQDs) obtidos via *top-down* normalmente requerem uma etapa intermediária, a passivação, para aumentar sua PL. As rotas ascendentes, *bottom-up*, geralmente resultam em C-dots com grupos superficiais os quais possuem banda de emissão estreita, e, dependendo da aplicação, na maioria das vezes não precisam passar por passivação (CAYUELA *et al.*, 2016).

Os métodos *top-down* geralmente possuem vantagens como processos simples, matérias-primas abundantes e podem ser realizados em grandes quantidades, porém entre as desvantagens se encontram a necessidade de tratamentos adicionais (como ajuste de banda por passivação de superfície) e o baixo rendimento (XU *et al.*, 2014).

Os métodos *bottom up* são muito eficientes para produção de C-dots em larga escala. Podem ser obtidos a partir de pequenos precursores moleculares, que podem sofrer desidratação e depois carbonização, para formar as nanoestruturas. Essas moléculas possuem grupos funcionais como OH, COOH, C=O, e NH_2 , os quais podem desidratar a altas temperaturas. Entre os processos hidrotermais mais usados estão: microondas, combustão, pirólise em ácido

concentrado, carbonização em microrreator, plasma hidrotérmico, entre outros. Na Figura 4 é possível comparar os métodos *top down* e *bottom up*.

Figura 4 - Comparativo dos métodos top down e bottom up. O primeiro é aplicado em precursores maiores e o segundo emprega pequenas moléculas, e podem formar diferentes tipos de C-dots.



Fonte: adaptado de ZHU *et al.* (2015).

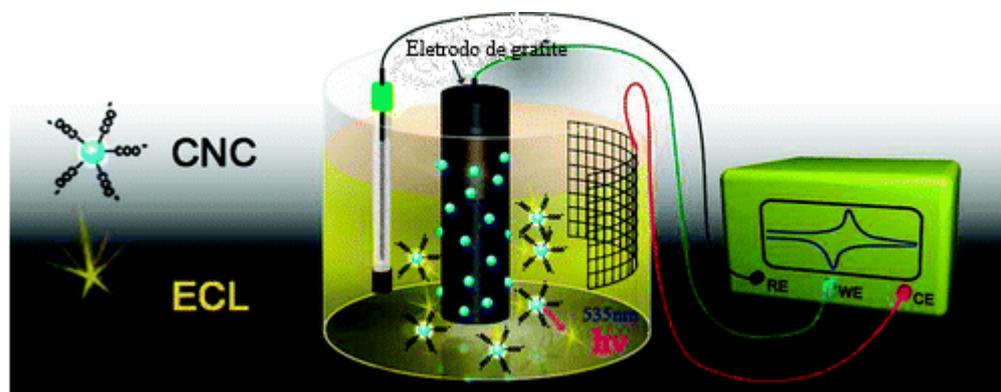
O método de síntese hidrotérmica é um processo comumente realizado em uma etapa em que os precursores orgânicos são geralmente aquecidos em autoclave, mufla ou microondas, e ainda podem passar antes, ou depois por processo de carbonização. A alta temperatura geralmente converte diferentes precursores em CQDs ou GQDs, mas processos hidrotérmicos em temperaturas amenas (120-280 °C) são feitos em sistemas fechados, como em autoclaves, o que evita o uso de ácidos e promove uma pressão autogerada (WU *et al.*, 2015).

3.2.1 Síntese eletroquímica

O primeiro registro desse método de síntese foi realizado por Zhou e colaboradores (2006), em um método para preparar nanocristais de carbono, os quais emitem forte luminescência azul, através do tratamento eletroquímico de nanotubos de carbono com paredes múltiplas. A célula eletroquímica consistia em um eletrodo de trabalho (camadas de grafeno

envoltas em papel carbono), um contra eletrodo de fio de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. A Figura 5 mostra um esquema de uma síntese eletroquímica.

Figura 5 - Esquema da síntese eletroquímica. Nanocristais de carbono solúveis em água (C-dots) com atividade de eletroquimioluminescência foram liberados em solução aquosa a partir de uma haste de grafite aplicando um potencial de varredura.



Fonte: ZHENG *et al.* (2009).

Zheng e colaboradores (2009), relataram um método simples de obtenção de C-dots solúveis em água a partir do método eletroquímico, aplicando um potencial de varredura em hastes de grafite. A célula eletroquímica era composta por um eletrodo de trabalho com haste de grafite, um eletrodo de malha platina, um eletrodo de referência Ag/AgCl e uma solução tampão de fosfato com pH 7,0 (PBS), com potencial aplicado no eletrodo de grafite alternado entre -3,0 V e 3,0 V a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

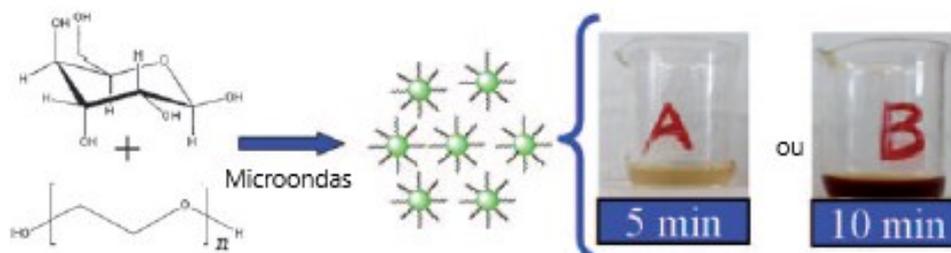
Em procedimento similar, Zhou e colaboradores (2006) aplicaram um potencial alternado entre -2,0 V e 2,0 V, a uma taxa de varredura de 0,5 V e obtiveram uma solução que variou de incolor para amarelo e depois para marrom escuro, revelando luminescência azul após irradiação com uma lâmpada UV. Isto indica que houve a esfoliação dos pontos quânticos de carbono a partir dos nanotubos de carbono e o seu acúmulo na solução. Após processos de evaporação e diálise, a fim de remover algum sal eletrolítico, os autores obtiveram C-dots esféricos, com diâmetros entre 2,8 nm e 0,5 nm. Esse valor correspondente é característica do grafite nanocristalino, o qual apresentou fotoluminescência dependente do comprimento de onda.

3.2.2 Sínteses hidrotérmicas

Um método simples desse tipo de abordagem na síntese de C-dots foi proposto por Zhu e colaboradores (2009) usando polietilenoglicol (PEG 200) e um sacarídeo em água. A solução transparente foi inserida em um forno microondas para aquecimento a 500 W de

potência, por 2 a 10 minutos. O esquema da síntese ocorreu conforme representação na Figura 6, com a formação de um composto de coloração marrom.

Figura 6 - Síntese hidrotérmica de sacarídeo em água. Após aquecimento em microondas observa-se a formação de solução com coloração amarelada (em 2 minutos) e em tom caramelo (em 10 minutos), com a formação de C-dots.



Fonte: ZHU *et al.* (2009).

Chen e colaboradores (2019) realizaram o que dizem ser a primeira síntese de pontos de carbono a partir da celulose do algodão como precursor, utilizando algodão e água deionizada, através de ultrasonicação e posterior processo hidrotérmico, a 180 °C por 8 horas. Wang e colaboradores (2017) relatam uma síntese semelhante em autoclave a 200 °C por 13 horas. Ambos os trabalhos obtiveram QDs com propriedades altamente fotoluminescentes, hidrofiliabilidade favorável, baixa citotoxicidade e excelente biocompatibilidade.

3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

A origem e os mecanismos da fotoluminescência dos C-dots ainda é conteúdo de debate entre cientistas da área, e o que dificulta ainda mais a compreensão dessa propriedade é o fato de a maioria dos autores não se aprofundarem nos mecanismos que tornam esses nanomateriais fotoluminescentes (CAYUELA *et al.*, 2016). Apesar de os estudos a respeito das propriedades ópticas de pontos quânticos de carbono ainda serem controversos, ou seja, requerem maiores esclarecimentos, alguns aspectos são bem estabelecidos com base em pesquisas atuais (LI *et al.*, 2012).

3.3.1 Mecanismos de fotoluminescência

As propriedades ópticas dos pontos quânticos estão diretamente associadas com a sua estrutura de bandas de energia. As bandas de energia se originam da sobreposição dos níveis de energia dos átomos quando eles se agrupam para formar um sólido, e podem ser compreendidas como um mapeamento dos níveis de energia permitidos aos elétrons de valência do sólido em relação ao vetor de onda do elétron (LAURETO *et al.*, 2005).

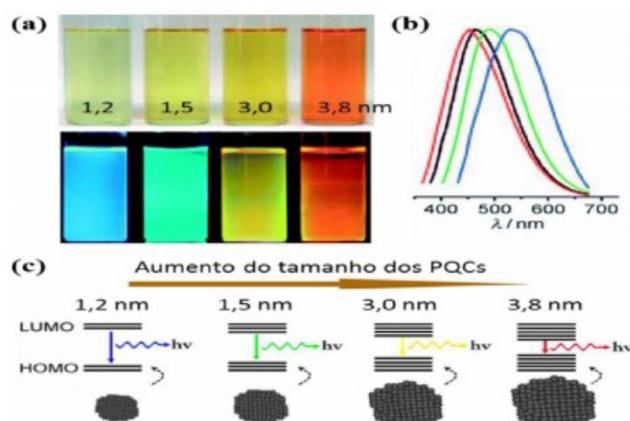
A principal característica dessa estrutura de bandas é a banda (ou lacuna) de energia que existe entre o topo da banda de valência e o limite inferior da banda de condução, chamado *bandgap* fundamental, ou banda de energia proibida. Se o material possuir um *bandgap* com valor maior que zero e menor que aproximadamente 3 eV, é considerado um semicondutor. O silício por exemplo, possui um gap em torno de 1 eV, o GaAs (arsenieto de gálio) possui um *gap* de aproximadamente 1,42 eV, ambos valores em temperatura ambiente (YU; CARDONA, 2010).

Quando o elétron recebe uma quantidade de energia suficiente para saltar da banda de valência para a banda de condução, o sistema tende a ser restaurado para que entre em equilíbrio novamente, e o elétron tende a retornar à sua posição inicial, sendo possível nesse processo a emissão de um fóton com determinada energia.

Em pontos quânticos semicondutores, a fotoluminescência surge da recombinação banda-banda, ou seja, pela recombinação de par elétron-buraco. Um elétron absorve um fóton (com energia maior que a energia da banda proibida), então é promovido à banda de condução, deixando em seu lugar original um buraco. A recombinação do elétron ao buraco resulta na emissão de um fóton de luz. Esse tipo de PL é geralmente chamado de fotoluminescência de banda proibida intrínseca, recombinação de banda-banda, ou transição HOMO-LUMO (Figura 7-c). Nesse caso, o mecanismo de PL ocorre em pontos quânticos sem defeitos e sem impurezas, ou seja, dentro do *bandgap* não há outras transições possíveis para o elétron, sendo o mecanismo de PL um resultado do confinamento quântico. Esse é o principal mecanismo de PL que ocorre nos pontos quânticos inorgânicos, estando também presente nos C-dots.

A emissão de PL como consequência da quantização dá origem a diversas propriedades óticas interessantes, como energia de emissão dependente do tamanho da partícula e do comprimento de onda de excitação. A Figura 7-c revela a dependência do *gap* com o tamanho dos C-dots, que nesse caso específico são GQDs (LI *et al.*, 2012). À medida que o tamanho do ponto quântico de grafeno aumenta, a diferença entre as bandas diminui gradualmente e, conseqüentemente, a energia de emissão da PL também diminui. A Figura 7-a mostra imagens óticas de pontos de carbono em solução de quatro tamanhos diferentes, os quais são iluminados pela luz branca e ultravioleta. Na Figura 7-b é possível observar os espectros de emissão correspondentes às partículas de diferentes tamanhos, ilustrando a dependência da energia de emissão com o tamanho da partícula.

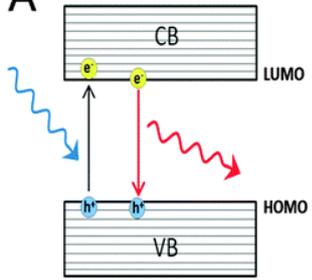
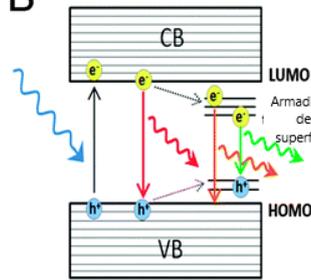
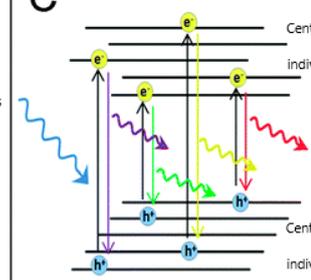
Figura 7 - Relação comprimento de onda de emissão com o tamanho médio dos pontos quânticos de carbono. (a) Superior: amostras observadas sob luz natural, inferior: amostras observadas sob radiação UV. (b) Espectros de emissão das nanopartículas. (c) Tamanho médio relacionado ao comprimento de onda emitido sob excitação de luz UV, com suas respectivas bandas proibidas.



Fonte: COSTA (2018).

Em nanopartículas orgânicas, a existência de impurezas e grupos de superfície como C-O, C=O, COOH, dá origem a múltiplos estados de energia dentro do *gap*, resultando em transições adicionais além das que ocorrem banda-banda. Assim, os mecanismos de PL ocorrem de maneira distinta e dependem do tipo de partículas obtida. A Figura 8-B, ilustra um processo que tipicamente ocorre em CQDs e GQDs, em que elétrons e buracos fotoexcitados são capturados por esses estados dentro do *gap* e recombinam emitindo radiação de energia menor quando comparada com a emitida na transição banda-banda (descrita acima). Dessa forma, a PL desses C-dots não ocorre em um mecanismo único, mas pela combinação de no mínimo dois mecanismos diferentes: emissão através de estados relacionados ao núcleo como efeitos de quantização intrínseca; e recombinação entre estados de superfície dos C-dots. O segundo mecanismo de emissão de PL (Figura 8-C) ocorre da superposição de respostas de emissores individuais, os quais geralmente são grupos funcionais na superfície das nanopartículas. Não ocorre, nesses casos, o confinamento quântico, ou efeito excitônico coletivo, os CNDs possuem uma banda de emissão ampla como consequência de várias emissões, pois possuem diversos centros emissores (CAYUELA *et al.*, 2016).

Figura 8 - Três mecanismos de fotoluminescência diferentes para diferentes pontos quânticos, e algumas características. Em “A” para um ponto quântico de um semiconductor inorgânico, em que o mecanismo se dá pela recombinação do par elétron-buraco. Em “B” para um CQD ou um GQD. Nesse caso, há outras transições possíveis para o elétron, devido às armadilhas na banda proibida. Em “C”, é representada a emissão PL de CND, os quais possuem núcleo amorfo. Nesse caso, múltiplas transições, devido à presença de emissores individuais resultando em uma larga banda de PL.

	A	B	C
			
Esquema PL	I	II	III
Tipo de C-dot	SQDs	CQDs / GQDs	CNDs
Características	Confinamento quântico	Confinamento quântico	Sem confinamento quântico
	PL dependente do tamanho	PL dependente do tamanho	PL dependente do tamanho
	PL independente da excitação	PL dependente da excitação	PL dependente da excitação
	Banda PL estreita	Banda PL larga	Banda PL bastante larga
	Tempo de vida longo	Tempo de vida médio	Tempo de vida baixo

Fonte: adaptado de CAYUELA *et al.* (2016).

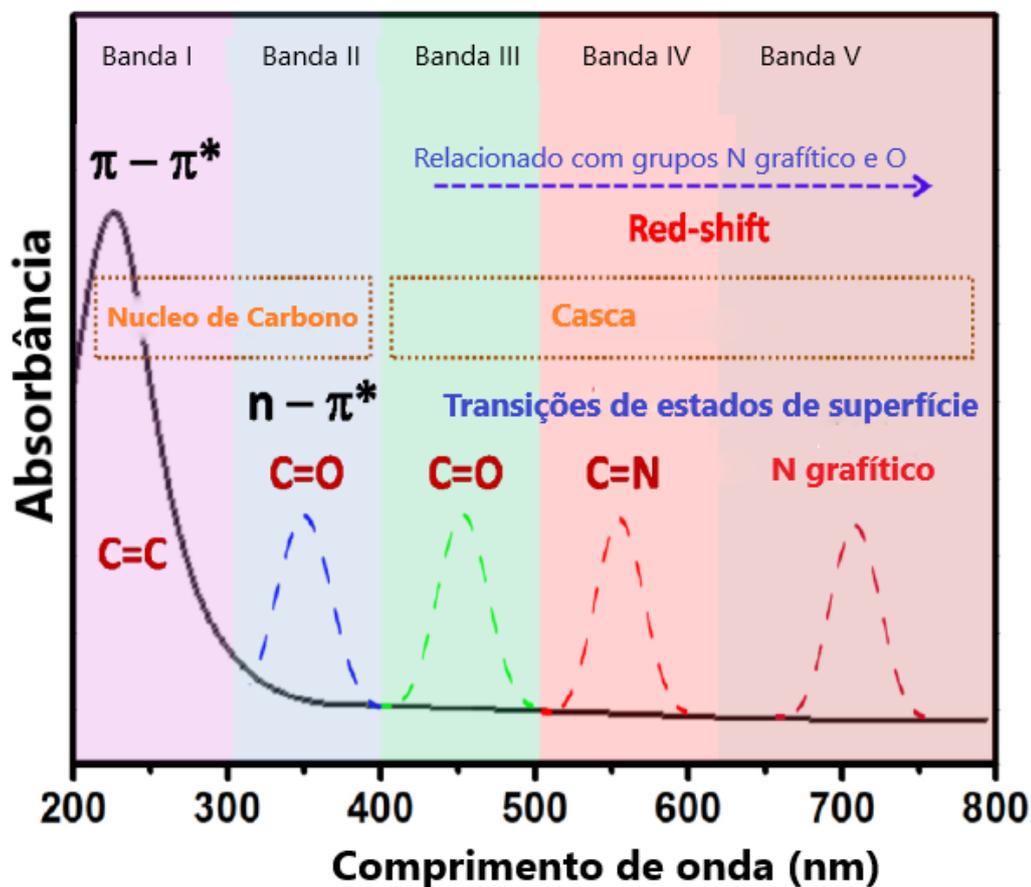
3.3.2 Processos de absorção

Ao incidir um espectro de radiação contínuo sobre uma amostra, parte da radiação pode sofrer absorção, e parte não absorvida é difratada por um componente óptico, sendo a responsável pelo espectro de absorção. Essa transição está associada aos orbitais HOMO, o qual é definido como orbital molecular preenchido de mais alta energia, e LUMO, o orbital molecular vazio de mais baixa energia, da molécula (VAZ *et al.*, 2015).

Os C-dots exibem forte absorção óptica na região UV, com uma cauda que se estende até a faixa visível, até mesmo ao infravermelho. A Figura 9 mostra a relação entre o espectro de absorção e as transições eletrônicas do núcleo e dos grupos de superfície. As bandas abaixo de 300 nm (Figura 9, Banda I) correspondem a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, as quais envolvem carbonos sp^2 aromáticos (ligações C=C) e a cauda que inicia em aproximadamente 300 nm a 400 nm (Figura 9, Banda II) está relacionada a absorção intrínseca da transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=O nos núcleos de carbono. As bandas de absorção acima de 400 nm (Figura 9, Banda III-V) tem origem nos grupos de superfície. A ocorrência de um desvio para o vermelho no espectro de UV-Vis da Banda III para a Banda V é atribuída à adição de nitrogênio na rede de carbono sp^2 , uma vez que os centros grafíticos do nitrogênio podem injetar o excesso de elétrons nos orbitais π^* desocupados e reduzir acentuadamente a lacuna HOMO-LUMO e as

energias das transições ópticas correspondentes. Enquanto isso, o grupo funcional contendo O (hidroxila, carboxila e epóxi) na superfície dos C-dots podem estreitar os níveis de energia, resultando em absorção deslocada para o vermelho (LIU, 2020).

Figura 9- Ilustração esquemática da relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica de C-dots



Fonte: adaptado de LIU (2020).

3.4 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

As propriedades eletroquímicas dos C-dots são de grande interesse na optoeletrônica, catálise e como sensores. Isto se deve ao fato de que podem ser tanto doadores como aceitadores de elétrons, além das propriedades fotoquímicas e a fotoluminescência, as quais os tornam candidatos a catalisadores em variadas aplicações (QIN *et al.*, 2017). A aplicação dos C-dots no campo eletroquímico enfrenta um grande desafio, visto sua baixa capacitância específica, o que indica a necessidade de novos estudos a fim de melhorar o desempenho eletroquímico desses nanomateriais (LI *et al.*, 2019).

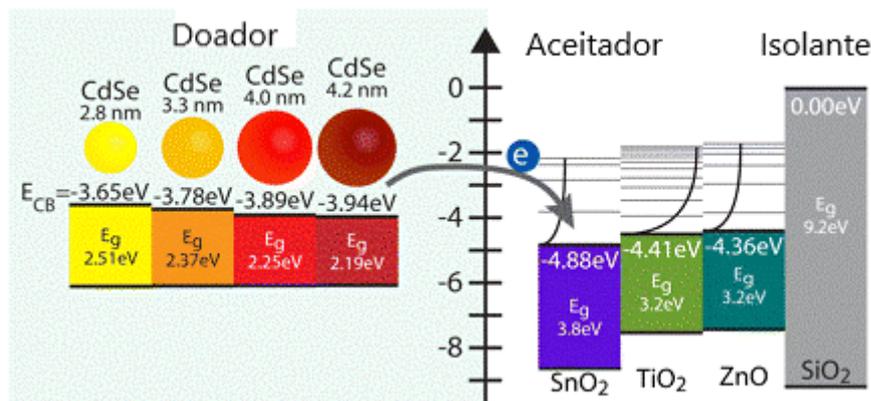
3.4.1 Propriedades de transferência de elétrons fotoinduzidas e redox

Quando acoplados a outros materiais inorgânicos, os C-dots podem se comportar como doadores ou aceitadores de elétrons, dependendo das características eletrônicas dos materiais empregados. As reações de transferência de elétrons fazem com que os pontos quânticos sejam implementados em uma gama larga de aplicação (TVRDY; FRANTSUZOV; KAMAT, 2011). Compreender esses mecanismos é fundamental para que suas propriedades possam cada vez ser mais exploradas, como em processos de conversão de energia.

Para utilizar os pontos quânticos de semicondutores na conversão da luz em energia elétrica, são necessárias investigações sobre sua fotorresposta e separação de carga fotoinduzida, além dos processos de transferência de elétrons (WANG *et al.*, 2009). Diferentemente de uma reação química, a transferência de elétrons ocorre em uma ligeira sobreposição dos orbitais eletrônicos para que ocorra a interação eletrônica entre as moléculas (MARCUS, 1956).

Na sensibilização por corante em semicondutores, por exemplo, os corantes adsorvidos são fotoexcitados e injetam elétrons ou buracos nos semicondutores. Esse é um conceito básico do que é transferência de elétrons, mas os mecanismos detalhados ainda não são bem compreendidos. Um exemplo das diferenças de energia da banda proibida entre os doadores e aceitadores estão na Figura 10, usando como doadores de elétrons o seleneto de cádmio (CdSe) e aceitadores os principais óxidos metálicos (MO – *do inglês Metallic Oxide*) usados para tal finalidade. O valor de energia da banda proibida é determinante para que ocorra a transferência de elétrons, ou seja, o doador deve ter energia suficiente para injetar um elétron da sua banda de valência para a banda de condução do aceitador. Esse mecanismo é visível na Figura 10, em que os pontos quânticos de semicondutores inorgânicos apresentam compatibilidade de banda com diferentes aceitadores, o mesmo não ocorre com um isolante, uma vez que a energia da banda de condução é menor que a energia da banda de condução do dióxido de silício.

Figura 10 - Diagrama das diferenças relativas de energia eletrônica entre as espécies doadoras de CdSe e as espécies que aceitam MO para várias combinações de CdSe-MO.



Fonte: adaptado de TVRDY; FRANTSUZOV; KAMAT (2011).

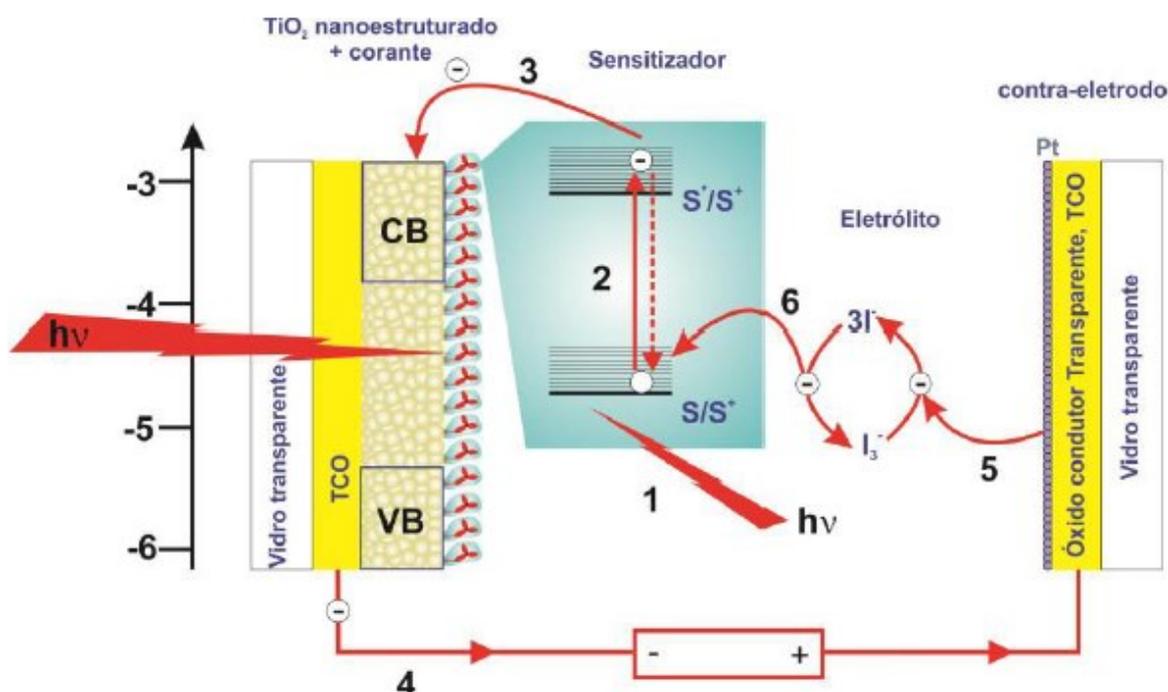
Um exemplo de aceitador de elétrons é o dióxido de titânio (TiO_2), comumente conhecido como titânia, o qual tem sido o foco de pesquisas nos últimos anos para várias aplicações como revestimentos ópticos, conversões de energia solar, materiais de detecção de gás, catálise, sensores de armazenamento de energia e medicamentos, devido às suas propriedades fotoeletrônicas, alta estabilidade química, baixo custo e baixo impacto ambiental (AHMAD *et al.*, 2020). O TiO_2 é um semiconductor com vários polimorfos, tais como anatase, rutilo e brookita que se formam naturalmente ou em condições de alta pressão e temperatura. É um semiconductor que possui um *gap* de 3,2 eV, o que dificulta a eficiência em aplicações como em células solares, devido a isto, são aprimorados através de sistemas híbridos ou em conjunto com os pontos quânticos, por exemplo (GHARAEI; ABBASNEJAD; MAEZONO, 2018). Nesse sentido, novos estudos estão sendo feitos na tentativa de ampliar o espectro de absorção e melhorar a eficiência de separação de carga do TiO_2 , como a dopagem com C, N, S, Sn, Co, Fe (HAO *et al.*, 2018).

A diferença de potencial causada nos eletrodos como consequência da exposição à luz é chamada efeito fotovoltaico. Quando a matéria absorve a luz, os elétrons excitados são elevados a um nível maior de energia, e a tendência é de que esses elétrons relaxem rapidamente para seu estado original no semiconductor. Em um dispositivo fotovoltaico, há uma assimetria interna devido à dopagem que captam esse elétron antes que ele retorne, alimentando um circuito externo. A energia extra dos elétrons excitados gera uma diferença de potencial ou força eletromotriz (f.e.m) que conduz os elétrons através de uma carga no circuito externo para realizar o trabalho elétrico (NELSON, 2003).

Já uma célula solar do tipo DSSC (*do inglês dye-sensitized solar cells*), faz uso de um corante capaz de transferir um elétron do estado excitado para o óxido semiconductor (TiO_2 por

exemplo), iniciando o processo de geração de corrente. Na Figura 11 é possível ver um esquema em que um fóton atinge o corante (passo 1), passando para o estado excitado (passo 2), e acaba transferindo um elétron para o semiconductor (passo 3). Esse elétron é direcionado então para o óxido condutor transparente (nesse caso o TCO), gerando a corrente elétrica (passo 4). O contraeletrodo transfere um elétron para o eletrólito, que por sua vez, em uma reação redox transfere o elétron para o corante, mantendo a estabilidade da célula fotovoltaica (MACHADO; MIRANDA, 2015).

Figura 11- processo de geração de fotocorrente em uma célula fotovoltaica.



Fonte: MACHADO; MIRANDA (2015).

4 METODOLOGIA

Esta seção é composta pela descrição das rotas empregadas para a síntese dos pontos quânticos em dois métodos diferentes (I) Térmica: através da carbonização em mufla do ácido cítrico, ácido cítrico + ureia (dopagem com nitrogênio) e ácido cítrico + cisteína (dopagem com nitrogênio e enxofre); (II) Síntese eletroquímica: através da esfoliação de eletrodos de grafite. Além disso, são apresentadas as técnicas para caracterização das amostras, e avaliação de uma tinta híbrida de C-dots/TiO₂ como aplicação em fotoanodos para células fotovoltaicas.

4.1 SÍNTESE TÉRMICA

Foram realizadas três sínteses usando ácido cítrico, a fim de comparar os efeitos da dopagem do mesmo com nitrogênio e enxofre quanto às suas propriedades. A primeira amostra foi preparada apenas com ácido cítrico (0,2000) g (essas amostras serão identificadas com C-dot-AC), a segunda com ácido cítrico e ureia (essas amostras serão identificadas com C-dot-U), em quantidades de 0,1000 g e 0,1000 g respectivamente, (a fim de proporcionar a dopagem com nitrogênio) e a terceira com ácido cítrico e cisteína, (dopagem com enxofre e nitrogênio) utilizando a mesma proporção anterior (essas amostras serão identificadas com C-dot-Cis). As amostras foram levadas em mufla a 180 °C por 25 minutos. Logo após, 0,1 g de NaOH foi dissolvido em 10 mL de água e adicionado em cada amostra contendo C-dots. As massas foram medidas antes e depois do processo de carbonização, para estimar a concentração de C-dots obtidos em 10 mL solução, procedimento adaptado de More e colaboradores (2018).

4.2 ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA

O processo eletroquímico foi realizado em um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 204 (Metrohm Autolab). A síntese eletroquímica foi realizada com duas hastes de grafite reutilizadas de pilhas descarregadas e descartadas como precursores de C-dots. Os eletrodos foram lixados com lixa d'água n° 1200, e logo em seguida passaram por processo de limpeza através da lavagem com HCl diluído (20% m/v) (TIWARI *et al.*, 2017) após isto, foram fervidos com água deionizada por 5 minutos para remover resíduos de impurezas e então submetidos a esfoliação eletroquímica.

A célula eletroquímica foi montada empregando-se a configuração de dois eletrodos de grafite (catodo e anodo) conectados a um potenciostato, como eletrólito suporte foi empregada solução de ácido cítrico (0,1 mol L⁻¹) e NaOH (2 mol L⁻¹) (AHIRWAR; MALLICK; BAHADUR, 2017). O potenciostato foi responsável pela aplicação da diferença de potencial na célula eletroquímica e o procedimento de esfoliação do grafite foi realizado à temperatura ambiente. Para aplicação do potencial constante empregou-se uma técnica potenciostática (cronoamperometria), em diferentes valores de potenciais: 4 V, 5 V, 6 V, 7 V, 8 V e 9 V, por 30 minutos. Após aplicação do potencial os eletrodos foram lavados em água deionizada e secos em estufa à temperatura de 50 °C por 30 minutos, e deixados esfriar à temperatura ambiente. Os eletrodos de trabalho foram pesados antes e depois de cada procedimento, a fim de estimar a concentração de C-dots formada em cada procedimento. Essas amostras serão identificadas como C-dot-EQ.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS C-DOTS

Foram utilizadas técnicas de caracterização para avaliar as propriedades ópticas, eletroquímicas e morfológicas das nanopartículas obtidas através dos dois métodos de síntese. As análises foram realizadas através de Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR – *do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), Medidas de Fotoluminescência (PL – *do inglês Photoluminescence*) e Espectroscopia de Absorbância no ultravioleta – visível (UV-Vis), Voltametria Cíclica (CV – *do inglês Cyclic Voltammetry*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *do inglês Transmission Electron Microscopy*) e Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS – *do inglês Dynamic Light Scattering*).

4.3.1 Caracterizações das propriedades ópticas

4.3.1.1 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Nesta técnica foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu modelo UV-1800, que opera em uma faixa de comprimento de onda entre 190 a 1100 nm ($\pm 0,1$ nm), com velocidade de varredura de 2 a 3000 nm/min. A fonte de radiação é uma lâmpada halógena de 20W e lâmpada de arco de D₂. Para estas análises a amostra foi inserida *in situ* em uma cubeta de absorvância de quartzo que permite medidas em comprimentos de onda abaixo de 300 nm, e realizadas no Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Sensores (LAAES) da UFSC Campus Blumenau. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimentos de onda de 190 a 1100 nm.

4.3.1.2 Medidas de Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas através da quantização do espectro de emissão da amostra, a fim de se obter os valores de intensidade de luminescência dos C-dots. O equipamento utilizado foi um espectrômetro compacto da marca Thorlabs com resolução de 2 nm, que tem a característica de receber sinais de emissão da amostra na faixa de 200 a 1000 nm, gerando gráficos de intensidade de emissão em unidades arbitrárias por comprimento de onda. A excitação das amostras foi realizada utilizando laser de diodo de 405 nm. Os espectros de emissão foram obtidos à temperatura ambiente, em células de quartzo de 1 cm de caminho óptico, e as análises realizadas no Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas- LabNanO, Campus Blumenau.

4.3.2 Caracterizações de estrutura molecular, estabilidade e morfologia

4.3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Para caracterizar e obter informações da estrutura molecular dos C-dots foi empregada a FT-IR. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Frontier FTIR, da fabricante Perkin Elmer e os espectros foram avaliados por Refletância Total Atenuada (ATR), em números 450 cm^{-1} , com resolução 2 cm^{-1} e com média de 16 varreduras. As amostras foram gotejadas em lâmina de vidro e secas em dessecador a temperatura ambiente sob vácuo, formando um filme a partir da solução aquosa de C-dots. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia (TLE) da UFSC Campus Blumenau.

4.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para determinar a morfologia, a dispersão (possível formação de aglomerados) e obter um levantamento estatístico dos diâmetros dos C-dots, foi utilizada a TEM. As imagens de TEM foram realizadas por um equipamento JEM-1011 TEM, do LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) da UFSC Campus Florianópolis, com voltagem de aceleração máxima de 100 kV, destinado a análises de materiais semicondutores, metais e cerâmicos. As amostras após submetidas à membrana de diálise ($\text{MWCO} = 3500\text{ g mol}^{-1}$), foram precipitadas com etanol, centrifugadas e gotejadas em um *grid* de cobre/carbono e seca ao ar, e então levada ao equipamento para análise, com resolução de ponto de 0,45 nm e resolução de linha de 0,20 nm e Magnificação: 800x a 600.000x.

4.3.2.3 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Para obter informações sobre o tamanho das nanopartículas em solução e carga superficial, será realizada a técnica de DLS. As soluções foram analisadas em um ângulo fixo de 173° , em um instrumento Zetasizer Nano ZS da marca Malvern. As análises foram realizadas em cubetas de poliestireno (ZHOU *et al.*, 2012).

4.3.3 Caracterização das propriedades eletroquímicas

4.3.3.1 Voltametria Cíclica (CV)

Através da CV foram estimados os valores de potencial de oxidação dos C-dots, através do estudo de superfície das nanopartículas, ou seja, da interface casca/núcleo. Os valores de potenciais de início de pico foram empregados para estimar os níveis de energia de HOMO

e LUMO dos C-dots sintetizados. As análises foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro de três eletrodos, o eletrodo de trabalho de carbono vítreo com filme de c-dots, o contra eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de referência de prata (Ag/AgCl). A Voltametria Cíclica foi realizada em um equipamento Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 204 (Metrohm Autolab), as medidas voltamétricas foram realizadas em filme fino, que foram produzidos a partir de 10 μL da solução de c-dots em 1 μL de Nafion (Sigma-Aldrich) diluído em etanol (na proporção 1:9 em volume). Após realizada, a mistura foi levada à agitação por cerca de 1 minuto, e gotejado 1 μL da mistura sobre eletrodo de carbono vítreo e seco em dessecador a vácuo por 5 minutos, formando um filme fino. O eletrólito utilizado foi sal de tetrabutylamônio hexafluorofosfato (TBAPF₆) (Sigma-Aldrich), na concentração de 0,05 mol L⁻¹ em acetonitrila. As medidas foram realizadas em potencial variando de -3,0 V a +3,0 V vs. Ag/Ag⁺ (0,01 mol L⁻¹ de AgNO₃ em acetonitrila) com uma taxa de varredura de 100 mV s⁻¹ sob purga de argônio para remoção do oxigênio dissolvido no eletrólito.

4.4 FABRICAÇÃO DO FOTOANODO HÍBRIDO C-DOTS/TiO₂

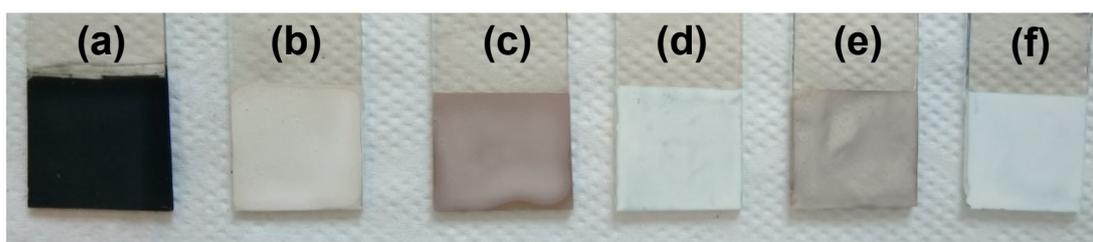
Esta etapa compõe a fase final do trabalho, em que os pontos quânticos obtidos foram aplicados em forma de tinta híbrida C-dots/TiO₂, compondo o fotoanodo de uma célula solar. Nesta seção do trabalho serão descritos o preparo da tinta, a construção da célula e as técnicas utilizadas para avaliar o uso dos C-dots como fotoanodo do sistema.

4.4.1 Preparação da tinta C-dots-TiO₂

Foi obtida uma pasta viscosa usando partículas de TiO₂ (Dinâmica) com adição de C-dots, a partir do método de Kusumawati e colaboradores (2014) modificado. Inicialmente, foram misturadas quantidades específicas de solução de C-dots (2,0 mL de ácido cítrico; 1,5 mL de ácido cítrico com cisteína; 1,5 mL de ácido cítrico com ureia; 2,5 mL da solução obtida por cronoamperometria empregando 6 V) em 200 mg de TiO₂, sob agitação vigorosa. A escolha dessas quantidades foi baseada em aspectos físicos relacionados à concentração, a amostra de C-dot-U por exemplo apresentava cor mais escura que a amostra de C-dot-EQ, ou seja, em concentração superior. A mistura foi levada à temperatura de 80 °C, em agitação por cerca de 3 minutos, resultando em uma pasta viscosa. A pasta obtida, semelhante a uma tinta foi aplicada diretamente na placa de vidro condutora (ITO - *do inglês Indium Tin Oxide*) pelo método *doctor-blade*, (aplicação de uma camada em um espaço do ITO isolado por fita adesiva), em uma área quadrada de 4 cm², e levada à estufa para tratamento térmico a 60 °C por 20 minutos, adaptado de Kontos e colaboradores (2007). A Figura 12 mostra as placas de ITO contendo: (a)

cátodo de carbono/ITO, (b) anodo de C-dot -AC/TiO₂/ITO, (c) anodo de C-dot -U/TiO₂/ITO, (d) anodo de C-dot -EQ/TiO₂/ITO, (e) anodo de C-dot-cis/TiO₂/ITO e (f) anodo TiO₂/ITO. Para o contra eletrodo, foi preparada uma camada de carbono (com fuligem de vela) em contato com outra placa condutora de ITO para compor o eletrodo positivo do circuito (AGNALDO; CRESSONI, 2006). As placas de ITO foram deixadas mergulhadas com acetona em ultrassom por 15 minutos e limpas com detergente, e água deionizada.

Figura 12 - Imagem dos eletrodos empregados para construção das DSSCs: (a) cátodo de carbono/ITO, (b) anodo de C-dot -AC/TiO₂/ITO, (c) anodo de C-dot -U/TiO₂/ITO, (d) anodo de C-dot -EQ/TiO₂/ITO, (e) anodo de C-dot-cis/TiO₂/ITO e (f) anodo TiO₂/ITO.



Fonte: Autora (2022).

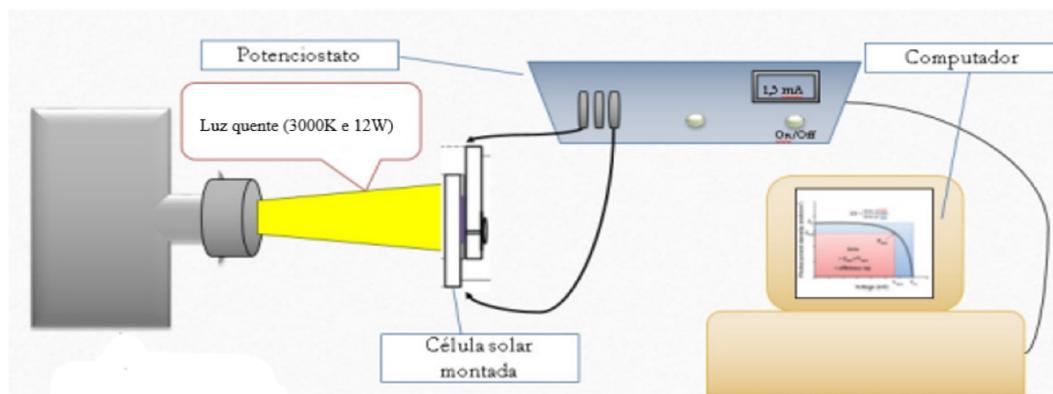
4.4.2 Construção da célula teste

A placa de ITO revestida com a tinta C-dots-TiO₂ é o fotoanodo da célula. A placa de ITO revestida com carbono é o cátodo, e os reagentes usados para compor o eletrólito foram: iodeto de sódio (NaI) e iodo (I₂) preparado na proporção de 10:1 em massa, dissolvidos em acetonitrila (FREITAS *et al.*, 2010).

4.4.3 Caracterizações da célula fotovoltaica

Após a aplicação e secagem das tintas híbridas para comporem os fotoanodos em células solares, foram efetuadas caracterizações de parâmetros fotoeletroquímicos, através da medição de curvas de corrente x voltagem ($j-V$). As medidas de desempenho das células fotovoltaicas foram analisadas a partir dos parâmetros de potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) a partir dos registros das curvas de $j-V$. Os registros foram obtidos em um equipamento Potenciostato/Galvanostato Metrohm Autolab, modelo PGSTAT 204, sob irradiação de uma lâmpada de luz quente de 3000 K e 12 W de potência, em uma configuração similar a representada na Figura 13.

Figura 13- Esquema para o procedimento de caracterização fotoeletroquímica para a célula fotovoltaica.



Fonte: Adaptado de SOARES, 2019.

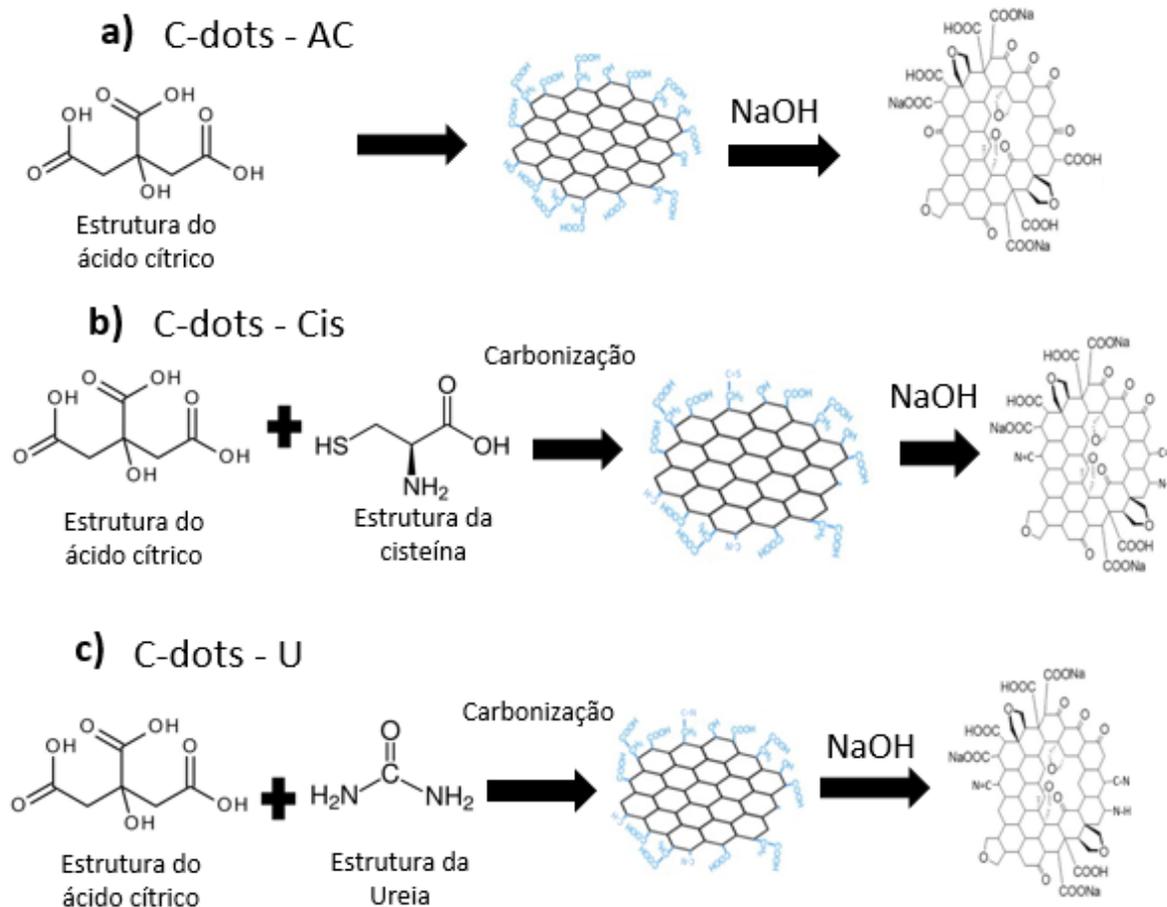
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPOSTA DOS MECANISMOS DE OBTENÇÃO DOS C-DOTS

5.1.1 Síntese térmica dos C-dots

A síntese usando apenas ácido cítrico como precursor (Figura 14-a) ocorre inicialmente com a carbonização da molécula, que é convertida em pequenos pontos grafiticos pelo processo térmico à alta temperatura (180 °C). Os pontos grafiticos sofrem difusão e condensação, para formar C-dots contendo diferentes grupos derivados do oxigênio, como grupos carboxílicos e epóxidos no plano basal e na borda (ZHENG *et al.*, 2011) (Figura 14-a). Na dopagem com cisteína, a formação dos C-dots ocorre simultaneamente a funcionalização, em que os grupos contendo nitrogênio e enxofre são ancorados de forma estável na superfície dos C-dots devido às ligações químicas (Figura 14-b). O processo de dopagem com ureia ocorre em duas etapas, a primeira é a pirólise térmica do ácido cítrico (com ponto de fusão de 156 °C) e da ureia (ponto de fusão de 135 °C). Nessa etapa, há a formação de grande quantidade de radicais livres, como $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{OH}$, e radicais amino ($\cdot\text{NH}_2$). Na segunda fase, ocorre a formação de C-dots e a dopagem com nitrogênio, introduzindo um novo tipo de estado de superfície, diferentemente da síntese contendo apenas ácido cítrico (Figura 14-c) (VERCELLI *et al.*, 2021).

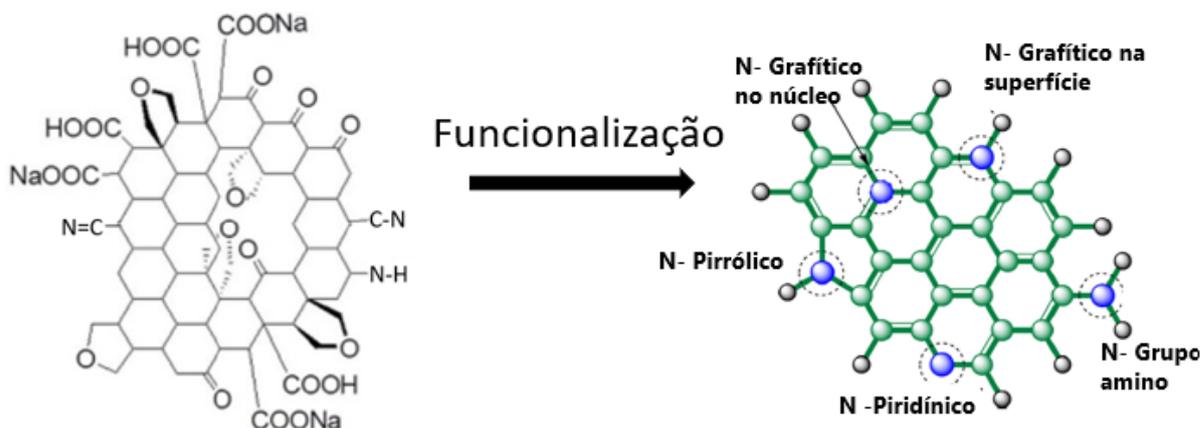
Figura 14- Representação esquemática da possível reação de desidratação e carbonização do ácido cítrico (a), ácido cítrico e cisteína (b) e ácido cítrico e ureia (c).



Fonte: Autora (2022).

Além disso, a carbonização dos precursores via rota térmica, pode levar a inserção de átomos dopantes tanto no núcleo dos C-dots, pela substituição de alguns dos átomos de carbono por átomos de nitrogênio na rede hexagonal dos C-dots, ou grupos contendo N nas bordas. Os tipos mais comuns de N-átomos encontrados em N-C-dots são centros gráficos, piridínicos, pirrólicos e amino, conforme representado na Figura 15 (VERCELLI et al., 2021). Assim, os elétrons aprisionados pelos novos estados são capazes de um melhor rendimento de recombinação do par elétron-buraco, o que pode indicar um maior rendimento em fotocorrente em comparação com as demais estruturas propostas (DONG *et al.*, 2013).

Figura 15 - Tipos Comuns de dopagem/funcionalizações com nitrogênio em C-dots. Verde, azul e cinza representam átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente.



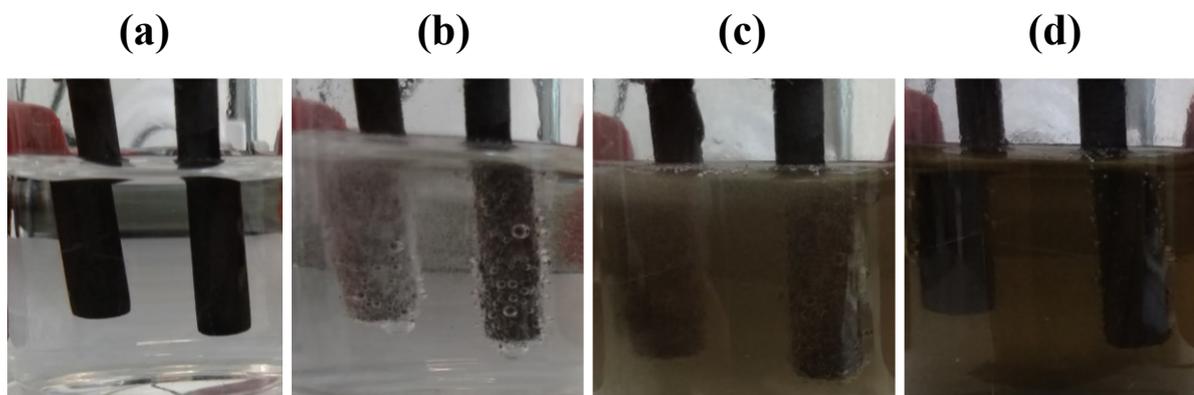
Fonte: Adaptado de VERCELLI *et al.* (2021).

5.1.2 Síntese eletroquímica dos C-dots

A síntese eletroquímica foi realizada via esfoliação eletroquímica de um bastão de grafite imerso em eletrólito obtido pela combinação de um ácido fraco (ácido cítrico) e uma base forte (hidróxido de sódio), que resulta na produção de citrato de sódio e água na solução. Durante a síntese ocorre a degradação gradual do ânodo à base de carbono para gerar os núcleos de carbono das nanopartículas. Empregou-se o modo potenciostático, sob diferentes potenciais: 4 V, 5 V, 6 V, 7 V, 8 V e 9 V, usando uma célula não dividida com dois bastões de grafite como cátodo e ânodo. Durante o processo de oxidação eletroquímica para geração de C-dots, o eletrólito foi adquirindo uma coloração marrom/amarelada com o tempo (Figura 16), enquanto visualmente o bastão de grafite foi se tornando mais poroso na sua superfície. Durante a aplicação dos potenciais selecionados gases foram produzidos no ânodo e no cátodo (Figura 16-b) devido à eletrólise da água, conforme semirreações representadas nas Equações (1) e (2) (CRAMER; COVINO Jr., 2005):



Figura 16 - Imagem da solução da síntese eletroquímica: (a) antes da aplicação do potencial, (b) aplicação de 6 V em 0 minutos, (c) aplicação de 6 V durante 15 min, (d) aplicação de 6 V após 30 min.



Fonte: Autora (2022).

Além disso, intermediários ativos, como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) também podem ser gerados na interface do eletrodo de grafite devido ao alto sobrepotencial anódico aplicado (por exemplo, 6 V), conforme semirreação representada na Equação (3) (CRAMER; COVINO JR., 2005):



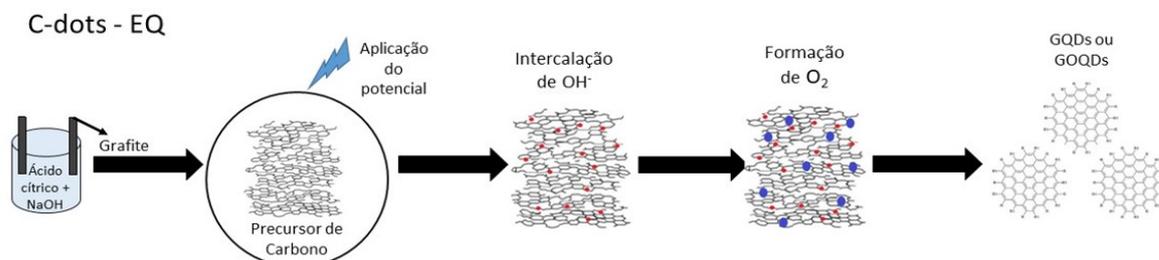
Os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e não seletivos e corroem o bastão de grafite, causando a esfoliação rápida das folhas de grafite, contribuindo para o aumento de partículas oxidadas na solução.

O mecanismo de produção do C-dots tem origem no rompimento das ligações C-C pelo campo elétrico, o esquema do mecanismo proposto está representado na Figura 17. Quando o potencial elétrico é aplicado, induz a intercalação de ânions (íons OH^-) entre as camadas de grafite do bastão de grafite (ânodo), a partir do efeito do campo elétrico. Esses íons OH^- , que ocupam as lacunas de van der Waals, são oxidados a oxigênio, conforme semirreação anódica, e a formação de moléculas gasosas cria uma pressão entre as camadas de grafite resultando na esfoliação da superfície do bastão. Conforme relatado por Ahirwar e colaboradores (2017), a razão molar entre NaOH e ácido cítrico no eletrólito, altera a concentração de grupos funcionais ricos em oxigênio na superfície das partículas, dessa forma, empregando-se uma quantidade superior de NaOH (2 mol L^{-1}) em relação ao ácido cítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), um estado mais oxidado das partículas pode ser obtido.

Conforme visto na Figura 23, os tamanhos médios dos C-dots obtidos em 4 V, 5 V, 6 V, 7 V, 8 V e 9 V parecem não variar, uma vez que não são observadas variações nos comprimentos de onda bandas de absorção (Figura 23) ou na PL (Figura 28 (a) para diferentes

valores de potencial de síntese, indicando que o potencial aplicado desempenhou um papel fundamental na concentração de partículas geradas, mas uma baixa contribuição no controle do tamanho dos C-dots.

Figura 17 - Representação esquemática do processo de esfoliação eletroquímica do grafite na presença dos íons OH^- intercalados e produção de oxigênio.

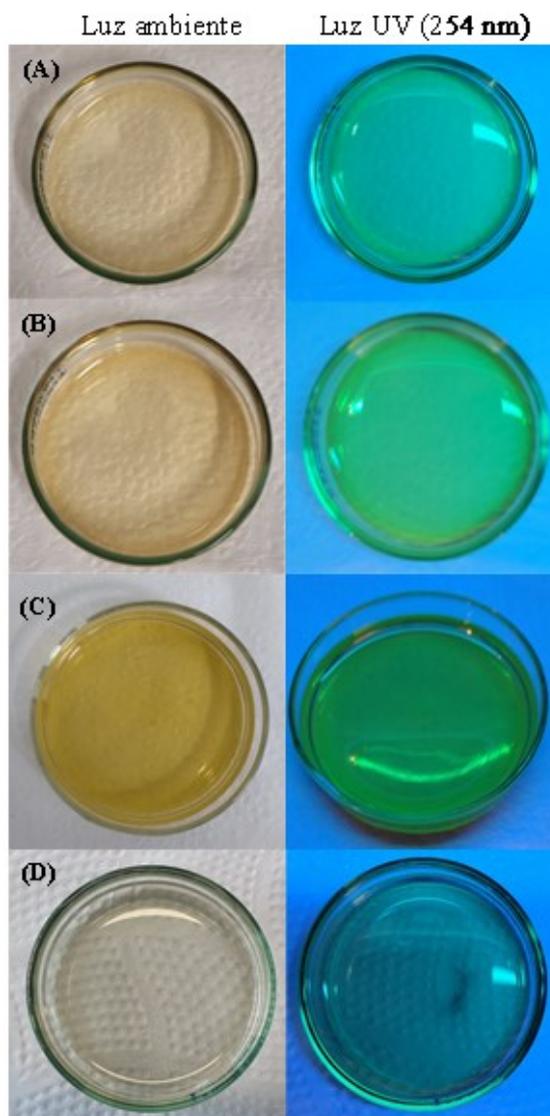


Fonte: Autora (2022).

5.1.3 Obtenção de C-dots

Após as sínteses das duas rotas propostas, avaliou-se a formação de possíveis nanoestruturas de carbono. Como primeira evidência, e controle do processo de síntese, a existência dessas nanoestruturas nas soluções obtidas foi investigada observando-se a capacidade de emissão da solução quando irradiada por uma fonte de luz UV (254 nm). Conforme mostrado na Figura 18, as soluções de C-dots sob luz ambiente, apresentam coloração amarela (síntese eletroquímica) ou marrom (síntese térmica), e quando irradiada por luz UV (254 nm), apresentam uma forte emissão na região do verde do espectro eletromagnético. Após essa etapa, as amostras foram então submetidas a medidas empregando a técnica de TEM, conforme discutido na seção de caracterização morfológica dos C-dots.

Figura 18 - Imagens da solução de Carbon Dots quando exposta a luz ambiente (esquerda) e luz UV (254 nm) (direita) para: (A) C-dot-AC, (B) C-dot-U, (C) C-dot-Cis e (D) C-dot-EQ.



Fonte: Autora (2022).

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

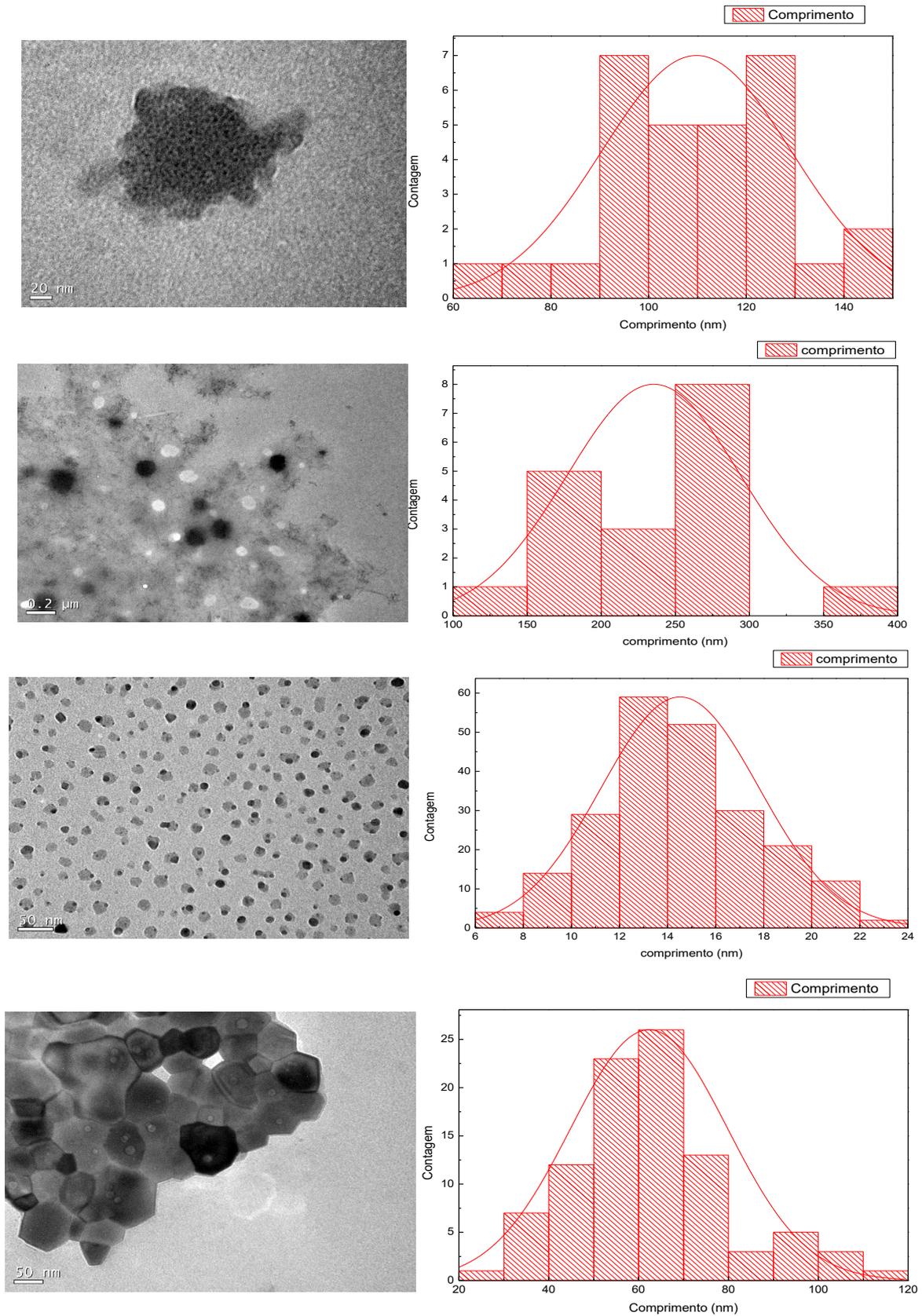
5.2.1 Tamanho e morfologia

A Figura 19 mostra as micrografias obtidas por TEM para as amostras (a e b) C-dot-AC, (c) C-dot-U, (d) C-dot-EQ e (e e f) C-dot-Cis. Os aglomerados se apresentaram em tamanhos variáveis, sendo observadas desde estruturas micrométricas até estruturas nanométricas, contudo, nas imagens obtidas pode ser observada a presença de várias estruturas com tamanhos inferiores a 100 nm, como visto no histograma (Figura 19). A partir das imagens é possível observar que houve aglomeração das partículas na solução ou quando secas no *grid* para análise, sendo a amostra mais dispersa aquela obtida pela síntese eletroquímica (Figura

18-D). O tamanho de partículas obtido por TEM foi maior que o esperado para os efeitos eletrônicos e ópticos observados nos materiais sintetizados. As análises empregando DLS, em soluções não dialisadas, mostrou amostras com alta dispersão de tamanhos de partículas, conforme apresentado na Figura 19. Uma análise mais detalhada das estruturas obtidas em cada síntese mostra a presença de aglomerados e nanoestruturas de carbono isoladas com morfologia quase-esférica. O tamanho médio obtido por TEM para os C-dots-AC foram de $109,81 \pm 19,4$ nm. Para os C-dots-U o tamanho médio é de $235,48 \pm 58,58$ nm, enquanto o tamanho médio para os C-dots-Cis foi de $62,32 \pm 17,47$ nm, e para os C-dots-EQ o tamanho médio estimado foi de $14,52 \pm 3,28$ nm. As amostras C-dot-AC, C-dot-U, C-dot-Cis apresentaram tamanhos médios muito superiores aos esperados, além de agregado, isso ocorreu após a etapa de diálise, sendo as partículas menores perdidas durante esse processo de purificação devido ao valor de corte da membrana empregada (3500 g mol^{-1}), mas que puderam ser observadas nas análises de DLS (Figura 20).

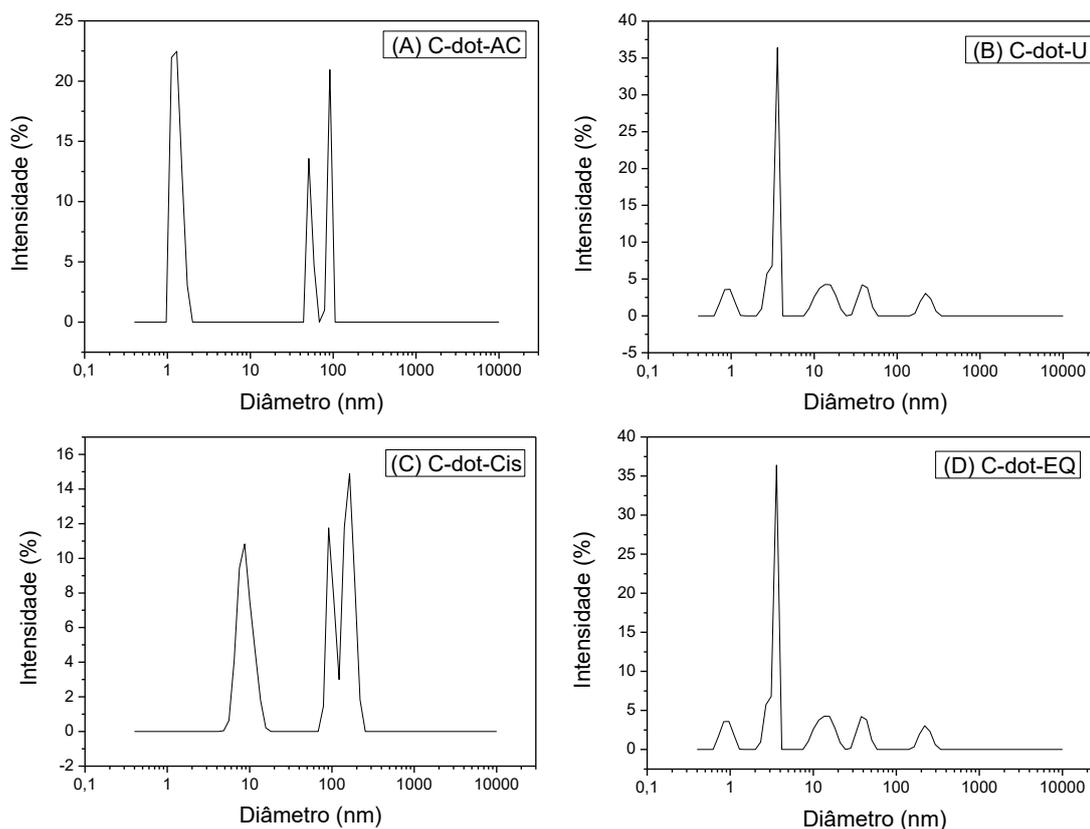
Não foi possível determinar através do tamanho médio das partículas obtido por TEM se houve formação de GQDs ou CQDs, e em parte, isto se deve ao estado de aglomeração das nanoestruturas, o que inviabiliza determinar o tamanho do núcleo das nanoestruturas. Porém conforme relatado em trabalhos semelhantes, em CQDs há uma fotoluminescência azul característica (devido aos estados intrínsecos) e fluorescência verde em GQDs (devido aos estados extrínsecos). Outra característica a ser analisada é que os CQDs possuem poucos, ou em estados puros, nenhum defeito característico de grupos oxigenados (LIU, *et al.*, 2015).

Figura 19- Imagens de TEM da solução obtida da síntese de C-dots e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos dos C-dots para: (a e b) C-dot-AC, (c e d) C-dot-U, (e e f) C-dot-EQ e (g e h) C-dot-Cis.



Fonte: Autora (2022).

Figura 20 - Distribuição de aglomerados e agregados de C-dots, obtidas através da técnica de espalhamento dinâmico de luz para: (A) C-dot-AC, (B) C-dot-U, (C) C-dot-Cis e (D) C-dot-EQ.



Fonte: Autora (2022).

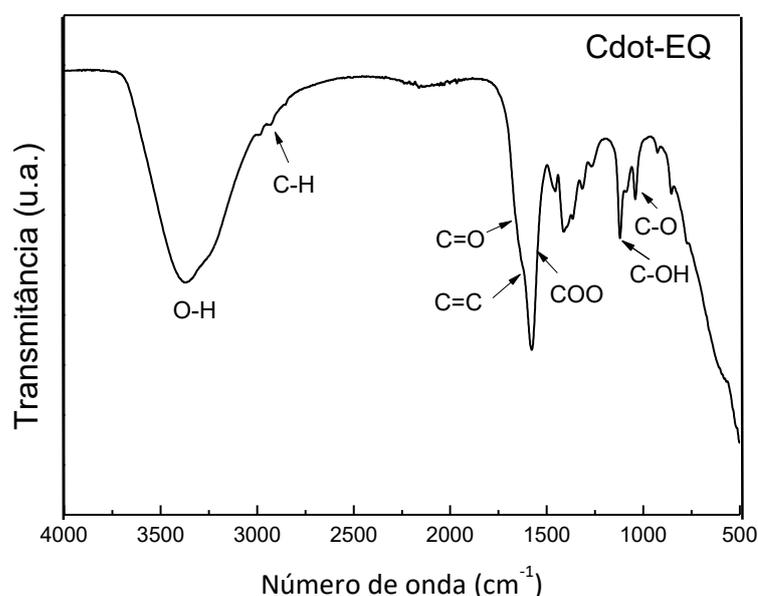
5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Considerando os materiais de partida e as estratégias sintéticas selecionadas, espera-se que a composição dos C-dots contenha oxigênio, hidrogênio e carbono, além de átomos dopantes como nitrogênio e enxofre. Os C-dots sintetizados a partir da oxidação do grafite como precursor de carbono, podem conter em sua superfície grupos hidroxila, epóxi ou éter, ácido carboxílico ou carboxila. Os mesmos grupos podem ser observados nas sínteses térmica, acrescidos de possíveis grupos originados pelos átomos dopantes. Portanto, empregou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para analisar os possíveis grupos contendo de superfície dos C-dots sintetizados. As bandas observadas indicam que existem muitos grupos oxigenados que melhoram a hidrofiliabilidade e estabilidade dos C-dots em meio aquoso (BAYAT & SAIEVAR-IRANIZAD, 2018).

Os C-dots obtidos a partir da esfoliação eletroquímica do grafite (Figura 21), mostram várias bandas associadas a grupos oxigenados. Uma banda principal em 3370 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H, além disso, os C-dots exibiram uma pequena banda

atribuída às vibrações de estiramento de C-H em 2927 cm^{-1} . A região de 1750 cm^{-1} a 1495 cm^{-1} pode apresentar diversas bandas sobrepostas, com base na composição dos materiais precursores dos C-dots, para uma amostra que contém ligações duplas conjugadas, as bandas em 1645 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento da ligação C=C conjugada simétrica e assimétrica, respectivamente. A banda em 1650 cm^{-1} também pode ser atribuída ao alongamento C=O da porção carboxila, já as bandas em 1556 cm^{-1} e 1405 cm^{-1} indicam a presença do estiramento COO^- assimétrico e simétrico dos carboxilatos (WEI *et al.*, 2022), uma banda de estiramento C-OH em 1122 cm^{-1} , uma banda de estiramento C-O em 1041 cm^{-1} (KIM *et al.*, 2015). Esses resultados indicam que existem vários grupos de oxigenados (C=O e C-O) nas superfícies dos C-dots (TAJIK *et al.*, 2020).

Figura 21 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para a amostra C-dot-EQ.



Fonte: Autora (2022).

Nas sínteses térmicas, o FT-IR foi utilizado para explorar os grupos funcionais de superfície e fornecer evidências da conversão do ácido cítrico em C-dots (possivelmente GQDs), assim como a tentativa de dopagem com átomos de nitrogênio (adição de ureia) e nitrogênio e enxofre (com a adição de cisteína). Para as referidas sínteses, as ligações C-H nas moléculas de ácido cítrico são gradualmente oxidadas e ligações C-C são quebradas ou se recombinam. Dessa forma, as moléculas de ácido cítrico são carbonizadas continuamente e os grupos carboxila na superfície formam os pontos quânticos de carbono carboxílico (HAO *et al.*, 2018). Nesse processo, o ácido cítrico é desidratado para formar ligações C=C, unidade

elementar de C-dots, visível nos três espectros FTIR ($\sim 1665 \text{ cm}^{-1}$), referentes às sínteses térmicas.

A amostra C-dot-AC (Figura 22) apresentou uma banda em torno de 3320 cm^{-1} atribuído à vibração de estiramento do grupo hidroxila (O-H), enquanto o sinal em torno de 2928 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C-H, indicando que a grafitação não foi completa, uma vez que exhibe átomos de carbono alifáticos, ou seja, o grupo CH nas bordas dos C-dots. As bandas em 1122 cm^{-1} e 1041 cm^{-1} sugerem a presença de grupos funcionais C-OH e C-O, respectivamente. As bandas em 1565 cm^{-1} e 1399 cm^{-1} indicam a presença do estiramento COO^- assimétrico e simétrico dos carboxilatos. Considerando que a amostra contém ligações duplas conjugadas, as bandas de absorção em 1668 cm^{-1} e 1566 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento da ligação C=C conjugada simétrica e assimétrica, respectivamente, mostrando que a composição dos grupos de superfície gerados pela decomposição térmica do ácido cítrico produziu grupos de superfície similares aos C-dots obtidos por síntese eletroquímica.

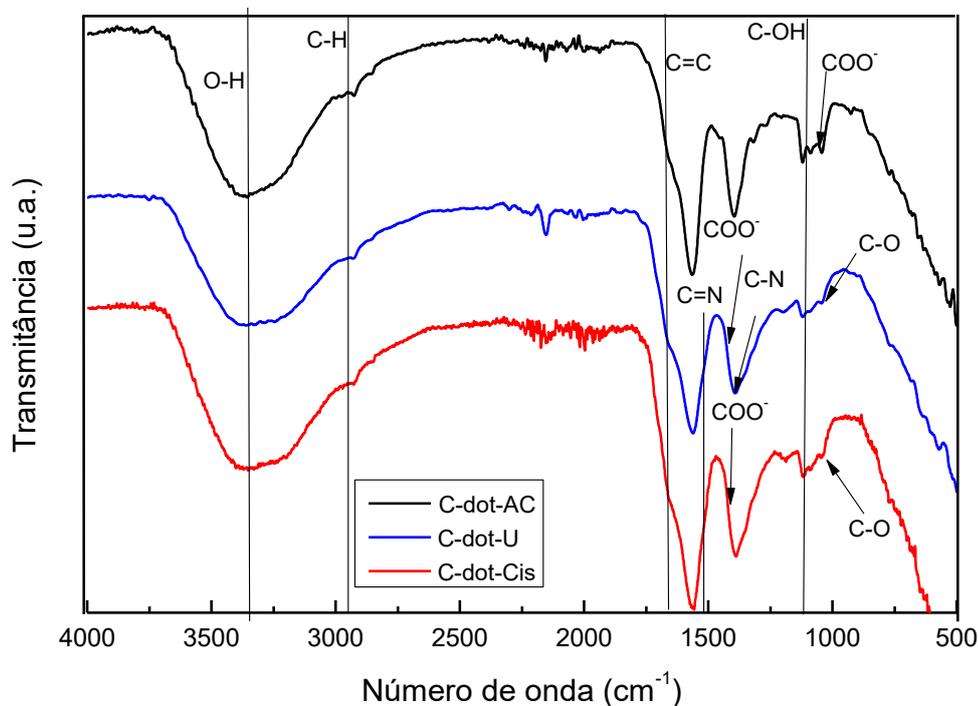
As amostras C-dot-U e C-dot-Cis (Figura 22), sintetizadas com o intuito de dopar a superfície dos C-dots com grupos funcionais a base de nitrogênio e de enxofre/nitrogênio, respectivamente, apresentaram as mesmas bandas observadas no espectro da amostra de C-dot-AC. As bandas observadas para C-dot-U foram: 3374 cm^{-1} (O-H), 2925 cm^{-1} (C-H), 1668 cm^{-1} e 1566 cm^{-1} (C=C), 1570 e 1390 cm^{-1} (COO^-), 1120 cm^{-1} (C-OH) e 1041 cm^{-1} (C-O). Além das bandas citadas, a amostra C-dot-U apresentou uma banda em 1505 cm^{-1} e uma banda em 1393 cm^{-1} que sugere a presença do grupo C=N e C-N, respectivamente (STRAUSS *et al.*, 2020). O estiramento N-H não pôde ser diferenciado da banda O-H devido a sobreposição das bandas. As bandas observadas para amostra C-dot-Cis foram: 3374 cm^{-1} (O-H), 2925 cm^{-1} (C-H), 1668 cm^{-1} e 1566 cm^{-1} (C=C), 1570 e 1390 cm^{-1} (COO^-), 1120 cm^{-1} (C-OH) e 1041 cm^{-1} (C-O). Além das bandas citadas, as amostras C-dot-U e C-dot-Cis apresentaram uma banda em 1507 cm^{-1} e uma banda em 1392 cm^{-1} que sugere a presença do grupo C=N e C-N, respectivamente. Não foi observado nenhuma banda predominante em 1194 cm^{-1} , o que sugere a inexistência do grupo ao C=S na estrutura obtida.

Além de confirmar a hidrofiliabilidade dos C-dots obtidos por síntese térmica devido a carbonização incompleta do ácido cítrico (PIMPANG *et al.*, 2018), os resultados da FT-IR também confirmam a dopagem na estrutura dos C-dots com N nas amostras contendo ureia e cisteína.

Os espectros FTIR obtidos para os C-Dots obtidos por síntese eletroquímica e térmica mostram diferenças significativas na região localizada ao redor de 1000 cm^{-1} , característica de

estiramento C-O. A amostra obtida por síntese eletroquímica apresentou maior absorção nessa região do espectro, enquanto os C-Dots tratados com NaOH apresentaram menor absorção devido a eliminação de estruturas menores, mais oxidadas. A desoxigenação com solução de NaOH promove a redução de grupos epóxido e hidroxila, mantendo grupos carbonilas na estrutura (THOMAS *et al.*, 2013).

Figura 22 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para as sínteses hidrotérmicas.



Fonte: Autora (2022).

Na Tabela 1 são apresentadas as principais bandas de infravermelho (IV) observadas para os C-dots obtidos nas diferentes sínteses realizadas.

Tabela 1 - Principais bandas de IV dos materiais sintetizados.

Material	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
C-dots- EQ	3370	O-H
	2927	C-H
	1650	C=O
	1645 e 1580	C=C
	1555 e 1405	COO ⁻
	1122	C-OH
	1041	C-O
C-dots- AC	3320	O-H
	2928	C-H

	1668 e 1566	C=C
	1565 e 1399	COO ⁻
	1122	C-OH
	1041	C-O
	3374	O-H
	2925	C-H
	1668 e 1566	C=C
C-dots-U	1570 e 1390	COO ⁻
	1120	C-OH
	1041	C-O
	1507 e 1392	C=N e C-N
	3374	O-H
	2925	C-H
	1668 a 1570	C=C
C-dots-Cis	1570 e 1390	COO ⁻
	1120	C-OH
	1041	C-O
	1507 e 1392	C=N e C-N

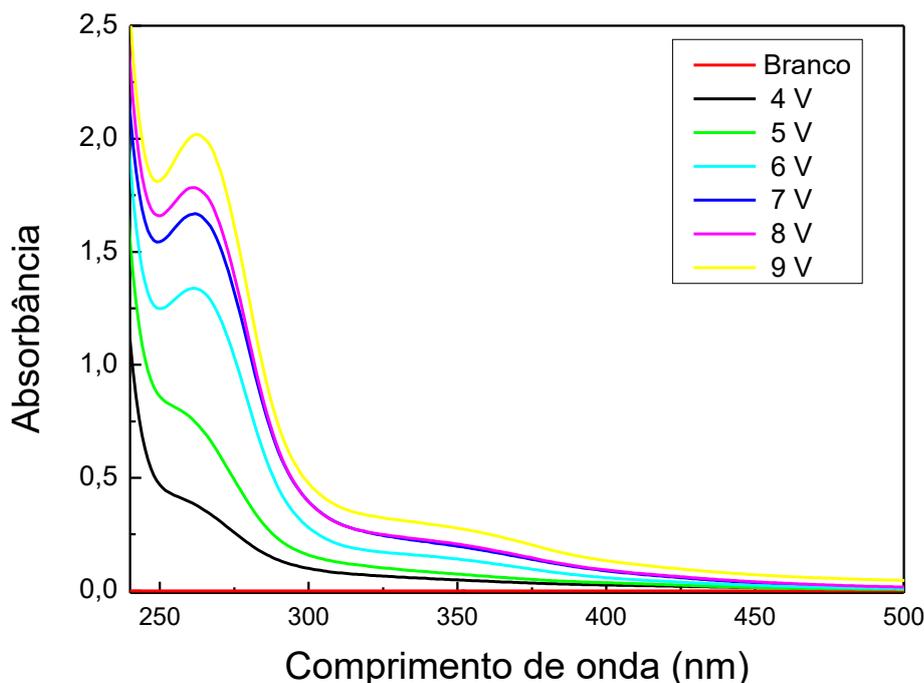
Fonte: Autora (2022).

5.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

5.4.1 Espectroscopia de Absorbância

A Figura 23 mostra os espectros de absorvância para as amostras das sínteses eletroquímicas, em que é possível observar que não houve alterações como deslocamento de bandas, ou formato da curva, apenas no pico de absorção, o que provavelmente indica que ao aplicar diferentes potenciais, a concentração dos C-dots aumentou, mas resultou na formação das mesmas estruturas. A Figura 23 também ilustra a absorção típica de derivados de grafeno, na região UV (200 – 300 nm) (ESSNER & BAKER, 2017). É possível observar a formação de duas bandas principais, em todas as sínteses obtidas pela esfoliação eletroquímica do grafite em diferentes potenciais, nos comprimentos de onda de 260 nm e 356 nm para o espectro de absorção, indicando que existem duas transições eletrônicas, que correspondem a excitação dos elétrons nos estados inferiores, (HOMO) para os estados superiores (LUMO) (DWANDARU *et al.*, 2020). Essas bandas de absorção são atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ (devido às ligações C=C do núcleo grafitico) e $n-\pi^*$ (relacionados ao grupo C=O, ou outros grupos funcionais localizados na superfície dos C-dots), resultados que demonstram alinhamento com outros trabalhos realizados (REMLI & AZIZ, 2020; ALAM *et al.*, 2015).

Figura 23 - Espectros de absorbância para as amostras de síntese eletroquímica, em diferentes potenciais (4 V, 5 V, 6 V, 7 V, 8 V e 9 V).



Fonte: Autora (2022).

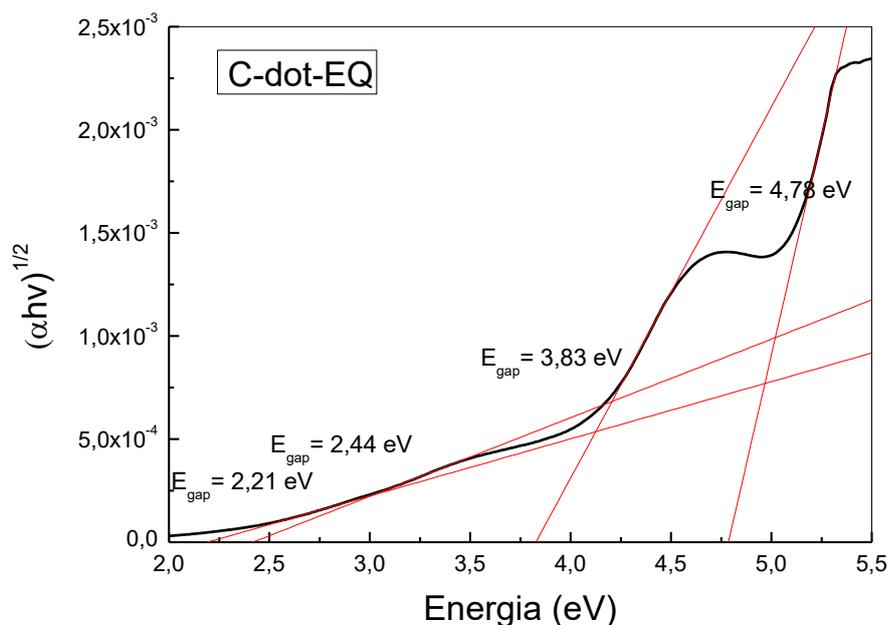
De forma geral, os C-dots normalmente mostram absorção óptica na região UV com uma cauda que se estende até a região visível do espectro. A maioria das nanoestruturas obtidas por síntese através da oxidação eletroquímica tem uma banda de absorção em torno de 260 a 320 nm (LI *et al.*, 2012). Esse padrão se mostra presente em todos os potenciais aplicados (4V, 5 V, 6 V, 7 V, 8 V e 9 V).

Para cálculo dos valores de *bandgap* óptico (E_g^{opt}), foi utilizado o método Tauc, (DWANDARU *et al.*, 2020), considerando que o início da absorção indica o valor do E_g^{opt} . O valor do E_g^{opt} , e o coeficiente de absorção α estão relacionados através da equação de Tauc (4):

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton, B é uma constante de proporcionalidade e n é um expoente que é igual a 1/2 para transições diretas e igual a 2 para transições indiretas (MASTERI-FARAHANI & ASKARI, 2019). Os valores de E_g^{opt} estimados para a síntese eletroquímica podem ser vistos na Figura 24 e Tabela 2.

Figura 24 - Gráfico de Tauc para o C-dot-EQ obtido em 6 V.



Fonte: Autora (2022)

Os dados obtidos revelaram quatro regiões lineares, absorções associadas aos valores de $E_{\text{gap}} = 2,21; 2,44; 3,83$ e $4,78$ eV respectivamente. A existência de mais de um *gap* é devido à presença dos múltiplos estados de superfície entre o HOMO e o LUMO, que possibilita transições óticas adicionais à transição HOMO-LUMO (ou banda-banda). Esses dados estão em aproximação com resultados obtidos através dos potenciais de redução e oxidação, de $2,07$ e $2,81$ eV (Tabela 3).

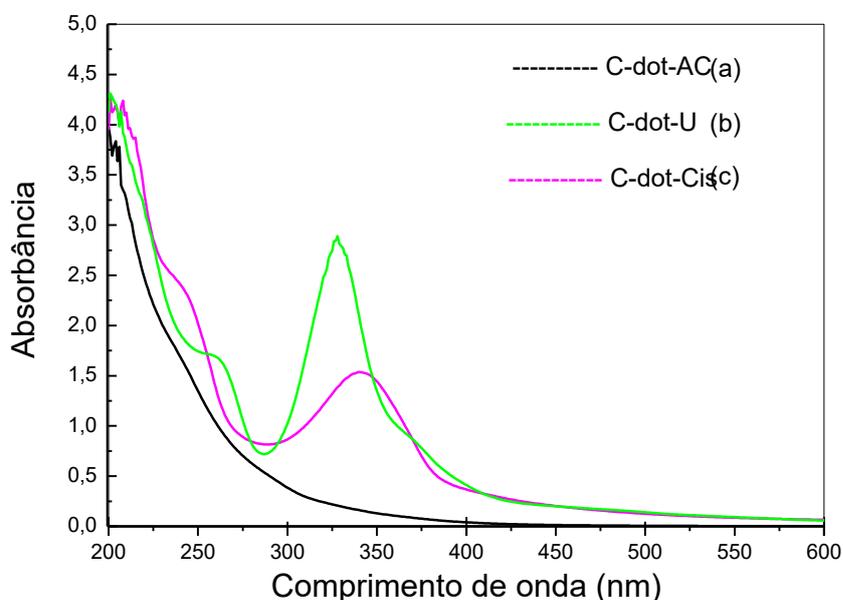
Os espectros de absorção para as amostras das sínteses térmicas, indicados na Figura 25, revelam que houve a formação de diferentes estruturas, uma vez que as bandas de absorção são diferentes nas três amostras.

No que diz respeito à absorbância nas sínteses térmicas, a Figura 25 mostra as bandas de absorção para C-dot-AC (a), C-dot-Cis (b) e C-dot-U (c). É possível observar que o espectro de absorção UV-Vis do C-dot-AC exibe uma banda discreta em 240 nm correspondendo às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ (das ligações C=C e C=O) (TAM *et al.*, 2015). Além disso, a absorção inicia em aproximadamente 400 nm, enquanto para as amostras dopadas o início se dá em 600 nm, indicando que a dopagem favorece a absorção em região menos energética do espectro eletromagnético em comparação aos C-dots compostos por apenas ácido cítrico, o que pode indicar uma vantagem na aplicação em uma célula fotovoltaica.

O espectro de C-dot-Cis indica a formação de uma banda de absorção bem definida em 340 nm e outro em 234 nm. A absorção em 234 nm possui banda pouco definida, o que

sugere que o comportamento de fotoluminescência observado tem origem, na sua maior parte, como resultado das transições nos grupos de superfície (DONG *et al.*, 2013).

Figura 25 - Espectros de absorção UV-vis para as amostras das sínteses térmicas: (a) C-dot-AC, (b) C-dot-U e (c) C-dot-Cis.



Fonte: Autora (2022).

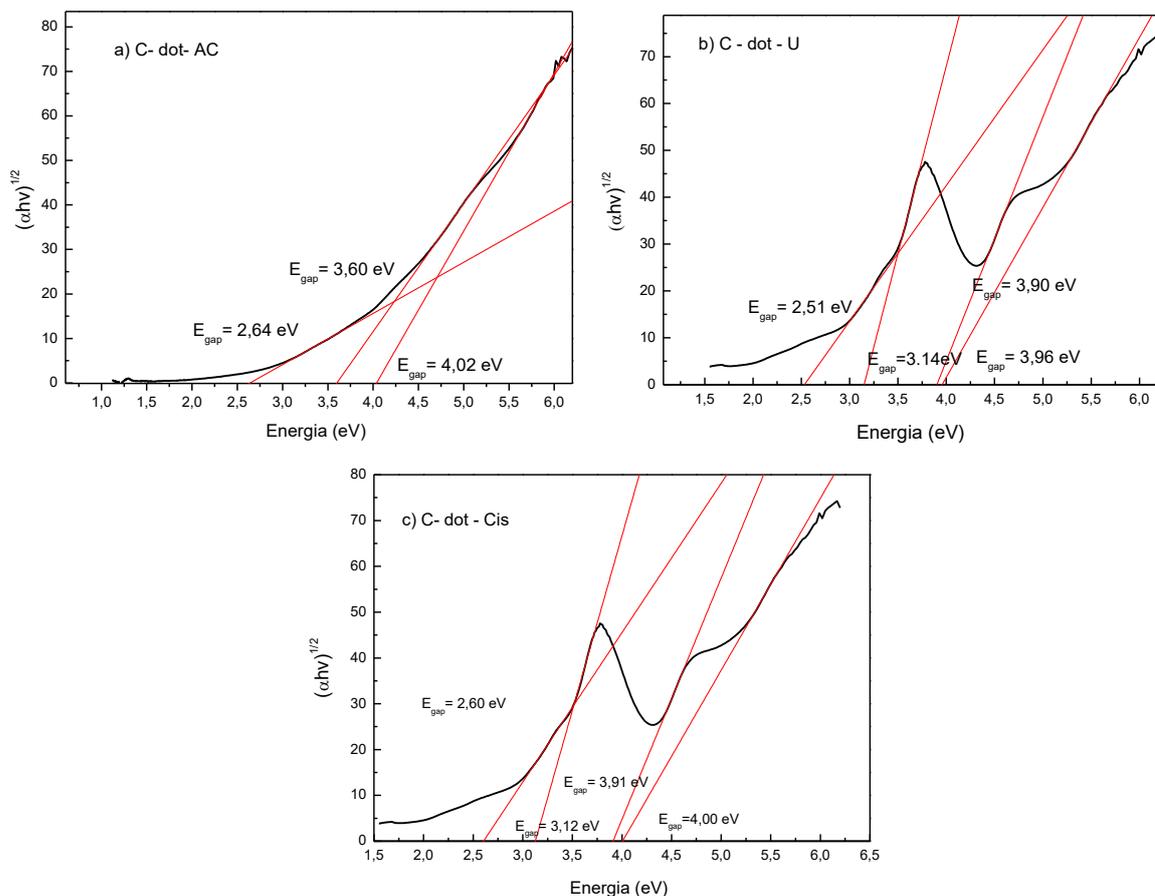
Ainda é possível afirmar de acordo com os dados de absorção que o espectro de absorção UV-Vis para a amostra de C-dots-U indica uma banda em 255 nm, correspondente à transição $\pi-\pi^*$ do carbono sp^2 e outra banda aparente em 328 nm, correspondente à transição $n-\pi^*$ sugerindo a existência de grupos funcionais de possíveis grupos C=O ou C=N na estrutura do C-dot (VERCELLI *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2020). É importante ressaltar que a banda de absorção pode ser inferida a partir do estado de transição do gap óptico devido ao aparecimento de grupos funcionais como por exemplo C=O, C-N, e C=N (GU *et al.*, 2020).

A espectroscopia de UV-Vis em nanopartículas pode ser útil na determinação da variação do tamanho médio, através da observação da posição e da largura do primeiro máximo de absorção. Quanto mais larga for a banda relativa ao primeiro máximo de absorção, mais larga a distribuição de tamanhos médios obtidos (SANTOS *et al.*, 2008). Dessa forma, pode-se afirmar que o tamanho médio teve menor variação nos C-dots obtidos na síntese eletroquímica (Figura 23), em comparação com os espectros de absorção no UV-Vis das sínteses térmicas (Figura 25).

Os dados do gráfico de Tauc para as amostras térmicas revelam os valores de E_g^{opt} em diferentes subbandas, pelo menos três limiares de absorção, para cada uma das amostras. Os diferentes valores encontrados para cada amostra indicam diferentes centros de emissão,

podendo ser atribuídos aos diferentes grupos de superfície (BAYAT & SAIEVAR-IRANIZAD, 2018). Os gráficos de Tauc para as amostras obtidas na síntese térmica estão na Figura 26. A partir dos gráficos, fazendo o ajuste da parte linear dos espectros (linhas em vermelho) e extrapolando para o eixo x foram obtidos os valores de E_g^{opt} para as amostras (a) C-dot-AC, (b) C-dot-U e (c) C-dot-Cis. Os valores de E_g^{opt} são mostrados na Tabela 2.

Figura 26- Gráficos de Tauc para as sínteses térmicas: (a) C-dot-AC, (b) C-dot-U e (c) C-dot-Cis.



Fonte: Autora (2022).

Tabela 2 - Valores de *bandgap* óptico obtidos nas sínteses térmicas e síntese eletroquímica.

Amostra	$E_{g,1}^{opt}$ (eV)	$E_{g,2}^{opt}$ (eV)	$E_{g,3}^{opt}$ (eV)	$E_{g,4}^{opt}$ (eV)
C-dot-AC	-	2,64	3,60	4,02
C-dot-U	2,15	3,14	3,90	3,96
C-dot-Cis	2,60	3,12	3,91	4,00
C-dot-EQ	2,21	2,44	3,83	4,78

Fonte: Autora (2022).

5.4.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos para a caracterização por espectroscopia de PL dos C-dots em solução obtidos por síntese térmica e síntese eletroquímica com potencial de 6 V. Como a intensidade da PL depende de muitos parâmetros além da eficiência quântica dos C-dots, como concentração de C-dots e potência do laser utilizado para a excitação, realizou-se a normalização das curvas, o que permite uma melhor comparação entre os espectros. Desta forma, focou-se na análise de outras características da PL, como presença de picos e suas energias e largura das bandas.

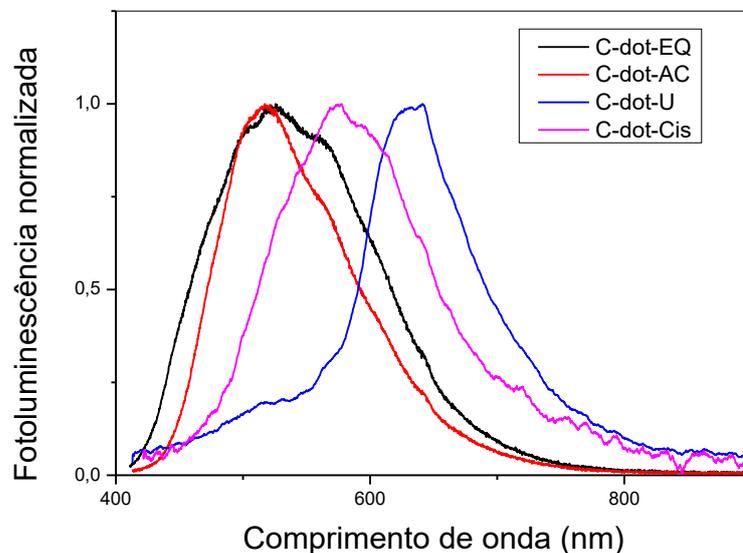
A Figura 27 apresenta os espectros de PL normalizada dos C-dots obtidos por sínteses térmicas e por síntese eletroquímica, obtidos em um comprimento de onda de excitação de 405 nm. De maneira geral, pode-se afirmar que todas as amostras analisadas apresentam PL na região do visível, sendo composta por emissões de diferentes origens, que se apresentam como bandas e ombros nas curvas. É importante destacar que, conforme observado nas medidas de absorvância UV-Vis, as transições entre os níveis $\pi-\pi^*$, ocorrem abaixo de 260 nm. Para a caracterização da PL, as excitações ocorreram com energia menor ao do *gap*, não sendo suficientes, no entanto para promover transições banda-banda. Desta forma, as emissões observadas são originadas de recombinações envolvendo níveis eletrônicos dentro do *gap*, resultantes dos diversos grupos de superfície.

As amostras não dopadas, C-dots-EQ e C-dots-AC, apresentaram uma banda principal em aproximadamente 520 nm, sendo a PL de C-dots-EQ mais larga. Com a inserção de átomos de nitrogênio (dopagem com ureia) e nitrogênio/enxofre (dopagem com cisteína) na estrutura do C-dots, a emissão mais intensa passou a ocorrer em maiores comprimentos de onda, sendo em aproximadamente 574 nm para C-dots-Cis e aproximadamente 630 nm para C-dots-U. Ressalta-se, contudo, que esta modificação na PL não consiste em um deslocamento de banda, pois ainda são observadas emissões próximas em 520 nm nessas amostras. O que pode ter ocorrido é mudança na intensidade relativa entre as bandas, mostrando que recombinações em mais baixas energias passaram a ser favorecidas nas amostras dopadas. Além disto, observa-se um alargamento nos espectros, que se iniciam em aproximadamente 410 nm (assim como nas amostras não-dopadas) que se estendem até a região do infravermelho próximo, em aproximadamente 800 nm.

Esses resultados indicam que o processo de dopagem está inserindo grupos funcionais nos C-dots, que alteram a estrutura eletrônica resultando na elevação da energia do HOMO, o que poderia favorecer a ocupação de estados localizados mais ao meio do *gap*. Além disto, os

grupos funcionais inseridos pela dopagem dão origem a novos estados dentro do *gap*, podendo resultar em recombinações em menores energias, o que poderia explicar o alargamento dos espectros das amostras dopadas (TAM *et al.*, 2015; TETSUKA *et al.*, 2012).

Figura 27 - Espectros PL obtidos em um comprimento de onda de excitação de 405 nm para C-dot-EQ (curva preta), C-dot-AC (curva vermelho), C-dot-Cis (curva magenta) e C-dot-U (curva azul).



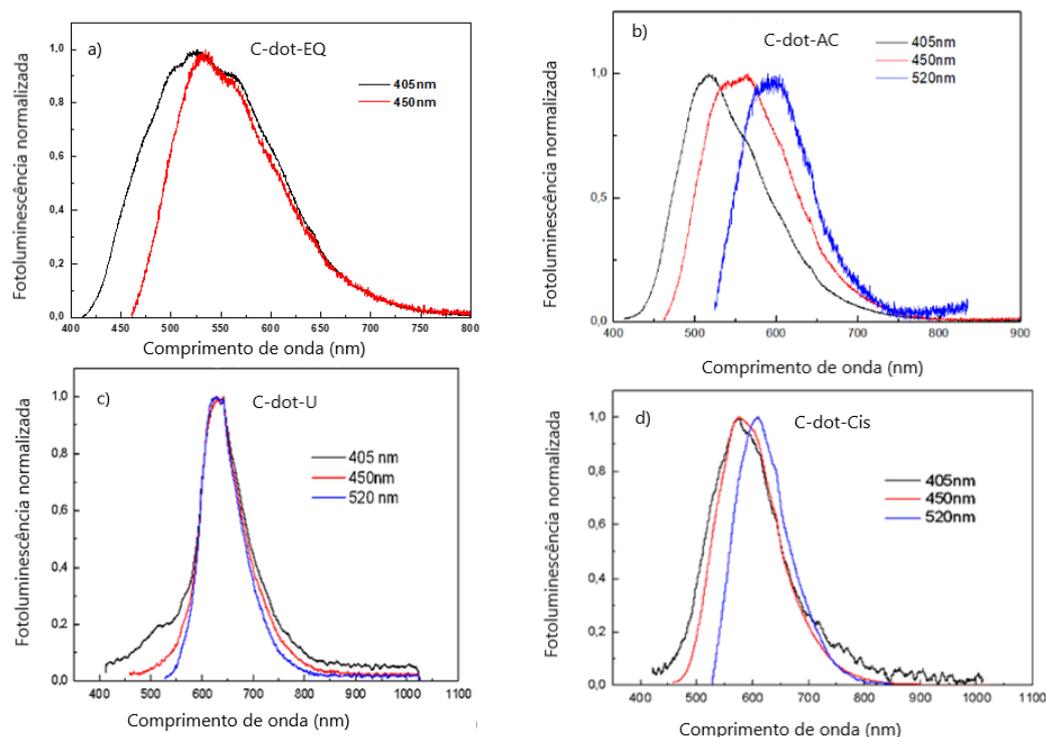
Fonte: Autora (2022).

A dependência da energia de emissão da PL com o comprimento de onda de excitação é uma das características mais marcantes dos C-dots, sendo associada aos efeitos de quantização, conforme discutido anteriormente. Para investigar esta dependência nas amostras analisadas, utilizou-se lasers de comprimento de onda de excitação de 405, 450 e 520 nm (Figura 28), chamando a atenção para o fato de que a amostra C-dots-EQ não apresentou emissão sob excitação de 520 nm – provavelmente por estar fora da região de absorção observada.

Embora a Figura 28b possa, em uma primeira análise, parecer indicar um deslocamento de banda de PL da amostra C-dots-AC com o comprimento de onda de excitação, acredita-se que este aparente deslocamento se deve à mudança do início da PL, que ocorre apenas em comprimentos de onda maiores que o de excitação, sendo que as três curvas terminam próximas de 750 nm. Desta forma, não foi observado nenhum deslocamento significativo das bandas de PL das amostras no intervalo de comprimento de onda variado. Isto se deve ao fato de que a PL observada tem origem na recombinação de elétrons e buracos através dos níveis de superfície, uma vez que a excitação, mesmo de maior energia, ocorre em valores menores que o *gap*. Como a dependência da energia da banda de emissão com o

comprimento de onda de excitação é um efeito da quantização, espera-se de fato ser observada apenas em transições banda-banda, ou seja, relacionadas ao núcleo dos C-dots.

Figura 28 - Espectros de fotoluminescência obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação (405, 450 e 520 nm) para: (a) C-dot-EQ, (b) C-dot-AC, (c) C-dot-U e (d) C-dot-Cis.



Fonte: Autora (2022).

5.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A diferença de energia entre os níveis, E_g^{opt} , pode ser acessada através da espectroscopia eletrônica (Figura 24, Figura 26 e Tabela 2). Complementarmente, a voltametria cíclica pode fornecer com bastante precisão as energias do HOMO e do LUMO das nanoestruturas de carbono sintetizadas. Quando se aplica um potencial superior ao nível LUMO forma-se uma camada de acumulação, e um potencial abaixo do HOMO forma uma camada de inversão, o que pode levar ao surgimento abrupto de correntes catódicas e anódicas, respectivamente (BAYAT & SAIEVAR-IRANIZAD, 2018). Os picos de redução e oxidação relacionados às injeções de elétrons e buracos no LUMO e HOMO, respectivamente, foram usados para determinar os níveis de HOMO e LUMO, e por consequência, o *bandgap* eletroquímico (E_g^{ele}) (BAYAT & SAIEVAR-IRANIZAD, 2017; BAYAT & SAIEVAR-IRANIZAD, 2018). As

energias referentes ao HOMO (E_{HOMO}) e LUMO (E_{LUMO}) dos C-dots podem ser obtidas empregando as equações (5), (6) e (7) (CARDONA, *et al.*, 2011):

$$E_{\text{HOMO}} = - [(E_{\text{oxi}} \text{ vs. NHE}) + 4,4] \text{ eV} \quad (5)$$

$$E_{\text{LUMO}} = - [(E_{\text{red}} \text{ vs. NHE}) + 4,4] \text{ eV} \quad (6)$$

$$E_{\text{g}}^{\text{ele}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (7)$$

Onde E_{oxi} e E_{red} são respectivamente os potenciais de início dos picos de oxidação e redução, corrigidos para escala NHE usando o ferroceno com padrão interno.

Os valores de potenciais obtidos para cada material, as energias calculadas com auxílio das Equações (5), (6) e (7) e os valores de $E_{\text{g}}^{\text{ele}}$ estão sumarizados na Tabela 3. O valor obtido para as amostras das sínteses térmicas de $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ em λ_{onset} (420 nm) é de 2,95 eV, e o valor obtido pelo método de Tauc é de 3,07 eV, sendo que ambos se aproximam do $E_{\text{g}}^{\text{ele}}$ que considera o pico de maior intensidade de corrente, que é o segundo processo de oxidação.

Tabela 3 - Potenciais de oxidação e redução estimados para os C-dots, níveis de energia do HOMO e LUMO e *bandgap* eletroquímico para as amostras: C-dot-EQ, C-dot-AC, C-dot-U e C-dot-Cis.

Tipo	$E_{\text{oxi},1}$ (V) vs. Ag/Ag ⁺	$E_{\text{oxi},2}$ (V) vs. Ag/Ag ⁺	E_{red} (V) vs. Ag/Ag ⁺	$E_{\text{HOMO},1}$ (eV)	$E_{\text{HOMO},2}$ (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{g},1}^{\text{ele}}$ (eV)	$E_{\text{g},2}^{\text{ele}}$ (eV)
C-dot-EQ	0,38	1,12	-1,69	-4,93	-5,67	-2,86	2,07	2,81
C-dot-AC	0,01	1,11	-1,87	-4,56	-5,66	-2,68	1,88	2,98
C-dot-U	0,05	1,12	-1,87	-4,60	-5,67	-2,68	1,92	2,99
C-dot-Cis	0,63	1,12	-1,86	-5,18	-5,67	-2,68	2,50	2,98

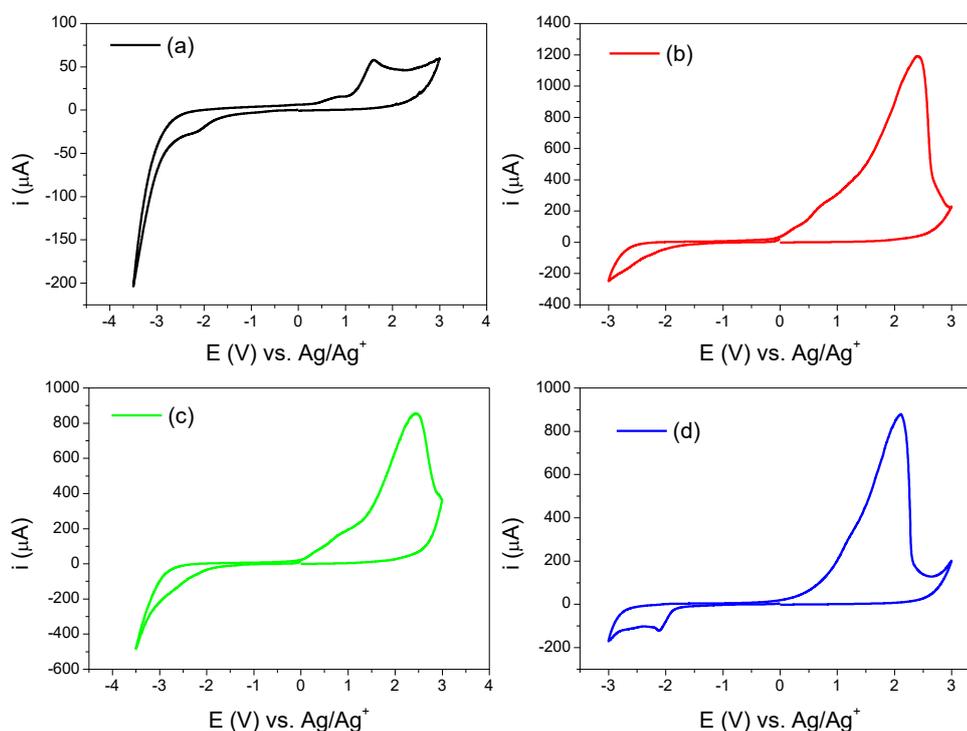
Fonte: Autora (2022).

Na Figura 29 são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos para as diferentes sínteses de C-dots em acetonitrila desaeurada contendo TBAPF₆ (0,05 mol L⁻¹) como eletrólito. A partir do voltamograma da Figura 29, a amostra C-dots-EQ exibiu dois processos de oxidação irreversíveis em 0,38 e 1,12 V vs. Ag/Ag⁺. Os valores de E_{HOMO} obtidos através desses picos são de -4,93 eV (correspondente à E_{HOMO} C=O_{superfície}) e -5,67 eV (correspondente à E_{HOMO} C=O_{núcleo}). O valor de E_{red} vs. Ag/Ag⁺ obtido foi de -1,69 V, logo os valores para o $E_{\text{g},1}^{\text{ele}} = 2,01$ e $E_{\text{g},2}^{\text{ele}} = 2,81$ eV, e considerando que $\lambda_{\text{onset}} = 400$ nm, tem-se um o gap óptico de 3,01 eV, e considerando o método de Tauc de 2,96 eV, sendo que ambos se aproximam do *bandgap*

eletroquímico que considera o pico de maior intensidade de corrente, que é o segundo processo de oxidação.

Os voltamogramas para as sínteses térmicas (Figura 29) também exibiram mais de um processo de oxidação irreversível. Para o C-dot-AC observamos $E_{\text{oxi},1}$ de 0,01 V *vs.* Ag/Ag⁺ e $E_{\text{oxi},2}$ de 1,12 V *vs.* Ag/Ag⁺, resultando em valores de $E_{\text{HOMO},1} = -4,56$ eV (correspondente a C=O_{superfície}) e $E_{\text{HOMO},2} = -5,67$ eV (correspondente a C=O_{núcleo}), similar a amostra obtida por síntese eletroquímica. Considerando a dopagem com átomos de N nas amostras C-dot-U e C-dot-Cis é possível sugerir que os processos de oxidação em potenciais menores podem ser relacionados a capacidade dos átomos de N presentes na matriz dos C-dots atuarem como centros de oxidação. Conforme descrito por Vercelli e colaboradores (2021), os potenciais de pico de oxidação para as diferentes formas de inserção dos átomos de N na estrutura do C-dot é dada pela seguinte ordem: grafítico < pirrólico ≤ amino < piridínico. Com base nos valores teóricos obtidos por Vercelli e colaboradores (2021), podemos sugerir que a forma predominante de átomos de N nas estruturas dos C-dot-U e C-dot-cis pode ser a forma grafítica. A forma pirrólica dos átomos de N na estrutura dos C-dots acaba se sobrepondo aos demais processos de oxidação dos grupos C=O do núcleo, que também são encontrados na amostra C-dot-AC, que não possui átomos N na estrutura, e as formas N-amino e N-piridínico não podem ser observados na janela de potencial medida. Para a amostra C-dot-U observamos $E_{\text{oxi},1}$ de 0,05 V *vs.* Ag/Ag⁺ e $E_{\text{oxi},2}$ de 1,12 V *vs.* Ag/Ag⁺, resultando em valores de $E_{\text{HOMO},1} = -4,60$ eV (correspondente a N-grafítico) e $E_{\text{HOMO},2} = -5,67$ eV (correspondente a C=O_{núcleo}). Para a amostra C-dot-Cis observamos $E_{\text{oxi},1}$ de 0,63 V *vs.* Ag/Ag⁺ e $E_{\text{oxi},2}$ de 1,12 V *vs.* Ag/Ag⁺, resultando em valores de $E_{\text{HOMO},1} = -5,18$ eV (correspondente a N-grafítico) e $E_{\text{HOMO},2} = -5,66$ eV (correspondente a C=O_{núcleo}). Os valores encontrados para E_{red} foram $-1,87$ V *vs.* Ag/Ag⁺ para as amostras C-dot-AC, C-dot-U e C-dot-Cis, e $-1,69$ V *vs.* Ag/Ag⁺ para a amostra C-dot-EQ resultando em E_{LUMO} de $-2,69$ eV e $2,86$ eV (correspondente aos grupos C-OH e C-O-C).

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos dos C-dots sintetizados: (a) C-dot-EQ, (b) C-dot-AC, (c) C-dot-U e (d) C-dot-Cis em acetonitrila contendo TBAPF₆ (0,05 mol L⁻¹) como eletrólito, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ empregando um sistema de três eletrodos: e um fio de platina (contra eletrodo)



Fonte: Autora (2022).

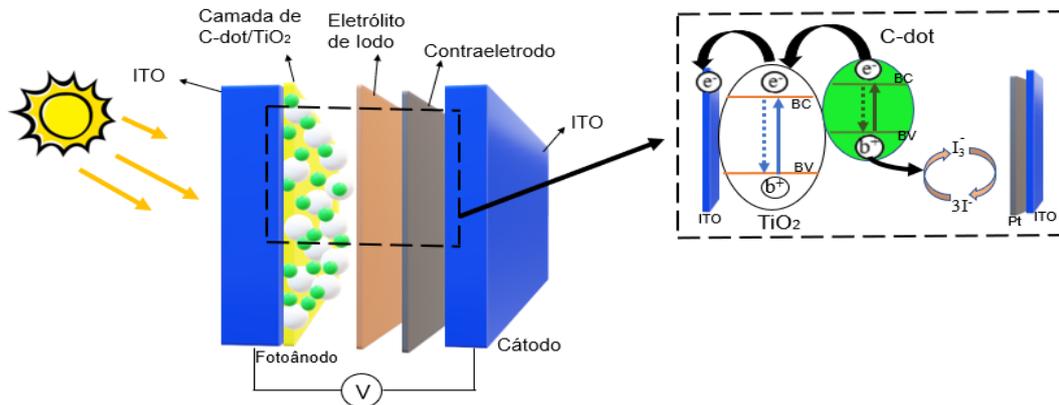
5.6 APLICAÇÃO DOS C-DOTS COMO FOTOSSENSIBILIZADORES

Após sintetizadas e caracterizadas, as diferentes amostras de C-dots foram empregadas para obtenção de uma tinta híbrida com potencial uso na construção de dispositivos fotovoltaicos.

A tinta foi obtida pela mistura física dos C-dots em meio aquoso com partículas de TiO₂ em suspensão aquosa, incorporando assim o fotossensibilizador ao semicondutor inorgânico. A partir desta tinta híbrida (C-dot/TiO₂) foram construídos fotoanodos (Figura 12), a fim de avaliar sua potencialidade de aplicação na construção de uma DSSC (Células solares sensibilizadas por corante). Para isso um filme de C-dot/TiO₂ foi depositado sobre uma placa de ITO e seco em estufa a 60 °C por 20 minutos.

O eletrólito utilizado foi uma solução de Iodo/Iodeto, uma vez que é o principal mediador usado em eletrólitos de DSSCs, por possuir estabilidade em alta iluminação e potencial redox com capacidade de regenerar a maioria dos corantes sensibilizadores que são oxidados durante o processo (CARDONA *et al.*, 2011). O diagrama esquemático da célula obtida é ITO | TiO₂, C-dot | I[•], I₃⁻ | C | ITO (TRACTZ *et al.*, 2018). O esquema final do conjunto está representado na Figura 30.

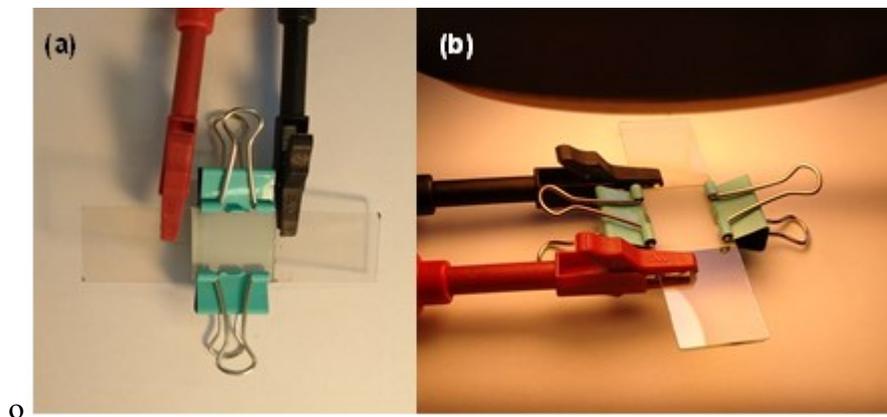
Figura 30 - Montagem da DSSC usando placa condutora de ITO com a tinta híbrida C-dot/TiO₂ composto o fotoanodo; placa de ITO com carbono como o cátodo, e iodeto/iodo como eletrólito.



Fonte: Autora (2022).

A célula foi testada em configuração do tipo sanduíche e presa com um grampo, como mostrado na Figura 31.

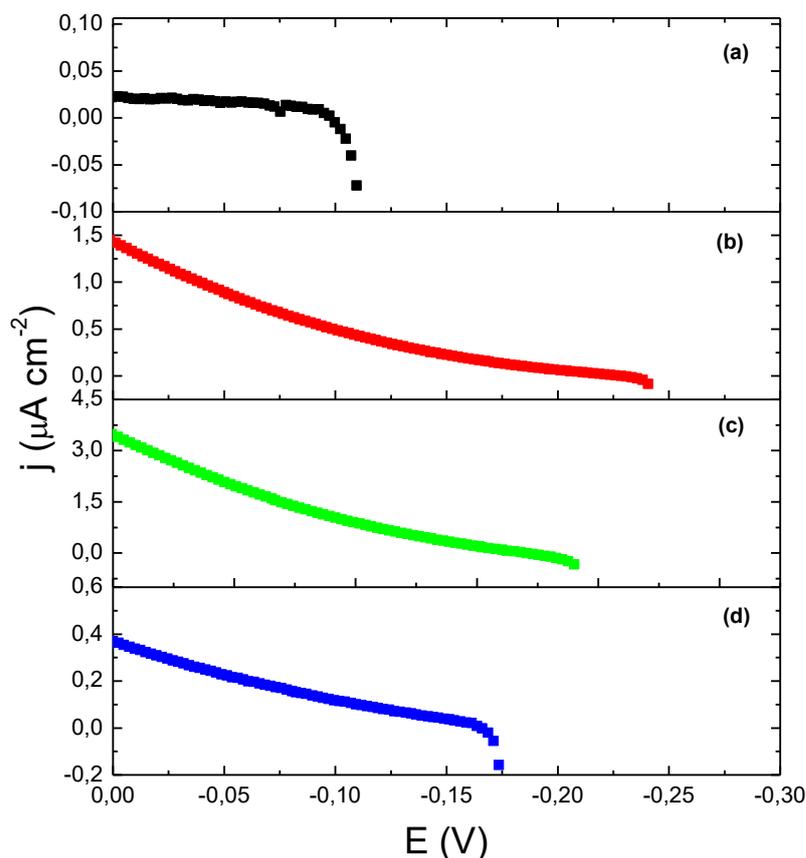
Figura 31 - (a) Configuração da célula do tipo sanduíche com tinta contendo C-dot-cis/TiO₂, (b) célula sob a irradiação artificial de uma lâmpada de luz quente de 3000 K (12 W).



Fonte: Autora (2022).

As células solares foram analisadas quanto as suas curvas de fotocorrente-tensão (j - V) características (Figura 32) sob a irradiação artificial de uma lâmpada de luz quente de 3000 K (12 W) para as diferentes tintas obtidas empregando os diferentes C-dots. O objetivo dessa técnica foi de avaliar a propriedade de fotoatividade da tinta empregando os C-dots produzidos, em um estudo de prova de conceito.

Figura 32 - Curvas de j-V obtidos para as células contendo: (a) C-dot -EQ/TiO₂, (b) C-dot -AC/TiO₂, (c) C-dot-U/TiO₂, (d) C-dot-cis/TiO₂ e sob a irradiação artificial de uma lâmpada de luz quente de 3000 K (12 W).



Fonte: Autora (2022).

Na amostra de C-dot-EQ a corrente é praticamente constante até 0,10 V, após isso, passa a decair, característica não observada nas sínteses térmicas. Ainda é possível afirmar que todas as amostras possuem valores próximos de V_{oc} , dessa forma as diferenças de desempenho podem ser atribuídas principalmente às densidades de corrente de curto-circuito (J_{sc}). Os valores de V_{oc} , e J_{sc} , estão organizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de V_{oc} e J_{sc} para as amostras de C-dots obtidos em teste em célula fotovoltaica empregando a tina híbrida.

Amostra	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\mu A\ cm^{-2}$)
C-dot-EQ	-0,1096	0,0216
C-dot- Ac	-0,2414	1,4351
C-dot-U	-0,1900	3,4501
C-dot-Cis	-0,1740	0,3641

Fonte: Autora (2022).

Entre as quatro amostras, o C-dot-EQ fornece a menor fotocorrente e menor tensão, apresentando um V_{oc} de $-0,1096$ V e um J_{sc} de $0,0216 \mu A cm^{-2}$, a mais baixa em comparação com todas as sínteses. A amostra de C-dot-U por outro lado, apresentou maior J_{sc} . Esse dado pode colaborar com a afirmação de que a dopagem com o nitrogênio favorece a absorção em região menos energética do espectro eletromagnético e também a conversão em corrente efetiva como fotoanodo da célula. A baixa tensão principalmente na amostra de C-dot-EQ revela que esta amostra sofre uma série de recombinações de portadores devido ao baixo nível da banda de condução, além de altas densidades de armadilhas formadas dentro do *bandgap* (YUAN *et al.*, 2016).

6 PERSPECTIVAS

As sínteses realizadas demonstraram um significativo potencial no uso como fotossensibilizadores, uma vez que revelaram propriedades fotoluminescentes. Entre as possibilidades está seu uso como um agente fotoativo em uma célula fotovoltaica, uma vez que mostra resposta de fotocorrente. Maiores estudos se fazem necessários, principalmente em termos de eficiência de conversão, com uso de lâmpada com incidência de luz mais próxima da luz solar. Também se apresenta viável estudo sobre a interferência da concentração na taxa de conversão de luz em corrente, com sugestão em enfoque na amostra dopada com ureia, pois foi a que apresentou maior corrente de curto-circuito.

7 CONCLUSÕES

C-dots produzidos de fontes orgânicas têm se mostrado promissores na conversão de energia, uma vez que possuem baixa toxicidade. Nesse sentido, este trabalho se propôs a testar duas diferentes sínteses e dopagem como forma de ampliar a absorção e a capacidade de gerar fotocorrente. Além disso, os agentes dopantes se apresentam como fonte barata e acessível, e a dopagem foi comprovada nos resultados das técnicas empregadas.

A formação de C-dots foi evidenciada ao observar que todas as amostras possuem espectro de absorvância no UV-Vis e emissão fotoluminescente típicos para essas nanopartículas. Na análise do TEM não foi possível determinar se houve formação de GQDs ou CQDs, devido à aglomeração das nanoestruturas na grade utilizada para a análise. Porém nas técnicas de FTIR foi possível verificar a formação de vários estados oxigenados na síntese eletroquímica, indicando possivelmente a produção de pontos quânticos de óxido de grafeno. Quanto a síntese térmica, havia a possibilidade de formação de GQDs principalmente nas

reações de dopagem, uma vez que poderia reduzir a quantidade de grupos oxigenados. Esses, porém, foram evidenciados em número considerável na técnica de FTIR, em todas as amostras, e confirmados nas respostas voltamétricas. As quantidades não puderam ser verificadas nestas técnicas. A presença dos agentes dopantes também foi confirmada em análise de FTIR.

Quanto às propriedades ópticas, os espectros de absorção revelaram para a síntese eletroquímica que a alteração no potencial da síntese eletroquímica não alterou o tamanho médio das nanoestruturas, uma vez que não foram observadas mudanças no espectro de absorção das amostras em 6 V, 7 V, 8 V e 9 V, resultando apenas em aumento da concentração dos C-dots. Além disso, o espectro de absorção das amostras de síntese térmica indicou que a dopagem favorece a absorção em região menos energética do espectro eletromagnético, característica interessante para aplicação em célula fotovoltaica.

A análise de fotoluminescência indicou que a fluorescência pode ser ajustável em consonância com os grupos de superfície, que podem ser inseridos via dopagem. Ao dopar com nitrogênio, a emissão mostrou um leve desvio para o vermelho, o mesmo não foi verificado para as demais amostras de síntese térmica. Além disso, verificou-se que o *bandgap* estimado pelo método eletroquímico se aproxima dos valores obtidos pelo método óptico.

REFERÊNCIAS

- AGNALDO, J. S.; CRESSONI, J. C. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77 - 84, (2006).
- ALAM, A. M. *et al.* Synthesis of carbon quantum dots from cabbage with down- and up-conversion photoluminescence properties: Excellent imaging agent for biomedical applications. **Green Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 3791–3797, (2015).
- AHIRWAR, S.; MALLICK, S.; BAHADUR, D. Electrochemical Method to Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots. **ACS Omega**, v. 2, n. 11, p. 8343–8353, (2017).
- AHMAD, I. *et al.* Bandgap engineering of TiO₂ nanoparticles through MeV Cu ions irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3344–3350, (2020).
- BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. **Angewandte Chemie – International Edition**, v. 49, n. 38, p. 6726–6744, (2010).
- BAYAT, A.; SAEVAR-IRANIZAD, E. Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 180–183, (2017).
- BAYAT, A.; SAEVAR-IRANIZAD, E. Vertically aligned rutile TiO₂ nanorods sensitized with sulfur and nitrogen co-doped graphene quantum dots for water splitting: An energy level study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 755, p. 192–198, (2018).
- CARDONA, C. M.; Li, W.; KAIFER, A. E., STOCKDALE, D., & BAZAN, G. C. (2011). Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. **Advanced Materials**, v. 23, n. 20, p. 2367–2371, (2011).
- CAYUELA, A. *et al.* Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: The need for consistency. **Chemical Communications**, v. 52, n. 7, p. 1311–1326, (2016).
- CHEN, W. *et al.* Green Synthesis of Graphene Quantum Dots from Cotton Cellulose. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 10, p. 2898–2902, (2019).
- COSTA, M. D. H. **Determinação de cobre em vinhos usando extração** **Dissertação de Mestrado Determinação de cobre em vinhos usando extração**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. p. 82. 2018.
- CRAMER, S. D.; COVINO, B. S. Electrochemical Series. Corrosion: Materials 13B:0, 2005.
- ESSNER, J. B.; BAKER, G. A. The emerging roles of carbon dots in solar photovoltaics: A critical review. **Environmental Science: Nano**, v. 4, n. 6, p. 1216–1263, (2017).
- DONG, Y. *et al.* Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 30, p. 7800–7804, (2013).

DWANDARU, W. S. B. *et al.* Cdots and cdots/s synthesis from nam-nam fruit (*Cynometra cauliflora* l.) via frying method using cooking oil. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 15, n. 2, p. 555–560, (2020).

ESSNER, J. B.; BAKER, G. A. The emerging roles of carbon dots in solar photovoltaics: A critical review. **Environmental Science: Nano**, v. 4, n. 6, p. 1216–1263, (2017).

FREITAS, J. *et al.* Desenvolvimento de materiais estratégicos para fabricação de células solares de baixo custo. **Revista Brasileira de Energia Solar**, v. 1, p. 92–99, (2010).

GEORGAKILAS, V. *et al.* Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744–4822, (2015).

GHARAEI, S. K.; ABBASNEJAD, M.; MAEZONO, R. Bandgap reduction of photocatalytic TiO₂ nanotube by Cu doping. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–10, (2018).

GU, S. *et al.* Fluorescence of functionalized graphene quantum dots prepared from infrared-assisted pyrolysis of citric acid and urea. **Journal of Luminescence**, v. 217, p. 116774, (2020).

HAO, J. *et al.* Carboxyl Carbon Quantum Dots: a Novel Type of Environmental-Friendly Scale Inhibitor. **Applied Physic**, v. 1, p. 1–20, (2018).

HEGAZY, M. A.; ABD EL-HAMEED, A. M. Characterization of CdSe-nanocrystals used in semiconductors for aerospace applications: Production and optical properties. **NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics**, v. 3, n. 1, p. 82–87, (2014).

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, (1991).

KONTOS, A. G. *et al.* Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol – gel techniques. **Elsevier**, v. 6, p. 243–248, 2007.

KYU KIM, J. *et al.* Origin of white electroluminescence in graphene quantum dots embedded host/guest polymer light emitting diodes. **Scientific Reports**, v. 5, n. 11032, p. 1–11, (2015).

KUSUMAWATI, Y.; MARTOPRAWIRO, M. A.; PAUPOITÉ, T. Effects of graphene in graphene/TiO₂ composite films applied to solar cell photoelectrode. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 19, p. 9974–9981, (2014).

LAURETO, E. *et al.* A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 26, n. 1, p. 15, (2005).

LI, H. *et al.* Carbon nanodots: Synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 46, p. 24230–24253, (2012).

LI, L. *et al.* Preparation of Core-Shell CQD PANI Nanoparticles and Their Electrochemical Properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 25, p. 22621–22627, (2019).

LIU, M. Optical Properties of Carbon Dots: A Review. **Nanoarchitectonics**, v. 1, n. 1, p. 1–

12, (2020).

LIU, W. *et al.* Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers, v. 15, n. 4, p. 2740–2745, (2015).

MACHADO, C. T., MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica : Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, 126–143, (2015).

MARCUS, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. **The Journal of Chemical Physics**, v. 24, p. 996–978, (1956).

MASTERI-FARAHANI, M.; ASKARI, F. Design and photophysical insights on graphene quantum dots for use as nanosensor in differentiating methamphetamine and morphine in solution. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 206, p. 448–453, (2019).

MONDAL, T. K.; SAHA, S. K. Facile Approach to Synthesize Nitrogen- And Oxygen-Rich Carbon Quantum Dots for pH Sensor, Fluorescent Indicator, and Invisible Ink Applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 24, p. 19669–19678, (2019).

MORE, M. P. *et al.* Controlled synthesis of blue luminescent graphene quantum dots from carbonized citric acid: Assessment of methodology, stability, and fluorescence in an aqueous environment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 220, p. 11–22, (2018).

NELSON, J. **The physics of Solar Cells**. Londres: Imperial College Press, 2003.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, (2004).

OLEG D. N.; NIKOLAY A. Y. **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders**. 2^a ed., Amsterdã: Elsevier, 2019.

PAULO, S.; PALOMARES, E.; MARTINEZ-FERRERO, E. Graphene and carbon quantum dot-based materials in photovoltaic devices: From synthesis to applications. **Nanomaterials**, v. 6, n. 9, p. 1–20, (2016).

PIMPANG, P.; SUMANG, R.; CHOOPUN, S. Effect of concentration of citric acid on size and optical properties of fluorescence graphene quantum dots prepared by tuning carbonization degree. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 45, n. 5, p. 2005–2014, (2018).

PISANIC, T. R.; ZHANG, Y.; WANG, T. H. Quantum dots in diagnostics and detection: Principles and paradigms. **Analyst**, v. 139, n. 12, p. 2968–2981, (2014).

QIN, Y. *et al.* Oxygen Containing Functional Groups Dominate the Electrochemiluminescence of Pristine Carbon Dots. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 49, p. 27546–27554, (2017).

RAIKWAR, V. R. Synthesis and study of carbon quantum dots (CQDs) for enhancement of luminescence intensity of CQD@LaPO₄:Eu³⁺ nanocomposite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 275, p. 125277, (2022).

REMLI, U. R. R. P.; AZIZ, A. A. Photocatalytic degradation of methyl orange using Carbon Quantum Dots (CQDs) derived from watermelon rinds. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 736, n. 4, p. 1–6, (2020).

SANTOS, B. S.; FARIAS, P. M. A.; FONTES, A. **Semiconductor Quantum Dots for Biological Applications**. In: Mohamed Henine (Editor Chefe). (Org.). Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures Novel Devices in Photonics and Electronics. Ed. Mohamed Henine, Amsterdam: Elsevier, 2008.

SEMENIUK, M. *et al.* Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications. **ACS Nano**, v. 13, n. 6, p. 6224–6255, (2019).

SINGH, R. P. Prospects of Nanobiomaterials for Biosensing. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1–30, (2011).

SOARES, L. L. **Contra eletrodos de sulfetos metálicos aplicados a células solares sensibilizadas por pontos quânticos**, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. p. 77. 2019.

STRAUSS, V. *et al.* Carbon nanodots revised: The thermal citric acid/urea reaction. **Chemical Science**, v. 11, n. 31, p. 8256–8266, (2020).

SUZUKI, K. *et al.* Energy transfer induced by carbon quantum dots in porous zinc oxide nanocomposite films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 5, p. 2837–2843, (2015).

TAJIK, S. *et al.* Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination. **RSC Advances**, v. 10, n. 26, p. 15406–15429, (2020).

TAM, T. V.; HONG, S. H.; CHOI, W. M. Facile synthesis of cysteine-functionalized graphene quantum dots for a fluorescence probe for mercury ions. **RSC Advances**, v. 5, n. 118, p. 97598–97603, (2015).

TETSUKA, H. R.; NAGOYA, A.; OKAMOTO, K.; TAJIMA, I. Optically Tunable Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots. **Advanced Materials**, v. 24, p. 5333–5338, (2012).

THOMAS, H. R. *et al.* Deoxygenation of graphene oxide: Reduction or cleaning? **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 18, p. 3580–3588, (2013).

WEI, X.; SI, X.; HAN, M.; BAI, C. One-Step Preparation of S, N Co-Doped Carbon Quantum Dots for the Highly Sensitive and Simple Detection of Methotrexate. **Molecules**, v. 27, n. 7, p. 2118, (2022).

THE ROYAL SOCIETY. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. **London The Royal Society The Royal Academy of Engineering Report**, v. 46, p. 618–618, (2004).

TIWARI, S. K. *et al.* Facile electrochemical synthesis of few layered graphene from discharged battery electrode and its application for energy storage. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10,

n. 4, p. 556–565, (2017).

TRACTZ, G. T. *et al.* Avaliação da adsorção e estudo eletroquímico de células solares produzidas com TiO₂ e corante extraído do hibiscus. **Química Nova**, v. 41, n. 5, p. 512–518, (2018).

TVRDY, K.; FRANTSUZOV, P. A.; KAMAT, P. V. Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 1, p. 29–34, (2011).

VAZ, R. *et al.* Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: Um experimento para introduzir nanociência na graduação. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1366–1373, (2015).

VERCELLI, B.; DONNINI, R.; GHEZZI, F.; SANSONETTI, A.; GIOVANELLA, U.; FERLA, B. Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Obtained Hydrothermally from Citric Acid and Urea: The Role of the Specific Nitrogen Centers in Their Electrochemical and Optical Responses. **Electrochimica Acta**, v. 387, p. 138557, (2021).

WANG, J. *et al.* A facile one-pot synthesis of fluorescent carbon dots from degrease cotton for the selective determination of chromium ions in water and soil samples. **Journal of Luminescence**, v. 188, p. 230–237, (2017).

WANG, X. *et al.* Photoinduced electron transfers with carbon dots. **Chemical Communications**, p. 3774–3776, (2009).

WU, Q. *et al.* Hydrothermal carbonization of carboxymethylcellulose: One-pot preparation of conductive carbon microspheres and water-soluble fluorescent carbon nanodots. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 112–120, (2015).

XU, Y. *et al.* Applications of carbon quantum dots in electrochemiluminescence: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 48, p. 151–154, (2014).

YUAN, C. *et al.* Improving the Photocurrent in Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells by Employing Alloy Pb x Cd 1 - x S Quantum Dots as Photosensitizers. **Nanomaterials**, v. 6, p. 97, (2016).

YU, Y. P.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**. 4^a ed. Berlim: Springer, 2010.

ZHENG, H. *et al.* Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway. **Chemical Communications**, v. 47, n. 38, p. 10650–10652, (2011).

ZHENG, L. *et al.* Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 13, p. 4564–4565, (2009).

ZHENG, Z. *et al.* A fluorescence-electrochemical study of carbon nanodots (CNDs) in bio- and photoelectronic application and energy gap investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 30, p. 20101–20109, (2017).

ZHOU, J. *et al.* An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled

carbon nanotubes (MWCNTs). **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 4, (2006).

ZHOU, Y. M. et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, p. 794–804, (2012).

ZHU, H. *et al.* Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. **Chemical Communications**, n. 34, p. 5118–5120, (2009).

ZHU, S. *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. **Nano Research**, v. 8, n. 2, p. 355–381, (2015).