

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-graduação em Física

Douglas dos Santos Ribeiro

DETERMINAÇÃO DE ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA EM  
AMOSTRAS DE GRAFENO ATRAVÉS DO EFEITO DE *QUENCHING* DA  
FLUORESCÊNCIA

Belo Horizonte  
2024

Douglas dos Santos Ribeiro

**DETERMINAÇÃO DE ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA EM  
AMOSTRAS DE GRAFENO ATRAVÉS DO EFEITO DE  
*QUENCHING* DA FLUORESCÊNCIA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes  
Cançado

Coorientador: Prof. Elmo Salomão Alves

Belo Horizonte  
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

R484d Ribeiro, Douglas dos Santos.

Determinação de área de superfície específica em amostras de grafeno através do efeito de quenching da fluorescência / Douglas dos Santos Ribeiro. – 2024.

126 f. : il.

Orientador: Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado.

Coorientador: Elmo Salomão Alves.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

Bibliografia: f. 71-81.

1. Grafeno. 2. Fluorescência. I. Título. II. Cançado, Luiz Gustavo de Oliveira Lopes. III. Alves, Elmo Salomão IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 537 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**ATA**

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 430ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR DOUGLAS DOS SANTOS RIBEIRO** orientado pelo professor Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado e coorientado pelo professor Elmo Salomão Alves, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração Física**. Às 14:00 horas de doze de julho de dois mil e vinte e quatro reuniu-se, por videoconferência, a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Elmo Salomão Alves** (Coorientador - Departamento de Física/UFMG), **Paulo Sérgio Soares Guimarães** (Departamento de Física/UFMG), **Cristiano Fantini Leite** (Departamento de Física/UFMG), **Ana Flávia Nogueira** (Instituto de Química/UNICAMP) e **Newton Martins Barbosa Neto** (Instituto de Ciências Exatas e Naturais/UFPA), para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o mestre **DOUGLAS DOS SANTOS RIBEIRO** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Determinação de área de superfície específica em amostras de grafeno através do efeito de quenching da fluorescência**". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 12 de julho de 2024.

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado  
Orientador do estudante  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Elmo Salomão Alves  
Coorientador do estudante  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Paulo Sérgio Soares Guimarães  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Cristiano Fantini Leite  
Departamento de Física/UFMG

Profa. Ana Flávia Nogueira  
Instituto de Química/UNICAMP

Prof. Newton Martins Barbosa Neto  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais/UFPA

**Candidato:** Douglas dos Santos Ribeiro



Documento assinado eletronicamente por **Ana Flavia Nogueira, Usuária Externa**, em 15/07/2024, às 16:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elmo Salomão Alves, Coordenador(a)**, em 15/07/2024, às 17:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Douglas dos Santos Ribeiro, Usuário Externo**, em 15/07/2024, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Sergio Soares Guimaraes, Professor do Magistério Superior**, em 15/07/2024, às 17:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Newton Martins Barbosa Neto, Usuário Externo**, em 16/07/2024, às 09:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Fantini Leite, Professor do Magistério Superior**, em 18/07/2024, às 11:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cancado, Professor do Magistério Superior**, em 18/07/2024, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3380044** e o código CRC **42083991**.

# Agradecimentos

Com grande entusiasmo, chego novamente ao final de mais uma etapa. Ao longo de todo este caminho, muitas pessoas cruzaram minha trajetória, ajudando-me e fortalecendo-me de várias formas. Sou muito grato aos meus pais por todo o apoio ao longo de toda minha formação acadêmica, por terem praticamente me empurrado para o mundo em direção ao desconhecido, a desbravar o novo, e pelo imenso apoio emocional e financeiro ao longo dos últimos anos.

À minha companheira Bárbara, a quem sou eternamente grato pela convivência ao longo de todo meu doutorado. Uma pessoa ímpar em minha vida, que esteve ao meu lado nos momentos alegres, de conquistas, mas também soube me ajudar a enfrentar todos os desafios que surgiram ao longo destes últimos anos.

Dedico este trabalho ao meu irmão André Ribeiro, o primeiro mestre e primeiro doutor em uma família gigantesca, a quem tenho enorme orgulho e admiração, um grande amigo que me inspira a trilhar sua trajetória e seguir seus passos. Estendo esta dedicatória ao Francisco (Xikão), que já chegou enchendo nossos corações de amor e esperança.

Agradeço de forma especial a todos do grupo de pesquisa do Laboratório de Nanoespectroscopia (LabNS), pela amizade, pela excelente convivência, críticas, elogios, brincadeiras e cachaçadas durante esses anos em que estive lá, em especial ao Rafael Nadas, Fabiano, Lucão, Luquinhas, Vitão, Thiagão, Emerson, Fred, Jane, Gabriela, Gustavo, Márcia, João, Renan, Paula, Will, Catarina, com quem convivi ao longo destes últimos anos no LabNS.

Agradeço ao pessoal da FabNS, que me deu a oportunidade de aplicar e ampliar meus conhecimentos em física nestes últimos anos, em especial ao Hudson, Cassiano e Taiguara.

Agradeço também a todos os amigos que fiz na física ao longo destes últimos anos, em especial ao Vitorino, Joás, Titu, Mateus, Matheus Aleluia, Alexandre, Rafael, Joãozinho, Bruno, e a todos que não estão nominalmente nesta lista, mas com quem convivi ao longo destes últimos anos no Departamento de física.

Fico muito grato por ter sido orientado desde a graduação pelo Prof. Luiz Gustavo Cançado, que com toda a paciência e dedicação me guiou ao longo de toda a trajetória acadêmica. Sou muito grato ao professor Elmo Salomão que me recebeu de braços abertos em seu laboratório.

Agradeço ao pessoal do LCP Nano, em especial a Ana, e ao projeto MGgrafeno. Por fim, agradeço às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

# Resumo

Uma das principais rotas para produzir grafeno em larga escala é a esfoliação em fase líquida (LPE, do inglês *Liquid Phase Exfoliation*). A determinação da Área de Superfície Específica (SSA, do inglês *Specific Surface Area*) é crucial para a caracterização desses materiais. Em uma rede cúbica primitiva com 1.000 átomos, 488 estão na superfície; porém, em uma rede bidimensional, todos os átomos estão na superfície, interagindo quimicamente com o meio circundante e definindo as funcionalidades da nanoestrutura. Assim, uma das propriedades morfológicas mais significativas em escala nanométrica é a área de superfície específica, que determina os níveis de reatividade. Utilizando espectroscopia óptica foi possível desenvolver um método alternativo para medir a concentração de Área de Superfície ( $\rho^A$ ) de nanoflocos de grafeno em dispersões líquidas. A informação é obtida pela redução do sinal de fluorescência das moléculas de corante. A eficiência quântica da fluorescência diminui exponencialmente com a concentração da área de superfície do grafeno, independentemente do grau de exfoliação do material. Se a concentração em massa ( $\rho$ ) for conhecida, a SSA pode ser calculada como  $\rho^A/\rho$ . Essas medidas são úteis para o controle de qualidade de nanomateriais bidimensionais produzidos em larga escala, especialmente pela técnica de LPE assistida mecanicamente.

**Palavras-chave:** Grafeno, Fluorescência, Concentração, Quenching, SSA, RET.

# Abstract

One of the main routes to produce graphene on a large scale is liquid phase exfoliation (LPE). The determination of the Specific Surface Area (SSA) is crucial for the characterization of these materials. In a primitive cubic lattice with 1,000 atoms, 488 are on the surface; however, in a two-dimensional single-layer lattice, all atoms are on the surface, interacting chemically with the surrounding medium and defining the functionalities of the nanostructure. Thus, one of the most significant morphological properties at the nanometer scale is the specific surface area, which determines reactivity levels. An alternative method can be developed by optical spectroscopy to measure the Surface Area concentration ( $\rho^A$ ) of graphene nanoflakes in liquid dispersions. The information is obtained by reducing the fluorescence signal of the dye molecules. The quantum efficiency of fluorescence decreases exponentially with the concentration of graphene surface area, regardless of the degree of exfoliation of the material. If the mass concentration ( $\rho$ ) is known, the SSA can be calculated as  $\rho^A/\rho$ . These measurements are helpful for quality control of two-dimensional nanomaterials produced on a large scale, especially by the mechanically assisted LPE technique.

**Keywords:** Graphene, Fluorescence, Concentration, Quenching, SSA, RET.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>FLUORESCÊNCIA E QUENCHING</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Processos de luminescência</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Quenching</b>	<b>18</b>
2.2.1	<i>Quenching</i> estático e <i>quenching</i> dinâmico	18
2.2.2	<i>Quenching</i> por RET ( <i>Ressonance Energy Transfer</i> )	20
2.2.3	Diferenças entre <i>quenching</i> de contato e <i>quenching</i> por RET	22
<b>2.3</b>	<b>O grafeno como <i>quencher</i></b>	<b>23</b>
2.3.1	O modelo de RET envolvendo o grafeno como <i>quencher</i>	24
<b>3</b>	<b>METODOLOGIAS</b>	<b>26</b>
<b>3.1</b>	<b>Amostras obtidas por exfoliação em fase líquida (LPE)</b>	<b>26</b>
3.1.1	<i>LPE</i> por cisalhamento (Amostras sh-parent)	28
3.1.2	<i>LPE</i> por sonicação	29
3.1.3	Produção das dispersões de WS <sub>2</sub> por <i>LPE</i>	30
3.1.4	Produção das dispersões de h-BN por <i>LPE</i>	30
<b>3.2</b>	<b>Caracterização das amostras</b>	<b>31</b>
3.2.1	Concentração	31
3.2.2	Transmitância	32
3.2.3	Medidas e análise de AFM	33
3.2.4	Determinação da SSA através da técnica BET	34
<b>3.3</b>	<b>Aparato experimental para medidas de <i>quenching</i></b>	<b>34</b>
3.3.1	Montagem experimental	34
3.3.2	Corantes fluorescentes	35
3.3.3	Preparação das soluções	36
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Modelo para determinação de SSA via <i>quenching</i> (SSA<sub>opt</sub>)</b>	<b>37</b>
<b>4.2</b>	<b>Determinação da SSA por meio do <i>quenching</i> de fluorescência</b>	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>Modelos para análise do efeito de <i>quenching</i></b>	<b>48</b>
4.3.1	Transmitância	48
4.3.2	Análise pelo método de Stern - Volmer	50
<b>4.4</b>	<b>Comparação entre as técnicas utilizadas na determinação de SSA.</b>	<b>51</b>
4.4.1	AFM	51
4.4.2	<i>Quenching</i>	52

4.4.3	BET . . . . .	54
<b>4.5</b>	<b>Análise da interação dos corantes fluorescentes com materiais 2D.</b> . .	<b>55</b>
4.5.1	Testando outros Corantes fluorescentes . . . . .	55
4.5.2	Sobre o mecanismo de extinção . . . . .	56
4.5.3	Testando outros tipos de nanoflocos LPE . . . . .	59
<b>5</b>	<b>G-QUENCHER . . . . .</b>	<b>62</b>
<b>5.1</b>	<b>Resultados obtidos com o G-Quencher . . . . .</b>	<b>64</b>
5.1.1	SSA indireto . . . . .	65
5.1.2	SSA direto . . . . .	67
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>71</b>
	<b>APÊNDICE A – ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO . . .</b>	<b>82</b>
<b>A.1</b>	<b>Estruturas cristalinas do WS<sub>2</sub> e h-BN . . . . .</b>	<b>83</b>
A.1.1	Estrutura cristalina do WS <sub>2</sub> . . . . .	84
A.1.2	Estrutura cristalina do h-BN . . . . .	85
	<b>APÊNDICE B – MODELO TIGHT BINDING PARA DETERMI- NAÇÃO DA DISPERSÃO DE ENERGIA DOS ELÉTRONS <math>\pi</math> DO GRAFENO . . . . .</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE C – IMAGENS DE AFM DOS MATERIAIS 2D . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE D – HISTOGRAMAS . . . . .</b>	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE E – G-QUENCHER . . . . .</b>	<b>106</b>
	<b>APÊNDICE F – ARTIGO . . . . .</b>	<b>113</b>

# 1 Introdução

A busca por novas tecnologias, fontes de energia e, conseqüentemente, novos materiais é essencial para o avanço da atividade humana. Uma classe de materiais que se destaca atualmente são os materiais bidimensionais, como o grafeno que inicialmente previsto teoricamente [1], hoje se consolida como um dos principais ramos de estudo na física da matéria condensada. Em 2004, K. S. Novoselov et al. conseguiram produzir e caracterizar o primeiro floco de grafeno isolado [2–4]. Desde então, as potenciais aplicações do grafeno na indústria têm crescido, alimentando a expectativa de seu uso comercial.

O grafeno tem sido objeto de estudo em diversas áreas da física, sendo considerado um material promissor para suprir diversas necessidades tecnológicas. Suas propriedades superiores em comparação com materiais convencionais [5] incluem excelente condutividade elétrica e térmica, impermeabilidade, transparência e alta resistência mecânica [6–8]. Essas características são decorrentes da estrutura eletrônica do carbono e da estrutura cristalina do grafeno.

A produção de grafeno está atualmente em um estágio de desenvolvimento industrial, e um dos processos reprodutíveis em larga escala é a exfoliação de grafite natural em fase líquida (LPE, do inglês *Liquid Phase Exfoliation*) [9–15]. Nesse método, o pó de grafite disperso em um meio líquido é submetido a um processo de esfoliação mecânica [16–19], reduzindo-o a pequenos flocos de grafite e grafeno. Esse método apresenta alto rendimento e relativa simplicidade na produção. Com os avanços nos processos de produção, surgem demandas por novos métodos de caracterização, sendo a concentração ( $\rho$ ) e a área de superfície específica (SSA, do inglês *Specific Surface Area*) parâmetros cruciais para a caracterização das amostras.

A concentração em massa de nanoflocos,  $\rho$ , pode ser medida diretamente através do método de gravimetria [20] ou indiretamente utilizando de espectroscopia de absorção UV-vis [21], que requer calibração através de gravimetria. Mesmo sendo uma medida indireta, a técnica de espectroscopia de absorção UV-vis oferece vantagens importantes, a saber [21]: as medições podem ser realizadas diretamente na dispersão líquida (não há necessidade de secar); o processo é não destrutivo e requer pequenas frações de material para testes (cerca de 3 mL a  $\approx 0,01$  g/L); o teste em si ocorre quase que instantaneamente.

Embora a determinação da quantidade de nanomaterial contida em uma suspensão líquida (concentração em massa) é de relevância fundamental, este parâmetro sozinho não é capaz de revelar as características gerais do material analisado. A este respeito, a concentração da área de superfície ( $\rho^A$ ) é o parâmetro-chave, uma vez que a maioria das interações de nano-objetos com o meio circundante envolvem os átomos presentes na

superfície destes materiais. A rota mais comum para medir a área de superfície específica (SSA) em nanomateriais é através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [22]. Nesta técnica a área de superfície de um nanomaterial é medida pelo monitoramento da pressão de um gás (geralmente  $N_2$ ) durante a adsorção isotérmica de suas moléculas na superfície do material [23–33]. O método requer amostras extremamente secas, puras e desagregadas, sendo dificilmente aplicável a nanoflocos produzidos pelo método LPE. Esse fato explica parcialmente por que este tipo de informação é bastante difícil de se encontrar em folhas de dados comerciais e até mesmo em textos científicos, apesar de sua importância crucial.

Esta tese descreve o desenvolvimento de um método de espectroscopia óptica para determinar a concentração da área de superfície específica,  $\rho^A$ , de nanoflocos de grafeno dispersos em solução. O método é fundamentado na extinção (*quenching*) do sinal de fluorescência de moléculas fluorescentes ao interagirem com o grafeno suspenso em solução [34,35]. Ao analisar a relação entre a eficiência quântica e a concentração em massa de grafeno ( $\rho$ ) nas suspensões, foi possível estabelecer a conexão entre a concentração de área de superfície,  $\rho^A$ , e a SSA por meio da relação  $SSA = \rho^A/\rho$ . A apresentação deste resultado foi dividida em várias etapas, conforme exposto a seguir.

No capítulo 2 são apresentados os principais processos físicos envolvidos no desenvolvimento do trabalho. São descritos os processos de luminescência, o efeito de *quenching* da fluorescência, bem como as principais características dos materiais utilizados, suas estruturas cristalinas e eletrônicas, e o modelo de transferência de energia ressonante (RET, do inglês *Resonance Energy Transfer*), que descreve a interação entre o grafeno e os estados excitados dos corantes fluorescentes.

O capítulo 3 trás uma descrição detalhada do processo de produção de grafeno via LPE, das técnicas de caracterização empregadas e das amostras utilizadas neste trabalho. Todo o aparato experimental é descrito detalhadamente, assim como os corantes fluorescentes utilizados e a preparação das amostras.

O capítulo 4 se inicia apresentando os primeiros resultados da análise da interação entre o grafeno e o corante fluorescente DCM (*4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran*). Estes resultados combinados aos resultados fornecidos pela técnica de AFM auxiliaram no desenvolvimento do modelo de determinação da SSA, através do efeito de *quenching* da fluorescência. Os resultados obtidos com a técnica desenvolvida são comparados, utilizando as mesmas amostras, aos obtidos pelas técnicas de AFM e BET. O capítulo se encerra propondo uma descrição para os principais mecanismos de interação entre o corante fluorescente e o grafeno. A técnica de espectroscopia de absorção UV-vis foi utilizada para identificar se há a formação de ligações químicas entre o grafeno e os corantes fluorescentes. Além do grafeno, que é um material condutor, se utilizou o dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ), e o nitreto de boro hexagonal (h-BN), que são materiais semicondutores e isolantes, respectivamente. Estes materiais, suspensos em meio

aquoso, foram utilizados para dopar soluções contendo os corantes fluorescentes DCM e fluoresceína. Esta análise complementar possibilitou correlacionar a eficiência quântica à estrutura eletrônica do material, apontando o modelo de RET [36, 37] como o principal mecanismo responsável pela interação entre os corantes fluorescentes e os materiais 2D analisados.

O Capítulo 5 apresenta um protótipo de equipamento denominado *G-Quencher*, que emprega todos os conceitos e protocolos desenvolvidos ao longo do trabalho para medir diretamente, por meio do efeito de *quenching* da fluorescência, a área de superfície específica de amostras de grafeno produzidas por LPE.

## 2 Fluorescência e *quenching*

Neste capítulo são descritos os principais processos físicos utilizados ao longo do trabalho. Ele se inicia definindo processos de luminescência, fluorescência e *quenching*. Na segunda parte é apresentado o modelo de RET (do inglês, *Resonance Energy Transfer*), que descreve a interação entre o grafeno e os estados excitados dos corantes fluorescentes, e algumas propriedades dos materiais utilizados, que são essenciais aos cálculos deste modelo.

### 2.1 Processos de luminescência

Os processos de luminescência são divididos em duas categorias denominadas por fluorescência e fosforescência, sendo a diferença determinada pela natureza de seus estados excitados. A luminescência pode ser definida como um fenômeno de emissão de luz por um meio material que ocorre através do decaimento de estados eletrônicos excitados para níveis de menor energia.

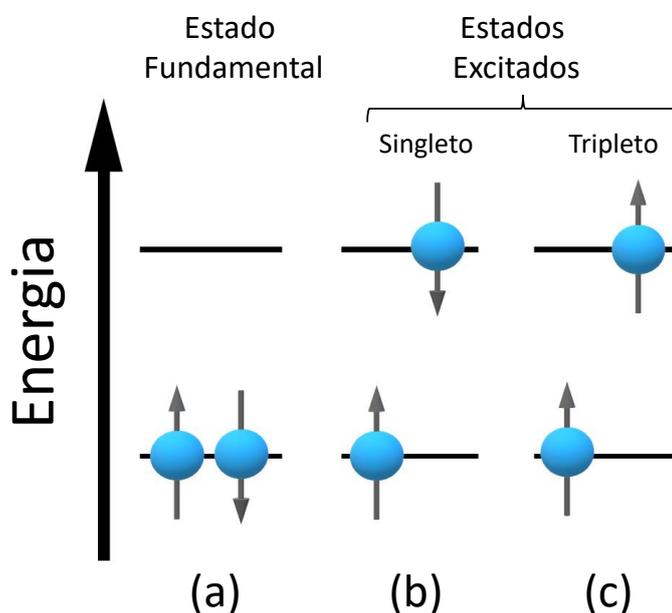


Figura 1 – Os estados eletrônicos de um sistema são representados aqui pelas setas que indicam o spin do elétron e as barras horizontais que representam os níveis de energia. (a) No estado fundamental, os elétrons têm a mesma energia, mas seus spins estão desemparelhados. (b) O estado singlete está relacionado à fluorescência. Após a excitação, o elétron absorve energia, mas seu spin permanece desemparelhado em relação ao spin do orbital de menor energia. (c) O estado tripleto está relacionado à fosforescência, onde o elétron no orbital de maior energia está emparelhado com o elétron do orbital de menor energia [38,39].

As substâncias fluorescentes formam estados singleto quando excitadas. Nestes estados o spin do elétron no orbital excitado fica desemparelhado ao elétron remanescente no orbital do estado não excitado (Figura 1(b)). Desta maneira seu decaimento para o estado fundamental é permitido, pois não viola o princípio de exclusão de Pauli, e ocorre rapidamente por meio da emissão de um fóton. Estes estados excitados das substâncias têm um tempo de vida de aproximadamente 10 nanosegundos. O termo "tempo de vida" refere-se ao período durante o qual um átomo, molécula ou outro sistema permanece em um estado excitado após a absorção de energia de um fóton.

As substâncias fosforescentes quando excitadas formam estados tripleto. Nesta configuração o elétron excitado permanece emparelhado com o elétron remanescente no estado não excitado (Figura 1(c)). Neste caso o decaimento para o nível fundamental é proibido pois viola o princípio de exclusão de Pauli. Estes estado excitados apresentam tempo de vida tipicamente no intervalo dos milissegundos a segundos. Assim, mesmo após interrompido o processo de excitação destas substâncias (absorção de luz), as mesmas continuam a emitir luz durante todo o tempo que os elétrons levam para decair gradativamente ao estado não excitado.

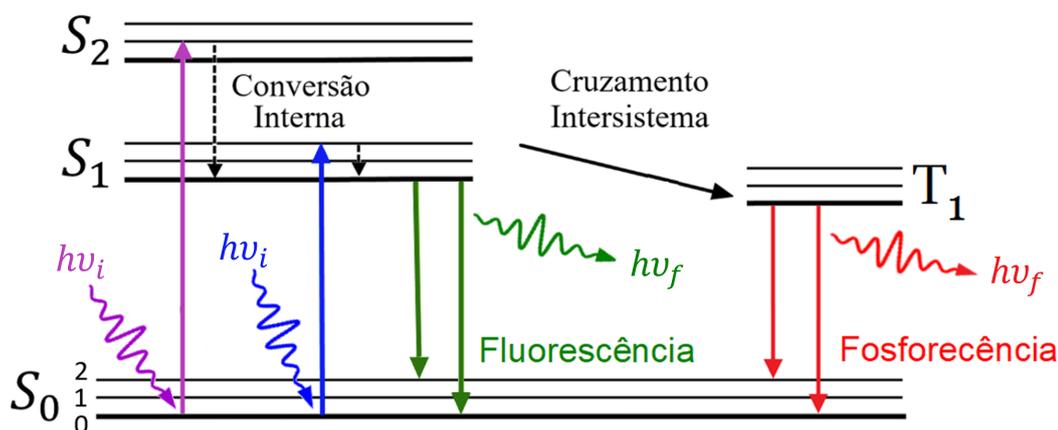


Figura 2 – O Diagrama de Jablonski representa as transições no processo de fluorescência e fosforescência. O sistema é excitado ao absorver um fóton de energia  $h\nu_i$ , passando para estados eletrônicos de maior energia. Antes de retornar ao estado fundamental ( $S_0$ ) e emitir um fóton com energia  $h\nu_f$ , podem ocorrer perdas de energia por meio de processos não radiativos. Esses processos incluem a conversão interna, associada à fluorescência e aos estados singleto ( $S_1$  e  $S_2$ ), e o cruzamento inter-sistema, relacionado à fosforescência e aos estados tripleto ( $T_1$ ). Adaptado de Ref. [40].

Os processos de luminescência são medidos através do espectro de emissão, que correlaciona a cada comprimento de onda ( $\lambda$ ) um valor de intensidade da luz emitida ( $I$ ). A maneira mais usual de se ilustrar os processos luminescentes é através do diagrama de Jablonski (Figura 2), sendo possível representar de maneira prática os processos quânticos que dão origem às transições entre os níveis de energia, como absorção e emissão de luz,

interações de extinção, transferência de energia, dentre vários outros processos moleculares que ocorrem em estados excitados [40].

No diagrama de Jablonski apresentado na Figura 2, o estado eletrônico fundamental é descrito por  $S_0$ , os estados excitados singleto são descritos por  $S_1$  e  $S_2$ , e o tripleto é descrito por  $T_1$ . Cada um destes níveis eletrônicos é dividido em um conjunto de níveis de energia vibracional, representados pelas linhas horizontais e pelos índices 0, 1, 2, ... . As transições entre estes estados ocorrem em um tempo muito pequeno, da ordem de  $10^{-15}$  s [41]. Representamos estas transições por linhas verticais na Figura 2. Estas transições ocorrem após a absorção de luz pelo fluoróforo, que é excitado para um nível vibracional mais alto dentre seus estados singleto  $S_1$  e  $S_2$ , dependendo diretamente da energia do fóton incidente. Em temperatura ambiente, a energia térmica não é suficiente para popular significativamente os estados vibrationais excitados e, sendo assim, o principal mecanismo de excitação do fluoróforo se dá pela absorção de fótons. Após ser excitado para níveis vibrationais de maior energia, vários processos internos de decaimento de energia não radiativos ocorrem. Dentre eles destacamos a conversão interna de energia e o cruzamento intersistema.

A *conversão interna de energia* é um processo de decaimento de energia onde ocorre uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos singleto. Neste caso, o sistema em um nível vibracional excitado decai ao nível vibracional de menor energia do estado eletrônico excitado sem emitir radiação. Podemos destacar este processo na Figura 2 através das transições que ocorrem após o decaimento do segundo nível vibracional do estado  $S_2$  ao primeiro nível do estado  $S_1$ , e ao decaimento do terceiro nível vibracional de  $S_1$  ao seu estado de energia vibracional mínima. No caso de moléculas em solução, o excesso de energia vibracional é dissipado principalmente através das colisões entre as moléculas excitadas e o solvente, que ocorre em um tempo típico de  $10^{-12}$  s ou menor. Ao compararmos o tempo de vida do processo de conversão interna de energia ao tempo de vida de fluorescência, que é da ordem de  $10^{-8}$  s, notamos que este processo ocorre antes da emissão do fóton absorvido, sendo o principal mecanismo responsável pela diferença de energia entre o fóton absorvido e o fóton emitido.

O *cruzamento intersistema* é um processo muito comum de ser observado em substâncias fosforescentes. Nele ocorre uma transição não radiativa entre dois níveis vibrationais pertencentes a estados eletrônicos com diferentes orientações de spin. O sistema passa pela transição de um estado singleto  $S_1$  a um estado tripleto  $T_1$ , que decai emitindo um fóton de menor energia que o fóton incidente. Com os spins dos elétrons do estado tripleto e do estado fundamental de singleto emparelhados, o decaimento para o nível fundamental é proibido. Isto implica no fato de que a taxa constante de emissão para o tripleto é tipicamente várias ordens de magnitude menor que a taxa de emissão entre estados singleto, ou seja, os tempos de vida de substâncias fosforescente são algumas

ordens de magnitude mais longas do que das substâncias fluorescentes.

Vemos então que o emparelhamento dos elétrons nos estados excitados das moléculas é um dos principais fatores de distinção entre fosforescência e fluorescência. Esta diferença é provocada pelo decaimento interno não radiativo, quando se formam estados singlete no caso fluorescente e estados tripleto no caso fosforescente. Será dado um maior destaque ao fenômeno de fluorescência, por se tratar de um dos temas centrais deste trabalho. As transições que ocorrem durante este fenômeno estão bem representadas no diagrama de Jablonski simplificado (Figura 3), onde a energia associada à emissão de um fóton de frequência  $\nu_f$  ( $h\nu_f$ ), é menor que a energia de absorção associada ao fóton de frequência  $\nu_i$  ( $h\nu_i$ ). Na fluorescência, os elétrons após serem excitados para níveis vibracionais mais energéticos ( $S_1$ ) sofrem um decaimento não radiativo, retornando ao estado vibracional menos energético ( $S'_1$ ). O retorno ao estado fundamental ocorre com a emissão de um fóton com comprimento de onda definido pela diferença de energia entre os níveis  $S_0$  e  $S'_1$ . Esta diferença de energia entre a excitação e a emissão é observada em todas as moléculas fluorescentes, sendo associado à definição de eficiência quântica ( $\theta_f$ ).

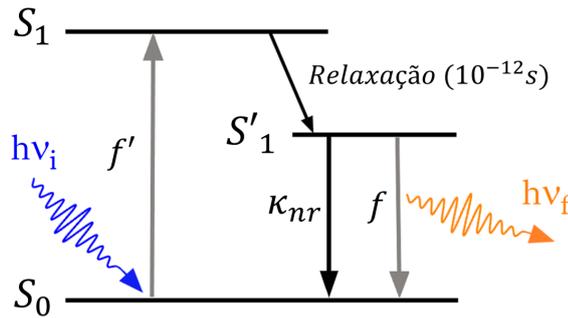


Figura 3 – No processo de fluorescência, os elétrons inicialmente no estado fundamental ( $S_0$ ) são excitados pela absorção de um fóton de energia  $h\nu_i$  para o estado  $S_1$ . Após um período de relaxamento, ocorre um decaimento não radiativo para um nível vibracional de energia menor ( $S'_1$ ), seguido pelo retorno ao estado fundamental ( $S_0$ ), com a emissão de um fóton de energia  $h\nu_f$ . A diferença de energia entre esses estados determina o comprimento de onda do fóton emitido. A razão entre a intensidade de radiação absorvida ( $f'$ ) e a emitida ( $f$ ), juntamente com a taxa de decaimento não radiativo ( $k_{nr}$ ), é essencial para determinar a eficiência quântica do sistema, de acordo com a Equação (2.1). Adaptado da Ref. [40].

Para se obter experimentalmente o valor de  $\theta_f$ , é preciso determinar a razão entre a intensidade de radiação absorvida e a intensidade de radiação emitida pelo sistema. Definindo a intensidade de radiação absorvida pelo sistema como  $f'$ , a intensidade de emissão radiativa por  $f$  e a porção de energia não radiativa por  $k_{nr}$ , tanto a intensidade de emissão radiativa, quanto a não radiativa, são responsáveis pela “despopulação” do estado excitado. Assim a eficiência quântica pode ser definida na forma:

$$\theta_f = \frac{f}{f'} = \frac{f' - k_{nr}}{f'} = 1 - \frac{k_{nr}}{f'}. \quad (2.1)$$

Assim fica claro que quanto maior a taxa não radiativa, menor o valor da eficiência quântica. Note que  $0 \leq \theta_f \leq 1$ , uma vez que  $k_{nr} \leq f'$ . Deste modo, a eficiência quântica pode ser tão próxima da unidade quanto menor for a taxa de decaimento não radiativo. Porém, como sempre há perdas de energia provocadas pelos decaimentos não radiativos, o valor da eficiência quântica é sempre menor que a unidade. Por conveniência, agrupamos todos os possíveis processos não radiativos em uma única constante  $k_{nr}$ .

## 2.2 Quenching

O processo de extinção da fluorescência, ou *quenching*, se refere a qualquer processo gerado por um agente externo (*quencher*) que reduza a intensidade da fluorescência. Na Figura 4 é apresentado o espectro de emissão de fluorescência do corante DCM [42, 43] puro e ao mistura-lo com soluções contendo grafeno. Esta mistura torna evidente o efeito de *quenching* provocado pelo grafeno em contato com o corante. As soluções do corante foram preparadas de maneira idêntica. A amostra de DCM puro (Figura 4) consiste em 200  $\mu\text{L}$  do corante DCM, com concentração de 5 mg/L, ao qual foi adicionado 40  $\mu\text{L}$  de água deionizada. As demais amostras, DCM + grafeno (0,02 g/L) e DCM + grafeno (0,10 g/L), contém cada uma 200  $\mu\text{L}$  do corante DCM e 40  $\mu\text{L}$  de solução de grafeno com concentrações de 0,02 g/L e 0,10 g/L respectivamente. O que se observa é que, conforme se aumenta a concentração de grafeno na solução, a intensidade da fluorescência diminui. Este fenômeno é denominado *quenching*. A seguir serão apresentados os principais mecanismos responsáveis por este fenômeno.

### 2.2.1 Quenching estático e quenching dinâmico

O efeito de *quenching* ocorre devido a vários tipos de interação entre o corante fluorescente em seu estado excitado e um supressor da fluorescência, ou *quencher*. Vários mecanismos podem ser responsáveis por provocar este efeito, tais como rearranjos moleculares, transferências de energia ou formação de complexos não fluorescentes. Esses processos podem estar relacionados a dois tipos básicos denominados por *quenching* estático e *quenching* colisional, que também recebe a denominação de *quenching* dinâmico.

O *quenching* dinâmico ocorre quando o corante fluorescente em seu estado excitado entra em contato com outra molécula, isto é, permanecem próximas a distancia menores que o raio de Förster  $R_0$ , (*quencher* molecular) na solução e decai para seu estado fundamental através de um processo não radiativo. Este processo não altera quimicamente as moléculas e é descrito pela equação de Stern-Volmer:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_D[Q]. \quad (2.2)$$

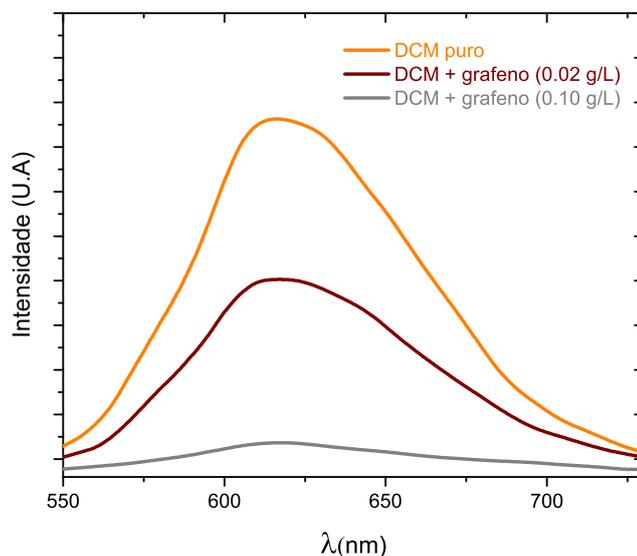


Figura 4 – Espectros de fluorescência do corante fluorescente DCM. Os espectros foram obtidos inicialmente com a solução pura de DCM. Nos outros dois espectros o DCM foi dopado com soluções contendo grafeno disperso em meio aquoso, com concentrações de 0,02 g/L e 0,10 g/L. A medida que se adiciona grafeno nas solução do corante, se observa uma redução drástica na intensidade do sinal da fluorescência. Este fenômeno é denominado *quenching*.

Nesta expressão,  $K_D$  é a constante de *quenching* dinâmico de Stern-Volmer e  $[Q]$  é a concentração molar do *quencher*. A constante  $K_D$  indica a sensibilidade do corante fluorescente em relação ao *quencher*.

No processo de *quenching* estático, há a formação de um complexo não fluorescente entre o *quencher* e o corante fluorescente. Neste sentido, o complexo absorve luz e retorna ao estado fundamental sem a emissão de luz. Quando isso ocorre dizemos que a supressão é estática, sendo descrita por

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S[Q], \quad (2.3)$$

onde  $K_S$  é a constante de *quenching* estático de Stern-Volmer.

De acordo com as definições que dão origem às Equações 2.2 e 2.3, os comportamentos dos mecanismos de *quenching* estático e dinâmico são similares, sendo ambos dependentes linearmente da concentração  $[Q]$  e geralmente representados em um gráfico de  $F_0/F$  versus  $[Q]$ . Conseqüentemente, caso apenas um dos processos de *quenching* ocorra, espera-se que  $F_0/F$  seja linearmente dependente da concentração do *quencher*  $[Q]$ .

Em ambos os casos, estático ou dinâmico, o corante fluorescente e o *quencher* devem estar em contato. Deste fato decorrem inúmeras aplicações do *quenching*, como a caracterização de materiais biológicos, que envolvem a reação do corante fluorescente com proteínas e aminoácidos, ou em sistemas bioquímicos, materiais orgânicos e nanoestruturas

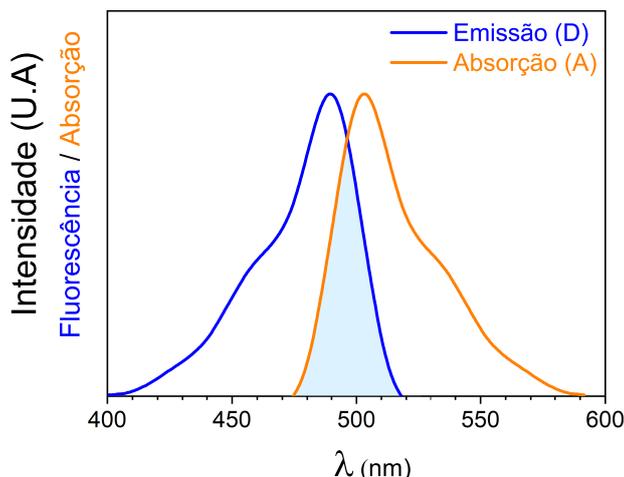


Figura 5 – A região sombreada destaca a sobreposição entre o espectro de emissão do corante fluorescente e o espectro de absorção do *quencher*. Adaptado da Ref. [40].

como o grafeno [44].

O *quenching* dinâmico afeta somente os estados excitados do corante fluorescente e, portanto, não altera o espectro de absorção do fluoróforo. Em contraste, a formação de complexos no estado fundamental (caso estático) frequentemente resulta em uma perturbação no espectro de absorção do corante fluorescente.

Em muitas situações a fluorescência pode ser extinta simultaneamente por ambos os tipos de *quenching*: dinâmico, colidindo com o *quencher*, e estático, formando complexos não fluorescentes. Neste caso, a equação de Stern-Volmer modificada [40, 45] possui um termo não linear, de segunda ordem em  $[Q]$ , assumindo a forma:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2. \quad (2.4)$$

### 2.2.2 Quenching por RET (*Resonance Energy Transfer*)

Um tipo muito importante de *quenching* é a transferência ressonante de energia (RET, do inglês *Resonance Energy Transfer*), que pode levar ao decaimento não radiativo dos estados excitados. Este processo ocorre quando o espectro de emissão de um corante fluorescente, chamado de doador (D), se sobrepõe ao espectro de absorção de outra molécula, chamada de receptora (A) (Figura 5). O receptor não precisa necessariamente ser fluorescente. É importante compreendermos que o processo de RET não envolve a emissão de luz pelo doador com uma posterior absorção pelo receptor. Em outras palavras, o processo **não é mediado por radiação**, e sim proveniente da interação dipolo-dipolo que decorre do acoplamento entre receptor e doador.

A Figura 6 apresenta o esquema de estados eletrônicos moleculares passando por

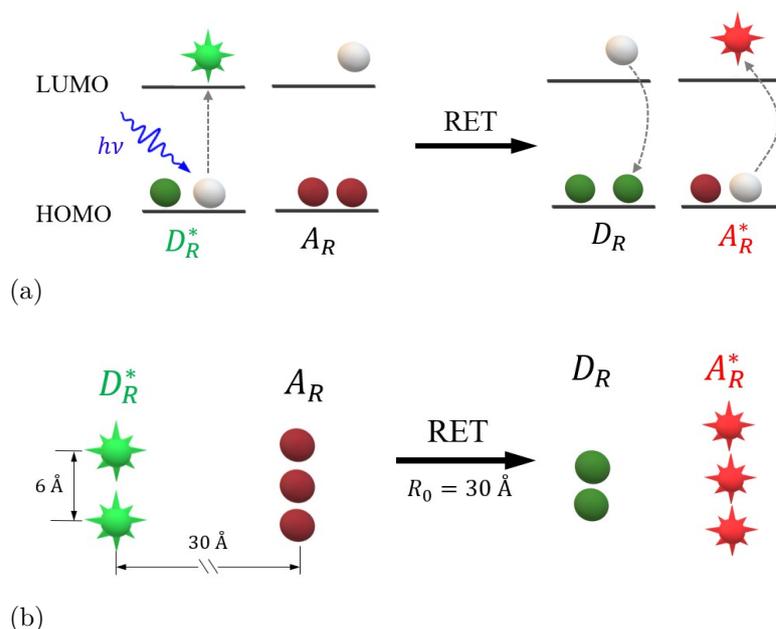


Figura 6 – (a) Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital* e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, respectivamente) e do processo de transferência de energia ressonante, indicado por RET. (b) Evidencia a distância relativa de Förster  $R_0$  entre a molécula doadora ( $D_R$ ) e receptora ( $A_R$ ), \* indica a molécula no seu estado excitado. Adaptado da Ref. [40]

um processo de *quenching* por RET, onde supomos que o corante fluorescente inicialmente possui dois elétrons no orbital molecular ocupado de mais alta energia, HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*). A absorção de luz resulta em uma excitação de um dos elétrons ao orbital molecular desocupado de mais baixa energia LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), levando o sistema a um estado excitado do doador,  $D_R^*$ . Neste ponto, o receptor ocupa o estado não excitado  $A_R$ . Quando a RET ocorre, o doador retorna ao estado não excitado,  $D_R$ . A energia perdida por esse elétron é transferida a um elétron do receptor, que é excitado ao orbital LUMO, levando o receptor a um estado excitado  $A_R^*$ . Se o receptor é fluorescente, ele decai emitindo radiação. Caso contrário, a energia é dissipada como calor. Mas é importante notar que o mecanismo de transferência de energia é o mesmo para os dois tipos de receptores, fluorescente e não fluorescente, onde a transição  $A_R \rightarrow A_R^*$  ocorre simultaneamente à transição  $D_R^* \rightarrow D_R$ , sendo que o ganho de energia da primeira é proveniente da perda de energia da segunda.

Como visto no parágrafo anterior, a transferência ressonante de energia transfere energia do doador para o receptor, sendo este fluorescente ou não. Em ambos os casos a intensidade da fluorescência do estado excitado da molécula é reduzida, chegando em alguns casos a ser totalmente extinta, dependendo da concentração do *quencher*. Um aspecto importante do processo de *quenching* por RET é que a taxa de transferência de energia entre o par receptor–doador é fortemente dependente da distância entre eles e da sobreposição de seus espectros. Por conveniência, a sobreposição espectral é descrita em termos da

distância de Förster  $R_0$ . A taxa de transferência de energia,  $k_T(r)$  é dada por [40, 45]

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (2.5)$$

onde  $r$  é a distância entre receptor e doador e  $\tau_D$  é o termo de meia vida do doador sem a presença do receptor.

A distância de Förster  $R_0$  é comparável ao tamanho de macromoléculas biológicas, que geralmente se estendem entre 30 e 60 Å. O campo de estudo da RET é muito amplo e complexo, e a teoria depende muito das características do par receptor-doador, entre outros fatores. A título de ilustração, supomos que doador e o receptor na Figura 6 possuem tamanhos de aproximadamente 6 Å e estão a uma distância relativa comparável à distância de Förster  $R_0$ , para a qual o processo de RET é  $\approx 50\%$  eficiente. Assumindo que  $R_0$  é aproximadamente 30 Å, distância suficiente para que não haja interação direta entre as nuvens eletrônicas das moléculas, vemos que não há necessidade de contato entre *quencher* e fluoróforo para que a RET ocorra. Por esta razão, processos de RET não são sensíveis a interações eletrostáticas e efeitos estéricos [40, 46].

### 2.2.3 Diferenças entre *quenching* de contato e *quenching* por RET

Nessa seção, é apresentada uma comparação entre os efeitos de *quenching* de contato e *quenching* por RET, ilustrando as principais diferenças entre esses processos.

O *quenching* de contato requer a proximidade entre o corante fluorescente e o *quencher*. Esse contato pode ocorrer devido à difusão do *quencher* na solução. Tanto o *quencher* quanto o corante são solutos que se difundem no solvente. O *quenching* de contato pode ocorrer através de *quenching* dinâmico, conforme definido na seção 2.2.1 ou pela formação de um complexo não fluorescente, denominado *quenching* estático. Devido à necessidade de contato entre as moléculas para que o *quenching* de contato ocorra, o fenômeno depende de fatores moleculares que afetam diretamente sua probabilidade de contato, como interações entre cargas e blindagem estérica. Se os átomos forem colocados muito próximos, há um custo energético associado à sobreposição das nuvens eletrônicas (repulsão de Pauli), que pode afetar a conformação final da molécula e sua reatividade. Em contraste, a transferência ressonante de energia (RET) ocorre a distâncias maiores do que a distância de Förster,  $R_0$ , entre as moléculas, tornando-a insensível a esses efeitos.

A título de comparação, é apresentado na Figura 7 uma ilustração esquemática para um processo de *quenching* de contato. Quando o *quencher* entra em contato com o corante fluorescente excitado, ou seja, com um elétron LUMO, ele induz este elétron a decair ao estado fundamental. Porém, neste processo o corante não emite radiação, e a energia é dissipada em forma de calor. Importante notar que, para que o *quenching* de contato ocorra, o corante fluorescente (F) e o *quencher* (Q) devem entrar em contato (superposição de nuvens eletrônicas), permitindo a interação entre suas nuvens eletrônicas. A densidade

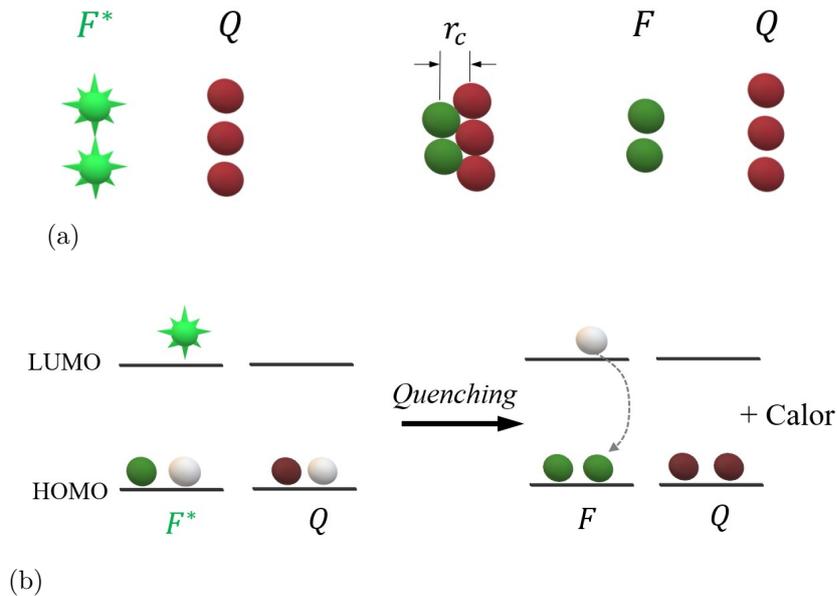


Figura 7 – (a) Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, respectivamente) e do processo de *quenching* de contato. (b) No *quenching* de contato, a interação entre as moléculas do corante fluorescente no estado excitado ( $F^*$ ) transfere energia para o *quencher* ( $Q$ ), suprimindo a emissão de radiação e gerando energia térmica em seu lugar. Adaptado da Ref. [40]

eletrônica diminui exponencialmente com a distância na forma  $\exp[-\beta(r - r_c)]$ , onde  $1/\beta$  é próximo a  $1 \text{ \AA}$ ,  $r$  é a distância entre os centros moleculares e  $r_c$  é a distância mínima permitida entre os centros das moléculas (distância de contato). Sendo assim, a interação se torna insignificante para distâncias  $r$  maiores que poucos Angstroms. De fato, o *quenching* de contato requer interação molecular entre fluoróforo e *quencher* dentro do raio da interação de van der Waals.

Em suma, foi apresentado acima as definições de *quenching* por RET e *quenching* por contato. Cabe destacar que suas principais diferenças se concentram basicamente na distância de interação entre o corante fluorescente e o *quencher*. O *quenching* de contato ocorre para interações a curta distância, tais como cruzamento intersistema, transferência de carga, interações de Dexter e transferência eletrônica fotoinduzida. Em todos estes casos, o *quencher* deve estar bem difundido na solução para que o efeito ocorra de forma eficiente. Por outro lado, processos de *quenching* por RET podem ocorrer a longas distâncias, sendo mediados pela interação dipolo-dipolo entre o estado excitado do corante fluorescente ( $D_R^*$ ) e o estado fundamental do *quencher* ( $A_R$ ).

## 2.3 O grafeno como *quencher*

Na seção anterior foi apresentado de maneira qualitativa os principais mecanismos responsáveis pelo efeito de *quenching*, expondo as diferenças entre os processos de quenching

por contato e RET. Tentar determinar qual o possível mecanismo responsável pelo efeito de *quenching* é um dos temas centrais deste trabalho, onde é analisado a interação entre o grafeno e o corante fluorescente DCM. O grafeno foi produzido através da técnica de esfoliação em fase líquida (LPE) e, para que a solução de grafeno permaneça estável, é necessário a utilização de um surfactante que impeça os flocos grafeno de se agregarem. Este surfactante serve como um espaçador entre o grafeno e o DCM. Sendo assim, é possível que o processo de *quenching* no DCM quando em contato com o grafeno seja do tipo RET, que admite interações do tipo dipolo-dipolo que podem se dar a distância maiores que o raio de Förster  $R_0$  [36, 47, 48].

### 2.3.1 O modelo de RET envolvendo o grafeno como quencher

A análise apresentada aqui tem como objetivo descrever o processo de transferência de energia do corante fluorescente para os elétrons  $\pi$  do grafeno. Para tanto, utiliza-se a aproximação de dipolo para construir os elementos da matriz de transição e a regra de ouro de Fermi para estimar a taxa de transferência de energia entre o corante fluorescente e o grafeno, conforme apresentado detalhadamente na Referencia [47].

Os diagramas de estrutura de bandas para monocamada de grafeno são apresentados na Figura 8(a) (a determinação dos valores de  $E_i(\vec{k})$  para o grafeno é apresentado em detalhes no Apêndice B). O método de obtenção para o  $WS_2$  [49] e h-BN [50] envolve modelos físicos e matemáticos mais complexos, e seus resultados são apresentados nas Figuras 8 (b) e (c) respectivamente.

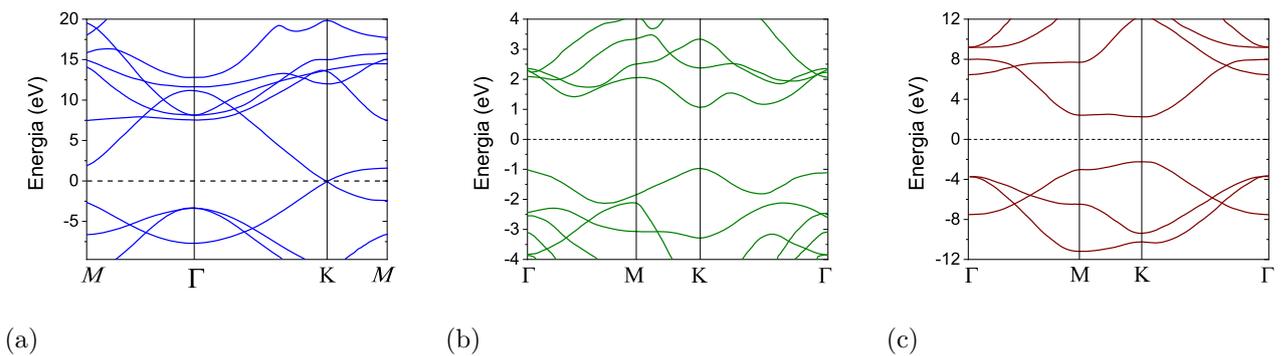


Figura 8 – Estruturas de bandas eletrônicas para *monolayers* de - (a) Grafeno, (b)  $WS_2$  e (c) h-BN [51]

Conforme ilustrado na Figura 9, o processo de desexcitação do corante é causado pela transferência de energia ressonante do corante fluorescente para o grafeno, onde o estado eletrônico excitado do corante  $|\psi_e\rangle$  decai para  $|\psi_g\rangle$ , provocando uma transferência de energia para o grafeno que excita o elétron  $\pi$  do estado  $\psi_{\vec{k}_i}$  para o estado  $\psi_{\vec{k}_f}$ .

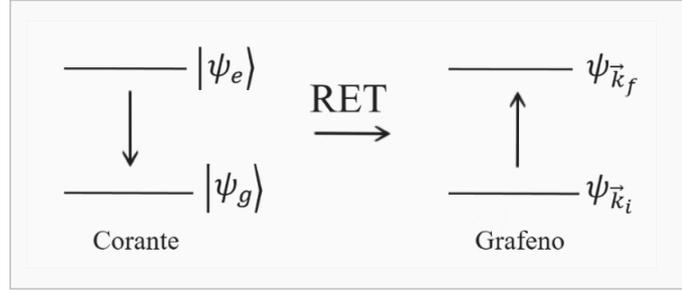


Figura 9 – Transferência de energia via RET do corante fluorescente para o grafeno.

A possibilidade de excitação vibracional no grafeno como resultado da transferência de energia é negligenciada, assim os estados  $\psi_{\vec{k}_i}$  e  $\psi_{\vec{k}_f}$  podem ser tratados como estados eletrônicos puros. A transição  $\psi_{\vec{k}_i} \rightarrow \psi_{\vec{k}_f}$  entre os estados do grafeno é considerada como sendo uma transição de densidade de carga  $[(-e)\psi_g^*\psi_e]$  causada pelo potencial eletrostático. Assim os elementos de matriz são dados por [47]:

$$\left\langle \psi_g, \psi_{\vec{k}_f} \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \psi_e, \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_2 \psi_{\vec{k}_i}^*(\vec{r}_2) \psi_{\vec{k}_f}(\vec{r}_2) \int d\vec{R} \int d\vec{r}_1 \frac{\psi_g^*(\vec{r}_1, \vec{R}) \psi_e(\vec{r}_1, \vec{R})}{r_{12}}, \quad (2.6)$$

onde  $\vec{R}$  representa as coordenadas dos núcleos da molécula no estado vibracional. Se esta densidade de carga está localizada a uma distância  $z$  do floco de grafeno, podemos considerar este potencial eletrostático como sendo devido a uma transição de dipolo, onde o vetor momento de dipolo é dado por:

$$\vec{\mu}_{eg} = -e \int d\vec{R} \int d\vec{r}_1 \psi_g^*(\vec{r}_1, \vec{R}) \psi_e(\vec{r}_1, \vec{R}) \vec{r}_1. \quad (2.7)$$

A energia potencial eletrostática de um elétron do grafeno localizado a distância  $\vec{r}$  relativa ao centro desse dipolo é dada por:

$$V(\vec{r}) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{\mu}_{eg} \cdot \vec{r}}{|\vec{r}|^3}. \quad (2.8)$$

O decaimento dos estados eletrônicos do corante,  $\psi_g^*(\vec{r}_1, \vec{R}) \rightarrow \psi_e(\vec{r}_1, \vec{R})$ , excita os níveis eletrônicos do grafeno (Figura 9). Esta taxa de transferência de energia é dada pela regra de ouro de Fermi [52]:

$$R_{eg} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\psi_{\vec{k}_i}} \sum_{\psi_{\vec{k}_f}} \left| \langle \psi_{\vec{k}_f} | V(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}_i} \rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}_f} - E_{\vec{k}_i} - \hbar\Omega), \quad (2.9)$$

onde  $\hbar\Omega$  é a energia de transição entre os níveis eletrônicos do corante fluorescente, dado por  $\hbar\Omega = \Delta E_{eg} = E_e - E_g$ . Os símbolos  $E_e$  e  $E_g$  representam tanto a energia dos estados eletrônicos como vibracionais do corante fluorescente. A solução da Equação 2.9 é realizada na referência [11], na qual se obtém uma solução analítica que descreve a taxa de transferência de energia ressonante (RET) entre o corante fluorescente, aqui tratado como um dipolo, e o grafeno.

### 3 Metodologias

Para descrever melhor a interação do corante fluorescente com os materiais bidimensionais, foram analisados três tipos distintos destes materiais, sendo eles o grafeno, o dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ) e o nitreto de boro (h-BN). Todas as amostras foram produzidos através da técnica de LPE e se encontravam suspensas em um meio aquoso. Neste capítulo serão abordadas as técnicas de produção e de caracterização utilizado nestas amostras.



Figura 10 – Visão geral da produção e caracterização das amostras de grafeno produzidas por esfoliação em fase líquida (LPE, do inglês, *Liquid Phase Exfoliation*) utilizadas neste trabalho. HOPG, ou grafite pirolítico altamente orientado (HOPG, do inglês, *highly oriented pyrolytic graphite*) é uma forma altamente pura e ordenada do grafite.

#### 3.1 Amostras obtidas por exfoliação em fase líquida (LPE)

Atualmente, várias abordagens estão sendo desenvolvidas para a produção de materiais bidimensionais, os quais têm despertado interesse devido às suas propriedades físicas e químicas promissoras [6–8]. Entre essas abordagens, a mais amplamente adotada para a produção em larga escala de nanoflocos de grafeno é a esfoliação em fase líquida (LPE, do inglês, *Liquid Phase Exfoliation*) [5, 9–15]. Essa técnica baseia-se principalmente na separação das camadas de um material lamelar suspenso em meio líquido, como solventes orgânicos comuns e soluções surfactantes aquosas [53].

O método de esfoliação em fase líquida visa quebrar as interações de van der Waals entre as camadas, responsáveis pelo empilhamento das camadas de um material lamelar. Para isso, uma dispersão aquosa desse material, juntamente com um surfactante, é submetida a um processo de sonicação [16] ou cisalhamento [17], transformando o material em flocos com um menor número de camadas. A separação entre os flocos espessos e os flocos com poucas camadas pode ocorrer por decantação, resultando na suspensão dos flocos mais leves na solução, enquanto estruturas mais massivas decantam. Alternativamente, o processo de separação pode ser realizado de forma mais eficiente através da centrifugação,

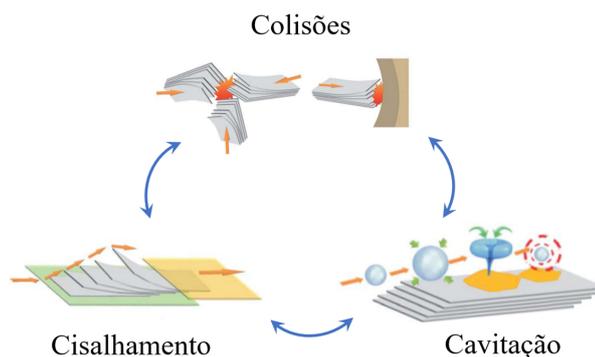


Figura 11 – As partículas de grafite podem ser vistas como um empilhamento ordenado de folhas de grafeno, ligadas entre si por forças de Van der Waals. Na preparação através da exfoliação em fase líquida (LPE), os flocos de grafite são submetidos a várias forças que têm como objetivo quebrar essas ligações. O cisalhamento, a cavitação e as colisões são alguns dos processos responsáveis pela exfoliação desse material. Figura adaptada da Ref. [54].

submetendo a solução a forças centrífugas que separam os flocos com base em sua massa e forma.

Conforme sugere o próprio nome, o processo *LPE* é uma abordagem úmida em que o produto é obtido na forma de uma suspensão líquida de nanoflocos, dispersos em solventes orgânicos ou em água com o auxílio de agentes estabilizadores [18, 19]. Além do grafeno, este trabalho também faz uso de outros dois materiais bidimensionais produzidos por *LPE*: o dissulfeto de tungstênio ( $WS_2$ ), caracterizado por suas propriedades semicondutoras e pertencente ao grupo dos dicalcogenetos de metais de transição (TMD, do inglês, *transition metal dichalcogenides*) [55, 56], e o nitreto de boro (h-BN), que exibe um comportamento semelhante aos materiais isolantes [57, 58]. Suas principais características estão detalhadas no Apêndice A.1.

As amostras de grafeno foram inicialmente agrupadas em quatro categorias principais, conforme detalhado na Tabela 1. Os Grupos A, B e D receberam amostras provenientes do projeto MGgrafeno. A amostra sh-parent e as amostras sh-parent<sup>Y</sup>, identificadas pelos expoentes 2, 3, 4 e 5, não foram submetidas ao processo adicional de supercentrifugação, enquanto aquelas rotuladas como sh-X g passaram por um processo adicional de supercentrifugação. Aqui, X g representa a força centrífuga à qual a amostra foi submetida, sendo representada por múltiplos do valor da constante da aceleração da gravidade ( $g = 9,80665 \text{ m/s}^2$ ). As amostras que passaram pelo processo de centrifugação adicional foram mantidas no mesmo grupo de suas amostras originais. Por exemplo, as amostras sh-10k g e sh-15k g, pertencentes ao Grupo A (Tabela 1), são obtidas ao submeter a amostra sh-parent a forças centrífugas de 10k g e 15k g, respectivamente. Essa analogia se aplica às demais amostras.

As amostras do Grupo C, bem como as amostras de  $WS_2$  e h-BN, foram fornecidas

pela professora Cláudia Backes da Universidade de Kassel. As amostras de grafeno us-tip e us-bath foram produzidas por meio de dois processos de sonicação distintos, conhecidos como sonicação de ponta e de banho, respectivamente [12, 59]. Na sonicação de banho, a energia se propaga através do recipiente que contém a solução a ser esfoliada antes de atingir os flocos (amostra us-bath). Na sonicação de ponta, a energia é transmitida à solução diretamente pela inserção de uma sonda sonicadora na solução (amostras us-tip). Ambas as amostras, após o processo de esfoliação, foram submetidas a um procedimento de centrifugação em cascata, onde foram expostas a forças centrífugas de aproximadamente 10k g [56]. As amostras dos demais materiais ( $WS_2$  e h-BN) passaram por processos semelhantes [60].

### 3.1.1 LPE por cisalhamento (Amostras sh-parent)

As dispersões sh-parent foram obtidas por meio da técnica de esfoliação em fase líquida (LPE). Inicialmente, o grafite é disperso em água com um surfactante não iônico [53], utilizado para estabilizar a solução, em um dispersor de alto cisalhamento [61]. Esse dispositivo, composto essencialmente por um rotor e um estator, submete a solução a diversas forças de cisalhamento, resultando na esfoliação do grafite (Figura 12) [54].

O processo de separação dos flocos foi realizado através do processo de centrifugação direta, utilizando uma centrífuga modelo Hettich Centrifuge Rotanta 460R. A solução contendo as amostras do tipo sh-parent foi colocada em um tubo Falcon de 50 mL e submetida ao processo de centrifugação por 1 hora. Posteriormente, o sobrenadante foi retirado do material sedimentado pipetando 15 mL do topo da dispersão. Esse método de separação assegura a presença de materiais mais finos na solução.

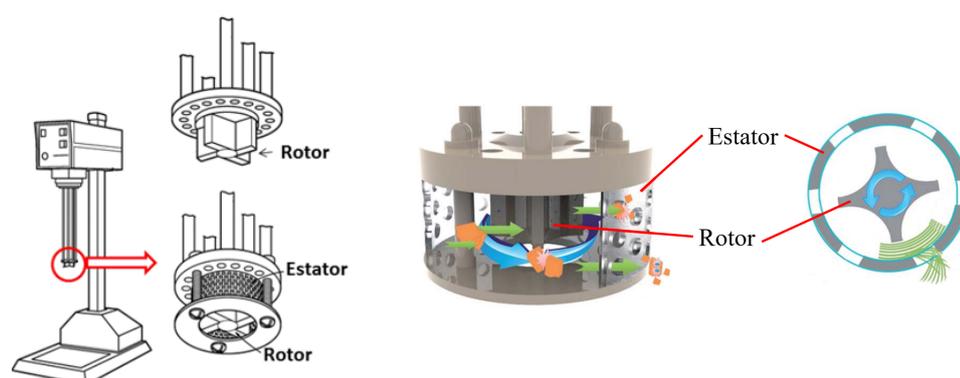


Figura 12 – Representação do dispersor de alto cisalhamento. Sua estrutura básica é composta por um rotor e um estator, que submetem as partículas suspensas na solução às forças de cisalhamento. Figura adaptada da Ref. [54].

### 3.1.2 LPE por sonicação

#### Sonicação em banho (Amostra us-bath)

Foram utilizados 2,4 g de grafite (Sigma Aldrich 332461) imersos em 80 mL de uma solução aquosa de colato de sódio (8 g/L) [62] em um balão de fundo redondo. O recipiente foi submerso parcialmente por 1 h em um aparelho de ultrassom (Branson CPX3800), onde o grafite foi esfoliado por meio da sonicação. Após a esfoliação, a dispersão foi centrifugada a 3.860 g por 2 h, com a temperatura mantida em 10 °C (usando uma centrífuga Hettich Mikro 220R). O sobrenadante, rico em impurezas, foi descartado, e o sedimento resultante foi coletado e redisperso em uma nova solução aquosa de colato de sódio (2 g/L). Esta nova solução foi submetida a uma segunda etapa de esfoliação, com tempo de sonicação de 5 h, mantendo uma temperatura constante próximo a 10 °C. Esse procedimento de sonicação em duas etapas remove impurezas iônicas no material a granel, resultando em melhor esfoliação e estabilidade coloidal em soluções de surfactantes [63].

O processo de separação dos flocos foi realizado por meio da centrifugação em cascata [56]. As amostras foram submetidas a forças centrifugas de 100 g, 400 g, 1.000 g (em uma centrífuga Hettich Mikro 220R) e 5.000 g (em uma centrífuga Beckman Coulter Avanti XP JA25.50) por 2 h, mantendo a temperatura em 10 °C. O sobrenadante foi coletado, e os sedimentos, que continham flocos maiores/mais grossos, foram descartados. O sobrenadante após a quarta etapa foi centrifugado a 10.000 g (2 h a 10 °C em uma centrífuga Beckman Coulter Avanti XP JA25.50), e o sedimento foi redisperso em uma solução aquosa de colato de sódio a 0,1 g/L. Essa última etapa de centrifugação foi realizada para remover impurezas no sobrenadante. Uma imagem representativa da amostra us-bath obtida por AFM é apresentada na Figura 46(c) no Apêndice C.

#### Sonicação por ponta (Amostra us-tip)

Foram imersos 2,4 g de grafite (Sigma Aldrich 332461) em 80 mL de uma solução aquosa de colato de sódio (8 g/L) em um béquer de aço inoxidável de 80 mL. A mistura foi inicialmente sonicada utilizando uma ponta sônica Vibra-Cell VCX500 da Sonics, operando a 20 kHz. O processo de sonicação pulsada foi empregado, submetendo as amostras a ciclos de 8 s de sonicação com pausas de 2 s por 1 h. Para evitar o superaquecimento da dispersão, o béquer foi resfriado por um fluxo externo de água a 5 °C gerado por um Chiller Julabo F250. A amplitude da ponta sônica foi ajustada de acordo com a entrada de energia do sonicador, variando entre 40-60%. A sonda sônica foi posicionada no centro do béquer, aproximadamente 1.5 cm a partir do fundo.

Após a etapa inicial de sonicação, a dispersão foi centrifugada a 3.860 g por 2 h a 10 °C (utilizando uma centrífuga Hettich Mikro 220R), e o sobrenadante rico em impurezas foi descartado. O sedimento resultante foi coletado e redisperso em uma nova solução

aquosa de colato de sódio (2 g/L) para uma segunda etapa de esfoliação, com tempo de sonicação de 5 h (mantendo os demais parâmetros conforme descrito acima). A seleção de tamanho foi realizada de maneira idêntica às amostras sonificadas em banho, utilizando o processo de centrifugação em cascata. Uma imagem representativa da amostra us-tip obtida por AFM é apresentada na Figura 46(d) no Apêndice C.

### 3.1.3 Produção das dispersões de $WS_2$ por *LPE*

Os nanoflocos de  $WS_2$  foram obtidos por meio da técnica de *LPE*, utilizando o método de sonicação por ponta. O  $WS_2$  (Sigma Aldrich - 243639), com pureza de 99%, na forma de pó, foi diluído em uma solução aquosa surfactante. Esse processo de produção é análogo ao utilizado para o grafite mencionado anteriormente.

Como nos procedimentos anteriores, a separação entre nanoflocos de muita e pouca massa foi realizada através do processo de centrifugação. A dispersão de estoque foi centrifugada duas vezes, sendo submetida, em ambas as etapas, a uma força centrífuga de 100 g por 2 h (a 10 °C, utilizando a centrífuga Hettich Mikro 220R). Após ambas as centrifugações, o sobrenadante foi coletado, e o sedimento, rico em nanoflocos de muita massa e impurezas, foi descartado. O sobrenadante, uma vez coletado, passou por uma nova centrifugação a 700 g por 2 h. O sedimento foi coletado e redisperso em uma solução de colato de sódio (20 mL com 0,1 g/L), enquanto o sobrenadante, contendo flocos pequenos/finos e impurezas solúveis, foi descartado. Uma imagem representativa da amostra de  $WS_2$  por AFM é apresentada na Figura 46(e) no Apêndice C.

### 3.1.4 Produção das dispersões de h-BN por *LPE*

Os nanoflocos de h-BN foram produzidos por meio da técnica de *LPE*, utilizando o método de sonicação por ponta. O h-BN (Sigma Aldrich - 255475), com 98% de pureza, na forma de pó, foi diluído em uma solução aquosa surfactante. Este processo de produção é análogo ao utilizado para o grafite mencionado anteriormente.

Assim como nos processos anteriores, a separação entre nanoflocos com muita e pouca massa foi realizada através do processo de centrifugação. A dispersão de estoque foi centrifugada duas vezes, sendo inicialmente submetida a uma força centrífuga de 100 g, e em uma segunda etapa a uma força de 700 g, ambas por 2 h (a 10 °C, utilizando a centrífuga Hettich Mikro 220R). Após essas duas etapas de centrifugação, o sobrenadante foi coletado e o sedimento, rico em nanoflocos com muita massa e impurezas, foi descartado.

O sobrenadante coletado foi submetido a outra centrifugação, desta vez com uma força de 1.000 g por 2 h. O sedimento foi coletado e redisperso em uma solução de colato de sódio (20 mL com 0,1 g/L), enquanto o sobrenadante, contendo flocos pequenos/finos e impurezas solúveis, foi descartado. Considerando que o AFM nesta amostra ainda

apresentava uma população significativa de nanoflocos espessos (>40 nm altura do AFM), outra centrifugação a 100 g por 4 h foi realizada, após a qual o sedimento foi descartado e o sobrenadante coletado como amostra final. Uma imagem de AFM representativa da amostra de h-BN é apresentada na Figura 46(f) no Apêndice C.

## 3.2 Caracterização das amostras

Nesta seção são apresentados os equipamentos e técnicas empregadas na caracterização das amostras.

### 3.2.1 Concentração

A concentração é um dos parâmetros mais relevantes quando se trabalha com amostras suspensas em meio líquido. Para tanto, as técnicas de termogravimetria e espectrometria de absorção no UV-Vis foram empregadas para caracterizar as amostras utilizadas neste estudo. Com a técnica de termogravimetria [20] é possível determinar

Tabela 1 – Concentração das amostras de grafeno obtida por termogravimetria. A amostra *sh-parent* e as amostras *sh-parent*<sup>Y</sup>, identificadas pelos expoentes 2, 3, 4 e 5 correspondem a diferentes amostras que não passaram pelo processo adicional de supercentrifugação. (\* Concentração obtida por UV-Vis.).

Amostras de Grafeno - MGgrafeno					
Grupo A		Grupo B		Grupo D	
Amostra	$\rho$ (g/L)	Amostra	$\rho$ (g/L)	Amostra	$\rho$ (g/L)
sh-parent	$1,71 \pm 0,05$	sh-parent <sup>2</sup>	$3,19 \pm 0,09$	sh-parent <sup>3</sup>	$1,58 \pm 0,05$
sh-10k g	$0,11 \pm 0,01$	sh-1k g	$0,39 \pm 0,01$	sh-parent <sup>4</sup>	$1,01 \pm 0,03$
sh-15k g	$0,07 \pm 0,01$	-	-	sh-parent <sup>5</sup>	$0,17 \pm 0,01$
Amostras Claudia Backes					
Grupo C (Grafeno)		WS <sub>2</sub>		h-BN	
Amostra	$\rho$ (g/L)	Amostra	$\rho$ (g/L)	Amostra	$\rho$ (g/L)
*us-tip	$0,66 \pm 0,01$	*WS <sub>2</sub>	$3,50 \pm 0,5$	*h-BN	$20 \pm 1$
*us-bath	$0,74 \pm 0,02$	-	-	-	-

a concentração,  $\rho$ , diretamente. Esta técnica foi aplicada às amostras de grafeno dos Grupos A, B e D da Tabela 1, que foram fornecidas pelo projeto MGgrafeno. Um volume apropriado das amostras foi aquecido a temperatura de 90 °C em um cadinho pré-pesado até todo o líquido ser evaporado. Após esta etapa, o cadinho contendo os resíduos sólidos foi inserido em um forno mufla e calcinado a uma temperatura de 350 °C por 3 horas. Este processo decompõe as moléculas do surfactante presentes na dispersão, de forma que é possível determinar a massa de grafeno. Esta informação, combinada à informação sobre o volume inicial da solução que foi submetida ao processo de secagem e calcinação, indicam a concentração da solução.

As amostras de h-BN, WS<sub>2</sub> e de grafeno contidas no Grupo C da Tabela 1 tiveram suas concentrações medidas pela técnica de espectrometria de absorção no UV-Vis [64], onde é possível relacionar a quantidade de luz absorvida à concentração da amostra através da lei de Beer-Lambert [65].

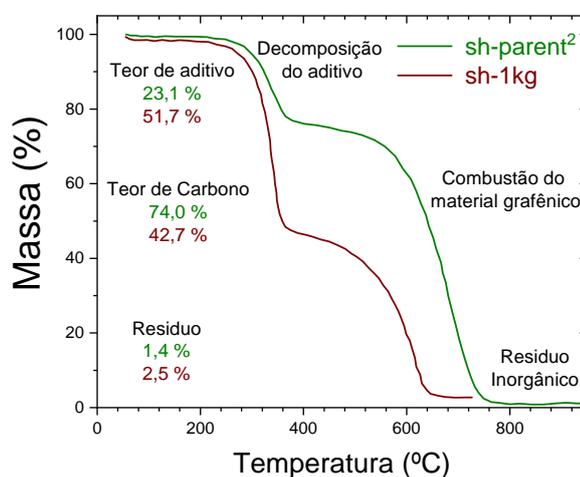


Figura 13 – Curvas de termogravimetria obtidas das amostras sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g onde a variação da massa é analisada para diferentes temperaturas. Para um mesmo volume, a amostra que foi submetida ao processo de super centrifugação (sh-1k g) apresenta um teor de carbono menor e conseqüentemente uma concentração menor.

### 3.2.2 Transmitância

As medidas de transmitância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Rayleigh Vis-732G. Neste experimento, a amostra foi cuidadosamente posicionada em uma cubeta de quartzo de 1 cm, onde um feixe de luz foi direcionado através dela, cobrindo uma ampla faixa de comprimentos de onda, de 360 nm a 900 nm. Para determinar a transmitância, calculamos a razão entre a intensidade da luz transmitida ( $P$ ) e a intensidade da luz incidente ( $P_0$ ) que percorre o caminho óptico ( $b$ ) ao atravessar a amostra, conforme ilustrado na Figura 14. Em particular, os valores de transmitância foram registradas em um comprimento de onda específico, 660 nm, para várias concentrações das amostra sh-parent, sh-10k g e sh-15k g. Este resultado é apresentado na Seção 4.3.1.

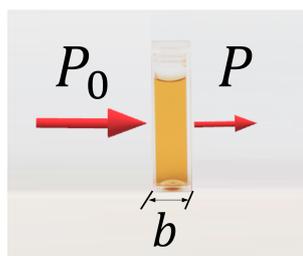


Figura 14 – Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente.  $P_0$  representa a intensidade do incidente que percorre o caminho óptico  $b$ ,  $P$  representa a intensidade do transmitido.

### 3.2.3 Medidas e análise de AFM

A primeira etapa para realizar as medidas de AFM é a preparação das amostras. Os flocos de grafeno devem ser espalhados sobre uma superfície plana e limpa de tal maneira que não estejam muito distantes um do outro, garantindo uma maior representatividade da amostra por área analisada e, conseqüentemente, maximizando o caráter estatístico da medição. Ao mesmo tempo, é essencial que não estejam muito próximos para evitar o empilhamento dos flocos.

O primeiro passo para alcançar esse objetivo é funcionalizar um substrato limpo de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  para garantir a adesão de um grande número de flocos de grafeno com diferentes espessuras e tamanhos laterais. Sobre o substrato funcionalizado, a amostra de grafeno é depositada. A funcionalização do substrato aumenta a aderência dos flocos de grafeno sobre ele, o que é crucial para evitar a aglomeração e/ou superposição de flocos [66].

Para tanto, as dispersões foram depositadas através de gotejamento em uma superfície de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  funcionalizada com APTES ((3-aminopropyl)triethoxysilane) por 10 segundos. Após esta primeira etapa, as amostras foram lavadas com água DI e secas com jato de  $\text{N}_2$ , removendo os nanoflocos que não aderiram ao substrato. As medidas foram realizadas utilizando um microscópio de AFM da Park System modelo NX10 com uma ponta de silício modelo  $HQ:NSC35/A1B_s$  da empresa Mikro-Masch, no modo não contato, com uma amplitude livre de 30 nm e setpoint de 15 nm. Regiões escolhidas aleatoriamente com área de  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  foram rasterizadas com uma resolução de 1500 pixels a uma taxa de varredura de 0,6 Hz. A altura (convertida em número de camadas) e a área de cada floco foram obtidas utilizando um conjunto de ferramentas específicas no software Image J, seguindo os procedimentos descritos na Ref. [67].

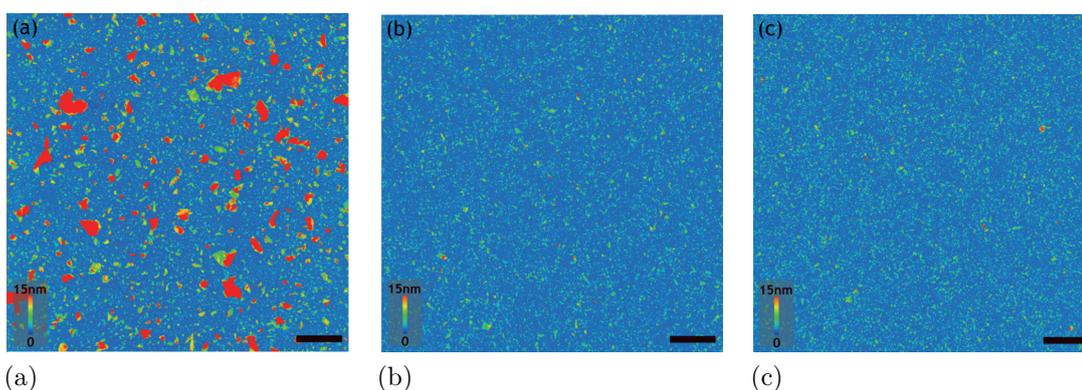


Figura 15 – Imagens de AFM das amostras (a) sh-parent, (b) sh-10k g, e (c) sh-15k g obtidas por meio do procedimento descrito na Ref. [67]. Em todas as imagens, a barra de escala horizontal tem o valor de  $2 \mu\text{m}$ . A diferença na distribuição dos flocos por número de camadas torna-se evidente ao comparar as imagens (a), (b) e (c) (flocos com maior número de camadas são apresentados em vermelho), conseqüência da super centrifugação ao qual as amostras sh-10k g e sh-15k g foram submetidas.

### 3.2.4 Determinação da SSA através da técnica BET

A rota mais comum para medir a área de superfície específica (SSA, do inglês *Specific Surface Area*) em nanomateriais, principalmente amostras em pó, é através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [22, 68]. Esta técnica utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio ( $N_2$ ), e equações provenientes do processo de adsorção [69]. Analisando as curvas isotérmicas obtidas durante o processo de adsorção das moléculas do gás na superfície do material ( $cm^3/g$ ), é possível relacionar o volume de gás adsorvido à pressão relativa ( $p/p_0$ ) aplicada ao sistema. Desta maneira se obtêm como resultado a área de superfície específica [23–33]. Porém este método requer amostras extremamente secas, puras e desagregadas, sendo difícil sua aplicação em amostras produzidas por LPE.

A primeira etapa para a realização deste experimento é a preparação das amostras. Como elas se encontram suspensas em uma solução contendo água e surfactantes, é necessário secá-las completamente, removendo todo o líquido. A técnica mais indicada para esta preparação é a liofilização [70, 71]. Ao contrário da desidratação convencional, por aquecimento, a liofilização preserva a estrutura física e as propriedades do material. Este processo envolve a remoção completa do líquido por sublimação, onde a água contida no material é transformada diretamente do estado sólido para o gasoso após o congelamento, resultando na obtenção de grafeno em pó. Apenas a água é removida durante esse processo, mantendo intacta a estrutura do material.

Após as amostras serem liofilizadas, elas são submetidas a um processo de degaseificação a uma temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. Este processo de secagem não garante a pureza das amostras, já que elas contêm aditivos não voláteis em sua composição que não podem ser completamente extraídos mesmo através de processos de calcinação.

A segunda etapa envolve a própria medida de BET. Essa análise foi realizada utilizando o equipamento Quantachrome Autosorb IQ2 na faixa de pressão de 0.05 a 0.30 ( $p/p_0$ ), sob uma temperatura de  $\approx -196\text{ }^\circ\text{C}$ . As amostras são inseridas em um recipiente termicamente isolado momentos antes da injeção do gás  $N_2$ . As isotermas de adsorção são obtidas registrando a quantidade de gás adsorvido sobre a amostra em cada incremento de pressão (Figura 31). A determinação dos valores de  $SSA_{BET}$  é discutida com mais detalhes na Seção 4.4.3.

## 3.3 Aparato experimental para medidas de *quenching*

### 3.3.1 Montagem experimental

A montagem experimental utiliza dispositivos específicos para as medições. O espectrômetro adotado é o modelo CCS 100 da Thorlabs, com uma grade de difração que possibilita a medição de comprimentos de onda na faixa de 350 nm a 700 nm. Para

direcionar a luz para o espectrômetro, fixamos um colimador reflexivo modelo RC12SMA - P01 à esfera integradora modelo IS 200-4 ambos da Thorlabs, que coleta toda a luz no interior da esfera integradora e a encaminha para o espectrômetro por meio de uma fibra óptica. A esfera integradora também possui um suporte para o difusor DG05-600 , fundamental para difundir a radiação emitida pelo LED ao entrar na esfera integradora. A disposição desses componentes na montagem experimental é ilustrada na Figura 16.

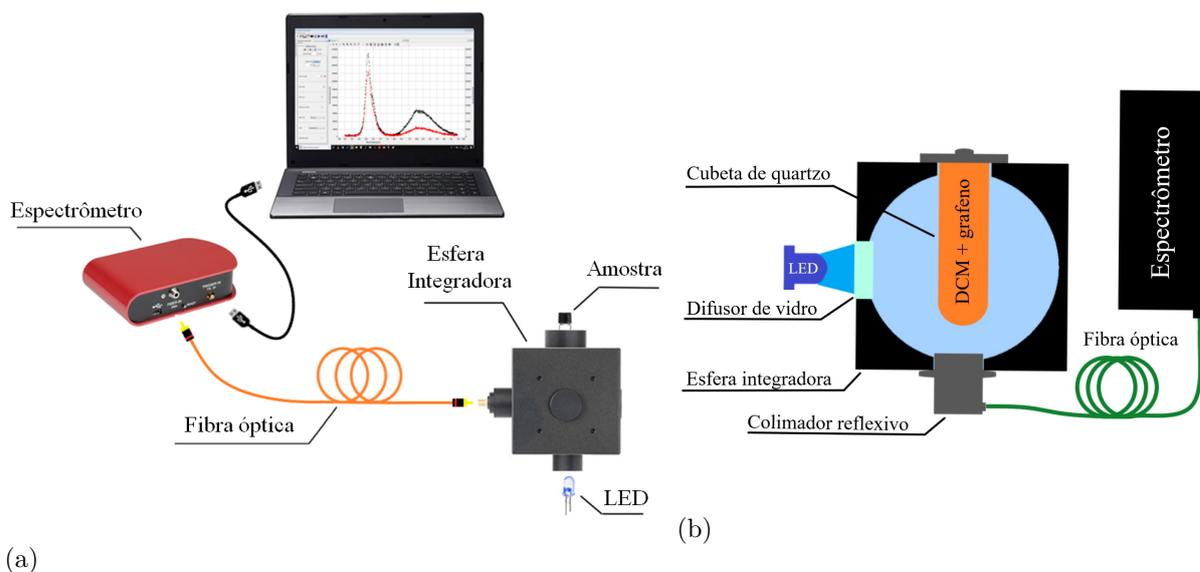


Figura 16 – (a) Ilustração da montagem experimental utilizada, em (b) ilustração do interior da esfera integradora

### 3.3.2 Corantes fluorescentes

O principal corante utilizado para o desenvolvimento da técnica de *quenching* foi o DCM (*4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminosilyl) 4-H-pyran*) [42, 43], fornecido em pó pela Sigma-Aldrich com 98% de pureza, sendo posteriormente diluído em etanol a uma concentração de 5 mg/L. A escolha do DCM como corante principal se deu pelo fato de que sua faixa de absorção, que vai de  $\approx 300$  nm a  $\approx 550$  nm, não coincidir com a sua faixa de emissão de fluorescência, que tem o pico centrado em  $\approx 635$  nm , evitando assim processos de reabsorção, conforme apresentado na Figura 17(a). O outro corante utilizado foi a Fluoresceína [72], fornecida em pó pela Sigma-Aldrich com 95% de pureza, diluída em água DI com concentração de 25 mg/L. O espectro associado à Fluoresceína é apresentado na Figura 17 (b).

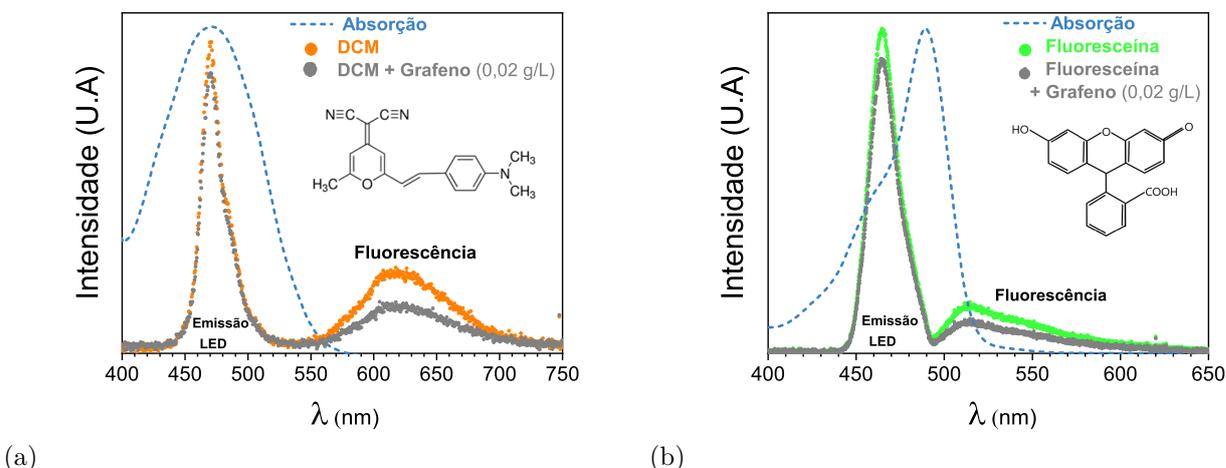


Figura 17 – (a) Espectros de fluorescência e absorção da molécula de DCM. A linha tracejada azul é o espectro de absorção do DCM quando diluído em etanol. O espectro composto pelos pontos laranja foi obtido a partir do DCM puro (sem grafeno adicionado). (b) Espectros de fluorescência e absorção de moléculas de Fluoresceína. A linha tracejada azul representa o espectro de absorção da Fluoresceína diluída em água. O espectro formado pelos pontos verdes foi obtido a partir da Fluoresceína pura (sem adição de grafeno). Nos dois gráficos, os espectros formados pelos pontos cinza foram obtidos ao se adicionar nanoflocos de grafeno nas soluções que continham os corantes (concentração  $\rho = 0,02 \text{ g/L}$ ). Inserção: forma molecular do (a) DCM e (b) Fluoresceína.

### 3.3.3 Preparação das soluções

As soluções são preparadas no momento da medida, misturando-se a solução do corante fluorescente às dispersões de grafeno,  $\text{WS}_2$  ou h-BN, suspensas em meio líquido (LPE). A cada  $200 \mu\text{L}$  do corante fluorescente DCM são adicionados  $40 \mu\text{L}$  de amostra (Figura 18), sendo a solução preparada em uma cubeta de quartzo. Após a mistura, a solução é agitada a fim de se obter uma solução homogênea. Este mesmo processo se repete ao utilizar a Fluoresceína, sendo a proporção desta solução de  $300 \mu\text{L}$  do corante fluorescente para  $40 \mu\text{L}$  da amostra. As medidas são realizadas mantendo-se constante as proporções entre os volumes na solução, conforme destacado acima, variando somente a concentração da amostra ( $\rho$ ) nos  $40 \mu\text{L}$  utilizados para dopar os corantes fluorescentes.

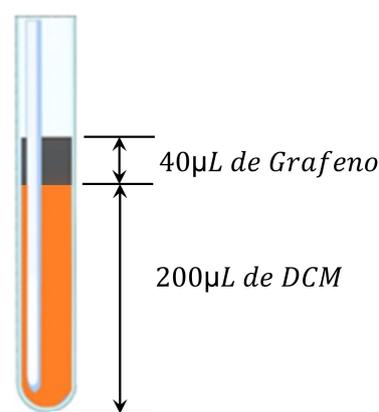


Figura 18 – Proporção entre os volumes na solução que contém o corante fluorescente DCM dopado com amostra de grafeno.

## 4 Resultados

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento e os principais resultados obtidos com a técnica de extinção de fluorescência (*quenching*) aplicada ao grafeno. No final do capítulo, a análise se estende a outros materiais bidimensionais e seus resultados são comparados aos do grafeno. Estudando a interação destes materiais com outros corantes fluorescentes e utilizando-se de outras técnicas é possível estimar qual o modelo mais provável que descreve a interação entre os corantes fluorescentes e os materiais bidimensionais.

### 4.1 Modelo para determinação de SSA via *quenching* ( $SSA_{\text{opt}}$ )

As amostras do Grupo A apresentadas na Tabela 1 serão o ponto de partida para a análise da interação entre o grafeno e o corante fluorescente DCM (*4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminosilyl) 4-H-pyran*). A concentração (Tabela 1) e as principais características das amostras utilizadas foram apresentadas no Capítulo 3. Para a realização do experimento foi necessário várias diluições das amostras de grafeno. Estas diluições foram utilizadas para dopar as soluções dos corantes fluorescentes. Nesta seção será utilizado o corante fluorescente DCM diluído em etanol (a preparação das amostras foi apresentada na Seção 3.3.3). Desta maneira é possível correlacionar a concentração de grafeno ( $\rho$ ) presente em cada solução à variação da eficiência quântica ( $\theta$ ), que é dada por

$$\theta = \frac{E_f}{S_0 - S_f}, \quad (4.1)$$

onde  $E_f$  é a intensidade do sinal da fluorescência, região hachurada em laranja na Figura 19,  $S_0$  é a intensidade da luz emitida pelo sistema sem a presença do grafeno e do corante fluorescente, e  $S_f$  é a intensidade da luz emitida pelo sistema na presença do grafeno e do corante fluorescente. A subtração no denominador da Equação (4.1) corresponde à quantidade de energia absorvida pelo sistema, ilustrado na Figura 19 como sendo a região hachurada em azul. Isto significa que  $\theta$  é uma medida comparativa, a qual se relacionam a intensidade da fluorescência emitida à energia absorvida pelo sistema.

A Figura 20(a) apresenta os valores medidos da eficiência quântica do sinal de fluorescência do DCM como uma função da concentração de massa ( $\rho$ ) de nanoflocos de grafeno na solução. Para minimizar as diferenças que possam vir a ocorrer devido a uma pequena variação da eficiência quântica dos corantes fluorescentes quando armazenados, utilizou-se a eficiência quântica normalizada ( $\theta/\theta_0$ ), visto que o foco da análise é avaliar o comportamento de  $\theta$  em relação à concentração ( $\rho$ ), e não seu valor absoluto.

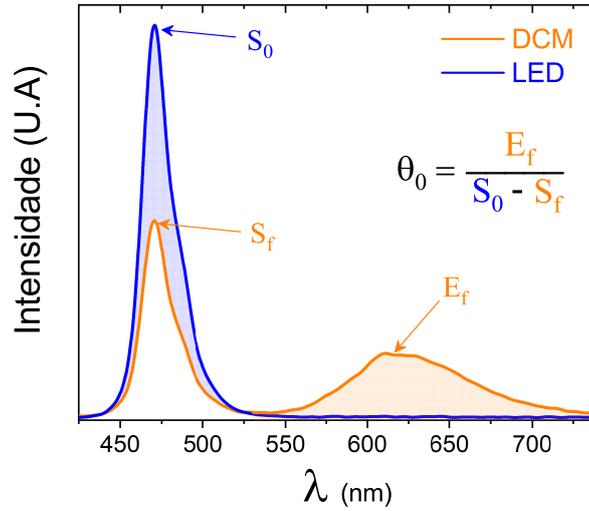


Figura 19 – A curva em azul corresponde à quantidade de luz emitida pelo sistema na presença dos solventes utilizados (etanol para o DCM e água para o grafeno). A curva em laranja corresponde à quantidade de luz não absorvida pelo DCM ( $S_f$ , pico em 475 nm) e pela intensidade da fluorescência ( $E_f$ , pico em 625 nm). O cálculo de eficiência quântica ( $\theta$ ) é obtido relacionando a quantidade de energia absorvida pelo sistema, região hachurada em azul ( $S_0 - S_f$ ), à quantidade de energia convertida em sinal de fluorescência, região hachurada em laranja ( $E_f$ ), conforme Equação (4.1).

Os dados representados pelos triângulos verdes na Figura 20(a) foram obtidos adicionando a amostra de grafeno LPE original, denominada como sh-parent (Grupo A Tabela 1), à solução de DCM. Observando este gráfico nota-se que a eficiência quântica diminui à medida que a concentração de nanoflocos de grafeno aumenta. Os outros dois conjuntos de dados (pontos vinho e losangos laranja) foram medidos da mesma maneira, adicionando as amostras de grafeno sh-10k g e sh-15k g, também pertencentes ao Grupo A, à solução de DCM. Estas duas amostras foram obtidas ao submetermos a amostra sh-parent a um processo adicional de centrifugação com acelerações de 10k g e 15k g, respectivamente ( $g = 9,80665 \text{ m/s}^2$ ). Este processo seleciona nanoflocos de grafeno mais finos, eliminando nanoflocos mais espessos e grafite não processado (ver detalhes na Subseção 3.1). Conforme apresentado na Figura 20(a), embora todos os conjuntos de dados sigam tendências semelhantes, a eficiência quântica decai mais abruptamente com a adição de amostras que contém um maior número de nanoflocos de grafeno mais finos.

Em qualquer caso, o efeito de extinção deve ser mais forte à medida que as partículas de extinção se tornam mais abundantes. Isso é semelhante ao caso de atenuação de um campo de radiação que passa por um meio cheio de partículas absorventes. A atenuação é medida pela absorbância  $Abs$ , definida como o logaritmo da taxa em que a energia é extraída do campo de radiação, ou seja,  $Abs = -\log_{10}(\theta/\theta_0)$ , onde  $\theta$  e  $\theta_0$  são os fluxos radiantes transmitido e incidente, respectivamente [73]. A lei de Beer-Lambert afirma que a absorbância é proporcional à concentração em massa das partículas absorventes [74].

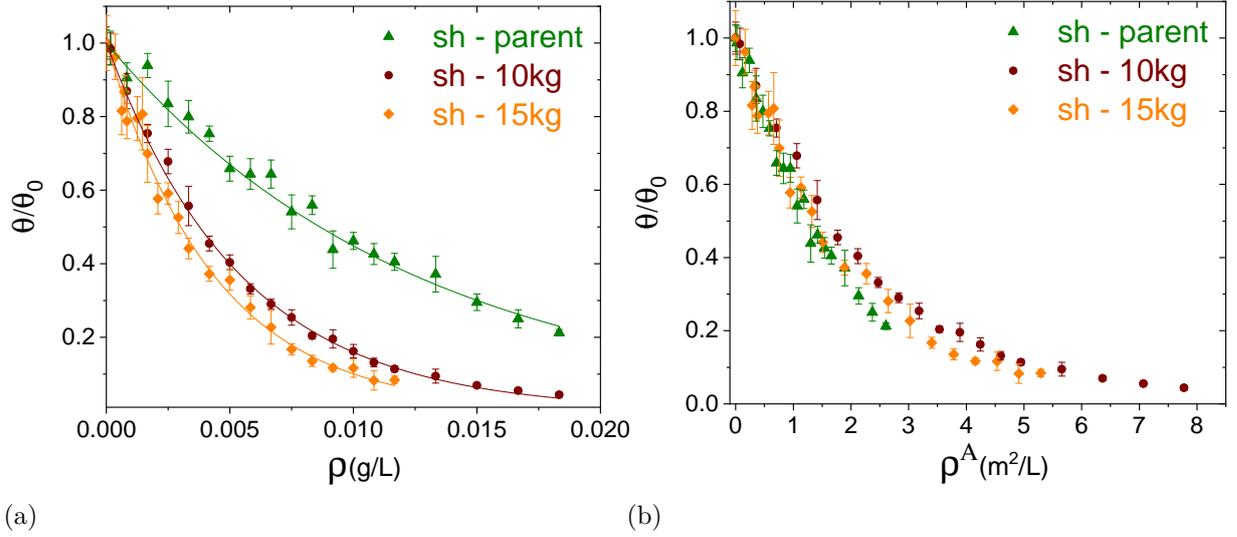


Figura 20 – Dependência da eficiência quântica do corante DCM em relação à (a) concentração em massa ( $\rho$ ) e a (b) concentração de área ( $\rho_A$ ) das amostras sh-parent, sh-10k g e sh-15k g do Grupo A, Tabela 1 (informações complementares se encontram na seção 3.2).

Por analogia, supomos a ocorrência de um fator de atenuação na eficiência quântica da fluorescência que é proporcional à concentração do *quencher*  $\rho$ , ou seja, do supressor da fluorescência. Com base nesta hipótese, assumimos que a eficiência quântica  $\theta$  varia com  $\rho$  de acordo com a lei de escala

$$\kappa' \rho = -\log_{10} \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right), \quad (4.2)$$

onde  $\kappa'$  é uma constante de proporcionalidade e  $\theta_0$  é a eficiência quântica do corante fluorescente puro ( $\rho = 0$ ). A Equação (4.2) pode ser reescrita como:

$$\theta = \theta_0 e^{-\kappa \rho}, \quad (4.3)$$

onde  $\kappa = \ln(10)\kappa'$ , sua forma normalizada é dada por:

$$\frac{\theta}{\theta_0} = e^{-\kappa \rho}, \quad (4.4)$$

As linhas sólidas na Figura 20(a) são ajustes para os dados experimentais de acordo com a Equação (4.4). Os valores de  $\kappa$  extraídos dos ajustes são apresentados na Tabela 2. Ao aplicarmos a Equação (4.3) aos dados da Figura 20(a) obtemos o valor de  $\theta_0$ , que representa a medida de eficiência quântica contendo somente o corante fluorescente, sem a presença do grafeno ( $\rho = 0$ ). Os valores obtidos foram, para a amostra sh-parent,  $\theta_0 = (0,62 \pm 0,04)$ , para a amostra sh-10k g,  $\theta_0 = (0,60 \pm 0,04)$ , e para a amostra sh-15k g,  $\theta_0 = (0,56 \pm 0,08)$ . Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura para o DCM diluído em álcoois como o metanol ( $\theta_0 = 0,43$ ) [43] e n-propanol ( $\theta_0 = 0,57$ ) [75]. A taxa de decaimento,  $\kappa$ , aumenta conforme os nanoflocos mais finos se tornam mais abundantes, indicando que a Equação (4.4) é não universal.

A falta de generalidade da Equação (4.4) tem bases geométricas: para uma concentração de massa  $\rho$ , observa-se que amostras compostas por nanoflocos mais finos apresentam uma maior área de superfície de grafeno exposta a moléculas de DCM. Essa condição, por sua vez, intensifica significativamente o efeito de *quenching*. Consequentemente, propõe-se que a eficiência quântica seja diretamente proporcional à concentração de área de superfície dos nanoflocos de grafeno, expressa como  $\rho^A$ , conforme a seguinte relação:

$$\frac{\theta}{\theta_0} = e^{-\gamma\rho^A}, \quad (4.5)$$

com  $\gamma$  sendo uma taxa de decaimento universal associada à energia de transição entre o *quencher* (grafeno) e o corante fluorescente (DCM).

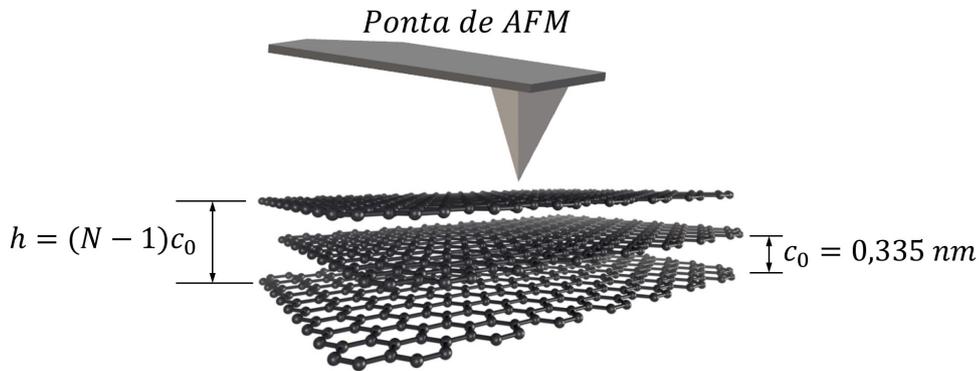


Figura 21 – Estrutura do floco de grafeno e suas dimensões, onde  $N$  é o número de camadas do floco e  $c_0$  o parâmetro de rede do grafite [38].

Para testar a funcionalidade da Equação (4.5) sobre os dados experimentais apresentados na Figura 20(a), a concentração em massa  $\rho$  deve ser convertida para concentração de área de superfície  $\rho^A$ . Esta conversão é de caráter geral e pode ser aplicada a diversos materiais 2D suspensos em meio líquido.

Considerando o  $i^{\text{th}}$  nanofloco multicamadas presente na solução, que possui área superficial  $A_i$  e número de camadas  $N_i$ , é possível estabelecer uma relação direta entre  $\rho$  e  $\rho^A$ . Supondo que todas as camadas do  $i^{\text{th}}$  nanofloco têm o mesmo número de células unitárias, o número de células unitárias ( $n_i$ ) presentes neste nanofloco pode ser escrito como

$$n_i = N_i \frac{A_i}{A_0}, \quad (4.6)$$

onde  $A_0$  é a área da célula unitária do material analisado, e a razão ( $A_i/A_0$ ) o número de células unitárias por camada. Sendo  $m_u$  a massa da célula unitária, a massa total do  $i^{\text{th}}$  nanofloco é dado por  $m = m_u n_i$ , que pode ser escrito como

$$m = m_u N_i \frac{A_i}{A_0}. \quad (4.7)$$

Conhecendo a massa de cada floco individualmente é possível determinar a massa total contida na solução,  $m_T$ , ao realizar a soma

$$m_T = \frac{m_u}{A_0} \sum_i A_i N_i. \quad (4.8)$$

Para uma determinada solução com volume  $V$ , a concentração de massa  $\rho$  e a concentração de área de superfície  $\rho^A$  podem ser definidas conforme

$$\rho^A = \frac{A_T}{V}, \quad \rho = \frac{m_T}{V}, \quad (4.9)$$

onde  $A_T = 2 \sum_i A_i$  é a área de superfície total contida no volume  $V$ . O fator 2 contabiliza as superfícies superior e inferior acessíveis em cada nanofloco. Neste ponto vale ressaltar que os valores da área lateral do floco de grafite foram desconsiderados, uma vez que suas dimensões são muito pequenas quando comparadas à área de superfície das camadas inferiores e superiores.

As Equações (4.9) podem ser combinadas para estabelecer uma relação direta entre  $\rho$  e  $\rho^A$ , que é escrita como:

$$\rho^A = 2 \frac{A_0}{m_u} \frac{\sum_i A_i}{\sum_i A_i N_i} \rho \quad (4.10)$$

que traduz  $\rho$  em  $\rho^A$  e vice-versa. Para fins práticos, a Equação (4.10) pode ser reescrita como:

$$\rho^A = \frac{\alpha}{\beta} \rho, \quad (4.11)$$

com  $\alpha = 2 A_0/m_u$  e  $\beta = \sum_i(A_i N_i)/\sum_i A_i$ . Enquanto  $\alpha$  corresponde à área de superfície específica, SSA, da monocamada do material analisado,  $\beta$  se assemelha a uma razão de aspecto estatístico entre o volume integral e a área integral de nanoflocos contidos na dispersão.

Aplicando este modelo ao grafeno, o primeiro passo é determinar o valor da constante  $\alpha$ . Como apresentado acima, ele depende do valor da área da célula unitária ( $A_0$ ) e de sua massa ( $m_u$ ). O grafeno possui dois átomos de carbono em sua célula unitária, cada um deles com uma massa molar de 12 g/mol e, conforme apresentado no Apêndice A, a área de sua célula unitária pode ser escrita como

$$A_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0^2, \quad (4.12)$$

onde  $a_0 = 0,246$  nm representa o parâmetro de rede do grafeno [38]. Desta maneira, combinando a Equação 4.12 à definição de  $\alpha$  e substituindo seus valores contantes, é possível atribuir um valor numérico a  $\alpha$ , dado por

$$\alpha = \frac{a_0^2 A_V}{8\sqrt{3}} = 2630 \text{ m}^2/\text{g}. \quad (4.13)$$

onde  $A_V$  corresponde à contante de Avogadro. O parâmetro  $\alpha$  é uma característica intrínseca do material utilizado, e corresponde ao valor da área específica de uma única camada de grafeno. Interessante notar que este número indica que um grama de grafeno possui área correspondente a aproximadamente um quarto da área de um campo de futebol oficial!

O próximo passo é determinar o parâmetro  $\beta$  que caracteriza individualmente as amostras. De acordo com a Equação (4.11), a tradução de  $\rho$  em  $\rho^A$  requer a determinação de distribuições estatísticas de área e número de camadas dos nanoflocos contidos em cada amostra.

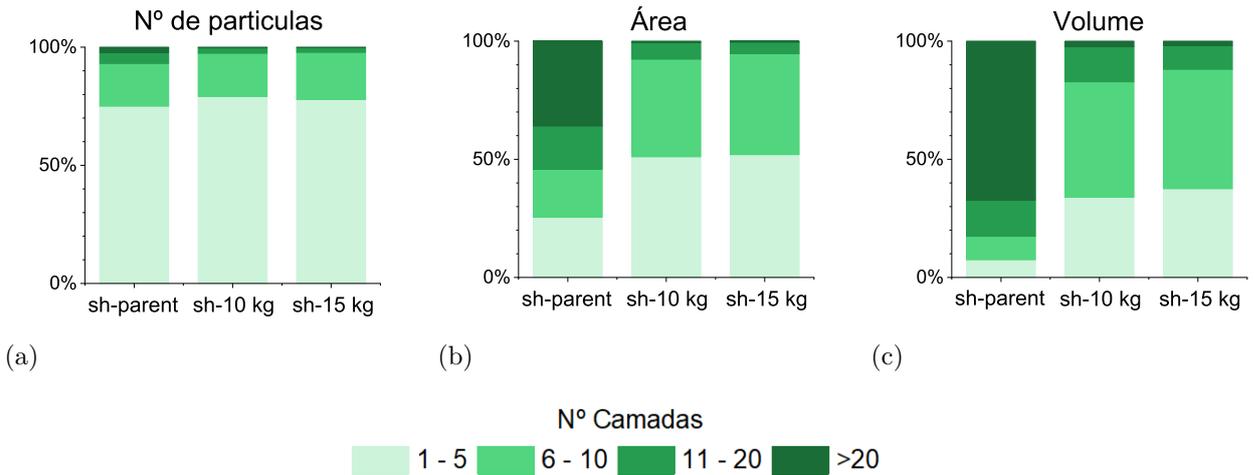


Figura 22 – Distribuição do número de partículas (a), percentual de área (b) e volume (c) total para as amostras sh-parent, sh-10k g e sh-15k g obtidos através da análise estatística dos resultados da medida de AFM [67]. Os flocos de grafeno foram agrupados em relação ao seu número de camadas, sendo separadas em quatro grupos principais: 1-5 camadas, 6-10, 11-20 e flocos que possuem mais de 20 camadas (conforme legenda).

O parâmetro  $\beta$  e as informações apresentadas na Figura 22 são obtidos através das medidas de AFM, no qual é aplicado um método semiautomático recentemente desenvolvido de medição e análise dos dados [67]. Este método é aplicado a milhares de nanoflocos individuais contidos em cada amostra e permite determinar seus valores de área e número de camadas individualmente. O número de camadas é associado à altura total obtida pela medida de AFM ( $h$ , na Figura 21), ao valor do parâmetro de rede do grafite na direção do empilhamento ( $c_0 = 0,355$  nm) [38]. Uma maneira prática de visualizar estes resultados é agrupando os flocos de grafeno e nanoflocos de grafite por números de camadas (1-5

camadas, 6-10, 11-20 e flocos que possuem mais de 20 camadas) e correlacionando-os às principais características das amostras, como número de partículas, áreas e volumes totais dos flocos pertencentes a cada grupo.

A análise inicialmente se concentrou nas amostras sh-parent, sh-10k g e sh-15k g do Grupo A, apresentadas na Tabela 1, onde mais de 14000 nanoflocos individuais foram analisados em cada amostra, o que garante o caráter estatístico da medida (os números exatos são 18743, 14224 e 15152 flocos para a sh-parent, sh-10k g e sh-15k g, respectivamente). As três amostras apresentam mais de 90% de presença de flocos de grafeno (1-10 camadas) em sua composição (Figura 22(a)). Porém ao se analisar os valores de área de superfície total e volume total de cada grupo, as amostras que foram super centrifugadas (sh-10k g e sh-15k g) apresentam características distintas da amostra sh-parent. A Figura 22(b) apresenta a soma da área de todos os flocos dentro de cada um dos grupos, onde aproximadamente 45% da área na amostra sh-parent corresponde ao grafeno (1-10 camadas), enquanto nas amostras sh-10k g e sh-15k g este valor é superior a 90%. Ao se analisar o volume total de cada grupo, Figura 22(c), apenas aproximadamente 18% da amostra sh-parent é composta por grafeno, enquanto nas amostras sh-10k g e sh-15k g estes valores ficam próximos a 81% e 89%, respectivamente. Estas distribuições refletem diretamente no valor do parâmetro  $\beta$  (Tabela 2), onde os valores obtidos para as amostras sh-10k g e sh-15k g divergem significativamente do obtido para a amostra sh-parent.

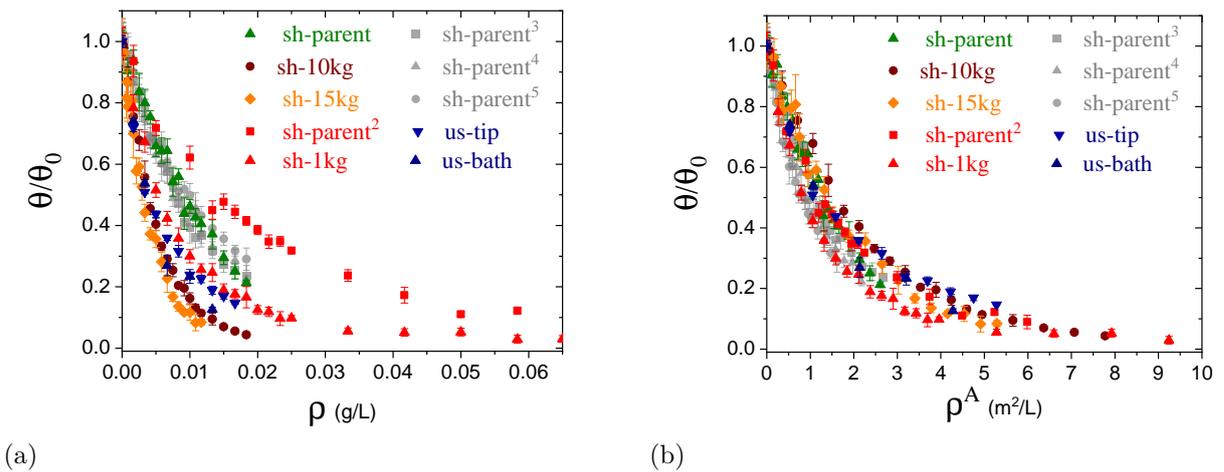


Figura 23 – Dependência da eficiência quântica do corante DCM em relação à (a) concentração em massa ( $\rho$ ) e (b) concentração de área ( $\rho^A$ ) para todas as amostras contidas na Tabela 2.

Como mencionado antes, uma vez que o parâmetro estatístico  $\beta$  é determinado, os valores de concentração de massa  $\rho$  podem ser convertidos em concentração de área  $\rho^A$  através da Equação (4.11). Desta maneira, aplicando estas operações nas três amostras

descritas acima, é possível correlacionar a eficiência quântica relativa ( $\theta/\theta_0$ ) à concentração de área de superfície ( $\rho^A$ ). O resultado desta operação é apresentado na Figura 20(b), onde se observa um comportamento semelhante entre as amostras, ou seja, os conjuntos de dados obtidos das três amostras colapsam na mesma curva. Este resultado indica que a concentração de área de superfície ( $\rho^A$ ) dos nanoflocos de grafeno, dada sua natureza geométrica e levando em conta as aproximações feitas ao longo do texto, é o parâmetro que melhor descreve o efeito de *quenching* do sinal de fluorescência das moléculas: quanto maior o valor de  $\rho^A$ , maior a intensidade deste efeito, independente da amostra de grafeno utilizada.

A caracterização por AFM (detalhes complementares na seção 3.2.3) [67] e a análise dos resultados, conforme apresentados nos parágrafos anteriores, foram aplicados a todas as amostras presentes na Tabela 2 para determinar os valores individuais do parâmetro  $\beta$ . Os resultados são apresentados nas Figura 23(a), onde a eficiência quântica é correlacionada à massa de grafeno nas soluções ( $\rho$ ) e na Figura 23(b) onde a eficiência quântica é correlacionada com concentração de área de superfície ( $\rho^A$ ). O comportamento destas novas amostras é semelhante ao apresentado pelas amostras das Figuras 20(a) e (b), reforçando o argumento de que a área de superfície exposta nas amostras de grafeno é um dos principais fatores de atenuação do sinal de fluorescência.

Tabela 2 – Os valores das constantes  $\kappa$  e  $\gamma$  foram obtidos a partir dos ajustes dos dados apresentados nas Figuras 23(a) e 23(b). O valor de  $\beta$  foi determinado utilizando a técnica de AFM. Os valores das áreas de superfície específica obtidos através das técnicas de AFM ( $SSA_{\text{AFM}}$ ) e *Quenching* ( $SSA_{\text{opt}}$ ) são apresentados na tabela, juntamente com o número médio de camadas ( $\langle\eta\rangle$ ) nas amostras.

Grupo A						
Amostra	$\kappa$ (L/g)	$\gamma$ (L/m <sup>2</sup> )	$\beta$	$SSA_{\text{AFM}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$SSA_{\text{opt}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\langle\eta\rangle$
sh-parent	80 ± 1	0,56 ± 0,01	18,5	142	138 ± 55	19 ± 8
sh-10k g	183 ± 2	0,43 ± 0,01	6,2	424	315 ± 126	8 ± 3
sh-15k g	229 ± 3	0,51 ± 0,01	5,8	454	395 ± 156	7 ± 3
Grupo B						
Amostra	$\kappa$ (L/g)	$\gamma$ (L/m <sup>2</sup> )	$\beta$	$SSA_{\text{AFM}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$SSA_{\text{opt}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\langle\eta\rangle$
sh-parent <sup>2</sup>	48 ± 1	0,53 ± 0,02	29,3	90	83 ± 33	32 ± 13
sh-1k g	114 ± 3	0,72 ± 0,02	16,6	159	197 ± 79	13 ± 5
Grupo C						
Amostra	$\kappa$ (L/g)	$\gamma$ (L/m <sup>2</sup> )	$\beta$	$SSA_{\text{AFM}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$SSA_{\text{opt}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\langle\eta\rangle$
us-tip	147 ± 8	0,46 ± 0,03	8,3	316	253 ± 140	10 ± 4
us-bath	174 ± 10	0,54 ± 0,03	8,2	322	300 ± 120	9 ± 4
Grupo D						
Amostra	$\kappa$ (L/g)	$\gamma$ (L/m <sup>2</sup> )	$\beta$	$SSA_{\text{AFM}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$SSA_{\text{opt}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\langle\eta\rangle$
sh-parent <sup>3</sup>	87 ± 2	0,59 ± 0,01	18,1	145	150 ± 60	18 ± 7
sh-parent <sup>4</sup>	84 ± 1	0,71 ± 0,01	22,2	119	145 ± 58	18 ± 7
sh-parent <sup>5</sup>	72 ± 1	0,81 ± 0,01	29,9	88	124 ± 50	21 ± 8

Os dados da Figura 23(b) podem ser ajustados utilizando a Equação (4.5), e o ajuste é representado pela curva laranja na Figura 24 (a). Como já apresentado, após converter os dados de concentração de massa ( $\rho$ ) em concentração de área ( $\rho^A$ ), os dados experimentais de todas as amostras seguem uma mesma tendência. Considerando todos os dados em conjunto, o ajustes de acordo com a Equação 4.5 nos fornece  $\gamma = 0,58 \text{ L/m}^2$  com uma faixa de incerteza em seu valor de aproximadamente  $\pm 40\%$  (conforme representado pelas linhas tracejadas azuis na Figura 24 (a)). Para ser mais específico, os resultados experimentais resumidos na Figura 24(a), que relacionam a interação entre o corante fluorescente DCM e o grafeno, fornecem  $\gamma_{\text{DCM}} = (0,58 \pm 0,23) \text{ L/m}^2$ .

A Figura 24(b) apresenta o mesmo gráfico da Figura 24(a), porém os dados da escala vertical foram linearizados utilizando a relação logarítmica  $-\ln(\theta/\theta_0)$ . Nesta representação, fica mais nítido que o comportamento das amostras de grafeno com baixa concentração de área diverge pouco do valor esperado (reta laranja na Figura 24(b)). Para valores onde a eficiência quântica sofre uma redução menor que 70%, o modelo proposto se ajusta bem aos resultados obtidos, sendo essa região associada a menores valores de concentração em massa ( $\rho(\text{g/L})$ ). Para soluções fora dessa região, ou seja, com concentrações em massa onde  $\rho > 10 \text{ mg/L}$ , os resultados tendem a divergir do valor esperado. Esse comportamento ocorre porque os flocos suspensos nas soluções tendem a se aglomerar, alterando significativa e aleatoriamente a área de superfície acessível às moléculas de DCM.

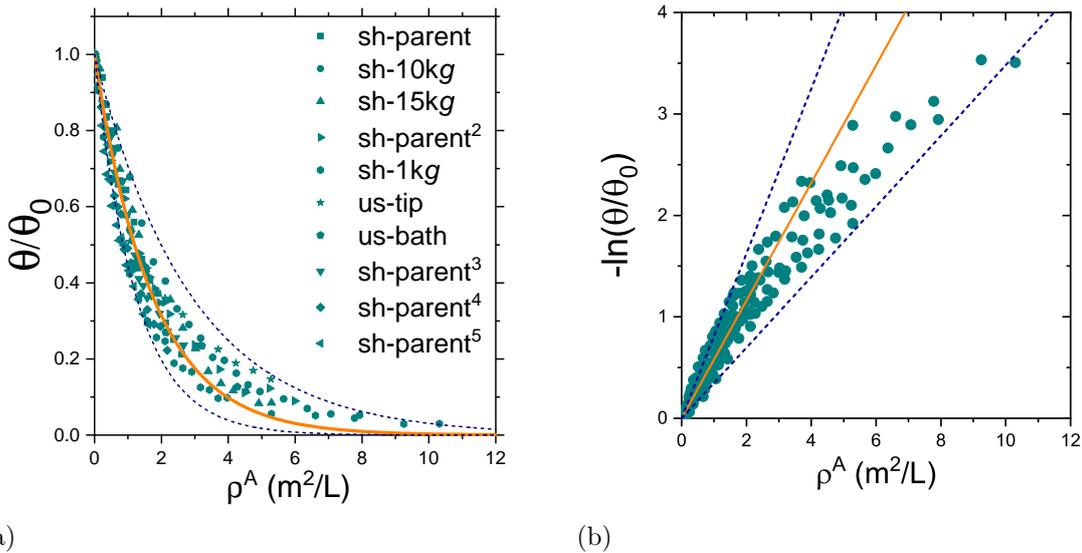


Figura 24 – (a) Gráfico de  $\theta/\theta_0$  em função  $\rho^A$  para todas as amostras apresentadas na Tabela 2. A curva laranja é resultado dos ajustes dos dados, conforme Equação (4.5), onde  $\gamma = 0,58 \text{ L/m}^2$ . As curvas pontilhadas azuis representam a incerteza associada ao experimento, correspondendo a 40% do valor da constante  $\gamma$ . (b) Mudança na escala do eixo vertical do gráfico (a) para a escala logarítmica  $-\ln(\theta/\theta_0)$ .

Como a eficiência quântica é uma medida comparativa, esses números devem ser independentes da configuração experimental. No entanto, a constante de decaimento  $\gamma$  certamente depende da concentração de massa do DCM (usamos 0,1  $\mu\text{g}$  de DCM dissolvido em 200  $\mu\text{L}$  de etanol misturado com 40  $\mu\text{L}$  de solução aquosa de grafeno). Além disso, grandes variações de temperatura podem induzir mudanças consideráveis em  $\gamma$ . Os dados experimentais aqui apresentados foram obtidos à temperatura ambiente ( $\approx 24^\circ\text{C}$ ).

## 4.2 Determinação da SSA por meio do *quenching* de fluorescência

Uma vez que determinamos o valor da constante  $\gamma$  e sua incerteza, a concentração de área de superfície pode ser extraída diretamente da eficiência quântica. Para isso, combinamos a Equação (4.5) com a Equação (4.4), obtendo

$$\rho^A = \frac{\kappa}{\gamma} \rho. \quad (4.14)$$

Este protocolo pode ser estendido para a determinação da área de superfície específica SSA. Para isso, a concentração de massa dos nanoflocos de grafeno deve ser medida por outros meios, seja diretamente por gravimetria ou indiretamente por absorção de UV-vis. Com  $\rho$  e  $\rho^A$  em mãos, o SSA pode ser facilmente calculado por [68]:

$$SSA = \frac{\rho^A}{\rho}. \quad (4.15)$$

Utilizando a equação acima e as Equações (4.11) e (4.14), obtemos duas maneiras distintas de determinar a área de superfície específica (SSA) das amostras analisadas, sendo:

$$SSA_{\text{AFM}} = \frac{\alpha}{\beta}, \quad (4.16)$$

que determina o valor a partir dos resultado das medidas de AFM, e através da relação

$$SSA_{\text{opt}} = \frac{\kappa}{\gamma}. \quad (4.17)$$

que utiliza os resultados da técnica de *quenching*. Utilizando os valores de  $\beta$  e de  $\kappa$  e as Equações (4.16) e (4.17) é possível determinar o valores de SSA para todas as amostras. Analisando os resultados de  $SSA_{\text{AFM}}$  e  $SSA_{\text{opt}}$  obtidos (Tabela 2), observa-se uma divergência média entre estes valores de apenas 17% em cada amostra, o que coloca a técnica de *quenching* com uma precisão próxima ao obtido pelo AFM.

Vale ressaltar que o SSA não depende de  $\rho^A$  nem de  $\rho$  individualmente, sendo propriedade do próprio material e não da solução. Além disso, à medida que os nanoflocos se tornam mais finos, o valor de SSA se aproxima do limite da monocamada, que para o

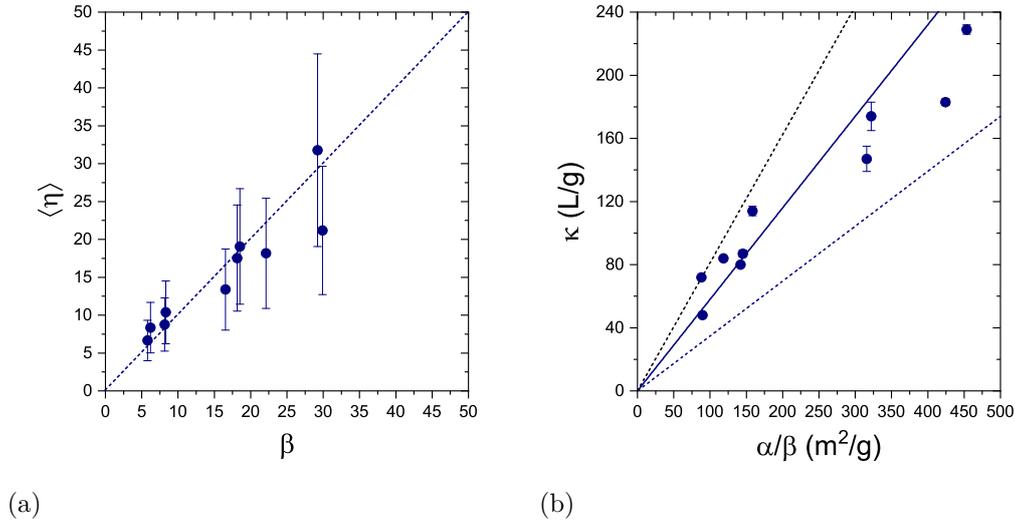


Figura 25 – (a) Valores de  $\langle \eta \rangle$  e  $\beta$  de todas amostras apresentadas na Tabela 2. Sob a linha pontilhada azul os valores de  $\langle \eta \rangle$  são iguais aos de  $\beta$ . (b)  $\kappa$  em função de  $\beta$  para todas amostras analisadas neste trabalho. A linha sólida representa a reta com inclinação  $\gamma_{\text{DCM}} = 0,58 \text{ L/m}^2$  (conforme a Equação 4.19). As linhas pontilhadas indicam a incerteza de 40% associado ao valor de  $\gamma_{\text{DCM}}$ .

grafeno é de  $2.630 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dado o caráter estatístico das medições do efeito de *quenching* da fluorescência, a área superfície específica (SSA) pode, de fato, oferecer uma métrica representativa do grau de esfoliação de uma amostra LPE. Para sistematizar este procedimento, combinamos as Equações (4.11) e (4.16) para definir o número médio de camadas  $\langle \eta \rangle$  na forma:

$$\langle \eta \rangle = \frac{2,630}{SSA}. \quad (4.18)$$

Os valores de  $\langle \eta \rangle$  obtidos através da técnica de *quenching* para as amostras de grafeno produzidas por LPE, analisadas neste trabalho, são apresentados na Tabela 2. Estes valores coincidem, dentro das faixas de incerteza, com os valores de  $\beta$  obtidos diretamente através das medidas de AFM, conforme observado na Figura 25(a). Isso é esperado, uma vez que essas duas quantidades têm o mesmo significado físico. É importante ressaltar que  $\langle \eta \rangle$  serve como um indicador representativo do grau de esfoliação das amostras. Apesar de conter a natureza estatística da medição do efeito de *quenching*, ela não pode ser atribuída diretamente a qualquer parâmetro estatístico específico, como a média, a moda ou a mediana.

Uma alternativa para determinar o parâmetro de  $\gamma_{\text{DCM}}$  é combinando as Equações (4.16) e (4.17) para obter,

$$\kappa = \gamma \frac{\alpha}{\beta}. \quad (4.19)$$

Sendo o parâmetro  $\alpha$  uma constante relacionada ao material analisado, se  $\gamma$  possui um valor constante, a taxa de decaimento  $\kappa$  depende linearmente do parâmetro  $\beta^{-1}$ . Este fato

pode ser confirmado ao se observar a Figura 25(b), onde  $\kappa$  é plotado em função de  $\alpha/\beta$  para todas as amostras apresentadas neste trabalho. A linha sólida é obtida ao se plotar uma curva com a inclinação dado pelo fator  $\gamma_{\text{DCM}} = 0,58 \text{ L/m}^2$  obtido anteriormente e as linhas pontilhadas representam a incerteza de  $\approx 40\%$  no valor de  $\gamma_{\text{DCM}}$ . O ajuste linear dos dados da Figura 25(b) nos fornece o valor de  $\gamma = (0,54 \pm 0,04) \text{ L/m}^2$ , que é similar ao valor obtido para  $\gamma_{\text{DCM}}$ .

Uma vez que o valor de  $\gamma$  foi determinado, a concentração de área ( $\rho^A$ ) pode ser obtida através do experimento de *quenching* e da Equação (4.5), que é reescrita como,

$$\rho^A = -\frac{1}{\gamma} \ln \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right), \quad (4.20)$$

Combinando a Equação 4.20 com a Equação 4.15 obtemos,

$$SSA = -\frac{1}{\rho\gamma} \ln \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right). \quad (4.21)$$

Através da técnica de *Quenching* e da utilização da Equação (4.21), é possível obter diretamente o valor da área de superfície específica (SSA) das amostras de grafeno produzidas por LPE [76]. Esta abordagem oferece uma vantagem significativa em comparação com outros métodos que exigem a secagem ou a deposição das amostras em uma superfície funcionalizada. Uma vez que o valor de concentração em massa das amostras ( $\rho$ ) é conhecido por meio de outras técnicas, o valor de SSA pode ser determinado diretamente a partir da eficiência quântica relativa ( $\theta/\theta_0$ ).

### 4.3 Modelos para análise do efeito de *quenching*

Uma das técnicas essenciais na análise de materiais de carbono, como grafeno, nanoplacas de grafite e grafite, é a espectroscopia de transmitância, que possibilita a determinação da concentração em soluções contendo grafeno produzidas por LPE. Além disso, o modelo de Stern-Volmer é frequentemente empregado para descrever o comportamento de materiais fluorescentes quando submetidos ao fenômeno de *quenching* (extinção da fluorescência).

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos ao realizar o experimento de transmitância com as amostras sh-parent, sh-10k g e sh-15k g. Posteriormente, submetemos os dados do experimento de *quenching*, conforme descrito na seção anterior (Seção 4.1), ao modelo de Stern-Volmer na tentativa de descrever o efeito de *quenching* nessas amostras.

#### 4.3.1 Transmitância

Conforme discutido na seção 4.1, segundo a Lei de Beer-Lambert a absorvância (*Abs*) está diretamente relacionada à transmitância ( $Abs = -\log_{10} T$ ) e à concentração

em massa das partículas absorventes [74, 77]. Neste caso, espera-se uma diminuição exponencial da transmitância com o aumento da concentração em massa, ao passo que a absorbância apresenta aumento. Esse efeito é ilustrado na Figura 26, a qual exibe o gráfico de transmitância em função da concentração em massa para o mesmo conjunto de amostras apresentado na Figura 20(a) (sh-parent, sh-10k g e sh-15k g).

As medidas foram obtidas ao varrer todo o espectro de comprimentos de onda da luz visível, abrangendo de 280 nm a 1000 nm. Para a construção da Figura 26, optou-se por selecionar o valor da intensidade de transmitância no comprimento de onda de 660 nm (os detalhes são apresentados na seção 3.2.2). Essa escolha foi feita porque o comprimento de onda de 660 nm está distante do pico de absorção  $\pi - \pi^*$  do grafeno, que ocorre aproximadamente em 270 nm. Nessa faixa de comprimento de onda, é conhecido que a absorbância é independente das dimensões dos nanoflocos contidos na dispersão, dependendo apenas de sua densidade de massa. Como pode ser visto na Figura 26, a transmitância diminui exponencialmente à medida que a concentração em massa aumenta. Esse comportamento é comum a todas as amostras. A linha contínua na figura representa um ajuste exponencial dado por  $T = e^{-c\rho}$ , com uma constante de atenuação de  $c = (65 \pm 10)$   $(\text{g/L})^{-1}$ , enquanto as linhas tracejadas indicam a faixa de incerteza de  $\pm 10$   $(\text{g/L})^{-1}$ .

Esse resultado demonstra de forma clara que a relação entre a intensidade do sinal de fluorescência e a densidade de área superficial não está vinculada à absorção, mas sim representa um efeito da interação entre o corante e a superfície dos nanoflocos.

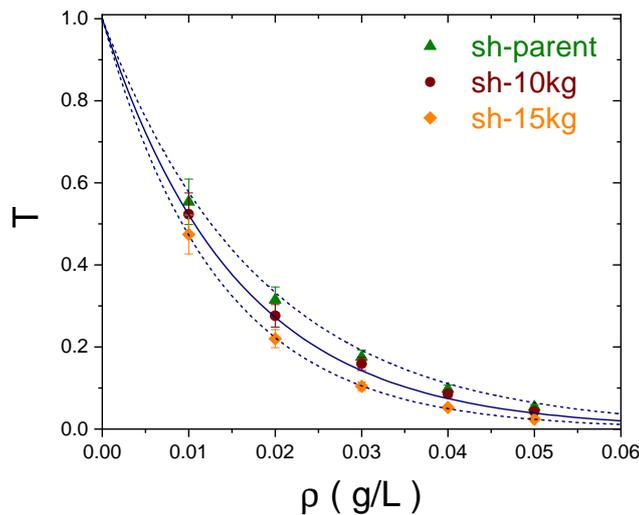


Figura 26 – Transmitância em função da concentração em massa para o mesmo grupo de amostras apresentado na Figura 20. Os valores de transmitância foram obtidos medindo a intensidade em 660 nm. A linha contínua representa um ajuste exponencial de acordo com  $T = e^{-c\rho}$ , com uma constante de atenuação  $c = (65 \pm 10)$   $(\text{g/L})^{-1}$ , e as linhas tracejadas indicam a faixa de incerteza de  $\pm 10$   $(\text{g/L})^{-1}$ .

### 4.3.2 Análise pelo método de Stern - Volmer

O modelo de Stern-Volmer é um dos mais utilizados na literatura para descrever os principais mecanismos de interação entre um corante fluorescente e um *quencher* molecular [78]. Este modelo, descrito na Seção 2.2.1, foi aplicado às amostras pertencentes ao Grupo A presentes na Tabela 1 a fim de determinar os parâmetros que descrevem as interações estáticas e dinâmicas.

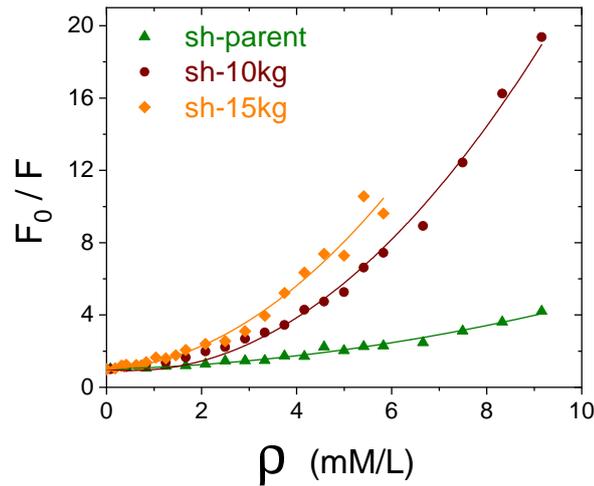


Figura 27 – Análise de Stern-Volmer e ajuste das curvas para as amostras pertencentes ao Grupo A presentes na Tabela 1, utilizando a Equação (4.22).

O modelo de Stern-Volmer relaciona a concentração (em massa molar) do *quencher* à razão entre as intensidades da fluorescência sem a presença do *quencher* ( $F_0$ ) e com a presença do *quencher* ( $F$ ), na forma:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2, \quad (4.22)$$

onde  $[Q]$  representa a concentração molar de grafeno nas soluções,  $K_D$  representa a constante de Stern-Volmer relacionada ao efeito de *quenching* dinâmico, e  $K_S$  representa a constante de Stern-Volmer relacionada ao efeito de *quenching* estático. Utilizando o método de Stern-Volmer para os dados apresentados na Figura 20(a), obtém-se o gráfico apresentado na Figura 27, que foram ajustados pela equação:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + a[Q] + b[Q]^2. \quad (4.23)$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  obtidos são apresentados na Tabela 3. Comparando as Equações (4.22) e (4.23), observa-se que, a condição  $a = K_D + K_S$  e  $b = K_D \cdot K_S$  deve ser satisfeita. Porém, os valores encontrados para os parâmetros  $a$  e  $b$  ao se ajustar os dados experimentais não permitem a determinação de valores reais para os parâmetros  $K_D$  e  $K_S$ . Assim, este

modelo não descreve o sistema, uma vez que os resultados obtidos não são coerentes com a teoria que o descreve. Esta inconsistência pode estar relacionada ao fato da solução DCM e grafeno não formarem um complexo não fluorescente no caso estático, ou de não serem afetados por efeitos dinâmicos, uma vez que todo o experimento foi conduzido em temperatura ambiente. Porém, o ponto de divergência mais relevante é o fato de

Tabela 3 – Parâmetros de ajustes obtidos pela Equação (4.23) ao aplicar o modelo de Stern-Volmer ao experimento de *quenching* apresentado na Figura 20(a).

Amostra	Parâmetros de Ajuste	
	$a$	$b$
sh-parent	0,071	0,029
sh-10k g	-0,257	0,242
sh-15k g	0,132	0,256

que o modelo de Stern-Volmer descreve a interação entre uma molécula fluorescente e um *quencher* molecular, diferente do conteúdo de grafeno utilizado neste estudo. Sendo assim, a divergência certamente reside no fato do grafeno se comportar como um sólido bidimensional ao interagir com o DCM, o que indica que as propriedades geométricas do grafeno devem ser levadas em consideração.

## 4.4 Comparação entre as técnicas utilizadas na determinação de SSA.

As amostras do Grupo B presentes na Tabela 2, sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g, foram caracterizadas através das técnicas de AFM, *Quenching* e BET. Nesta seção estes resultados são apresentados e comparados entre si.

### 4.4.1 AFM

As medidas realizadas com o auxílio da técnica de microscopia de força atômica (AFM) são conduzidas seguindo o método apresentado na Seção 3.2.3. Nesse processo, milhares de nanoflocos individuais são analisados em cada amostra [67]. Ao conhecer as propriedades individuais de cada floco, tais como sua área, volume e número de camadas, é possível conduzir uma análise estatística que permite compreender a distribuição desses flocos nas amostras.

A Figura 28(a) apresenta a distribuição do número de partículas em cada grupo, classificados de acordo com o número de camadas (1-5, 6-10, 11-20 e mais de 20 camadas, conforme indicado na legenda). Nas amostras sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g, aproximadamente 95% dos flocos são nanoflocos de grafeno (1-10 camadas). No entanto, ao analisar o volume (ou massa), representado na Figura 28(c), observa-se uma diferença significativa. Na amostra

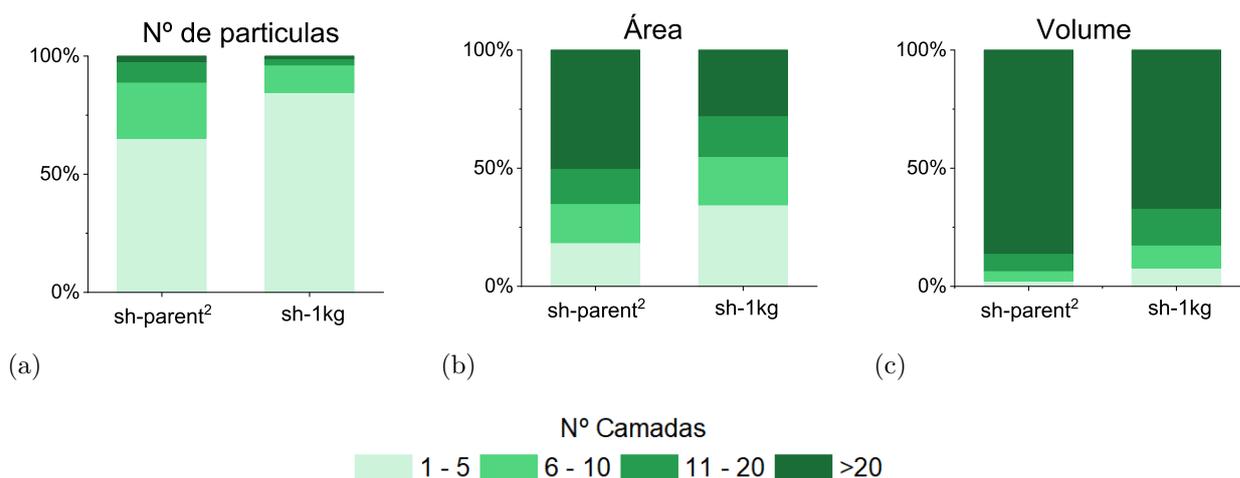


Figura 28 – Distribuição do número de partículas (a), percentual de área (b) e volume total (c) para as amostras sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g obtidos através da análise estatística dos resultados da medida de AFM. Os flocos de grafeno foram agrupados em relação ao seu número de camadas, sendo separadas em quatro grupos principais: 1-5 camadas, 6-10, 11-20 e flocos que possuem mais de 20 camadas (conforme legenda).

sh-parent<sup>2</sup>, apenas cerca de 7% da massa é composta por nanoflocos de grafeno, enquanto a maioria (93%) consiste em nanoflocos de grafite. Por outro lado, na amostra sh-1k g, que passou por centrifugação adicional, a massa dos nanoflocos de grafeno aumenta para 17,5%, enquanto o percentual dos nanoflocos de grafite diminui para 82,5%.

Ao examinar a área de grafeno exposta, conforme ilustrado na Figura 28(b), fica claro que a amostra sh-1k g apresenta uma maior área superficial atribuída aos flocos de grafeno. Aproximadamente 55% de toda a área da amostra é composta por flocos de 1 a 10 camadas, enquanto na amostra sh-parent<sup>2</sup>, apenas cerca de 35% dos flocos pertencem a esse grupo.

Em resumo, a centrifugação aumenta o teor de grafeno nas dispersões, resultando em um aumento da área superficial. Esses resultados fornecem informações sobre as características das amostras e são utilizados para determinar os parâmetros  $\beta$ , listados na Tabela 2. Esses parâmetros, juntamente com a Equação (4.11), permitem determinar a área de superfície específica ( $SSA_{AFM}$ ), conforme apresentado na Tabela 4.

#### 4.4.2 Quenching

A técnica de *Quenching* foi aplicada para determinar os valores de  $SSA_{opt}$  das amostras sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g, como detalhado na Seção 4.1. Os procedimentos experimentais e de preparação das amostras foram descritos na Seção 3.3. Os resultados podem ser observados na Figura 29.

Na Figura 29, a amostra sh-1k g, que foi submetida à centrifugação, apresenta o efeito de *quenching* mais intenso à medida que a concentração em massa aumenta, em

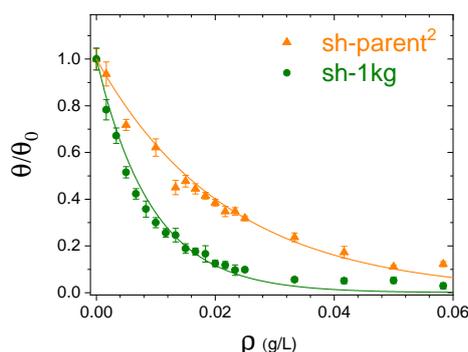


Figura 29 – Dependência da eficiência quântica do corante DCM em relação à concentração em massa ( $\rho$ ) das amostras sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g do Grupo B da Tabela 2.

comparação com a amostra sh-parent<sup>2</sup>. Essa diferença pode ser explicada ao analisar a distribuição dos flocos, conforme ilustrado na Figura 28(b), onde a amostra sh-1k g, para um mesmo volume, apresenta uma área superficial maior.

Para determinar a área de superfície específica, uma vez que o valor de  $\gamma_{\text{DCM}}$  foi previamente determinado, é necessário apenas determinar o valor de  $\kappa$ . Esta constante representa o coeficiente de atenuação da eficiência quântica em relação à variação da concentração ( $\rho(\text{g/L})$ ) para cada uma das amostras. Isso é obtido ajustando os dados da Figura 29 à Equação (4.4). Os valores resultantes estão apresentados na Tabela 2. Com esses valores determinados, podemos, em seguida, calcular o valor de  $\text{SSA}_{\text{opt}}$  utilizando a Equação (4.17). Os resultados são apresentados novamente na Tabela 4, para fins de comparação com os demais resultados desta seção.

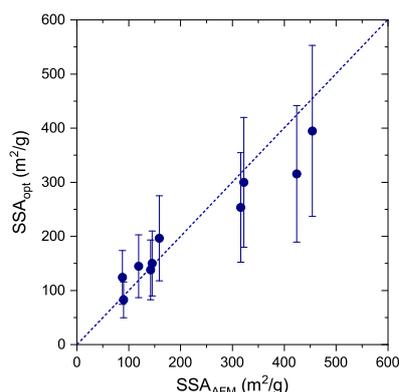


Figura 30 – Comparação entre os valores de  $\text{SSA}_{\text{AFM}}$  e  $\text{SSA}_{\text{opt}}$  para todas as amostras listadas na Tabela 2. A linha pontilhada azul representa os valores onde estas grandezas são iguais.

Estendendo a comparação entre as técnicas de *quenching* e AFM a todas as amostras estudadas e utilizando a Equação 4.16 para determinar  $\text{SSA}_{\text{AFM}}$  e a Equação 4.17 para determinar  $\text{SSA}_{\text{opt}}$ , obtêm-se valores de SSA similares, conforme apresentado na Tabela 2. A Figura 30 apresenta de maneira direta esta comparação: no eixo x estão todos os valores

de  $SSA_{AFM}$  das amostras apresentadas na Tabela 2, no eixo y se encontram os valores de  $SSA_{opt}$  obtidos para estas mesmas amostras. A linha azul pontilhada representa os valores onde  $SSA_{AFM}$  e  $SSA_{opt}$  são iguais. O que pode se observar é que, dentro das incertezas experimentais, os valores de ambas as técnicas apresentam resultados semelhantes.

#### 4.4.3 BET

Medidas de BET foram realizadas nas amostras sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g seguindo os métodos de medida e preparação apresentados na Seção 3.2.4. As curvas de volume específico  $v$  do gás adsorvente ( $N_2$ ) em função da pressão relativa,  $p/p_0$ , são apresentadas na Figura 31(a), para a faixa de  $p/p_0$  entre 0,05 e 0,3. A Figura 31(b) mostra o gráfico da quantidade  $1/v[(p_0/p) - 1]$  em função de  $p/p_0$ , e as linhas sólidas são ajustes lineares cujos valores de interceptação ( $A$ ) e inclinação ( $B$ ) são apresentados na Tabela 4 [22]. Com base nesses valores, utilizamos o método BET para obter a área superficial específica por meio da equação

$$SSA_{BET} = \frac{N s}{V(A + B)}, \quad (4.24)$$

onde  $N$  representa o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $s$  e  $V$  indicam a seção de choque de absorção e o volume molar do gás adsorvente, respectivamente. Para o nitrogênio ( $N_2$ ) nas condições padrão de temperatura e pressão (STP), ou seja, a  $0^\circ C$  e 1 atm, temos  $s = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  e  $V = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  [68, 79].

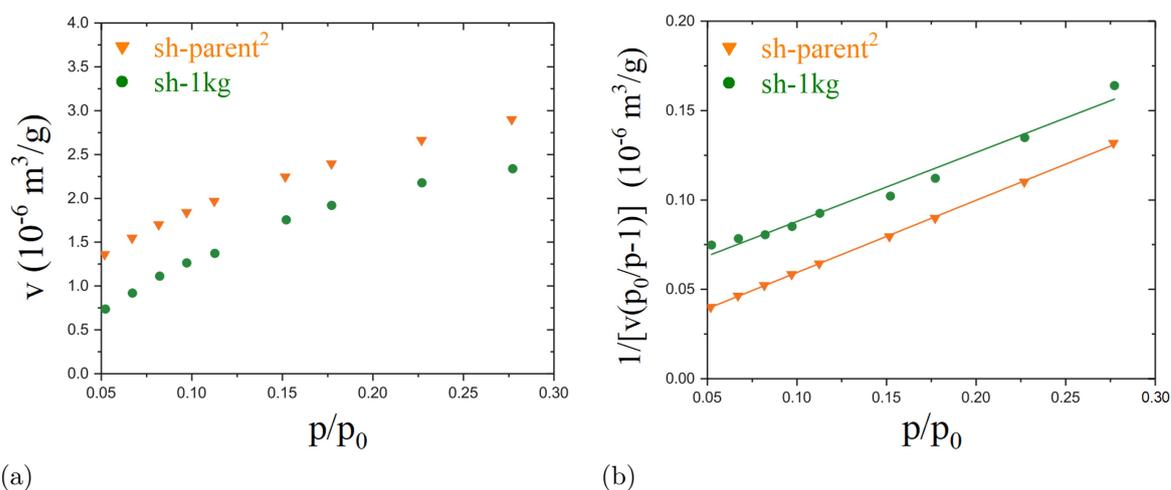


Figura 31 – (a) Curvas de adsorção de  $N_2$  obtidas para as amostras sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g. (b) Gráfico da quantidade  $1/v[(p_0/p) - 1]$  em função de  $p/p_0$  [22]. As linhas sólidas são ajustes lineares cujos valores de interceptação ( $A$ ) e inclinação ( $B$ ) são apresentados na Tabela 4.

Os resultados de  $SSA_{BET}$  são apresentados na Tabela 4, que também inclui os resultados obtidos pelo método de *Quenching* e pela técnica AFM para fins de comparação ( $SSA_{opt}$  e  $SSA_{AFM}$ , respectivamente). Observa-se que os valores de SSA obtidos pelo

método BET são significativamente menores do que aqueles obtidos pelas outras técnicas. Além disso, os valores obtidos pelo BET para as duas amostras são relativamente próximos (30% a mais para sh-1k g), enquanto, através dos outros métodos, os valores foram significativamente diferentes, sendo o valor obtido para a amostra sh-1k g aproximadamente o dobro do valor obtido para sh-parent<sup>2</sup>. Essa diferença ocorre devido aos requisitos da técnica BET, que demanda que a amostra esteja completamente livre de umidade, impurezas ou substâncias voláteis. Para atender a esses critérios, foi necessário liofilizar as amostras. No entanto, durante o processo de liofilização, os nanoflocos que estavam dispersos na suspensão tendem a se aglomerar, o que naturalmente reduz a área de superfície específica disponível para a análise.

Embora nossos resultados sugiram que o método BET pode não ser capaz de determinar com precisão a área de superfície específica de amostras obtidas por LPE, reconhecemos que nossas descobertas podem não ser conclusivas o suficiente para afirmar definitivamente que o BET não é adequado para esse fim. Para uma avaliação mais crítica e abrangente, seria necessária uma análise muito mais detalhada.

Tabela 4 – Comparação entre os valores de área superficial específica obtidos por AFM ( $SSA_{AFM}$ ), *Quenching* ( $SSA_{opt}$ ) e BET ( $SSA_{BET}$ ) para as amostras sh-parent<sup>2</sup> e sh-1k g.  $A$  e  $B$  são os valores de interceptação e inclinação, respectivamente, extraídos do ajuste linear (linhas retas sólidas) apresentado na Figura 31(b).

Sample	$A$ ( $10^6$ g/m <sup>3</sup> )	$B$ ( $10^6$ g/m <sup>3</sup> )	SSA (m <sup>2</sup> /g)		
			$SSA_{AFM}$	$SSA_{opt}$	$SSA_{BET}$
sh-parent <sup>2</sup>	0,19	0,40	90	83 ± 33	7,3
sh-1k g	0,05	0,39	159	197 ± 79	10,0

## 4.5 Análise da interação dos corantes fluorescentes com materiais 2D.

Nesta seção são apresentados alguns resultados que visam entender os processos de interação entre o grafeno e o corante fluorescente DCM. Para isso três experimentos distintos foram elaborados. O primeiro consiste em dopar as amostras de grafeno com fluoresceína, substituindo o DCM. O segundo utiliza a técnica de UV-vis para investigar se o efeito de *quenching* é provocado por uma ligação química entre o DCM e o grafeno e, por fim, outros materiais 2D além do grafeno são analisados seguindo os protocolos da técnica de *quenching* aplicado ao grafeno.

### 4.5.1 Testando outros Corantes fluorescentes

Para ampliar a compreensão do comportamento do grafeno na presença de corantes fluorescentes, utilizou-se a técnica de *quenching* desenvolvida nas seções anteriores para

o DCM aplicada a um outro tipo de corante fluorescente, a fluoresceína [72], que tem suas principais características apresentadas na Figura 17 (b) e descritos na Seção 3.3.2. A fluoresceína foi preparada dissolvendo  $7,5 \mu\text{g}$  em  $300 \mu\text{L}$  de água D.I. O DCM, conforme explicado anteriormente, foi preparado dissolvendo  $1 \mu\text{g}$  de DCM em  $200 \mu\text{L}$  de etanol. Estas duas soluções foram misturadas a  $40 \mu\text{L}$  de grafeno disperso em solução aquosa, conforme descrito na Seção 3.3.3. O comportamento destes dois corantes foi analisado monitorando a variação da eficiência quântica relativa ( $\theta/\theta_0$ ) para diferentes diluições da amostra sh-parent<sup>2</sup>, pertencente ao Grupo B da Tabela 2.

Conforme observado na Figura 32(a), para uma mesma concentração,  $\rho$  (g/L), o efeito de *quenching* se apresenta mais intenso para a fluoresceína que para o DCM. Fazendo o ajuste dos dados da Figura 32(a) utilizando a Equação(4.4) (curvas sólidas verde e laranja), obtemos o valor de  $\kappa$ , que descreve o decaimento de  $\theta/\theta_0$  em função de  $\rho$ , sendo  $(46 \pm 1)$  L/g para o DCM e de  $(67 \pm 2)$  L/g para a fluoresceína. Um comportamento similar se repete ao se analisar a variação de  $\theta/\theta_0$  em função de  $\rho^A$ , conforme apresentado na Figura 32(b). Ajustando os resultados do experimento com a Equação (4.5), é possível determinar a constante  $\gamma$  para os dois corantes, onde se obteve  $(0,51 \pm 0,01) \text{ m}^2/\text{g}$  para o DCM e  $(0,75 \pm 0,02) \text{ m}^2/\text{g}$  para a fluoresceína.

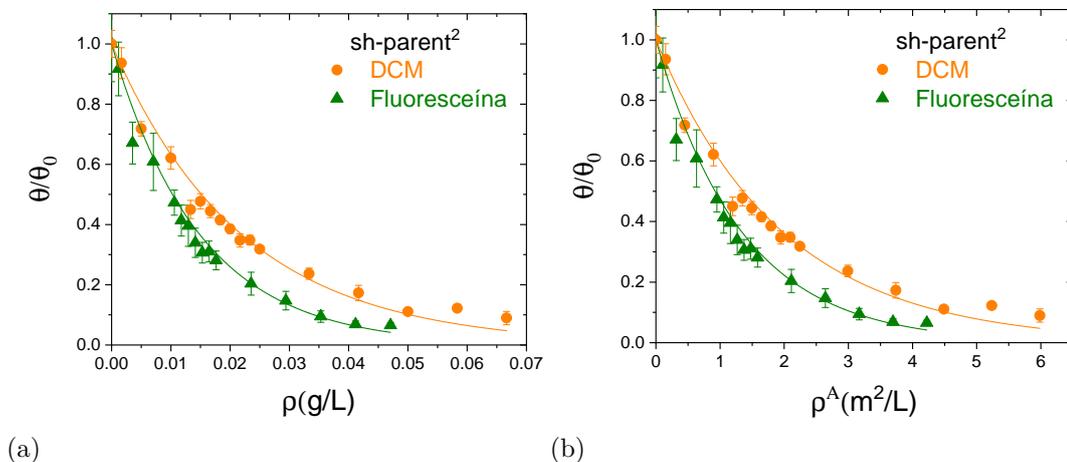


Figura 32 – Dependência da eficiência quântica dos corantes DCM e fluoresceína em relação à (a) concentração em massa ( $\rho$ ) e (b) concentração de área ( $\rho_A$ ) da amostra sh-parent<sup>2</sup> do Grupo B, presente na Tabela 2.

#### 4.5.2 Sobre o mecanismo de extinção

Determinar de maneira precisa os principais mecanismos responsáveis pelo efeito de *quenching* é muitas vezes difícil [39]. O DCM e a fluoresceína são compostos químicos que apresentam em suas estruturas anéis aromáticos e insaturações (veja as inserções da Figura 17), ou seja, são altamente propensos a interagir com a estrutura do grafeno por meio de interações  $\pi$ -não covalentes [80]. Por outro lado, os nanoflocos de grafeno produzidos via

LPE em meio aquoso são cercados por moléculas de surfactante que facilitam o processo de esfoliação e mantêm a dispersão estável [81,82]. Portanto, é provável que o efeito de extinção observado em nossos experimentos seja causado pelo processo de transferência de energia ressonante (RET, do inglês *Resonance Energy Transfer*), que é um tipo de interação que não necessita contato e é não radiativo, sendo mediado por interações dipolo-dipolo de longo alcance [47,48]. Caso contrário, uma diferença marcante seria esperada entre as amostras sh-grafeno, que foram obtidas em um surfactante não iônico, e as de grafeno sonicado, us-bath e us-tip, que foram obtidas em um surfactante aniônico.

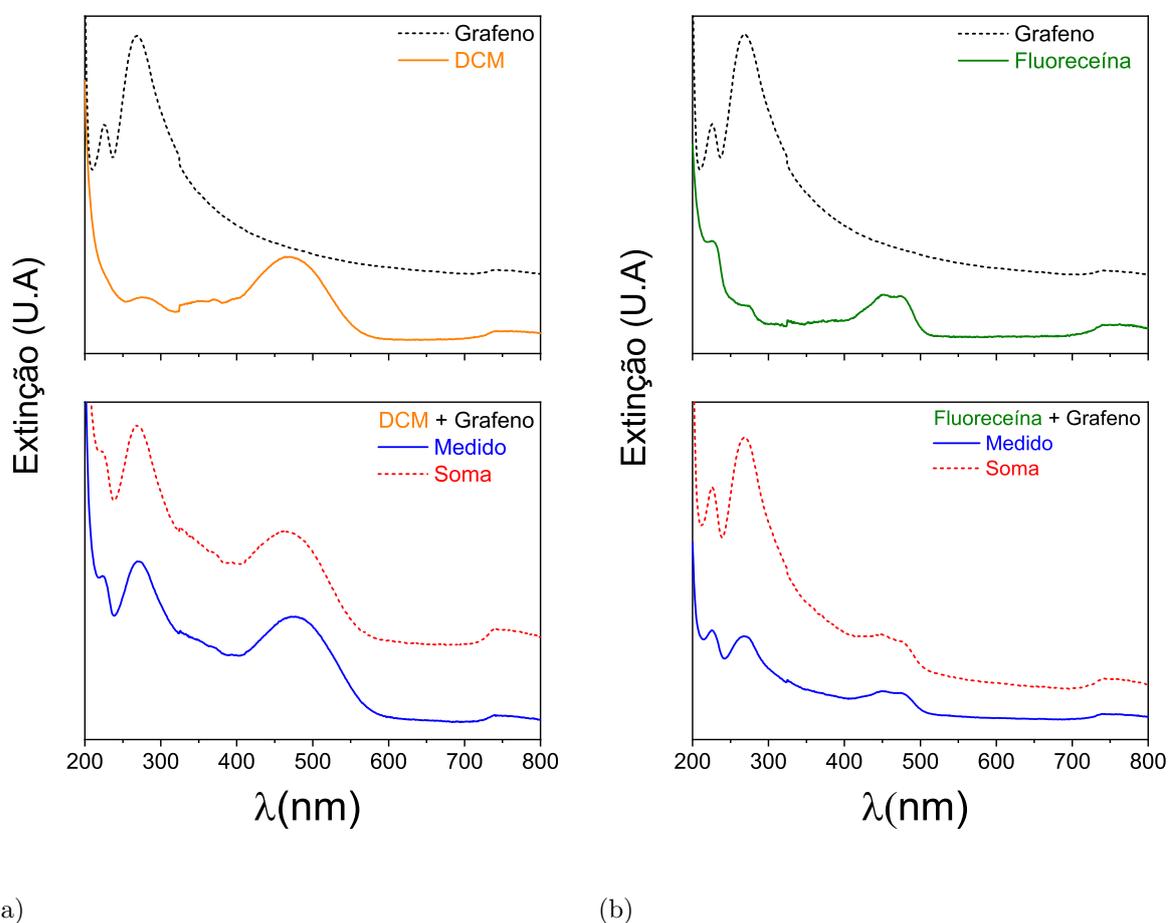


Figura 33 – Espectro de extinção obtidos com o UV-vis. Nos gráficos superiores são apresentados os espectros de extinção do grafeno, DCM e Fluoresceína. Nos gráficos inferiores são apresentados os resultados da medida da solução contendo os corantes DCM (a) ou Fluoresceína (b) dopados com grafeno (curvas azuis) e o resultado da soma dos espectros dos corante ao do grafeno (curvas vermelhas pontilhadas).

A taxa de transferência de energia em processos RET depende de vários fatores, sendo os principais a sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do receptor, o rendimento quântico do doador, a orientação relativa dos dipolos de transição doador e receptor, e a distância entre o doador e o receptor [39,47,48]. No caso

atual, em que as moléculas dos corantes fluorescentes atuam como doadoras e os nanoflocos de grafeno atuam como receptores, pelo menos dois fatores favorecem a transferência de energia da fluoresceína em comparação com o DCM. Primeiro, a fluoresceína tem um rendimento quântico consideravelmente maior que o DCM ( $\approx 60\%$  para DCM [42] e  $\approx 95\%$  para fluoresceína [39]). Segundo, devido à dispersão eletrônica linear do grafeno próximo ao nível de Fermi, a densidade eletrônica de estados aumenta linearmente com a energia [83]. Dessa forma, considerando que o efeito de *quenching* é mediado pelo processo de RET, a eficiência do grafeno como *quencher* deve ser maior para os corantes fluorescentes com maiores energias de emissão.

Os espectros de emissão de fluorescência de DCM e Fluoresceína são apresentados na Figura 34(c), com a escala horizontal traduzida para energia dos fótons ( $E = hc/\lambda$ ), em unidades eV. O pico de fluorescência mede a energia de transição entre as bandas de valência e os estados excitados dos corantes fluorescentes, cujo pico é de 1,97 eV para DCM e 2,36 eV para Fluoresceína. Portanto, o RET para o grafeno deve de fato ser mais eficiente para a fluoresceína que para o DCM, uma vez que a energia é transferida para estados eletrônicos excitados no grafeno com energias mais altas quando em contato com a fluoresceína.

Uma outra maneira de analisar as interações entre o grafeno e os corantes fluorescentes é a utilização da técnica de espectroscopia UV-vis. Essa técnica é amplamente conhecida para a caracterização de moléculas, permitindo a avaliação direta dos corantes fluorescentes por meio da medida de sua absorbância, que representa a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequências específicas [77]. A espectroscopia UV-vis foi empregada para verificar se há ou não ligação química entre o grafeno e os corantes fluorescentes. Um dos mecanismos prováveis para gerar o fenômeno de *quenching* é a formação de um complexo não fluorescente, no qual a molécula se liga ao grafeno, perdendo sua capacidade de emissão de fluorescência [40]. Esse complexo não fluorescente, ao possuir novos níveis de energia, apresentaria novos picos de absorção em seu espectro.

Para verificar a presença desses novos picos, foram realizadas três medidas de absorbância, registrando os espectros de absorção do grafeno, dos corantes fluoresceína e DCM, e da solução composta por um dos corantes fluorescentes dopado com grafeno. A preparação dessa solução seguiu as proporções indicadas na Seção 3.3.2. Os resultados estão apresentados nas Figuras 33(a) e (b). Nos gráficos superiores, são apresentados os espectros dos corantes fluorescentes (em (a) DCM e (b) fluoresceína) e do grafeno. Na parte inferior, estão os espectros da solução contendo o corante fluorescente dopado com grafeno (curva azul) e o espectro obtido somando os espectros dos corantes ao do grafeno (curva vermelha). Nas figuras inferiores, a soma dos espectros do corante e do grafeno tem a mesma forma quando comparada ao espectro da solução medida. Não há presença de novos picos ou uma mudança significativa no espectro que caracterizariam uma ligação química

entre eles. Este resultado sugere que não há formação de um complexo não fluorescente, reforçando a hipótese de que o mecanismo mais provável para o efeito de *quenching* seja o processo de Transferência de Energia por Ressonância (RET).

### 4.5.3 Testando outros tipos de nanoflocos LPE

Buscando compreender o comportamento dos corantes fluorescentes DCM e Fluoresceína na presença do grafeno, estendemos a técnica desenvolvida até aqui a outros materiais bidimensionais (2D) produzidos pela técnica LPE [60, 84]. Esses materiais incluem o  $WS_2$  e o h-BN. Os detalhes sobre a produção por LPE do  $WS_2$  e do h-BN são apresentados nas subseções 3.1.3 e 3.1.4, respectivamente, e suas imagens de AFM estão disponíveis na Figura 46 do Apêndice C.

As Figuras 34(a) e (b) mostram a eficiência quântica relativa do DCM e da Fluoresceína na presença de  $WS_2$  e h-BN, respectivamente. De maneira semelhante ao caso do grafeno (Figura 32 (a)), observa-se que o sinal de fluorescência do DCM e da Fluoresceína se comporta de forma distinta na presença de nanoflocos de  $WS_2$ , sendo o efeito de *quenching* mais pronunciado para a Fluoresceína do que para o DCM, conforme mostrado na Figura 34(a).

Por outro lado, como evidenciado na Figura 34(b), nenhuma extinção é observada para DCM ou Fluoresceína na presença de nanoflocos de h-BN, ou seja, o h-BN não demonstra atuar como um supressor para esses corantes fluorescentes.

A Figura 34(c) apresenta as energias associadas aos espectros de fluorescência do DCM e da Fluoresceína (curvas laranja e verde respectivamente), que tem seus picos em 1,97 eV e 2,36 eV respectivamente. Esta figura nos ajuda a entender a diferença de comportamento dos três materiais apresentados. O grafeno, apresentado na Figura 32 (a), é um material de gap nulo, de acordo com sua estrutura eletrônica apresentada na Figura 8(a). Desta maneira qualquer energia seria suficiente para excitar seus elétrons mais externos.

Ao analisarmos o  $WS_2$ , notamos uma diferença no comportamento da eficiência quântica em relação aos corantes fluorescentes: a mesma amostra apresenta um decaimento mais rápido ao utilizar a fluoresceína que quando utilizado o DCM. Os valores da taxa de decaimento  $\kappa$  obtidos para DCM e fluoresceína em contato com  $WS_2$  foram  $(87 \pm 4)$  L/g e  $(256 \pm 9)$  L/g, respectivamente. Esses valores foram extraídos do ajuste conforme a Equação (4.4), e os resultados são apresentados pelas linhas sólidas na Figura 34(a). Este resultado mostra que, assim como o grafeno, o  $WS_2$  é um inibidor mais forte para a fluoresceína do que para o DCM. A linha tracejada vertical na Figura 34 (c) indica 1,95 eV, que é a diferença de energia entre as bandas de valência e condução do  $WS_2$  que, de acordo com sua estrutura eletrônica apresentada na Figura 8(b), é um material

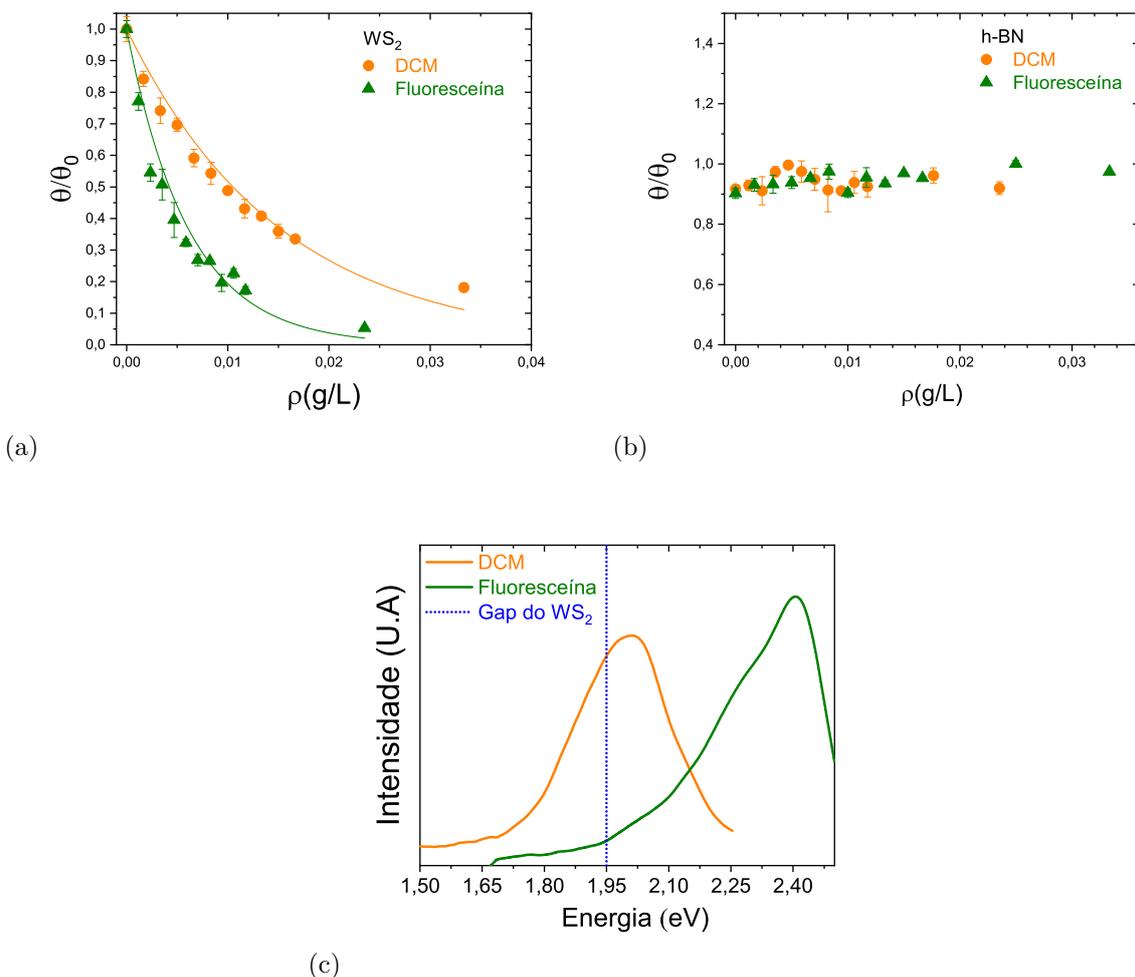


Figura 34 – Análise da variação da eficiência quântica ( $\theta/\theta_0$ ) de soluções de Fluoresceína e DCM dopadas com (a)  $WS_2$  e (b)  $h-BN$ . Em (c) temos as energias associadas aos picos de fluorescência da Fluoresceína (Curva verde) e DCM (Curva laranja). A linha pontilhada azul representa o valor do gap de energia do  $WS_2$ .

semicondutor [85,86]. O espectro de absorção óptica de  $WS_2$  de poucas camadas é composto basicamente por dois picos em  $\approx 2$  eV e  $\approx 2.25$  eV, relacionados a transições excitônicas, e um terceiro em  $\approx 2.75$  eV relacionado a transições ópticas entre densidades de estados máximos que ocorrem nas bandas de valência e condução [87]. Dado o grau de complexidade envolvido nas propriedades ópticas dos flocos de  $WS_2$  com poucas camadas [87,88], não é possível traçar um quadro simples que descreva a interação deste material com os corantes fluorescentes. No entanto, o fato de a fluoresceína ter maior eficiência quântica que o DCM nos ajuda a explicar a razão pela qual a intensidade do efeito de *quenching* gerado pelos flocos de  $WS_2$  é mais intenso nela do que no DCM.

Ao utilizarmos o  $h-BN$ , conforme Figura 34 (b), observamos que o efeito de *quenching* não ocorre, tanto para a fluoresceína quanto para o DCM. Sendo um material dielétrico, a monocamada  $h-BN$  tem um gap de energia de 6,47 eV [89,90], de acordo com sua estrutura

eletrônica apresentada na Figura 8(c), que está muito acima de toda a faixa espectral de emissão de fluorescência do DCM e da fluoresceína. Assim, a energia associada aos estados excitados nestes corantes fluorescentes não pode ser transferida para o h-BN pelo mecanismo de RET, impossibilitando o h-BN de atuar como um *quencher*, não apenas para DCM e fluoresceína, mas para qualquer fluoróforo cuja emissão de fluorescência esteja na faixa visível, a menos que ocorram interações mais específicas. Ao contrário do h-BN, o grafeno é um semimetal [83], sendo um *quencher* muito eficaz para qualquer tipo de fluoróforo, desconsiderando a faixa espectral de emissão de fluorescência, de NIR e UV.

Com base nos resultados, observa-se que o efeito de *quenching* depende da estrutura eletrônica do material, sendo intenso em materiais condutores e nulo em materiais isolantes. Essa dependência sugere que o principal mecanismo de transferência de energia nesses sistemas pode ser descrito pelo modelo de RET (*Resonant Energy Transfer*) [36,37], onde a molécula fluorescente, ao decair para seu estado de menor energia, transfere essa energia para os elétrons das camadas externas do material.

## 5 G-Quencher

Os resultados anteriores levaram ao desenvolvimento de um protótipo para determinar a área de superfície específica ( $SSA$ ) das amostras de grafeno produzidas por LPE, utilizando o efeito do *quenching* da fluorescência. O equipamento se destaca pela sua simplicidade de montagem e operação, sendo útil em situações onde se deseja uma estimativa quase imediata das características da amostra analisada. Diferente da técnica de AFM, que demora horas desde sua preparação até o resultado final, em poucos minutos o G-*Quencher* é capaz de estimar com um bom grau de confiabilidade o valor de  $SSA$  da amostra analisada.

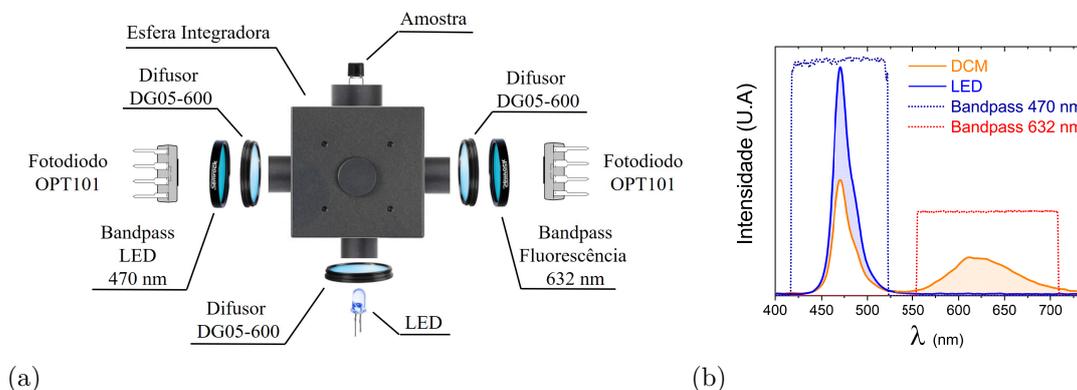


Figura 35 – (a) Principais componentes do G-*Quencher*. Fixado nas laterais da esfera integradora temos o conjunto de detecção, composto por um fotodiodo OPT101, um filtro *bandpass* e um difusor. (b) Espectro de fluorescência do corante DCM e LED (Curvas sólidas). As regiões dentro das linhas pontilhadas indicam a faixa de comprimentos de onda transmitidos pelos filtros [91].

A montagem do equipamento é semelhante à apresentada na Figura 16, da seção 3.3. No entanto, houve uma substituição do espectrômetro, responsável pela leitura das intensidades do LED e da fluorescência, por dois conjuntos de detecção. Essa nova montagem é ilustrada na Figura 35 (a). O LED utilizado para excitar o corante foi mantido, sendo seu pico de emissão centrado em 470 nm. Acoplado ao suporte do LED há um difusor modelo DG05-600 fornecido pela Thorlabs, ambos fixados na esfera integradora modelo IS 200-4 da Thorlabs. Denominamos como conjunto de detecção os dois circuitos montados para a leitura das intensidades emitidas tanto pelo LED quanto pela fluorescência. Esses dois circuitos são fixados separadamente nas entradas da esfera integradora, sendo a principal diferença entre eles o filtro *bandpass* utilizado em cada um dos conjuntos. Os filtros *bandpass* Senrock BrighLine modelo FF02 470/100-12.5 (curva pontilha azul na Figura 35(b)) e FF02 632/148-12.5 (curva pontilha vermelha na Figura 35(b)) são utilizados na montagem para filtrar a luz emitida pelo LED e a luz emitida pela fluorescência, respectivamente. Esses

filtros possuem características específicas de transmissão de luz, permitindo a passagem apenas da faixa de comprimento de onda desejado, ao mesmo tempo em que bloqueiam outras faixas de comprimento de onda. São comuns aos conjuntos de detecção o difusor modelo DG05-600, fornecido pela Thorlabs, e o circuito integrado OPT101 (Figura 36(a)). O OPT101 é fabricado pela Texas Instruments e é frequentemente empregado em diversas aplicações, como medição e detecção de luz, colorimetria e comunicação por fibra óptica. Trata-se de um dispositivo versátil.

O OPT101 é um circuito integrado que contém um fotodiodo tipo PIN e um amplificador de transimpedância. Fotodiodos PIN são amplamente utilizados para converter a luz em uma corrente elétrica. Sua estrutura é composta por três camadas semicondutoras: uma camada P (dopagem positiva), uma camada intrínseca (intrinsecamente dopada) e uma camada N (dopagem negativa). Essa estrutura cria uma região de depleção mais ampla, o que confere ao fotodiodo PIN características específicas em termos de sensibilidade à luz e resposta em frequência (Figura 36(b)). Fotodiodos PIN são projetados para ter uma resposta rápida e alta sensibilidade à luz em uma ampla faixa espectral, tornando-o adequado para aplicações em fotometria, sensoriamento de luz e detecção de sinais ópticos fracos. A região intrínseca do fotodiodo é responsável por absorver a luz incidente e gerar pares de elétrons e lacunas, que são então separados pela diferença de potencial criada pela estrutura P-N.

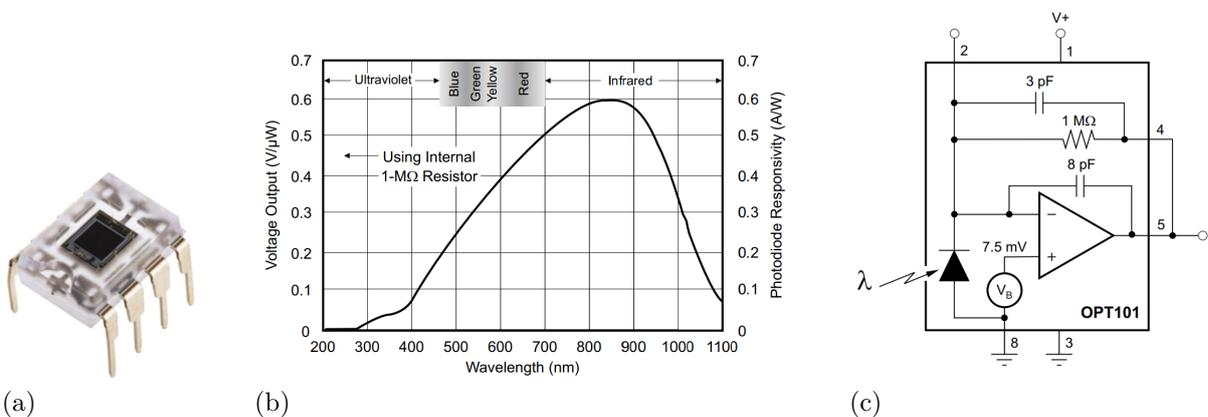


Figura 36 – (a) Fotodiodo OPT101. (b) Curva de sensibilidade do fotodiodo em relação à intensidade da luz em diferentes comprimentos de onda, indicando a faixa de operação do dispositivo. (c) Esquema eletrônico do fotodiodo OPT101 e seu amplificador de transimpedância integrado, que converte a fotocorrente em uma tensão proporcional à intensidade da luz.

O OPT101 é um dispositivo monolítico, ou seja, o fotodiodo e o amplificador de transimpedância são fabricados em um único chip semicondutor. Os principais componentes do OPT101 são apresentados no esquema da Figura 36(c). Essa configuração permite uma integração compacta e simplificada em circuitos eletrônicos, o que facilita a medição e o processamento dos sinais gerados pela fotocorrente.

O amplificador de transimpedância integrado é responsável por converter a fotocorrente do fotodiodo em uma tensão proporcional, que aumenta linearmente com a intensidade da luz incidente. Isso torna a leitura do sinal do fotodiodo mais conveniente e facilita sua utilização em diferentes aplicações. Em resumo, o fotodiodo OPT101 é um dispositivo fotossensível que incorpora uma estrutura monolítica de fotodiodo PIN com amplificador de transimpedância integrado. Essa característica permite a detecção de luz e a conversão do sinal de fotocorrente em um sinal de tensão, ampliando significativamente suas possibilidades de aplicação em diversos sistemas e equipamentos.

A aquisição dos dados de intensidade fornecidos pelo OPT101, juntamente com o controle da potência do LED e a realização dos cálculos para determinar a eficiência quântica e o SSA das amostras de grafeno, são realizados por meio de um microcontrolador Arduíno Nano. Os programas necessários para executar essas operações estão detalhados no Apêndice E. O Arduíno Nano é responsável por coletar os valores de tensão do OPT101, armazenar e processar estes valores a fim de determinar a eficiência quântica e o valor de SSA das amostras de grafeno.

As montagens apresentadas ao longo desta tese foram registradas como patente com o título "*Dispositivo e processo para determinar a eficiência quântica do sinal de fluorescência, a concentração de área superficial e a área superficial específica de nanoflocos de grafeno dispersos em solução*", e como registro de Know How com o título "*Variação construtiva do dispositivo para determinar a eficiência quântica do sinal de fluorescência, a concentração de área superficial e a área de superfície específica de nanoflocos de grafeno dispersos em solução*". Os programas utilizados para realizar as medidas e também para tratar os dados foram registrados como GQeuncher-Arduino e GQeuncher, respectivamente. Todos os pedidos e registros foram realizados por meio da CTIT-UFMG, atendendo rigorosamente aos requisitos do Instituto Nacional de Tecnologia da Informação (ITI), sendo esses registros compatíveis com aqueles aplicados aos registros do Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

## 5.1 Resultados obtidos com o G-Quencher

O equipamento pode ser configurado para obter o valor do SSA das amostras por meio de dois modos distintos: indiretamente, onde é necessário determinar o valor de  $\kappa$  e substituir na Equação 4.17 (SSA indireto); e diretamente, por meio da Equação 4.21 (SSA direto). Em ambas as montagens, foi utilizado um Arduíno Nano. Este microcontrolador é responsável por coordenar as etapas de medição, coletar os dados de intensidade e calcular a eficiência quântica e o SSA. Os detalhes das montagens e dos programas podem ser encontrados no Apêndice E. A montagem apresentada na Figura 35(a) é comum aos dois modos de medição e denominamos como G-*Quencher*. A diferença central entre esses

modos se evidencia nas etapas necessárias para realizar as medidas, o que implica em algumas modificações no código embarcado no Arduino.

### 5.1.1 SSA indireto

A medida de SSA indireto segue o mesmo protocolo das medidas utilizando o espectrômetro. Nesse método, é necessário medir a eficiência quântica de várias diluições das amostras de grafeno para determinar o valor da constante  $\kappa$ . Ao combinar esse valor com a Equação 4.17, obtém-se o valor de SSA das amostras.

Nesse ponto, a principal diferença entre a utilização do espectrômetro e dos fotodiodos é que, no primeiro caso, é necessário determinar as intensidades da fluorescência e da luz do LED espalhada para cada um dos espectros medidos, a fim de determinar o valor da eficiência quântica ( $\theta$ ) da solução. Essa eficiência é obtida relacionando a quantidade de energia absorvida pelo sistema à quantidade de energia convertida em sinal de fluorescência, como ilustrado na Figura 19. Em contraste, com os fotodiodos, essas intensidades são obtidas diretamente, simplificando o processo.

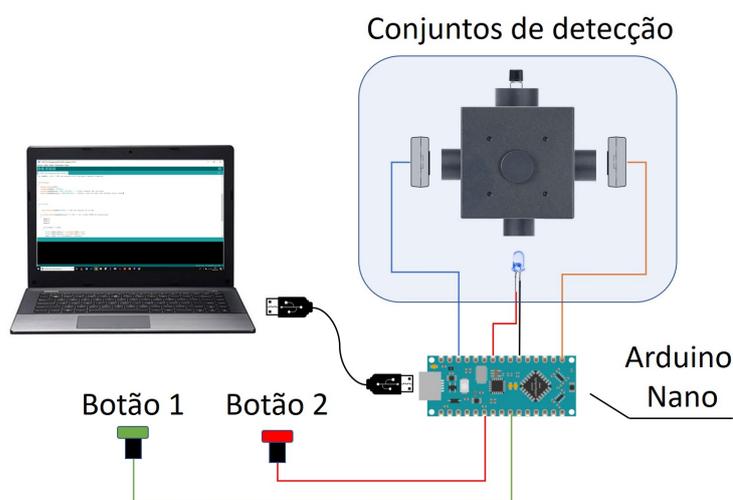


Figura 37 – Montagem do sistema *G-Quencher* adaptado para medida indireta da SSA. O botão 1 registra o valor das intensidades do solvente e o botão 2 registra os valores da solução contendo grafeno e DCM.

Este método de medição segue exatamente os mesmos passos que o modo empregado com a utilização do espectrômetro. O processo começa medindo somente os solventes utilizados, esta etapa determina a intensidade de luz espalhada pelo sistema. Esse valor é importante pois auxilia na determinação da quantidade de energia absorvida pelo sistema. Essa leitura é registrada ao pressionar o Botão 1, que está conectado à porta D5 do Arduino, conforme mostrado na Figura 37. O sistema eletrônico utilizado está detalhadamente descrito na Figura 59 do Apêndice E.

Em seguida, a solução é preparada no momento da medida, seguindo a proporção entre seus volumes, com 40  $\mu\text{L}$  da solução contendo grafeno para 200  $\mu\text{L}$  de corante DCM. As intensidades da luz espalhada pelo sistema e da fluorescência são registradas ao pressionar o Botão 2, que está conectado à porta D4 do Arduino. Com os valores das intensidades medidas pelos fotodiodos nas duas etapas descritas, o próprio programa embarcado no Arduino calcula o valor da eficiência quântica utilizando a Equação 4.1.

Aplicando o protocolo acima a diferentes diluições de uma mesma amostra, podemos correlacionar o valor da concentração ( $\rho$ ) dessa amostra ao valor da eficiência quântica ( $\theta/\theta_0$ ) de cada diluição. Assim, ao ajustarmos os resultados utilizando a Equação 4.4, determinamos o valor de  $\kappa$ . Com esse valor em mãos e uma vez que a constante  $\gamma$  foi determinada ao longo do trabalho, podemos determinar a área de superfície específica utilizando a Equação 4.17. Para fins de comparação, realizamos várias diluições da amostra sh-1kg para confrontar os resultados obtidos seguindo a metodologia do desenvolvida no Capítulo 4, onde utilizamos um espectrômetro conforme ilustrado na Figura 16, com os resultados obtidos por meio do método apresentado neste capítulo. Este último método se baseia na montagem que emprega o *G-Quencher*, como mostrado na Figura 37. Os resultados dessas análises estão representados na Figura 38, onde os pontos e a curva verde refletem as medições realizadas com o espectrômetro, enquanto os valores obtidos com o *G-Quencher* estão indicados em laranja.

Dessa forma, ao calcular  $\kappa$  para as medidas realizadas com o espectrômetro, obtemos um valor de  $\kappa_E = (108 \pm 4)$  L/g, enquanto para o *G-Quencher*, encontramos  $\kappa_G = (96 \pm 3)$  L/g. Substituindo esses valores na Equação 4.17, determinamos as áreas de superfície específica, obtendo  $SSA_E = (186 \pm 74)$  m<sup>2</sup>/g para o espectrômetro e  $SSA_G = (165 \pm 66)$  m<sup>2</sup>/g para o *G-Quencher*. Estes resultados estão de acordo com os apresentados na Tabela 2, demonstrando a consistência entre os dois métodos de medição.

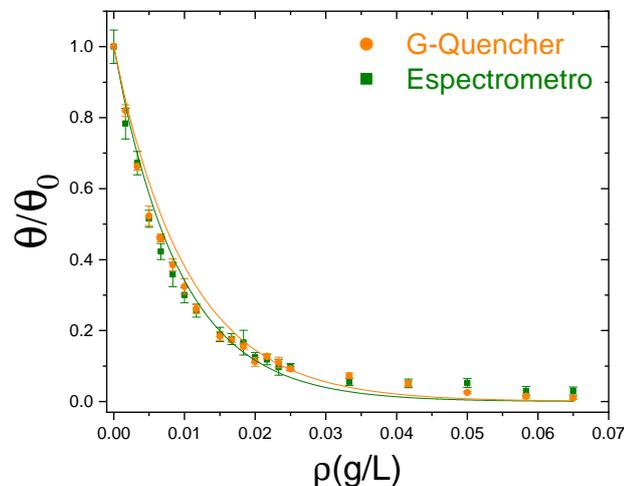


Figura 38 – Comparação entre os valores de eficiência quântica ( $\theta/\theta_0$ ) obtidos com o *G-Quencher* e o espectrômetro utilizando varias diluições da amostra sh-1kg. Este procedimento pode ser empregado para calibrar os fotodiodos.

### 5.1.2 SSA direto

A determinação do valor de SSA das amostras de grafeno pode ser realizada de maneira direta, uma vez que se conhece a concentração da amostra a ser analisada ( $\rho$ ), conforme estabelecido pela Equação 4.21. Isso significa que não é necessário realizar etapas adicionais de tratamento dos dados de fluorescência para se obter o valor da SSA das amostras de grafeno. Nesse procedimento, é necessário preparar e medir as intensidades de três soluções distintas. A primeira solução contém apenas os solventes, sendo usada para determinar a quantidade de luz espalhada pelo sistema. A segunda solução contém o corante fluorescente DCM e é empregada para calcular a eficiência quântica do corante ( $\theta_0$ ). A terceira solução consiste no corante fluorescente DCM dopado com a solução de grafeno, permitindo a obtenção do valor da eficiência quântica ( $\theta$ ).

A montagem do G-*Quencher* é semelhante àquelas utilizadas anteriormente, consistindo nos conjuntos de detecção e em um Arduino Nano. O Arduino desempenha a função de coordenar as etapas de medição, coletar os dados de intensidade e calcular tanto a eficiência quântica quanto o SSA. Neste protocolo de medição, houve algumas modificações no código embarcado no Arduino, e as etapas de medição são iniciadas por meio de um único botão (Botão 1, conforme apresentado na Figura 39). O circuito eletrônico correspondente está ilustrado na Figura 60, juntamente com o código embarcado no Arduino. Ambos estão detalhados no Apêndice E.

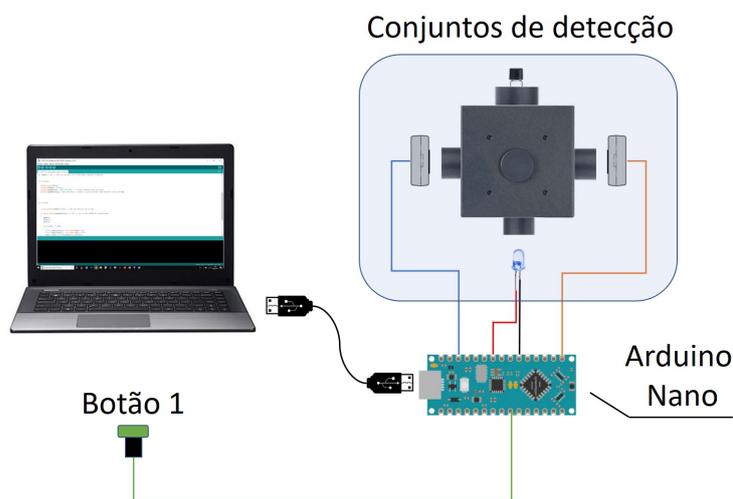


Figura 39 – Montagem do sistema G-*Quencher* adaptado para determinar diretamente o valor de SSA das amostras de grafeno. O Botão 1 é empregado para iniciar as etapas de medição.

A medida se inicia preparando a solução contendo somente os solventes, conforme ilustrado na Figura 40(a). Após a preparação, o Botão 1 é pressionado, e o Arduino registra o valor da intensidade da luz espalhada pela solução. Em seguida, o programa solicita ao operador que prepare a segunda solução, conforme ilustrado na Figura 40(b). Após a

preparação, o Botão 1 é pressionado novamente, e o Arduino registra o valor da intensidade da luz espalhada pela solução e a intensidade da fluorescência do corante.

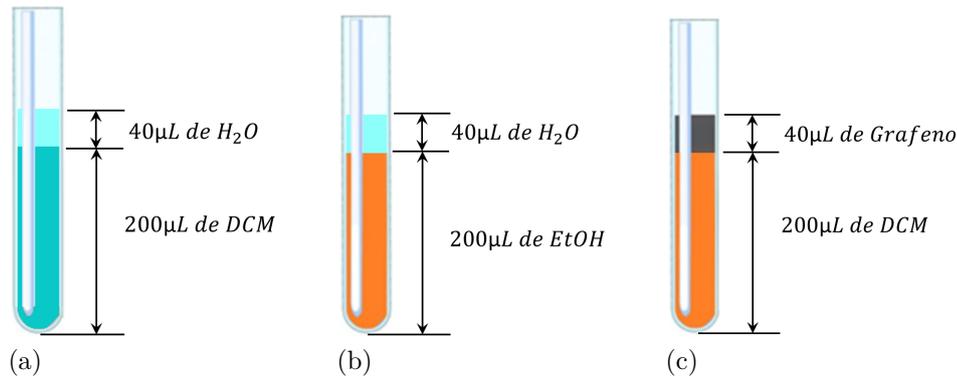


Figura 40 – Etapas de preparação das soluções para medição direta do valor da área de superfície específica (SSA) das amostras de grafeno produzidas por LPE (*Liquid Phase Exfoliation*): (a) Solventes utilizados (EtOH e H<sub>2</sub>O). (b) Solução do corante fluorescente DCM e H<sub>2</sub>O, simulando uma solução de grafeno com concentração nula. (c) Solução do corante fluorescente DCM dopada com solução de grafeno.

A última etapa solicita ao operador que prepare a solução contendo grafeno, conforme ilustrado na Figura 40(c). Após a preparação, o Botão 1 é pressionado novamente, e o Arduino registra o valor da intensidade da luz espalhada pela solução e a intensidade da fluorescência do corante dopado com grafeno. Estas três etapas são essenciais para determinar a eficiência quântica da solução contendo o corante DCM ( $\theta_0$ ) e da solução do corante DCM dopado com grafeno ( $\theta$ ). O programa embarcado no Arduino substitui esses valores na Equação 4.21 e determina de maneira direta o valor de SSA da amostra de grafeno analisada.

Este método foi aplicado a duas diluições das amostras sh-10k g e sh-1k g, ambas com concentração de 3,3 mg/L. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5, onde são comparados com os obtidos anteriormente. Denominamos  $SSA_{AFM}$  como os valores de SSA obtidos das medidas de AFM,  $SSA_{opt}$  como os valores de SSA obtidos através da técnica desenvolvida no Capítulo 4, utilizando a montagem apresentada na Figura 16, e por fim, utilizando o *G-Quencher*, denominado como  $SSA_{Direto}$ , seguindo a metodologia apresentada nesta seção. Estes resultados, considerando as incertezas experimentais, demonstram a consistência entre os dois métodos de medição.

Tabela 5 – Valores de SSA obtidos das amostras sh-10k g e sh-1k g. Os valores  $SSA_{AFM}$  e  $SSA_{opt}$  foram determinados anteriormente. O valor  $SSA_{Direto}$  foi obtido empregando o *G-Quencher* em configuração de medida direta.

Amostra	$SSA_{AFM}$ (m <sup>2</sup> /g)	$SSA_{opt}$ (m <sup>2</sup> /g)	$SSA_{Direto}$ (m <sup>2</sup> /g)
sh-10k g	424	315 ± 126	324
sh-1k g	159	197 ± 79	215

## 6 Conclusão

Recentemente tem sido reportado na literatura que a rota de produção de grafeno que apresenta maior eficiência para aplicação em larga escala se dá pelo método de LPE. Deste fato surge a demanda por técnicas de caracterização que sejam de baixo custo, eficientes e que possam ser implementadas em linhas de produção, seja para controle dos parâmetros de produção ou como técnica de caracterização. Tentando suprir uma pequena parcela desta demanda, foi desenvolvido neste trabalho um método para medida de área de superfície específica (SSA) de grafeno, suspensos em solução aquosa por meio de extinção de fluorescência de um fluoróforo adicionado à solução. O método baseia-se na extinção do sinal de fluorescência de um corante molecular em suspensão líquida com os nanoflocos. Devido ao aspecto bidimensional do grafeno, a eficiência quântica do sinal de fluorescência decai exponencialmente com a área superficial do grafeno exposta na solução. Se a concentração de massa for conhecida, a área superficial específica (SSA) também pode ser determinada.

Com base nas medidas de AFM chegou-se à conclusão de que a concentração de área superficial de grafeno nas soluções é fator preponderante no processo de extinção da luminescência. O resultado central dessa análise é apresentado na Figura 23(b), através da qual se observa que o efeito de *quenching* apresenta uma forte dependência com a concentração de área superficial de grafeno contida na solução. O resultado indica que, ao se tomar a concentração em termos de área superficial do grafeno por volume da solução, obtém-se uma relação entre a eficiência quântica e a concentração em área que é válida para todas amostras analisadas, independentemente do nível de esfoliação. Esses resultados indicam que o fator preponderante nessa interação é a área de grafeno exposta ao fluoróforo.

O método de extinção da fluorescência é versátil e pode ser aplicado a outros tipos de nanomateriais, desde que os mesmos não possuam *gap's* de energia próximos às energias relacionadas a emissão de fluorescência do corante utilizado (Conforme Figura 34). Ao contrário do método BET tradicional, não requer níveis extremos de pureza da amostra e pode ser executado diretamente na suspensão líquida. Além disso, a configuração experimental é bastante simples e de custo relativamente baixo (pelo menos uma ordem de magnitude inferior a um analisador BET disponível comercialmente). Tanto quanto sabemos, este é o único método de espectroscopia óptica desenvolvido até agora para recolher informações sobre a área superficial dos nanoflocos em suspensão líquida, um trunfo provável para a produção em massa de nanomateriais bidimensionais, especialmente por meio de esfoliação de fase líquida (LPE). Os resultados obtidos mostram também que a interação entre corantes fluorescentes e grafeno ocorre predominantemente através

do mecanismo RET, uma vez que não notamos alterações significativas ao realizarmos a experiência com diferentes corantes. A decomposição do espectro de absorção indica a formação de uma mistura, sem evidência de ligações químicas entre as substâncias presentes, conforme observado nas técnicas empregadas. A metodologia apresentada está publicada no artigo anexado no ApêndiceF [76].

Ao fim do trabalho, desenvolvemos o equipamento denominado G-Quencher, que deu origem a dois registros de software, um pedido de know-how e uma patente. O G-Quencher apresenta enormes vantagens em relação aos outros métodos disponíveis para determinar a área de superfície específica (SSA). É de baixo custo, muito versátil e permite obter resultados rapidamente. Enquanto o AFM demanda horas para resultados semelhantes e o BET requer um processo de preparação complexo, a técnica desenvolvida no G-Quencher permite análises diretas, sem necessidade de preparação da amostra.

# Referências

- [1] Wallace, P. R.: *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev., 71:622–634, May 1947. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>. Citado na página 11.
- [2] Novoselov, K. S.: *Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland*. Rev. Mod. Phys., 83:837–849, Aug 2011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.837>. Citado na página 11.
- [3] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov: *Electric field in atomically thin carbon films*. Science, 306(5696):666–669, outubro 2004, ISSN 0036-8075. Citado na página 11.
- [4] Geim, A. K. e I. V. Grigorieva: *Van der Waals heterostructures*. Nature, 499(7459):419–425, julho 2013. <https://doi.org/10.1038/nature12385>. Citado na página 11.
- [5] Ferrari, A.C. e et al.: *Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems*. Nanoscale, 7:4598–4810, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [6] Davaji, Benyamin, Hak Cho, Mohamadali Malakoutian, Jong Kwon Lee, Taewon Kang e Chung Hoon Lee: *A patterned single layer graphene resistance temperature sensor*. Scientific Reports, 7, dezembro 2017. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [7] Berry, Vikas: *Impermeability of graphene and its applications*. Carbon, 62:1–10, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [8] Wang, Hao, Hua Zhao, Guangwei Hu, Siren Li, Hang Su e Jingwen Zhang: *Graphene Based Surface Plasmon Polariton Modulator Controlled by Ferroelectric Domains in Lithium Niobate*. Scientific Reports, 5:18258, dezembro 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [9] Li, Zheling, Robert J. Young, Claudia Backes, Wen Zhao, Xun Zhang, Alexander Zhukov, Evan Tillotson, Aidan P. Conlan, Feng Ding, Sarah J. Haigh, Kostya S. Novoselov e Jonathan N. Coleman: *Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene*. ACS Nano, 0:article ASAP, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [10] Nicolosi, Valeria, Manish Chhowalla, Mercouri G. Kanatzidis, Michael S. Strano e Jonathan N. Coleman: *Liquid Exfoliation of Layered Materials*. Science, 340(6139):1226419, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.

- [11] Si, Yongchao e Edward T. Samulski: *Synthesis of water soluble graphene*. Nano Lett., 8(6):1679–1682, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 11, 25 e 26.
- [12] C. Backes, et al.: *Production and processing of graphene and related materials*. 2D Mater., 7:022001, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 11, 26 e 28.
- [13] Hernandez, Yenny, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'Ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari e Jonathan N. Coleman: *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nat. Nanotech., 3:563–568, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [14] Bonaccorso, Francesco, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhippei Sun, Luigi Colombo e Andrea C. Ferrari: *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Mater. Today, 15(12):564 – 589, 2012, ISSN 1369-7021. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [15] Xu, Yanyan, Huizhe Cao, Yanqin Xue, Biao Li e Weihua Cai: *Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges*. Nanomaterials, 8, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [16] Ciesielski, A. e P. Samori: *Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation*. Chem. Soc. Rev., 43:381–398, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [17] Paton, Keith R., Eswaraiah Varrla, Claudia Backes, Ronan J. Smith, Umar Khan, Arlene O'Neill, Conor Boland, Mustafa Lotya e Oana M. Istrate: *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquidse*. Nat. Mater., 8:624–630, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 26.
- [18] L. Guardia, et al.: *High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants*. Carbon, 49:1653–1662, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 27.
- [19] Lotya, Mustafa, Yenny Hernandez, Paul J. King, Ronan J. Smith, Valeria Nicolosi, Lisa S. Karlsson, Fiona M. Blighe, Sukanta De, Zhiming Wang, I. T. McGovern, Georg S. Duesberg e Jonathan N. Coleman: *Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions*. J. Am. Chem. Soc., 131:3611–3620, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 27.
- [20] Nuvoli, Daniele, Luca Valentini, Valeria Alzari, Sergio Scognamillo, Silvia Bittolo Bon, Massimo Piccinini, Javier Illescas e Alberto Mariani: *High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid*. J. Mater. Chem., 21:3428–3431, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 31.

- [21] Backes, Claudia, Thomas M. Higgins, Adam Kelly, Conor Boland, Andrew Harvey, Damien Hanlon e Jonathan N. Coleman: *Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation*. Chem. of Mater., 29(1):243–255, 2017. Citado na página 11.
- [22] Brunauer, S., P. H. Emmett e E. Teller: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J. Am. Chem. Soc., 60(2):309–319, 1938. Citado 3 vezes nas páginas 12, 34 e 54.
- [23] Dai, J. F., G. J. Wang, L. Ma e C. K. Wu: *Surface properties of graphene: relationship to graphene-polymer composites*. Rev. Adv. Mater. Sci., 40:60–71, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [24] Zhu, Yanwu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, K. J. Ganesh, Weiwei Cai, Paulo J. Ferreira, Adam Pirkle, Robert M. Wallace, Katie A. Cychoz, Matthias Thommes, Dong Su, Eric A. Stach e Rodney S. Ruoff: *Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene*. Science, 332(6037):1537–1541, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [25] Evanoff, Kara, Alexandre Magasinski, Junbing Yang e Gleb Yushin: *Nanosilicon-Coated Graphene Granules as Anodes for Li-Ion Batteries*. Adv. En. Mater., 1(4):495–498, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [26] McAllister, Michael J., Je Luen Li, Douglas H. Adamson, Hannes C. Schniepp, Ahmed A. Abdala, Jun Liu, Margarita Herrera-Alonso, David L. Milius, Roberto Car, Robert K. Prud'homme e Ilhan A. Aksay: *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite*. Chem. of Mater., 19(18):4396–4404, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [27] Schniepp, Hannes C., Je Luen Li, Michael J. McAllister, Hiroaki Sai, Margarita Herrera-Alonso, Douglas H. Adamson, Robert K. Prud'homme, Roberto Car, Dudley A. Saville e Ilhan A. Aksay: *Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide*. The Journal of Physical Chemistry B, 110(17):8535–8539, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [28] Lv, Wei, Dai Ming Tang, Yan Bing He, Cong Hui You, Zhi Qiang Shi, Xue Cheng Chen, Cheng Meng Chen, Peng Xiang Hou, Chang Liu e Quan Hong Yang: *Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage*. ACS Nano, 3(11):3730–3736, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [29] Stoller, Meryl D., Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An e Rodney S. Ruoff: *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Lett., 8(10):3498–3502, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.

- [30] Stankovich, Sasha, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen e Rodney S. Ruoff: *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 45(7):1558 – 1565, 2007, ISSN 0008-6223. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [31] Fan, Zhuangjun, Kai Wang, Tong Wei, Jun Yan, Liping Song e Bo Shao: *An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder*. Carbon, 48(5):1686 – 1689, 2010, ISSN 0008-6223. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [32] Wang, Yan, Zhiqiang Shi, Yi Huang, Yanfeng Ma, Chengyang Wang, Mingming Chen e Yongsheng Chen: *Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials*. J. Phys. Chem. C, 113(30):13103–13107, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [33] Zhu, Yanwu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, Aruna Velamakanni, Richard D. Piner e Rodney S. Ruoff: *Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors*. Carbon, 48(7):2118 – 2122, 2010, ISSN 0008-6223. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 34.
- [34] Kim, Jaemyung, Laura J. Cote, Franklin Kim e Jiaying Huang: *Visualizing Graphene Based Sheets by Fluorescence Quenching Microscopy*. J. Am. Chem. Soc., 132(1):260–267, 2010. Citado na página 12.
- [35] Kim, Jaemyung, Franklin Kim e Jiaying Huang: *Seeing graphene-based sheets*. Mater. Today, 13(3):28–38, 2010. Citado na página 12.
- [36] Jones, Garth A. e David S. Bradshaw: *Resonance Energy Transfer: From Fundamental Theory to Recent Applications*. Frontiers in Physics, 7:100, 2019, ISSN 2296-424X. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphy.2019.00100>. Citado 4 vezes nas páginas 13, 24, 61 e 84.
- [37] Patel, Arun Singh, Praveen Mishra, Pawan K. Kanaujia, Syed Shariq Husain, G. Vijaya Prakash e Anirban Chakraborti: *Investigating resonance energy transfer from protein molecules to van der Waals nanosheets*. RSC Adv., 7:26250–26255, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA02376F>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 61 e 84.
- [38] Saito, R, G Dresselhaus e M S Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Published by Imperial College press and distributed by World Scientific Publishing CO., 1998. Citado 5 vezes nas páginas 14, 40, 42, 82 e 90.
- [39] Lakowicz, Joseph R. e SpringerLink (Online service): *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer Science+Business Media, LLC., Boston, MA :, third edition. edição, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 14, 56, 57 e 58.

- [40] Lakowicz, Joseph: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, volume 1. Springer US, 2006. Citado 8 vezes nas páginas 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23 e 58.
- [41] Coolidge, Albert Sprague, Hubert M. James e Richard D. Present: *A Study of the Franck-Condon Principle*. *The Journal of Chemical Physics*, 4(3):193–211, 1936. <https://doi.org/10.1063/1.1749818>. Citado na página 16.
- [42] Meyer, M., J.C. Mialocq e M. Rougée: *Fluorescence lifetime measurements of the two isomers of the laser dye DCM*. *Chem. Phys. Lett.*, 150(5):484 – 490, 1988, ISSN 0009-2614. Citado 3 vezes nas páginas 18, 35 e 58.
- [43] Bourson, J., D. Doizi, D. Lambert, T. Sacaze e B. Valeur: *A derivative of laser dye DCM highly soluble in alcohols*. *Opt. Commun.*, 72(6):367 – 370, 1989, ISSN 0030-4018. Citado 3 vezes nas páginas 18, 35 e 39.
- [44] Kim, Jaemyung, Laura J. Cote, Franklin Kim e Jiaying Huang: *Visualizing Graphene Based Sheets by Fluorescence Quenching Microscopy*. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(1):260–267, 2010. Citado na página 20.
- [45] Lakowicz, Joseph: *Topics in fluorescence spectroscopy*. Plenum Press, New York, 1991, ISBN 978-0-306-43875-2. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 22.
- [46] Birch, D.J.S., G. Hungerford, R.E. Imhof e A.S. Holmes: *The fluorescence properties of DCM*. *Chem. Phys. Lett.*, 178(2):177 – 184, 1991, ISSN 0009-2614. Citado na página 22.
- [47] Swathi, R. S. e K. L. Sebastian: *Resonance energy transfer from a dye molecule to graphene*. *J. Chem. Phys.*, 129(5):054703–054710, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 57.
- [48] Swathi, R. S. e K. L. Sebastian: *Long range resonance energy transfer from a dye molecule to graphene has (distance)<sup>-4</sup> dependence*. *J. Chem. Phys.*, 130(8):086101–086104, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 57.
- [49] Roldán, Rafael, Jose A. Silva-Guillén, M. Pilar López-Sancho, Francisco Guinea, Emmanuele Cappelluti e Pablo Ordejón: *Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M = Mo, W and X = S, Se)*. *Annalen der Physik*, 526(9-10):347–357, 2014. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.201400128>. Citado na página 24.
- [50] Gilbert, S Matt, Thang Pham, Mehmet Dogan, Sehoon Oh, Brian Shevitski, Gabe Schumm, Stanley Liu, Peter Ercius, Shaul Aloni, Marvin L Cohen e Alex Zettl: *Alternative stacking sequences in hexagonal boron nitride*. *2D Materials*, 6(2):021006, mar 2019. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab0e24>. Citado na página 24.

- [51] Yelgel, C., Ö. C. Yelgel e O. Gülseren: *Structural and electronic properties of MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructures encapsulated with hexagonal boron nitride monolayers*. *Journal of Applied Physics*, 122(6):065303, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4998522>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 84.
- [52] Loudon, R.: *The Quantum Theory of Light*. OUP Oxford, 2000, ISBN 9780191589782. Citado na página 25.
- [53] Giovannetti, R., E. Rommozzi, M. Zannotti, C. A. D'Amato, S. Ferraro, M. Cespi, G. Bonacucina, M. Minicucci e A. Di Cicco: *Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solution: an application as graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposite to improve visible light photocatalytic activity*. *RSC Adv.*, 6:93048–93055, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA07617C>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 28.
- [54] Liu, Lei, Zhigang Shen, Min Yi, Xiaojing Zhang e Shulin Ma: *A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces*. *RSC Adv.*, 4:36464–36470, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA05635C>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- [55] Adilbekova, Begimai, Yuanbao Lin, Emre Yengel, Hendrik Faber, George Harrison, Yuliar Firdaus, Abdulrahman El-Labban, Dalaver H. Anjum, Vincent Tung e Thomas D. Anthopoulos: *Liquid phase exfoliation of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> in aqueous ammonia and their application in highly efficient organic solar cells*. *J. Mater. Chem. C*, 8:5259–5264, 2020. <http://dx.doi.org/10.1039/D0TC00659A>. Citado na página 27.
- [56] Backes, Claudia, Beata M. Szydłowska, Andrew Harvey, Shengjun Yuan, Victor Vega-Mayoral, Ben R. Davies, Pei liang Zhao, Damien Hanlon, Elton J. G. Santos, Mikhail I. Katsnelson, Werner J. Blau, Christoph Gadermaier e Jonathan N. Coleman: *Production of Highly Monolayer Enriched Dispersions of Liquid-Exfoliated Nanosheets by Liquid Cascade Centrifugation*. *ACS Nano*, 10(1):1589–1601, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07228>, PMID: 26728793. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 29.
- [57] Ye, Huijian, Tiemei Lu, Chunfeng Xu, Bo Han, Nan Meng e Lixin Xu: *Liquid-Phase Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride into Boron Nitride Nanosheets in Common Organic Solvents with Hyperbranched Polyethylene as Stabilizer*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 219(6):1700482, 2018. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/macp.201700482>. Citado na página 27.
- [58] Shen, Jianfeng, Yongmin He, Jingjie Wu, Caitian Gao, Kunttal Keyshar, Xiang Zhang, Yingchao Yang, Mingxin Ye, Robert Vajtai, Jun Lou e Pulickel M. Ajayan: *Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and*

- Matching Surface Tension Components*. *Nano Letters*, 15(8):5449–5454, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01842>, PMID: 26200657. Citado na página 27.
- [59] *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Springer Singapore, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-981-287-278-4>. Citado na página 28.
- [60] Backes, Claudia, Thomas M. Higgins, Adam Kelly, Conor Boland, Andrew Harvey, Damien Hanlon e Jonathan N. Coleman: *Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation*. *Chemistry of Materials*, 29(1):243–255, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03335>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 59.
- [61] Silversson: *High shear mixers*, 2019. [https://www.silversson.com/images/uploads/documents/US\\_Brochure\\_2016.pdf](https://www.silversson.com/images/uploads/documents/US_Brochure_2016.pdf), acesso em 4 Mar. 2023. Citado na página 28.
- [62] Lotya, Mustafa, Paul J King, Umar Khan, Sukanta De e Jonathan N Coleman: *High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions*. *ACS Nano*, 4(6):3155–3162, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn1005304>, PMID: 20455583. Citado na página 29.
- [63] Griffin, Aideen, Katharina Nisi, Joshua Pepper, Andrew Harvey, Beata M. Szydłowska, Jonathan N. Coleman e Claudia Backes: *Effect of Surfactant Choice and Concentration on the Dimensions and Yield of Liquid-Phase-Exfoliated Nanosheets*. *Chemistry of Materials*, 32(7):2852–2862, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04684>. Citado na página 29.
- [64] Toth, Peter S., Sarah J. Haigh, Aminu K. Rabiou, Andrew N.J. Rodgers, Alexander M. Rakowski e Robert A.W. Dryfe: *Preparation of low-dimensional carbon material-based metal nanocomposites using a polarizable organic/water interface*. *J. Mater. Res.*, 30(18):2679–2687, 2015. Citado na página 32.
- [65] 2 - *PHOTOPHYSICS*. Em Wypych, George (editor): *Handbook of UV Degradation and Stabilization (Second Edition)*, páginas 9–35. ChemTec Publishing, second edition edição, 2015, ISBN 978-1-895198-86-7. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781895198867500048>. Citado na página 32.
- [66] Silva, Diego L., João Luiz E. Campos, Thales F.D. Fernandes, Jeronimo N. Rocha, Lucas R.P. Machado, Eder M. Soares, Douglas R. Miquita, Hudson Miranda, Cassiano Rabelo, Omar P. Vilela Neto, Ado Jorio e Luiz Gustavo Cançado: *Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes*. *Carbon*, 161:181–189, 2020, ISSN 0008-6223. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622320300567>. Citado na página 33.

- [67] Fernandes, Thales F D, Douglas R Miquita, Eder M Soares, Adelina P Santos, Luiz G Cançado e Bernardo R A Neves: *A semi-automated general statistical treatment of graphene systems*. 2D Mater., 7(2):025045, mar 2020. Citado 4 vezes nas páginas 33, 42, 44 e 51.
- [68] Gibson, Neil, Petra Kuchenbecker, Kirsten Rasmussen, Vasile Dan Hodoroaba e Hubert Rauscher: *Chapter 4.1 - Volume-specific surface area by gas adsorption analysis with the BET method*. Em Hodoroaba, Vasile Dan, Wolfgang E.S. Unger e Alexander G. Shard (editores): *Characterization of Nanoparticles*, Micro and Nano Technologies, páginas 265–294. Elsevier, 2020, ISBN 978-0-12-814182-3. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128141823000171>. Citado 3 vezes nas páginas 34, 46 e 54.
- [69] Naderi, Majid: *Chapter Fourteen Surface Area Brunauer–Emmett–Teller (BET)*, páginas 585–608. 2015. <https://app.dimensions.ai/details/publication/pub.1045784721>. Citado na página 34.
- [70] Cao, Yewen, Jiachun Feng e Peiyi wu: *Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites*. Carbon, 48:3834–3839, novembro 2010. Citado na página 34.
- [71] Tsinontides, S.C, P Rajniak, D Pham, W.A Hunke, J Placek e S.D Reynolds: *Freeze drying—principles and practice for successful scale-up to manufacturing*. International Journal of Pharmaceutics, 280(1):1–16, 2004, ISSN 0378-5173. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517304002479>. Citado na página 34.
- [72] Magde, Douglas, Roger Wong e Paul G. Seybold: *Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields*. Photochem. Photobiol., 75(4):327–334, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 56.
- [73] Verhoeven, J. W.: *Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure and Appl. Chem., 68(12):2223–2286, 1996. Citado na página 38.
- [74] Hughes, Harold K.: *Beer's Law and the Optimum Transmittance in Absorption Measurements*. Appl. Opt., 2(9):937–945, Sep 1963. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 49.
- [75] Bondarev, Stanislav, Valeri Knyukshto, V. Stepuro, Aleksandr Stupak e A. Turban: *Fluorescence and Electronic Structure of the Laser Dye DCM in Solutions and in Polymethylmethacrylate*. J. of Appl. Spec., 71:194–201, março 2004. Citado na página 39.

- [76] Ribeiro, Douglas S., Joyce C. C. Santos, Sebastian Grieger, João Luiz E. Campos, Lucas R. P. Machado, Flávia G. Pacheco, Thales F. D. Fernandes, Catarina C. Haase, Diego L. Silva, Marcos Guterres, Eder M. Soares, Rozana M. Martins, Jessica P. Del’Boccio, Rodrigo Altoé, Flávio Plentz, Adelina P. Santos, Clascidia A. Furtado, Omar P. Vilela Neto, Mário S. C. Mazzoni, Elmo S. Alves, Bernardo R. A. Neves, Claudia Backes e Luiz Gustavo Cançado: *Measuring the Surface Area Concentration and Specific Surface Area of Mass-Produced Graphene Nanoflakes via Fluorescence Quenching*. ACS Applied Nano Materials, 6(13):11198–11210, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c01227>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 70.
- [77] Skoog, D.A., D.M. West, F.J. Holler e S.R. Crouch: *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Cengage Learning, 2013, ISBN 9781285607191. <https://books.google.com.br/books?id=8bIWAAAAQBAJ>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 58.
- [78] Lakowicz, Joseph R. (editor): *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. Springer US, 2002. <https://doi.org/10.1007/b115592>. Citado na página 50.
- [79] Rouquerol, J., F. Rouquerol e K. Sing: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Elsevier Science, 1998, ISBN 9780080526010. <https://books.google.com.br/books?id=hNCREhZ7Wt8C>. Citado na página 54.
- [80] Anju, M. e N.K. Renuka: *Graphene–Dye Hybrid Optical Sensors*. Nano-Structures and Nano-Objects, 17:194 – 217, 2019. Citado na página 56.
- [81] Parvez, Khaled, Sheng Yang, Xinliang Feng e Klaus Müllen: *Exfoliation of Graphene Via Wet Chemical Routes*. Synth. Met., 210:123–132, 2015. Citado na página 57.
- [82] Lotya, Mustafa, Paul J King, Umar Khan, Sukanta De e Jonathan N Coleman: *High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions*. ACS Nano, 4(6):3155–3162, 2010. Citado na página 57.
- [83] Neto, A. H. Castro, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim: *The electronic properties of graphene*. Rev. of Mod. Phys., 81(1):109–162, janeiro 2009. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 61.
- [84] Varrla, Eswaraiah, Claudia Backes, Keith R. Paton, Andrew Harvey, Zahra Gholamvand, Joe McCauley e Jonathan N. Coleman: *Large-Scale Production of Size-Controlled MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Shear Exfoliation*. Chemistry of Materials, 27(3):1129–1139, 2015. <https://doi.org/10.1021/cm5044864>. Citado na página 59.
- [85] Liu, Gui Bin, Di Xiao, Yugui Yao, Xiaodong Xu e Wang Yao: *Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides*.

- Chem. Soc. Rev., 44:2643–2663, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00301B>. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 84.
- [86] Terrones, Humberto, Florentino López-Urías e Mauricio Terrones: *Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides*. Scientific reports, 3:1549, março 2013. Citado na página 60.
- [87] Zhao, Weijie, Zohreh Ghorannevis, Lei qiang Chu, Minglin Toh, Christian Kloc, Ping Heng Tan e Goki Eda: *Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>*. ACS Nano, 7(1):791–797, 2013. <https://doi.org/10.1021/nn305275h>. Citado na página 60.
- [88] Cong, Chunxiao, Jingzhi Shang, Yanlong Wang e Ting Yu: *Optical Properties of 2D Semiconductor WS<sub>2</sub>*. Adv. Opt. Mater., 6(1):1700767, novembro 2017. <https://doi.org/10.1002/adom.201700767>. Citado na página 60.
- [89] Cassabois, G., P. Valvin e B. Gil: *Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor*. Nat. Phot., 10(4):262–266, janeiro 2016. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>. Citado na página 60.
- [90] Wickramaratne, Darshana, Leigh Weston e Chris G. Van de Walle: *Monolayer to Bulk Properties of Hexagonal Boron Nitride*. The Journal of Physical Chemistry C, 122(44):25524–25529, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09087>. Citado na página 60.
- [91] Texas Instrument: *OPT101 Monolithic Photodiode and Single-Supply Transimpedance Amplifier*, 2015. <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/opt101.pdf>, acesso em 4 Mar. 2023. Citado na página 62.
- [92] Kittel, C.: *Introdução a física do estado sólido*. LTC, 2006, ISBN 9788521615057. Citado na página 82.
- [93] Ding, Jinzi, Ailing Feng, Xiaodong Li, Shijiu Ding, Liang Liu e Wei Ren: *Properties, preparation, and application of tungsten disulfide: a review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 54(17):173002, feb 2021. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd9e8>. Citado na página 84.
- [94] Wang, Qing Hua, Kouros Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman e Michael S. Strano: *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature Nanotechnology, 7(11):699–712, novembro 2012. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>. Citado na página 84.

- [95] Jariwala, Deep, Vinod K. Sangwan, Lincoln J. Lauhon, Tobin J. Marks e Mark C. Hersam: *Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides*. ACS Nano, 8(2):1102–1120, janeiro 2014. <https://doi.org/10.1021/nm500064s>. Citado na página 84.
- [96] Ribeiro-Soares, J., R. M. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado e A. Jorio: *Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Phys. Rev. B, 90:115438, Sep 2014. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.115438>. Citado na página 84.
- [97] Roldán, Rafael, Jose A. Silva-Guillén, M. Pilar López-Sancho, Francisco Guinea, Emmanuele Cappelluti e Pablo Ordejón: *Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M = Mo, W and X = S, Se)*. Annalen der Physik, 526(9-10):347–357, 2014. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.201400128>. Citado na página 84.
- [98] Schutte, W.J., J.L. De Boer e F. Jellinek: *Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide*. Journal of Solid State Chemistry, 70(2):207–209, 1987, ISSN 0022-4596. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459687900570>. Citado na página 85.
- [99] Wickramaratne, Darshana, Leigh Weston e Chris G. Van de Walle: *Monolayer to Bulk Properties of Hexagonal Boron Nitride*. The Journal of Physical Chemistry C, 122(44):25524–25529, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09087>. Citado na página 85.
- [100] Xu, Yong Nian e W. Y. Ching: *Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures*. Phys. Rev. B, 44:7787–7798, Oct 1991. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.7787>. Citado na página 85.
- [101] Lebedev, Alexander V., Irina V. Lebedeva, Andrey A. Knizhnik e Andrey M. Popov: *Interlayer interaction and related properties of bilayer hexagonal boron nitride: ab initio study*. RSC Adv., 6:6423–6435, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA20882C>. Citado na página 85.
- [102] Nascimento, C.M. do: *Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios*. Phys. Rev. B, 44:7787–7798, Oct 2012. Citado na página 92.

# APÊNDICE A – Estrutura cristalina do grafeno

O grafeno possui uma estrutura cristalina composta por uma rede hexagonal com uma base de dois átomos ou, de forma equivalente, por duas redes triangulares entrelaçadas [38]. Conseqüentemente, sua célula primitiva unitária possui dois átomos, um em cada subrede triangular, que são costumeiramente denotados por A e B (Figura 41(a)). A estrutura cristalina do grafeno é descrita no espaço real por dois vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Nesta configuração, cada átomo do tipo A está cercado por três átomos do tipo B, e o mesmo ocorre para o átomo do tipo B. Usando a geometria da Figura 41(a), obtém-se os vetores primitivos de rede na forma:

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, 1), \quad \vec{a}_2 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, -1), \quad (\text{A.1})$$

onde  $a_0 = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{c-c}\sqrt{3} = 2.46\text{Å}$  [38] é o parâmetro de rede, e  $a_{c-c}$  é a distância entre primeiros vizinhos ( $a_{c-c} = 1.42\text{Å}$ ).

Quando se trata de estruturas cristalinas, é usual fazer uma relação entre a rede direta e a rede recíproca. A importância de se utilizar a rede recíproca está no fato de que se pode estudar propriedades de materiais cristalinos a partir de sua representação nesta rede. Por exemplo, a partir dela, pode-se enxergar as estruturas de um cristal (em difrações de raios X na cristalografia). No que compete às propriedades eletrônicas, contudo, as expansões das funções de onda e seus vetores de base são feitas em termos do vetor de onda  $\vec{k}$ , que efetivamente possui dimensão  $[L]^{-1}$  (inverso do comprimento), o que torna viável estudar as curvas de dispersão eletrônicas em função deste vetor. É na rede recíproca, também, que se pode definir as *Zonas de Brillouin* (ZB). Na prática, ao estudarmos o diagrama de dispersão e seus derivados, adota-se apenas a primeira ZB por conter todas as informações sobre tais propriedades. As demais zonas repetem as propriedades explicitadas na primeira [92].

O formato hexagonal com o qual os átomos de carbono se ligam formando a rede no espaço direto implica em uma rede também hexagonal no espaço recíproco. A primeira *Zona de Brillouin* do grafeno é o hexágono apresentado na figura 41(b). A rede recíproca é construída a partir dos vetores primitivos  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ . Estes vetores são determinados a partir da rede direta pela relação:

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi(\hat{n} \times \vec{a}_j)}{\hat{n} \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_i)}, \quad (\text{A.2})$$

onde  $\hat{n}$  é o vetor normal ao plano de grafeno que contém os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . A rede recíproca

é composta também por uma rede triangular, cujos vetores são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right), \quad (\text{A.3})$$

com parâmetro de rede dado pela constante  $4\pi/(a\sqrt{3})$ . Os pontos de alta simetria correspondem ao centro ( $\Gamma$ ), aos vértices ( $K$ ) e aos centros das arestas do hexágono ( $M$ ), descritos pelas coordenadas:

$$\Gamma = (0,0) \quad K = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3} \right), \quad M = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right), \quad (\text{A.4})$$

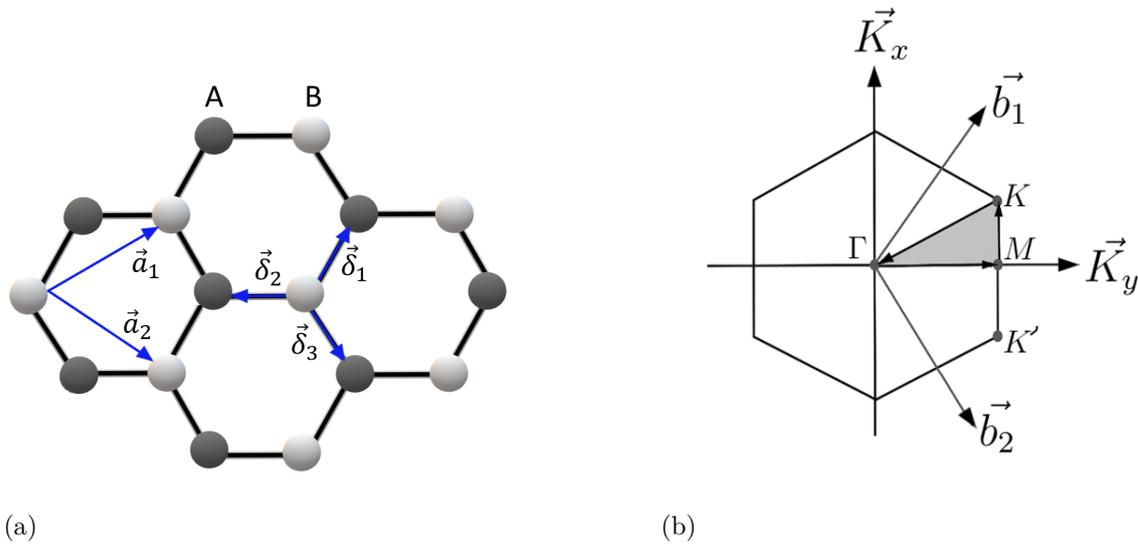


Figura 41 – (a) Rede direta do grafeno com seus vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e primeiros vizinhos  $\vec{\delta}_i$ . (b) Rede recíproca do grafeno e pontos de alta simetria ( $\Gamma$ ), ( $K$ ) e ( $M$ ).

## A.1 Estruturas cristalinas do WS<sub>2</sub> e h-BN

Um dos objetivos deste trabalho consiste na análise da interação entre o grafeno e os corantes fluorescentes. Para entender esta interação, toda a metodologia apresentada foi aplicada a dois outros nanomateriais. Além do grafeno, que é considerado um material condutor, se utilizou dissulfeto de tungstênio (WS<sub>2</sub>) e o nitreto de boro hexagonal (h-BN), que são considerados materiais semicondutor e isolante respectivamente. Nos materiais condutores a superposição das funções de onda dos elétrons de valência nos átomos da rede cristalina é alta. Assim estes elétrons atingem grande mobilidade no sólido. Diferente dos materiais condutores, nos materiais isolantes a superposição das funções de onda dos elétrons é baixa, o que ocorre pelo fato de estarem bem localizados junto ao núcleo atômico. Nos materiais semicondutores a distribuição eletrotônica não é muito bem localizada e há uma pequena superposição entre os elétrons de valência e os átomos vizinhos. Esta análise

complementar possibilitou correlacionar a eficiência quântica à estrutura eletrônica do material, apontando o modelo de RET [36,37] como o principal mecanismo responsável pela interação entre os corantes fluorescentes e os materiais 2D analisados. Abaixo será apresentado as estruturas cristalinas destes dois materiais.

### A.1.1 Estrutura cristalina do WS<sub>2</sub>

O dissulfeto de tungstênio, WS<sub>2</sub> [93], pertence a classe dos materiais dicalcogenetos de metais de transição (TMD, do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*). Estes materiais podem ser representados na forma  $MX_2$ , onde  $M$  é um metal de transição (grupos 4 a 10), tungstênio ( $W$ ), e  $X$  um calcogênio, enxofre  $S$ . Devido à sua estrutura cristalina na forma bulk, estes materiais podem ser esfoliados até atingirem uma camada com espessura de poucos átomos. A monocamada de WS<sub>2</sub> é composta pela sobreposição dos átomos  $S-W-S$ , onde uma camada de tungstênio fica entre duas camadas de enxofre. Os átomos de tungstênio e enxofre estão fortemente ligados devido a uma ligação covalente entre eles. Assim o WS<sub>2</sub> apresenta estrutura cristalina nas formas Octaédrica (T) e Trigonal Prismática (H), sendo a segunda mais estável (Figura 42(a)) [94,95].

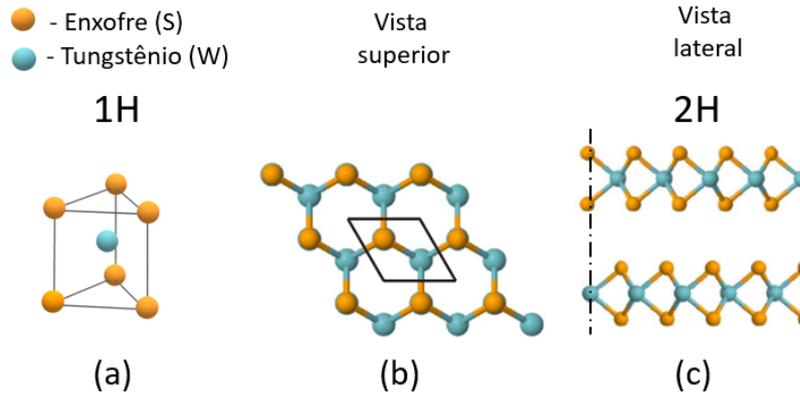


Figura 42 – (a) Estrutura trigonal prismática (H). (b) Vista superior de uma monocamada de WS<sub>2</sub>, destacando sua célula unitária. (c) Vista lateral de uma bi-camada de WS<sub>2</sub>. Nesta estrutura cada átomo do metal de transição (W) fica exatamente acima de dois átomos de calcogênio (S) da camada logo abaixo. Adaptada da Ref. [96].

As monocamadas de WS<sub>2</sub> do tipo 2H possuem uma estrutura hexagonal, formando um arranjo do tipo colmeia, que se dá devido à translação entre três redes de Bravais hexagonais, sendo uma rede formada pelo metal de transição e outras duas pelos calcogênios [51,85,96,97]. As posições dos átomos na rede cristalina podem ser descritas pela seguinte expressão:

$$\vec{R} = l\vec{R}_1 + m\vec{R}_2 + \vec{T}_\gamma \quad (\text{A.5})$$

onde  $\vec{R}_1 = (a, 0, 0)$  e  $\vec{R}_2 = (\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0)$  são as constantes de rede do cristal,  $l, m$  são inteiros quaisquer e  $\vec{T}_\gamma$  representa o vetor de translação do átomo no interior da célula unitária.

$\gamma = (M, X_t, X_b)$  representa o tipo de átomo presente na célula unitária, onde M se refere ao metal de transição e  $X_{b(t)}$  ao calcogênio no plano superior (inferior). Desta maneira os vetores de translação para cada átomo presente na célula unitária podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} T_M &= (0, 0, 0) \\ T_{X_t} &= \frac{a}{\sqrt{3}\cos\theta} (0, \cos\theta, \sin\theta) \\ T_{X_b} &= \frac{a}{\sqrt{3}\cos\theta} (0, \cos\theta, -\sin\theta) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

onde  $a$  é a constante de rede do cristal, e  $\theta$  o ângulo formado pela ligação do metal de transição com o calcogênio e o plano xy. Seus valores experimentais foram extraídos de Ref. [98] como sendo  $a = 3.1532 \text{ \AA}$  e  $\theta = 0.710 \text{ rad}$ . A rede recíproca na estrutura analisada possui o mesmo formato hexagonal da rede direta e pode ser descrita pelos vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  da seguinte forma:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right), \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (0, 1, 0) \quad (\text{A.7})$$

A primeira *Zona de Brillouin* do WS<sub>2</sub> com estrutura 2H hexagonal possui seus pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M que podem ser definidos como

$$\Gamma = (0, 0) \quad K = \left( \frac{4\pi}{3a}, 0 \right), \quad M = \left( \frac{\pi}{a}, \frac{\sqrt{3}\pi}{3a} \right). \quad (\text{A.8})$$

### A.1.2 Estrutura cristalina do h-BN

O nitrato de boro, BN [99], é formado a partir da ligação entre o boro e o nitrogênio. Esta ligação pode ser organizada para formar diversas estruturas como a romboédrica (r-BN), cúbica (c-BN), wurtzita (w-BN) e a hexagonal (h-BN, semelhante à estrutura do grafite) [100]. O plano que contém a estrutura hexagonal é formado pelo entrelaçamento de duas redes triangulares com sua célula unitária sendo composta por 4 átomos (conforme Figura 43(a)). Os vetores da rede direta podem ser escritos como,

$$\vec{a}_1 = a(\sqrt{3}, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = a(0, 1, 0), \quad \vec{a}_3 = a(0, 0, z), \quad (\text{A.9})$$

onde  $a = 2,503 \text{ \AA}$  é parâmetro de rede [101] e  $z$  uma coordenada na direção do eixo  $\vec{z}$ . Os vetores da rede recíproca são definidos como :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\sqrt{3}, 0, 0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \left( 0, 0, \frac{1}{z} \right). \quad (\text{A.10})$$

A primeira *Zona de Brillouin* (ZB) tem forma retangular (conforme Figura 43(b)), com os pontos de alta simetria descritos pelas coordenadas:

$$\Gamma = (0, 0) \quad X = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{6}, 0 \right), \quad L = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{1}{2} \right), \quad Y = \frac{2\pi}{a} \left( 0, \frac{1}{2} \right) \quad (\text{A.11})$$

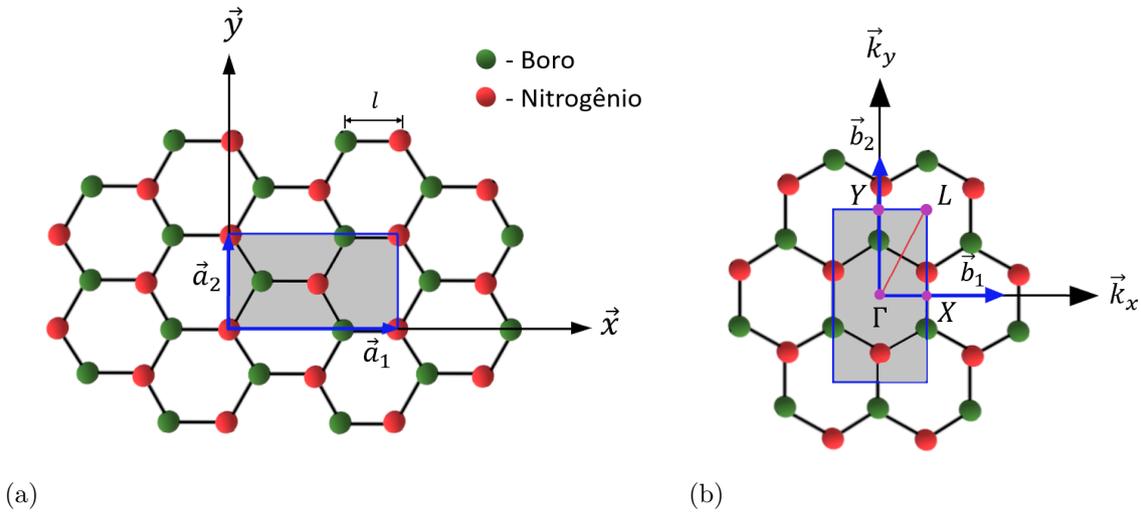


Figura 43 – (a) Estrutura do h-BN definido pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e célula unitária representada pelo retângulo cinza. (b) Espaço recíproco com a primeira *Zona de Brillouin* representada pelo retângulo cinza e com os vetores da rede recíproca dados por  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ .

# APÊNDICE B – Modelo Tight Binding para determinação da dispersão de energia dos elétrons $\pi$ do grafeno

Devido à propriedade de simetria de translação da célula unitária na direção de seus vetores de rede,  $\vec{a}_i$ , qualquer função de onda da rede do sólido,  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ , deve satisfazer o teorema de Bloch:

$$T_{\vec{a}_i} \psi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \psi(\vec{k}, \vec{r}), \quad (i = 1, 2, 3), \quad (\text{B.1})$$

onde  $T_{\vec{a}_i}$  é o operador de translação nas direções definidas por combinações lineares dos vetores de rede  $\vec{a}_i$ , e  $\vec{k}$  é o vetor de onda. Há muitas formas que a função de onda  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$  pode assumir para satisfazer a Equação (B.1). Porém a forma mais utilizada é a combinação linear de ondas planas. Uma das razões para sua utilização é que a integração sobre as funções de onda no espaço  $\vec{k}$  são mais simples de resolver e podem ser solucionadas analiticamente

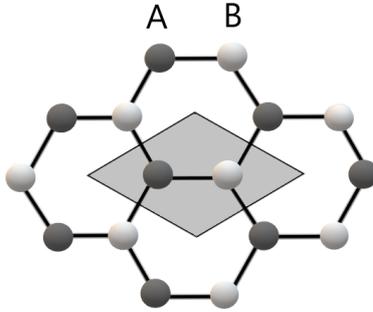


Figura 44 – Célula unitária do grafeno.

Uma outra forma de satisfazer a Equação (B.1) é tomar o  $j$ -ésimo orbital atômico da célula unitária, que é descrito pela função de Bloch  $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ :

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, n) \quad (\text{B.2})$$

onde  $\vec{R}$  é a posição do átomo,  $\Phi_j$  denota a função de onda no estado  $j$  e  $n$  é o número de funções de onda por célula unitária. Assim temos  $n$  funções de Bloch no sólido para um dado  $\vec{k}$ . Nesse esquema, as autofunções no sólido  $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ , com  $(j = 1, \dots, n)$ , são expressas

como uma combinação linear de funções de Bloch, dada por:

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (j = 1, \dots, n) \quad (\text{B.3})$$

onde os coeficientes  $C_{jj'}(\vec{k})$  podem ser determinados desde que a Equação (B.3) satisfaça o teorema de Bloch dado pela Equação (B.1). As autofunções são obtidas resolvendo-se a equação secular

$$|\hat{H} - E\hat{S}| = 0, \quad (\text{B.4})$$

através da qual podemos obter os  $n$  autovalores de energia  $E_i(\vec{k})$ .

As matrizes  $\hat{H}$  e  $\hat{S}$  apresentadas na Equação (B.4), são matrizes  $n \times n$ , chamadas de matriz de transferência e matriz de sobreposição, respectivamente.

Seus elementos de matriz são definidos por:

$$H_{ij}(\vec{k}) = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (\text{B.5})$$

$$S_{ij}(\vec{k}) = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$$

O Hamiltoniano do cristal ( $\hat{H}$ ) pode ser escrito como:

$$\hat{H}(\vec{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \sum_i U_i(\vec{r}) + \Delta U_i(\vec{r}), \quad (i = A, B)$$

$$U_A(\vec{r}) = U_A(\vec{r} + \vec{R}); \quad \Delta U_A(\vec{r}) = \Delta U_A(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{B.6})$$

$$U_B(\vec{r}) = U_B(\vec{r} + \vec{B} + \vec{R}); \quad \Delta U_B(\vec{r}) = \Delta U_B(\vec{r} + \vec{B} + \vec{R})$$

onde  $U_i(\vec{r})$  e  $\Delta U_i(\vec{r})$  correspondem à energia potencial associada à interação entre o elétron e os átomos de carbono (A e B), e a correção da energia na posição  $\vec{r}$ , respectivamente. O termo  $\Delta U_i(\vec{r})$  corrige o potencial atômico de toda a rede cristalina. A matriz de transferência  $\hat{H}_{(2 \times 2)}$  é obtida substituindo a Equação (B.2) na Equação (B.5). O primeiro passo é calcular os termos diagonais,  $H_{ii}$  ( $i = A, B$ ), que são dados por:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} = \vec{R}' \pm \vec{a}_1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{H} | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} = \vec{R}'}^N \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{H} | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} = \vec{R}' \pm \vec{a}_1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{H} | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \\ &+ (\text{termos com } \vec{R} - \vec{R}' \geq 2\vec{a}_1). \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

A máxima contribuição dos termos diagonais é obtida quando  $\vec{R} = \vec{R}'$ , assim pode-se, por simplicidade, negligenciar os demais termos na Equação (B.6) para ter

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}=\vec{R}'}^N \langle \phi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \phi_A(\vec{r}-\vec{R}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}=\vec{R}'}^N \int \phi_A(\vec{r}-\vec{R}') \hat{H} \phi_A(\vec{r}-\vec{R}) d\vec{r}$$

$$H_{AA} = \epsilon_{2p_z}^* \quad (\text{B.8})$$

onde cada integral na Equação (B.8) só pode ser avaliada nas proximidades de cada átomo. Note que  $\epsilon_{2p_z}^*$  não é simplesmente a energia do elétron no caso de um átomo de carbono livre, pois o Hamiltoniano possui o termo  $\Delta U_i(\vec{r})$ . É prático utilizar a mesma aproximação para calcular o elemento de diagonal referente ao átomo B, onde,  $H_{BB} = \epsilon_{2p_z}^*$ .

Para calcular os elementos de fora da diagonal, são considerados os três primeiros vizinhos do átomo do tipo A, dados pelos átomos do tipo B, conforme Figura 41 (a). As posições relativas dos átomos do tipo B em relação ao átomo central A são dadas pelos vetores:

$$\vec{\delta}_1 = \left( \frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \quad \vec{\delta}_2 = \left( -\frac{2a}{\sqrt{3}}, \frac{1}{2} \right), \quad \vec{\delta}_3 = \left( -\frac{2a}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.9})$$

Dessa forma, os elementos da diagonal são determinados ao se resolver:

$$H_{AB} = \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'}^N e^{i\vec{\kappa} \cdot (\vec{R}-\vec{R}')} \langle \phi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \phi_B(\vec{r}-\vec{B}-\vec{R}) \rangle =$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}=\vec{R}' \pm \vec{\delta}_i}^N e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \langle \phi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \phi_B(\vec{r}-\vec{R}) \rangle \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{B.10})$$

$$= \gamma (e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\delta}_3}) = \gamma f(\vec{\kappa})$$

onde  $\gamma$  é dado por:

$$\gamma = \langle \phi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \phi_B(\vec{r}-\vec{R} + \vec{\delta}_i) \rangle, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (\text{B.11})$$

Substituindo os valores dados em (B.9) na Equação (B.10) e calculando os produtos  $\vec{\kappa} \cdot \vec{\delta}_i$  obtêm-se o valor de  $f(\vec{\kappa})$ :

$$f(\vec{\kappa}) = (e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\delta}_3})$$

$$f(\vec{\kappa}) = e^{i\kappa_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-i\kappa_x \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{\kappa_y a}{\sqrt{3}}\right) \quad (\text{B.12})$$

Sendo  $\hat{H}$  um operador Hermitiano ( $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$ ), implica que  $H_{AB} = H_{AB}^*$ , onde o símbolo \* denota complexo conjugado. Para calcularmos a matriz de sobreposição  $\hat{S}$ , leva-se em

conta que estados de átomos diferentes não se sobrepõe, ou seja:

$$\langle \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_i) | \phi_j(\vec{r} - \vec{R}'_j) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{se } \vec{R}_i = \vec{R}'_j \quad j = j' \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases} \quad (\text{B.13})$$

Assim, o termo de sobreposição assume a forma:

$$s_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}'_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_j - \vec{R}_i)} \langle \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_i) | \phi_j(\vec{r} - \vec{R}'_j) \rangle \quad (\text{B.14})$$

Finalmente, tem-se que:

$$s_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}'_A} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_A - \vec{R}_A)} \delta_{\vec{R}_A, \vec{R}'_A} = 1 \quad (\text{B.15})$$

Da mesma forma  $s_{BB} = 1$ . Para calcular os elementos de matriz fora da diagonal principal da matriz de sobreposição, utiliza-se o mesmo método adotado ao calcular os termos  $H_{ij}$ . Assim sendo, obtêm-se  $S_{AB} = sf(\vec{k}) = S_{BA}^*$ , onde:

$$s = \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \phi_B(\vec{r} - \vec{R}' + \vec{\delta}_i) \rangle, \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{B.16})$$

Assim, a forma final das matrizes de transferência e de sobreposição são dadas por:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p_z}^* & \gamma f(\vec{K}) \\ \gamma f(\vec{K}) & \epsilon_{2p_z}^* \end{pmatrix}, \quad \hat{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{K}) \\ sf(\vec{K}) & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.17})$$

Resolvendo a equação secular, dada pela Equação (B.4), determina-se os autovalores de  $E(\vec{K})$  dados em função dos vetores de onda da rede recíproca  $\vec{K} = (K_x, K_y)$ :

$$E(\vec{K}) = \frac{\epsilon_{2p_z}^* \pm \gamma w(\vec{K})}{1 \pm sw(\vec{K})}, \quad (\text{B.18})$$

onde:

$$w(\vec{K}) = |f(\vec{K})|^2 = \sqrt{\left(1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\right)\cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4\cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right)\right)} \quad (\text{B.19})$$

O modelo *tigth binding* não é suficiente para determinar totalmente a estrutura eletrônica dos cristais, pois os parâmetros  $\epsilon_2^*$ ,  $\gamma$  e  $s$  precisam ser determinados por cálculos de primeiros princípios, ou experimentalmente. Ao, substituir esses valores na Equação (B.18) por  $\epsilon_{2p_z}^* = 0$ ,  $\gamma = -3,033eV$  e  $s = 0,129$  [38], obtêm-se a relação de dispersão de energia dos elétrons  $\pi^*$  na primeira zona de Brillouin, apresentado na figura A1(a).

Uma maneira de analisar o comportamento da relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  é avaliando seus valores ao longo do perímetro que circunda os pontos de alta simetria da *PZB*, representados na Figura 41(b). A variação da energia ao longo dos pontos de alta simetria é apresentado na Figura 45(b), sendo descritos pela banda antiligante  $\pi^*$  e banda

ligante  $\pi$ . As bandas  $\pi^*$  e  $\pi$  tem uma degenerescência no ponto K onde se encontram. Havendo dois elétrons  $\pi$  por célula unitária, estes ocupam a banda de menor energia  $\pi$ , fazendo com que essa banda esteja completa. Assim, o nível de Fermi se posiciona no topo da banda de valência  $\pi$ . A existência de um gap de energia nulo no ponto K é decorrente das propriedades de simetria do hexágono para átomos iguais, no nosso caso, os átomos A e B da rede direta, que possuem as mesmas características. Caso contrário, sendo A e B átomos distintos, o valor de  $\epsilon_{2p_z}^*$  seria não nulo, variando de acordo com o tipo de átomo, sendo portanto diferentes para A e B, gerando assim um gap de energia entre a banda de valência  $\pi$  e de condução  $\pi^*$ .

Uma maneira de descrever analiticamente a estrutura eletrônica do grafeno é considerando o valor da integral de sobreposição como  $s = 0$ . Assim as bandas  $\pi^*$  e  $\pi$  se tornam simétricas em torno de  $E(\vec{K}) = \epsilon_{2p_z}^*$ , e a estrutura eletrônica do grafeno pode ser descrita pela relação:

$$E(\vec{K}) = \pm\gamma \sqrt{\left(1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\right)\cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4\cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right)\right)} \quad (\text{B.20})$$

Para analisar o comportamento da Equação (B.20) nas vizinhanças do ponto de simetria K, é preciso deslocar a origem do sistema de coordenadas para o ponto:

$$\mathbb{K} = \left(0, \frac{4\pi}{3a}\right) \quad (\text{B.21})$$

Da Equação (B.18) obtemos:

$$E(\vec{\mathbb{K}} - \vec{K}) = \frac{\epsilon_{2p_z}^* \pm \gamma w(\vec{\mathbb{K}} - \vec{K})}{1 \pm s w(\vec{\mathbb{K}} - \vec{K})}, \quad (\text{B.22})$$

Considerando as aproximações descritas acima, onde  $\epsilon_{2p_z}^* = 0$  e  $s = 0$ , e substituindo (B.21) na Equação (B.19), obtêm-se:

$$E(\vec{\mathbb{K}} - \vec{K}) = \pm\gamma w(\vec{\mathbb{K}} - \vec{K}) \quad \rightarrow \quad E(\vec{\mathbb{K}} - \vec{K}) = \pm\gamma \frac{\sqrt{3}}{a} k a \quad (\text{B.23})$$

com  $k = \sqrt{(k_x^2 + k_y^2)}$  e  $\gamma$  dado por (B.11).

Este é um resultado importante pois evidencia o comportamento linear em torno do ponto K formando um cone, denominado por cone de Dirac, mostrado Figura 45(c). Este comportamento é o responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno. O resultado (B.23) é de extrema importância quando aplicado a interpretação dos processos de transferência de energia do corante fluorescente DCM para o grafeno.

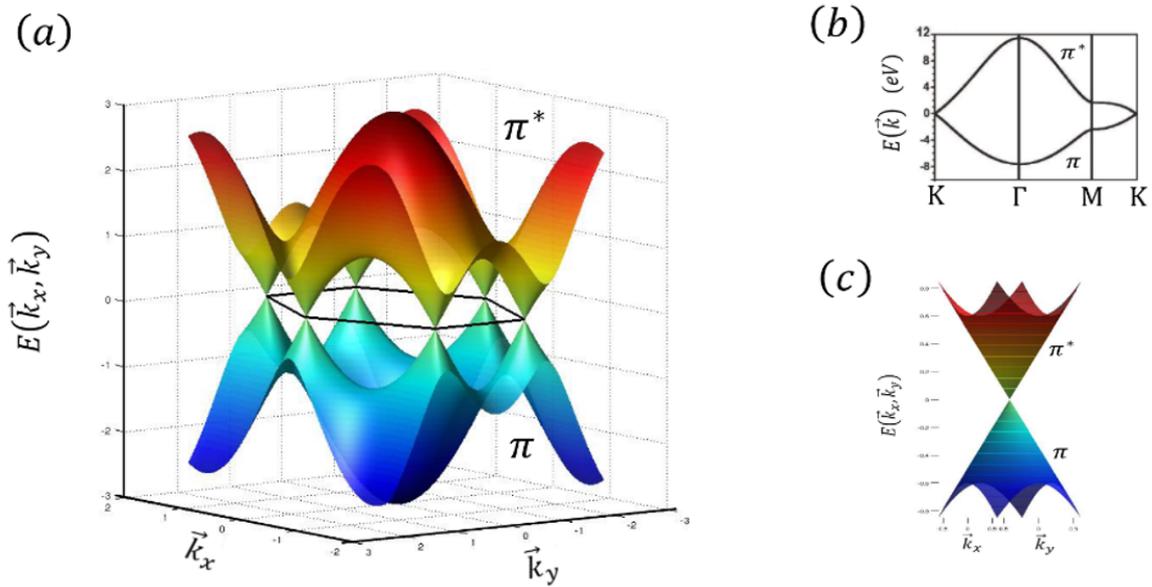


Figura 45 – (a) Visão 3D das curvas de dispersão para o grafeno (esquerda) via *tight-binding* para primeiros vizinhos. A parte positiva do eixo z (superior do gráfico) representa a banda de condução ( $\pi^*$ ), enquanto que a negativa representa a banda de valência ( $\pi$ ). O hexágono central é a ZB, que se toca nos pontos K. (b) Gráfico de dispersão de energia sobre os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M. A direita em (c), é apresentado a mesma equação plotada para pequenas energias e próximo ao ponto K, denominado cone de Dirac [102].

## APÊNDICE C – Imagens de AFM dos materiais 2D

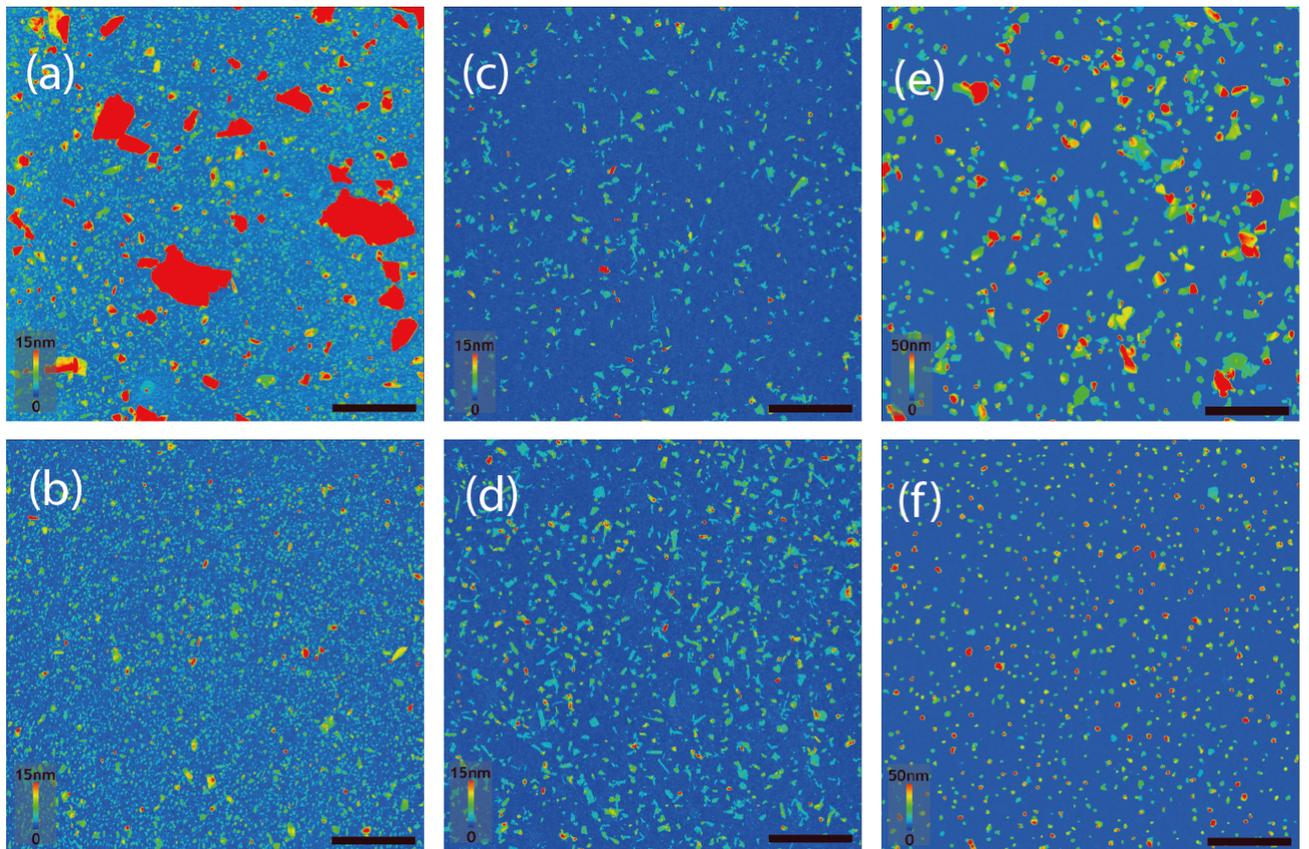


Figura 46 – Imagens de AFM das amostras (a)  $sh\text{-parent}^2$ , (b)  $sh\text{-1kg}$ , (c)  $us\text{-tip}$ , (d)  $us\text{-bath}$ , (e)  $WS_2$ , and (f)  $h\text{-BN}$ . Em todas as imagens a barra de escala horizontal tem o valor de  $2\ \mu\text{m}$ .

# APÊNDICE D – Histogramas

Histogramas dos materiais 2D utilizados no trabalho.

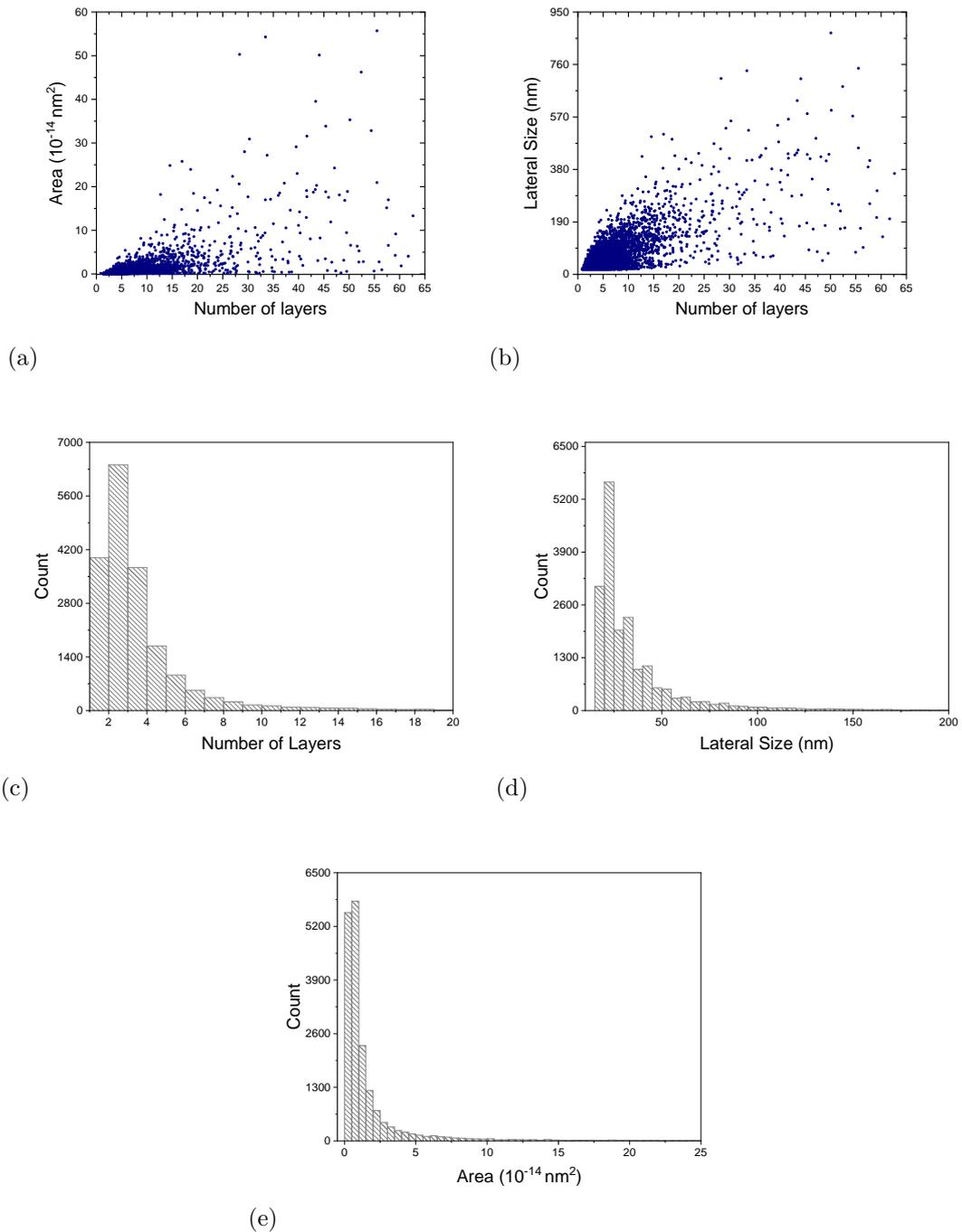


Figura 47 – Dados da amostra sh-parent. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

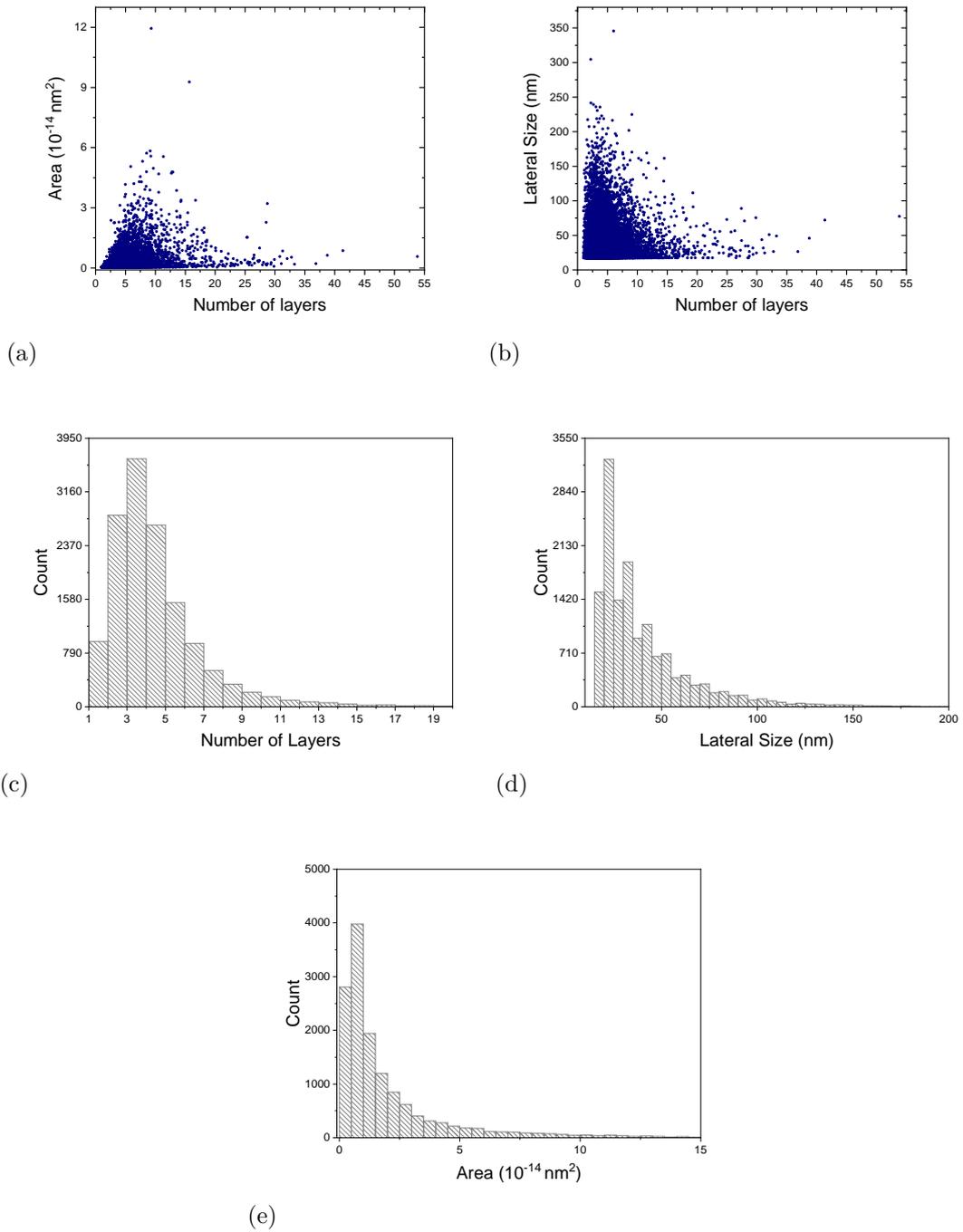


Figura 48 – Dados da amostra sh-10kg. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

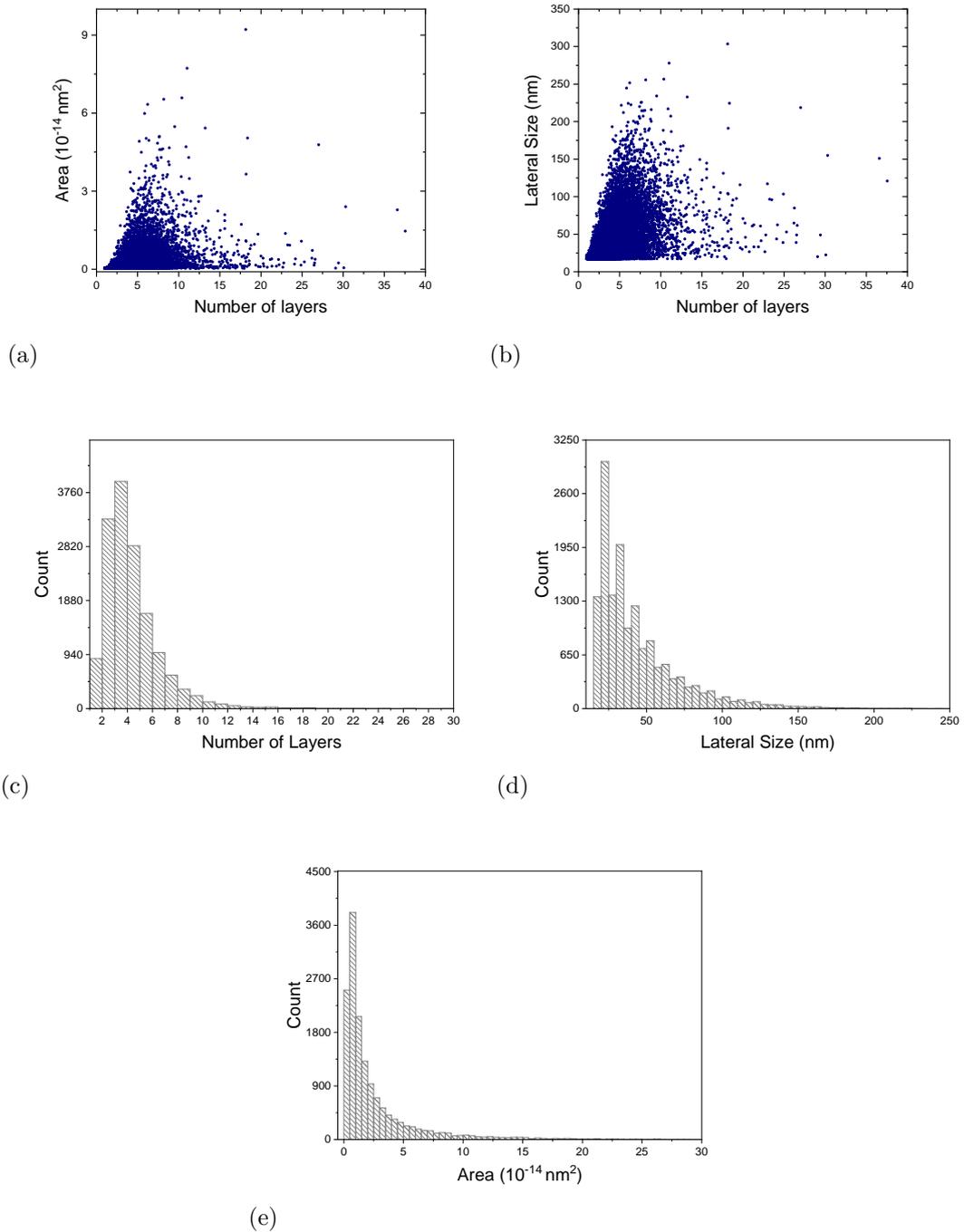


Figura 49 – Dados da amostra sh-15kg. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

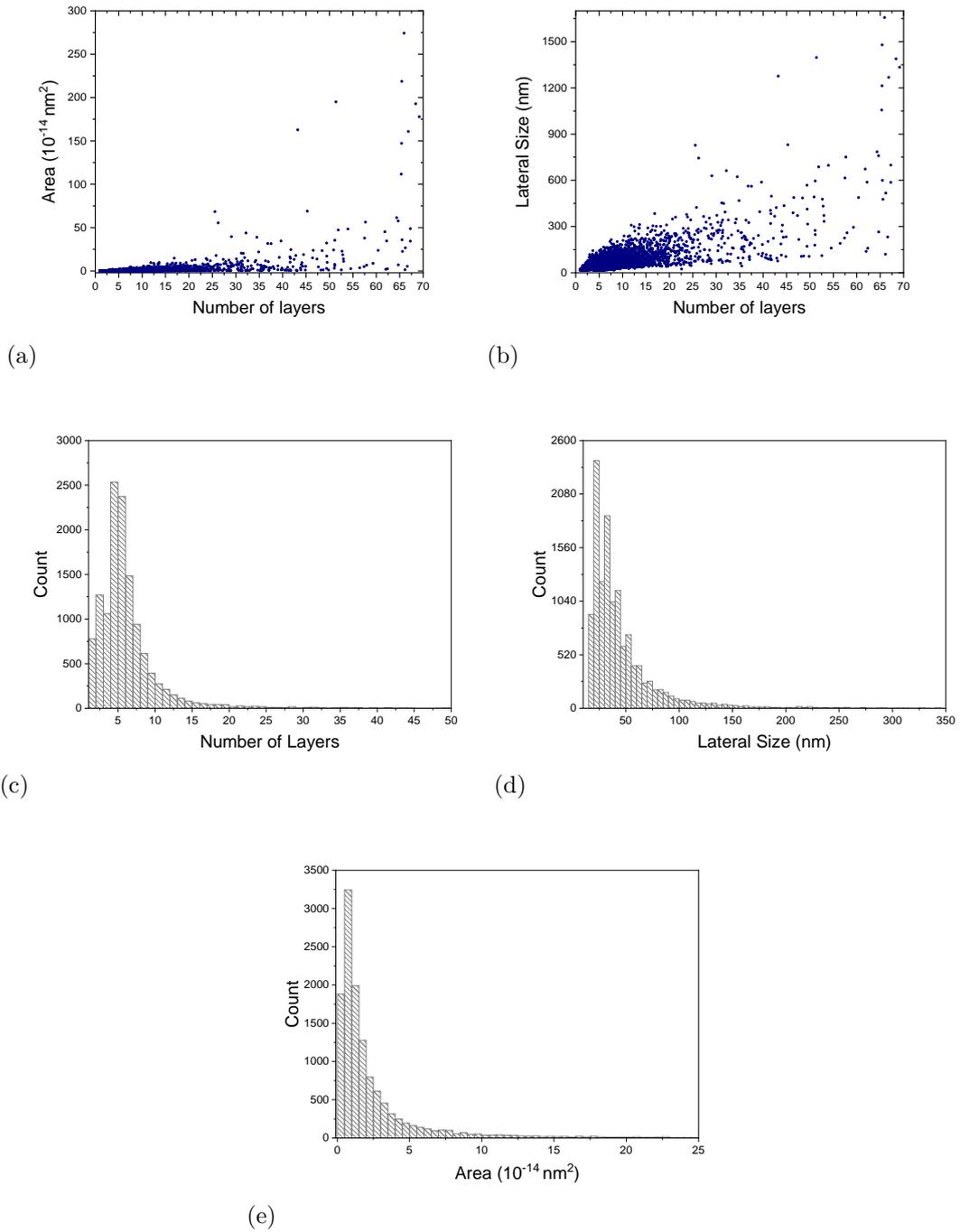


Figura 50 – Dados da amostra sh-parent<sup>2</sup>. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

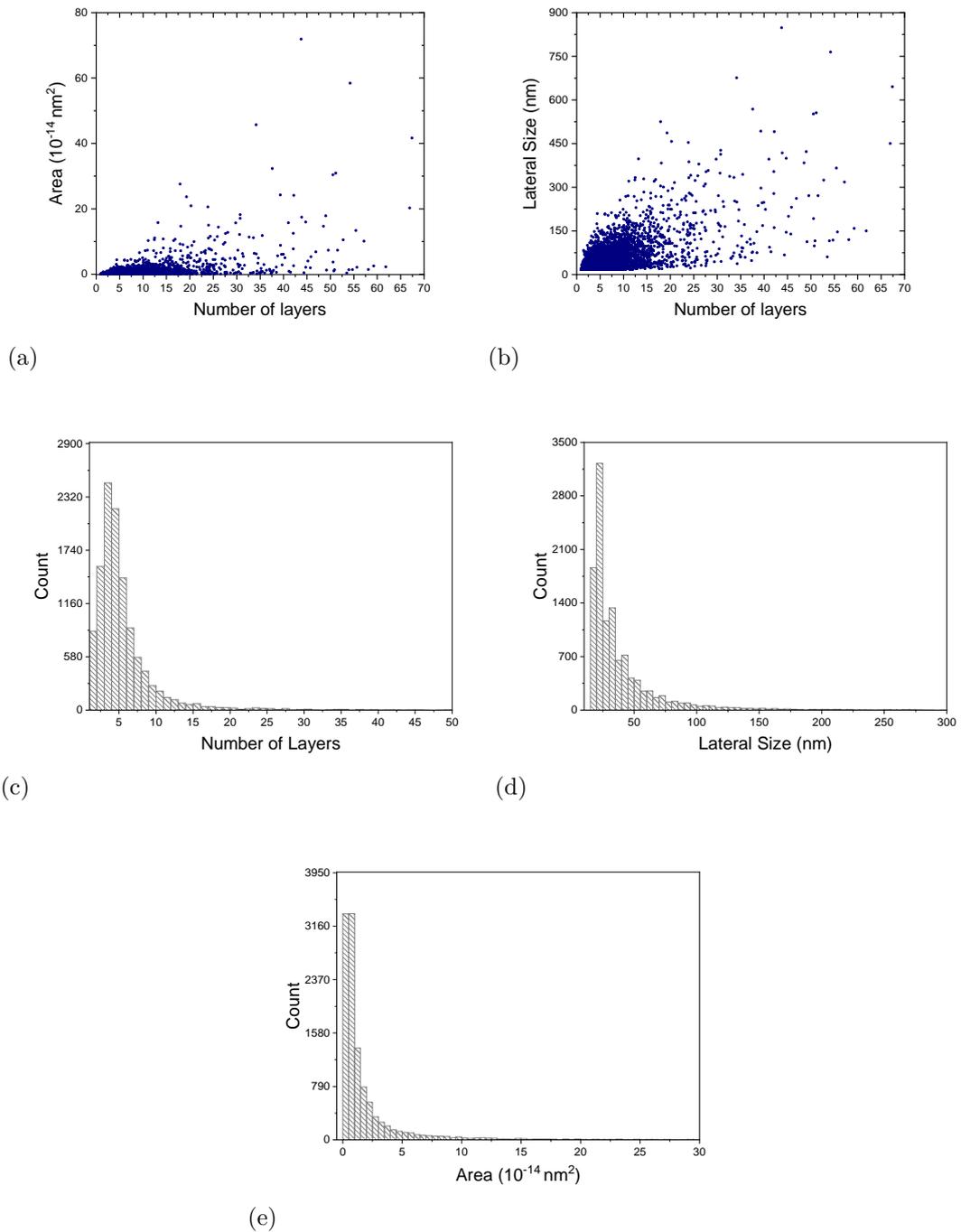


Figura 51 – Dados da amostra sh-1kg. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

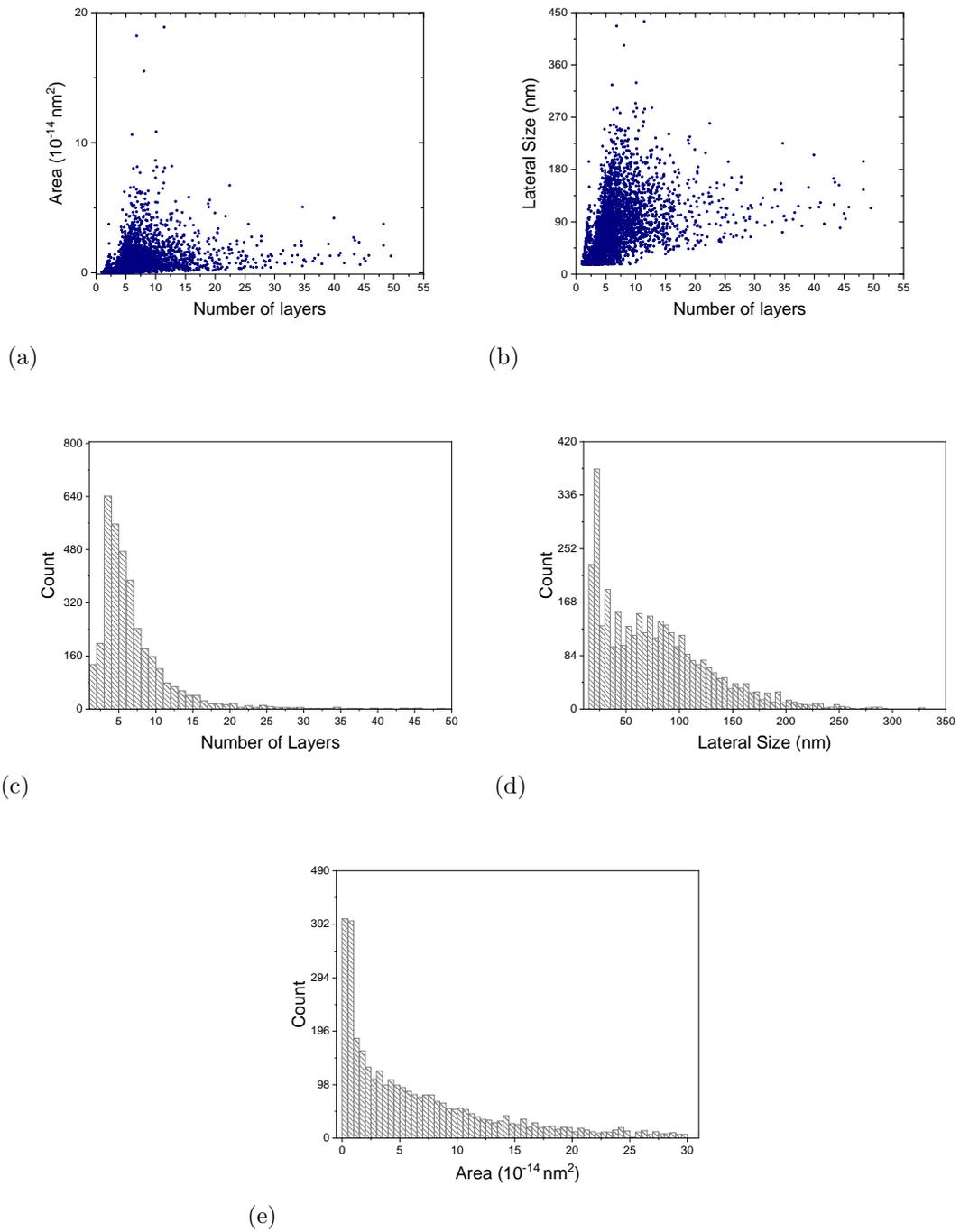


Figura 52 – Dados da amostra us-tip. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

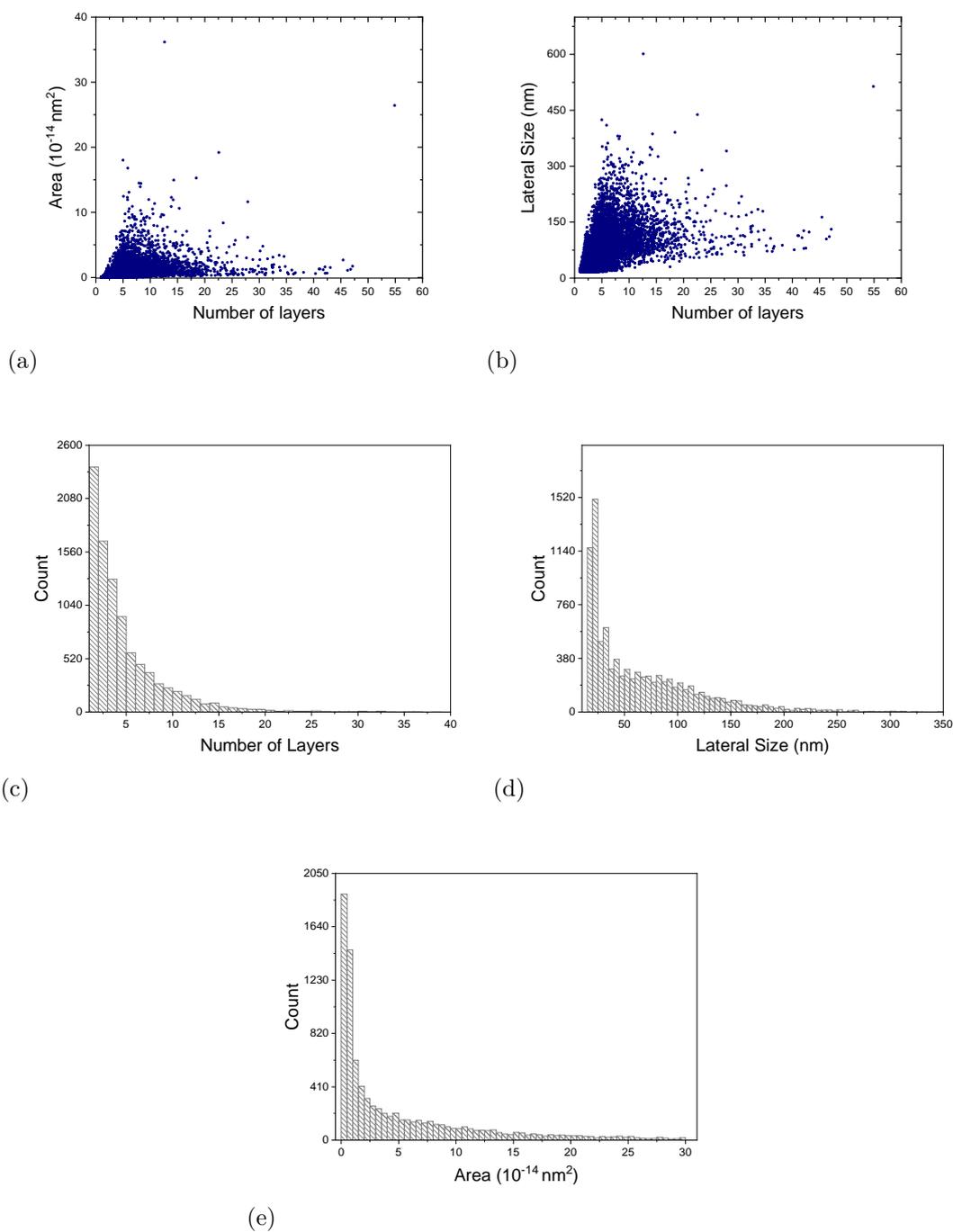


Figura 53 – Dados da amostra us-bath. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

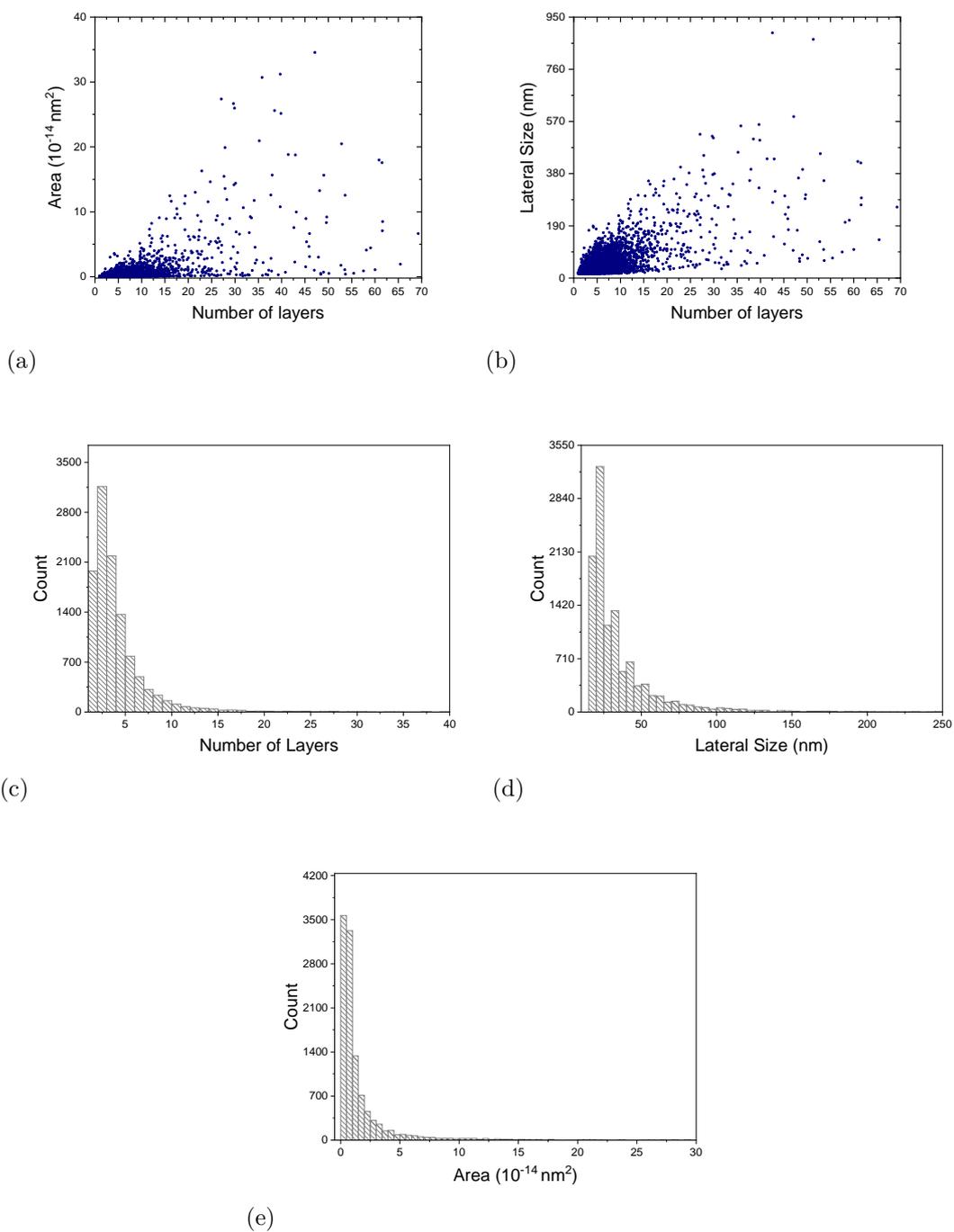


Figura 54 – Dados da amostra sh-parent<sup>3</sup>. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

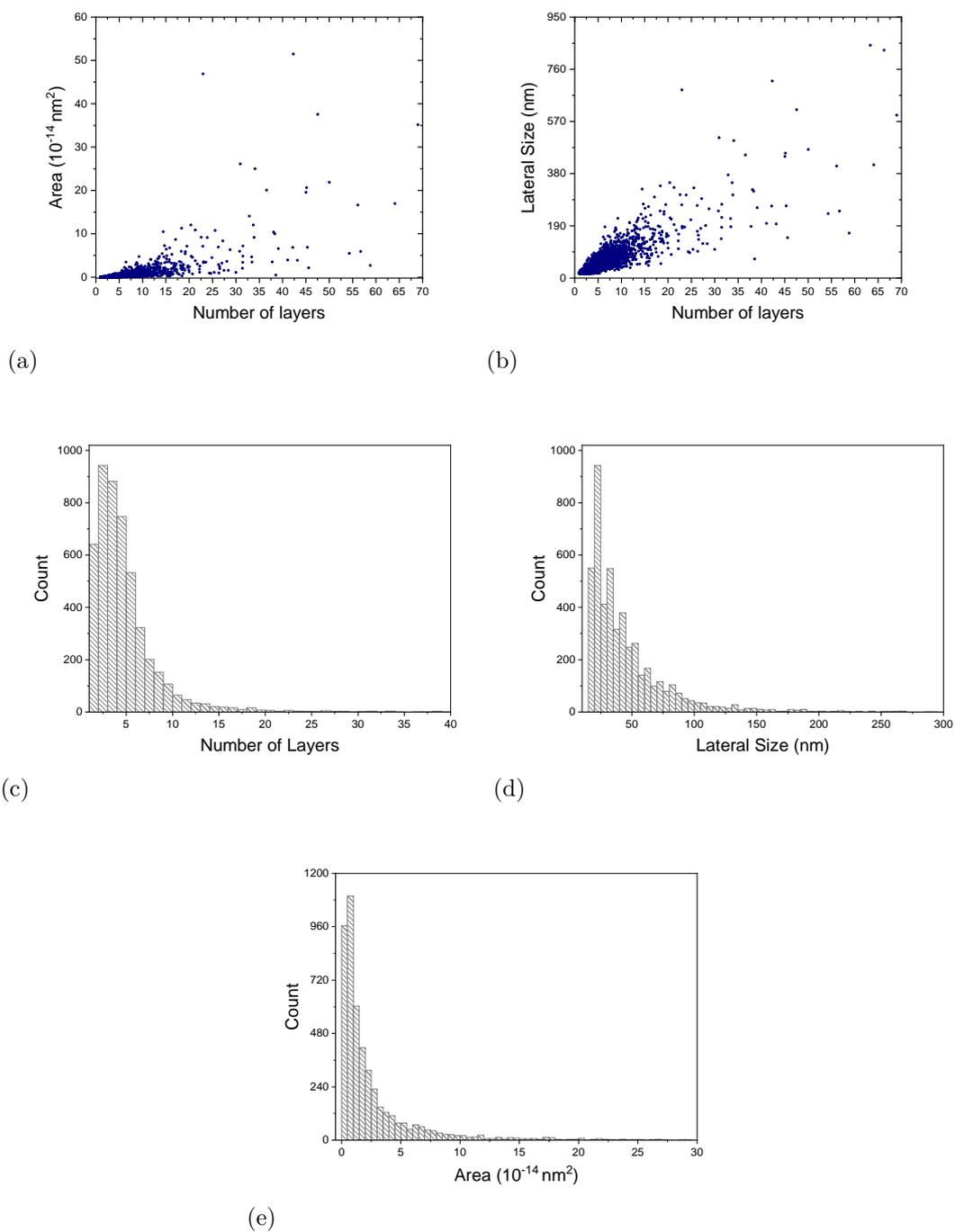


Figura 55 – Dados da amostra sh-parent<sup>4</sup>. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

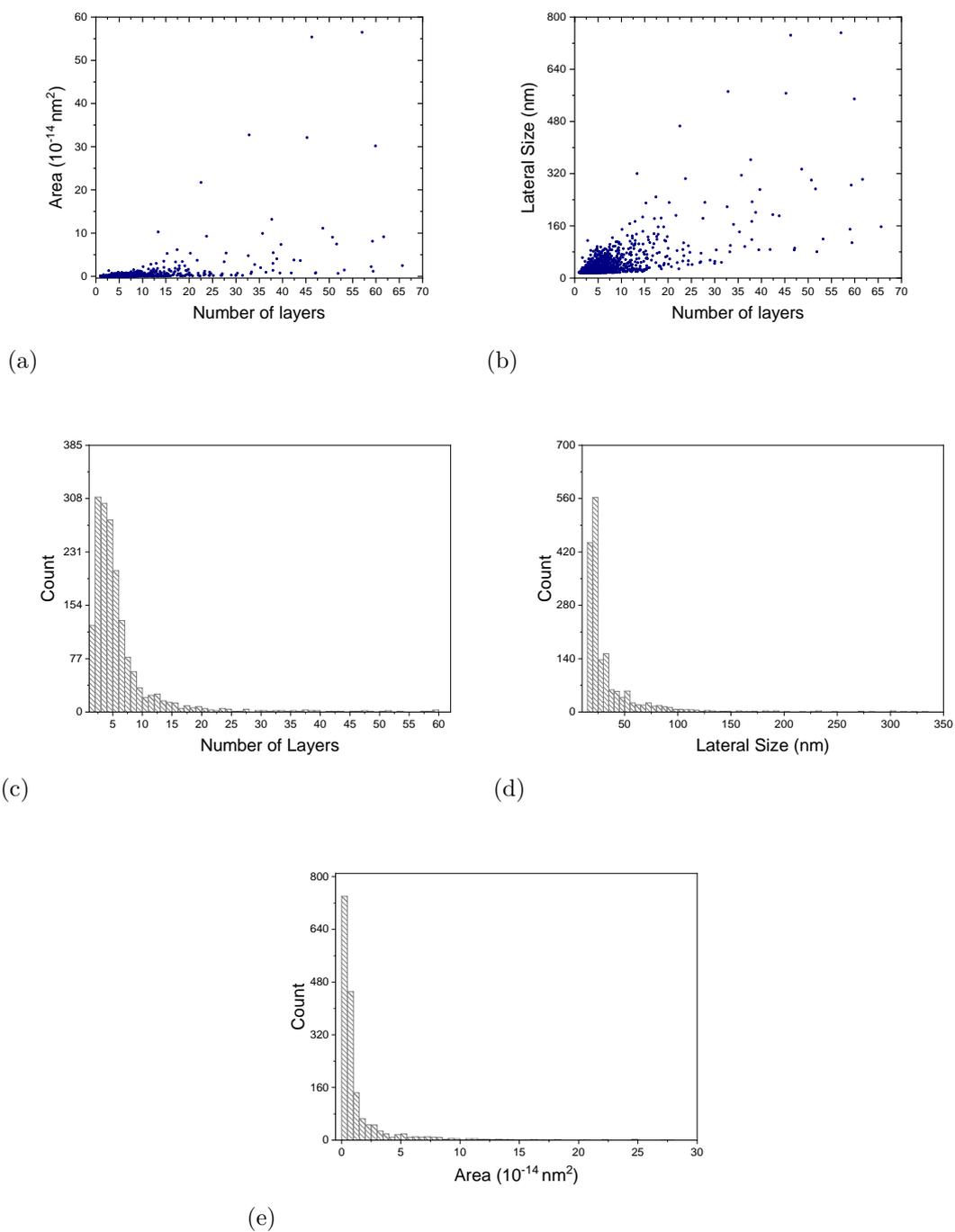


Figura 56 – Dados da amostra sh-parent<sup>5</sup>. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

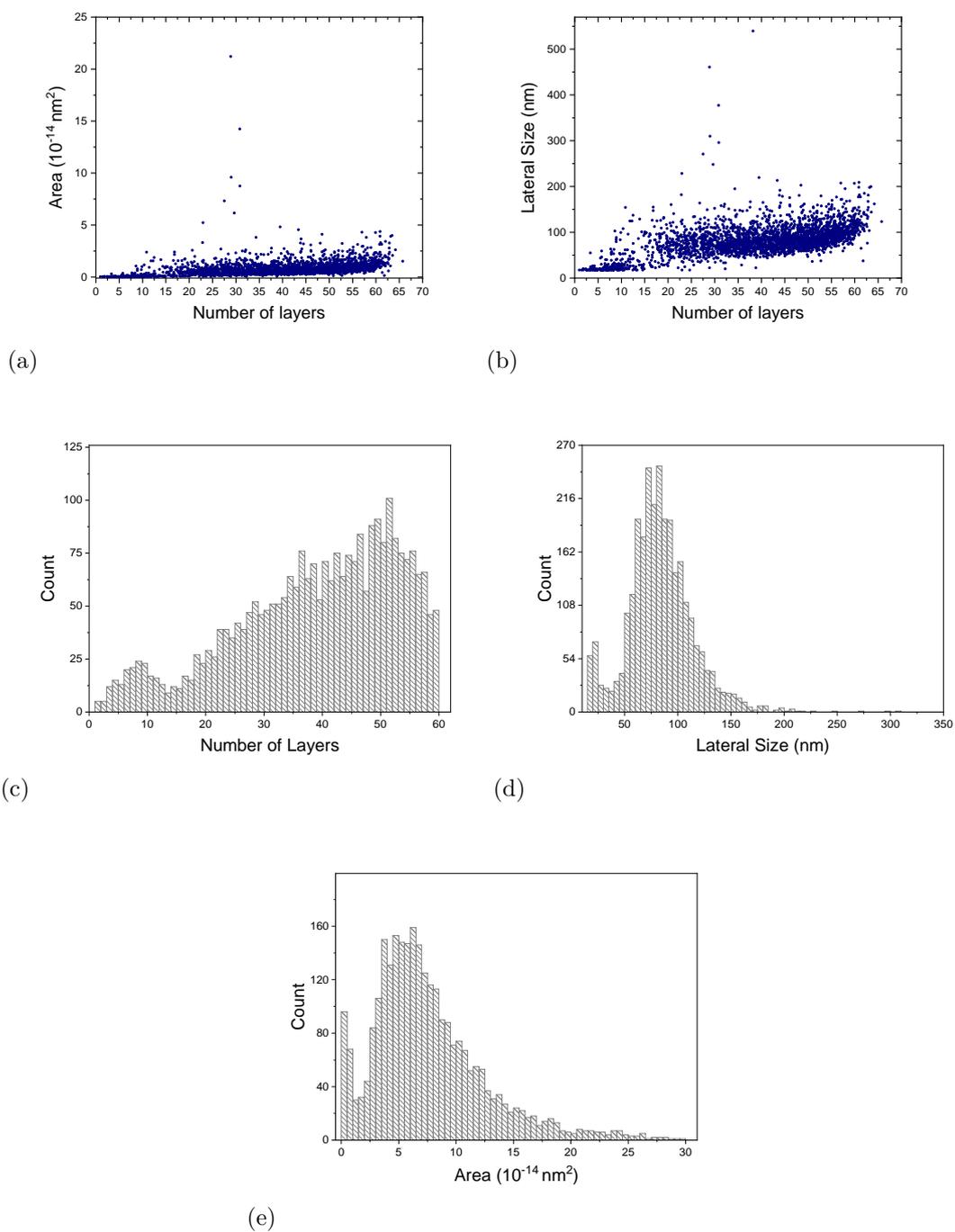


Figura 57 – Dados da amostra h-BN. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

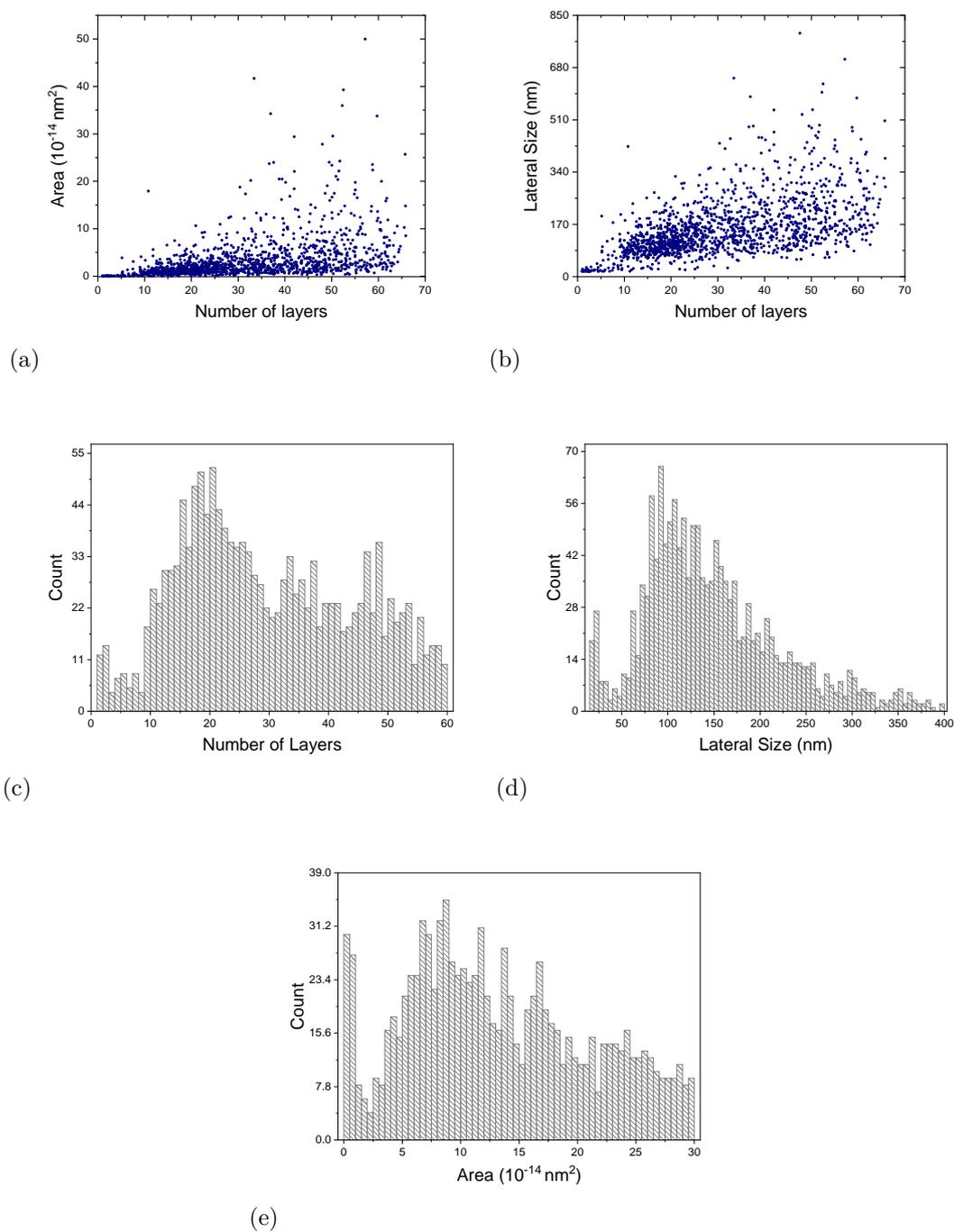


Figura 58 – Dados da amostra WS<sub>2</sub>. (a) Numero de camadas por área. (b) Numero de camadas por comprimento lateral. (c) Histograma do numero de camadas. (d) Histograma do comprimento lateral. (e) Histograma da distribuição de área.

# APÊNDICE E – G-quencher

Abaixo são apresentados em detalhes os circuitos eletrônicos utilizados no G-Quencher e os programas para controle e medida embarcados no Arduino para determinar os valores de SSA indireta e SSA direta.

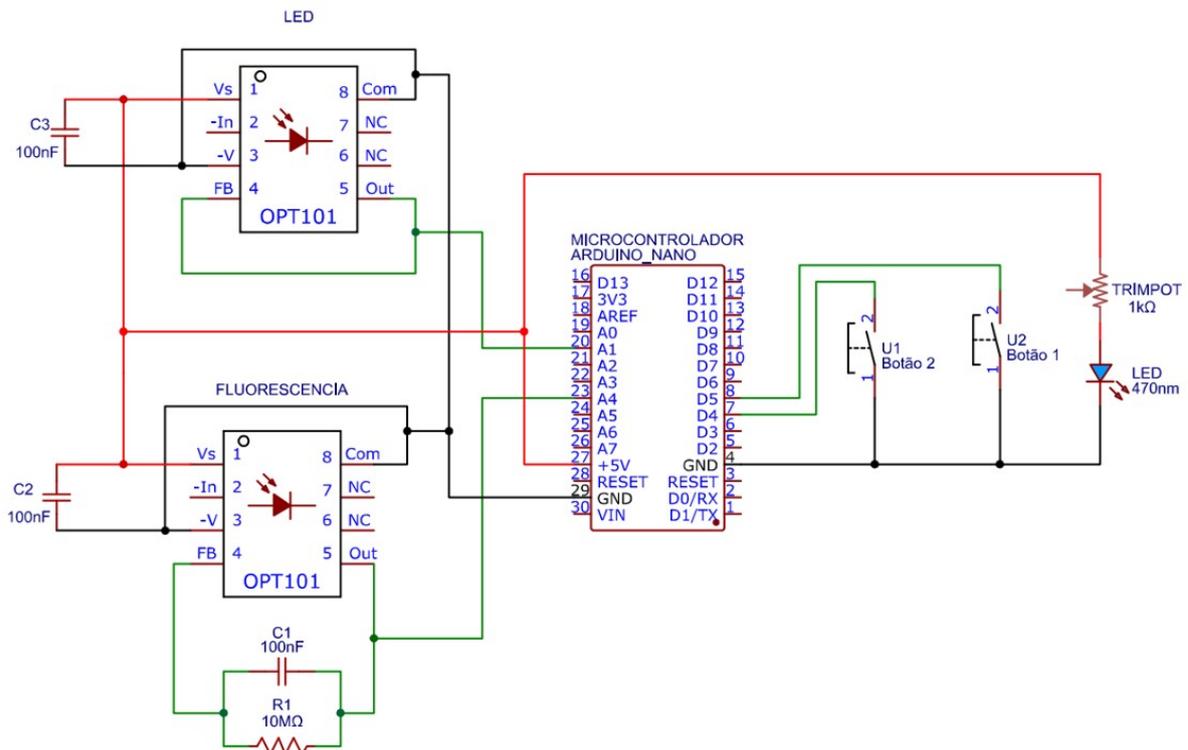


Figura 59 – Circuito eletrônico para medidas de SSA indireto.

Programa embarcado no Arduino para calculo de SSA indireto.

```
// ----- PROGRAMA PADRAO PARA MEDIDA DE QEY -----
//
//
//
//
// 10.000 medidas por segundo/ cada medida dura 0.0001s (1us)
//
//-----
float cont=0;
float medida=1; // MUDAR PARA medida=1
float LED=0;
float FLU=0;
float LED2=0;
```

```
float FLU2=0;
float QEY=0;
int pushbutton = 4; // Botao porta D4
int pushbutton_2 = 5; // Botao porta D5

int ledPin = 10; // LED com resistor de 1k Ohm para iluminar a amostra

void setup()
{

  Serial.begin(9600);
  pinMode(ledPin, OUTPUT);
  pinMode(pushbutton, INPUT_PULLUP); // define o pino do botao como entrada
  pinMode(pushbutton_2, INPUT_PULLUP);
  Serial.println(" ");
  Serial.println("----- " );
  Serial.println(" ");
  Serial.println("Calculo de Eficiencia quantica");
  Serial.println("----- " );
  Serial.println(" ");
  Serial.println(" As medidas são realizadas em duas etapas. " );
  Serial.println(" * Etapa 1 - medida de emissão somente do solvente.
                                     Pressione o botão VERDE. " );
  Serial.println(" * Etapa 2 - medida de fluorescencia do DCM dopado grafeno e calculo
                                     de eficeincia quântica. Pressione o botão VERMELHO.

  Serial.println(" ");
  Serial.println(" ");
  Serial.println(" Pressione o botão ____ VERDE ____ para iniciar a Etapa 1 -
                                     medida somente do solvente." );

  Serial.println(" ");
  Serial.println(" ");
  Serial.print(" Medida nº - ");
  Serial.println(medida,0);
  Serial.println("----- " );
  Serial.println(" ");

}
```

```
void loop()
{
  digitalWrite(ledPin,1000); // LED com resistor de 1k Ohm

  if (digitalRead(pushbutton_2) == LOW) // Se o botão VERDE for pressionado
  {
    //medida=medida+1;
    Serial.print(" Medida nº - ");
    Serial.println(medida,0);
    Serial.println(" ");
    Serial.println("Etapa 1 - EMISSÃO DOS SOLVENTES  " );
    Serial.println(" ");
    // tempo de carga dos capacitores no circuito
    Serial.println("Iniciando Medida ... 0%  " );
    delay(5000);// tempo de carga dos capacitores
    Serial.println("Medindo ..... 50%  " );
    delay(5000);// tempo de carga dos capacitores
    Serial.println("  " );
    // 20 segundos de delay ate os capacitores carregarem a cada medida
    //_____
    LED2=0;
    FLU2=0;
    cont=1;
    while(cont <= 1000)
    {
      float light_level_a = analogRead(A4);//led
      float light_level_b = analogRead(A1);//fluo
      cont = cont + 1;//incrementa o contador.
      LED2=LED2+(light_level_a*11) ;// Fator de correção do ganho do OPT101
      FLU2=FLU2+light_level_b;

    }

    Serial.println("Intensidades no solvente" );
    Serial.println("  " );
    Serial.print("LED = " );
    Serial.println(LED2,1 );
    Serial.print("Flu.= " );
```

```

Serial.println(FLU2,1);
Serial.println("  ");
Serial.println("_____ " );
Serial.println("  ");
Serial.println("Fim da ETAPA 1 "); // botao 1
Serial.println("  ");
Serial.println("Pressione o botão _____ VERMELHO _____
                para iniciar a ETAPA 2");// botao 2
Serial.println("_____ " );
Serial.println("  ");
return;
}

// -----
// segunda parte logica da fluorescencia
// -----

if (digitalRead(pushbutton) == LOW) // Se o botão VERMELHO for pressionado
{
Serial.println("Etapa 2 - CORANTE FLUORESCENTE " );
Serial.println(" ");
// tempo de carga dos capacitores no circuito
Serial.println("Iniciando Medida ... 0% " );
delay(5000);// tempo de carga dos capacitores
Serial.println("Medindo ..... 50% " );
delay(5000);// tempo de carga dos capacitores
Serial.println("  ");
// 20 segundos de delay ate os capacitores carregarem a cada medida
//_____
LED=0;
FLU=0;
cont=1;
while(cont <= 1000)
{
float light_level_a = analogRead(A4);//led
float light_level_b = analogRead(A1); //fluo
cont = cont + 1;//incrementa o contador.
LED=LED+(light_level_a*11) ; // Fator de correção do ganho do OPT101
FLU=FLU+light_level_b;
}
}

```

```
}
Serial.println("  " );
Serial.println("Efeito de quenching" );
Serial.println("  " );
Serial.print("LED = " );
Serial.println(LED,1 );
Serial.print("Flu.= " );
Serial.println(FLU,1);
Serial.println("  " );
QEY=(((FLU-FLU2)/(LED2-LED)));
Serial.print("QEY= " );
Serial.println(QEY,5);
Serial.println("_____ " );
Serial.print("FIM - Medida nº - " );
Serial.println(medida,0);
Serial.println("_____ " );
Serial.println("_____ " );
Serial.print("Para iniciar a Etapa 1 da medida nº - ");
medida=medida+1;
Serial.print(medida ,0);
Serial.println(" pressione o botão ____ VERDE ____ ." );
Serial.println("_____ " );
return;
}
}
```

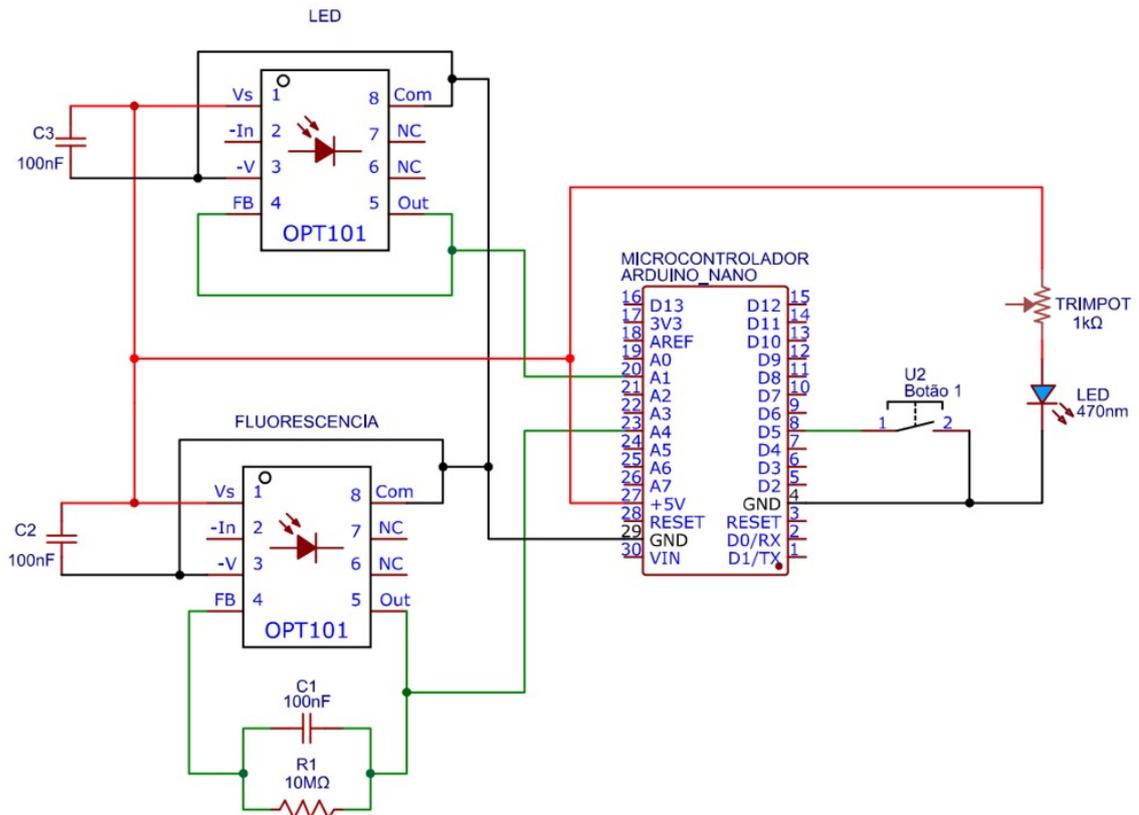


Figura 60 – Circuito eletrônico para medidas de SSA direto.

Programa embarcado no Arduíno para calculo de SSA direto.

```
// ----- PROGRAMA PADRAO PARA MEDIDA DE QEY -----
//
//Codigo desenvolvido para efetuar os calculos no EXCEL arquivo QEY EXCEL
// Ativar streamer de dados iniciar coleta de dados
//
// 10.000 medidas por segundo/ cada medida dura 0.0001s (1us)
//
//-----
float cont=0;
float LED=0;
float FLU=0;
float LED2=0;
float FLU2=0;
float QEY=0;
int pushbutton = 4; // Botao porta D4
int pushbutton_2 = 5; // Botao porta D5
```

```
int ledPin = 10; // LED com resistor de 1k Ohm para iluminar a amostra

void setup()
{
  Serial.begin(9600);
  pinMode(ledPin, OUTPUT);
  pinMode(pushbutton, INPUT_PULLUP); // define o pino do botao como entrada
  pinMode(pushbutton_2, INPUT_PULLUP);
}

void loop()
{
  digitalWrite(ledPin,HIGH); // LED com resistor de 1k Ohm
  if (digitalRead(pushbutton_2) == LOW) // Se o botão VERDE for pressionado
  {
    LED2=0;
    FLU2=0;
    cont=1;

    while(cont <= 1000)
    {
      float light_level_a = analogRead(A4); //led
      float light_level_b = analogRead(A1); //fluo
      cont = cont + 1; //incrementa o contador.
      LED2=LED2+(light_level_a*11) ; // Fator de correção do ganho do OPT101
      FLU2=FLU2+light_level_b;
    }

    Serial.print(LED2); // valor leitura LED
    Serial.print(",");
    Serial.println(FLU2); //valor leitura Fluorescencia
    delay(400);
    return;
  }
}
```

# APÊNDICE F – Artigo

# Measuring the Surface Area Concentration and Specific Surface Area of Mass-Produced Graphene Nanoflakes via Fluorescence Quenching

Douglas S. Ribeiro, Joyce C. C. Santos, Sebastian Grieger, João Luiz E. Campos, Lucas R. P. Machado, Flávia G. Pacheco, Thales F. D. Fernandes, Catarina C. Haase, Diego L. Silva, Marcos Guterres, Eder M. Soares, Rozana M. Martins, Jessica P. Del'Boccio, Rodrigo Altoé, Flávio Plentz, Adelina P. Santos, Clascidia A. Furtado, Omar P. Vilela Neto, Mário S. C. Mazzoni, Elmo S. Alves, Bernardo R. A. Neves, Claudia Backes, and Luiz Gustavo Cançado\*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01227>

Read Online

ACCESS |

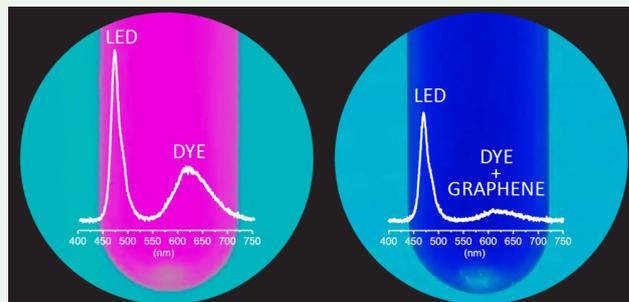
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** A primitive cubic lattice composed of 1,000 atoms has 488 surface sites. By definition, every atom in a strictly two-dimensional single-layer lattice composes its surface. These surface atoms are the ones that undergo chemical interactions with the surrounding medium, thereby defining the functionalities of the nanostructure. As such, one of the most important morphological properties of nano-objects is the extremely large specific surface area that enhances their levels of reactivity. Here, we introduce an optical spectroscopy method to measure the surface area concentration,  $\rho^A$ , of mass-produced graphene nanoflakes in liquid dispersions. The information is accessed from the quenching of the fluorescence signal from the dye molecules dispersed in the medium. We found that the quantum efficiency of the fluorescence signal decays exponentially with the concentration of graphene's surface area, the decay rate being independent of the degree of exfoliation. If the mass concentration  $\rho$  is known by other means, the specific surface area can be extracted from the ratio  $\rho^A/\rho$ . The measurements can be performed directly in liquid suspensions of nanoflakes, being highly applicable to the quality control of mass-produced two-dimensional nanomaterials, especially by means of mechanically assisted liquid-phase exfoliation.

**KEYWORDS:** Surface area concentration, specific surface area, mass-produced graphene, fluorescence, quenching, nanoflakes



## 1. INTRODUCTION

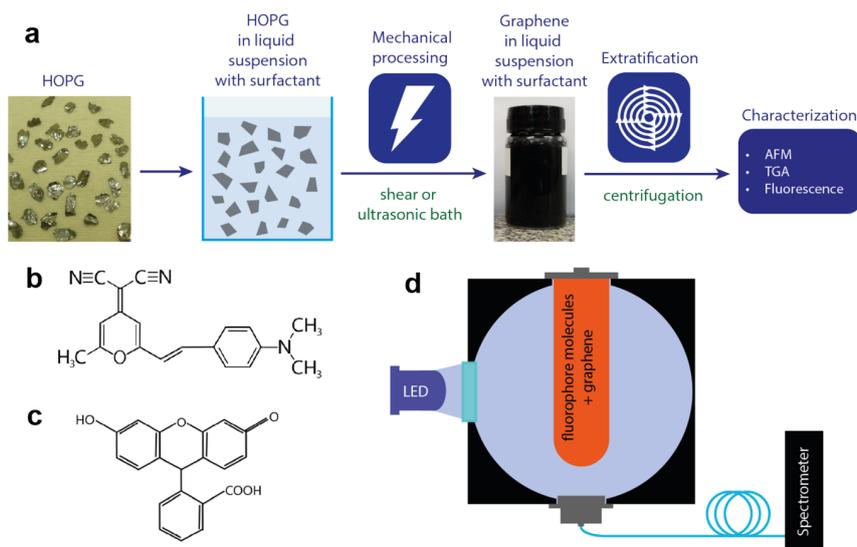
The most disseminated route for mass production of graphene nanoflakes is the mechanically assisted liquid-phase exfoliation (LPE).<sup>1–7</sup> In this process, graphene nanoflakes are formed by tearing and peeling graphite flakes through some sort of mechanical action, the most common being shear<sup>8</sup> and ultrasound.<sup>9</sup> As stated by the name, LPE is a wet process in which the product is presented in the form of a liquid suspension of nanoflakes, dispersed in organic solvents or in water with the assistance of stabilizing agents.<sup>10–12</sup> The mass concentration of nanoflakes,  $\rho$ , can be directly and accurately measured by gravimetry.<sup>13</sup> UV–vis absorption spectrometry provides an alternative method for indirect analysis.<sup>14,15</sup> Despite the fact that UV–vis requires calibration from gravimetry, it offers important advantages, namely: the measurements can be performed directly on the liquid dispersion (no need to dry); it is nondestructive and requires tiny fractions of material for testing (about 3 mL at  $\approx 0.01$  gL<sup>-1</sup>); the test itself occurs practically instantaneously.

Needless to say, the amount of nanomaterial contained in a suspension is of fundamental relevance, but its effectiveness to perform the target application cannot be predicted by the mass concentration,  $\rho$ , alone. In this regard, the surface area concentration,  $\rho^A$ , is the key parameter, since most interactions of nano-objects with the surrounding medium involve surface atoms. By definition, the specific surface area (SSA) can be accessed by the ratio  $\rho^A/\rho$ . As such, SSA does not depend on the dispersed concentration, being a morphological characteristic of the material system. The presence of nanosized fillers with high SSA can influence several physical properties of

Received: March 19, 2023

Accepted: May 25, 2023

Published: June 19, 2023



**Figure 1.** (a) Overview of the production and characterization of the LPE graphene samples used in this work. The details are given in section 2.1. (b) DCM's molecular structure [4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)4-*H*-pyran]. (c) Fluorescein's molecular structure ( $C_{20}H_{12}O_5$ ). (d) Illustration of the experimental setup built for measuring the quantum efficiency of the fluorescence signal of dye (fluorophore) molecules in suspension. A frosted quartz cuvette containing fluorophore molecules + graphene suspension is placed inside of a  $\varnothing 2''$  integrating sphere. The system is illuminated by a light emission diode (LED) with a frosted hood, positioned in front of the input port of the integrating sphere. The LED signal peaks at  $\approx 470$  nm, matching the absorption peak of the dye molecules (dashed lines in Figure 2a,b for DCM and fluorescein, respectively). To avoid spurious reflections at the cuvette's surface, the LED light passes through a ground glass diffuser before it penetrates the interior of the integrating sphere. The output signal is coupled to a round-to-linear optical fiber bundle, which is finally connected to a compact spectrometer.

composites such as thermal and electrical conductivity,<sup>16</sup> surface roughness,<sup>17</sup> and flexural strength.<sup>18</sup>

The most common route to measure the specific surface area in nanomaterials is through the Brunauer–Emmett–Teller method (BET).<sup>19</sup> In BET, the specific area of a nanomaterial is measured by monitoring the pressure of a gas (usually  $N_2$ ) during the isothermal adsorption of its molecules on the material's surface.<sup>20–30</sup> The method requires extremely dry, pure, and disaggregated samples, being hardly applicable to nanoflakes produced by LPE, from which nonvolatile additives cannot be completely removed even by calcination. This fact partially explains why this type of information is rather rare among commercial datasheets and even scientific reports, despite its crucial importance.

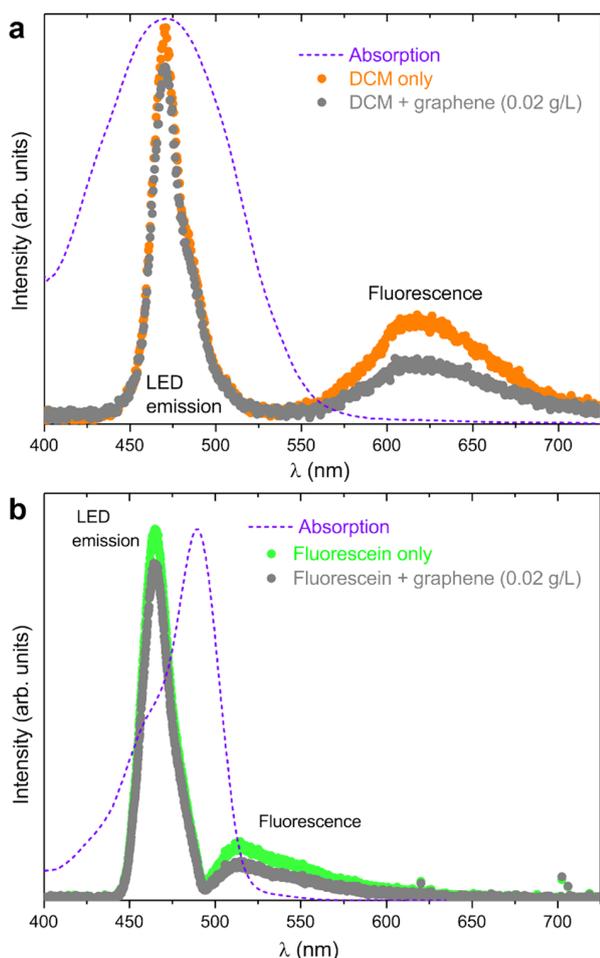
This work reports on the development of an optical spectroscopy method to determine the surface area concentration,  $\rho^A$ , of mass-produced graphene nanoflakes dispersed in solution. The method is based on the quenching of the fluorescence signal of dye molecules dispersed in the graphene solution.<sup>31,32</sup> The quantum efficiency of the fluorescence signal was found to decay exponentially with  $\rho^A$ , the decay rate being independent of the degree of exfoliation. If the mass concentration  $\rho$  is known by other means, the specific surface area SSA can be determined from the ratio  $\rho^A/\rho$ . Two types of fluorescent dyes were tested, and they generated distinct levels of quenching. Besides graphene (a semimetal),<sup>33</sup> aqueous LPE suspensions of  $WS_2$  (a semiconductor)<sup>34,35</sup> and h-BN (an insulator)<sup>36,37</sup> were tested. While no quenching was observed for h-BN,  $WS_2$  nanoflakes generated different levels of quenching for each type of fluorescent dye, similar to the graphene case. The results indicate that the resonance energy transfer (RET)<sup>38,39</sup> is the main mechanism responsible for the

interaction between the dye molecules and the 2D LPE nanoflakes.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

**2.1. Overview.** The graphene samples used in this work were produced by LPE, as illustrated in Figure 1a. Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) flakes are placed in a liquid suspension of water containing a surfactant. The solution undergoes a mechanical process that generates exfoliation, through either high shear mixing or ultrasonic bath (details explained in sections 2.3 and 2.4, respectively).<sup>2–7</sup> The graphene suspension obtained through LPE is then subjected to a centrifugation-based stratification process to separate nanoflakes of different thicknesses, as explained in sections 2.3 and 2.4. Finally, the sample undergoes characterization through thermogravimetric analysis (TGA) and atomic force microscopy (AFM), which determine the mass concentration and the size and thickness distributions of the flakes, respectively (details provided in sections 2.7 and 2.8, respectively). In the following, dye molecules are added to the solutions, and the fluorescence is measured, which is the central theme of this work. The two types of fluorophores used in this work were DCM [4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)4-pyran]<sup>40</sup> and fluorescein ( $C_{20}H_{12}O_5$ ), whose molecular structures are illustrated in Figure 1b,c, respectively. The experimental setup used for the fluorescence measurements is illustrated in Figure 1d (technical details are explained in the caption).

**2.2. Quantum Efficiency Measurements.** DCM and fluorescein were chosen as fluorophores due to their outstanding optical properties: fluorescence emission with relatively high quantum efficiency ( $\approx 60\%$  for DCM<sup>41</sup> and  $\approx 95\%$  for fluorescein<sup>42</sup>); the absorption and emission bands are relatively narrow and occur in the visible range, as depicted in Figure 2. The output fluorescence spectrum from DCM is shown in Figure 2a. The peak at  $\approx 470$  nm is the excitation signal from the LED source. The peak centered at  $\approx 635$  nm is the fluorescence signal from the DCM molecules.<sup>41</sup> The orange spectrum originates from solutions of the bare DCM (no graphene added). The gray spectrum was obtained by adding an aqueous solution of graphene nanoflakes with  $\rho = 0.02$  g/L. A similar plot



**Figure 2.** Fluorescence and absorption spectra of DCM (a) and fluorescein molecules (b). The dashed line is the absorption spectrum of DCM (a) and fluorescein (b) diluted in ethanol (see details in section 2.9). Bullets are data points composing fluorescence spectra of DCM (a) and fluorescein (b) in solution (see details in section 2.2). Orange (a) and green (b) spectra were obtained from the bare DCM and fluorescein, respectively (no graphene added). The gray spectra in (a) and (b) were obtained by adding graphene nanoflakes to the dye solution (see details in section 2.2). The peak at  $\approx 470$  nm corresponds to the excitation signal from the LED source. The peak centered at  $\approx 635$  nm in (a) is the fluorescence signal from DCM molecules. The peak centered at  $\approx 510$  nm in (b) is the fluorescence signal from fluorescein molecules.

showing fluorescence and absorption spectra of fluorescein dye molecules is presented in Figure 2b. As depicted in the plots shown in Figure 2a,b, both fluorescence and LED output signals considerably weaken in the presence of graphene nanoflakes. The drop in the LED output signal is due to the absorption of the excitation field by the graphene nanoflakes, followed by the relaxation of the absorbed energy through nonradiative channels. As shown in Figure 2, this absorption process reduces the LED output signal by less than 10%. On the other hand, the intensity (integrated area) of the fluorescence signal is reduced to almost half of its original intensity (integrated area), showing that the presence of the graphene nanoflakes induces strong quenching.

The quantum efficiency of DCM was initially determined by comparing the signals measured from the solvent alone ( $200 \mu\text{L}$  of ethanol with  $40 \mu\text{L}$  of DI water in the quartz cuvette) to the signal from the bare DCM solution. A DCM stock solution was prepared by adding 5 mg of DCM (98% purity, from Sigma-Aldrich, model

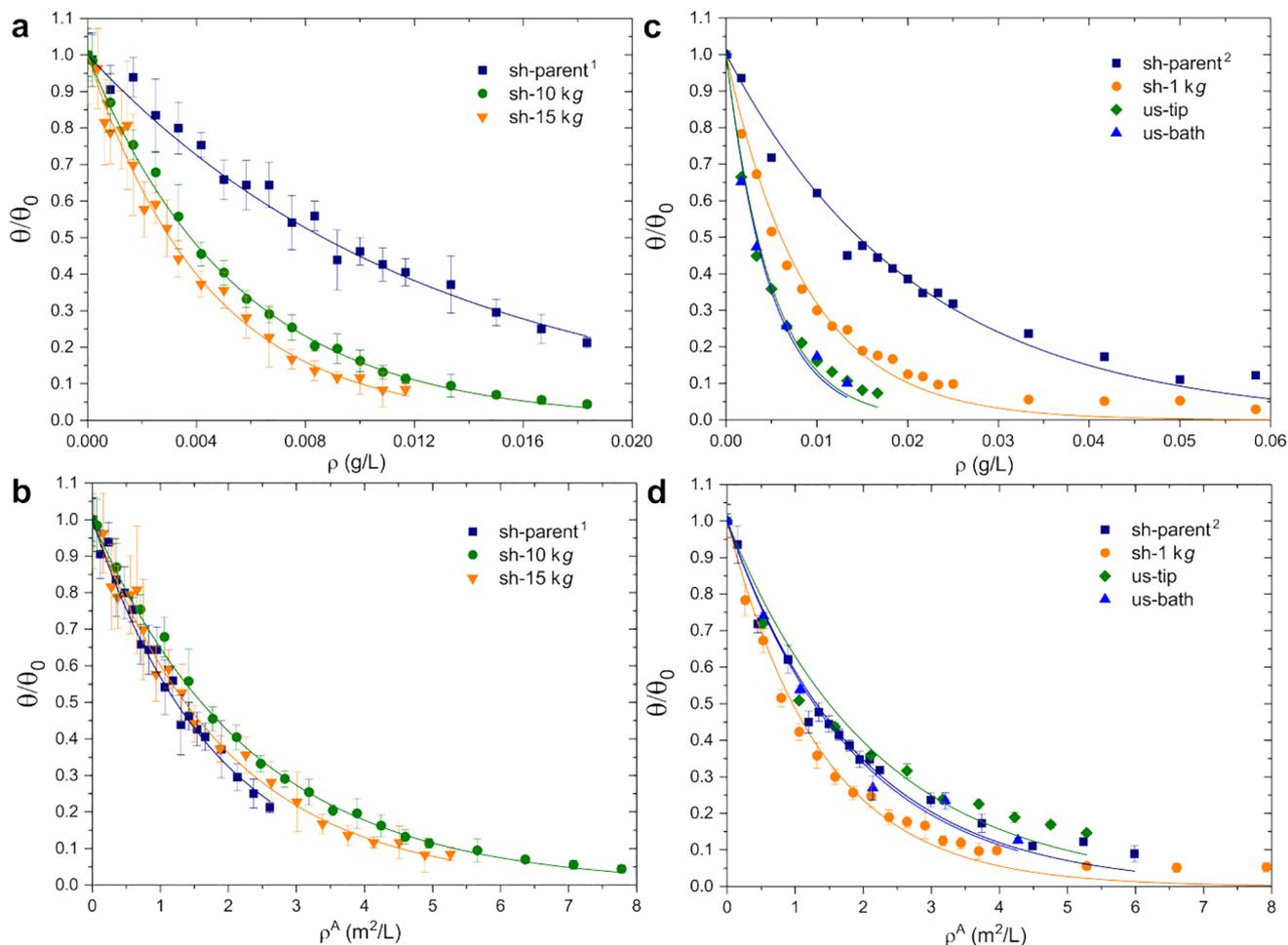
410497-250MG) in 1 L of ethanol. The bare DCM solution was then composed of  $200 \mu\text{L}$  of the DCM stock solution mixed with  $40 \mu\text{L}$  of DI water. In subsequent measurements, graphene nanoflakes were gradually added to the DCM solution with increasing values of mass concentration,  $\rho$ . For that, aliquots of the stock graphene dispersion in aqueous surfactant solution, whose mass concentration was predetermined by gravimetry, were diluted into DI water giving rise to standard samples with different values of graphene concentration (the details for the gravimetric analysis are explained in section 2.7). Before each fluorescence measurement,  $40 \mu\text{L}$  of graphene aqueous dispersion with a given mass concentration  $\rho$  was mixed with  $200 \mu\text{L}$  of the DCM stock solution in the quartz cuvette. The same procedure was applied to fluorescein (95% purity, from Sigma-Aldrich, model 46955-250MG) with a concentration of 25 mg/L diluted in DI water, where  $300 \mu\text{L}$  of the fluorescein stock solution was mixed with  $40 \mu\text{L}$  of graphene dispersion.

**2.3. Shear-Assisted Liquid-Phase Exfoliation of Graphite (sh-parent).** The sh-parent dispersions were obtained by high-shear exfoliation of graphite dispersed in water with a nonionic surfactant for stabilization. The stratification process was carried out by direct centrifugation using a Hettich Centrifuge Rotanta 460R. For all values of centrifugal accelerations (1kg, 10kg, and 15kg), a fresh aliquot of the parent solution was placed in a 50 mL Falcon tube and centrifuged for 1 h. Right after, the supernatant was extracted from the sedimented material by pipetting 15 mL from the top of the dispersion.

**2.4. Sonication-Assisted Liquid-Phase Exfoliation of Graphite.** **2.4.1. Bath Sonication (Sample us-bath).** 2.4 g of graphite (Sigma-Aldrich 332461) was immersed in 80 mL of aqueous sodium cholate solution (8 g/L) in a round-bottom flask and subjected to sonication in a hot spot of a Branson CPX3800 sonication bath. After a sonication time of 1 h, the dispersion was centrifuged at  $3,860g$  for 2 h at  $10^\circ\text{C}$  (using a Hettich Mikro 220R centrifuge equipped with a fixed-angle rotor 1016) and the impurity-rich supernatant was discarded. The sediment was collected in fresh aqueous sodium cholate solution (2 g/L) for a second exfoliation step with a sonication time of 5 h. During the bath sonication, the bath water was replaced every 60 min with new water to avoid overheating. From our experience, a two-step sonication procedure removes (ionic) impurities in the bulk material resulting in improved exfoliation and colloidal stability in surfactant solutions.<sup>43</sup>

To isolate small and thin nanosheets, centrifugation was performed subsequently at  $100g$ ,  $400g$ ,  $1,000g$  (2 h,  $10^\circ\text{C}$ , in a Hettich Mikro 220R centrifuge equipped with a fixed-angle rotor 1016), and  $5,000g$  (2 h,  $10^\circ\text{C}$  in a Beckman Coulter Avanti XP centrifuge with a JA25.50 fixed angle rotor), and the sediments containing larger/thicker sheets were discarded. The supernatant after the fourth step was centrifuged at  $10,000g$  (2 h,  $10^\circ\text{C}$  in a Beckman Coulter Avanti XP centrifuge with a JA25.50 fixed angle rotor), and the sediment was redispersed in 0.1 g/L aqueous sodium cholate solution. This last centrifugation step was performed to remove impurities in the supernatant. A representative AFM image of the us-bath sample is shown in Figure S1c.

**2.4.2. Tip Sonication (Sample us-tip).** 2.4 g of graphite (Sigma-Aldrich 332461) was immersed in 80 mL of aqueous sodium cholate solution (8 g/L) in an 80 mL stainless steel beaker. The mixture was then initially sonicated using a Sonics Vibra-Cell VCX500 sonic tip operating at 20 kHz frequency and equipped with a threaded probe and a replaceable flat horn tip with 3 cm diameter. Pulsed sonication is employed with intervals of 8 s sonication followed by a 2 s pause for 1 h of effective sonication time. The dispersion beaker was cooled by an external water flow at  $5^\circ\text{C}$  generated by a Julabo F250 Chiller to avoid excessive heating of the dispersion. The amplitude of the sonic tip was attuned according to the energy input of the sonicator and usually ranged between 40% and 60%. The sonic probe was positioned in the center of the beaker  $\approx 1.5$  cm from the bottom. After the initial sonication step, the dispersion was centrifuged at  $3,860g$  for 2 h at  $10^\circ\text{C}$  (using a Hettich Mikro 220R centrifuge equipped with a fixed-angle rotor 1016), and the impurity-rich supernatant was discarded. The sediment was collected in fresh



**Figure 3.** (a) Relative quantum efficiency,  $\theta/\theta_0$ , of the fluorescence emission from a DCM solution as a function of  $\rho$ , the mass concentration of graphene nanoflakes. The samples were produced by high-shear, using a nonionic surfactant for stabilization. sh-10k g and sh-15k g are fractions of the sh-parent sample, after undergoing centrifugation at accelerations of 10kg and 15kg, respectively ( $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ). (b) Same experimental data as in (a), but with  $\rho$  translated into the surface area concentration  $\rho^A$ . (c) Same plot as (a), but with a different group of samples. Sample sh-1k g is a fraction of sh-parent<sup>2</sup> after undergoing centrifugation at acceleration of 1kg. Both were produced by shear-based LPE, using a nonionic surfactant for stabilization. Samples us-tip and us-bath were produced by ultrasound-based LPE, using an ionic surfactant for stabilization. us-tip and us-bath were produced by tip and bath ultrasound, respectively. (d) Same experimental data as in (c), with  $\rho$  translated to the surface area concentration  $\rho^A$ . The solid lines in (a) and (c) correspond to fit of the experimental data according to eq 2. The solid lines in (b) and (d) correspond to fit of the experimental data according to eq 3. For all plots, the data points and error bars correspond to the mean value and standard deviation, respectively, of a set of results obtained from at least 10 measurements.

aqueous sodium cholate solution (2 g/L) for a second exfoliation step with a sonication time of 5 h (other parameters were kept as described above). Size selection was performed identically with the bath sonicated samples. A representative AFM image of the us-tip sample is shown in Figure S1d.

### 2.5. Production and Stratification of LPE WS<sub>2</sub> Dispersion.

WS<sub>2</sub> nanoflakes were produced by tip sonication of WS<sub>2</sub> powder (Sigma-Aldrich  $\sim 2 \mu\text{m}$ , 99%, product number 243639) in aqueous surfactant solution, in analogy to the tip-exfoliated graphite. For purification, large/thick and small/thin nanosheets and impurities were removed by centrifugation. Specifically, the stock dispersion was centrifuged twice at 100g for 2 h (10 °C, Hettich Mikro 220R centrifuge equipped with a fixed angle rotor 1016). After both runs, the sediment containing large/thick nanosheets and impurities from the sonic probe was discarded, and the supernatant collected for further centrifugation. The supernatant was centrifuged at 700g for 2 h. The sediment was collected in 20 mL of 0.1 g/L SC, and the supernatant containing small/thin flakes and soluble impurities was discarded. A representative AFM image of the WS<sub>2</sub> sample is shown in Figure S1e.

### 2.6. Production and Stratification of LPE h-BN Dispersion.

h-BN nanoflakes were produced by tip sonication of h-BN powder (Sigma-Aldrich  $\sim 1 \mu\text{m}$ , 98%, product number 255475) in aqueous surfactant solution, in analogy to the tip-exfoliated graphite. For purification, large/thick and small/thin nanosheets and impurities were removed by centrifugation. Specifically, the stock dispersion was centrifuged consecutively at 100g and 700g for 2 h (10 °C, Hettich Mikro 220R centrifuge equipped with a fixed angle rotor 1016). After both runs, the sediment containing large/thick nanosheets and impurities from the sonic probe was discarded and the supernatant was collected for further centrifugation. After the 700g centrifugation, the supernatant was centrifuged at 1,000g for 2 h. The sediment was collected in 20 mL of 0.1 g/L SC, and the supernatant containing small/thin flakes and soluble impurities was discarded. Since AFM on this sample still showed a significant population of thick nanoflakes ( $>40 \text{ nm}$  AFM height), another centrifugation at 100g for 4 h was carried out after which the sediment was discarded and the supernatant collected as final sample. A representative AFM image of the h-BN sample is shown in Figure S1f.

Table 1. Parameters Extracted from Experimental Data Related to Different Groups of Samples<sup>a</sup>

group	sample	$\kappa$ (L/g)	$\gamma$ (L/m <sup>2</sup> )	$\beta$	SSA <sub>AFM</sub> (m <sup>2</sup> /g)	SSA <sub>opt</sub> (m <sup>2</sup> /g)	$\langle\eta\rangle$
(A)	sh-parent	80 ± 1	0.56 ± 0.01	18.5	142	138 ± 55	19 ± 8
(A)	sh-10k g	183 ± 2	0.43 ± 0.01	6.2	424	315 ± 126	8 ± 3
(A)	sh-15k g	229 ± 3	0.51 ± 0.01	5.8	454	395 ± 156	7 ± 3
(B)	sh-parent <sup>2</sup>	48 ± 1	0.53 ± 0.02	29.3	90	83 ± 33	32 ± 13
(B)	sh-1k g	114 ± 3	0.72 ± 0.02	16.6	159	197 ± 79	13 ± 5
(C)	us-tip	147 ± 8	0.46 ± 0.03	8.3	316	253 ± 140	10 ± 4
(C)	us-bath	174 ± 10	0.54 ± 0.03	8.2	322	300 ± 120	9 ± 4
(D)	sh-parent <sup>3</sup>	87 ± 2	0.59 ± 0.01	18.1	145	150 ± 60	18 ± 7
(D)	sh-parent <sup>4</sup>	84 ± 1	0.71 ± 0.01	22.2	119	145 ± 58	18 ± 7
(D)	sh-parent <sup>5</sup>	72 ± 1	0.81 ± 0.01	29.9	88	124 ± 50	21 ± 8

<sup>a</sup>(A) LPE samples produced by high-shear, using a non-ionic surfactant for stabilization, as described in section 2.3. sh-10k g and sh-15k g are fractions of the sh-parent sample after undergoing centrifugation at accelerations of 10kg and 15kg, respectively ( $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ). (B) Same characteristics as (A). sh-1k g is a fraction of sh-parent<sup>2</sup> after undergoing centrifugation at an acceleration of 1kg. (C) LPE samples produced by ultrasound, using an ionic surfactant for stabilization, as described in section 2.4. us-tip and us-bath were produced by tip and bath ultrasound, respectively. (D) Parent samples with the same characteristics of (A) and (B) (LPE by high-shear, non-ionic surfactant for stabilization). Parameters:  $\kappa$  is the decay rate obtained by fitting the plots of  $\theta/\theta_0$  versus  $\rho$ , according to eq 2.  $\beta$  and SSA<sub>AFM</sub> were determined by AFM analysis, according to eqs 10 and 14, respectively. SSA<sub>opt</sub> and  $\langle\eta\rangle$  were determined by fluorescence quenching, according to eqs 13 and 15, respectively. The error bars were determined by the uncertainties in the least square fittings. AFM images of the sh-parent, sh-10k g, and sh-15k g samples are shown in Figure 4a–c, respectively. AFM images of the sh-parent<sup>2</sup>, sh-1k g, us-tip, and us-bath samples are shown in Figure S1a–d, respectively.

**2.7. Gravimetric Analysis.** The concentrations of graphene nanoflakes contained in the liquid dispersions were determined by gravimetric analysis. An appropriate volume of the sample was heated at 90 °C in a preweighed crucible to dryness, and the solid residue was calcined at 350 °C for 3 h in a muffle furnace to decompose the surfactant molecules. The mass of graphene nanoflakes was deduced from the difference between the mass of the crucible with the calcined solid material and the mass of the preweighed crucible. The concentration was finally obtained from the ratio between the mass of the remaining solid divided by the volume of the initial liquid dispersion.

**2.8. AFM Measurements and Analysis.** Samples were prepared by drip-coating nanoflake solutions on Si/SiO<sub>2</sub> substrates functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) for 10 s. Afterward, the substrates were rinsed with DI water and dried with N<sub>2</sub> blow to remove residual surfactant and free nanoflakes remaining in the liquid.<sup>44</sup> The measurements were performed with an AFM microscope model NX10, by Park Systems, using silicon cantilevers model HQ:NSC35/AIBs, from MikroMasch, in noncontact mode with a free amplitude of 30 nm and set point of 15 nm. Randomly chosen regions with  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  of area were raster-scanned with a resolution of 1,500 pixels at 0.6 Hz scan rate. The height (converted to number of layers) and area of each individual flake were obtained using the ImageJ particle analysis toolbox, following the procedures introduced in ref 44.

The statistical data obtained from AFM measurements for the number of layers, lateral size, and surface area of all samples investigated in this study can be accessed in Figures S5–S16.

**2.9. Absorption Spectrophotometry and Transmittance Measurements.** Optical extinction measurements were performed in a spectrophotometer model LAMBDA 365 UV–vis by PerkinElmer. The sample was placed inside of a quartz spectrophotometric cell with 0.2 cm of path length. The measurement was performed within the wavelength's range between 200 and 900 nm, with spectral resolution of 1 nm.

The transmittance measurements were performed using a Rayleigh Vis-732G spectrophotometer, covering a wavelength range of 360 to 900 nm. During the experiment, the sample was placed in a 1 cm quartz cuvette and the transmitted light was selected at various wavelengths. The transmittance was calculated as the ratio of the intensity of the transmitted light to the intensity of the incident light on the sample. Specifically, transmittance readings were recorded at a wavelength of 660 nm for different concentrations of the analyzed sample.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. On the Relation between the Fluorescence Signal of the Dye Molecules and the Surface Area Concentration of Graphene Nanoflakes.

The effect of quenching can be quantitatively monitored by measuring the quantum efficiency of the fluorescence signal defined as  $\theta = [E_f/(S_0 - S_f)]$ ,<sup>42</sup> where  $E_f$  is the intensity (integrated area) of the fluorescence signal and  $S_f$  is the intensity of the remaining output signal from the LED source.  $S_0$  is the intensity of the light scattered by the system without the presence of fluorescent dye molecules and/or graphene. Therefore, the quantum efficiency  $\theta$  is a comparative measurement that takes into account the ratio between the variations of the fluorescence intensity and the absorbed energy from the LED signal.

Figure 3a shows the measured values of the quantum efficiency of the DCM fluorescence signal as a function of the mass concentration  $\rho$  of graphene nanoflakes in the solution. The blue square data points were obtained by adding the original LPE graphene sample, named sh-parent, to the DCM solution. The “sh” prefix stands for shear, making an allusion to the fact that this sample was exfoliated through high-shear, as described in section 2.3. As clearly shown in the graphics, the quantum efficiency drops monotonically as the concentration of graphene nanoflakes increases. The other two data sets (green circles and yellow triangles, named sh-10k g and sh-15k g, respectively) were measured by adding graphene nanoflakes collected from fractions of the sh-parent sample collected as supernatants after undergoing centrifugation at accelerations of 10kg and 15kg, respectively ( $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ). The centrifugation process selects thinner nanoflakes, eliminating thicker nanoflakes and remaining unprocessed graphite (see details in section 2.3). Although all data sets Figure 3a follow similar trends, the quantum efficiency as a function of graphene mass concentration decays more abruptly with the addition of thinner graphene nanoflakes. This can be tentatively assigned to larger surface area per mass for samples containing smaller/thinner nanoflakes on average.

As shown in Figure 3a, the quenching effect becomes stronger as the concentration of quencher particles increases

(larger  $\rho$ ). This is similar to the case of attenuation of a radiation field passing through a medium filled with absorbent particles. The degree of attenuation is measured by the absorbance, Abs, defined as the logarithm of the ratio of the transmitted ( $\phi$ ) and incident ( $\phi_0$ ) radiant fluxes, i.e.,  $\text{Abs} = \log_{10}(\phi/\phi_0)$ , with the ratio  $\phi/\phi_0$  being defined as the transmittance.<sup>45</sup> According to the Beer–Lambert law, the absorbance is directly proportional to the mass concentration of absorbent particles.<sup>46</sup> Therefore, in this case, the transmittance should decay exponentially with the mass concentration. This effect is demonstrated in Figure S2, which shows the plot of transmittance as a function of mass concentration for the same group of samples as shown in Figure 3a. The measurements were carried out at a visible wavelength of 660 nm (see details in section 2.9), far from the graphene  $\pi$ – $\pi^*$  absorption peak ( $\approx 270$  nm), where it is already known that the absorbance is independent of the dimensions of the nanoflakes contained in the dispersion, depending only on their mass density.<sup>47</sup> Accordingly, it can be observed in Figure S2 that the transmittance decreases exponentially as the mass concentration increases, and this behavior is consistent across all samples. The solid line represents an exponential fit according to  $T = e^{-c\rho}$ , with an attenuation constant  $c = (65 \pm 10)(\text{g/L})^{-1}$ , and the dashed lines indicate an uncertainty range of  $\pm 10(\text{g/L})^{-1}$ .

By analogy, we propose the occurrence of an attenuation factor on the fluorescence quantum efficiency which is proportional to the quencher concentration,  $\rho$ . Based on this hypothesis, we assume that the quantum efficiency  $\theta$  varies with  $\rho$  according to the scaling law

$$-\kappa'\rho = \log_{10}\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) \quad (1)$$

where  $\kappa'$  is a proportionality constant and  $\theta_0$  is the quantum efficiency of the bare fluorophore molecules ( $\rho = 0$ ). Equation 1 can then be rewritten as

$$\frac{\theta}{\theta_0} = e^{-\kappa\rho} \quad (2)$$

with  $\kappa = \ln(10)\kappa'$  and  $\theta/\theta_0$  being the relative quantum efficiency. The solid lines in Figure 3a are fits according to eq 2. The values of  $\kappa$  extracted from the fit are summarized in Table 1. As depicted in the table, the quenching decay rate  $\kappa$  increases as thinner nanoflakes become more abundant. Therefore, unlike what occurs in transmittance measurements at wavelengths in the visible range (Figure 2S), the decay of the fluorescence signal with the nanoflakes' concentration has a strong dependence on their size distribution and number of layers.

The dependence of  $\kappa$  on the morphology of the graphene nanoflakes can be explained by simple geometrical principles: for a given mass concentration,  $\rho$ , samples composed of thinner nanoflakes have more of the graphene's surface exposed to fluorophore molecules, which certainly makes the quenching more effective. Therefore, the quantum efficiency should scale with the surface area concentration of the graphene nanoflakes,  $\rho^A$ , in the form

$$\frac{\theta}{\theta_0} = e^{-\gamma\rho^A} \quad (3)$$

with  $\gamma$  being the decay rate associated with the rate of energy transfer from the fluorophore to the quencher (graphene).

To test the validity of eq 3 on the experimental data presented in Figure 3a, we must translate the mass concentration,  $\rho$ , into the surface area concentration,  $\rho^A$ . We start by considering an  $i^{\text{th}}$  multilayer graphene nanoflake with superficial area  $A_i$  and number of layers  $N_i$ . The number of carbon atoms in this flake,  $n_i$ , is twice (two atoms per primitive cell) the product of  $N_i$  with the ratio between  $A_i$  and the in-plane area of the graphene's primitive cell, i.e.,

$$n_i = \frac{4\sqrt{3}}{3a_0^2}N_iA_i \quad (4)$$

where  $a_0 = 0.246$  nm is the in-plane lattice constant of graphene.<sup>48</sup> The mass  $m_i$  of the flake can be readily evaluated as

$$m_i = 12\frac{n_i}{N_A} \quad (5)$$

where  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  is Avogadro's constant. Combining eqs 4 and 5, the total mass  $m$  of graphene nanoflakes contained in a solution can be evaluated as

$$m = \frac{16\sqrt{3}}{N_A a_0^2} \sum_i N_i A_i \quad (6)$$

with the sum running over all nanoflakes. For a given solution with volume  $V$ , the mass concentration,  $\rho$ , is defined as  $m/V$ . On the other hand, the surface area concentration,  $\rho^A$ , is defined as the ratio between the total surface area of graphene nanoflakes exposed in the solution and the volume  $V$ , i.e.,

$$\rho^A = \frac{2 \sum_i A_i}{V} = \frac{2 \sum_i A_i}{m} \rho \quad (7)$$

where the factor 2 accounts for the top and bottom surfaces accessible in each nanoflake. Finally, the insertion of eq 6 into eq 7 leads to

$$\rho^A = \frac{N_A a_0^2}{8\sqrt{3}} \frac{\sum_i A_i}{\sum_i A_i N_i} \rho \quad (8)$$

which translates  $\rho$  into  $\rho^A$  and vice versa. For practicality, eq 8 can be rewritten as

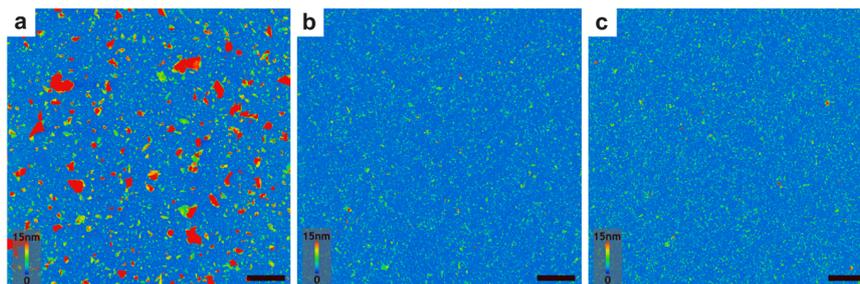
$$\rho^A = \frac{\alpha}{\beta} \rho \quad (9)$$

with  $\alpha = N_A a_0^2 / 8\sqrt{3} = 2,630 \text{ m}^2/\text{g}$  and

$$\beta = \frac{\sum_i A_i N_i}{\sum_i A_i} \quad (10)$$

While  $\alpha$  corresponds to the specific surface area of monolayer graphene, i.e., a material specific constant,  $\beta$  resembles a statistical aspect ratio between the integral volume and integral area of graphene nanoflakes contained in the dispersion, thereby reflecting the degree of the exfoliation state.

According to eqs 9 and 10, the translation of  $\rho$  into  $\rho^A$  requires the determination of statistical distributions of area and number of layers of the nanoflakes contained in each sample or, in other words, the measurement of the  $\beta$  parameter. To accomplish this goal, we performed a recently developed semi-automated method of atomic force microscopy (AFM) measurement and analysis that provides information about the area and number of layers of thousands of individual nanoflakes,<sup>44</sup> as shown in Figure 4 for the sh-parent, sh-10k g,



**Figure 4.** Atomic force microscopy images of the sh-parent (a), sh-10k g (b), and sh-15k g (c) samples. In all images, the 2  $\mu\text{m}$ -long horizontal black scale bars indicate lateral dimension, and the colored vertical bars indicate height (from 0 to 15 nm).

and sh-15k g samples and in Figure S1 for the other samples analyzed in this work. The method was applied to all samples, and the results of  $\beta$  are summarized in Table 1. More than  $10^4$  individual nanoflakes were analyzed in each sample, which assures the statistical character of the measurement.

As mentioned before, once the statistical parameter  $\beta$  is determined by AFM, the values of mass concentration  $\rho$  can be translated into the area concentration  $\rho^A$  through eq 9. We have performed this operation on the experimental data obtained from samples sh-parent, sh-10k g, and sh-15k g, and the results are plotted in Figure 3b. As shown in the graphics, within the interval of uncertainty, the data sets obtained from the three samples collapse in similar exponentially decaying curves. This result indicates that the surface area concentration of graphene nanoflakes is the relevant geometrical parameter that scales the quenching of the fluorescence signal. The experimental data shown in Figure 3b were fitted with eq 3, and the values obtained for the decay rate  $\gamma$  are summarized in Table 1. In contrast to  $\kappa$ , the values of  $\gamma$  obtained for these three samples are relatively close.

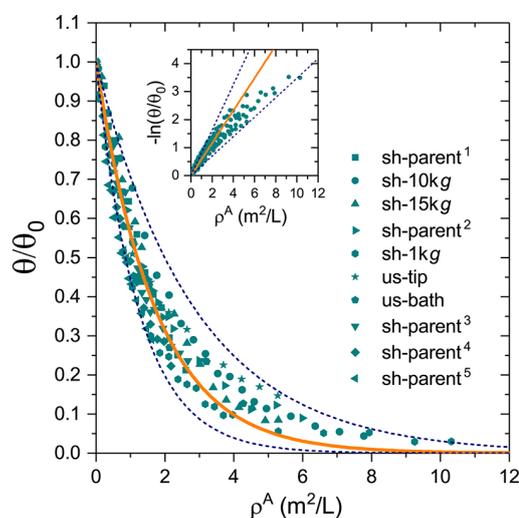
To investigate if the decay rate  $\gamma$  is sensitive to the LPE production method, we measured two distinct types of samples, and the results are shown in Figure 3c,d. Sample sh-1k g is the supernatant of sh-parent<sup>2</sup> after undergoing centrifugation at acceleration of 1kg. sh-parent<sup>2</sup> was produced by shear-based LPE, using a nonionic surfactant for stabilization. Samples us-tip and us-bath were produced by ultrasound-based LPE, using an ionic surfactant for stabilization. us-tip and us-bath were produced by tip and bath ultrasound setups, respectively. The details are explained in section 2.4.

The solid lines in Figure 3c correspond to the fit of the experimental data according to eq 2. The values of  $\kappa$  extracted from the fit are displayed in Table 1. As clearly shown in Figure 3d, which presents the plot of  $\theta/\theta_0$  versus  $\rho^A$ , although these two groups of samples have been produced by different means (shear-based LPE for sh-parent<sup>2</sup> and sh-1k g, ultrasound-based LPE for us-tip and us-bath) and although their solutions are stabilized by different types of surfactants (nonionic for sh-parent<sup>2</sup> and sh-1k g, ionic for us-tip and us-bath), all data sets collapse in similar exponentially decaying curves. The solid lines in Figure 3d are fits according to eq 3, and the values of  $\gamma$  extracted from the fits are displayed in Table 1. Indeed, they are relatively close for all samples analyzed.

Besides the samples presented in Figure 3, we have also measured a set of three additional shear-based LPE samples, named sh-parent<sup>3</sup>, sh-parent<sup>4</sup>, and sh-parent<sup>5</sup> and listed as group (D) in Table 1. The parameters extracted from the

fittings of the plots of  $\theta/\theta_0$  versus  $\rho$  and  $\rho^A$  (not shown) are summarized in Table 1.

Figure 5 shows the plot of  $\theta/\theta_0$  as a function of  $\rho^A$  for all samples analyzed in this work, as listed in Table 1. As expected,



**Figure 5.** Plot of  $\theta/\theta_0$  as a function of  $\rho^A$  for all samples analyzed in this work, as listed in Table 1. The solid line is the fit according to eq 3, giving  $\gamma = 0.58 \text{ L/m}^2$ . The dashed lines delimit an uncertainty range of  $\pm 40\%$ . The inset shows the same plot, but considering the vertical log-scale  $-\ln(\theta/\theta_0)$ .

the experimental data of all samples follow a similar trend, and the fitting according to eq 3, considering all data sets together, provides  $\gamma = 0.58 \text{ L/m}^2$ . The dashed lines delimit an uncertainty range of  $\pm 40\%$ . Based on the results presented to this point, we propose that the value of the decay rate  $\gamma$  is predominantly ruled by the rate of energy transfer from the fluorophore molecules to the LPE nanoflakes, being non-sensitive to morphological parameters such as distributions of size and thickness. For DCM and graphene, the experimental results summarized in Figure 5 indicate  $\gamma_{\text{DCM}} = 0.58 \pm 0.23 \text{ L/m}^2$ .

There is an important observation regarding the validity of  $\gamma_{\text{DCM}}$ : the inset to Figure 5 shows the same plot, but considering the vertical log-scale  $-\ln(\theta/\theta_0)$ . As shown in the plot, the exponential behavior of the relative quantum efficiency, and therefore the value of  $\gamma_{\text{DCM}}$ , holds well for lower levels of graphene concentration, for which the quantum efficiency drops less than 70%. In terms of mass concentration, more trustful results should be obtained for  $\rho \leq 10 \text{ mg/L}$ . At higher graphene concentrations,  $\ln(\theta/\theta_0)$  is higher than the

expected value from extrapolating the lower concentration data. This could be due to aggregation of the nanoflakes at high concentrations, which reduces the accessible surface area.

### 3.2. Metrological Aspects: The Determination of $\rho^A$ and SSA from Fluorescence Quenching Measurements.

For metrological means, once the decay rate  $\gamma$  of a material is determined, the surface area concentration can be indirectly extracted from the quantum efficiency. For this, eq 2 can be combined with eq 3 to establish a direct relationship between  $\rho$  and  $\rho^A$  in the form

$$\rho^A = \frac{\kappa}{\gamma} \rho \quad (11)$$

This protocol can be extended for the determination of the specific surface area SSA of the nanoflakes in any dispersion with unknown size distribution. For this purpose, the mass concentration of graphene nanoflakes has to be measured by other means, either directly by gravimetry or indirectly by UV–vis absorption. With  $\rho$  and  $\rho^A$  in hand, the SSA can be readily calculated by

$$\text{SSA} = \frac{\rho^A}{\rho} \quad (12)$$

The direct comparison between eqs 12 and 11 yields

$$\text{SSA} = \frac{\kappa}{\gamma} \quad (13)$$

Equation 13 is useful, as it allows one to directly calculate the SSA by fluorescence quenching, i.e., fitting  $\theta/\theta_0$  as a function of  $\rho$ . It is also important to note that the combination of eqs 12 and 9 leads to

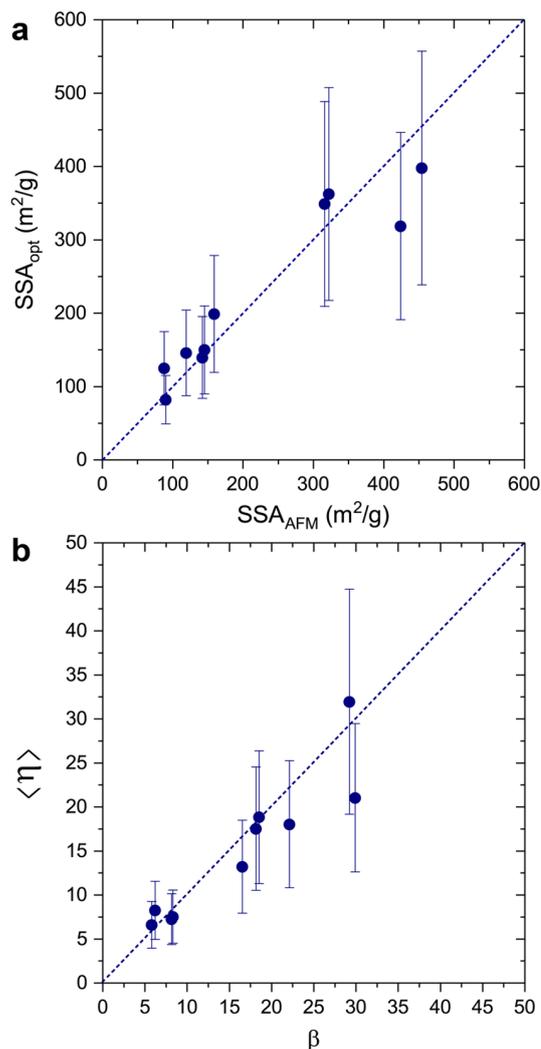
$$\text{SSA} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (14)$$

Since  $\alpha$  is a material's specific constant, eq 14 is particularly useful if  $\beta$  can be statistically determined by AFM measurements. The values of SSA obtained by fluorescence quenching ( $\text{SSA}_{\text{opt}}$ ) and AFM ( $\text{SSA}_{\text{AFM}}$ ) using eqs 13 and 14, respectively, for all LPE graphene samples analyzed in this work are presented in Table 1. The values are similar, as confirmed by the plot of  $\text{SSA}_{\text{opt}}$  versus  $\text{SSA}_{\text{AFM}}$  depicted in Figure 6a. This similarity between  $\text{SSA}_{\text{opt}}$  and  $\text{SSA}_{\text{AFM}}$  reinforces that  $\gamma_{\text{DCM}}$  is reliable.

It is worth noting that the SSA does not depend either on  $\rho^A$  or  $\rho$  individually, being a property of the material itself, not the dispersion. Besides, as the nanoflakes become thinner, the value of SSA becomes closer to the monolayer's limit, which is  $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>49</sup> Therefore, given the statistical character of the fluorescence quenching measurements, the SSA can provide a figure of merit of the degree of exfoliation of a LPE sample. To systematize this procedure, we recall the meaning of the quantity  $\beta$ , as defined in eq 10, to propose a quantity which is related to the average number of layers,  $\langle \eta \rangle$ , given as

$$\langle \eta \rangle = \frac{2,630}{\text{SSA}} \quad (15)$$

The values of  $\langle \eta \rangle$  obtained by fluorescence quenching for all LPE graphene samples analyzed in this work are displayed in Table 1. The values are in excellent agreement with the values of the aspect ratio  $\beta$  obtained directly from the AFM measurements, as shown in Table 1 and confirmed by the plot of  $\langle \eta \rangle$  versus  $\beta$  depicted in Figure 6b. This is expected,



**Figure 6.** (a) Plot of  $\text{SSA}_{\text{opt}}$  versus  $\text{SSA}_{\text{AFM}}$  for all samples analyzed in this work, as listed in Table 1. (b) Plot of  $\langle \eta \rangle$  versus  $\beta$  for the same set of samples. The dashed lines in both plots are guides for the eyes with unitary slope.

since these two quantities have the same physical meaning. It is important to emphasize that  $\langle \eta \rangle$  is a figure of merit that resembles the degree of exfoliation. Despite carrying the statistical nature of the fluorescence quenching measurement, it cannot be directly assigned to any specific statistical parameter, such as the mean, the mode, or the median of the distribution of the number of layers.

An alternative form to check for the reliability of the decay rate  $\gamma$  is to combine eqs 14 and 13 to obtain

$$\kappa = \gamma \frac{\alpha}{\beta} \quad (16)$$

Since  $\alpha$  is a constant, if  $\gamma$  has a constant value, the decay rate  $\kappa$  must be linearly related to  $\beta^{-1}$ . This insight is confirmed in Figure S3, which shows the plot of  $\kappa$  as a function of  $\alpha/\beta$  for all LPE graphene samples analyzed in this work. The straight solid line is a guide for the eyes with inclination  $\gamma_{\text{DCM}} = 0.58 \text{ L}/\text{m}^2$ , and the dashed lines indicate the  $\pm 40\%$  uncertainty. A linear fit of the data gives  $\gamma = 0.54 \pm 0.04 \text{ L}/\text{m}^2$ , which is in good agreement with  $\gamma_{\text{DCM}}$ .

Once the value of  $\gamma$  is determined, the surface area concentration  $\rho^A$  can be measured from fluorescence quenching. This can be done by inverting eq 3 to obtain

$$\rho^A = -\frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) \quad (17)$$

Equation 12 combined with eq 17 gives

$$\text{SSA} = -\frac{1}{\rho\gamma} \ln\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) \quad (18)$$

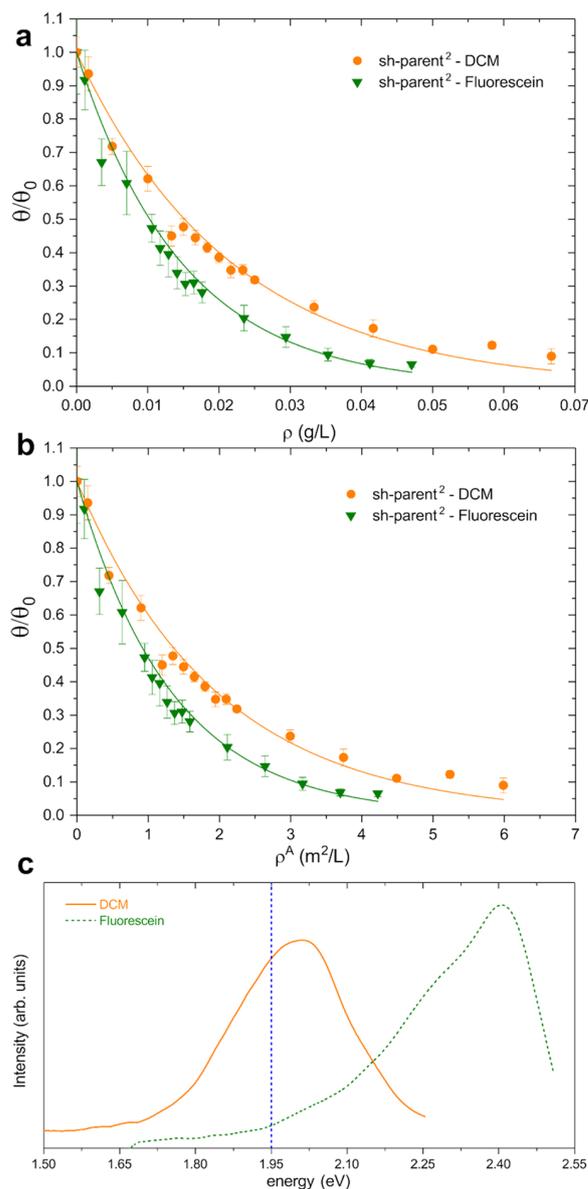
Therefore, if the mass concentration,  $\rho$ , is previously known by other means, the specific surface area SSA can be readily extracted from the relative quantum efficiency  $\theta/\theta_0$ .

**3.3. Testing Another Fluorophore.** Because the quantum efficiency is a comparative measurement,  $\gamma$  does not depend on the experimental setup. However, large temperature variations may induce changes in  $\gamma$ . Every experimental value presented here was obtained at room temperature ( $\approx 24^\circ\text{C}$ ). Besides, the decay constant  $\gamma$  can vary with the type of fluorophore and its mass concentration. So far, we have used  $1\ \mu\text{g}$  of DCM dissolved in  $200\ \mu\text{L}$  of ethanol mixed with  $40\ \mu\text{L}$  of graphene's aqueous solution. To check if the same results hold for other types of fluorophores, the dependence of the relative quantum efficiency of DCM and fluorescein on the graphene concentration was measured, using sample sh-parent<sup>2</sup> as the quencher (group (B) listed in Table 1). The results are shown in Figure 7a. As depicted in the graphics, for a given graphene concentration,  $\rho$ , the quenching is more effective for fluorescein than for DCM. The values of the decay rate  $\kappa$  obtained for DCM and fluorescein were  $46 \pm 1$  and  $67 \pm 2\ \text{L/g}$ , respectively. These values were obtained by fitting the experimental data with eq 2, and the resulting curves are the solid lines in Figure 7a.

A similar behavior is observed in the plot of  $\theta/\theta_0$  versus  $\rho^A$ , shown in Figure 7b. The values of the decay rate  $\gamma$  obtained for DCM and fluorescein were  $0.51 \pm 0.01$  and  $0.75 \pm 0.02\ \text{m}^2/\text{g}$ , respectively. These values were extracted from the fit according to eq 3 (solid lines in Figure 7b).

**3.4. On the Mechanism of Quenching.** Drawing a specific and precise description of the mechanism of quenching is often difficult.<sup>42</sup> DCM and fluorescein, whose structures present chemical sites such as aromatic rings and insaturations (see Figure 1b,c), are highly inclined to interact with the graphene structure through noncovalent  $\pi$ -interactions.<sup>50</sup> On the other hand, graphene nanoflakes produced via LPE in an aqueous environment are surrounded by surfactant molecules that facilitate the exfoliation process and keep the dispersion stable.<sup>51,52</sup> Therefore, the quenching effect observed in our experiments is likely to be caused by noncontact and nonradiative resonant energy transfer (RET) processes mediated by long-range dipole–dipole interactions.<sup>53,54</sup> Otherwise, a striking difference would have been expected between the sh-graphene in nonionic surfactant and the sonicated graphene in an anionic surfactant.

The rate of energy transfer in RET processes depends upon several factors, mainly the overlap of the emission spectrum of the donor with the absorption spectrum of the acceptor, the quantum yield of the donor, the relative orientation of the donor and acceptor transition dipoles, and the distance between the donor and acceptor.<sup>42,53,54</sup> In the current case, in which the fluorophore molecules act as donors and the



**Figure 7.** Plots of the relative quantum efficiency  $\theta_0/\theta$  as a function of  $\rho$  (a) and  $\rho^A$  (b) for two different types of fluorophores, DCM and fluorescein. The quencher is sample sh-parent<sup>2</sup>, which belongs to the group (B) listed in Table 1. (c) Fluorescence emission spectra of DCM (solid line) and fluorescein (dashed line), with the horizontal scale translated to photon energy, in eV units. The vertical dashed line indicates the value of 1.95 eV, which is the energy gap between the valence and conduction bands of WS<sub>2</sub>.<sup>34,35</sup>

graphene nanoflakes act as acceptors, at least two factors favor the energy transfer from fluorescein, in comparison with DCM. First, fluorescein has a considerably higher quantum yield than DCM ( $\approx 60\%$  for DCM<sup>41</sup> and  $\approx 95\%$  for fluorescein<sup>42</sup>). Second, due to the linear electronic dispersion of graphene near the Fermi level, the electronic density of states increases linearly with the energy.<sup>33</sup> As such, considering that the quenching is mediated by RET, the efficiency of graphene as a quencher should be greater for fluorophores with higher emission energies.

The fluorescence emission spectra of both DCM and fluorescein are shown in Figure 7c, with the horizontal scale

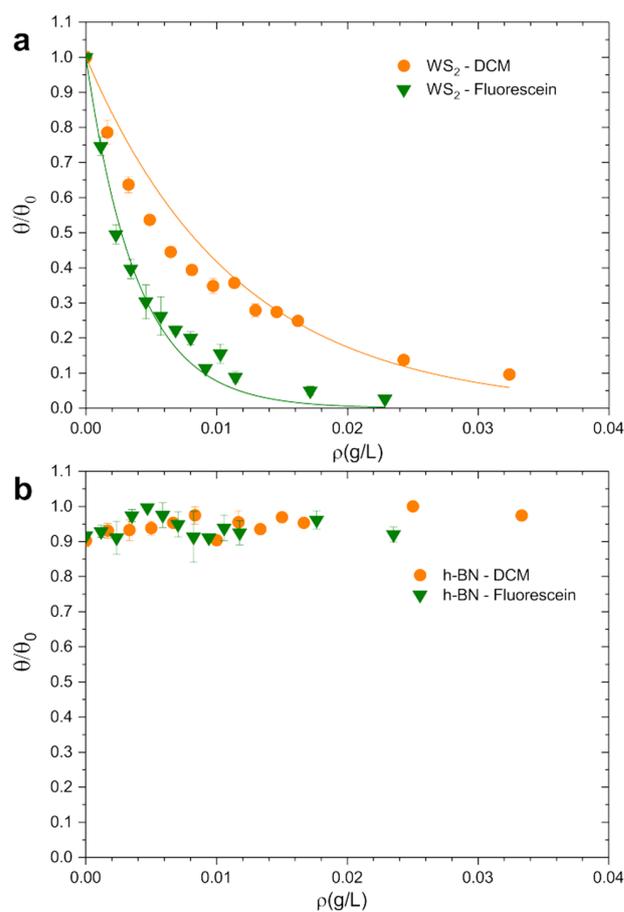
translated to photon energy, in eV units. The fluorescence peak measures the transition energy between the valence and excited states of the fluorophores, which peaks at 1.97 eV for DCM and 2.36 eV for fluorescein. Therefore, the RET to graphene should indeed be more effective for fluorescein than for DCM, since the energy is transferred to excited electronic states in graphene with higher energies in the fluorescein case.

Figure S4 presents a comparison of the extinction spectra of the bare individual solutions of graphene and fluorophore (DCM and fluorescein), with the extinction spectra of the graphene+fluorophore solution (see experimental details in section 2.9). As shown in the graphics, for both cases, fluorescein and DCM, the extinction spectrum of the graphene+fluorophore solution is very similar to the sum of the individual extinction spectra of graphene and fluorophore, which indicates that the solution graphene+fluorophore is a mixture with no chemical bonds being generated between them. This result suggests that chemical bonding is unlikely to be the mechanism generating quenching, which reinforces the RET hypothesis.

**3.5. Testing Other Types of LPE Nanoflakes.** To further investigate the mechanism of quenching, we analyzed LPE-produced nanoflakes of two additional two-dimensional materials, h-BN and WS<sub>2</sub>, using both DCM and fluorescein as fluorophores. The details on the LPE production of h-BN and WS<sub>2</sub> are presented in sections 2.6 and 2.5, respectively, and representative AFM images are shown in Figure S1e,f, respectively. Figure 8a,b shows the relative quantum efficiency of DCM and fluorescein in the presence of WS<sub>2</sub> and h-BN, respectively. Similarly to the graphene case, the fluorescence signals of DCM and fluorescein behave differently in the presence of WS<sub>2</sub> nanoflakes, with WS<sub>2</sub> being more efficient as a quencher for fluorescein than for DCM, as shown in Figure 8a. On the other hand, as shown in Figure 8b, no quenching is observed for either DCM or fluorescein in the presence of h-BN nanoflakes; that is, h-BN cannot act as a quencher for these fluorophores. These results can be qualitatively understood by comparing the electronic structures of the quenchers and fluorophores.

The values of the decay rate  $\kappa$  obtained for DCM and fluorescein in contact with WS<sub>2</sub> were  $87 \pm 4$  and  $256 \pm 9$  L/g, respectively. These values were extracted from the fitting according to eq 2, and the results are presented by solid lines in Figure 8a. This result shows that, like graphene, WS<sub>2</sub> is a stronger quencher for fluorescein than it is for DCM. The vertical dashed line in Figure 7c indicates 1.95 eV, which is the energy gap between the valence and conduction bands of WS<sub>2</sub>, a semiconductor material.<sup>34,35</sup> The optical absorption spectrum of few layer WS<sub>2</sub> is basically composed of two peaks at  $\approx 2$  and  $\approx 2.25$  eV, related to excitonic transitions, and of a third one at  $\approx 2.75$  eV, related to optical transitions between density of states maxima occurring in the valence and conduction bands.<sup>55</sup> Besides the fact that fluorescein has higher quantum efficiency than DCM, given the degree of complexity involved in the optical properties of few layer WS<sub>2</sub>,<sup>55,56</sup> it is not possible to draw a simple picture that could explain the reason fluorescein is more efficiently quenched by WS<sub>2</sub> nanoflakes than DCM. This should be the subject of investigation in future works.

Being a dielectric material, monolayer h-BN has an energy gap of 6.47 eV,<sup>36,37</sup> which is way above the entire spectral range of fluorescence emission of both DCM and fluorescein. As such, the energy associated to excited states in these



**Figure 8.** Relative quantum efficiency of DCM and fluorescein as a function of the mass concentration of WS<sub>2</sub> (a) and h-BN (b) nanoflakes.

fluorophores cannot be transferred to h-BN by RET, making it impossible for h-BN to act as a quencher, not only for DCM and fluorescein but also for any fluorophore whose fluorescence emission is in the visible range, unless more specific interactions occur. In contrast to h-BN, graphene is a gapless semimetal,<sup>33</sup> thus being a very effective quencher for any type of fluorophore, disregarding the spectral range of fluorescence emission, from NIR to UV.

#### 4. CONCLUSIONS

We developed an optical spectroscopy method to measure the surface area concentration of graphene nanoflakes. The method is based on the quenching of the fluorescence signal from a molecular dye in liquid suspension with the nanoflakes. Due to the two-dimensional aspect of graphene, the quantum efficiency of the fluorescence signal decays exponentially with the graphene's superficial area exposed in the solution. If the mass concentration is known, the superficial surface area can be accessed as well. The fluorescence quenching method is versatile and, unlike the traditional BET method, does not require extreme levels of sample purity and can be performed directly on the liquid suspension. Besides, the experimental setup is rather simple and has relatively low cost (at least 1 order of magnitude lower than a commercially available BET analyzer). Absorption spectrophotometry analysis indicated that no chemical bonds are formed between graphene

nanoflakes and fluorophore molecules, indicating that the quenching is predominantly generated by resonance energy transfer. The measurements of the surface area concentration and the superficial surface area of the nanoflakes directly in the liquid suspension by fluorescence quenching are important assets to the metrology and quality control of mass-produced two-dimensional nanomaterials, especially by means of mechanically assisted liquid-phase exfoliation. Although the metrological processes and numerical results presented in this work are sufficient to demonstrate the qualitative robustness of the method, we acknowledge that the process is highly complex and that further efforts will be necessary before the technique can be considered to meet quantitative standards.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.3c01227>.

Atomic force microscopy images of the sh-parent<sup>2</sup>, sh-1k g, us-tip, us-bath, WS<sub>2</sub>, and hBN samples; plot of  $T$  as a function of  $\rho$  for samples sh-parent<sup>1</sup>, sh-10k g, and sh-15k g; plot of  $\kappa$  as a function of  $\alpha/\beta$  for all samples analyzed in this work; comparison of the extinction spectra of the bare individual solutions of graphene and fluorophore (DCM and fluorescein) with the extinction spectra of the graphene+fluorophore solution centrifuged samples; statistical data for all samples analyzed in this work (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

**Luiz Gustavo Cañado** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil; [orcid.org/0000-0003-0816-0888](https://orcid.org/0000-0003-0816-0888); Phone: +55(31)34095651; Email: [cancado@fisica.ufmg.br](mailto:cancado@fisica.ufmg.br)

### Authors

**Douglas S. Ribeiro** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Joyce C. C. Santos** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Sebastian Grieger** – Institute for Physical Chemistry, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 69120 Heidelberg, Germany

**João Luiz E. Campos** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Lucas R. P. Machado** – Departamento de Ciência da Computação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Flávia G. Pacheco** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil

**Thales F. D. Fernandes** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Catarina C. Haase** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Diego L. Silva** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil; [orcid.org/0000-0002-7073-1226](https://orcid.org/0000-0002-7073-1226)

**Marcos Guterres** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Eder M. Soares** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil

**Rozana M. Martins** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil

**Jessica P. Del’Boccio** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil

**Rodrigo Altoé** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil

**Flávio Plentz** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Adelina P. Santos** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil

**Cláudia A. Furtado** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brazil; [orcid.org/0000-0001-7812-4319](https://orcid.org/0000-0001-7812-4319)

**Omar P. Vilela Neto** – Departamento de Ciência da Computação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil; [orcid.org/0000-0003-1769-0629](https://orcid.org/0000-0003-1769-0629)

**Mário S. C. Mazzoni** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil; [orcid.org/0000-0001-5897-6936](https://orcid.org/0000-0001-5897-6936)

**Elmo S. Alves** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

**Bernardo R. A. Neves** – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil; [orcid.org/0000-0003-0464-4754](https://orcid.org/0000-0003-0464-4754)

**Claudia Backes** – Physical Chemistry of Nanomaterials, University of Kassel, D-34132 Kassel, Germany; [orcid.org/0000-0002-4154-0439](https://orcid.org/0000-0002-4154-0439)

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.3c01227>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais - CODEMGE - through the MGgrafeno initiative. The authors also acknowledge financial support from CAPES, CNPq (grant 309537/2019-3), and FAPEMIG. We thank Jana Zaumseil for the access to the infrastructure at the Chair of Applied Physical Chemistry, Heidelberg.

## ■ REFERENCES

(1) Li, Z.; Young, R. J.; Backes, C.; Zhao, W.; Zhang, X.; Zhukov, A. A.; Tillotson, E.; Conlan, A. P.; Ding, F.; Haigh, S. J.; Novoselov, K.

- S.; Coleman, J. N. Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene. *ACS Nano* **2020**, *14*, 10976–10985.
- (2) Backes, C.; Abdelkader, A. M.; Alonso, C.; Andrieux-Ledier, A.; Arenal, R.; Azpeitia, J.; Balakrishnan, N.; Banszerus, L.; Barjon, J.; Bartali, R.; Bellani, S.; Berger, C.; Berger, R.; Ortega, M. M. B.; Bernard, C.; Beton, P. H.; Beyer, A.; Bianco, A.; Bøggild, P.; Bonaccorso, F.; Barin, G. B.; Botas, C.; Bueno, R. A.; Carriazo, D.; Castellanos-Gomez, A.; Christian, M.; Ciesielski, A.; Ciuk, T.; Cole, M. T.; Coleman, J.; Coletti, C.; Crema, L.; Cun, H.; Dasler, D.; Fazio, D. D.; Díez, N.; Drieschner, S.; Duesberg, G. S.; Fasel, R.; Feng, X.; Fina, A.; Forti, S.; Galiotis, C.; Garberoglio, G.; García, J. M.; Garrido, J. A.; Gibertini, M.; Götzhäuser, A.; Gómez, J.; Greber, T.; Hauke, F.; Hemmi, A.; Hernandez-Rodriguez, I.; Hirsch, A.; Hodge, S. A.; Huttel, Y.; Jepsen, P. U.; Jimenez, I.; Kaiser, U.; Kaplas, T.; Kim, H.; Kis, A.; Papagelis, K.; Kostarelos, K.; Krajewska, A.; Lee, K.; Li, C.; Lipsanen, H.; Liscio, A.; Lohe, M. R.; Loiseau, A.; Lombardi, L.; López, M. F.; Martín, O.; Martín, C.; Martínez, L.; Martín-Gago, J. A.; Martínez, J. I.; Marzari, N.; Mayoral, A.; Mc-Manus, J.; Melucci, M.; Méndez, J.; Merino, C.; Merino, P.; Meyer, A. P.; Miniussi, E.; Miskakis, V.; Mishra, N.; Morandi, V.; Munuera, C.; Muñoz, R.; Nolan, H.; Ortolani, L.; Ott, A. K.; Palacio, I.; Palermo, V.; Parthenios, J.; Pasternak, I.; Patane, A.; Prato, M.; Prevost, H.; Prudkovskiy, V.; Pugno, N.; Rojo, T.; Rossi, A.; Ruffieux, P.; Samori, P.; Schuë, L.; Setijadi, E.; Seyller, T.; Speranza, G.; Stampfer, C.; Stenger, I.; Strupinski, W.; Svirko, Y.; Taioli, S.; Teo, K. B. K.; Testi, M.; Tomarchio, F.; Tortello, M.; Treossi, E.; Turchanin, A.; Vazquez, E.; Villaro, E.; Whelan, P. R.; Xia, Z.; Yakimova, R.; Yang, S.; Yazdi, G. R.; Yim, C.; Yoon, D.; Zhang, X.; Zhuang, X.; Colombo, L.; Ferrari, A. C.; Garcia-Hernandez, M. Production and processing of graphene and related materials. *2D Mater.* **2020**, *7*, 022001.
- (3) Ferrari, A. C.; Bonaccorso, F.; Fal'ko, V.; Novoselov, K. S.; Roche, S.; Bøggild, P.; Borini, S.; Koppens, F. H. L.; Palermo, V.; Pugno, N.; Garrido, J. A.; Sordan, R.; Bianco, A.; Ballerini, L.; Prato, M.; Lidorikis, E.; Kivioja, J.; Marinelli, C.; Ryhänen, T.; Morpurgo, A.; Coleman, J. N.; Nicolosi, V.; Colombo, L.; Fert, A.; Garcia-Hernandez, M.; Bachtold, A.; Schneider, G. F.; Guinea, F.; Dekker, C.; Barbone, M.; Sun, Z.; Galiotis, C.; Grigorenko, A. N.; Konstantatos, G.; Kis, A.; Katsnelson, M.; Vandersypen, L.; Loiseau, A.; Morandi, V.; Neumaier, D.; Treossi, E.; Pellegrini, V.; Polini, M.; Tredicucci, A.; Williams, G. M.; Hee Hong, B.; Ahn, J.-H.; Min Kim, J.; Zirath, H.; vanWees, B. J.; van der Zant, H.; Occhipinti, L.; Di Matteo, A.; Kinloch, I. A.; Seyller, T.; Quesnel, E.; Feng, X.; Teo, K.; Rupasinghe, N.; Hakonen, P.; Neil, S. R. T.; Tannock, Q.; Löfwander, T.; Kinaret, J. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* **2015**, *7*, 4598–4810.
- (4) Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A. C. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Mater. Today* **2012**, *15*, 564–589.
- (5) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340*, 1226419.
- (6) Si, Y.; Samulski, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679–1682.
- (7) Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563–568.
- (8) Paton, K. R.; Varla, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O. M.; King, P.; Higgins, T.; Barwich, S.; May, P.; Puczkarski, P.; Ahmed, I.; Moebius, M.; Pettersson, H.; Long, E.; Coelho, J.; O'Brien, S. E.; McGuire, E. K.; Sanchez, B. M.; Duesberg, G. S.; McEvoy, N.; Pennycook, T. J.; Downing, C.; Crossley, A.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 624–630.
- (9) Ciesielski, A.; Samori, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 381–398.
- (10) Guardia, L.; Fernández-Merino, M.; Paredes, J.; Solís-Fernández, P.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon* **2011**, *49*, 1653–1662.
- (11) Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611–3620.
- (12) Nascimento, J. P.; Serodre, T.; Santos, J. C.; Paulinelli, L. R.; Santos, A. P.; Aparício, S.; Costa, L. T.; Furtado, C. A. Molecular insights into the production of few-layer graphene in N-Cyclohexylpyrrolidone + water mixtures. *Carbon* **2021**, *171*, 723–738.
- (13) Nuvoli, D.; Valentini, L.; Alzari, V.; Scognamiglio, S.; Bon, S. B.; Piccinini, M.; Illescas, J.; Mariani, A. High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3428–3431.
- (14) Backes, C.; Higgins, T. M.; Kelly, A.; Boland, C.; Harvey, A.; Hanlon, D.; Coleman, J. N. Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 243–255.
- (15) Backes, C.; Paton, K. R.; Hanlon, D.; Yuan, S.; Katsnelson, M. I.; Houston, J.; Smith, R. J.; McCloskey, D.; Donegan, J. F.; Coleman, J. N. Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* **2016**, *8*, 4311–4323.
- (16) Wang, X.; Pakdel, A.; Zhang, J.; Weng, Q.; Zhai, T.; Zhi, C.; Golberg, D.; Bando, Y. Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 662.
- (17) Ponnuel, S.; Prem Ananth, M. Effect of specific surface area of MWCNTs on surface roughness and delamination in drilling Epoxy/Glass Fabric Composite. *Mater. Res. Expr.* **2018**, *5*, 035310.
- (18) Bowlby, L. K.; Saha, G. C.; Afzal, M. T. Flexural strength behavior in pultruded GFRP composites reinforced with high specific-surface-area biochar particles synthesized via microwave pyrolysis. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* **2018**, *110*, 190–196.
- (19) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- (20) Dai, J.-F.; Wang, G.-J.; Ma, L.; Wu, C.-K. Surface properties of graphene: relationship to graphene-polymer composites. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2015**, *40*, 60–71.
- (21) Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W.; Ferreira, P. J.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Cychosz, K. A.; Thommes, M.; Su, D.; Stach, E. A.; Ruoff, R. S. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* **2011**, *332*, 1537–1541.
- (22) Evanoff, K.; Magasinski, A.; Yang, J.; Yushin, G. Nanosilicon-Coated Graphene Granules as Anodes for Li-Ion Batteries. *Adv. En. Mater.* **2011**, *1*, 495–498.
- (23) McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396–4404.
- (24) Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535–8539.
- (25) Lv, W.; Tang, D.-M.; He, Y.-B.; You, C.-H.; Shi, Z.-Q.; Chen, X.-C.; Chen, C.-M.; Hou, P.-X.; Liu, C.; Yang, Q.-H. Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3730–3736.
- (26) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502.
- (27) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis

of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.

(28) Fan, Z.; Wang, K.; Wei, T.; Yan, J.; Song, L.; Shao, B. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon* **2010**, *48*, 1686–1689.

(29) Wang, Y.; Shi, Z.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wang, C.; Chen, M.; Chen, Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13103–13107.

(30) Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Velamakanni, A.; Piner, R. D.; Ruoff, R. S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon* **2010**, *48*, 2118–2122.

(31) Kim, J.; Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J. Visualizing Graphene Based Sheets by Fluorescence Quenching Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 260–267.

(32) Kim, J.; Kim, F.; Huang, J. Seeing graphene-based sheets. *Mater. Today* **2010**, *13*, 28–38.

(33) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. of Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.

(34) Liu, G.-B.; Xiao, D.; Yao, Y.; Xu, X.; Yao, W. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2643–2663.

(35) Terrones, H.; López-Urías, F.; Terrones, M. Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1549.

(36) Cassabois, G.; Valvin, P.; Gil, B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nat. Phot.* **2016**, *10*, 262–266.

(37) Wickramaratne, D.; Weston, L.; Van de Walle, C. G. Monolayer to Bulk Properties of Hexagonal Boron Nitride. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 25524–25529.

(38) Jones, G. A.; Bradshaw, D. S. Resonance Energy Transfer: From Fundamental Theory to Recent Applications. *Front. in Phys.* **2019**, *7*, 1.

(39) Patel, A. S.; Mishra, P.; Kanaujia, P. K.; Husain, S. S.; Vijaya Prakash, G.; Chakraborti, A. Investigating resonance energy transfer from protein molecules to van der Waals nanosheets. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 26250–26255.

(40) Birch, D.; Hungerford, G.; Imhof, R.; Holmes, A. The fluorescence properties of DCM. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 177–184.

(41) Meyer, M.; Mialocq, J.; Rougée, M. Fluorescence lifetime measurements of the two isomers of the laser dye DCM. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 484–490.

(42) Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer: New York, 2007.

(43) Griffin, A.; Nisi, K.; Pepper, J.; Harvey, A.; Szydłowska, B. M.; Coleman, J. N.; Backes, C. Effect of Surfactant Choice and Concentration on the Dimensions and Yield of Liquid-Phase-Exfoliated Nanosheets. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 2852–2862.

(44) Fernandes, T. F. D.; Miquita, D. R.; Soares, E. M.; Santos, A. P.; Cançado, L. G.; Neves, B. R. A. A semi-automated general statistical treatment of graphene systems. *2D Mater.* **2020**, *7*, 025045.

(45) Verhoeven, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2223–2286.

(46) Hughes, H. K. Beer's Law and the Optimum Transmittance in Absorption Measurements. *Appl. Opt.* **1963**, *2*, 937.

(47) Backes, C.; Paton, K. R.; Hanlon, D.; Yuan, S.; Katsnelson, M. I.; Houston, J.; Smith, R. J.; McCloskey, D.; Donegan, J. F.; Coleman, J. N. Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* **2016**, *8*, 4311–4323.

(48) Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press, 1998.

(49) Züttel, A.; Sudan, P.; Mauron, P.; Wenger, P. Model for the hydrogen adsorption on carbon nanostructures. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, *78*, 941–946.

(50) Anju, M.; Renuka, N. Graphene-dye hybrid optical sensors. *Nano-Struct. and Nano-Obj.* **2019**, *17*, 194–217.

(51) Parvez, K.; Yang, S.; Feng, X.; Müllen, K. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *Synth. Met.* **2015**, *210*, 123–132.

(52) Lotya, M.; King, P. J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, J. N. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3155–3162.

(53) Swathi, R. S.; Sebastian, K. L. Resonance energy transfer from a dye molecule to graphene. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 054703.

(54) Swathi, R. S.; Sebastian, K. L. Long range resonance energy transfer from a dye molecule to graphene has (distance)-4 dependence. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 086101.

(55) Zhao, W.; Ghorannevis, Z.; Chu, L.; Toh, M.; Kloc, C.; Tan, P.-H.; Eda, G. Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *ACS Nano* **2013**, *7*, 791–797.

(56) Cong, C.; Shang, J.; Wang, Y.; Yu, T. Optical Properties of 2D Semiconductor WS<sub>2</sub>. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1700767.

## NOTE ADDED AFTER ASAP PUBLICATION

This paper was published on June 19, 2023. In Figure 5, the numbers along the horizontal axis were incorrect for both the main graph and the inset. The corrected version was reposted on June 22, 2023.