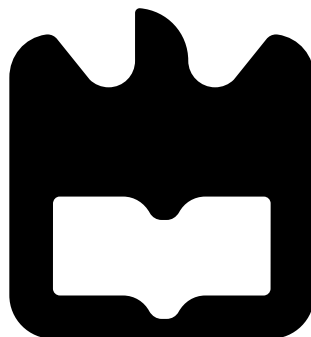




**Joana da Silva
Tavares**

Eletrónica têxtil baseada em grafeno





**Joana da Silva
Tavares**

Eletrónica têxtil baseada em grafeno

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Dr. Helena Alves, Investigadora Principal do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri / the jury

presidente / president

Luis Miguel Rino Cerveira da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

vogais / examiners committee

Helena Cristina Ramos Jerónimo Dias Alves

Investigadora Principal do Departamento de Física da Universidade de Aveiro (orientador)

Ana Maria de Matos Charas

Investigadora do Instituto de Telecomunicações

agradecimentos / acknowledgements

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora, Doutora Helena Alves, pela oportunidade de realizar a minha dissertação neste tema. Além disso, tenho de agradecer não só pelas orientações, mas também pela constante disponibilidade e paciência ao longo de todo o processo.

Deixo um agradecimento à Marta Ferro, pela disponibilidade e auxílio prestado com o SEM. Ao Rui Novais, pela acessibilidade do uso da câmara climática. Agradeço também ao António Fernandes pela disponibilidade e a ajuda prestada com o Raman.

Um obrigado, em particular, ao Ismael Domingos, principalmente pela ajuda a transportar o equipamento do Cicfano para o departamento de materiais. Por fim, e não menos importante aos meus pais, irmão, a todos os meus amigos, docentes e não docentes do Departamento de Física, que estiveram sempre presentes (diretamente ou indiretamente), tornando esta etapa mais fácil, com o apoio e com umas boas piadas para que o meu sorriso estivesse sempre presente.

Palavras-chave

Grafeno, eletrônica têxtil, sensor de umidade, sensor de temperatura, umidade relativa, temperatura, resistência.

Resumo

O grafeno é um semi-metal que está a revolucionar a tecnologia com as suas propriedades únicas como a alta transparência óptica, flexibilidade e condutividade elétrica. Dito isto, o grafeno é mostrado como um candidato incrível para usar em eletrônica flexível. Dentro da eletrônica flexível o nosso foco encontra-se na eletrônica têxtil. Existem vários trabalhos nesta área, relacionados, por exemplo, com têxteis condutores, a que estão associados uma elevada condutividade, excelente flexibilidade e durabilidade. As excepcionais propriedades elétricas, mecânicas e óticas do grafeno, juntamente com a eletrônica têxtil, tornam este tema altamente atrativo para aplicações da eletrônica têxtil. Também, a capacidade de se poder dopar para influenciar a condutividade do material, associada à sua capacidade de deteção da umidade e temperatura, abre portas para um novo mundo de aplicações, como o desenvolvimento de sensores de umidade e temperatura em substratos têxteis. Neste trabalho apresentamos um método de deposição adaptado a soluções de grafeno, em substratos têxteis. As soluções são fornecidas pela universidade de Exeter, esfoliada por *blend shearing*, em paralelo iniciou-se o desenvolvimento de uma solução de grafeno produzida na Universidade de Aveiro. A deposição é feita diretamente em cima das amostras têxteis através da evaporação do solvente a temperatura controlada e a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras são submetidas a testes de umidade e temperatura, em ambiente controlado, mais especificamente os ensaios são feitos numa câmara climática. Esses testes revelam fortes relações entre a umidade/temperatura e a condutividade do material. Eles foram realizados com a intenção de simular a temperatura de umidade relativa corporal e ambiental.

Keywords

Graphene, textile electronics, humidity sensor, temperature sensor, relative humidity, temperature, resistance.

Abstract

Graphene is a semi-metal that is revolutionizing the technology with its unique properties such as high optical transparency, flexibility and electrical conductivity. That said, graphene is shown as an incredible candidate to use in flexible electronics. Within flexible electronics our focus is on textile electronics. There are several works in this area related, for example, to conductive textiles which are associated with high conductivity, excellent flexibility and durability. The outstanding electrical, mechanical and optical properties of graphene along with textile electronics make this subject highly attractive to textile electronics applications. Also, the ability to dope to influence the material's conductivity, coupled with its ability to detect humidity and temperature, opens the door to a new world of applications, such as the development of humidity and temperature sensors on textile substrates. In this work we present a deposition method adapted to graphene solutions in textile substrates. Solutions are provided by the University of Exeter, exfoliated by blend shearing, in parallel, it was started the development of a solution of graphene produced at the University of Aveiro. The deposition is done directly on top of the textile samples by evaporation of the solvent at controlled temperature and at room temperature. The samples are then subjected to humidity and temperature tests in a controlled environment, more specifically the tests are performed in a climatic chamber. These tests reveal strong relations between humidity/temperature and material conductivity. They were performed with the intention to simulate the body and ambient relative humidity and temperature.

Conteúdo

Conteúdo	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
1 Introdução	1
2 Introdução ao grafeno	2
2.1 Importância e Propriedades	2
2.2 Produção do Grafeno	4
2.3 Espectroscopia Raman	6
2.4 Propriedades de transporte	7
2.5 Aplicações	9
3 Eletrónica têxtil	11
3.1 Mercado e aplicações	12
4 Sensor de humidade e temperatura	15
4.1 Temperaturas e humidades de interesse	15
4.2 Sensor de Humidade	17
4.3 Sensor de Temperatura	18
4.4 Exemplo de construção de um sensor de temperatura e humidade	19
4.5 Previsão do comportamento do sensor têxtil de grafeno a realizar à temperatura e à humidade	20
5 Procedimento Experimental, Resultados e Discussão	21
5.1 Solução de grafeno	21
5.2 Tensão superficial	24
5.2.1 Procedimento	25
5.3 Eléctrodos têxteis	27
5.3.1 Deposição	28
5.4 Caracterização eléctrica do eléctrodo têxtil	29
5.5 SEM	33
5.6 Sensor de humidade e temperatura	36
6 Conclusão	41

A Variação da temperatura e humidade relativa para cada amostra	43
Bibliografia	45

Lista de Figuras

2.1	O grafeno é um material 2D, que pode originar outros materiais com diferentes dimensionalidades: como numa esfera de fulereno (0D); enrolar num nanotubo de carbono (1D); ou empilhar em várias camadas formando a grafite (3D) [1].	2
2.2	Estrutura eletrónica do grafeno. a) Estrutura de banda do grafeno. b) Cones de Dirac espelhados verticalmente, com energia de Fermi, E_F , nula à temperatura do 0 absoluto. Adaptado de [2].	3
2.3	Principais métodos de produção do grafeno. Adaptado de [3].	4
2.4	Espetros Raman: a) espectro correpondente ao limite de monocamada do grafeno; b) comparação dos espetros de grafite e grafeno; c) comparação da banda 2D com diferentes números de camadas. Adaptado de [2, 4].	6
2.5	Estrutura cristalina hexagonal do grafeno: a) parâmetros de rede a_1 e a_2 , posições atómicas A e B não equivalentes da base diatómica a vermelho e azul; b) rede recíproca e zona de Brillouin com parâmetros de rede recíproca b_1 e b_2 , pontos Dirac K e K' nos cantos da zona de Brillouin, com M sendo o ponto médio do limite da zona de Brillouin e τ , o centro da zona de Brillouin. Adaptado de [2].	7
2.6	Propriedades e aplicações do grafeno. Adaptado de [5].	10
3.1	Evolução do mercado global de têxteis inteligentes, por região, 2014-2024 (milhões de USD). Adaptado de [6].	12
3.2	<i>SmartShirt System</i> . Adaptado de [7].	13
4.1	Variação da humidade e da temperatura em Portugal continental: a) variação da humidade relativa de 2011 a 2040; b) variação da humidade relativa de 1971-2000; c) variação da temperatura de 2011 a 2040; d) variação da humidade relativa de 1971-2000 [8].	16
4.2	Sensor. Adaptado de [9].	19
5.1	Sonicador de ponta vibratória. Adaptado de [10].	22
5.2	Espetro Raman do Cholato de Sódio. Adaptado de [11].	23
5.3	Espetros Raman da solução de grafeno, com identificação das posições das bandas características do grafeno e do cholato de sódio a tracejado. Espetros: 1, 2 e 3 são espetros retirados aleatoriamente em diferentes zonas do filme, respetivamente: a) orla; b) centro.	23
5.4	Modelo OCA 20 da <i>Data Physics Instruments</i> .	25
5.5	Função envelope de molhabilidade para o têxtil,	27
5.6	Molde utilizado para cortar o tecido.	27

5.7	Passos para obter elétrodo têxtil: a) amostra têxtil cortada segundo o molde; b) limpeza da amostra; c) secagem da amostra a 40 °C, na incubadora; d) deposição da solução de FLG na amostra, onde esta é deixada a evaporar a uma temperatura controlada de 40 °C; e) amostra revestida com grafeno.	28
5.8	Amostra 1: a) amostra 1 antes de ser esticada com uma camada brilhante visível de chocolate de sódio por cima, dentro da circunferência a tracejado; b) amostra 1 após ter sido esticada, camada brilhante e dura devido ao chocolate de sódio inexistente a olho nu e por conseguinte amostra mais maleável. . . .	29
5.9	Caracterização elétrica para cada amostra após a deposição de 10 mL da solução de FLG.	30
5.10	Evolução das resistências das amostras 1, 2, 1Q e 2Q a diferentes quantidades de solução depositadas.	30
5.11	Dispositivo de <i>stretching</i>	31
5.12	Resistências das amostras 2 e 2Q ao longo de pulsos de estiramento: a) antes da lavagem; b) depois da lavagem.	32
5.13	Estabilidade dos elétrodos têxteis.	33
5.14	SEM do tecido sem deposição de solução de FLG b) ampliação da imagem a).	33
5.15	SEM das amostras 1, 2, 1Q e 2Q nas mesmas condições de visualização: a) e c) amostras não lavadas (1 e 1Q); b) e d) amostras lavadas (2 e 2Q).	34
5.16	Análise EDS das amostras 1, 1Q, 2 e 2Q, respetivamente.	36
5.17	Câmara climática ' <i>Reach-In</i> ', gama de câmaras Aralab.	37
5.18	Variação da temperatura e da humidade relativa para a amostra cm1Q. . . .	38
5.19	Variação da corrente com a temperatura e humidade relativa para uma tensão fixa de 5V.	38
5.20	Sensibilidade das amostras cm1, cm1Q, cm2 e cm2Q à temperatura e à humidade relativa.	39

Lista de Tabelas

5.1	Valores de tensão superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) para algumas amostras líquidas.	26
5.2	Valores de tensão superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) para a amostra sólida.	26
5.3	Quadro resumo das amostras realizadas, condições de evaporação para cada amostra e o número de deposições de solução de FLG efetuadas.	28
5.4	Evolução das resistências das amostras 1, 1Q, 2 e 2Q após deposição de 15 e 20 ml de solução de FLG da Exeter	31
A.1	Resistência das amostras cm1, cm2, cm1Q e cm2Q submetidas a diferentes temperaturas, com uma humidade relativa fixa, 65 %.	43
A.2	Resistência das amostras cm1, cm2, cm1Q e cm2Q submetidas a diferentes humidades relativas, com uma temperatura fixa, 40 °C.	44

Capítulo 1

Introdução

A eletrônica têxtil é uma forma de eletrônica, flexível, integrada em têxteis. Os dispositivos eletrônicos habituais baseados em silício, rígidos, não permitem a completa integração em têxteis, ou outros substratos igualmente flexíveis e elásticos, com o acréscimo de que estes não podem ser lavados. Além disso não apresentam uma durabilidade, conforto, nem leveza como os dispositivos pretendido [12]. O interesse por esta área tem crescido continuamente, com o desenvolvimento de dispositivos têxteis como sensores, transístores e células solares. A eletrônica têxtil pode ter aplicações em inúmeros campos, como na saúde, no setor de segurança ou até na moda [13].

O objetivo desta tese passa por construir um sensor têxtil de humidade e temperatura flexível, recorrendo ao grafeno. O grafeno é um material bidimensional, que embora muito recente, já revelou ter propriedades incríveis para o mundo da eletrônica flexível, aliando propriedades como a flexibilidade, transparência, com uma elevada condutividade elétrica e força mecânica [14]. Por isso, o grafeno é um excelente candidato para a eletrônica têxtil.

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. Para além da introdução, o segundo capítulo está destinado ao grafeno, às suas propriedades mecânicas e à razão de ser um material recente, mas tão promissor na ciência. Neste capítulo serão também expostas as suas propriedades de transporte, bem como as diferentes técnicas existentes de deposição do grafeno e serão referidas as vastas possibilidades de aplicações deste material. O terceiro capítulo explica o que é a eletrônica têxtil e as suas vantagens perante os dispositivos comuns, assim como expôr os desafios e problemas e mostrar algumas soluções propostas aos mesmos. Para além disto, serão mencionadas as vantagens dos elétrodos têxteis baseados em grafeno e também será analisado o mercado e as perspetivas futuras. No quarto capítulo, será discutido o objetivo da tese: realização de um sensor de humidade e temperatura e as potenciais aplicações. Serão explicados os conceitos de temperatura e humidade, para aplicações de monitorização de condições ambientais e assistência médica. Aqui será estudado como se pode integrar este sensor no têxtil e a exploração de elétrodos têxteis baseados em grafeno sensíveis às variações na temperatura e humidade. Posto isto, segue-se o quinto capítulo que tem como visão a parte prática desta tese, ou seja a construção do sensor. Todos os passos que levam ao sensor, como o desenvolvimento da solução de grafeno, a técnica de deposição escolhida para a concretização dos elétrodos têxteis e finalmente a construção do sensor. Por fim, o sexto e último capítulo, a conclusão, onde se pretende resumir e avaliar o sucesso dos resultados obtidos e definir perspetivas futuras.

Capítulo 2

Introdução ao grafeno

2.1 Importância e Propriedades

O grafeno é um cristal atômico de duas dimensões (2D) cuja estrutura consiste numa só camada de átomos de carbono dispostos numa rede hexagonal, a partir do qual se pode construir outros materiais de diferentes dimensionalidades como está presente na Figura 2.1 [14, 1]. Foi o primeiro material 2D a ser descoberto, o que permitiu o acesso a um novo mundo e rico da física quântica com simples ensaios e condições experimentais [15].

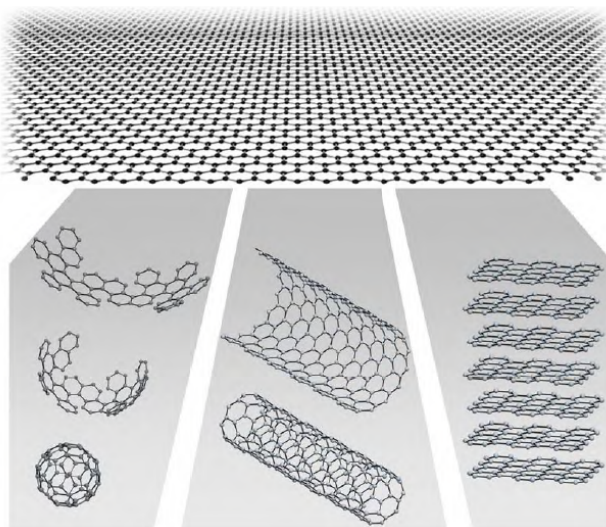


Figura 2.1: O grafeno é um material 2D, que pode originar outros materiais com diferentes dimensionalidades: como numa esfera de fulereno (0D); enrolar num nanotubo de carbono (1D); ou empilhar em várias camadas formando a grafite (3D) [1].

É um material quase invisível, devido à sua espessura tão reduzida. A sua transparência, bem como a sua condutividade e flexibilidade, tornam o grafeno num ótimo candidato para a eletrónica flexível. Este material tornou-se muito popular, devido às suas propriedades físicas e à sua estrutura de banda distintiva. O grafeno é um semi-metal que apesar da sua estrutura eletrónica simples apresenta peculiaridades como o seu hiato nulo e bandas de energia em forma de cone, conhecido como o cone de Dirac [2, 14].

O comportamento do grafeno difere de outros compostos de carbono, como a grafite que se comporta como um metal ou o diamante que é um isolador. A banda de condução e de valência do grafeno são representadas por dois cones Dirac com pontos em que se tocam, como é possível observar na Figura 2.2 [2].

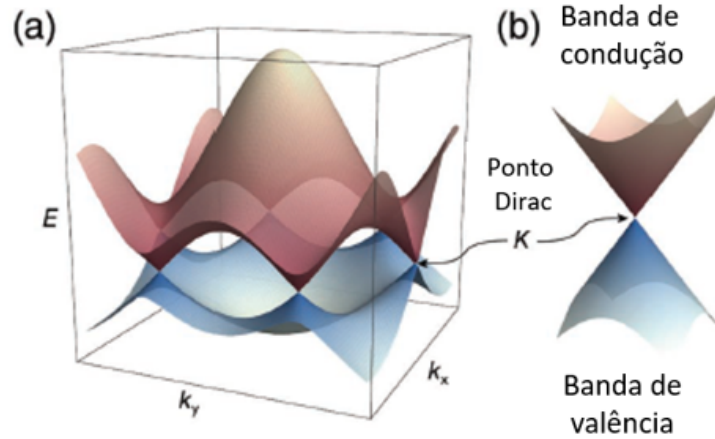


Figura 2.2: Estrutura eletrônica do grafeno. a) Estrutura de banda do grafeno. b) Cones de Dirac espelhados verticalmente, com energia de Fermi, E_F , nula à temperatura do 0 absoluto. Adaptado de [2].

No grafeno, os elétrons propagam-se através da sua estrutura hexagonal, onde perdem a sua massa efetiva, comportando-se assim como as quase-partículas férmions de Dirac. Estas quase-partículas podem ser vistas, como neutrinos com a carga do elétron, e [16].

A qualidade das propriedades elétricas do grafeno destacam-se de tal forma que os portadores de carga podem ser sintonizados de forma ambipolar continuamente entre os elétrons e buracos, com uma concentração de 10^{13} cm^{-2} e uma mobilidade de $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mesmo à temperatura ambiente [1]. Esta mobilidade, μ , pode ser melhorada com a eliminação de defeitos sendo que o grafeno apresenta uma elevada mobilidade intrínseca, que pode atingir $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que são duas a três ordens de grandeza superiores à observada em outros materiais semicondutores, como o silício [4, 2].

Outro indicador da qualidade eletrônica do grafeno é a observação do efeito de Hall quântico à temperatura ambiente [1]. A condutividade de Hall é dada por:

$$\sigma_{xy} = \pm \frac{4e^2}{h(N + 1/2)} \quad (2.1)$$

onde N é o índice de nível de Landau [4]. A condutividade térmica do grafeno também é elevada, acima dos $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, uma vez que há pouca ou nenhuma dispersão de fonões que estão envolvidos na transferência de calor [14, 16]. Este material apresenta um elevado módulo de Young, ou seja este material possui uma boa flexibilidade/ elasticidade. Foram feitos testes que mostraram que o grafeno sem defeitos apresenta um módulo de Young de 1.0 TPa e uma força de fratura de 130 GPa , superior aos valores do módulo de Young apresentados pelo silício, que podem variar entre os 130 e 180 GPa [4, 17]. A sua incrível força e flexibilidade permitem a sua integração em dispositivos flexíveis e torna-se bastante útil para aplicações em sistemas eletromecânicos. Além de que, com a sua membrana robusta

e flexível, o grafeno fornece imensas possibilidades para a modificação ou funcionalização da sua estrutura. A sua superfície de área específica é larga, com o valor de $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tendo especial interesse para funcionalização de superfícies, pois permite uma grande adsorção à superfície. Tem uma transmitância ótica perto de 100%, aproximadamente 97.7% na zona do visível do espectro eletromagnético, pelo que a radiação é transmitida quase na sua totalidade. Acredita-se que o grafeno é dos materiais mais fortes e ainda assim é um material muito leve. O seu tamanho, formato e a sua transparência, apresentam-se como vantagens que diferem dos materiais condutores mais comuns, como o cobre, que ao contrário do grafeno não consegue suportar elevadas densidades de corrente elétrica. Fazendo crer que este material orgânico seja de facto um material promissor para dispositivos eletrónicos de elevado desempenho [2, 4, 14].

2.2 Produção do Grafeno

Existem diversos métodos de produção de grafeno, obtendo-se uma qualidade de material variável [3]. Na Figura 2.3 são visíveis diferentes métodos de produção, usados para obter grafeno monocada ou de poucas camadas, que serão explicados sucintamente. Apesar de só serem apresentadas estas técnicas, existem outros métodos e 'variedades' de grafeno como: óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, grafeno multicamada, entre outros.

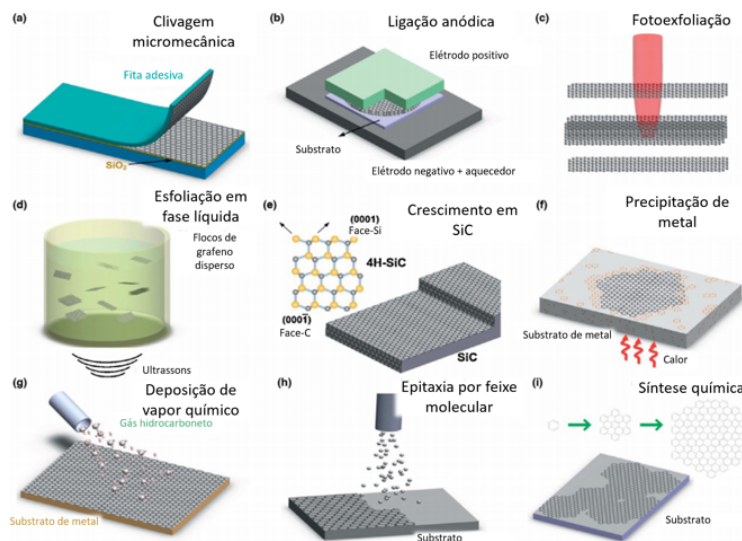


Figura 2.3: Principais métodos de produção do grafeno. Adaptado de [3].

O primeiro, clivagem micromecânica ou também denominado de por método de *scotch tape* (fita-cola da marca scotch). Este foi o primeiro método a ser usado e a conseguir isolar o grafeno. Baseia-se na remoção da camada superior da grafite com fita adesiva, que depois é transferido para um dado substrato [18]. Na imagem b) da Figura 2.3, observa-se produção de grafeno por ligação anódica. Neste método, a grafite é pressionada entre dois eletrodos, num substrato de vidro, sobre aquecimento. Aplicando uma tensão positiva num contacto, gera-se uma carga negativa que é acumulada no vidro, provocando a decomposição de impurezas de Na_2O em iões de Na^+ e O_2 , no vidro. O ião de sódio move-se em direção ao outro contacto, enquanto que o O_2 permanece na interface vidro-grafite, estabelecendo assim um campo elétrico. Então, algumas camadas de grafite e de grafeno aderem ao vidro por interação

eletrostática [19]. A fotoexfoliação, 2.3 c), é um processo onde é incidido um feixe laser sob a grafite. Os pulsos do laser são usados para a remoção ou esfoliação de flocos de grafite camada a camada [19].

O processo seguinte é o mais importante nesta dissertação, porque foi o método utilizado: esfoliação em fase líquida, representado na imagem d). Neste método, flocos de grafite são dispersos num solvente por um processo mecânico, por exemplo, sonicação. A escolha do solvente é importante, uma vez que os parâmetros corretos de solubilização determinam a eficácia da esfoliação da grafite. Os solventes ideais para obter grafeno ou possuem um ponto de ebulição elevado ou são muito corrosivos e instáveis (como é o caso do ácido clorossulfúrico). Com este obstáculo, surgiram estratégias para aumentar a concentração de solução de grafeno por sonicação em solventes que possuam um baixo ponto de ebulição, como a água, solvente usado nesta dissertação. Essa estratégia passa pelo uso auxiliar de surfatantes ou agentes poliméricos. O uso de surfatantes específicos são eficazes no fornecimento de soluções coloidais com boas concentrações de grafeno. A maior parte dos tensoativos são isolantes, o que implica, após a formação do filme ou processamento do dispositivo, a lavagem do mesmo para eliminar os resíduos de surfatantes. As maiores vantagens deste processo são a sua simplicidade, o facto de não oxidar e reprodutibilidade em grande escala. Por outro lado este método tem um baixo rendimento de produção de grafeno e apresenta uma baixa dispersão [3].

Na imagem e) é possível observar o método de crescimento no SiC, que se baseia no recozimento das superfícies de Si e C, a altas temperaturas (superior a 1000 °C) sob ultra alto vácuo, que provoca a evaporação do Si [19]. Para o método de precipitação de metal, imagem f), é utilizado carbono que pode ser depositado numa superfície metálica por várias técnicas, como deposição física por vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD), ou por deposição de vapor químico (*Chemical Vapour Deposition*, CVD), entre outros. Após a deposição de carbono no substrato, ocorre difusão entre o carbono depositado e o substrato metálico a altas temperaturas, seguindo-se assim a precipitação de grafeno após o arrefecimento [19]. Para o caso de se pretender realizar eléctrodos flexíveis transparentes, a deposição por CVD, imagem g), é um dos métodos mais apropriados [3]. É um processo muito utilizado para depositar ou crescer filmes finos, cristalinos ou amorfos, através de precursores sólidos, líquidos ou gasosos de diferentes materiais. O precursor escolhido varia consoante o objetivo, a qualidade do material, espessura e estrutura necessária. Na técnica de CVD existem diferentes métodos: térmico, reativo, plasma, entre outros. A principal diferença no equipamento de CVD é o sistema de fornecimento de gás. Como noutros materiais, o crescimento do grafeno pode ser realizado usando diferentes câmaras de crescimento de precursores (líquidos, gases, sólidos) numa ampla gama de pressões e substratos. Este processo baseia-se na deposição do gás sobre um substrato metálico [19].

A epitaxia por feixe molecular, Figura 2.3 h), baseia-se na incidência de feixes de elementos atômicos que chocam entre si no substrato. É difícil impedir que o carbono seja depositado em áreas onde o grafeno já cresceu. É improvável que a epitaxia por feixe molecular possa ser usada para desenvolver grafeno monocamada de elevada qualidade de forma competitiva com os outros processos já discutidos [19]. Por fim, o grafeno também pode ser sintetizado quimicamente como se vê na imagem i) da Figura 2.3. O grafeno pode ser formado a partir de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos interconectados (PAHs), que são segmentos de grafeno bidimensionais muito pequenos. Esta abordagem é atraente devido à sua alta versatilidade e compatibilidade com várias técnicas de síntese orgânica. Recentemente, os maiores pontos quânticos de grafeno coloidal estáveis foram sintetizados usando uma rota química baseada no benzeno. No entanto, o tamanho dos pontos de grafeno crescentes é limitado devido à

solubilidade decrescente à medida que o tamanho aumenta, bem como a um número crescente de possíveis reações paralelas, sendo ainda um grande desafio a síntese orgânica de moléculas de grafeno com formas, tamanhos e estruturas controláveis [2].

2.3 Espetroscopia Raman

Após a produção do grafeno, é necessário verificar a estrutura do mesmo. A espectroscopia Raman é uma forma de distinguir com precisão a qualidade do cristal, a espessura da camada e a deformação mecânica do grafeno. A espectroscopia de Raman é uma técnica utilizada para visualizar os modos vibracionais, rotacionais e outros de baixa frequência. Esta técnica baseia-se na dispersão inelástica da luz monocromática, que interage com vibrações moleculares [2, 20].

Para uma posterior análise dos espectros obtidos com os dados métodos de produção é necessário ter em mente o espectro do grafeno. Por inspeção direta da Figura 2.4 imagem a), podemos concluir que existem três picos distintivos de interesse. No espectro está apresentado o primeiro pico aos 1350 cm^{-1} , aproximadamente, chamado de banda D. A origem deste pico são fonões na zona de limite de primeira ordem. No grafeno sem defeitos este pico não existe, logo esta banda é usada para analisar a qualidade do grafeno. O pico situado nos 1580 cm^{-1} corresponde à banda G. Esta banda é gerada pelas vibrações óticas no plano. Aos 2700 cm^{-1} , aproximadamente, encontra-se a banda 2D, correspondente aos fonões de limite da zona de segunda-ordem [4]. O espectro de grafeno pode ainda apresentar um outro pico máximo, mas mais pequeno que os restantes, correspondente D', que se situa perto dos 1620 cm^{-1} [2].

Para além da qualidade do grafeno, a partir do espectro de Raman é possível ainda verificar a alteração do número de camadas no grafeno, uma vez que à medida que o número de camadas aumenta a relação entre a alturas das bandas é alterada, aumentando a largura máxima a meia altura (FWHM) do pico 2D e associada a uma deslocação na sua posição para números de onda superiores[2, 4]. A posição e a razão de altura dos picos entre as bandas G e 2D variam consoante o número de camadas. A intensidade relativa do pico G é de 10% a 50% da altura do pico 2D para monocamadas e aproximadamente equivalente para bicamadas. Se o número de camadas de grafeno for superior (> 2), ou estivermos perante grafite, o pico G é superior ao pico 2D, como se encontra visível na imagem b) da Figura 2.4 [2]. A deformação mecânica no grafeno também pode ser analisada pelo espectro através dos desvios e o desdobramento dos modos Raman [4].

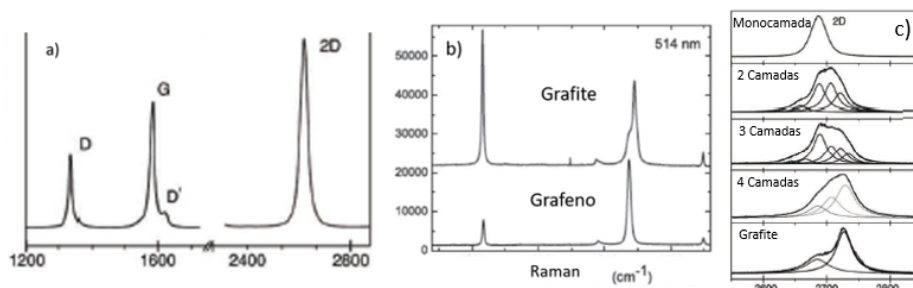


Figura 2.4: Espectros Raman: a) espectro correspondente ao limite de monocamada do grafeno; b) comparação dos espectros de grafite e grafeno; c) comparação da banda 2D com diferentes números de camadas. Adaptado de [2, 4].

2.4 Propriedades de transporte

A compreensão e controlo das propriedades de transporte do grafeno são fundamentais na incorporação dos dispositivos nano-eletrónicos e nano-fotónicos [21]. A estrutura de banda do grafeno é resultado da simetria na sua unidade celular, com dois pontos da rede equivalentes, com um comprimento de ligação carbono-carbono de 1,4 Å e parâmetro de rede de 2,46 Å [2, 21].

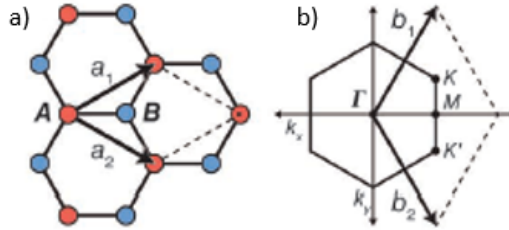


Figura 2.5: Estrutura cristalina hexagonal do grafeno: a) parâmetros de rede a_1 e a_2 , posições atômicas A e B não equivalentes da base diatômica a vermelho e azul; b) rede recíproca e zona de Brillouin com parâmetros de rede recíproca b_1 e b_2 , pontos Dirac K e K' nos cantos da zona de Brillouin, com M sendo o ponto médio do limite da zona de Brillouin e Γ , o centro da zona de Brillouin. Adaptado de [2].

Pela Figura 2.5, é possível concluir que a rede hexagonal unitária do grafeno é degenerada devido às posições atômicas A e B, que não são equivalentes. A base diatômica leva a um grau adicional de liberdade para os estados portadores. Ou seja as excitações eletrónicas de baixa energia (no grafeno) obedecem a 2 + 1 dimensões da equação de Dirac, com os buracos a desempenharem o papel dos positrões e o spin, designado de pseudospin, correspondente ao grau de liberdade adicional. Isto é derivado do Hamiltoniano presente em 2.2 que descreve a natureza quiral destas quase-partículas que se comportam como fermiões de Dirac sem massa, evidentes no termo do spinor de Pauli.

$$\hat{H} = \hbar V_F \begin{bmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{bmatrix} = \hbar V_F \vec{\sigma} \vec{k} \quad (2.2)$$

O momento da quase-partícula é dado por \vec{k} , $\vec{\sigma}$ corresponde à matriz de Pauli 2D e a velocidade de Fermi, V_F , independente de k , equivale à velocidade da luz. Os dois pontos de rede desigual levam aos pontos recíprocos K e K' no limite da zona de Brillouin, dois vales distintos com pseudospins opostos. Se um eletrão viaja numa direção no vale K, um buraco com um pseudospin oposto viaja na direção oposta no vale K'. À medida que o número de camadas aumenta, este processo é mais complicado, pois cada camada contribui com dois pseudospins. Assim, para n camadas, temos um total de $2 \times n$ estados [1, 2, 22].

As propriedades e desempenho eletrónico do grafeno, dependem de fatores como as técnicas de produção e síntese. O grafeno produzido epitaxialmente sob um substrato, pode ter um *gap* induzido pelo próprio substrato. Em dispositivos construídos deste modo, o ponto de neutralidade de carga pode ser desviado provocando a um retardamento da transcondutância dos eletrões, o que leva a uma menor mobilidade no regime devido à dopagem. As espécies adsorvidas podem ser manipuladas para controlar o grafeno. No grafeno em suspensão livre,

o seu comportamento físico é instável e tende a enrolar-se, o que pode levar a um impacto nas suas propriedades eletrônicas. A suspensão do grafeno em monocamada atenua os efeitos que o substrato podia causar, permitindo que a mobilidade elétrica seja superior. Contudo, a falta de um suporte físico (substrato), pode levar à rutura da camada única. As propriedades de transporte elétrico do grafeno dependem da temperatura, usando-se baixas temperaturas para medir as propriedades fundamentais dos materiais. Em amostras suspensas a baixas temperaturas, o caminho livre médio aumenta para a ordem de micrómetros, sugerindo transporte quase balístico [2]. No grafeno, a mobilidade apresenta uma ligeira dependência com a temperatura T , o que significa que μ a 300 K é limitada pela presença de impurezas. Mesmo em grafeno dopado, a μ permanece elevada, até mesmo com um alto valor das concentrações dos portadores de carga (ou seja maior que 10^{12} cm^{-2}). Isto traduz-se no transporte balístico em escala submicrométrica (até $\pm 0,3 \mu\text{m}$ em 300 K) [1]. Então, a dependência da temperatura é semelhante aos metais, a condutividade diminui com o aumento da temperatura devido essencialmente à dispersão elétron-fonão. No grafeno suspenso, perto do ponto Dirac a condutividade diminui com a diminuição da temperatura [2]. Para uma elevada densidade de portadores de carga observa-se um comportamento metálico, devido à dispersão elétron-fonão. No entanto, para $N=0$, ponto Dirac, no grafeno suspenso verifica-se o aumento da resistividade com a diminuição da temperatura, indicando que a dependência da temperatura depende da amostra e que o transporte no ponto de Dirac é dominado por dispersão extrínseca [23].

A estrutura eletrônica do grafeno altera-se rapidamente com o número de camadas. Aproxima-se do limite 3D, da grafite, em apenas 10 camadas. Apenas o grafeno monocamada e, em aproximação, a sua bicamada possuem espectros eletrônicos simples. Para 3 ou mais camadas, os espectros ficam mais complexos devido ao acréscimo de vários portadores de carga, que surgem com o número de camadas, começando a existir uma sobreposição entre as bandas de condução e de valência. Estruturas mais espessas (mais camadas), devem ser consideradas como filmes finos de grafite [1].

Quando o grafeno é quimicamente modificado com outros compostos (dopado), também são provocadas alterações nas suas propriedades. Por exemplo, a hidrogenação causa uma transição para um estado isolante do metal, da mesma forma, o grafeno com flúor é um análogo bidimensional do Teflon, que é um bom isolante elétrico. Do mesmo modo, a dopagem por substituição, tipicamente com boro ou nitrogénio, remove ou adiciona um elétron, respectivamente, provocando a quebra da simetria estrutural e as bandas eletrônicas do grafeno, criando uma transição metal-isolante. Os isótopos de carbono (isto é, ^{13}C) também podem ser introduzidos durante o crescimento para fins de observação, ou para obter melhor condutividade térmica [2]. A água também reage com o grafeno, alterando as suas propriedades elétricas. Por exemplo, a água e outras espécies que se encontram no ar são adsorbidas pelo grafeno. O tipo de interações grafeno-água dependem das propriedades hidrofóbicas da superfície do mesmo, uma vez que o grafeno monocamada limpo é considerado hidrofílico, mas à medida que se aumenta o número de camadas, o grafeno fica mais hidrofóbico. A maior parte das aplicações requerem que o grafeno seja aplicado num substrato. Este pode comportar-se como “transparente” às propriedades de molhabilidade do substrato, em cujo caso a transparência de molhabilidade do grafeno se decompõe quando colocado em substratos super hidrofóbicos ou super hidrofílicos. Existem estudos sobre o efeito de vapor de água nas propriedades eletrônicas do grafeno, verificando alteração nas mesmas propriedades. A mudança na resistência do grafeno é uma consequência das alterações nas concentrações de portadores de carga e mobilidade, induzidas pela água. A mudança nas concentrações devido à água, depende do substrato e da dopagem induzida pelo substrato. Por exemplo, a mudança

do tipo de dopagem do grafeno, tipo-n para tipo-p, resulta numa mudança para um grafeno mais hidrofílico, pois o ângulo de contacto entre a água e o grafeno diminui de 78° para 60°. Nestes estudos, foi averiguado que após a exposição de diferentes amostras à humidade relativa de 60 % , a concentração de portadores de carga não atingiu os valores medidos com o ar ambiente, indicando que a água sozinha não é responsável pela dopagem no grafeno. Deste modo é esperado que, a humidade do ar altere a resistência do grafeno sem dopagem induzida pelo substrato, havendo adsorção das moléculas na sua superfície, provocando uma diminuição da resistência com o aumento da humidade relativa. Com o grafeno depositado num substrato, irá também depender da dopagem induzida por este. Por exemplo no grafeno CVD transferido para um substrato Si/SiO₂, o substrato induz uma dopagem tipo-p e foi verificado que à medida que a humidade relativa aumenta, havia um aumento dos portadores de carga [24].

2.5 Aplicações

O grafeno apresenta elevada mobilidade eletrónica à temperatura ambiente, uma das potenciais aplicações do grafeno é em transístores. Devido à sua estrutura de banda, os portadores de carga são bipolares, pelo que os eletrões e os buracos podem ser sintonizados pelo campo elétrico da porta. Os transístores de efeito de campo precisam de um estado desligado (para desligar a corrente), para tal é necessário que o material possua um hiato de energia superior à energia da excitação térmica. Tendo um hiato nulo, têm que ser arrançadas soluções para que o grafeno possa ser usado em FETs. Uma possível solução é a introdução de defeitos no grafeno, por exemplo através da criação de nanofitas de grafeno confinado lateralmente, ou distorções na estrutura, que irão provocar um hiato. Outra possível solução é crescer epitaxialmente grafeno num substrato de SiC, que devido à interação com o substrato pode provocar uma divisão das bandas até 0,26 eV [2, 4]. Os FETs de grafeno com $\mu_{poliSi} < 5000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, apresentaram valores experimentais referentes à mobilidade de duas ordens de magnitude superior em relação aos FET de Si ($\mu_{poliSi} < 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [4, 25]. O grafeno também pode ser aplicado em transístores de alta frequência e transístores lógicos, com aplicação em comunicação, nomeadamente em transmissão via *wireless* e processamento de sinal [2, 14].

O grafeno consegue detetar desde gases a biomoléculas, devido à variação da condutância em função da extensão da adsorção da superfície. A resposta química é dada pela transferência de carga entre as moléculas adsorvidas e o grafeno. À medida que as moléculas adsorvem à superfície do grafeno, ocorre uma transferência de carga entre as moléculas e o grafeno, que terá um comportamento como dador ou aceitador conforme o tipo de moléculas, provocando uma alteração no nível de Fermi, na densidade de portadores de carga e na resistência elétrica. Isto pode ser usado para reconhecer bactérias, como um detetor de ADN reversível, ou um transístor molecular específico de polaridade para adsorção da proteína/ADN [4].

Uma outra aplicação, pode ser no uso de filmes transparentes condutores. Estes filmes transparentes condutores podem ser utilizados como elétrodos (elétrodos transparentes) para células solares, ecrans de cristais líquidos (*Liquid Crystal Display* LCDs), e para díodos emissores de luz orgânicos, OLEDs [16, 4, 26]. Estes filmes transparentes condutores são usados para aplicações eletrónicas flexíveis e transparentes como janelas inteligentes, dispositivos de *touch-screen* e papel eletrónico. Para os dispositivos de *touch screen* é necessário um método de produção mais dispendioso, o método de CVD, pois a sua durabilidade é bastante su-

perior a qualquer candidato disponível. Estes dispositivos necessitam de ter as seguintes características: uma elevada transmitância ótica, acima dos 90%, e uma baixa resistência de folha, porque afetam a extração da luz, a injeção de portadores de carga e, por conseguinte a eficiência destes dispositivo. Ambas as características podem ser encontrados no grafeno, como já foi referido [14, 27].

Outros exemplos de aplicações do grafeno são em sensores químicos e aplicações baseadas em sistemas microeletro-mecânicos (MEMs). Como todos os dispositivos de micro e nano eletrónica, os MEMs são dispositivos e estruturas que são realizados através de técnicas de microfabricação que podem ter aplicações, por exemplo, na área da saúde, como em métodos minimamente invasivos na medicina. Por exemplo permitem que dispositivos cirúrgicos reduzidos a uma escala muito pequena facilitem o acesso a áreas mais delicadas, como regiões do cérebro. Estes podem atuar como sensores e atuadores. [16, 28]. O grafeno, também apresenta aplicações na fotónica, como por exemplo: fotodetetores, modulador ótico, lasers em modo THz, com aplicações concretas em espectroscopia, bio-medicina e ainda em aplicações de segurança [14]. Este material apresenta um baixo custo, o que é um factor apelativo para a indústria [16]. Em forma sintética está apresentado na Figura 2.6, inúmeras possibilidades de áreas de aplicação do grafeno e as propriedades exploradas.



Figura 2.6: Propriedades e aplicações do grafeno. Adaptado de [5].

Capítulo 3

Eletrónica têxtil

A eletrónica têxtil, permite integrar dispositivos eletrónicos em objetos presentes no dia-a-dia humano, como por exemplo roupa, sofás ou outros objetos com têxteis. Estes dispositivos embutidos no têxtil, permitem uma forma de eletrónica que é confortável, leve e impercetível [29]. Com a eletrónica têxtil, pretende-se criar dispositivos novos, ou outros que desempenham funções já desenvolvidas noutros sensores/atuadores, mas que ao contrário destes, apresentam desvantagens como a rigidez e a falta de elasticidade. Como os sensores mais usais, estes detetam um dado sinal e emitem uma resposta. Mas o desenvolvimento destes dispositivos requer avanços nos materiais e processos de fabricação, pois eles exigirão flexibilidade, aliada a propriedades elétricas dos semicondutores e metais [12].

Para a eletrónica têxtil, as fibras condutoras são um componente importante, uma vez que podem ser utilizadas como fios de ligação entre componentes eletrónicos (baseados em têxteis), mas também podem servir de elemento na construção dos dispositivos eletrónicos têxteis. Estas fibras podem ser usadas como elétrodos, quer seja para transístores de efeito de campo, quer para díodos emissores de luz, ou ainda para dispositivos fotovoltaicos [13]. Na escolha dos materiais usados na fabricação é necessário ter em consideração a possibilidade destes conferirem uma boa estabilidade ambiental e segurança nos dispositivos. Os dispositivos feitos de fibras com materiais condutores como polímeros condutores, metais, materiais baseados em carbono e grafeno, normalmente possuem uma melhor performance eletrónica. Estão também associados a tensões operacionais mais baixas, o que é importante a ter em consideração no design de circuitos de baixa potência e consumo energético [30].

A abordagem mais comum para obter fibras condutoras consiste na mistura de uma matriz polimérica isolante com um componente condutor, como é o caso do PEDOT:PSS (polímero condutor), ou por exemplo nanopartículas de prata. Normalmente este tipo de fibras são produzidas por fiação húmida (*wet-spinning*) de uma suspensão do polímero com um condutor, ou por *electrospinning* [13]. *Electrospinning* é uma técnica de baixo custo, onde é aplicada uma alta tensão à solução de polímero que é ejetada em forma de fibra, havendo interação entre o polímero e um campo elétrico externo [31]. Ambas as técnicas requerem grande consumo de materiais dispendiosos provocando a perda de transparência e flexibilidade. Outro método é impregnar/revestir fibras têxteis com materiais condutores após a sua fabricação. Este método tem sido usado para fibras, fios/tecidos altamente porosos. Os materiais condutores como o alumínio, nanotubos de carbono e grafeno são exemplo de materiais que estão envolvidos neste último método. No entanto, este método apresenta limitações, por exemplo: fibras e tecidos com muitos filamentos, quando comparados com as fibras revestidas antes

ou durante a fabricação, tendem a perder mais facilmente o preenchimento condutivo e podem representar preocupações ambientais no fim de vida. Uma estratégia para o problema apresentado é revestir fibras isolantes com camadas condutoras bidimensionais atómicamente finas, como é o caso do grafeno, que já foi referido e proposto [13]. Apesar do grafeno ser a melhor solução, este pode apresentar problemas ambientais. Por exemplo, de acordo com descobertas obtidas em estudos realizados em ratos, é esperado que a inalação de nanomateriais baseados em grafeno exerça toxicidade em humanos [32].

Existem diferentes métodos de revestimento de fibras condutoras, que variam consoante o método de produção de grafeno. Métodos convencionais como: revestimento por *spray*, impregnação de tecidos e impressão com tinta, são alguns exemplos de métodos utilizados com as tintas de grafeno. Por exemplo, a impressão com uma tinta condutora aplicada diretamente no têxtil, este processo oferece uma baixa resolução, 50 μm . A homogeneidade da espessura e da dispersão é reduzida, porque a tinta é depositada através de gotículas. Depois da impressão, para formar um padrão impresso condutor, as partículas devem ser sinterizadas para criar ligação contínua entre elas. A sinterização é o processo de soldagem das partículas a temperatura elevadas, inferiores ao do ponto de fusão, para obter fenómenos de difusão, invés da mudança de estado líquido - sólido. Com grafeno obtido por CVD é preciso uma camada de suporte (um substrato) para poder ser transferido para outras superfícies, como se fosse uma estampagem ou um carimbo, seguido da dissolução química (*etching*) do substrato (Cu ou SiC) [33, 34].

3.1 Mercado e aplicações

Apesar de muito recente, a eletrônica têxtil apresenta-se como um mercado em crescimento contínuo. Em 2015 o mercado de têxteis inteligentes foi avaliado em 580,3 milhões de euros e é estimado que cresça a uma taxa de crescimento anual composta de mais de 33 % de 2017 a 2024, Figura 3.1. O elevado crescimento deve-se às inovações na indústria têxtil e no setor eletrónico. A integração de sensores, ou chips em vários tipos de tecido gera um enorme interesse dentro de vários setores. [6].

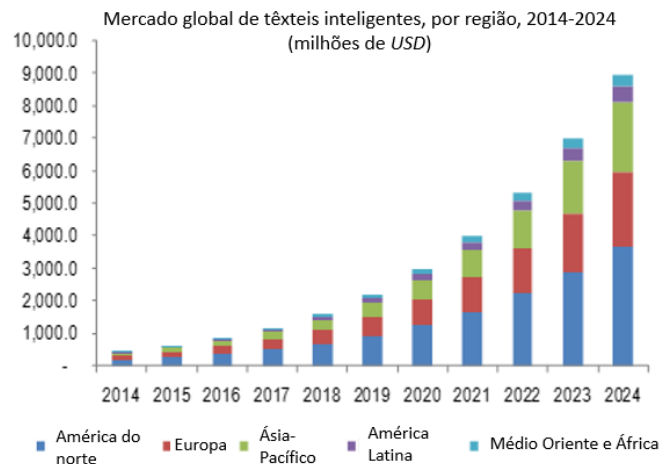


Figura 3.1: Evolução do mercado global de têxteis inteligentes, por região, 2014-2024 (milhões de USD). Adaptado de [6].

Este mercado em crescimento apresenta inúmeras aplicações, como por exemplo na área da saúde, segurança ou energia. Uma t-shirt que mede a pulsação e as calorias gastas enquanto se pratica desporto, ou um casaco que tenha um material que permite visualizar as notificações do telemóvel sem ter que o tirar do bolso, são exemplos apelativos que se podem realizar através da eletrónica têxtil [33].

Malden Mills, fabricante da Polartec desenvolveu uma lã que conduz o calor através de fibras com aço inoxidável, que são laváveis, flexíveis e macias [35]. Esta lã pretendia ser integrada em produtos têxteis, tendo sido realizado o *Polartec Heat Blanket*, um cobertor com a lã referida, resultando numa manta elétrica com um elemento de aquecimento dissimulado. Esta manta também fornece uma qualidade de calor mais uniforme [36].

A eletrónica têxtil pode encontrar aplicação em têxteis fotovoltaicos. Estes dispositivos geram eletricidade a partir da conversão da energia dos fotões integrada em têxteis [37]. Os têxteis fotovoltaicos podem ter aplicação em coisas do dia-a-dia como na produção de energia para dispositivos eletrónicos móveis, através da recolha da luz solar em nano materiais [38].

A incorporação de dispositivos eletrónicos em têxteis também pode ter aplicação na saúde, para o caso de ser necessário monitorizar certos parâmetros dos pacientes, como a temperatura, pressão ou batimento cardíaco [33]. A *SmartShirt System*, Figura 3.2, foi desenvolvida pela Sensatex e permite a transferência de dados sem fios de modo a coletar, transmitir e analisar os dados pessoais acerca da saúde e estilo de vida, permitindo a monitorização do batimento cardíaco, da respiração, temperatura corporal e das calorias gastas [35]. Apesar desta camisola ter como alvo o uso militar, pode também ser utilizada por outros utilizadores, como pacientes em casa acompanhados por hospitais, por exemplo.

Na área da aviação, o peso da aeronave e o consumo do combustível podem ser reduzidos pela troca de fios metálicos por fibras de algodão condutor elétrico [13]. A eletrónica têxtil encontra aplicações no setor militar (como foi referido no parágrafo anterior), mas para além do caso da *SmartShirt*, pode ser criado um uniforme que interaja com o ambiente e seja um auxiliar na camuflagem.



Figura 3.2: *SmartShirt System*. Adaptado de [7].

Um sistema de medição de eletromiograma integrado em têxtil pode ser outra aplicação concreta realizada através da eletrônica têxtil, na área da saúde. Os elétrodos têxteis têm que estar em contacto direto com a pele para obter o sinal de eletromiograma. O sinal é transmitido através de orifícios e fiações com condutores elásticos padronizados no tecido e, em seguida, conectados a um amplificador baseado num transistor semiconductor orgânico-semiconductor óxido metálico [39].

Para que estes dispositivos tenham uma ótima eficiência é necessário que tenham um bom armazenamento de energia. Uma possível aplicação da eletrônica têxtil baseada em grafeno, pode ser no armazenamento de energia. Torna-se importante para aplicações como condensadores eletroquímicos, onde o têxtil com fibras condutoras baseadas em grafeno pode atuar simultaneamente como coletor de corrente e elétrodo [40, 41]. A eletrônica têxtil ainda se encontra limitada pela necessidade de uma fonte de energia significativa e uma solução passa pelo armazenamento de energia. Exemplos de desenvolvimentos neste campo são os condensadores eletroquímicos integrados diretamente nos têxteis, mais eficiente do que as baterias [42].

Capítulo 4

Sensor de humidade e temperatura

A temperatura é uma medida do quão quente ou frio é um objeto. Embora a temperatura e o calor sejam conceitos que estejam relacionados, estes são distintos. A primeira é uma medida de energia interna do sistema. O calor é uma medida de como a energia é transferida de um sistema para outro. À medida que o material absorve o calor, os átomos vão começar a mover-se, o que levará ao aumento da temperatura [43].

A humidade é a massa de vapor de água dividida pela massa de ar seco num volume de ar a uma determinada temperatura. Esta pode ser medida de diferentes maneiras, a forma mais comum de medir é a partir da humidade relativa [44]. A quantidade de vapor de água no ar é geralmente menor do que a necessária para saturar o ar. A humidade relativa é a percentagem de humidade de saturação, habitualmente calculada em relação à densidade de vapor saturado, como é possível observar na equação 4.1. Por outras palavras, a humidade relativa é a quantidade de humidade no ar comparada com o que o ar pode "manter" a essa temperatura. Quando o ar não consegue absorver toda a humidade, há condensação [45].

$$\text{Humidade Relativa} = \frac{\text{densidade de vapor real}}{\text{densidade de vapor saturado}} \times 100\% \quad (4.1)$$

4.1 Temperaturas e humidades de interesse

Para o sensor de humidade e temperatura foi feito um estudo para as gamas de variação para os casos de interesse de monitorização ambiental e humana. Um sensor pode ser sensível à humidade corporal (suor) e à temperatura corporal, ou sensível à humidade e temperatura do meio ambiente/meio envolvente. Para medir a humidade e a temperatura corporal, um sensor tem que ter maior sensibilidade à variação dos parâmetros a medir, quando comparado com a mesma medição para o meio ambiente. No primeiro caso a escala de interesse dos parâmetros serão muito inferiores, por exemplo na ordem de 0,1 °C ou 1 %, enquanto que no segundo caso as variações poderão ser maiores, por exemplo na ordem de 1 °C ou 10 %.

A humidade relativa e a temperatura corporal variam consoante a idade, género, peso e metabolismo do indivíduo [46]. A humidade relativa da pele depende da difusão da água através da pele, da temperatura da pele, da pressão do vapor de água no ambiente e também do movimento do ar. Para uma temperatura constante do ar, a humidade relativa da pele aumenta com a humidade do ar. Sabe-se no entanto, que o suor corresponde a 100% de humidade relativa [47]. A temperatura corporal, em média situa-se nos 37 °C [48]. Em caso de doença, esta temperatura difere dos 37 °C, por exemplo numa situação de hipotermia a

temperatura corporal é inferior a 35 °C. Em caso de febre a temperatura é superior a 37,5 °C e quando um indivíduo se encontra com uma temperatura acima dos 41 °C está perante uma hiperpirexia, que é uma febre alta e quase sempre mortal quando chega a uma temperatura superior e em alguns casos igual a 43 °C [49, 50]. Neste caso, o sensor tem que responder a variações inferiores a 1 °C numa gama de temperaturas entre os 35 °C e os 50 °C, por exemplo.

Se o sensor de humidade e temperatura for realizado com intuito de responder às variações ambientais a gama de temperaturas a estudar é diferente. Para Portugal continental analisou-se a variação desses parâmetros a partir do Portal do Clima, como se pode observar na Figura 4.1.

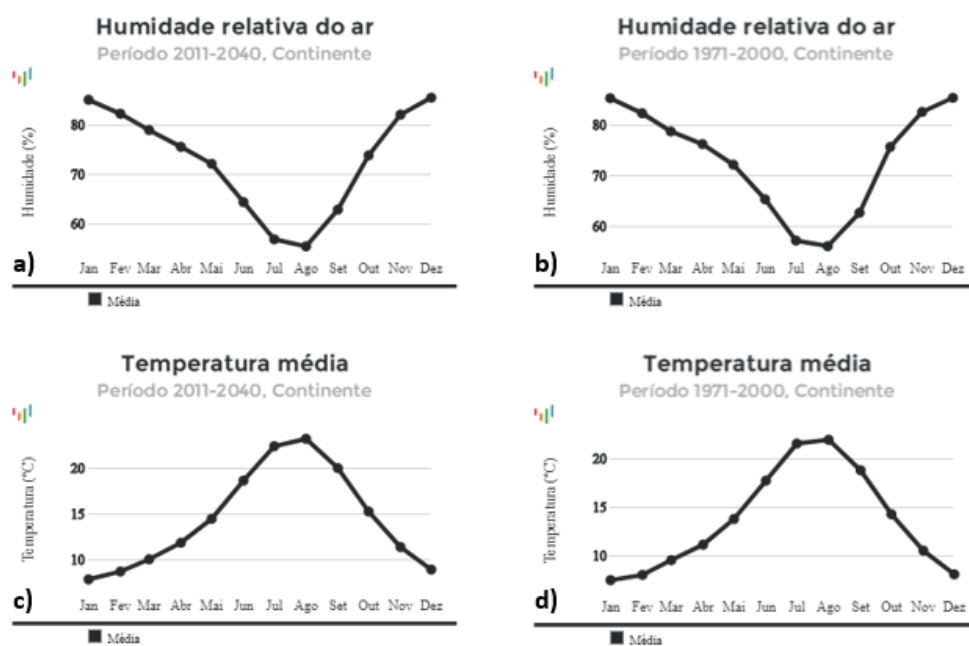


Figura 4.1: Variação da humidade e da temperatura em Portugal continental: a) variação da humidade relativa de 2011 a 2040; b) variação da humidade relativa de 1971-2000; c) variação da temperatura de 2011 a 2040; d) variação da humidade relativa de 1971-2000 [8].

Embora, na figura anterior esteja presente a temperatura e humidade média de cada mês ao longo de 30 anos, foi possível verificar as temperaturas e as humidades máximas e mínimas no período entre 1971-2000 e ainda uma estatística de como variará a temperatura e humidade no período entre 2011 e 2040. No período correspondente a 1971-2000 a temperatura máxima observada foi em agosto com uma temperatura máxima (média) de 28,6 °C, enquanto que no período 2011-2040 a temperatura máxima (média) de 30,0 °C, também em agosto. Por sua vez a temperatura mínima (média) no período de 1971-2000 foi de 4,1°C, sendo de 4,5 °C, em ambos os casos atingida em janeiro. De referir que os valores descritos correspondem a uma análise estatística ao longo de 30 anos. Analisando o portal do clima é possível obter informação de que Portugal atinge temperaturas negativas e temperaturas superiores a 35 °C, contudo ao longo do ano não é muito usual os extremos de temperatura [8]. Por sua vez, a humidade relativa, em Portugal continental, varia entre os 40% e os 85%. Também

existem situações com uma humidade relativa superior (100 %), que corresponde aos dias em que há precipitação. Não há uma diferença significativa entre os gráficos de humidade relativa nos períodos de tempo analisados em comparação com previsões até 2040 [8]. Assim, o sensor de temperatura e humidade (para esta situação) tem que ser capaz responder entre o mínimo e o máximo da temperatura e humidade de Portugal continental. Apesar do estudo ter sido realizado para Portugal, dependendo do fim ao qual o sensor se destina, também se poderia averiguar como variam os mesmos parâmetros para outros locais do planeta. Nesse caso seriam estudadas as diversas gamas de temperaturas e humidades e, deste modo, o sensor teria que ser de tal forma apto para trabalhar nessas circunstâncias.

4.2 Sensor de Humidade

Pretende-se que o sensor de humidade seja aplicado no têxtil e seja baseado em grafeno. Assim pretende-se que o sensor possua as vantagens da eletrónica têxtil: a flexibilidade, o facto destes sensores poderem ser laváveis e assim aumentar o número de aplicações, como o caso referido da *SmartShirt*, que possui sensores que monitorizam a respiração e batimento cardíaco. Além de recorrermos à eletrónica têxtil, recorreremos também ao grafeno que já demonstrou ser um material com inúmeras vantagens e que pode ser aplicado em transístores de alta frequência com aplicação na comunicação, ou ainda em condensadores eletroquímicos com o objetivo de armazenar energia.

A deteção da humidade relativa pode ser usada quando se pretende controlar o risco de um paciente desenvolver certas condições patológicas, ou para monitorizar a qualidade do ar em certos ambientes como casas, ou veículos. O último exemplo prático do uso deste sensor é um avanço considerável na tecnologia, uma vez que as funcionalidades sensoriais dos dispositivos eletrónicos podem ser combinadas com as propriedades mecânicas do substrato têxtil, resultando na realização de filtros adequados para os fins de monitorização de um dado ambiente interno, que requer um sistema de deteção flexível e capaz de revestir superfícies irregulares que são inspeccionadas [51].

Averiguando a literatura, verifica-se que já existem muitos sensores de humidade baseados em tecnologias resistivas, semicondutores e óticas. Sensores de materiais convencionais como polímeros, óxidos metálicos e semicondutores exibem um tempo lento de resposta/recuperação, e alguns exigem temperaturas de aquecimento para que sejam possíveis de funcionar. Para combater estas limitações existem sensores de humidade, como por exemplo, um sensor de humidade baseado na heterojunção de fósforo negro (material 2D) e grafeno, atuando com a alteração da resistência em função da humidade. O fósforo negro é um material instável com as moléculas de água, factor que é melhorado com a heterojunção de fósforo negro e grafeno. O sensor foi realizado num substrato de óxido de silício, onde primeiramente foi depositado uma camada de grafeno e depois em cima desta camada, por eletro-spray, foi depositada uma camada de fósforo preto. Este sensor apresenta à temperatura ambiente um tempo de resposta e um tempo de recuperação rápidos, 9 e 30 segundos, respetivamente. Este sensor apresenta excelentes propriedades de deteção com 43,4 %, para uma humidade relativa de 70 % e trabalha com humidades relativas entre 15 e 70 % [52].

Um outro exemplo de um sensor de humidade, neste caso integrado no têxtil, é um sensor muito resistente, 750 MPa, fabricado através do processo fição húmida: filamentos de nanotubo de carbono de parede única/Poli(Álcool Vinílico), PVA. Este sensor baseia-se na alteração da resistência e apresenta alta sensibilidade na presença de elevada humidade rela-

tiva. O sensor trabalhava para humidades relativas entre 60 a 100 %. Como o outro sensor, este apresenta um tempo de resposta curto, 49 segundos e uma dada sensibilidade, cujo valor não se encontra descrito na literatura [53].

Na literatura, foi visto outro sensor, um sensor de humidade baseado nos pontos quânticos de grafeno, sintetizado via carbonização do ácido cítrico. Por *drop-cast*, foi aplicada a solução de pontos quânticos de grafeno nos elétrodos interdigitados de platina, depositados num substrato de silício, onde foi transferido para um forno durante 24 horas a uma temperatura fixa de 50 °C. Verificou-se uma diminuição da sua resistência elétrica quando exposto à humidade. O sensor mostrou-se sensível às variações de humidade relativa, exibindo um tempo de resposta curto, de 10 segundos. Para humidades relativas entre 0 % a 97 %, a sensibilidade do sensor é elevada, com o valor de 1130. Ao contrário de muitos sensores de humidade este consegue estar ativo a humidades relativas baixas [54]. Para a construção destes sensores, foram utilizados materiais perigosos, instáveis e materiais solúveis em água quente e que provocam aumento do volume no filamento têxtil, como é o caso do PVA, mostrando-se como limitações aos sensores apresentados, motivando a construção de um outro sensor de grafeno têxtil.

4.3 Sensor de Temperatura

Como o sensor de humidade, pretende-se que o sensor de temperatura seja aplicado no têxtil e seja baseado em grafeno. Tal como no caso anterior iremos obter no sensor as vantagens da eletrónica têxtil referidas, como maior durabilidade, elasticidade podendo ter aplicações como o *Polartec Heat Blanket*. De modo a que sejam obtidos elétrodos têxteis condutores recorreremos ao grafeno que já apresentou ser um material com inúmeras vantagens como a sua leveza, a sua elevada mobilidade e flexibilidade, que quando associada à eletrónica têxtil apresentam-se dispositivos superiores aos convencionais. A deteção da temperatura, como no caso da humidade relativa pode ser usado em hospitais nos lençóis ou camisolas, quando se pretende controlar o risco de um paciente desenvolver certas condições patológicas [51].

Existem vários exemplos sensor de temperatura como os termómetros convencionais, que não conseguem ser integrados em têxteis e não são baseados em grafeno. Na literatura verificam-se outros sensores de temperatura baseados em grafeno e sensores térmicos integrados em têxteis. Um exemplo de um sensor de temperatura que pode ser integrado no têxtil é o sensor baseado na fibra ótica de Bragg (FBG). Estas fibras são muito sensíveis, podendo-se quebrar facilmente. Neste exemplo, a FBG é encapsulada por um polímero, onde depois são integrados no têxtil de tal modo a que a fibra continue desenrolada. Este sensor apresenta uma sensibilidade de 0,15 nm/°C, para temperaturas entre 33 e 42 °C. [55].

Um outro sensor de temperatura, é um sensor baseado em óxido de grafeno reduzido. Foi fabricado por *drop-cast* em elétrodos interdigitais de platina, onde foi deixado a secar e depois aquecido a 400 °C durante uns minutos, seguindo-se de um tratamento a vapor. Antes do recozimento o óxido de grafeno apresentava uma resistência na ordem de grandeza de megaohms, após a redução, esta diminui para uma escala óhmica. Os elétrodos de platina estão depositados num substrato fino de Al₂O₃, garantindo um equilíbrio térmico rápido, entre o sensor e o ambiente. Através de um controlador de temperatura foi medida a resistência dependente da temperatura. Verificou-se a linearidade da resistência com temperatura e o tempo de resposta e recuperação por parte do sensor são mínimos. Para diferentes amostras cuja resistência à temperatura ambiente difere de 240Ω para 520Ω com os seguintes tempos de resposta e recuperação: 0,58 e 0,59 segundos; e 6,35 e 8,19 segundos, respetivamente. A sen-

sibilidade nas propriedades de detecção da temperatura é demonstrada mantendo e removendo gelo sob o sensor. Verifica-se que a resistência do óxido de grafeno reduzido aumenta 15 %. Este sensor apresenta a vantagem na facilidade de produção do óxido de grafeno reduzido, e a sua rapidez na detecção da temperatura [56].

4.4 Exemplo de construção de um sensor de temperatura e humidade

Na Figura 4.2 é apresentado um exemplo retirado da literatura de como se poderia incorporar um sensor simultâneo de temperatura e humidade, como se pretende realizar. Neste exemplo o substrato é o polidimetilsiloxano (PDMS), um elastómero, membro da família dos polímeros de silicone. O PDMS é uma borracha ou resina macia. As resinas PDMS são usadas em litografia suave, um processo chave na criação de sistemas microeletromecânicos biomédicos (bio-MEMS) [57]. Primeiramente, transferiu-se o grafeno para o substrato flexível, para concretizar a parte do sensor correspondente à temperatura. Por forma a minimizar a interferência de outros estímulos nesta parte do sensor, efetuou-se *spincoating* com uma camada de PDMS, atuando como encapsulamento de modo a isolar as fibras de grafeno entrelaçadas do restante ambiente. Depois disso, foi transferida outra camada de tecido de grafeno para proteção do sensor. Fez-se *spincoating* com uma solução de butirato de acetato de celulose (CAB) aplicada sob a camada de tecido de grafeno, para formar um dielétrico. Depois da camada de CAB secar, foi transferida outra camada de tecido de grafeno, para fornecer a parte do sensor correspondente à parte sensível à humidade. Neste caso, o sensor que diz respeito à humidade é essencialmente um condensador, onde a camada de butirato de acetato de celulose atua como um dielétrico e as duas camadas de tecido com grafeno atuam como placas do elétrico condutor [9].

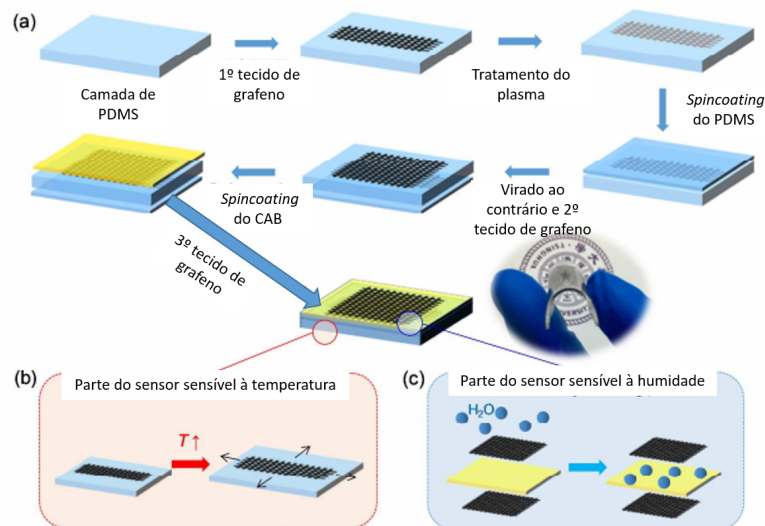


Figura 4.2: Sensor. Adaptado de [9].

Uma vez que o PDMS possui um ótimo coeficiente de expansão térmica, quando a temperatura aumenta, a camada de PDMS expande e o tecido com grafeno, incorporado no PDMS, seguirá também essa deformação. No modo de operação como sensor de humidade,

as moléculas de água podem passar através da camada de grafeno para o CAB. O CAB é sensível à humidade e a sua permissividade relativa é muito inferior à da água, assim a capacidade (C) deste sensor será maior após o dielétrico ter absorvido a água [9]. Neste caso, obtém-se um sensor flexível (não têxtil), que usa dois materiais distintos.

4.5 Previsão do comportamento do sensor têxtil de grafeno a realizar à temperatura e à humidade

Nesta dissertação pretende-se um elétrodo têxtil baseado em grafeno, onde a sua resistência será alterada com a alteração dos parâmetros (temperatura e humidade). Para este sensor, inclui-se as matrizes dos elétrodos baseado em grafeno num tecido. Ou seja, o aumento ou diminuição do humidade relativa e da temperatura irá provocar alteração na resistência do grafeno que se encontrará depositado sobre o têxtil. O tecido utilizado como substrato é um tecido bastante elástico, composto por 74% de poliamida e 26% de elastano. É um tecido muito utilizado para fatos de banho, roupa desportiva e outro tipo de vestuário [58]. Poliamidas são polímeros, *nylon* são as poliamidas mais conhecidas [59]. As fibras de elastano, também conhecidas como *Lycra*, apresentam maior resistência à rutura e têm maior durabilidade quando comparado com a borracha. O elastano tem um elevado grau de elasticidade, quando esticado, este retorna à sua forma original [60].

Como visto anteriormente, o grafeno é um semi-metal e para os materiais condutores é expetável que à medida que a humidade aumente o vapor de água aumenta e porque conseguinte haja uma diminuição na resistência. Como referido anteriormente, o grafeno com uma superfície de área específica larga permite que haja uma maior adsorção, finalmente o tecido também não é um material hidrofóbico, pelo que ambos os fatores contribuem para afirmar o aumento da condutividade com o aumento da humidade [61].

Contudo existem experiências que afirmam que as moléculas de água podem aumentar o hiato do grafeno, após a adsorção [62]. Durante a adsorção podem ocorrer dois efeitos que provocam a típica alteração da banda de energia do grafeno. Um dos efeitos que pode ocorrer é a quebra da simetria da rede e as orbitais moleculares misturam-se com as orbitais do grafeno criando hibridização. A hibridização pode causar a assimetria da rede [62]. O segundo efeito que pode ocorrer é a transferência de carga, que ocorre devido à posição relativa na densidade de estados da HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) na adsorção. Se a orbital HOMO estiver acima do nível de Fermi do grafeno (acima do ponto de Dirac), há uma transferência de carga para o grafeno. Se a LUMO estiver abaixo do ponto Dirac, a carga será transferida para a molécula. A água pode mostrar características de dador e aceitador, dependendo da posição e da orientação da molécula. Se a molécula se liga por orbitais HOMO, há uma pequena transferência de carga para grafeno, uma vez que a orbital HOMO está toda ocupada. No entanto, se a molécula se liga por LUMO, a carga pode ser transferida para o átomo adsorvido. Para isto ocorrer a água mostra essencialmente características de aceitador, o que provoca a separação das bandas de energia [62].

De modo análogo, como visto anteriormente a dependência da resistência com a temperatura, no grafeno, é semelhante à do metal, contudo no grafeno suspenso, este apresenta uma resistência decrescente com a temperatura, perto do ponto Dirac, que é um comportamento de condutância não-metálica. Portanto, é esperado que sendo o sensor baseado em grafeno suspenso a sua resistência se altera com a temperatura.

Capítulo 5

Procedimento Experimental, Resultados e Discussão

5.1 Solução de grafeno

Neste trabalho foi usada uma solução de grafeno e foi tentado produzir a mesma solução, ambas de grafeno de poucas camadas (*Few Layer Graphene*, FLG) em solução aquosa. Uma das soluções foi produzida na Universidade de Exeter, por exfoliação de grafite através de *blend shearing*. As condições para a produção da solução são as seguintes: $15 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ de grafite, $5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ de cholato de sódio e o solvente utilizado é água desionizada. As condições usuais de *blend shearing* usadas pela universidade da Exeter são as seguintes: solução esfoliada usando *Silverson L5M shear mixer*, durante duas horas a uma velocidade de 5000 rotações por minuto (rpm). Após a sonicação, os resíduos de grafite em suspensão foram retirados por centrifugação durante uma hora a uma velocidade 6000 rpm, verificando que as suspensões centrifugadas resultam em soluções com filmes com um menor número de camadas de grafeno [63].

À semelhança de soluções aquosas de outros derivados de carbono, como os nanotubos de carbono, o cholato de sódio atua como surfactante. Outros compostos, como o sulfonato de dodecilbenzeno de sódio, também são capazes de atuar como dispersantes, mas com o cholato de sódio é possível obter melhores concentrações de grafeno esfoliado, de aproximadamente $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$, enquanto que no dodecilbenzeno obtém-se concentrações $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$ [64].

A outra solução utilizada foi produzida na Universidade de Aveiro, utilizando como base o procedimento usado por Exeter. Pesou-se 3,75 g de grafite e 1,25 g de cholato de sódio para 250 mL de água destilada. Após a junção dos componentes num gobelé, misturaram-se os mesmos com uma espátula, ficando a restar a esfoliação da solução. Para esfoliar a solução recorreu-se a um sonicador de ponta vibratória, da *horn Sonics*, modelo *Vibracell*, semelhante ao da Figura 5.1. O sonicador utilizado só permitia que o volume máximo da solução a esfoliar fosse de 50 mL. Esta informação foi obtida após a preparação dos 250 mL da solução. Com uma pipeta volumétrica transferiu-se 50 mL dos 250 mL da solução feita, para um outro recipiente. De referir que a solução era homogénea. No sonicador, tínhamos que garantir que a ponta vibratória se encontrava centrada e mergulhada na solução a 1 cm acima da base do recipiente, evitando o possível contacto da ponta com o recipiente. O processo decorreu num banho de gelo, para dissipar o calor gerado durante a sonicação. As condições de esfoliação utilizadas foram as seguintes: potência de vibração 22 W durante quatro horas.

O procedimento baseou-se em processos semelhantes descritos na literatura, com a sonicação realizada a uma saída de potência entre 16-22 W, para volumes compreendidos entre 220-1000 mL durante 15 a 360 minutos [65].



Figura 5.1: Sonicador de ponta vibratória. Adaptado de [10].

Por forma a obter a dispersão com grafeno procedeu-se à centrifugação para remover a grafite não esfoliada. Foram realizados vários ensaios baseados em exemplos da literatura com variações de velocidade de rotação e tempo de centrifugação [65]. O equipamento utilizado (*Spectrafuge 24D*), apresentava algumas limitações técnicas como o tempo máximo de operação permitido de 30 minutos. Utilizou-se uma velocidade de centrifugação de 6000 rpm durante 30 minutos, mas como a solução permanecia semelhante ao estado inicial centrifugou-se novamente a solução durante 10 minutos a 5000 rpm. Após estas condições, a grafite ainda não se encontrava totalmente depositada na base do recipiente. Assim, foi realizada novamente centrifugação durante uma hora (dois períodos de 30 minutos) a uma velocidade de 13000 rpm. Finalizada a centrifugação foi possível verificar que a quantidade de grafite depositada tinha aumentado consideravelmente. Posto isto, procedeu-se à decantação da solução para um recipiente. Durante a decantação, notou-se que uma pequena parte da grafite depositada não era separada da solução esfoliada, sendo um processo crítico e delicado para obter soluções de qualidade.

Por forma a garantir que a grafite estava de facto esfoliada e se tinha obtido uma solução de grafeno, procedeu-se à análise desta por Raman. Para esse efeito colocaram-se três gotas numa lamela de vidro que secaram por evaporação, formando-se um filme transparente. Neste processo de deposição, o filme formado não é uniforme, sendo importante analisar possíveis diferenças entre zonas do filme por Raman. Os espectros obtidos estão presentes na Figura 5.3.

O espectro de Raman do cholato de sódio encontra-se na Figura 5.2. É necessário identificar os máximos relevantes e comparar com o espectro da solução. Os picos máximos relevantes do cholato de sódio encontram-se nos seguintes números de onda: 1259, 1348, 1460, 2866, 2897, 2920, 2941 e 2973 cm^{-1} . Apesar do cholato de sódio apresentar outros picos, estes foram os que apresentavam maior intensidade na zona de interesse para a análise do grafeno [11]. Para uma interpretação mais clara e fidedigna acrescentou-se aos espectros da Figura 5.3 linhas a tracejado que indicam os picos relevantes do espectro de cholato de sódio.

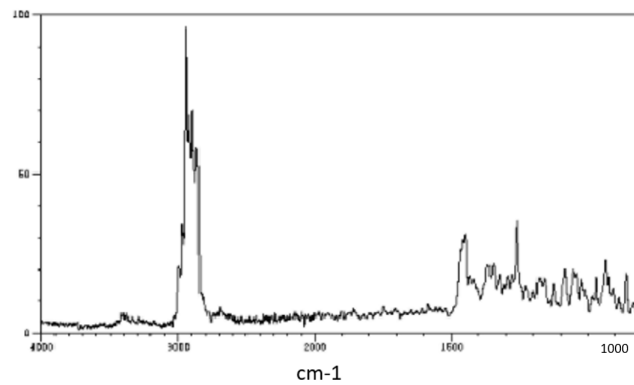


Figura 5.2: Espectro Raman do Cholato de Sódio. Adaptado de [11].

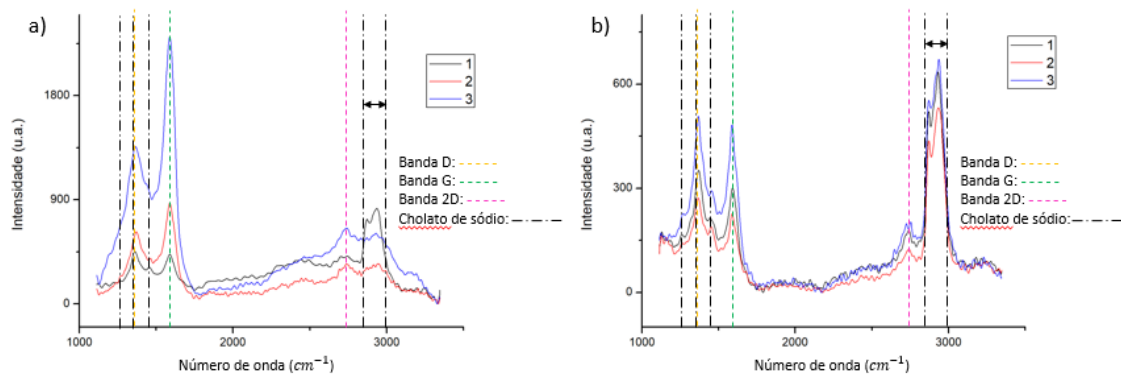


Figura 5.3: Espectros Raman da solução de grafeno, com identificação das posições das bandas características do grafeno e do cholato de sódio a tracejado. Espectros: 1, 2 e 3 são espectros retirados aleatoriamente em diferentes zonas do filme, respetivamente: a) orla; b) centro.

Desta forma, na Figura 5.3 é possível ver as contribuições do cholato de sódio. Para evitar muitas linhas a tracejado entre 2866 e 2973 cm^{-1} colocou-se uma seta entre ambos os números de onda por forma a indicar que os restantes números de onda compreendidos nessa gama apesar de não estarem identificados, estão presentes. Como visto no primeiro capítulo, a relação entre as bandas D, G e 2D permite avaliar a qualidade e o tipo de derivado do grafite presente. Em ambas as imagens da Figura 5.3 verifica-se que a banda G é superior à banda 2D, indicando a presença preferencial do grafite ao invés do grafeno. Observa-se também que a banda D é superior à banda 2D, indicando a presença de defeitos. Em todos os gráficos da imagem 5.3b) e no espectro 1 da imagem a) verifica-se também, que tanto a banda D como a banda G encontram-se quase à mesma altura, sendo que a banda D é pouco maior. Este aumento da intensidade da banda D deve-se a defeitos e a contribuições do cholato de sódio, cuja presença é facilmente identificada na região $2866 - 2973\text{ cm}^{-1}$. Também podemos concluir desta análise que o cholato de sódio tem uma presença mais abundante no centro, do que na orla do filme. O espectro 1 da imagem 5.3a) apresenta mais semelhanças com os espectros obtidos na imagem b), levando a crer que a zona de onde foi retirado o espectro 1

deveria ser no limite da orla para o centro do filme, mas também pode significar que o chocolate de sódio não tem uma distribuição uniforme, estando mais presente no centro do filme.

Em conclusão, a solução apresenta um espectro de Raman com características mais típicas da grafite, com uma banda G superior à 2D, com contribuições do chocolate de sódio. O processo de produção desta solução precisa de ser alterado para obter uma solução com grafeno. Uma possível forma seria esfoliar novamente a solução, uma vez que ainda tem grafite presente. Outra ideia passa por efetuar uma nova solução alterando os parâmetros da esfoliação, como por exemplo as concentrações iniciais e o rácio entre ambos, o tempo de sonificação e invés de um sonicador utilizar um *blend shearing*.

Na literatura, foram estudados diferentes concentrações iniciais de grafite e chocolate de sódio e verificou-se que mantendo a proporção de grafite para o chocolate de 5:1, mas diminuindo o rácio de grafite e chocolate de sódio por água, resulta em menos quantidade de resíduos de grafite deixados após a esfoliação. Ainda na literatura, foram também estudados vários tempos de esfoliação bem como a velocidades do rotor. Com esse estudo, verificou-se que para uma uma mistura a 5000 rpm durante 2 horas, o nível de defeitos é menor [63].

5.2 Tensão superficial

A solução de grafeno irá interagir com a superfície têxtil aquando a sua deposição. Temos que garantir que a amostra têxtil e a solução sejam compatíveis, por forma que a mesma não degrade a amostra. Assim, efetuámos testes com líquidos cujas características são conhecidas. Através da medição do ângulo de contacto das gotas dos respetivos líquidos é possível determinar a molhabilidade da superfície têxtil

O ângulo formado entre uma dada superfície e uma gota de um determinado líquido é o ângulo de contacto, que depende da tensão superficial da solução e da superfície. O valor do ângulo varia com a dimensão da gota e com a forma como esta se espalha no substrato. A força de adesão, F_a , é um parâmetro que está relacionado entre o líquido e o sólido e é diretamente proporcional ao trabalho de adesão, W_a (Eq. 5.1), que, por sua vez, é relativo ao nível de interação entre ambas as superfícies. A força coesiva, F_c , está relacionada somente com o líquido e é diretamente proporcional ao trabalho de coesão, W_c (Eq. 5.2). Portanto, a molhabilidade de um líquido numa superfície sólida é dada pelo balanço entre as forças de adesão e coesão. Nas expressões do trabalho de adesão e de coesão é possível observar que estes dependem estritamente das tensões superficiais [66].

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5.1)$$

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (5.2)$$

Onde, γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} representam, a tensão superficial entre o líquido e o vapor, entre o sólido e o vapor e entre o sólido e o líquido, respetivamente. A presença de uma fase gasosa irá determinar se o líquido molha ou não uma superfície. Apesar da fase gasosa ser desprezada durante os cálculos é necessário saber que esta existe e, que na sua presença um líquido molha uma superfície sólida, se a energia da interface líquido-vapor for superior ao valor de energia livre requerida para a criação de uma superfície. Desprezando a fase gasosa obtemos o seguinte: $\gamma_{LV} = \gamma_L$ e $\gamma_{SV} = \gamma_S$. Consoante o tipo de interação intermolecular das tensões interfaciais com o vapor podem dividir-se em polar e/ou dispersiva, ou seja, as tensões

superficiais podem-se representar como a soma destas duas componentes - polar e dispersiva, como se pode ver nas Eq. 5.4 e 5.3 [66].

$$\gamma_L = \gamma_L^p + \gamma_L^d \quad (5.3)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (5.4)$$

Conhecendo estas componentes é possível determinar a molhabilidade. Em equilíbrio - a gota tem que estar estática - a energia na interface sólido-líquido pode ser descrita pela equação de Young, dependendo do ângulo de contacto e das tensões superficiais:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos(\theta) \quad (5.5)$$

A interação entre o líquido e o sólido pode ser descrita em termos do trabalho de adesão.

$$W_a = 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}) \quad (5.6)$$

Através das Eqs. 5.1, 5.5 e 5.6 obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \sqrt{\gamma_S^d} \quad (5.7)$$

5.2.1 Procedimento

Antes de iniciar o estudo com as deposições da solução de FLG realizaram-se testes de tensão superficial, de forma a confirmar que o tecido era compatível com os diferentes solventes e quais os mais adequados. Para obter o ângulo de contacto que um dado líquido tem com o substrato têxtil utilizou-se o *software* SCA20 de um medidor ótico de ângulos de contacto modelo OCA 20 da *Data Physics Instruments* presente na Figura 5.4.

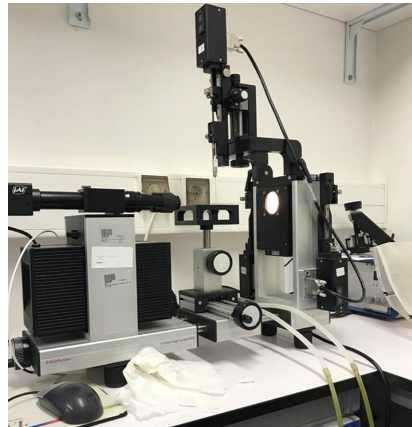


Figura 5.4: Modelo OCA 20 da *Data Physics Instruments*.

Efetuarão-se testes em substrato de têxtil limpo, com os seguintes solventes padrão: água (H_2O), diiodometano (CH_2I_2) e formamida (CH_3NO). A interação do têxtil com os solventes foi diferente nos três casos. Tanto a água como a formamida e o diiodometano eram

absorvidos pelo tecido. No entanto, no diiodometano, a rapidez da absorção e a reatividade com o substrato dificultaram a medição do ângulo de contacto. Para os líquidos mencionados são conhecidas as suas tensões de superfície, cujos valores se encontram na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores de tensão superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) para algumas amostras líquidas.

Líquido	γ_L^p ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	γ_L^d ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Energia livre da superfície ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
Água	51,0	21,8	72,8
Formamida	20,4	37,6	58,0
Diiodometano	2,3	48,5	50,8

Com os valores de ângulo de contacto, obtidos a partir do *software* SCA20, foi possível determinar as tensões superficiais relativamente ao substrato, através da linearização da Eq. 5.7, obtendo os seguintes valores presentes na Tabela 5.2. Para a linearização:

- $y = \frac{\gamma_L(1+\cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$
- $x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$

Tabela 5.2: Valores de tensão superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) para a amostra sólida.

Substrato	γ_S^p ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	γ_S^d ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Energia livre da superfície ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
Amostra têxtil	26,1	23,2	49,3

Quanto menor for a energia interfacial, maior será a molhabilidade. Isto é, a molhabilidade é favorecida pela elevada energia livre do sólido e pela baixa energia livre da superfície líquida [66]. Neste caso, temos que a energia livre da superfície líquida é superior à energia livre da superfície sólida.

Função envelope

Uma vez que conhecemos os valor da componente polar e dispersiva da tensão superficial, conseguimos determinar a molhabilidade dos líquidos, estimando a função de molhabilidade (função envelope). Assumindo a condição de molhabilidade total, $\theta_c = 0$, e modificando assim a Eq. 5.7, torna-se possível determinar a região definida pela função envelope. Os líquidos que estejam dentro dessa região irão molhar o substrato [66].

$$\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \sqrt{\gamma_S^d} \quad (5.8)$$

Através da Eq. 5.8, foram determinadas as curvas que limitam a região de molhabilidade, Figura 5.5. Os pontos das coordenadas referentes à água, formamida e diiodometano estão dentro da região de molhabilidade (curvas correspondentes a 0° e 90°). Isto significa que soluções contendo água, formamida e diiodometano ou solventes semelhantes irão aderir ao substrato.

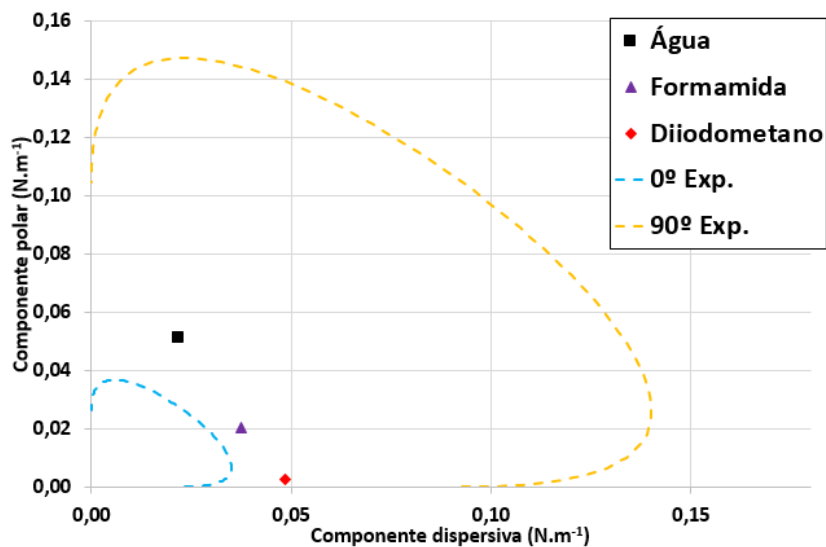


Figura 5.5: Função envelope de molhabilidade para o têxtil, .

5.3 Eléttodos têxteis

Para o desenvolvimento dos eléctrodos têxteis, utilizou-se a solução de grafeno já desenvolvida da Universidade Exeter. Utilizou-se como substrato têxtil uma poliamida comercial (como referido em capítulos anteriores) e todas as amostras foram cortadas segundo um molde de diâmetro ($1,50 \pm 0,05$) cm, Figura 5.6, com um tamanho ajustado ao recipiente usado para a deposição.

Após as amostras cortadas, estas foram lavadas comalconox (*Alconox Powdered Precision Cleaner*), sob agitação magnética durante 30 minutos a 400 rpm. De seguida, lavou-se o tecido com água destilada, durante 5 minutos sob agitação magnética, repetindo-se o processo quatro vezes. A água destilada é renovada em cada processo de lavagem. Por fim, o tecido é colocado na incubadora onde permanece a secar durante 30 minutos a 40 °C. A figura 5.7 mostra o processo de limpeza descrito.

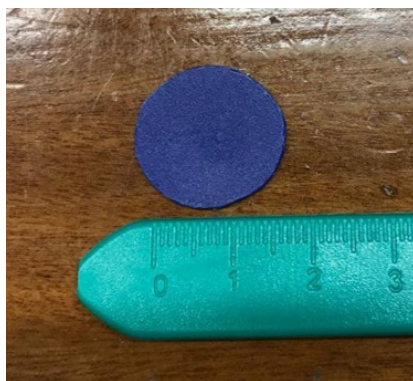


Figura 5.6: Molde utilizado para cortar o tecido.

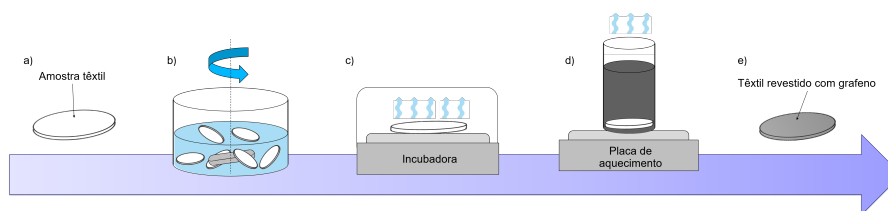


Figura 5.7: Passos para obter eletrodo têxtil: a) amostra têxtil cortada segundo o molde; b) limpeza da amostra; c) secagem da amostra a 40 °C, na incubadora; d) deposição da solução de FLG na amostra, onde esta é deixada para evaporar a uma temperatura controlada de 40 °C; e) amostra revestida com grafeno.

5.3.1 Deposição

Depois de efetuada a limpeza, procedeu-se à deposição da solução de grafeno nas amostras têxteis. Para cada uma das amostras depositou-se, com uma micropipeta, 5 mL da solução de FLG da Exeter. Foram feitas duas abordagens diferentes. Uma em que se deixa evaporar a solução de grafeno à temperatura ambiente e outra a uma temperatura controlada, de 40 °C. No primeiro caso, 5 mL de solução demoram cerca de uma semana a depositar. Com temperatura controlada (imagem d) da Figura 5.7) o processo é mais rápido, demorando cerca de três dias a depositar 5 mL da solução.

Tabela 5.3: Quadro resumo das amostras realizadas, condições de evaporação para cada amostra e o número de deposições de solução de FLG efetuadas.

Amostra	Temperatura ambiente	Temperatura controlada de 40 °C	Nº de deposições de 5 mL
1	✓		4
1Q		✓	4
2	✓		4
2Q		✓	4
cm1	✓		1
cm1Q		✓	1
cm2	✓		1
cm2Q		✓	1

Na Tabela 5.3, é possível ver as amostras realizadas bem como as condições em que foram evaporadas e o número total de deposições de 5 mL de solução de FLG efetuadas para cada amostra. Após cada deposição de 5 mL, as amostras foram caracterizadas e comparado o desempenho elétrico, através dos dados obtidos a partir do analisador de parâmetros elétricos *Keysight B1500a Opt A5F Test Fixture*.

Nas amostras cm1, cm2, cm1Q e cm2Q, ao contrário das amostras anteriores cuja deposição foi realizada com o tecido relaxado, a deposição foi efetuada com o tecido esticado. Estas foram esticadas e coladas com fita-cola em lamelas de vidro quadradas com lado aproximadamente igual ao diâmetro do recipiente utilizado para as primeiras amostras. As amostras foram colocadas em gobelés de 40 mL, uma vez que estavam esticadas, não cabiam nos recipientes utilizados para as primeiras amostras. Para tentar que em cada uma das amostras ficasse depositado 5 mL de solução de grafeno, de forma comparável aos ensaios realizados na preparação para as outras técnicas experimentais, foram feitas proporções, com a área

da base do gobelé de 40 mL e do outro recipiente. Verificou-se que para as novas amostras obterem 5 mL de deposição, tinha que se colocar em cada gobelé 20 mL de solução de FLG.

Para todas as amostras verificou-se, que após cada deposição realizada as amostras ficavam com uma camada dura e brilhante, Figura 5.8 imagem a). Esta camada impedia que as amostras fossem maleáveis. Após cada deposição essa camada era agravada.

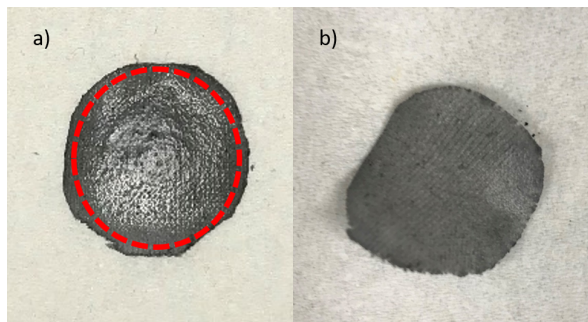


Figura 5.8: Amostra 1: a) amostra 1 antes de ser esticada com uma camada brilhante visível de cholato de sódio por cima, dentro da circunferência a tracejado; b) amostra 1 após ter sido esticada, camada brilhante e dura devido ao cholato de sódio inexistente a olho nu e por conseguinte amostra mais maleável.

A deposição originava uma camada de surfactante na superfície do tecido. Por forma a retirar essa camada visível esticou-se a amostra, obtendo o resultado da Figura 5.8 imagem b). Para confirmar que essa camada era provocada pelo cholato de sódio, em acréscimo às soluções referidas inicialmente, fizeram-se deposições com uma solução de FLG em etanol, onde não havia cholato de sódio. Esta solução foi depositada numas amostras que foram lavadas pelo mesmo método que as restantes e que não tinham sido depositadas grafeno. Com esta solução verificava-se que as amostras continuavam maleáveis. Estas amostras, depositadas com a solução de FLG em etanol serviram apenas para verificar o comportamento no tecido, e confirmar que a camada era produzida pelo surfactante.

5.4 Caracterização elétrica do eletrodo têxtil

Após a primeira deposição de 5 mL da solução de FLG nas amostras 1, 1Q, 2 e 2Q efetuaram-se testes de caracterização elétrica com o analisador de parâmetros *Keysight B1500a Opt A5F Test Fixture*. Todas as quatro amostras com 5 mL de solução de grafeno apresentaram uma resistência na ordem dos centenas de megaohm ($M\Omega$), chegando mesmo aos gigaohm ($G\Omega$) com comportamento não linear. Não existem diferenças significativas no comportamento e características elétricas entre as amostras preparadas à temperatura ambiente e temperatura controlada.

As quatro amostras preparadas com 10 mL de solução apresentaram uma melhoria em termos de comportamento elétrico, com uma resistência entre os 15-60 $M\Omega$ e com um comportamento linear, Figura 5.9. Também com estas quantidade depositadas, não é significativa a diferença de comportamento entre as amostras com a solução evaporada à temperatura ambiente e sob temperatura controlada a 40 °C. As amostras preparadas sob temperatura controlada, 1Q e 2Q, apresentam valores ligeiramente melhores, 15-38 $M\Omega$ para 26-58 $M\Omega$, mas dentro da mesma ordem de grandeza.

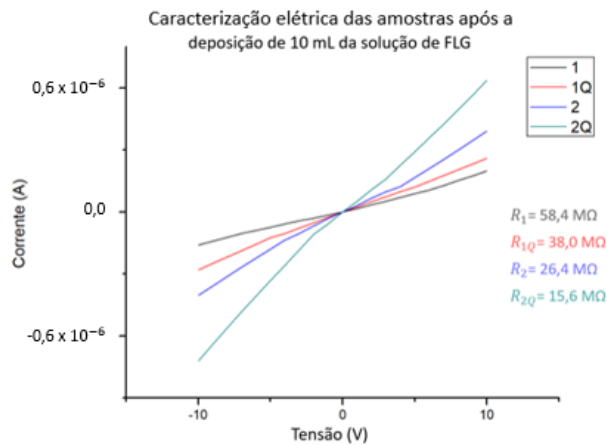


Figura 5.9: Caracterização elétrica para cada amostra após a deposição de 10 mL da solução de FLG.

O aumento da quantidade de solução para 15 mL levou a uma melhoria significativa na condutividade das amostras, alcançando-se valores entre os 200 kΩ e 1,4 MΩ. Também nestas amostras, a deposição apresentou resultados melhores, com as amostras 1Q e 2Q cuja a evaporação foi a 40 °C, com uma resistência de 200 e 330 kΩ, em comparação com as evaporadas à temperatura ambiente, amostras 1 e 2, 330 kΩ e 1.4 MΩ.

No entanto, o aumento da quantidade para 20 mL levou a um aumento significativo da resistência, para valores de 3-9 ordens de grandeza superior. Uma possível explicação é que estas amostras nunca passaram por um processo de lavagem, podendo haver uma acumulação de chocolate de sódio de deposição para deposição, formando uma barreira isoladora que impedia a deposição do grafeno.

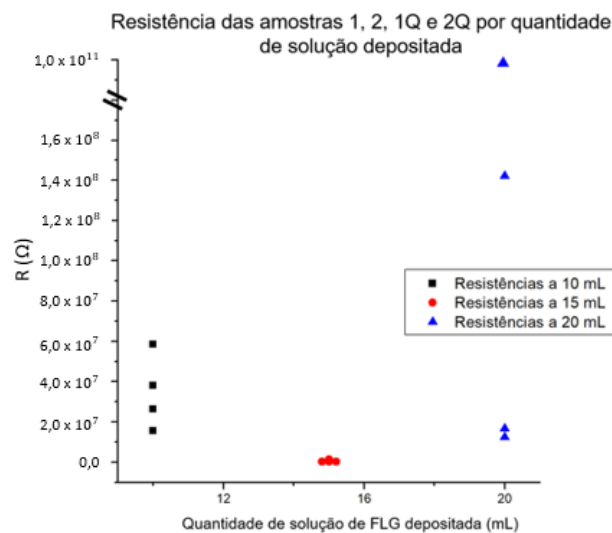


Figura 5.10: Evolução das resistências das amostras 1, 2, 1Q e 2Q a diferentes quantidades de solução depositadas.

Na Figura 5.10 encontra-se, para cada amostra, a evolução das resistências com a quantidade de solução de FLG depositada, verificando-se que aos 15 mL as amostras obtêm melhor comportamento e aos 20 mL existe uma enorme discrepância nos valores das resistências. Neste figura não estão apresentadas as resistências referentes às amostras aquando a sua deposição de 5 mL, porque durante a sua caracterização elétrica o *software* utilizado tinha sido outro que permitia somente o conhecimento das ordens de grandeza para cada amostra. Contudo, sabemos que de 5 mL até 15 mL as amostras foram ficando mais condutoras e aos 20 mL é que ocorre um aumento significativo nas amostras.

Da Tabela 5.4, podemos ver que quando as amostras são esticadas, as suas resistências elétricas aumentam. A avaliação do comportamento elétrico em modo de estiramento foi efetuada para duas amostras em que a sua deposição foi realizada com e sem controlo de temperatura, 2Q e 2, respetivamente. Na maioria, houve um aumento significativo da resistência com o estiramento, chegando a ser 3 vezes superior, no caso da amostra 1Q.

Tabela 5.4: Evolução das resistências das amostras 1, 1Q, 2 e 2Q após deposição de 15 e 20 ml de solução de FLG da Exeter

Amostra	15 ml	20 ml
1	333,0 k Ω	0,1 T Ω
1 esticado	1,4 M Ω	0,3 T Ω
1Q	200,0 k Ω	142,0 M Ω
1Q esticado	2,0 M Ω	5,0 G Ω
2	1,4 M Ω	16,7 M Ω
2 esticado	1,4 M Ω	-
2Q	333,0 K Ω	12,5 M Ω
2Q esticado	3,3 M Ω	-

Para as amostras 2 e 2Q os testes de estiramento foram feitos recorrendo ao equipamento presente na Figura 5.11. A base de funcionamento deste dispositivo é simples: coloca-se o tecido entre A e B, Figura 5.11, prime-se o botão do arduino, que irá enviar um sinal para o motor para que a parte A do dispositivo se desloque um pulso no sentido da seta amarela a tracejado, enquanto a parte B do do dispositivo permanece imóvel, esticando o tecido.

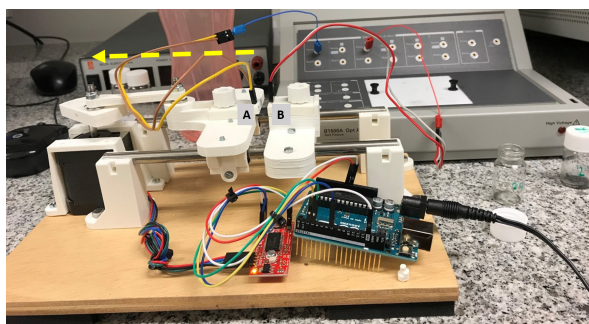


Figura 5.11: Dispositivo de *stretching*.

Para as amostras 2 e 2Q efetuaram-se medições de estiramento antes e depois de uma lavagem. A lavagem tinha como intuito retirar o cholato de sódio, tornando as amostras maleáveis e possivelmente provocar um melhoramento na condução elétrica de cada uma das

amostras. A lavagem efetuada a cada amostra foi uma lavagem em água destilada durante 5 minutos e depois secas na incubadora a 40 °C durante 30 minutos.

Na Figura 5.12 a) está presente a evolução das resistências à medida que o tecido é esticado, antes da lavagem. Para a amostra 2Q e 2 a camada de cholato de sódio impede que a amostra consiga ser muito esticada, conseguindo efetuar as caracterizações elétricas somente 2 a 3 ciclos, respetivamente. A variação da resistência nos vários ciclos de estiramento não é significativa, mantendo-se num valor aproximado do inicial. Em comparação com os valores obtidos da Tabela 5.4, para as mesmas amostras, antes do estiramento, verifica-se uma diminuição da condutividade. As amostras 1 e 1Q esticadas apresentam valores de resistência superiores. O aumento da resistência durante o estiramento é expetável, pois a deposição é feita com o substrato relaxado, provocando a quebra do filme aquando o estiramento.

Após a lavagem com água destilada das amostras e de garantir que as mesmas estavam secas, estas apresentam um comportamento mais maleável e extensível. As amostras foram novamente caracterizadas eletricamente, para vários ciclos de estiramento. Na Figura 5.12 b), estão presentes as caracterizações elétricas de cada uma das amostras após ter sido esticada algumas vezes. As duas amostras, obtidas em condições experimentais diferentes, apresentam comportamento divergente. A amostra preparada com evaporação à temperatura ambiente, amostra 2, mantém a mesma resistência elétrica após a lavagem. No entanto, esta degrada-se com os vários ciclos de estiramento. A amostra com evaporação controlada, amostra 2Q, apresenta melhorias após a lavagem, com uma diminuição da resistência para 2,5 MΩ. Esta, também apresenta uma ligeira degradação com os ciclos de estiramento, mas com variações dentro da mesma ordem de grandeza.

Em conclusão estes resultados indicam que a presença do cholato de sódio tem implicações no comportamento elétrico, com uma deterioração do desempenho, e as condições de evaporação da solução de grafeno também apresentam implicações.

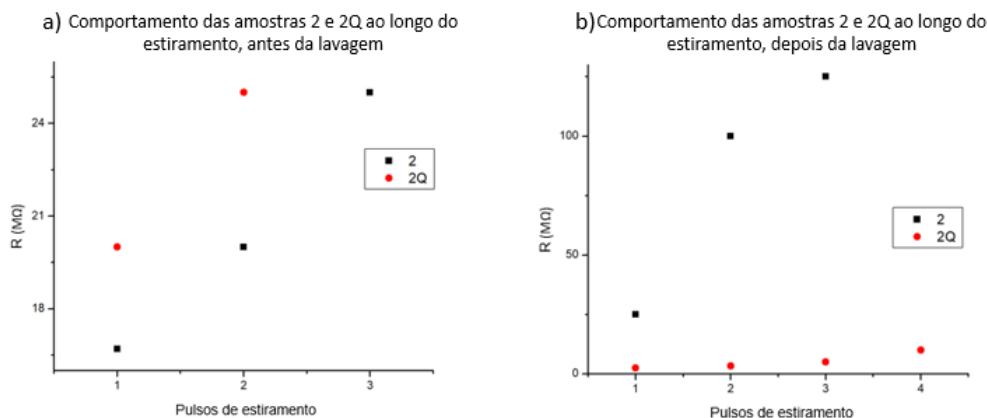


Figura 5.12: Resistências das amostras 2 e 2Q ao longo de pulsos de estiramento: a) antes da lavagem; b) depois da lavagem.

Na Figura 5.13 estão presentes as caracterizações elétricas das amostras que sofreram só uma deposição de 5 mL amostras (cm1, cm2, cm1Q e cm2Q) com três meses de diferença. Durante este período, as amostras foram guardadas numa caixa de petri, fechada e isolada com parafilm e dentro do exsiccador. Durante este período, não são observadas diferenças

significativas nas resistências das amostras. Estas amostras tinham sido preparadas com o intuito de comparar com as amostras anteriores, pois aquando a sua deposição estas amostras estavam esticadas. As amostras apresentaram um comportamento estável durante este período de tempo, sem degradação do comportamento elétrico. A pequena diferença observada na resistência pode dever-se não a uma pequena degradação da amostra, mas a variações nas condições ambientais, com alterações de temperatura e humidade. Uma vez que o laboratório não tem um ambiente climatizado, as alterações climáticas são sentidas dentro do laboratório.

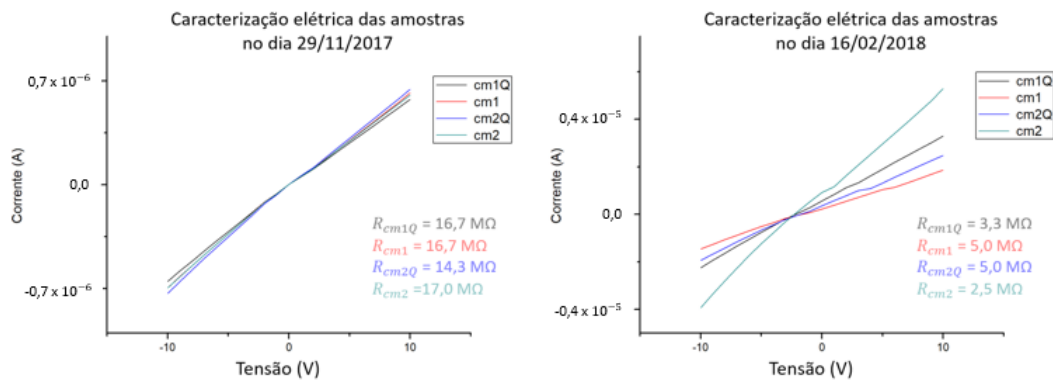


Figura 5.13: Estabilidade dos elétrodos têxteis.

5.5 SEM

Para compreender melhor as diferenças de comportamento elétrico observadas, foi feita uma análise morfológica. Para tal, recorre-se à microscopia de varrimento eletrónico (*Scanning Electron Microscope*, SEM), através de um SEM da marca *Hitachi* e o modelo S4100. A análise foi feita às amostras 1, 1Q, 2, 2Q e uma amostra de tecido sem grafeno para comparação. De salientar que as amostras 2 e 2Q foram as únicas amostras que passaram por lavagem depois da deposição. Na preparação das amostras, cortou-se um pequeno pedaço de cada uma delas e foram coladas com fita cola de carbono ao suporte.

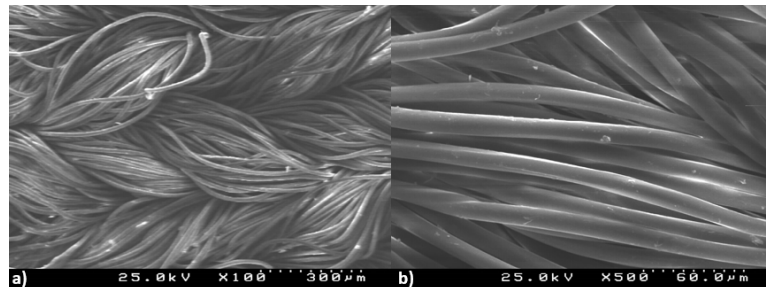


Figura 5.14: SEM do tecido sem deposição de solução de FLG b) ampliação da imagem a).

De forma a garantir que as amostras fossem suficientemente condutoras, e permitissem obter uma boa imagem, estas foram revestidas por uma camada de carbono. Na Figura 5.14,

pode observar-se a imagem do tecido sem grafeno, limpo com o processo de limpeza efetuado para todas as amostras. Na imagem é possível identificar as fibras poliméricas bem definidas, com pequenas partículas que podem ser pequenas impurezas quando em contacto com o meio exterior, como partículas de pó, ou partículas resultantes do revestimento de carbono utilizado para tornar as amostras condutoras.

Na Figura 5.15, encontram-se as imagens SEM das amostras 1, 2, 1Q e 2Q, por forma que seja mais fácil a interpretação dos resultados e para que possam ser devidamente comparadas entre si. Antes da análise SEM, o esperado era obter menos cholato de sódio nas amostras que foram lavadas depois da deposição (amostras 2 e 2Q). Depois da lavagem verificou-se que as amostras ficaram maleáveis, o que não se sucede com as amostras 1 e 1Q, amostras não lavadas e por conseguinte a camada dura de cholato de sódio permanece em ambas.

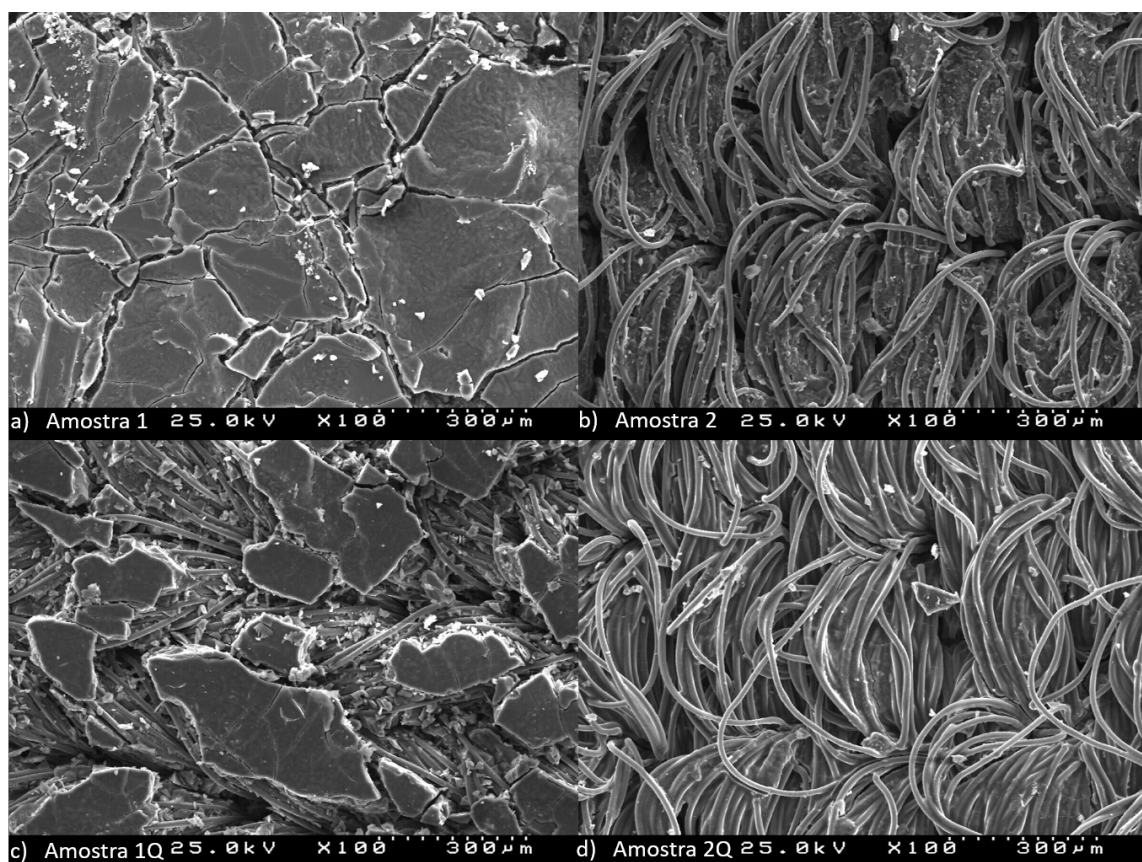


Figura 5.15: SEM das amostras 1, 2, 1Q e 2Q nas mesmas condições de visualização: a) e c) amostras não lavadas (1 e 1Q); b) e d) amostras lavadas (2 e 2Q).

De inspeção direta da Figura 5.15 é possível verificar diferenças significativas entre as amostras que não foram lavadas após a deposição (1 e 1Q) e aquelas que passaram por um processo de lavagem após a deposição (2 e 2Q). Nas primeiras é possível observar uma camada dura (correspondendo ao cholato de sódio) que reveste a amostra, tornado quase impossível a visualização das fibras. Nas imagens b) e d), as fibras encontram-se deveras perceptíveis, no entanto estas apresentam partículas que não se encontram na imagem SEM do tecido sem deposição, Figura 5.14. Para além disso as fibras destas não estão tão definidas como as da

amostra que não sofreu deposição.

Analisando as amostras não lavadas, verifica-se que a amostra 1 obtida por evaporação à temperatura não controlada, apresenta rachas profundas, que não são observadas na amostra preparada à temperatura controlada (1Q). Contudo nesta última amostra a camada superficial não reveste toda a superfície têxtil sendo possível a visualização de algumas fibras. Ambas as amostras foram sujeitas aos testes de estiramento, antes da observação por SEM. Este desgaste das amostras, pode explicar as rachas e descontinuidades observadas. Também explica a degradação do comportamento elétrico, com um aumento muito significativo da resistência. Apesar de tudo, a deformação na amostra com temperatura controlada, 1Q, mostrou-se eficaz em retirar parte da camada superficial de cholato de sódio. Isto corrobora com os dados obtidos na Tabela 5.4, que mostra que esta amostra apresenta uma resistência inferior à da amostra com temperatura não controlada, 1.

As imagens b) e d), apresentam as amostras após uma lavagem com água, onde se observa bem as fibras poliméricas em comparação com as amostras não lavadas, verificando o sucesso da lavagem na remoção da camada superficial de cholato de sódio. Juntamente com as fibras estão presentes partículas que não se encontram no têxtil sem grafeno, levando a crer que a lavagem não foi completamente eficaz, acabando por não retirar o cholato de sódio por completo. Contudo, a remoção quase completa do cholato de sódio, permitiu a diminuição substancial da resistência das amostras, sendo expectável que o aumento da eficácia na remoção do cholato de sódio irá permitir melhor ainda mais o transporte eletrónico. A remoção do cholato de sódio por lavagem foi mais eficiente na amostra preparada por temperatura controlada (Figura 5.15 d), apresentado esta uma maior uniformidade e fibras com menos impurezas na superfície. As partículas continuam presentes, mas em menor quantidade e estas fibras apresentam-se mais definidas do que as da amostra com deposição a temperatura não controlada, explicando o menor valor de resistência obtido em todas as amostras preparadas. Em conclusão, a lavagem das amostras após a deposição retira parte do cholato de sódio tornando a amostra mais maleável e condutora.

Para além das imagens SEM, com o mesmo equipamento realizou-se uma análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) para cada amostra, revestida com solução de FLG. A partir da análise EDS feita a cada amostra é possível identificar e relacionar as quantidades dos elementos químicos presentes em cada amostra. A análise EDS também deveria ter sido feita ao tecido sem grafeno, o que permitiria identificar os elementos presentes na composição da fibra. Contudo, o objetivo principal era verificar a diminuição após a lavagem, dos elementos que compõem o cholato de sódio. Na figura 5.16, apresentam-se os gráficos das quatro amostras. Apesar de não se ter efetuado análise EDS à amostra têxtil sem grafeno, sabe-se que o tecido é composto por 74 % de poli-amida e 26 % de elasteno e após uma revisão à literatura verificou-se que estes componentes contêm principalmente carbono, oxigénio, hidrogénio e azoto [59, 60]. Analisando a Figura 5.16, verifica-se que em todas as amostras, o carbono está presente, o que faz sentido, porque para além das amostras terem sido depositadas com FLG e terem sido revestidas com uma camada de carbono para que fosse possível a sua análise SEM, estas amostras também têm o carbono como componente constituinte do tecido. Nas amostra depositadas não lavadas, 1 e 1Q, os elementos que se encontram em maior quantidade a seguir ao carbono são o sódio e o oxigénio. Estes elementos são os constituintes do cholato de sódio, $C_{24}H_{39}NaO_5$, sendo provavelmente a origem do sódio e do oxigénio presentes nas amostras. Contudo, o oxigénio presente também pode ter contribuição por parte do tecido.

Nas amostras lavadas e tratadas com controlo de temperatura também se encontra a

presença de cálcio, embora em menor quantidade na amostra com deposição a temperatura controla, mas que não foi lavada. A presença de cálcio é inesperada, não fazendo parte do tecido, nem de nenhum constituinte do processo de deposição. A sua presença pode ser resultante de uma contaminação das amostras. Como nas amostras não lavadas, as amostras lavadas também apresentam o sódio, mas em menor quantidade. A presença do sódio, mesmo após a lavagem dos tecidos com grafeno, mostra que não foi suficiente para eliminar o cholato de sódio, em concordância com o observado nas imagens SEM.

Nas amostras lavadas, 2 e 2Q, estão presentes outros elementos químicos que não se encontram nas amostras não lavadas, apesar do carbono continuar a ser o composto presente em maior quantidade. Esta contaminação pode ser devido à água utilizada, apesar de ser destilada ou contaminação no processo de lavagem. Além dos elementos referidos, nas amostras lavadas também está presente titânio. A amostra lavada e com deposição sem temperatura controlada apresenta também para além do titânio, cálcio e dos outros elementos referidos, seguintes elementos: ferro, alumínio e silício. A presença destes elementos é claramente uma contaminação, uma vez que não fazem parte dos componentes do tecido, nem de nenhum constituinte dos processos de deposição e lavagem.

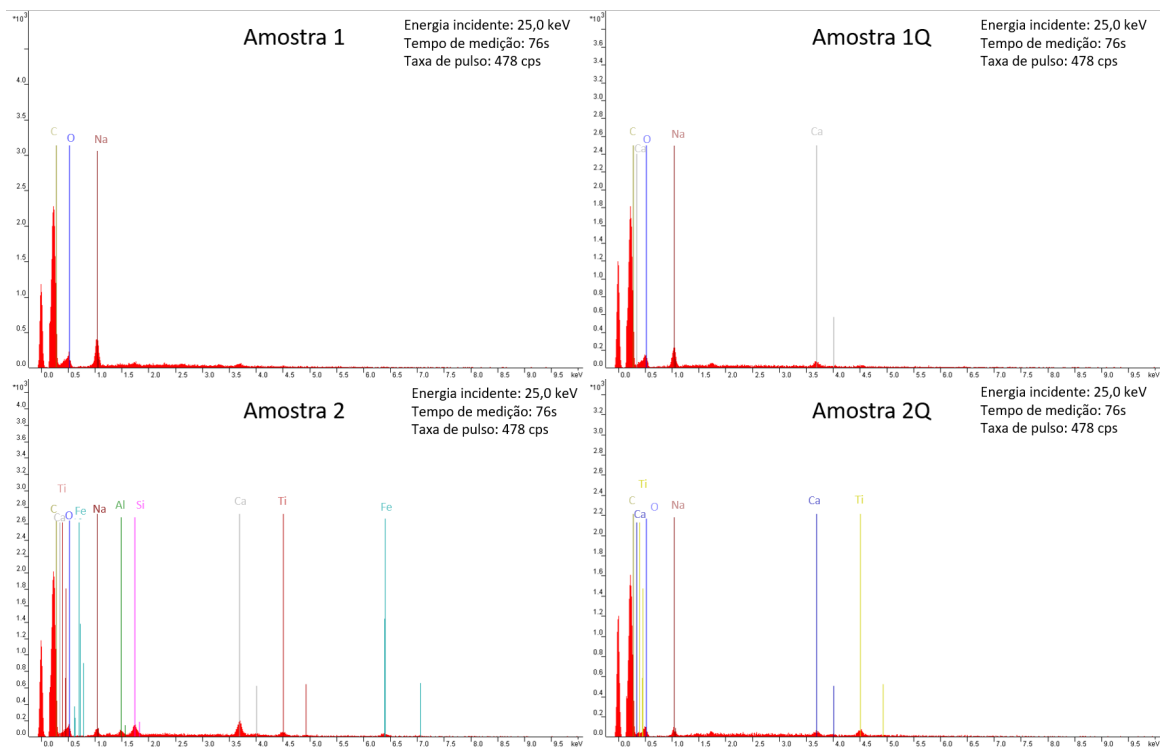


Figura 5.16: Análise EDS das amostras 1, 1Q, 2 e 2Q, respetivamente.

5.6 Sensor de humidade e temperatura

Como foi visto anteriormente as amostras com 5 mL (cm1, cm2, cm1Q e cm2Q), são amostras que sofreram uma só deposição em simultâneo. A partir da caracterização elétrica destas amostras verificou-se que num período de aproximadamente três meses a resistência

alterou-se. Uma das variações observáveis que podem justificar esta alteração do comportamento elétricos são as alterações climatéricas, com diferenças na temperatura e humidade nos dias em que as medidas foram efetuadas. Como foi visto no primeiro capítulo, era expetável que o comportamento elétrico do grafeno se alterasse com a temperatura e humidade.



Figura 5.17: Câmara climática 'Reach-In', gama de câmaras Aralab.

Por forma a verificar a alteração das resistências de cada uma das quatro amostras com a temperatura e humidade, realizaram-se testes de caracterização elétrica sob um ambiente controlado. O controlo foi obtido através de uma câmara climática. A câmara climática utilizada, Figura 5.17, é uma câmara climática 'Reach-In', gama de câmaras Aralab e apresenta algumas limitações. Não é possível a realização de medidas para temperaturas inferiores a 10 °C, e perde a exatidão do controlo a humidades relativas inferiores a 10 %.

A escolha das temperaturas e das humidades relativas foram efetuadas, tendo em conta a capacidade da câmara climática e, as temperaturas e humidades relativas de interesse, discutidas no capítulo anterior. O intuito era verificar a dependência da temperatura e humidade das amostras, pelo que estas não foram lavadas após a sua deposição. No entanto, com a lavagem, o cholato de sódio seria removido, o que causaria um melhoramento na condutividade elétrica das amostras. De referir que o estudo não foi feito para as amostras lavadas porque estas tinham sido utilizadas para análise SEM, tendo ficado inutilizadas para outras experiências.

Fixou-se a temperatura a 40 °C e variou-se a humidade relativa entre os 10 e os 80 %, em intervalos de 10 %. Após esse estudo feito para cada amostra, fixou-se a humidade relativa a 65 % e variou-se a temperatura entre os 10 °C e os 40 °C, em intervalos de 10 °C. Para ambos os estudos verifica-se, em geral, uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura e da humidade relativa, Figura 5.18. Todas as amostras apresentaram um comportamento semelhante. O aumento da condutividade elétrica com a temperatura era expetável, como foi visto no primeiro capítulo. O aumento da condutividade com a humidade relativa, também era algo que se previa do primeiro capítulo.

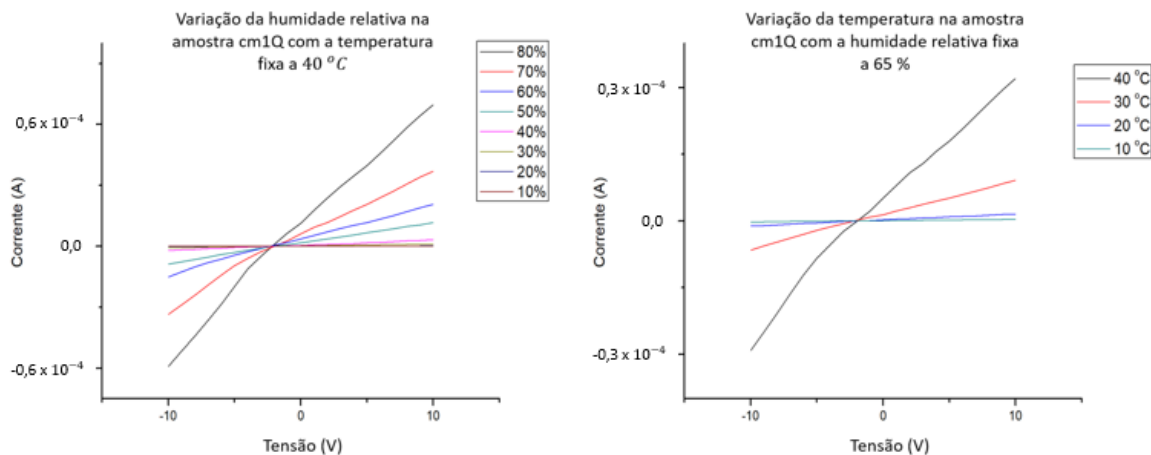


Figura 5.18: Variação da temperatura e da humidade relativa para a amostra cm1Q.

Para todas as amostras, fixou-se uma tensão, que era aplicada à amostra, esta tensão foi de 5 V, Figura 5.19. À medida que a temperatura e a humidade relativa aumentam a corrente também aumenta. Da Figura 5.19, verifica-se um comportamento muito semelhante entre as amostras, durante o aumento da temperatura. As amostras apresentam valores de corrente muito próximos para temperaturas inferiores, algo que vai diferenciando durante o aumento da temperatura. Por sua vez, para a humidade relativa, as amostras apesar de apresentarem um comportamento semelhante, mas com diferenças de resposta entre si. A amostra cm1, para humidades relativas a partir dos 70 %, apresenta uma diminuição da corrente. O que pode estar a acontecer é uma quebra da simetria do grafeno, provocando uma possível abertura no *gap* do grafeno, como foi referido em capítulos anteriores. Como na temperatura, para humidades relativas baixas a corrente respetiva a cada amostras é muito semelhante e à medida que a humidade relativa aumenta, a corrente vai diferenciando.

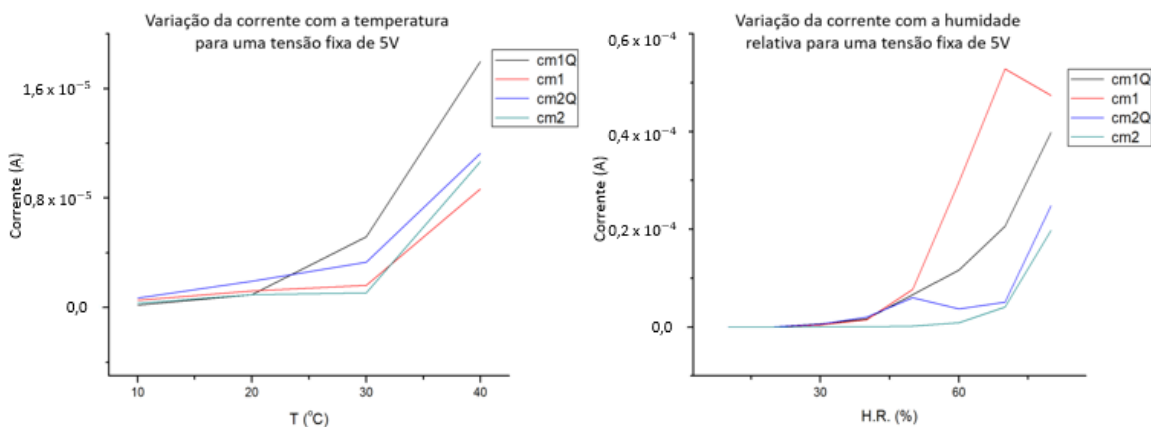


Figura 5.19: Variação da corrente com a temperatura e humidade relativa para uma tensão fixa de 5V.

Na análise da sensibilidade à humidade e à temperatura foram testadas as quatro amostras. Durante a análise da sensibilidade das amostras depositadas com grafeno, consideramos 20

$^{\circ}\text{C}$ como temperatura de referência, para o cálculo da sensibilidade do grafeno à temperatura. Para o cálculo da sensibilidade do grafeno à humidade relativa, considerou-se a referência aos 60 %. A sensibilidade do grafeno à humidade foi determinada a partir da equação [67]:

$$S_{HR} = \frac{\Delta R}{R(HR_0) \cdot \Delta \%HR} \quad (5.9)$$

Linearizando a Eq. 5.9, obtemos os seguintes parâmetros: $y = \frac{\Delta R}{R(HR_0)}$, $x = \Delta HR$ e o declive, $m = S$. Analogamente, para a temperatura [68]:

$$S_T = \frac{\Delta R}{R(T_0) \cdot \Delta T} \quad (5.10)$$

Linearizando a Eq. 5.10, obtemos os seguintes parâmetros: $y = \frac{\Delta R}{R(T_0)}$, $x = \Delta T$ e o declive, $m = S$. Com estes parâmetros obtemos as seguintes sensibilidades, Figura 5.20, das amostras para a temperatura e humidade relativa.

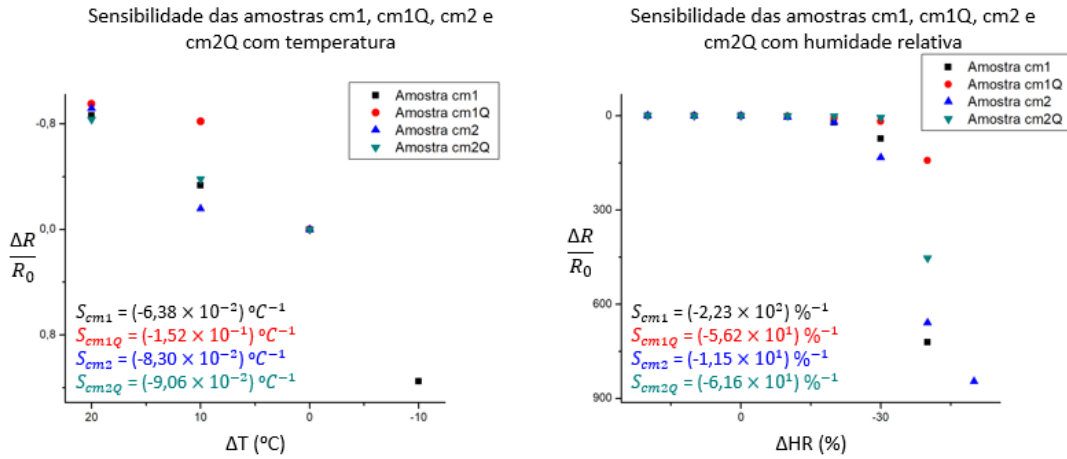


Figura 5.20: Sensibilidade das amostras cm1, cm1Q, cm2 e cm2Q à temperatura e à humidade relativa.

A sensibilidade das amostras à temperatura varia entre $-6,38 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $-1,52 \cdot 10^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. As amostras cm1, cm2 e cm2Q apresentam a mesma ordem de grandeza de sensibilidade à temperatura. A amostra cm1Q, com $S = -1,52 \cdot 10^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, tem maior sensibilidade à temperatura que as restantes amostras. Comparando com o comportamento de uma camada de nanotubos de carbono transferidos para um filme de PDMS, que apresentam uma sensibilidade de $(2,14 \cdot 10^{-1})^{\circ}\text{C}^{-1}$, sendo mais sensível à temperatura que as amostras apresentadas nesta dissertação. As temperaturas variaram entre 35 e 45 $^{\circ}\text{C}$ [68]. Ainda é expectável que estes resultados possam ser substancialmente melhorados, usando amostras mais condutoras, com maior quantidade de grafeno e com a eliminação do cholato de sódio.

As amostras cm1Q, cm2 e cm2Q apresentam a mesma ordem de grandeza de sensibilidade à humidade relativa. A amostra cm1, com $S = -2,32 \cdot 10^2 \%^{-1}$ apresenta maior sensibilidade à humidade relativa que as restante amostras. Os valores obtidos foram comparados com os da literatura, onde os parâmetros foram semelhantes aos do trabalho, encontrando uma

sensibilidade para o grafeno de $0,31 \%^{-1}$. Nesse trabalho, a faixa de humidade medida foi maior, sendo entre 1 a 96 % e ao contrário desta dissertação, o grafeno utilizado foi grafeno obtido por CVD que foi transferido para uma camada de óxido de silício, numa bolada de silício. [67]. Contudo, não se sabe a humidade relativa de referência. Os valores da sensibilidade à humidade relativa obtidos pela amostras cm1Q, cm2 e cm2Q apresentam duas ordens de grandeza superior e no caso da amostra cm1 três ordens de grandeza superior ao valor apresentado pela literatura. Assim, todas as amostras mostram-se bastante sensíveis a alterações da humidade relativa.

Capítulo 6

Conclusão

O grafeno é um material que já provou ter muitas qualidades e uma variedade de aplicações. As suas propriedades como flexibilidade, força, elevada condutividade elétrica, fazem com que este material se mostre como uma boa aposta para a eletrónica têxtil. Como o grafeno, a eletrónica têxtil tem vindo a revolucionar a tecnologia, pois possui as propriedades da eletrónica convencional, com o acréscimo de poder ser integrado em objetos do dia-a-dia, como por exemplo: camisolas. À eletrónica têxtil estão associadas vantagens como leveza, durabilidade e o facto de poderem ser laváveis. Deste modo, a construção de um sensor através da eletrónica têxtil e que seja baseado em grafeno é uma decisão lógica.

Com esta dissertação foi possível a compreensão de mecanismos associados ao desenvolvimento da solução de grafeno e que alterações pode provocar nas propriedades elétricas. Durante o desenvolvimento dos eléctrodos têxteis verificou-se um aumento da condutividade elétrica após cada deposição, contudo após uma certa deposição a condutividade elétrica diminuiu drasticamente para as amostras em estudo. O cholato de sódio foi identificado como um dos responsáveis pela diminuição da condutividade. Por forma a controlar esse problema, é proposto que sejam efetuadas lavagens das amostras após cada deposição. Uma lavagem em água destilada durante 5 minutos não se mostrou totalmente eficaz para retirar todo o cholato de sódio. Foi possível verificar que a resistência do grafeno é sensível à temperatura e ainda mais à humidade. O comportamento apresentando por todas as amostras foi o aumento da condutividade com a temperatura e a humidade. Estas amostras, tiveram o mesmo processo de deposição e, no entanto, mostraram resultados que diferiam entre si, mostrando alguma irreprodutibilidade no processo. No geral, as sensibilidades apresentam-se na mesma ordem de grandeza, com a exceção da amostra cm1Q para a análise da sensibilidade à temperatura e da amostra cm1 durante a análise da sensibilidade à humidade relativa.

Como trabalho futuro é proposto a otimização da solução de grafeno e uma otimização das lavagens para serem efetuadas após cada deposição efetuada, por forma a retirar o surfatante. Uma proposta para a otimização da solução de grafeno, passa por usar as condições referidas no último parágrafo da secção Solução de grafeno, do capítulo anterior. Essas condições, verificadas na literatura, apresentam bons resultados, nomeadamente, menor nível de defeitos. Ainda para trabalho futuro, durante o estudo das amostras têxtil com grafeno a diferentes temperaturas e humidades é proposto que se realize para a temperatura ambiente e uma humidade relativa de referência testes de caracterização elétrica para amostras com diferentes quantidades de deposição de solução de FLG. Com isto, verificar a amostra que possui a resistência elétrica que melhor se entende para o estudo e efetuar testes para várias amostras

com uma quantidade igual de solução de FLG depositada. Para as várias amostras verificar a reprodutibilidade e fazerem-se testes mais pormenorizados para a temperatura e para humidade, bem como ciclos para confirmar que o comportamento aqui apresentado não varia ao longo do tempo e com o estiramento e dobragem.

Apêndice A

Variação da temperatura e humidade relativa para cada amostra

Tabela A.1: Resistência das amostras cm1, cm2, cm1Q e cm2Q submetidas a diferentes temperaturas, com uma humidade relativa fixa, 65 %.

Amostra	Temperatura (°C)	Resistência
cm1	10,0	13,4 MΩ
cm1	20,0	6,2 MΩ
cm1	30,0	4,2 MΩ
cm1	40,0	849,0 kΩ
cm1Q	10,0	35,4 MΩ
cm1Q	20,0	7,3 MΩ
cm1Q	30,0	1,3 MΩ
cm1Q	40,0	343,0 kΩ
cm2	10,0	20,4 MΩ
cm2	20,0	7,3 MΩ
cm2	30,0	6,1 MΩ
cm2	40,0	597,0 kΩ
cm2Q	10,0	9,6 MΩ
cm2Q	20,0	3,1 MΩ
cm2Q	30,0	1,9 MΩ
cm2Q	40,0	523,0 kΩ

Tabela A.2: Resistência das amostras cm1, cm2, cm1Q e cm2Q submetidas a diferentes humidades relativas, com uma temperatura fixa, 40 °C.

Amostra	Humidade Relativa (%)	Resistência
cm1	10,0	6,1 GΩ
cm1	20,0	169,0 MΩ
cm1	30,0	17,3 MΩ
cm1	40,0	5,2 MΩ
cm1	50,0	981,0 kΩ
cm1	60,0	234,0 kΩ
cm1	70,0	136,0 kΩ
cm1	80,0	151,0 kΩ
cm1Q	10,0	3,9 GΩ
cm1Q	20,0	83,4 MΩ
cm1Q	30,0	10,7 MΩ
cm1Q	40,0	4,0 MΩ
cm1Q	50,0	1,0 MΩ
cm1Q	60,0	583,0 kΩ
cm1Q	70,0	298,0 kΩ
cm1Q	80,0	159,0 kΩ
cm2	10,0	7,0 GΩ
cm2	20,0	5,5 GΩ
cm2	30,0	1,1 GΩ
cm2	40,0	176,0 MΩ
cm2	50,0	40,6 MΩ
cm2	60,0	8,3 MΩ
cm2	70,0	1,8 MΩ
cm2	80,0	380,0 KΩ
cm2Q	10,0	12,8 GΩ
cm2Q	20,0	822,0 MΩ
cm2Q	30,0	11,3 MΩ
cm2Q	40,0	3,3 MΩ
cm2Q	50,0	1,1 MΩ
cm2Q	60,0	1,8 MΩ
cm2Q	70,0	1,3 MΩ
cm2Q	80,0	255,0 kΩ

Bibliografia

- [1] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183, 2007.
- [2] Nathan O Weiss, Hailong Zhou, Lei Liao, Yuan Liu, Shan Jiang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Graphene: an emerging electronic material. *Advanced Materials*, 24(43):5782–5825, 2012.
- [3] Yu Lin Zhong, Zhiming Tian, George P. Simon, and Dan Li. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today*, 18(2):73–78, 2015.
- [4] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R Potts, and Rodney S Ruoff. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35):3906–3924, 2010.
- [5] Stuart Milne. Mechanised exfoliation process for the production of graphene: An interview with neill ricketts. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4066>, 2015. Accessed: 2018-05-01.
- [6] Smart textiles market to reach \$8.98 billion by 2024. <https://www.ameriresearch.com/product/smart-textiles-market-to-2024-in-depth-market-view-key-product-categories-technologies-product-pipeline-top-players-company-share-competitive-dynamics-end-market-mix-technology-outlook-gr-2/>, 2017. Accessed: 2018-05-28.
- [7] Smart textile technology sector – market opportunities, market size, news, region of operations, advancement, strategies with swot analysis, investment feasibility analysis and investment return analysis. <https://www.openpr.com/news/531527/Smart-Textile-Technology-Sector-Market-Opportunities-Market-Size-News-Region-of-Operations-Advancement-Strategies-with-SWOT-analysis-investment-feasibility-analysis-and-investment-return-analysis.html>, 2017. Accessed: 2018-05-01.
- [8] Portal do clima. <http://portaldoclima.pt>. Accessed: 2018-05-25.
- [9] Xuanliang Zhao, Yu Long, Tingting Yang, Jing Li, and Hongwei Zhu. Simultaneous high sensitivity sensing of temperature and humidity with graphene woven fabrics. *ACS applied materials & interfaces*, 9(35):30171–30176, 2017.

- [10] Aliexpress, ultrasonic homogenizer sonicator processor ultrasonicator cell disruptor mixer ce iso 80 w. <https://www.aliexpress.com/item/Ultrasonic-Homogenizer-Sonicator-Processor-Ultrasonicator-Cell-Disruptor-Mixer-80-V-240-V-CE-ISO-80-W/32767243869.html>. Accessed: 2018-05-26.
- [11] Chemical book: Sodium cholate(361-09-1)raman. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_361-09-1_Raman.htm. Accessed: 2018-04-28.
- [12] Sang Jin Kim, Kyoungjun Choi, Bora Lee, Yuna Kim, and Byung Hee Hong. Materials for flexible, stretchable electronics: graphene and 2d materials. *Annual Review of Materials Research*, 45:63–84, 2015.
- [13] Ana IS Neves, Daniela P Rodrigues, Adolfo Sanctis, Elias Torres Alonso, Maria S Pereira, Vitor S Amaral, Luis V Melo, Saverio Russo, Isabel Schrijver, Helena Alves, et al. Towards conductive textiles: coating polymeric fibres with graphene. *Scientific Reports*, 7(1):4250, 2017.
- [14] Konstantin S Novoselov, VI Fal, L Colombo, PR Gellert, MG Schwab, K Kim, et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419):192, 2012.
- [15] Anne Marie Helmenstine. Why is graphene important? <https://www.thoughtco.com/anne-marie-helmenstine-ph-d-601916>, 2017. Accessed: 2018-03-05.
- [16] Yaw Obeng and Purushothaman Srinivasan. Graphene: Is it the future for semiconductors? an overview of the material, devices, and applications. *The Electrochemical Society Interface*, 20(1):47–52, 2011.
- [17] Matthew A Hopcroft, William D Nix, and Thomas W Kenny. What is the young’s modulus of silicon? *Journal of microelectromechanical systems*, 19(2):229–238, 2010.
- [18] K.S. Novoselov. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):837, 2011.
- [19] Francesco Bonaccorso, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Luigi Colombo, and Andrea C Ferrari. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials today*, 15(12):564–589, 2012.
- [20] Nisha Ahlawat. Raman spectroscopy: A review. *Int. J. Comput. Sci. Mob. Comput*, 3(11):680–685, 2014.
- [21] NMR Peres. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):2673, 2010.
- [22] Matthew Mecklenburg and BC Regan. Spin and the honeycomb lattice: Lessons from graphene. *Physical Review Letters*, 106(11):116803, 2011.
- [23] Joseph M Irudayaraj. *Biomedical nanosensors*. Pan Stanford, 2012.
- [24] Christos Melios, Cristina E Giusca, Vishal Panchal, and Olga Kazakova. Water on graphene: review of recent progress. *2D Materials*, 5(2):022001, 2018.

- [25] Jonas D Buron, Filippo Pizzocchero, Peter U Jepsen, Dirch H Petersen, José M Caridad, Bjarke S Jessen, Timothy J Booth, and Peter Bøggild. Graphene mobility mapping. *Scientific reports*, 5:12305, 2015.
- [26] Edward P Randviir, Dale AC Brownson, and Craig E Banks. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9):426–432, 2014.
- [27] Jihun Park, Sanghyun Heo, Kibog Park, Myoung Hoon Song, Ju-Young Kim, Gyouhyung Kyung, Rodney Scott Ruoff, Jang-Ung Park, and Franklin Bien. Research on flexible display at ulsan national institute of science and technology. *npj Flexible Electronics*, 1(1):9, 2017.
- [28] Ronald Matteotti and Stanley W Ashley. *Minimally invasive surgical oncology: state-of-the-art cancer management*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [29] AIS Neves, Thomas H Bointon, LV Melo, Saverio Russo, I De Schrijver, Monica F Craciun, and H Alves. Transparent conductive graphene textile fibers. *Scientific Reports*, 5:9866, 2015.
- [30] Wei Zeng, Lin Shu, Qiao Li, Song Chen, Fei Wang, and Xiao-Ming Tao. Fiber-based wearable electronics: a review of materials, fabrication, devices, and applications. *Advanced Materials*, 26(31):5310–5336, 2014.
- [31] Biao Zhang, Feiyu Kang, Jean-Marie Tarascon, and Jang-Kyo Kim. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Progress in Materials Science*, 76:319–380, 2016.
- [32] Sung Gu Han, Jin Kwon Kim, Jae Hoon Shin, Joo Hwan Hwang, Jong Seong Lee, Tae-Gyu Kim, Ji Hyun Lee, Gun Ho Lee, Keun Soo Kim, Heon Sang Lee, et al. Pulmonary responses of sprague-dawley rats in single inhalation exposure to graphene oxide nanomaterials. *BioMed research international*, 2015.
- [33] Dulce Simao and Ana Neves. Laboratórios abertos 2018. <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/563568428763759/Livro%20dos%20Laboratorios%20Abertos%202018%20ISBN.pdf>, 2018. Accessed: 2018-05-01.
- [34] Matteo Stoppa and Alessandro Chiolerio. Wearable electronics and smart textiles: a critical review. *Sensors*, 14(7):11957–11992, 2014.
- [35] Joanna Berzowska. Electronic textiles: Wearable computers, reactive fashion, and soft computation. *Textile*, 3(1):58–75, 2005.
- [36] Daniel F. Cuffaro, Brian Vogel, and Brian Matt. Why good design doesn’t always guarantee success. *Design Management Journal (Former Series)*, 13(1):49–55, 2002.
- [37] Ayşe Celik Bedeloglu, Robert Koeppe, Ali Demir, Yalcin Bozkurt, and Niyazi Serdar Sariciftci. Development of energy generating photovoltaic textile structures for smart applications. *Fibers and Polymers*, 11(3):378–383, 2010.
- [38] Ayse Bedeloglu, Ali Demir, Yalcin Bozkurt, and Niyazi Serdar Sariciftci. A photovoltaic fiber design for smart textiles. *Textile Research Journal*, 80(11):1065–1074, 2010.

- [39] Hiroaki Jinno, Kazunori Kuribara, Martin Kaltenbrunner, Naoji Matsuhisa, Takao Someya, Tomoyuki Yokota, and Tsuyoshi Sekitani. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nature communications*, 6:7461, 2015.
- [40] Seyed Hamed Aboutalebi, Rouhollah Jalili, Dorna Esrafilzadeh, Maryam Salari, Zahra Gholamvand, Sima Aminorroaya Yamini, Konstantin Konstantinov, Roderick L Shepherd, Jun Chen, Simon E Moulton, et al. High-performance multifunctional graphene yarns: toward wearable all-carbon energy storage textiles. *ACS nano*, 8(3):2456–2466, 2014.
- [41] Kristy Jost, Luke M Haverhals, David P Durkin, John McDonough, Carlos R Perez, C Hugh, Paul C Trulove, Genevieve Dion, and Yury Gogotsi. Knitted electrochemical capacitors for applications in wearable electronics. In *Meeting Abstracts*, number 9, pages 624–624. The Electrochemical Society, 2013.
- [42] Kristy Jost, David P Durkin, Luke M Haverhals, E Kathryn Brown, Matthew Langenstein, Hugh C De Long, Paul C Trulove, Yury Gogotsi, and Genevieve Dion. Natural fiber welded electrode yarns for knittable textile supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 5(4), 2015.
- [43] Andrew Zimmerman Jones. Temperature definition in science. <https://www.thoughtco.com/temperature-definition-in-science-2699014>, 2017. Accessed: 2018-05-20.
- [44] What is relative humidity and how does it affect how i feel outside? <https://science.howstuffworks.com/nature/climate-weather/atmospheric/question651.htm>. Accessed: 2018-05-20.
- [45] Relative humidity. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Kinetic/relhum.html>. Accessed: 2018-05-20.
- [46] Humidity and its impact on human comfort and wellbeing in occupied buildings. <http://www.humiditysolutions.co.uk/wp-content/uploads/2016/06/HUMIDITY-AND-THE-IMPACT-ON-HUMAN-COMFORT-250416.pdf>. Accessed: 2018-04-20.
- [47] RH Mole. The relative humidity of the skin. *The Journal of physiology*, 107(4):399–411, 1948.
- [48] Temperature of a healthy human (body temperature). <https://hypertextbook.com/facts/1997/LenaWong.shtml>. Accessed: 2018-05-17.
- [49] Médicos de portugal. <https://www.medicosdeportugal.pt/glossario/hiperpirexia/>. Accessed: 2018-05-17.
- [50] Human body temperature: Fever - normal - low. <https://www.disabled-world.com/calculators-charts/degrees.php>. Accessed: 2018-05-17.
- [51] Giorgio Mattana, Thomas Kinkeldei, David Leuenberger, Caglar Ataman, Jinyu J Ruan, Francisco Molina-Lopez, Andrés Vásquez Quintero, Giovanni Nisato, Gerhard Tröster, Danick Briand, et al. Woven temperature and humidity sensors on flexible plastic substrates for e-textile applications. *IEEE Sensors Journal*, 13(10):3901–3909, 2013.

- [52] Duy-Thach Phan, Inyong Park, Ah-Ram Park, Cheol-Min Park, and Ki-Joon Jeon. Black p/graphene hybrid: A fast response humidity sensor with good reversibility and stability. *Scientific Reports*, 7(1):10561, 2017.
- [53] Gengheng Zhou, Joon-Hyung Byun, Youngseok Oh, Byung-Mun Jung, Hwa-Jin Cha, Dong-Gi Seong, Moon-Kwang Um, Sangil Hyun, and Tsu-Wei Chou. Highly sensitive wearable textile-based humidity sensor made of high-strength, single-walled carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) filaments. *ACS applied materials & interfaces*, 9(5):4788–4797, 2017.
- [54] Taher Alizadeh and Mahrokh Shokri. A new humidity sensor based upon graphene quantum dots prepared via carbonization of citric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222:728–734, 2016.
- [55] Hongqiang Li, Haijing Yang, Enbang Li, Zhihui Liu, and Kejia Wei. Wearable sensors in intelligent clothing for measuring human body temperature based on optical fiber bragg grating. *Optics express*, 20(11):11740–11752, 2012.
- [56] Satyaprakash Sahoo, Sujit K Barik, GL Sharma, Geetika Khurana, JF Scott, and Ram S Katiyar. Reduced graphene oxide as ultra fast temperature sensor. *arXiv preprint arXiv:1204.1928*, 2012.
- [57] Molecule of the week archive polydimethylsiloxane. <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/p/polydimethylsiloxane.html>. Accessed: 2018-05-28.
- [58] Carvico. <http://www.carvico.com/en/fabrics/vertigo>. Accessed: 2018-05-17.
- [59] The essential chemical industry - online. <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyamides.html>. Accessed: 2018-05-17.
- [60] Elastane fibres (spandex fibers). https://www.ivc-ev.de/live/index.php?page_id=73. Accessed: 2018-05-17.
- [61] Anderson D Smith, Karim Elgammal, Frank Niklaus, Anna Delin, Andreas C Fischer, Sam Vaziri, Fredrik Forsberg, Mikael Råsander, Håkan Hugosson, Lars Bergqvist, et al. Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 7(45):19099–19109, 2015.
- [62] H. A. Zakaryan and V. M. Aroutionian. Sensitivity of graphene humidity sensors (2015). AMA Conferences, 2015.
- [63] Dimitar Dimov, Iddo Amit, Olivier Gorrie, Matthew D Barnes, Nicola J. Townsend, Ana I.S. Neves, Freddie Withers, Saverio Russo, and Monica Felicia Craciun. Ultrahigh performance nanoengineered graphene–concrete composites for multifunctional applications. *Advanced Functional Materials*, 28(23):1705183, 2018.
- [64] Jamie H Warner, Franziska Schaffel, Mark Rummeli, and Alicja Bachmatiuk. *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. Newnes, 2012.

- [65] Keith R. Paton, Eswaraiah Varrla, Claudia Backes, Ronan J. Smith, Umar Khan, Arlene O'Neill, Conor Boland, Mustafa Lotya, Oana M Istrate, Paul King, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*, 13(6):624, 2014.
- [66] Daniel K Owens and RC Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8):1741–1747, 1969.
- [67] Anderson D. Smith, Karim Elgammal, Frank Niklaus, Anna Delin, Andreas C. Fischer, Sam Vaziri, Fredrik Forsberg, Mikael Råsander, Håkan Hugosson, Lars Bergqvist, et al. Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 7(45):19099–19109, 2015.
- [68] Jun Yang, Dapeng Wei, Linlong Tang, Xuefen Song, Wei Luo, Jin Chu, Tianpeng Gao, Haofei Shi, and Chunlei Du. Wearable temperature sensor based on graphene nanowalls. *Rsc Advances*, 5(32):25609–25615, 2015.