

**UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE**  
**ANDRESSA DE AGUIAR OLIVEIRA**

**AVALIAÇÃO DO USO DE SUBSTRATOS À BASE DE GRAFENO NA PRODUÇÃO DE  
CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

**São Paulo**

**2022**

ANDRESSA DE AGUIAR OLIVEIRA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção de título de Doutora em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcos Massi

São Paulo

2022

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da Mackenzie  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O048a Oliveira, Andressa de Aguiar  
AVALIAÇÃO DO USO DE SUBSTRATOS A BASE DE GRAFENO E SEUS  
DERIVADOS NA PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA  
GERAÇÃO SENSIBILIZADAS POR CORANTE [recurso eletrônico] /  
Andressa de Aguiar - Oliveira.  
2741 KB ; il.  
Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) -  
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2022.  
Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Marcos Massi  
Referências Bibliográficas: f. 1 -109  
1. Graphene; Dssc; Solar Energy; Tio2.. I. Massi, Marcos,  
orientador(a).II. Marcos Massi, coorientador(a).III. Título.

Bibliotecário Responsável: Maria Gabriela Brandi Teixeira - CRB 8/6339

### Folha de Identificação da Agência de Financiamento

Autor: ANDRESSA DE AGUIAR OLIVEIRA

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia

Titulo do Trabalho: AVALIAÇÃO DO USO DE SUBSTRATOS A BASE DE GRAFENO E SEUS DERIVADOS NA PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO SENSIBILIZADAS POR CORANTE

O presente trabalho foi realizado com o apoio de <sup>1</sup>:

- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Instituto Presbiteriano Mackenzie/Isenção integral de Mensalidades e Taxas
- MACKPESQUISA - Fundo Mackenzie de Pesquisa
- Empresa/Indústria:
- Outro:

<sup>1</sup> Observação: caso tenha usufruído mais de um apoio ou benefício, selecione-os.

ANDRESSA DE AGUIAR OLIVEIRA

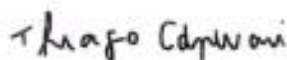
AVALIAÇÃO DO USO DE SUBSTRATOS À BASE DE GRAFENO NA PRODUÇÃO DE  
CELULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO SENSIBILIZADAS POR CORANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção de título de Doutora em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia

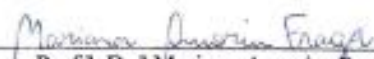
Aprovado em 18/04/2022



Prof. Dr. Marcos Massi  
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Thiago da Cruz Canevari  
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof.ª. Dr.ª Mariana Amorim Fraga  
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Korneli Grigoriev Grigorov  
Academia Búlgara de Ciências



Prof. Dr. Luis Cesar Fontana  
Universidade do Estado de Santa Catarina

“Nenhuma alta sabedoria pode ser atingida sem  
uma dose de sacrifício, tudo que é eterno está  
eternamente acima do tempo.”

C.S. Lewis

“Aos meus pais, Amós e Flávia;  
Aos meus avós Luiz e Laurita;  
Ao meu irmão Plínio”.

*“The secret of getting ahead is getting started.”*  
(Mark Twain)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que permitiu que tudo isso acontecesse. Ao longo da minha vida, foi Ele que me deu saúde, inteligência, fé e força.

À minha família, por seu amor, encorajamento, suporte e compreensão que, mesmo à distância, me ouviram e me apoiaram.

Aos meus amigos, os de longe e os de perto, os mais velhos e os mais novos, família dada por Deus para caminhar comigo, transformando assim a vida em laços que desafiam a distância, o tempo e a lógica.

Ao professor Dr. Marcos Massi, pela orientação, incentivo e total apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas Rodrigo Moraes e Cristiane Stegemann, Joel e Pablo e todos os envolvidos do Programa de Pós-graduação de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

Ao professor Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió, pelo apoio e incentivo.

À Universidade Presbiteriana Mackenzie pelo ambiente criativo e pelas oportunidades.

Ao Mackpesquisa pela bolsa e oportunidades.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A empresa AutoScience pelo suporte.



## RESUMO

O aprimoramento técnico e o avanço nos conhecimentos sobre a geração de energia elétrica por células solares sensibilizadas com corante (do inglês, *dye sensitized solar cells* ou DSSC) é uma tarefa fundamental para atender às demandas regulares e crescentes de energia. Neste sentido, dispositivos promissores de conversão da luz solar em energia elétrica com alta densidade, elevadas taxas de carga/descarga e alto desempenho ao longo do ciclo de vida, têm recebido forte atenção da comunidade técnico-científica visando desenvolver dispositivos inovadores, de baixo custo e escalável técnico, econômico e comercialmente. O grafeno é um nanomaterial 2D da família do carbono que vem revolucionando a ciência dos materiais devido suas propriedades elétricas, mecânicas e ópticas, comprovando ser um ótimo material para ser usado em dispositivos de conversão de energia e aplicações de armazenamento, como, por exemplo, células de combustível, células solares e supercapacitores. Atentos a estas propriedades e características aditivas de performance e aplicabilidade, nos últimos anos, diversos cientistas e pesquisadores avaliaram a utilização do grafeno e seus derivados, compostos feitos de nanopartículas de óxidos/hidróxidos de metais de transição e polímeros condutores e não condutores, como eletrodos para aumentar a capacitância de vários tipos de células solares. Neste trabalho estudou-se o desenvolvimento de nanocompósitos à base de dióxido de titânio, grafeno e óxido de grafeno ( $G/TiO_2$  e  $GO/TiO_2$ ) para a produção de células solares de terceira geração sensibilizadas por corante. Os materiais foram adquiridos e/ou obtidos e posteriormente avaliados separadamente. A análise de resistência elétrica dos compósitos constatou que o grafeno era mais indicado para continuação dos estudos por apresentar resistência de folha menor. O nanocompósito à base de  $G/TiO_2$  passou por tratamento térmico e análises mais elaboradas, permitindo associar as diferentes características e propriedades a fim de observar o desempenho fotocatalítico do nanomaterial. Os resultados apresentados para o grafeno comercial são inéditos no que diz respeito à largura do *band gap*: menor *band gap* se comparado com outras DSSC à base de  $TiO_2$  relatadas na literatura, indicando uma menor taxa de recombinação entre portadores de carga, com uma alta mobilidade de elétrons, evidenciando uma maior absorção da luz solar. Desta forma, através das análises de XRD, MEV e Raman o nanocompósito à base de  $G/TiO_2$  foi caracterizado de tal maneira que os resultados sugerem uma viabilidade do seu uso como material para a produção de células solares de terceira geração sensibilizadas por corante com potencial de melhoria efetiva na conversão de energia solar em elétrica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Grafeno; DSSC; Energia Solar;  $TiO_2$ .

## ABSTRACT

Technical improvement and advancement in knowledge about the generation of electrical energy by dye-sensitized solar cells (DSSC) is a fundamental task to meet the regular and increasing demands of energy. In this sense, promising devices for converting sunlight into electrical energy with high density, high charge/discharge rates and high performance throughout the life cycle, have received strong attention from the technical-scientific community aiming to develop innovative, low-cost devices. and scalable technically, economically and commercially. Graphene is a 2D nanomaterial from the carbon family that has revolutionized materials science due to its electrical, mechanical and optical properties, proving to be a great material to be used in energy conversion devices and storage applications, such as, for example, fuel cells, solar cells and supercapacitors. Aware of these properties and additive characteristics of performance and applicability, in recent years, several scientists and researchers have evaluated the use of graphene and its derivatives, compounds made from nanoparticles of transition metal oxides/hydroxides and conductive and non-conductive polymers, as electrodes. to increase the capacitance of various types of solar cells. In this work, we studied the development of nanocomposites based on titanium dioxide, graphene and graphene oxide (G/TiO<sub>2</sub> and GO/TiO<sub>2</sub>) for the production of dye-sensitized third-generation solar cells The materials were acquired and/or obtained and subsequently evaluated separately. The analysis of the electrical resistance of the composites found that graphene was more suitable for further studies because of its lower sheet resistance. The G/TiO<sub>2</sub>-based nanocomposite underwent heat treatment and more elaborate analyses, allowing the association of different characteristics and properties in order to observe the photocatalytic performance of the nanomaterial. The results presented for commercial graphene are unprecedented in terms of band gap width: smaller band gap compared to other TiO<sub>2</sub>-based DSSCs reported in the literature, indicating a lower rate of recombination between charge carriers, with a high mobility electrons, evidencing a greater absorption of sunlight. Thus, through XRD, SEM and Raman analysis, the G/TiO<sub>2</sub>-based nanocomposite was characterized in such a way that the results suggest a feasibility of its use as a material for the production of dye-sensitized third-generation solar cells with potential effective improvement in the conversion of solar energy into electricity

**KEYWORDS:** Graphene; DSSC; Solar Energy; TiO<sub>2</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de eficiência das principais tecnologias de células solares, elaborado pelo NREL, desde 1976 até o presente. ....	16
Figura 2. Processo de absorção por transição (a) direta e (b) indireta.....	22
Figura 3. Representação de célula solar de TiO <sub>2</sub> nanocristalino e equações de funcionamento.....	25
Figura 4. Diagrama de energia da DSSC: valores estimados vs. NHE (Normal Hydrogen Electrode - Eletrodo-Padrão de Hidrogênio).....	28
Figura 5. (a) e (b) - Molécula do corante e absorção na anatase.....	32
Figura 6. Estrutura cristalina do dióxido de titânio.....	34
Figura 7. Parâmetros fotoelétricos das células.....	36
Figura 8. Estruturas baseadas no grafeno A) Fullerenos; B) Nanotubos e C) Grafite.....	40
Figura 9. Zonas de Brillouin do grafeno e suas distâncias.....	41
Figura 10. Dispersão eletrônica da estrutura hexagonal do grafeno .....	41
Figura 11. Métodos de produção de grafeno: a) clivagem micromecânica; b) ligação anódica; c) fotoesfoliação; d) esfoliação em fase líquida; e) crescimento em SiC; f) precipitação em metais; g) CVD; h) epitaxia de feixe molecular; i) síntese química .....	43
Figura 12. Ilustração da separação das folhas de grafeno.....	44
Figura 13. Método de Hummers .....	48
Figura 14. Modelos estruturais adotado para o Óxido de Grafeno .....	49
Figura 15. Representação esquemática dos grupos funcionais de oxigênio presentes no GO e rGO antes e depois da redução por ácido ascórbico .....	55
Figura 16. Fluxograma da metodologia empregada nesta tese .....	<b>5Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 17. (a) Grafeno comercial. (b) Grafeno pós processo de esfoliação.....	59
Figura 18. Fabricação de óxido de grafeno através do método de Hummers modificado: a, b, c, oxidação e intercalação; d, filtragem; e, secagem para obtenção de pó.....	60
Figura 19. (a) Pasta solarix de dióxido de titânio. (b) Pasta de dióxido de titânio com grafeno. ....	61
Figura 20. Compósito obtido: (a) sem problema de dispersão (b) com problema de dispersão .....	61
Figura 21. Aplicação do nanocompósito sobre o FTO pela técnica doctor-blade .....	63
Figura 22. Etapas de fabricação da célula solar. ....	64
Figura 23. Célula solar construída em laboratório .....	65

Figura 24. Difratoograma de raios X da amostra de óxido de grafeno.....	68
Figura 25. Difratoogramas de raios X das amostras de óxido de grafeno reduzido e de grafeno usados neste trabalho. ....	69
Figura 26. Espectro típico de grafeno .....	70
Figura 27. Difratoograma de raios X da amostra de grafeno pós esfoliação .....	70
Figura 28. Espectro Raman da amostra de rGO.....	71
Figura 29. Espectro Raman da amostra de grafeno .....	72
Figura 30. Caracterização da amostra de grafeno por Microscopia de Força Atômica .....	74
Figura 31. Difratoograma do semiconductor à base de TiO <sub>2</sub> . ....	74
Figura 32. Espectro Raman da pasta de TiO <sub>2</sub> .....	75
Figura 33. Amostra de Grafeno sonicado observada Microscopia Eletrônica de Varredura Figura 33 – Difratoograma do nanocompósito de TiO <sub>2</sub> + Grafeno, antes e depois do tratamento térmico .....	76
Figura 35. Espectro Raman do nanocompósito de TiO <sub>2</sub> + Grafeno, antes e depois do tratamento térmico. ....	78
Figura 35. Imagem de MEV de amostra de grafeno .....	69
Figura 36. Imagem da amostra de grafeno observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (x 10.000). ....	79
Figura 37. Imagem da amostra de grafeno pós esfoliação observada Microscopia Eletrônica de Varredura (x 50.000).....	79
Figura 38. Imagem da pasta de TiO <sub>2</sub> observada Microscopia Eletrônica de Varredura (x 80) .....	80
Figura 39. Imagem do nanocompósito pós tratamento térmico.....	80
Figura 40. Análise do <i>band gap</i> do nanocompósito Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o grafeno, TiO <sub>2</sub> e do nanocompósito TiO <sub>2</sub> +Grafeno.....	82
Figura 41. Análise do band gap da pasta de TiO <sub>2</sub> .....	84
Figura 42. Análise do band gap do grafeno. ....	85
Figura 43. Análise do band gap do nanocompósito .....	85

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Especificações dos materiais à base de grafeno usados nesta tese.....	58
Tabela 2 – Propriedades da pasta de TiO <sub>2</sub> .....	60
Tabela 3 – Resistividade Elétrica das amostras G e rGO.....	73
Tabela 4 – Resultados de amostras separadas e do nanocompósito pos tratamento térmico.....	81
Tabela 5 – Transições eletrônicas, faixas de comprimentos de onda e exemplos.....	82

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

Å – Angström

Au - Ouro

BSE - Elétrons Retroespalhados (*Backscattered electrons*)

cm<sup>-1</sup> – número de onda

CO - Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> - Dióxido de carbono

0D - Zero-dimensão

1D - Uma-dimensão

2D - Duas-dimensões

3D - Três-dimensões

d(002) - Distância interlamelar entre os planos

DRX (XRD) - Difração de Raios X

EDS - Dispersão de Energia

EP - Elétrons Primários (*Primary Beam*)

ev - elétron-volt

FCC - Estrutura Cúbica de Face Centrada

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

FTO

g - Grama

GO - Óxido de grafeno

GPa - Gigapascal

H<sub>2</sub>O - Água

HNO<sub>3</sub> - Ácido Nítrico

IV - Espectroscopia de Infravermelho

KClO<sub>3</sub> - Clorato de potássio

m/s - metro por segundo

mA - miliampère

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia Ótica

MPa - Megapascal

MWNTC (*Multi-walled nanotube*) – nanotubos de paredes múltiplas

n, m - Números inteiros

nm - nanômetro

NO<sub>2</sub> - Dióxido de Nitrogênio

Pd - Paládio

pH - potencial hidrogeniônico

Pt - Platina

rGO - Óxido de grafeno reduzido

SE - Elétrons Secundários (*Secondary electrons*)

sp<sup>1</sup>, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>- Hibridizações do elemento carbono

SWNTC (*Single-walled nanotube*) – nanotubo de parede única

UNEP (*United Nations Environment Programme*) - Programa das Nações Unidas para o Ambiente

UV-Vis - Ultravioleta-Visível

w/mK - watt por metro por kelvin

x, y, z - Eixos de ligações do carbono

ZB - Zona de Brillouin

α - Alfa

Θ - Ângulo de Bragg

π - Pi

σ - Sigma

Ω - Ômega

σ,π - Ligações/Orbitais do elemento carbono

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1 - OBJETIVOS .....	21
1.2 - JUSTIFICATIVA .....	21
<b>2 – REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>23</b>
2.1. CÉLULA SOLAR.....	23
2.2. TIPOS DE CÉLULAS .....	26
2.3. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO .....	28
2.4. EFICIÊNCIA DA CÉLULA .....	39
2.5 - MATERIAIS BIDIMENSIONAIS.....	42
2.6 - MATERIAIS BIDIMENSIONAIS NA DSSC .....	59
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>61</b>
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>72</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GRAFENO (G) E DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO) .....	72
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA PASTA DE $\text{TiO}_2$ .....	78
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE $\text{TiO}_2$ + GRAFENO .....	80
<b>5 – CONCLUSÕES</b> .....	<b>91</b>
<b>6- SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>94</b>



## 1 – INTRODUÇÃO

A energia elétrica assume um papel cada vez mais central na vida dos consumidores e, para um número cada vez maior de famílias e, assim, promete se tornar a fonte de energia de que dependem para as suas necessidades cotidianas, como alimentação, comunicação, mobilidade, iluminação, aquecimento e refrigeração.

A participação da eletricidade no contexto do consumo final de energia do mundo aumentou de forma constante nas últimas décadas e atualmente está em 20%. Sua ascensão se acelera nos próximos anos, conforme o ritmo das transições aumenta, pois a eletricidade fornece serviços de energia útil com melhor eficiência do que outros combustíveis (IEA, 2021).

O aumento da geração via fontes tradicionais esbarra em uma série de desafios, entre eles baixo desempenho, poluição ambiental e escassez, representando uma escolha não favorável para ser replicada em larga escala. Assim, além das fontes tradicionais de geração de energia elétrica, diferentes recursos energéticos têm sido investigados para atender a demanda atual e projetada para as próximas décadas, assim como superar as atuais crises de energia enfrentadas pela sociedade.

As tecnologias limpas no setor de energia e em uma variedade de usos finais tornaram-se a primeira escolha para os consumidores em todo o mundo, inicialmente devido ao suporte de políticas, mas com o tempo porque são simplesmente as mais econômicas. Na maioria das regiões, a energia solar fotovoltaica ou eólica já representa a fonte mais barata disponível de nova geração de eletricidade (IEA, 2021).

Percebe-se, assim, que o aumento global da demanda de energia elétrica está em busca de produtos ecologicamente corretos, acompanhado de soluções sustentáveis e de baixo custo para aplicações domésticas e comerciais. Desta forma, fontes alternativas de energia renovável estão em franca ascensão, encontrando, porém, desafios científicos e tecnológicos que precisam ser superados para sua aplicação massiva. Dentre as várias opções de energias renováveis conhecidas pela humanidade, o aproveitamento da energia solar é uma das opções mais populares. O uso do Sol como recurso energético pode ter fins diferentes, dividindo-se entre energia solar térmica e fotovoltaica. A energia solar fotovoltaica absorve a energia da luz e a converte em energia elétrica.

Neste cenário atual, a energia solar fotovoltaica é considerada um candidato estratégico para colaborar com esta problemática da demanda energética mundial e está apta para atender à demanda de energia limpa e sustentável.

Desde a descoberta do efeito fotovoltaico, diferentes tipos de células solares foram desenvolvidas e caracterizadas visando obter alta eficiência. A energia solar fotovoltaica tem como

vantagens um alto rendimento de energia por hectare (cinco vezes mais se comparado com a energia eólica) e alta eficiência termodinâmica. Os sistemas fotovoltaicos também possuem a vantagem de serem modulares, silenciosos e de baixo custo operacional e de manutenção. No entanto, existem desafios a serem atingidos: o custo de geração e armazenamento da energia necessitam ser menor que os de combustíveis fósseis.

As células solares fotovoltaicas são classificadas a partir de suas respectivas gerações:

a) primeira geração: composta por células baseadas em lâminas de silício mono ou policristalino ou de arseneto de gálio;

b) segunda geração: consiste nas células de filme fino de silício amorfo, telureto de cádmio ou disseleneto de cobre, índio e gálio e

c) terceira geração: consiste nas células orgânicas, células sensibilizadas por corantes e as de multijunção.

O desempenho de um dispositivo fotovoltaico depende principalmente do tipo de célula solar e material usado na fabricação (IQBAL; REHMAN, 2018). A Figura 1 apresenta a evolução da eficiência de células solares de diferentes gerações e suas estruturas ao longo do tempo. Este quadro vem sendo atualizado por seu elaborado, o *National Research Energy Laboratory* (NREL, Colorado/Estados Unidos). Os dados do gráfico ressaltam que a máxima eficiência obtida até hoje foi de 27,6%, utilizando células de primeira geração (silício monocristalino); 23,4% com células de segunda geração (CIGS-Cobre-Índio-Gálio-Selênio) e; 47,1% em células solares de terceira geração (utilizando multijunções).

O aumento das eficiências limites de conversão para as células de terceira geração se estabelece principalmente por conseguir melhor aproveitamento do espectro solar e, assim, de alguma forma, diminuir as perdas que são produzidas neste dispositivo.

Dentre os dispositivos de terceira geração, a conversão eficiente da energia solar em eletricidade pode ser alcançada pelo uso de DSSCs devido ao seu alto desempenho mesmo sob irradiância solar difusa, sua facilidade e baixo custo de fabricação, flexibilidade e incorporação de materiais ecologicamente corretos. No entanto, a eficiência de conversão de energia e a estabilidade operacional de longo prazo de DSSCs ainda são desfavoráveis para aplicações práticas, em comparação com células solares à base de silício, que já estão sendo comercializadas.

Desta forma, mais pesquisas estão em curso visando, por exemplo, melhorar a coleta de fótons, a geração de carga e a mobilidade de portadores, ao mesmo tempo em que suprime a recombinação de portadores e minimiza a evaporação e vazamentos de eletrólitos, por meio da

modificação ou substituição dos materiais tradicionais que são comumente usados para fabricar os vários componentes DSSCs, como o fotoanodo, eletrólito e contra eletrodo.



O estudo acerca de corantes sensibilizadores tem crescido em larga escala, tendo em vista que o corante exerce um papel fundamental na absorção da luz pela célula e na conversão da energia solar em energia elétrica. De acordo com FEITOSA (2011), o objetivo da sensibilização dos fotoeletrodos com corante em dispositivos de conversão de energia é o de aumentar a absorção da radiação solar na região visível de forma eficiente, injetar elétrons no semicondutor e aceitar elétrons do par redox presente no eletrólito, repetindo este ciclo sucessivamente.

Como o desempenho do dispositivo depende principalmente do material usado para sua fabricação, alguns materiais tem sido investigados. Entre estes, os materiais bidimensionais (2D) se destacam, por suas destacadas propriedades eletrônicas, fotônicas, mecânicas, ópticas e térmicas, com aplicações versáteis em eletrônica e optoeletrônica.

O grafeno tem estrutura formada por uma camada de carbonos com hibridização  $sp^2$ , dispostos em rede cristalina hexagonal, similar a um favo de mel. Apresenta características que serão descritas nos próximos capítulos para aplicações fotovoltaicas favoráveis. O grafeno apresenta anéis hexagonais ligados entre si por meio de ligações  $\sigma$  com outros três átomos de carbono vizinhos, proporcionando propriedades elétricas bastante interessantes, já que a ligação  $\pi$  deslocalizada, resultante do tipo de hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura do grafeno, é responsável pela alta condutividade elétrica (CHEN et al., 2008; ROWELL; MCGEHEE, 2011).

A atividade química fácil e funcionalização do grafeno tem aplicações promissoras como camada fotoativa em células solares (GUPTA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2008; YAN *et al.*, 2010). A área de superfície quimicamente ativa aumentada modifica a atividade catalítica do contra-eletrodo e facilita o mecanismo de transferência de carga. De uma forma geral, as propriedades químicas do grafeno contribuem para aprimorar a tecnologia fotovoltaica (ZHANG et al., 2013).

Uma vez que o grafeno e seus derivados podem ser uma escolha interessante científica e tecnologicamente para atender à demanda atual de materiais mais eficientes para aplicações de células solares e são considerados candidatos potenciais para eletrodos, camadas fotoativas ou transportadores de carga, o presente trabalho propôs a produção de células solares fotovoltaicas orgânicas que possibilitem a maior eficiência energética possível.

Vale ressaltar a importância da preservação do meio ambiente, bem como o baixo custo de produção comparada com as células de primeira geração.

## 1.1 - OBJETIVOS

### 1.1.1 - Objetivo geral

Desenvolver um nanocompósito de dióxido de titânio à base de grafeno e/ou derivados para aplicações em células solares sensibilizadas por corante.

### 1.1.2 - Objetivos Específicos

- Obter (adquirir ou sintetizar) materiais bidimensionais;
- Realizar tratamento térmico nos materiais bidimensionais, a fim de reduzir a resistência elétrica das camadas e diminuir as recombinações;
- Sintetizar e caracterizar formulações de nanocompósito à base de dióxido de titânio dopados com os materiais bidimensionais, por meio de diferentes técnicas: difração de raios X, espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível, espalhamento dinâmico de luz, resistividade elétrica e determinação do *band gap*.

## 1.2 - JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos, as células solares sensibilizadas com corante (DSSCs) têm recebido considerável atenção por parte de diversos grupos de pesquisa espalhados mundo afora, como alternativas potenciais às células solares à base de silício, mais comumente usadas. A favor desta alternativa, consideram-se os procedimentos de fabricação fáceis e de baixo custo, com menor impacto sobre o meio ambiente, além da capacidade de produzir energia mesmo sob baixos níveis de luz de entrada e sua flexibilidade.

Por outro lado, pesam contra a inserção massiva destas células, as eficiências de conversão de energia (PCEs) relativamente baixas e a baixa estabilidade operacional de longo prazo dos DSSCs, fatos que limitam suas aplicações comerciais e em grande escala. Como consequência, um enorme esforço de pesquisa para o desenvolvimento de dispositivos sustentáveis e de alto desempenho foi implementado, por meio da adaptação das propriedades dos vários componentes do DSSC e novas abordagens, como a introdução de novos materiais e novas técnicas de síntese. Dentre estes, a aplicação de novos materiais, principalmente materiais à base de carbono como o grafeno e seus derivados, mostra-se bastante atrativa, devido às suas excelentes propriedades optoeletrônicas,

mecânicas, térmicas e químicas, que lhes conferem amplo potencial para substituir ou modificar materiais tradicionais que são comumente utilizados na fabricação de vários componentes DSSC.

Além disso, o baixo custo, abundância, não toxicidade, grande área de superfície específica, flexibilidade e estabilidade superior dos materiais à base de grafeno, permitiram seu emprego recente como eletrodos, camadas fotoativas e/ou transportadores de cargas com resultados bastante promissores (IQBAL; REHMAN, 2018; MUCHUWENI et al., 2020).

Vale ressaltar que a DSSC, quando comparada com outras células solares, se destaca por algumas qualidades. A primeira deles é a simplificação na produção. Entende-se que não há necessidade de laminação e construção em baixas pressões, o que significa um método economicamente viável. Em segundo lugar as matérias-primas utilizadas são oriundas de fontes renováveis. Isso remete a um conjunto de medidas visando não somente a preocupação ambiental, em particular devido às possíveis consequências relacionadas ao efeito estufa, mas a busca por alternativas melhores para as futuras gerações. Em terceiro lugar, a inovação, advinda do uso de novos materiais, indica perspectivas pouco estudadas, explorando novos nichos de mercado e trabalhos acadêmicos. Em quarto lugar, as DSSCs são fáceis de transportar por serem muito leves e podem, portanto, ser aplicadas em inúmeros dispositivos.

Portanto esse trabalho propõe o uso de um material bidimensional em combinação com o dióxido de titânio a fim de melhorar a eficiência da DSSC.

## 2 – REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. CÉLULA SOLAR

Uma célula solar é um dispositivo que converte a energia da luz em eletricidade pelo efeito fotovoltaico. A primeira observação científica desse efeito foi realizada em 1839 por Edmond Becquerel, que, ao iluminar soluções contendo um eletrólito de haleto de prata, observou a produção de corrente elétrica entre dois eletrodos de platina. Com o avanço científico-tecnológico da primeira metade do século XX, que incluiu o entendimento do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905, o advento da mecânica quântica, com a teoria de bandas de energia, e a física dos semicondutores, houve uma grande evolução no entendimento da produção de energia solar fotovoltaica (BECQUEREL, 1839).

Após mais de 100 anos da primeira observação do efeito fotovoltaico, Chapin e colaboradores da Bell Laboratories, em 1954, apresentaram a primeira célula fotovoltaica de silício cristalino com junção p-n (junção entre portadores de cargas positivas e negativas) que evidenciou uma eficiência de cerca de 6% (CHAPIN et al., 1954). Em 1958 a eficiência de conversão da célula solar de silício monocristalino atingiu os 15% e foi utilizada em um sistema telefônico em uma região isolada da Geórgia, nos Estados Unidos. No mesmo ano, pela primeira vez, painéis solares foram utilizados em satélites para a exploração espacial. Por um longo período a aplicação de células solares estava restrita ao uso espacial, devido ao alto custo de produção do silício com propriedades adequadas. Com a crise do petróleo nos anos 70, contudo, houve um grande investimento em programas de pesquisa que tivessem o potencial de minimizar o uso do petróleo e um destes programas teve o objetivo de reduzir os custos de fabricação das células solares e aumentar sua eficiência. Apenas na década de 90, no entanto, houve o desenvolvimento acelerado da indústria fotovoltaica financiada por programas governamentais de diferentes países, com estudo e utilização de novos materiais que reduziram cerca de dez vezes o preço da energia solar. O objetivo foi demonstrar a viabilidade técnica e comercial da energia solar fotovoltaica, principalmente nos países em desenvolvimento (TAVARES, 2019).

No contexto brasileiro, a geração de energia fotovoltaica era quase nula antes de 2010, e somente a partir de 2015 houve um crescimento, ainda modesto, impulsionado por vários fatores como a diminuição dos custos das tecnologias renováveis, iniciativas de políticas públicas específicas, melhor acesso a financiamento e as preocupações ambientais e de segurança energética. Consequentemente, novos mercados para energia renovável estão surgindo em todas as regiões do



país, mudando o perfil de brasileiros que deixam de ser somente consumidores de energia e agora podem produzir sua própria energia elétrica.

### 2.1.1. Teoria das bandas

De acordo com os princípios de mecânica quântica, os semicondutores são materiais com níveis discretos de energias, os quais estão separados por *gaps*, conforme já mencionado anteriormente (LIMA et al., 2020). A banda de energia mais alta que contém os elétrons a 0 K é chamada de banda de valência. A banda de condução é definida como a banda de energia onde os elétrons podem fluir, movendo-se através dos estados desocupados de energia. Uma outra maneira de entender esse fenômeno é observando a equação que representa a diferença entre a energia da banda de condução e a energia da banda de valência em um semicondutor, que resulta na banda de energia proibida ( $E_g$ ).

$$E_g = E_c - E_v \quad (1)$$

onde  $E_c$  e  $E_v$  são as energias das bandas de condução e de valência, respectivamente.

Nos casos ideais não são permitidos níveis de energia no intervalo da banda proibida. Logo, fótons com energia maior ou igual à  $E_g$  poderão levar um elétron da banda de valência para a banda de condução.

Uma das maneiras de se determinar a  $E_g$  que separa a banda de condução da banda de valência é através das propriedades ópticas de absorção do material. Quando o fóton é absorvido a energia é transferida para um elétron que está mais próximo da borda da banda de valência. Com essa excitação o elétron passa para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência que será ocupado por um elétron que esteja no nível mais próximo. Com isso, haverá condução por elétrons e buracos em pares. Se o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estiverem associados ao mesmo ponto no espaço recíproco  $k$ , a energia de excitação de um elétron entre as bandas pode ser determinada diretamente como a diferença da energia mínima da banda de condução e o máximo da banda de valência no espaço  $k$  (equação acima). Esse processo é denominado de processo direto de absorção. Os semicondutores com essa característica são chamados de semicondutores de *gap* direto. Para os semicondutores com *gap* direto de absorção, a energia mínima para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução é a mesma do fóton absorvido, ou seja:

$$E_g = h\omega \quad (2)$$

onde  $\omega$  é o limiar de absorção óptica e  $h$ , a constante de Planck.

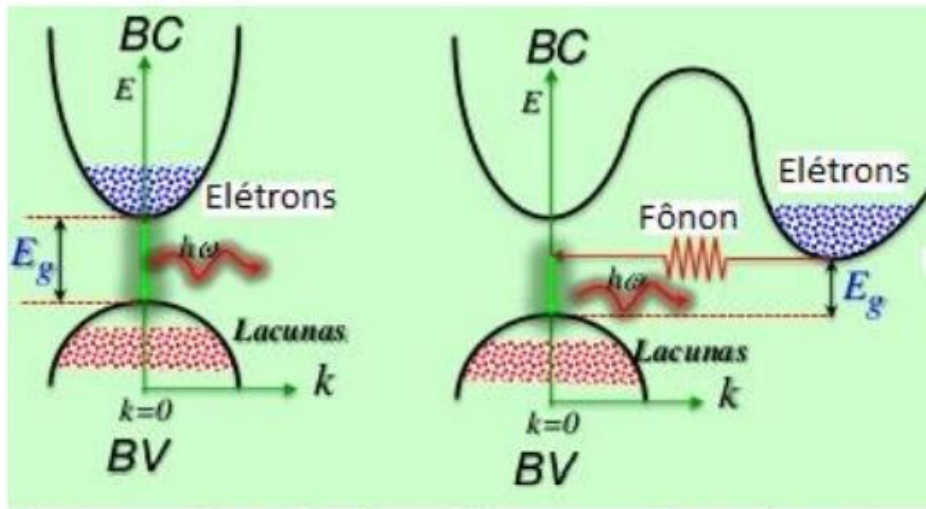
Quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência não estão no mesmo ponto no espaço recíproco  $k$ , o semiconductor é dito de *gap* indireto. Neste caso, para promover um elétron, além da absorção de energia do fóton  $hw$ , a absorção de um fônon de energia  $h\Omega$  e momento linear  $hk$  será necessário para satisfazer a conservação do momento. Ou seja, a energia para promover o elétron para a banda de condução será:

$$hw' = Eg - h\Omega \quad (3)$$

Num semiconductor de *gap* direto, um fóton de energia maior ou igual à  $Eg$  pode promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (para produzir um par elétron-buraco) com bastante facilidade. O par elétron-buraco permanece unido, comportando-se como uma quasipartícula eletricamente neutra chamada de éxciton. O éxciton perde energia por recombinação em uma escala de tempo menor que os elétrons e buracos em semicondutores orgânicos pois as cargas são forçadas a permanecerem próximas enquanto são transferidas ao longo da célula, aumentando a probabilidade de recombinação. Desse modo, o éxciton consegue percorrer apenas um curto espaço em média, tipicamente até cerca de 20 nm dependendo do material, dificultando a coleção de cargas (KOSTER, 2012). Então para ser promovido para a banda de condução de um semiconductor de *gap* indireto, um elétron deve sofrer uma mudança de momento que não pode ser fornecida por um fóton.

Portanto, uma transição indireta é realizada por uma absorção simultânea, de um fóton e um fônon onde o primeiro fornece a energia necessária e o último o momento necessário. O processo no qual um elétron passa por uma transição da banda de condução de volta à banda de valência para aniquilar um par elétron-buraco é chamado de recombinação. Este processo de recombinação é muito mais eficiente para um semiconductor de faixa de banda direta do que para um semiconductor de intervalo de banda indireta, onde o processo deve ser mediado por um fônon. E o comprimento de difusão do elétron é a distância média que esses portadores viajam antes de se recombinarem. A Figura 2 mostra os dois processos de absorção, onde são consideradas apenas as transições eletrônicas entre o máximo e o mínimo das bandas. A possibilidade de ocorrer as transições eletrônicas em outros níveis de energia das duas bandas existirá, se e somente se, houver conservação de energia e momento.

Figura 2. Processo de absorção por transição (a) direta e (b) indireta.



## 2.2. TIPOS DE CÉLULAS

Uma célula solar compreende principalmente eletrodos, camada fotoativa e camadas transportadoras portadoras de cargas. Cada parte possui características particulares para ser um componente promissor de um dispositivo fotovoltaico eficiente. Os materiais com maior transparência, baixa resistência de folha e alta estabilidade são usados principalmente como eletrodos em células solares. As camadas fotoativas são geralmente priorizadas para capturar um espectro mais amplo de luz, maior mobilidade do portador de carga e estabilidade térmica e fotoquímica aprimorada. As camadas transportadoras portadoras de carga, incluindo camadas de transporte de elétrons e de lacunas, são usados para melhorar o transporte de cargas por meio da redução da taxa de recombinação de elétrons de lacunas.

Estruturalmente, as células fotovoltaicas de primeira geração são as células constituídas de silício cristalino (monocristalino e policristalino), as quais são as mais utilizadas comercialmente, com predominância de 85% do mercado mundial (FLANDOLI, 2017). As células confeccionadas com silício monocristalino (m-si) apresentam maior eficiência de conversão e são produzidas em grande escala, o que justifica sua disponibilidade no mercado mundial. Para a produção dessas células, é necessário que o silício monocristalino utilizado tenha elevado grau de pureza (perto de 99,99%), tornando o custo de produção mais caro em relação aos outros tipos de célula. A coloração destas células é geralmente num tom azulado escuro ou até preto. No caso das células que contêm silício policristalino (p-si), o custo de produção é menor em relação aos constituídos por silício

monocristalino e sua eficiência de conversão fotovoltaica é menor. Possuem coloração azulada uniforme (PASSOS, 2016).

As células solares fotovoltaicas de segunda geração consistem em materiais semicondutores usados em filmes finos. Originalmente, os semicondutores usados para essa geração eram constituídos por silício amorfo (a-si), porém, células mais eficientes, constituídas de CIGS (disseleneto de cobre, gálio e índio) e CdTe (telureto de cádmio), contribuíram para seu avanço, otimizando a redução dos custos de produção e reduzindo a quantidade de materiais necessários (PASSOS, 2016). Geralmente, as eficiências dessas células solares constituídas de filme fino são inferiores em relação as células fotovoltaicas de primeira geração, entretanto os custos para produção são menores, implicando em um preço de instalação mais baixo por potencial gerado (*ddp*). Outra vantagem para essas células é que sua massa é reduzida devido a sua pequena espessura, implicando em menor quantidade de suportes para seu posicionamento e utilizando materiais bastante flexíveis (COUTINHO, 2015). Estas características oportunizam muitas aplicações arquitetônicas e podem vir a substituir outros materiais utilizados na construção civil, tais como telhados e fachadas.

As células solares de primeira e segunda gerações, apesar de atualmente dominarem o mercado, encontram um gargalo no limite termodinâmico de conversão de energia, também conhecido por Limite de *Shockley-Queisser*, que descreve a máxima eficiência teórica de uma célula solar fotovoltaica. Todas as células solares da primeira e segunda gerações não são capazes de ultrapassar o valor estabelecido por este limite. Buscando superar esta barreira (preferencialmente a um baixo custo), novos conceitos vêm sendo discutido ao longo dos últimos anos: as células solares de terceira geração das tecnologias fotovoltaicas.

Dentre os tipos principais de células de terceira geração, destacam-se as células orgânicas (OSC) e as células sensibilizadas por corantes (DSSC). As células orgânicas usam materiais semicondutores à base de carbono para fazer a conversão de energia luminosa em elétrica, enquanto as DSSC, chamadas de híbridas, funcionam através de uma reação química de oxidação-redução. São construídas entre dois vidros e um eletrólito líquido, normalmente uma solução composta por um sal de iodo. Nas células solares ativadas por corantes, a radiação solar é absorvida, permitindo o fenômeno da separação das cargas (positivas e negativas), consequentemente gerando energia.

Em 1985, uma eficiente sensibilização do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) por um corante de rutênio foi publicada, levando ao desenvolvimento de um novo conceito de geração de energia solar. A versão atual foi proposta por Michael Grätzel e O'Regan, em 1991, e desde então, novas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de alcançar materiais com níveis de eficiência cada vez maiores. Nas

últimas duas décadas, as eficiências das DSSCs aumentaram significativamente de um valor inicial de 7%, em 1991, até o recorde atual de 12% (HEINEGER et al., 2013).

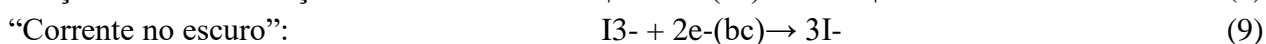
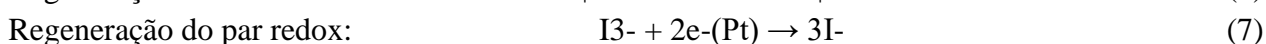
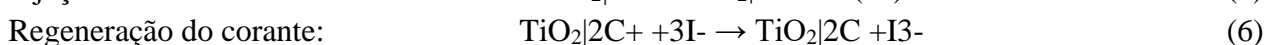
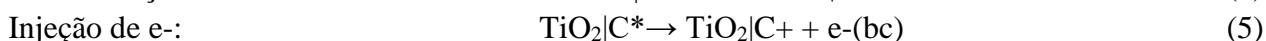
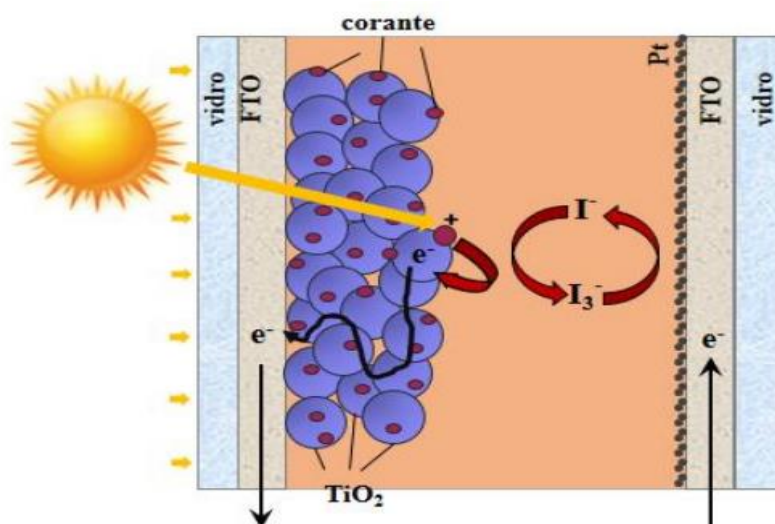
### 2.3. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

A utilização de semicondutores sensibilizados já era conhecida antes do trabalho de Grätzel, contudo a geração de fotocorrente é residual devido a mínima interface sensibilizador/semicondutor, resultando em uma pequena densidade de elétrons fotogerados. A grande contribuição do trabalho desenvolvido por Grätzel foi a utilização de um filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino, que aumentou significativamente a área superficial do semicondutor, permitindo a sensibilização por maior quantidade de corante. Com o aumento no caminho óptico da camada de sensibilizador houve o aumento na densidade de portadores de carga resultando em células solares com alta eficiência de geração de fotocorrente.

A DSSC é composta por dois eletrodos transparentes obtidos pela deposição de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), ou o ITO (óxido de estanho dopado índio) sobre uma lâmina de vidro ou sobre um filme de polímero. Um dos eletrodos, chamado de fotoanodo é preparado depositando-se um filme de nanopartículas do semicondutor nanocristalino (geralmente dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ ) que é mergulhado em uma solução de sensibilizador, que se ancora ao semicondutor (tipicamente complexos de rutênio). No contra eletrodo o substrato transparente é revestido com um catalisador (comumente a platina). Os dois eletrodos são mantidos afastados por um anel espaçador (geralmente um polímero termoplástico) e um eletrólito que contém um par redox (usualmente o par iodeto/triiodeto) é injetado no espaço entre os eletrodos. O funcionamento da DSSC envolve a luz ser absorvida por um corante que está ancorado na superfície de um semicondutor, realizando a geração de carga na interface corante/semicondutor e a separação de cargas é realizada na interface semicondutor/eletrólito (RAMAMURTHY; SCHANZE., 2003; HAGFELDT et al., 2010).

Desse modo, a otimização das propriedades espectrais pode ser feita modificando somente o corante, enquanto melhorias no transporte de carga podem ser realizadas pela manipulação do semicondutor e/ou a composição do eletrólito. Uma representação esquemática de célula solar de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino com corante sensibilizador e os processos que ocorrem durante seu funcionamento são apresentados esquematicamente, assim como nas Equações de 4-9 presentes na Figura 3.

Figura 3. Representação de célula solar de TiO<sub>2</sub> nanocrystalino e equações de funcionamento.



O funcionamento de uma célula básica DSSC também pode ser explicado através dos seguintes fenômenos (RAMAMURTHY; SCHANZE., HAGFELDT et al., 2010):

i. O corante de rutênio adsorvido na superfície da camada de TiO<sub>2</sub> absorve o fluxo de fótons incidentes;

ii. O corante, ao absorver fótons, passa do estado fundamental neutro (S), para um estado excitado (S\*). Os elétrons deste estado excitado saem da banda de valência e são transportados para a banda de condução da camada de TiO<sub>2</sub>, resultando na oxidação do corante;

iii. Então os elétrons transportados na banda de condução do TiO<sub>2</sub> são transportados através das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (tunelamento) onde são difundidos para o vidro condutor e, conseqüentemente, alcançam o eletrodo positivo passando primeiro por uma carga externa;

iv. O corante oxidado (S+) aceita os elétrons do eletrólito, vindo dos íons I<sup>-</sup>, regenerando o corante para o estado neutro (S), e o íon I<sup>-</sup> é oxidado para o íon I<sub>3</sub><sup>-</sup>;

v. O íon  $I_3^-$  difunde para o eletrodo positivo e é reduzido ao íon  $I^-$  sobre a superfície de platina, completando assim o ciclo fotoquímico deste tipo de células.

O funcionamento de uma célula básica pode ser descrito por meio das seguintes equações:

A luz de frequência  $\nu$ , ao incidir na célula, excita as moléculas de corante  $C$ , levando-as até seu estado excitado  $C^*$ , conforme equação 10:

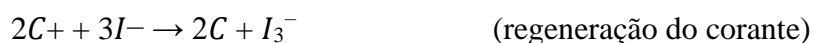


A molécula de corante que é adsorvida na superfície das nanopartículas de  $TiO_2$  pode passar por dois processos: decair para seu estado fundamental emitindo um fóton (emissão) e ficando neutra ou injetando um elétron na banda de condução do  $TiO_2$  (injeção de carga) e ficando oxidada. As equações 11 e 12 e 3, representam estas duas formas:



A injeção de elétrons, na banda de condução do semiconductor, causa a oxidação do corante. Os elétrons injetados no  $TiO_2$  são transportados até o FTO, por um processo de percolação entre as nanopartículas de  $TiO_2$ . No FTO os elétrons são transportados por difusão até o contato onde serão coletados pelo circuito externo.

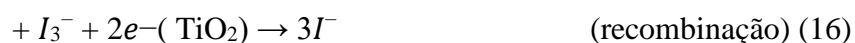
O corante, que ficou em seu estado oxidado (sem um elétron), pode ser reduzido ao seu estado fundamental pelo doador  $I^-$  contido no eletrólito, que, por sua vez, transforma-se no íon  $I_3^-$ . Porém, se isso não acontecer rapidamente, o elétron injetado no  $TiO_2$  pode recombinar-se com o corante oxidado, causando a perda do portador. As duas equações 13 e 14 respectivamente, mostram estas duas formas de redução do corante:



Pelo circuito externo, os elétrons chegam até o contra-eletrodo, e neste regeneram o  $I_3^-$ , conforme a equação 15:



Outra rota de recombinação ocorre quando um elétron que já foi injetado no  $\text{TiO}_2$  reduz o íon  $\text{I}_3^-$ , por meio da equação 16:



É importante notar que os íons  $\text{I}^-$  e  $\text{I}_3^-$  se difundem em meio à solução eletrolítica, nesse processo os elétrons são “carregados” por esses íons assim renovando o ciclo.

Quando a luz solar atinge a superfície da DSSC, as moléculas do corante absorvem fótons gerando elétrons fotoexcitados que são promovidos do estado fundamental (C) no orbital molecular ocupado de maior energia HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para o estado excitado (C\*) no orbital molecular desocupado de menor energia LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Estes elétrons fotoexcitados são injetados na banda de condução (BC) do semiconductor e são transportados por difusão da BC do semiconductor para o eletrodo coletor FTO (no substrato de vidro) e em seguida para o circuito externo resultando um fluxo de corrente (Equação 13).

O corante oxidado (C+) é então restaurado para seu estado fundamental através de espécies  $\text{I}^-$  presentes no eletrólito (Equação 14) gerando espécies  $\text{I}_3^-$  que são reduzidas no contra eletrodo de platina (Equação 15).

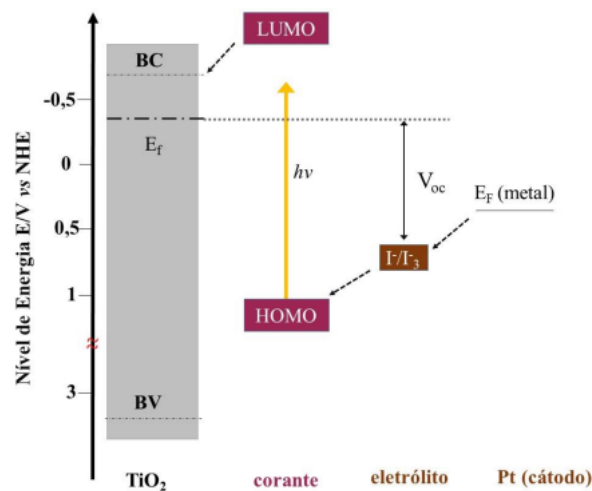
Para permitir a operação eficiente da célula, a velocidade da injeção de elétrons no semiconductor deve ser mais rápida do que o decaimento dos elétrons fotoexcitados no corante para seu estado fundamental.

Além disso, para o funcionamento ideal da DSSC a regeneração do corante por espécies  $\text{I}^-$  (Equação 14) deve ser mais rápida que a recombinação dos elétrons injetados na BC do semiconductor com o corante oxidado (Equação 16) e que a reação dos elétrons injetados na BC do semiconductor com os íons  $\text{I}_3^-$  presentes no eletrólito, gera uma corrente em direção oposta a fotocorrente. Finalmente a velocidade da reação no contra eletrodo deve também garantir a rápida regeneração do par redox (Equação 15) ou esta reação poderá tornar-se a etapa determinante no desempenho total da célula.

Os níveis de energia da DSSC são geralmente discutidos em termos da posição relativa das energias da BC do  $\text{TiO}_2$ , da energia do HOMO/LUMO do corante e da “energia redox” do par  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ , como mostrado na Figura 4.



Figura 4. Diagrama de energia da DSSC: valores estimados vs. NHE (Normal Hydrogen Electrode - Eletrodo-Padrão de Hidrogênio). (Adaptado)



A fotocorrente gerada por uma DSSC é determinada pela diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO do corante. Para uma sensibilização efetiva e uma injeção eficiente de elétrons no semicondutor, o nível LUMO do corante deve ser mais negativo em relação à BC do  $\text{TiO}_2$ , enquanto a energia do par redox deve ser mais negativa que o nível HOMO para permitir que o corante seja regenerado a partir do seu estado oxidado. O valor máximo de potencial de circuito aberto -  $V_{oc}$  (*Open Circuit Potential* - OCP) sob iluminação, é a força motriz para que os processos de transferência de elétrons ocorram. Nestas células, corresponde à diferença entre o potencial de redução padrão do par redox ( $V_{red}$ ) e o nível quasi-Fermi ( $V_f$ ) do semicondutor, que está localizado próximo de sua banda de condução.

Dentre os parâmetros que determinam a eficiência de uma DSSC, a fotocorrente ou corrente de curto-circuito (*Short-Circuit Current* - ISC), o  $V_{oc}$  e o fator de preenchimento (*Fill Factor* - FF) são afetados significativamente pela composição do eletrólito e pela sua interação com a interface do eletrodo. Por exemplo, a  $I_{sc}$  pode ser afetada pelo transporte dos componentes do par redox no eletrólito (condutividade iônica). O FF pode ser afetado pela difusão dos portadores de carga no

eletrólito e pela resistência a transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo. O Voc pode ser significativamente afetado pelo potencial redox do eletrólito.

Tal como descrito, as DSSCs são compostas de diversos componentes, que são apresentados a seguir, juntamente com suas funções específicas.

### 2.3.1 - Filme Transparente Condutor

O filme transparente condutor é o responsável pelo contato elétrico da DSSC. Ele é basicamente um óxido condutor transparente que deve ter como característica baixa resistência elétrica de folha, que não deve ser alterada pela temperatura durante os processos de sinterização. Além disso, deve possuir elevada transmissividade óptica (AGNALDO et al., 2006).

Os materiais dominantes nessas aplicações são o óxido de estanho e índio (ITO) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Estes são aplicados por conta de suas transparências e condutividades elétricas. ITO apresenta resistência de folha de 10-25  $\Omega/\square$  e 90% de transmitância (LEE et al., 2013). Uma série de desvantagens é considerada na aplicação desses óxidos em dispositivos fotoeletrônicos: (i) para os que contêm índio, como INO (óxido de índio), IFO (óxido de índio dopado com flúor), IGO (óxido de índio e gálio) e ITO, esse elemento é um material caro e extremamente raro na crosta terrestre; (ii) para os que contêm cádmio, como CIO (óxido de cádmio dopado com índio) e CTO (óxido de cádmio e estanho), esse elemento é um metal pesado e tóxico; (iii) os óxidos transparentes e condutores, por serem materiais cerâmicos, apresentam flexibilidade limitada; (iv) são instáveis na presença de ácidos ou bases; (v) apresentam transparência limitada na região do infravermelho (WANG et al., 2010; ZHENG et al., 2011). Uma alternativa viável seria a aplicação de materiais provenientes do carbono na substituição desses tradicionais. Os nanotubos de carbono apresentam transmitância de 90%, resistência de folha de 500  $\Omega/\square$  - considerada alta para a aplicação e propriedades mecânicas interessantes, mas inferiores às do grafeno. Já o grafeno puro apresenta mesma transmitância que o anterior, resistência de folha de 35  $\Omega/\square$  e excelente flexibilidade, possibilidade de produção em larga escala e matéria-prima abundante (LEE et al., 2013).

BECERRIL et al. (2008) alcançaram transparência de 80% e resistência de folha de 1  $k\Omega/\square$  em filmes de rGO produzidos por spin coating. Por intermédio da mesma técnica, Wu et al. (2008) apresentaram filmes de grafeno para células solares orgânicas com 5  $k\Omega/\square$  de resistência e 80% de transmitância. O mesmo autor, em 2010, reportou um trabalho semelhante, mas dessa vez com resistência de folha de 800  $\Omega/\square$  e 82% de transmitância (WU et al., 2010).

KIM et al. (2009) apresentaram filmes de grafeno formados por CVD com transmitância de 80% e resistência de folha de  $280 \Omega/\square$ , compatível para diversas aplicações eletrônicas. GAUTAM et al. (2017) também produziram filmes de grafeno por CVD com resistências entre  $50 - 350 \Omega/\square$  e transmitâncias de  $85 - 95\%$ . LIU et al. (2017) apresentaram filmes de grafeno produzidos pela mesma técnica e aplicados juntamente com uma estrutura antirreflexo, conseguindo obter  $600 \Omega/\square$  de resistência de folha e  $95,6\%$  de transmitância. Já WANG et al. (2010) prepararam filmes transparentes e condutores de grafeno pelo método de impressão por transferência, alcançando transparência de 80% e resistência de folha de  $2 \text{ k}\Omega/\square$ , sendo considerados promissores para aplicação como telas sensíveis ao toque. MATTEVI et al. (2009) e GREEN et al. (2009) utilizaram o mesmo método de deposição e alcançaram respectivamente 85% de transmitância e  $3,5 \text{ k}\Omega/\square$  de resistência para o primeiro e 75% de transmitância e  $2 \text{ k}\Omega/\square$  de resistência para o segundo. Jo et al. (2011) produziram filmes de GO por filtragem a vácuo, atingindo resistências de  $2,3 \text{ k}\Omega/\square$  e 80% de transmitância.

Ainda em 2010, PHAM et al. (2010) produziram filmes de grafeno quimicamente convertido através do método de spray coating, alcançando 84% de transparência e  $2,2 \text{ k}\Omega/\square$  de resistência de folha. GORKINA et al. (2016) estudaram filmes híbridos de grafeno e nanotubos de carbono também pelo método de spray coating e auferiram resistência de folha de  $73 \Omega/\square$  e 90% de transmitância. TUNG et al. (2018), por sua vez, produziram filmes de rGO utilizando spray ultrassônico e atingiram  $1,45 \times 10^7 \Omega/\square$  e transmitância 87%. Outros autores que utilizaram spray para produzir filmes de grafeno foram BLAKE et al. (2008), tendo alcançado 90% de transmitância e  $5 \text{ k}\Omega/\square$  de resistência. Em 2011, DOMINGUES et al. (2011) produziram filmes de grafeno e polianilina por um método de transferência espontânea diretamente da interface (água ou óleo), obtendo filmes com transparência de 89% e resistência de folha de  $60 \Omega/\square$ , propriedades estas adequadas para a aplicação em células. Os mesmos autores, em 2013, produziram filmes de rGO por spin coating e em seguida introduziram nanofios de cobre e prata por spray, obtendo cerca de 75% de transmitância e  $20 \Omega/\square$  resistência de folha para o primeiro e 80% e  $25 \Omega/\square$  para o segundo, melhorando a resistividade através desse método (DOMINGUES et al., 2013). ZHANG et al. (2017) apresentaram uma estrutura de nanofios de Cu e grafeno depositado por CVD, tendo alcançado  $9,40 \Omega/\square$  de resistência e 74% de transmitância.

### 2.3.2 - Corante

Segundo MARTINS et al (2013), o corante representa o elemento chave da célula e deve ser capaz de: “absorver luz numa ampla faixa espectral- ele deve absorver todo o visível e parte do

infravermelho. Ele deve estabelecer uma ligação forte com o semicondutor através do transporte dos elétrons para a banda de condução do semicondutor a partir do seu estado excitado; mostrando assim excelente estabilidade para a realização de vários ciclos de oxirredução, gerando o maior tempo de vida operacional possível”. (MARTINS *et al.*, 2013, p. 83). A sua principal função é ampliar a região de absorção da radiação incidente.

Outros trabalhos reportam alguns outros corantes para uso nas DSSCs. Geralmente são utilizados os organometálicos. Os organometálicos são moléculas de corantes orgânicos complexadas a um íon metálico central. Em sua estrutura essas moléculas podem conter um ou mais grupos de ancoragem, os mais comuns são os grupos carboxílicos que também são aceptores de elétrons. Estes grupos fazem a ligação com o óxido semicondutor (HAGFELDT *et al.*, 2010). Em seu mecanismo de absorção estes compostos absorvem na faixa do visível em um processo onde o íon metálico central atua como sendo um doador eletrônico para que quando as moléculas ligantes estiverem no estado fundamental a densidade eletrônica fique localizada no nível HOMO.

No momento em que absorve radiação e alcança o estado excitado, o íon metálico transfere carga para as moléculas ligantes ao redor que passam a ter a densidade eletrônica localizada então no nível LUMO. Como vantagem os corantes organometálicos têm uma boa estabilidade eletroquímica; cobrem um amplo espectro de absorção que vai do visível ao infravermelho próximo; apresentam níveis energéticos do estado fundamental e excitado que aumentam a velocidade de injeção eletrônica no semicondutor evitando assim recombinações; e elevados tempos de vida no estado excitado. Mas também apresentam desvantagens, pois a presença do metal raro encarece o material, além do mais a síntese muitas vezes é complicada com etapas de purificação dispendiosas; outro fator contra é que são necessários filmes espessos de óxidos semicondutores quando construídas células solares contendo corantes organometálicos, isso porque eles apresentam uma baixa absorvidade molar (MISHRA *et al.*, 2009; HAGFELDT *et al.*, 2010).

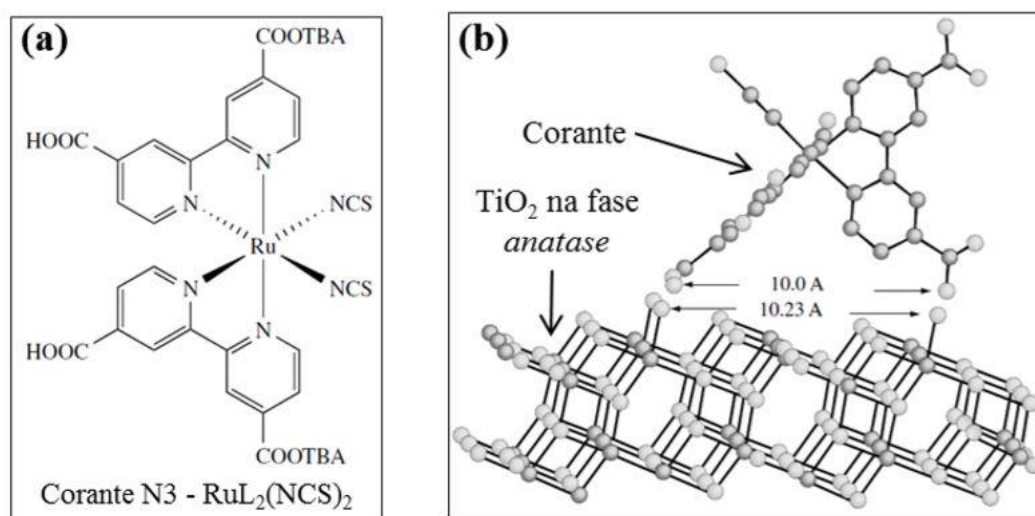
Cada parte da molécula de um corante reativo tem uma função, segundo CASTANHO *et al.* (2006) o preto reativo 5 contém em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico ( $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$ ), que pode ser hidrolizado para vinil sulfônico ( $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) e formar uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra.

Os corantes remazóis (o preto reativo 5 também é conhecido como preto remazol B) são produzidos a partir da mesma mesma matéria-prima o PBE (para-base-éster), representado na Figura 3 B. A unidade que é responsável pela cor no corante é o grupo cromóforo, que dependendo do corante pode ser: o grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), a trifenodioxina, a ftalocianina e antraquinona e seus derivados. Outra parte importante nos corantes reativos é a parte responsável pela solubilização em meio aquoso. O

grupo  $-\text{SO}_3\text{Na}$  dissocia-se em íon sulfonato colorido e libera o sódio na forma de cátion (ROSA, 2009).

Para esse trabalho foi colocado na Figura 5(a) é representado o corante (TBA –  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^-$ ) denominado  $\text{N}_3$ . A Figura 5(b) mostra sua absorção na superfície da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , que acontece no plano (101) (STEGEMANN, 2017).

Figura 5. (a) e (b) - Molécula do corante e absorção na anatase.



Fonte: LUQUE, HEGEDUS (2010).

### 2.3.3 - Eletrólito

O eletrólito é o componente responsável pela restauração do corante, por meio da doação de elétrons, no processo de oxidação-redução. O eletrólito geralmente contém iodeto e triiodeto ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ), que viabiliza a eficiência do corante. Misturas de iodetos, tais como, Li, NaI, KI, iodeto de tetra alquilamonio  $-\text{R}_4\text{NI}$  e iodetos de imidazolio dissolvidos em solventes próticos (por exemplo, acetonitrilo, propionitrilo, metoxiacetonitrilo e carbonato de propileno) são substâncias utilizadas para este fim segundo LUQUE E HEGEDUS (2010).

Geralmente os eletrólitos são líquidos e de fato pode ocasionar alguns problemas, como é o caso de vazamentos nas células. Estudos vem sendo conduzidos com o intuito de minimizar estes problemas com a utilização de eletrólitos mais viscosos ou mesmo poliméricos, como por exemplo bromo e cobalto, pedot com outras blendas entre outros (LUQUE, HEGEDUS, 2010).

Os íons contidos no eletrólito regeneram o corante oxidado, que é regenerado pela redução do triiodeto no contra eletrodo, onde o circuito se completa na migração de elétrons através do circuito

externo. Assim, o dispositivo gera a energia elétrica a partir da luz solar sem sofrer uma transformação química permanentemente. Por isso, o eletrólito é capaz de sofrer inúmeros ciclos de oxidação-redução, garantindo vida útil ao dispositivo (STEGEMANN, 2017).

Para uma escolha correta do corante, ele deve apresentar algumas características específicas, tais como, baixa volatilidade para uma temperatura de operação (- 40° C a 80° C), para evitar o congelamento ou a expansão do eletrólito, que danificaria as células; baixa viscosidade permitindo uma rápida difusão da corrente de carga. Deve possuir elevada condutividade entre 3 -10 S/cm e absorção mínima no visível.

Além disso, o corante sensibilizador não deve transbordar; precisa ser resistente à decomposição ao longo do tempo e, finalmente, o eletrólito deve ser de baixo custo e baixa toxicidade (STEGEMANN, 2017).

#### **2.3.4 - Contra-Eletrodo**

O eletrodo positivo é o responsável pela regeneração do  $I_3^-$  que precisa de um elétron oriundo do circuito externo. Por isso, a relevância de se ter um material com alta atividade fotocatalítica para otimizar esse processo de redução dos íons do eletrólito. A platina é um dos materiais mais comuns para essa aplicação por ter propriedades condutoras além de ser transparente.

As células solares de terceira geração estão diretamente relacionados à síntese de novos materiais com propriedades físicas e químicas aprimoradas, entre as quais estão, por exemplo: *band gaps* menores para absorver uma maior fração do espectro de luz solar, especialmente na região do infravermelho; mobilidades de carga maiores, para evitar que cargas fotogeradas recombinem sem ser coletadas pelos eletrodos; maior solubilidade em solventes diversos; e maior estabilidade e alta área de superfície (GROSSO; PARAVISSINI, 2014).

#### **2.3.5 - Semicondutor de Dióxido de Titânio**

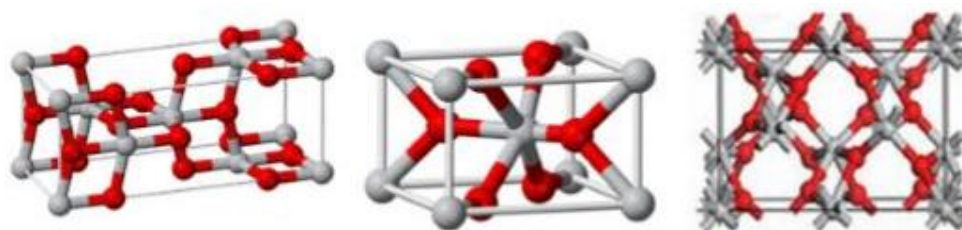
A principal função do semicondutor é o transporte dos elétrons desde o corante até o substrato. Existem vários tipos de materiais usados para esse tipo de aplicação, entre eles temos  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $NbNO_5$  :  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $SrTiO_3$ ,  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ . A escolha do semicondutor deve levar em consideração não apenas a sua estrutura eletrônica, mas também sua eficiência de conversão em relação ao espectro solar.

Como explicado no princípio de funcionamento, o nível de energia da banda de condução do semicondutor tem que ser inferior a energia do estado excitado do corante, por isso o corante deve

estar condicionante ao semiconductor. O  $\text{TiO}_2$  é estável quimicamente, não apresenta toxicidade e é de custo relativamente baixo. Outra característica importante é que ele possui alta constante dielétrica, o que fornece uma boa proteção eletrostática de injeção de elétron na molécula do corante oxidado adsorvido na superfície do óxido, assim, evitando a sua recombinação antes da redução do corante pelo eletrólito (FEITOSA, 2011).

Na sua superfície é adsorvida uma camada de corante que tem como função aumentar a quantidade de fótons absorvidos da luz solar. Ele está no eletrodo que é a parte negativa da célula. O  $\text{TiO}_2$  é um material bastante utilizado inclusive em outras aplicações como em cosméticos, protetores solares, produção de tintas, pigmentação, dispositivos microeletrônicos, entre outros. Ele possui três formas cristalinas, que são: anatase, rutila e *brookite*, como mostra a Figura 6.

Figura 6. Estrutura cristalina do dióxido de titânio.



Fonte: ZHANG et al. (2014).

As fases mais estáveis são a anatase e rutila. Os valores de energia de *band gap*, ou seja, da energia necessária para que os elétrons possam passar da banda de valência para a banda de condução, são de 3,2 eV para a anatase, 3 eV para rutila e de 3,4 para a *brookite* (XU et al., 2014).

A fase anatase possui menor densidade ( $3,830 \text{ g/cm}^3$ ) quando comparada com as outras fases, rutila ( $4,240 \text{ g/cm}^3$ ) e *brookite* ( $4,170 \text{ g/cm}^3$ ), por isso a anatase seria mais indicada, pois possui elevada mobilidade de elétrons, uma menor densidade implicando em uma maior velocidade de propagação de ondas no cristal, um menor índice de refração e menor temperatura de cristalização resultando em valores de refletância e absorvância que favorecem mais o processo.

Torna-se importante ressaltar que essa fase é conhecida por ter um *band gap* indireto, que implica em um aumento de tempo de vida dos elétrons e buracos gerados no processo de fotoexcitação, diminuindo a recombinação não desejada. Entende-se que o titânio por ser menos eletronegativo que o oxigênio tem a tendência a perder elétrons, formando  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Ti}^{3+}$ . A geração deles permitem uma alta atividade catalítica da superfície do semiconductor (STEGEMANN, 2017).

Nota-se que a desvantagem do  $\text{TiO}_2$  é a dificuldade de absorção de luz no visível. Para superar esse problema, várias abordagens podem ser feitas, como dopagem e sensibilização com corante.

Muito esforço tem sido empregado na produção de materiais baseados em  $\text{TiO}_2$  que possuam uma maior absorção de radiação na região do visível e com maior área superficial, já que, até hoje, a maior eficiência de uma DSSC, ainda em fase inicial de comercialização, apresenta fotoconversão máxima de cerca de 22,7% (perovskita) e essas podem ser: orgânicas, formadas por semicondutores à base de carbono ou sensibilizadas por corantes, formadas por corantes e eletrólito. Os avanços tecnológicos dessas células provêm do fato de serem leves e flexíveis, permitindo aplicações de baixo custo e em grandes áreas (VASCONCELOS, 2013; GREEN et al., 2018)

Alguns tratamentos, conforme GREEN et al. (2018), falam sobre a dopagem de nanoestruturas à base de dióxido de titânio com metais de transição. Esses materiais unem as propriedades elétricas e óticas do  $\text{TiO}_2$  com propriedades magnéticas, tornando-se um material bastante promissor para aplicações em spintrônica. A presença de dopantes também pode acarretar mudanças nas propriedades óticas e elétricas do  $\text{TiO}_2$ , como, por exemplo, deslocar a energia do gap para outras regiões do espectro eletromagnético. Por se tratar de um semicondutor com gap de energia na região do ultravioleta, efeitos assistidos por radiação proveniente do sol nem sempre apresentam uma boa eficiência. Além disso, essa eficiência está diretamente relacionada com a área superficial do material, onde ocorre a interação do semicondutor com os elementos receptores e doadores de elétrons.

#### 2.4. EFICIÊNCIA DA CÉLULA

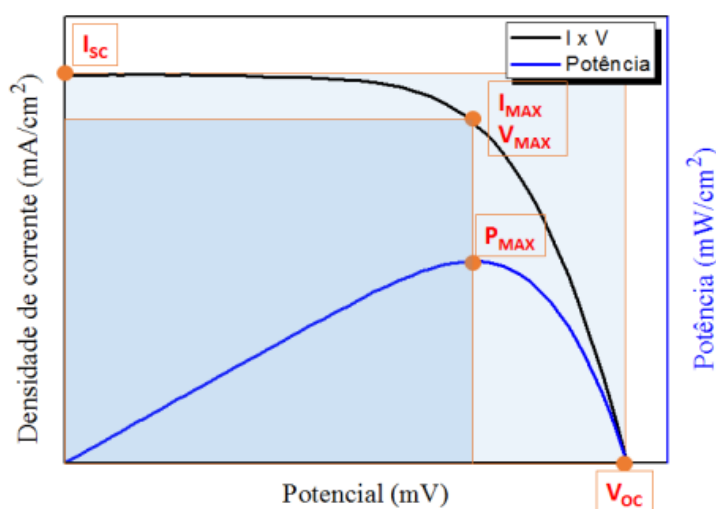
A principal caracterização de qualquer tipo de célula fotovoltaica é a caracterização elétrica. A caracterização é realizada através de análise do gráfico da corrente ( $I$ ) em função da voltagem ( $V$ ), isto é, curva  $I$  vs.  $V$ . A partir do perfil, ou seja, com os dados obtidos, então é possível estimar todos os parâmetros elétricos da célula. Os principais parâmetros são: corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ), voltagem de circuito aberto ( $V_{ca}$ ), potência elétrica máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ), fator de preenchimento ( $FF$ ) e eficiência ( $\eta$ ). Para qualquer célula fotovoltaica, à medida que a densidade de potência da radiação solar incidente ( $P_{inc}$ ) aumenta, os valores de corrente e voltagem devem aumentar, como ilustrado na Figura 7.

De acordo com a Figura 7,  $P_{m\acute{a}x}$  é o ponto na curva  $I$  vs.  $V$  onde o produto da corrente pela voltagem ( $I \times V$ ) possui valor máximo. O fator de forma ( $FF$ ) é definido como a razão entre a potência elétrica máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ) e a potência elétrica teórica ( $P_{te}$ ), onde  $P_{te}$  é o produto  $I_{cc} \times V_{ca}$ . A eficiência ( $\eta$ ) é a razão entre  $P_{m\acute{a}x}$  e o produto entre  $P_{inc}$  e a área da célula ( $A$ ). O perfil  $I$  vs.  $V$  para uma célula solar pode ser obtido através de dados experimentais ou com o auxílio de um modelo matemático.



O parâmetro mais importante na caracterização é a *Curva Eficiência I-V*. Os parâmetros elétricos de uma célula solar podem ser obtidos através da curva de corrente versus tensão de uma curva I (V). Uma célula produz o máximo de fotocorrente quando não houver uma diferença de potencial no circuito, ou seja, em condição de curto-circuito ( $I_{SC}$ ), corrente medida quando o potencial é zero. Nesse sentido, a tensão máxima é obtida quando a corrente é zero, denominado por potencial de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), potencial medido quando a corrente é zero. O fator de preenchimento (FF) é a razão entre a potência máxima ( $P_m = V_{mp} \times I_{mp}$ ) e o produto de  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$ .

Figura 7. Parâmetros fotoelétricos das células.



Fonte: CARMO (2016).

Este parâmetro, que varia entre 0 e 1, e descreve o quão a curva obtida está próxima de uma curva I vs. V ideal. Os valores de tensão de circuito aberto e corrente de curto-circuito dependem dos seguintes fatores: área da célula fotovoltaica, irradiância solar, distribuição espectral, propriedades ópticas e da probabilidade de coleta dos pares elétron-buraco formados.

Destaca-se ainda, a relevância do fator de preenchimento (FF), que é a razão entre a máxima potência da célula e o produto da corrente de curto-circuito pela tensão de circuito aberto. É definida de acordo com a equação 17.

$$FF = \frac{V_{MP} I_{MP}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (17)$$

No entanto, existe também a eficiência que é o parâmetro que define o quanto de energia solar foi convertido em energia elétrica. Dessa forma, representa a relação entre a potência elétrica

produzida pela célula fotovoltaica e a potência da energia solar incidente, conforme mostra a equação 18.

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{A \cdot G} \quad (18)$$

Onde:

A – Área da célula

G – Irradiância solar incidente

Coeficiente de reflexão ou refletância de uma célula fotovoltaica é uma grandeza adimensional que expressa, em porcentagem, o quanto da luz incidida no material é refletida pela superfície. É diretamente dependente do material utilizado e da textura da superfície. Quanto menor for o coeficiente de reflexão, maior o número de fótons que adentram na célula, possibilitando um aumento na geração de energia solar.

A equação 19 mostra a relação do índice de refração ( $\kappa$ ) do material com a refletância  $e$ , como mencionado anteriormente, a dependência de tal parâmetro com o material utilizado. Além disso, é importante lembrar que o índice de refração está relacionado com o comprimento de onda da luz, o que implica em diferentes valores de refletâncias para diferentes comprimentos de onda.

$$\mathfrak{R} = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (19)$$

Onde  $n$  é a parte real e  $\kappa$  a parte imaginária do índice de refração.

O valor de  $I_{sc}$  é proporcional à intensidade da luz incidente sobre a célula, o espectro de absorção do semicondutor e à eficiência de coleção de cargas fotogeradas. A interpretação de  $FF$  é mais sutil e seu valor varia entre 0 e 1, conforme mencionado. Um valor elevado de  $FF$  implica condições próximas das ideais, com resistências de contato baixas entre as camadas e reduzida perda de cargas por recombinação (KOSTER, 2012).

Assim, mesmo com eficiência de conversão fotovoltaica relativamente baixa e curto tempo de vida, o custo energético envolvido na produção de células orgânicas é potencialmente tão reduzido que as células podem cobrir seu investimento em questão de poucos meses. Adicionalmente, como o estudo de células fotovoltaicas orgânicas é comparativamente recente, ainda há muito espaço a ser

desenvolvido, com a perspectiva de aumento do retorno energético e redução do tempo de vida das células fabricadas (GONÇALVES, 2017).

O desenvolvimento de células orgânicas tem enfrentado grandes desafios por não serem competitivas em escala comercial com as outras tecnologias existentes ou sob pesquisa. A formação de éxcitons na maioria dos semicondutores orgânicos usados atualmente é um fator limitante fundamental para a eficiência dos dispositivos. Além disso, a degradação comparativamente rápida dos dispositivos atuais dificulta sua comercialização e reduz o tempo durante o qual eles podem recobrir a energia investida em sua produção (GONÇALVES, 2017).

Atualmente, os principais avanços em células fotovoltaicas orgânicas estão diretamente relacionados à síntese de novos materiais( conforme próxima seção), com propriedades físicas e químicas aprimoradas, como por exemplo: *band gaps* menores para absorver uma maior fração do espectro de luz solar, especialmente na região do infravermelho; mobilidades de carga maiores, para evitar que cargas fotogeradas recombinem sem ser coletadas pelos eletrodos; maior solubilidade em solventes diversos; e maior estabilidade frente a oxigênio, água, extremos de temperatura e luz ultravioleta (GONÇALVES, 2017).

## 2.5 - MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

O texto a seguir trata da revisão da literatura sobre materiais bidimensionais com foco nos processos e tipos de materiais, além das suas propriedades e caracterizações, a saber: grafeno, grafeno oxidado e grafeno oxidado reduzido.

### 2.5.1 - Estrutura e propriedades dos materiais de carbono 0D, 1D, 2D, 3D

O carbono é o elemento mais fundamental na composição de todas as formas orgânicas que existe na natureza. A sua alotropia ocorre pelas diversas possibilidades de hibridização das suas ligações químicas nos átomos de carbono –  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ .

A estrutura de carbono possui quatro elétrons que fazem ligações covalentes. O quarto elétron tende a se deslocalizar pela rede cristalina para formar estados de menor energia, e isso afeta a estrutura do material.

É importante ressaltar que a estrutura do diamante, por exemplo, é obtida por meio de alta pressão e alta temperatura que se coloca no grafite. Na sua estrutura ele possui hibridização  $sp^3$ , com ângulos tetraédricos de  $109,5^\circ$  entre si, obtendo então uma estrutura cúbica de face centrada (*Face Centered Cubic* - FCC), sendo ele completamente isolante nessa configuração.

Em 1985, o inglês Harold W. Kroto (o qual ganhou o Nobel de Química em 1996) sintetizou a primeira forma nanométrica do carbono, o denominado *buckminsterfullerene* ou *buckball* (C<sub>60</sub>), que posteriormente ficou conhecido como fulereno. O fulereno é uma molécula de C<sub>60</sub>, composta por 20 hexágonos e 12 pentágonos, que possui aproximadamente 12 Å.

O fulereno possui uma estrutura 0D (confinamento *quantum dots*, isto é, o material está confinado em três dimensões). Sua replicabilidade é baixa devido a sua insolubilidade em grande parte de solventes e sua tendência de se agregar. Além do C<sub>60</sub>, outras formas de fulereno também são encontradas como o C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>92</sub> e C<sub>540</sub> (KROTO,1985).

No ano de 1991, o físico japonês Sumio Iijima conseguiu sintetizar estruturas de carbono na forma de tubos cilindros de diâmetros nanométricos, conhecidas como nanotubos de carbono. A estrutura de tubos 1D (confinamento *quantum well* – material confinado em duas dimensões) caracteriza-se em dois tipos: a estrutura composta de uma parede apenas (*single-walled nanotube* - SWNTC) e a estrutura composta de mais de uma parede (*multi-walled nanotube* - MWNTC). Os nanotubos ainda possuem três tipos de conformação: *zig-zag*, *quiral* e *armchair*, podendo ser classificado pela maneira que está estruturado, o que interfere diretamente nas propriedades eletrônicas e mecânicas (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993).

### 2.5.2 - Estrutura e propriedades do grafeno

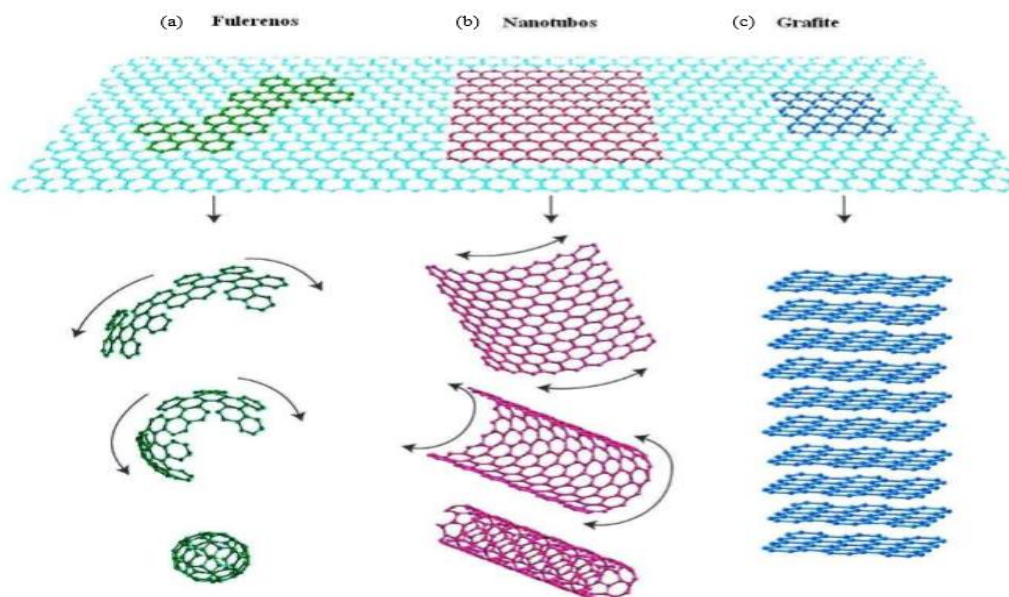
O grafeno é à base das estruturas gráficas, conforme apresentado na Figura 8. Apesar de ter sido o último material a ser descoberto (GEIM; NOVOSELOV, 2007), o grafeno tem se destacado na comunidade científica devido as suas propriedades eletrônicas, térmicas, mecânicas e óticas.

A condutividade elétrica do grafeno é em torno de  $\sim 10^6$  S/cm, o módulo de Young  $\sim 1,0$  TPA, e sua resistência a fratura de  $\sim 130$  TPA. A transmissão da luz incidente é de 92,7%, e possui estabilidade térmica com o valor de aproximadamente 5000 W/mK, tendo uma elevada área superficial em torno de 2630 m<sup>2</sup>/g. O grafeno ainda possui alta mobilidade de portadores (elétron-buraco), sendo essas características explicadas pela sua estrutura bidimensional (NOVOSELOV et al., 2012).

Em células solares, foco da aplicação do presente estudo, a camada condutora e transparente é um constituinte de elevada importância, já que apresenta um grande impacto na eficiência das células, podendo evitar perdas em torno de 10 até 25% (FERRARI et al., 2015). Para aplicação como filmes transparentes e condutores, é importante estudar os impactos do material na eficiência da célula e se as propriedades de transmitância e resistividade estão dentro das esperadas para esse propósito.

Grafeno aplicado como filme condutor e transparente pode reduzir as perdas, desde que apresente transmitância em torno de 90% e resistência de folha menor que  $100 \Omega/\square$  (FERRARI et al., 2015).

Figura 8. Estruturas baseadas no grafeno A) Fulerenos; B) Nanotubos e C) Grafite.



Fonte: GEIM; NOVOSELOV (2007).

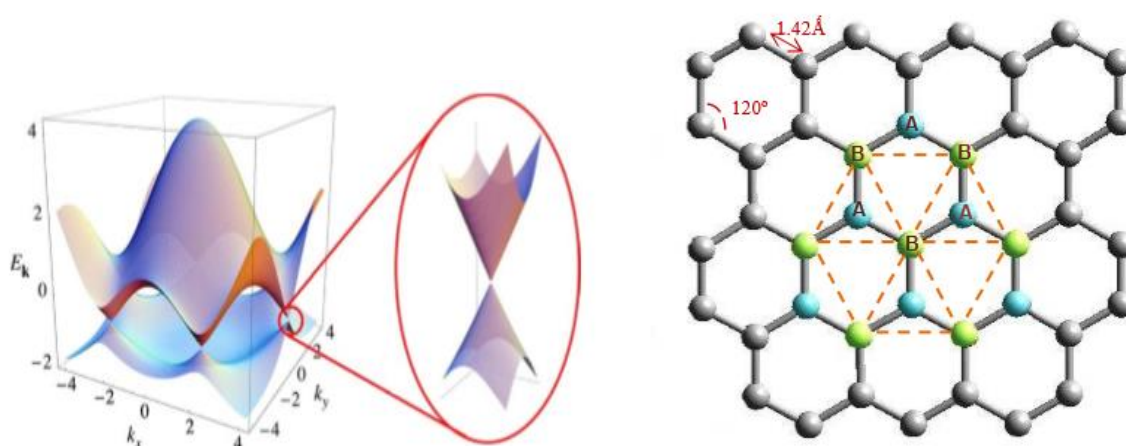
A hibridização  $sp^2$  que caracteriza o grafeno, implica que três elétrons de valência participam das ligações covalentes  $\sigma$  e o elétron restante, que ocupa o orbital  $p_z$  ou  $\pi$ , é fracamente ligado. Este elétron  $\pi$  deslocalizado é o responsável pela maior parte das propriedades eletrônicas do grafeno. A sobreposição dos estados atômicos acontece devido ao ângulo de  $120^\circ$  entre os orbitais, que por consequência forma uma estrutura *honeycomb*.

O grafeno tem uma distância entre as folhas de  $0,335$  ou  $3,35 \text{ \AA}$  e entre os seus átomos de carbono,  $1,42 \text{ \AA}$ , como observado na Figura 9 (NOVOSELOV *et al.*, 2012). Em cada célula unitária temos os átomos de carbono se apresentando em dois tipos: A e B. Compreende-se que a estrutura pode ser descrita como uma rede de superposição de duas sub redes triangulares deslocadas e superpostas, formando então duas sub redes intercambiáveis em simetria de inversão espacial.

A necessidade de se considerar duas sub redes diferentes está embasada no fato de que a rede hexagonal do grafeno não é uma rede de Bravais; em outras palavras, não podemos definir, para um só sítio, dois vetores de base que possam ser combinados linearmente gerando qualquer outro sítio da rede. A partir disso então os sítios de átomos A e B dão origem a Zona de Brillouin – Figura 9 (GEIM, 2005).

Observa-se que a Figura 9 apresenta a Zona de Brillouin (ZB) de um grafeno monocamada. A ZB – na qual a célula primitiva possui todas as propriedades de simetria da rede recíproca, sendo também por definição o menor volume inteiramente contido no interior dos planos perpendiculares aos vetores da rede recíproca a partir da origem – sendo destacado que no grafeno existem dois pontos que são não-equivalentes em sua borda (GEIM; NOVOSELOV et al., 2007).

Figura 9. Zonas de Brillouin do grafeno e suas distâncias.



Fonte: NOVOSELOV *et al.* (2012).

Esses pontos são imprescindíveis para explicar algumas das propriedades do grafeno, e eles são denominados pontos K e K', chamados também por pontos de Dirac. Localizados nos vértices do hexágono, é através deles que os elétrons das ligações  $\pi$  se excitam e então transitam da banda de valência para a banda de condução (GEIM; NOVOSELOV, 2007), conforme Figura 10. A velocidade dos elétrons nesses pontos corresponde a, aproximadamente, 106 m/s (quase 1% da velocidade da luz), logo, o grafeno tem alta condutividade elétrica (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Figura 10. Dispersão eletrônica da estrutura hexagonal do grafeno.

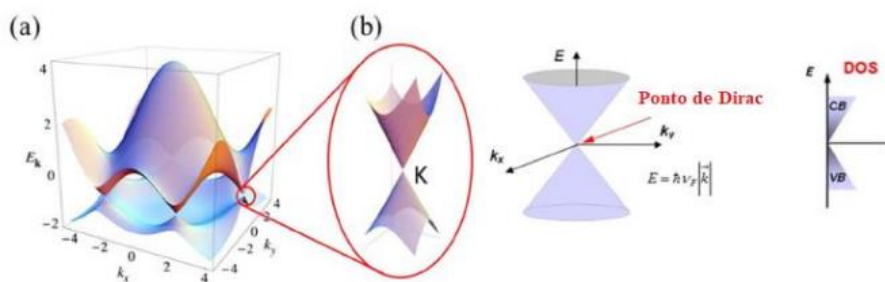


Figura 2.2 - a) Dispersão eletrônica na estrutura hexagonal do grafeno; b) estrutura do grafeno, onde está localizado o ponto de Dirac (adaptado de MAHMOUDI et al., 2018), sendo E = energia, k = vetor de onda, CB = banda de condução, VB = banda de valência e DOS = densidade de estados.

Fonte: GEIM; NOVOSELOV (2007)

Devido às características evidenciadas, isso faz com que o grafeno seja considerado um semicondutor de banda proibida zero, exibindo um efeito de campo elétrico ambipolar e portadores de carga possam ser ajustados continuamente entre elétrons e buracos em altas concentrações ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). Ou seja, esses portadores exibem uma dispersão eletrônica linear na vizinhança da energia de Fermi (ponto de Dirac) (MAHMOUDI et al., 2018). Desta forma, a mobilidade pode ser tão alta quanto  $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , em temperatura ambiente. Supõe-se que mobilidades extremamente altas possam ser alcançadas ainda na temperatura ambiente, por eliminação de impurezas do material (ZHU et al., 2010).

O grafeno possui dois tipos de borda, sendo elas a *zig-zag* e a *armchair*. O grafeno, que possui bordas predominantemente do tipo *zig-zag*, tem comportamento condutor ou semicondutor; e o grafeno que possui bordas predominantemente do tipo *armchair*, tem comportamento de condutor, entre outras diferenças. Os estados de borda são muito importantes para o grafeno, uma vez que a borda *zig-zag*, por exemplo, contribui com uma densidade de estados muito alta no nível de Fermi e não somente define suas propriedades eletrônicas, como também possibilita a magnetização do material. Embora não haja nada particularmente relativístico sobre os elétrons, a sua velocidade foi estudada baseada na formulação de Dirac (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Portanto, o grafeno é uma descoberta importante para a indústria e a academia, e ambas têm se dedicado nos últimos tempos na sua produção e sua aplicação. Sabe-se que existem várias técnicas de fabricação de grafeno. As principais técnicas estão descritas e ilustradas na Figura 11.

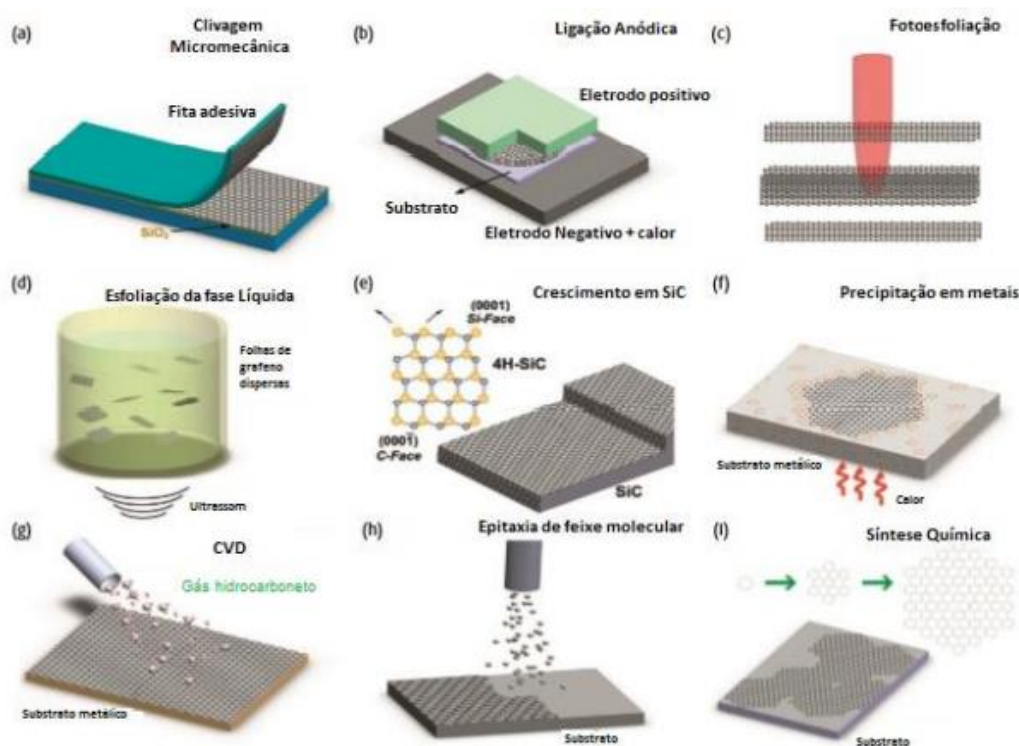
A clivagem micromecânica consiste em um método controlado de clivagem do grafite, utilizando-se outro elemento que seja capaz de separar as camadas do material com o intuito de se obterem poucas ou apenas uma única camada atômica. NOVOSELOV et al. (2005) utilizaram essa técnica com emprego de fita adesiva (*Scotch Tape Method*) para realizar a clivagem e obter grafeno monocamada em seu estudo. A clivagem micromecânica é capaz de fornecer grafeno com ótimas propriedades e livre de defeitos, mas é utilizada apenas em pesquisas científicas em razão da inexecutável produção em larga escala; além disso, o material obtido apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos (BONACCORSO et al., 2012).

A ligação anódica é uma técnica utilizada na indústria para ligar pastilhas de silício ao vidro. Para produção de grafeno, primeiramente o grafite deve ser prensado sobre o vidro e uma alta tensão deve ser aplicada para que o substrato de vidro seja aquecido. Devido à tensão aplicada no topo ser positiva (Figura 11(b)), cargas negativas se acumulam no vidro, causando a decomposição de



impurezas  $\text{Na}_2\text{O}$ , resultando em cátions  $\text{Na}^+$ , que migram em direção ao eletrodo negativo, e ânions  $\text{O}^{2-}$ , que permanecem na interface grafite-vidro, estabelecendo um campo elétrico elevado. Por meio da interação eletrostática, finas camadas de grafite se depositam no vidro, inclusive monocamadas (BONACCORSO et al., 2012).

Figura 11. Métodos de produção de grafeno: a) clivagem micromecânica; b) ligação anódica; c) fotoesfoliação; d) esfoliação em fase líquida; e) crescimento em SiC; f) precipitação em metais; g) CVD; h) epitaxia de feixe molecular; i) síntese química.



Fonte: adaptado de BONACCORSO et al. (2012).

A fotoesfoliação consiste no uso de laser para remover material de uma superfície sólida, podendo ser aplicado na esfoliação de grafite para obtenção de grafeno, permitindo controlar o número de camadas de acordo com a densidade de energia do feixe. Essa é uma técnica que depende de condições inertes e aprimoramento (BONACCORSO et al., 2012).

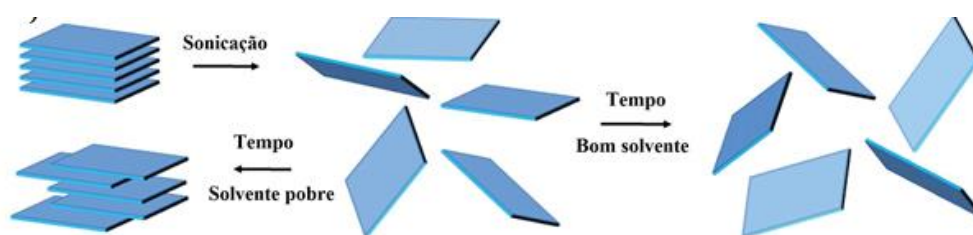
A esfoliação do grafite em fase líquida (*Liquid Phase Exfoliation – LPE*) envolve a dispersão de grafite em um solvente, esfoliação do material e purificação para separação de elementos esfoliados e não esfoliados. A esfoliação pode ser realizada por dispersão química seguida de



ultrassom. É uma técnica econômica e escalável, mas o tamanho das folhas de grafeno obtidas é limitado, visto que o procedimento promove fratura e separação das folhas maiores (FERRARI et al., 2015).

Baseado em métodos desenvolvidos por COLEMAN e al (2011), o grafeno passa pelo processo de esfoliação. Este processo é considerado eficaz na produção de grafeno de alta qualidade. Processo esse que consiste basicamente na separação das camadas de grafite através de solventes orgânicos comuns e/ou soluções surfactantes aquosas, que aumentam a eficiência e a produtividade do grafeno (HERNANDEZ *et al.*, 2008; DU *et al.*, 2013; PATON *et al.*, 2014). Essa técnica de sonicação em fase líquida é escolhida como base para estudos mais aprofundados na obtenção de grafeno fino, por ser uma das técnicas mais promissoras, em função de ser um método relativamente simples e com possível obtenção de resultados em um curto espaço de tempo.

Figura 12. Ilustração da separação das folhas de grafeno.



Fonte: HERNANDEZ *et al.*, 2008; DU *et al.*, 2013; PATON *et al.*, 2014.

O crescimento de grafeno em SiC fundamenta-se em submeter esse material a um tratamento térmico em altas temperaturas sob ultra-alto vácuo. Nestas condições, a sua superfície tende a grafitar, devido a evaporação de Si. Sendo assim, átomos de carbono são organizados em uma estrutura hexagonal como a do grafeno, mas sem as propriedades eletrônicas do mesmo, já que cerca de 30% dos átomos estão ligados covalentemente ao Si (FERRARI et al., 2015).

O crescimento de grafeno em metais por precipitação baseia-se na deposição de carbono na superfície de um metal por diversas técnicas (*Spin Coating*, deposição física a vapor, deposição química a vapor, entre outras), sendo a fonte de carbono sólida, líquida ou gasosa. No caso de uma fonte pura de carbono, a deposição pode ser feita diretamente no substrato exposto a altas temperaturas, seguida da precipitação de grafite (grafeno) antes do resfriamento. Um dos óbices do

método é que, grande parte das aplicações requer o grafeno depositado em um material isolante, e não em um metal (BONACCORSO et al., 2012).

A deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) é um processo amplamente utilizado para deposição ou crescimento de filmes finos, muito aplicada para deposição de vários materiais semicondutores. Existem diversos processos de CVD: térmico, reativo, parede fria ou quente e plasma. O método de CVD assistido com plasma é escalável e de baixo custo, criando a possibilidade de recobrimento de grandes áreas, para aplicações em diversos campos. Também possibilita a sintetização de grafeno em temperaturas menores que as requeridas no processo de CVD tradicional, permitindo a aplicação em substratos poliméricos; mas ainda assim, originando grafeno com mais defeitos que a técnica usual (FERRARI et al., 2015).

A epitaxia de feixe molecular é uma técnica de ultra-alto vácuo, para produção de estruturas epitaxiais de alta qualidade, com controle da ordem de monocamada. Ela tem sido aplicada para crescimento de camadas de grafeno provenientes de fontes de carbono ultrapuras, nos mais diversos tipos de substratos, com temperaturas na ordem de 400 até 1100°C. O procedimento é capaz de produzir grafeno com qualidade competitiva, mas o tamanho do substrato é limitado, sendo uma aplicação industrial viável apenas para mercados onde dispositivos muito específicos são requeridos (FERRARI et al., 2015).

O grafeno também pode ser sintetizado quimicamente, montando-se blocos de construção de benzeno. Por esse método, moléculas orgânicas se ligam por meio de reações superficiais em temperaturas moderadas (cerca de 200°C). Esse procedimento oferece a oportunidade de controlar nanografenos com tamanho molecular e formato bem definidos, propriedades que podem ser importantes para uma série de aplicações como transistores, fotodetectores, células solares e sensores. A grande vantagem do processo está na compatibilidade com vários tipos de substratos e associação com camadas orgânicas e inorgânicas. Os principais desafios se baseiam no crescimento em substratos isolantes para aplicações eletrônicas e o desenvolvimento de formas eficientes de transferência do material (FERRARI et al., 2015)

### **2.5.3 - Estrutura e propriedades do óxido de grafeno**

O óxido de grafeno (GO) é um material bidimensional à base de carbono com grupos funcionais nas bordas e no plano basal. Ele possui hibridização  $sp^2$  e, na sua maioria,  $sp^3$ . O GO é composto aproximadamente de 82% de regiões oxidadas, 16% de regiões pristinas e 2% de buracos (HUANG et al., 2015). Os grupos funcionais se originam das reações de oxidação e estão ligados

aleatoriamente na superfície da camada de carbono, sendo esta parte as regiões oxidadas (DIMIEV et al., 2012; DIMIEV et al., 2014).

A primeira síntese de óxido de grafite foi realizada em 1859 por Brodie e baseava-se na mistura entre uma parte de grafite e três partes de clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ), promovendo a reação com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante um período de quatro dias. Desde então, muitos processos têm sido realizados com a finalidade de proporcionar a oxidação de grafite, são misturas extremamente oxidantes, contendo um ou mais ácidos concentrados e materiais oxidantes (CHEN et al., 2013; HUMMERS et al., 1957). Staudenmaier aprimorou o método de Brodie, em 1898, pela substituição de dois terços de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) por ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado e introduzindo adições fracionadas de clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ). Essas modificações tornaram o processo mais oxidante e permitiram a realização de todas as adições em um único recipiente. Ainda assim, a reação necessitava de um período de quatro dias e o perigo era eminente, por conta do risco de explosões (CHEN et al., 2013; HUMMERS et al., 1957).

Em 1958, foi desenvolvido o método amplamente utilizado até a atualidade e o mais importante, o método de Hummers. Elaborado por Hummers e Offeman, esse procedimento consistia em promover a oxidação de uma parte de grafite em uma solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) contendo três partes de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e meia parte do mesmo peso de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ). O produto final era o óxido de grafite (com mais de dez camadas) ou ácido grafítico, sem uma otimização das etapas de esfoliação. Mas, provavelmente, óxido de grafeno (com número de camadas igual ou inferior a dez) também era produzido. Perante os métodos anteriores, o método de Hummers trouxe como vantagem: possibilidade de promover a reação em apenas algumas horas; substituição de clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) por permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), diminuindo o risco de explosão e o uso de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) em vez de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), eliminando a formação de fumaça tóxica durante a reação (CHEN et al., 2013). Algumas adversidades ainda remanesciam: a síntese ainda produzia gases tóxicos e os íons residuais de sódio eram difíceis de serem removidos da água de descarte dos procedimentos de produção e purificação do material (CHEN et al., 2013).

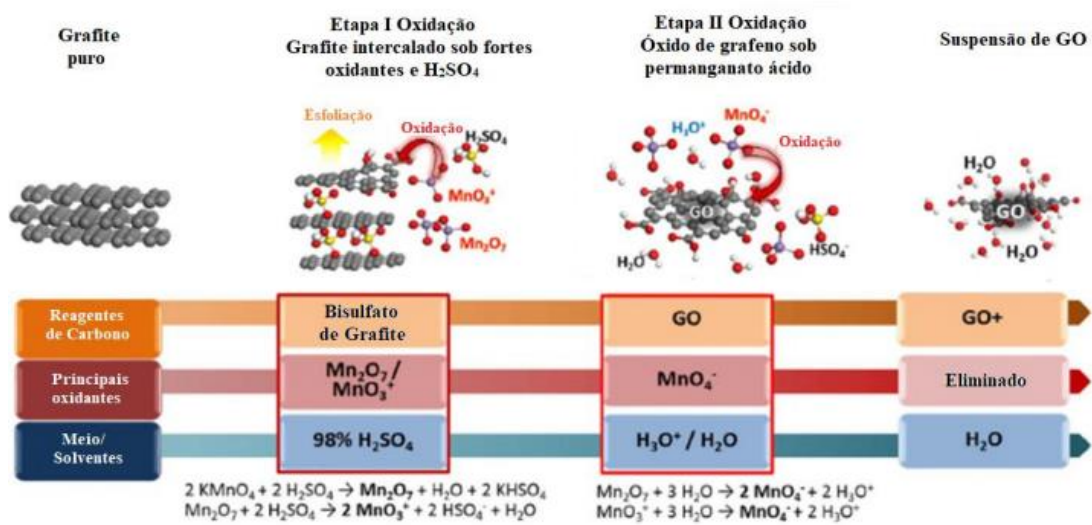
MARCANO et al., 2010, promoveram algumas modificações no método de Hummers, excluindo da reação o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), ampliando a quantidade de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e adicionando uma solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) na razão 9:1 (MARCANO et al., 2010). Essas modificações foram responsáveis por aumentar a produtividade e diminuir a produção de gases tóxicos, dando origem ao chamado método de Hummers melhorado (CHEN et al., 2013). ROURKE et al (2011) modificaram o método original de Hummers

acrescentando nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) e ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ao grafite. A mistura era constantemente agitada enquanto adicionava-se permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). Após cinco dias, era introduzida uma solução com 5% de concentração de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e, por fim, peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) era introduzido na mistura, marcando o término do processo de oxidação. Após processos de lavagem e centrifugação, os autores obtiveram uma suspensão estável por pelo menos seis meses, sendo um método bastante citado na atualidade (WILSON et al., 2009; ROURKE et al., 2011). Essas etapas finais marcam a modificação em relação ao método de Hummers original, o que resulta como produto final uma dispersão aquosa de óxido de grafeno, e não óxido de grafite.

Em 2013, SHIN et al (2013) estudaram um processo adicionando ao grafite uma mistura aquecida de ácido sulfúrico e ácido nítrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ). Os mesmos demonstraram que as camadas de grafite foram cortadas e esfoliadas mediante a ação do tempo, indicando, assim, que esses ácidos atuam promovendo a quebra e separação dos planos de grafite, o que permite a penetração do agente de oxidação, papel realizado pelo permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) (CHEN et al., 2013). Diversas variações do método de Hummers têm sido publicadas, em geral, com mudanças/otimizações nas etapas de esfoliação, uso de tamanhos diferentes de flocos de grafite, diferentes concentrações de oxidante, tempo de reação e temperatura, sendo também considerados métodos de Hummers modificados (PARK et al., 2018).

PARK et al (2018) destacaram os efeitos dessas modificações na reação final. Conforme pode ser observado na Figura 13, existem dois processos de oxidação. No primeiro, o grafite puro é oxidado apenas pelos íons  $\text{MnO}_3^+$ ; um segundo processo de oxidação oculto ocorre com a liberação do íon permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ). Esse íon apresenta um papel fundamental, pois, como essa reação é endotérmica e o GO é metaestável, quaisquer alterações como tempo, temperatura ou concentração de oxidante, influenciam significativamente nas características físicas e químicas do material. Os autores denominam o produto final, após a eliminação dos oxidantes, como  $\text{GO}^+$ , a suspensão purificada contendo apenas GO e água.

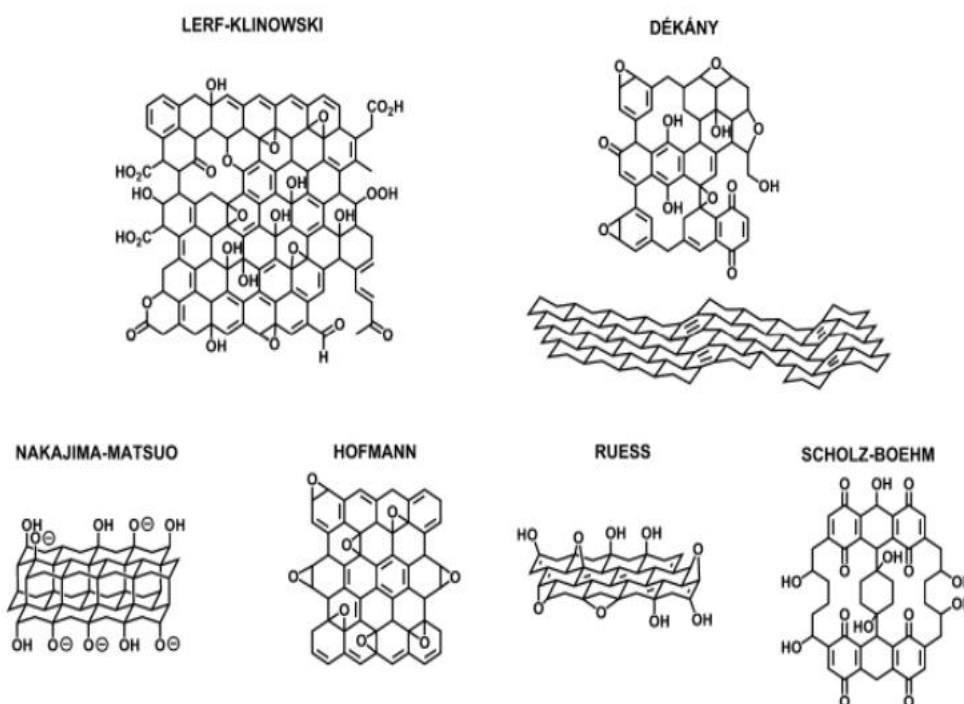
Figura 13. Método de Hummers.



Fonte: adaptado de PARK et al. (2018).

Apresentando coloração marrom escura, o óxido de grafeno tem caráter fortemente hidrofílico e higroscópico. É um material quase amorfo, com composição variável em relação ao método de produção aplicado. A distância interplanar de sua estrutura bidimensional de camadas pode variar entre 0,62 nm até 1,2 nm, de acordo com a quantidade de água absorvida. Além disso, a umidade também é capaz de formar ligações de hidrogênio na estrutura e afetar suas propriedades mecânicas e estruturais (GAO et al., 2011; YAO et al., 2012). Outro aspecto importante em relação às características do óxido de grafeno é a supracitada presença de grupos contendo oxigênio na sua estrutura, o que aumenta consideravelmente a banda proibida, resultando em um caráter isolante. A presença destes grupos também torna o material termicamente instável, sofrendo pirólise em altas temperaturas (GAO et al., 2011). A estrutura e a estequiometria apresentadas pelo GO podem variar de acordo com o grafite empregado na reação, condições de oxidação e tratamentos. O modelo estrutural adotado para o GO tem sido discutido por muitos anos, conforme observado na Figura 14, em que são apresentadas as estruturas de GO propostas por vários autores. Dentre todas, a mais aceita é a de Lerf-Klinowski (DREYER et al., 2014).

Figura 14. Modelos estruturais adotado para o Óxido de Grafeno.



As regiões grafíticas vêm da oxidação incompleta do óxido de grafite, na qual há certa preservação da estrutura hexagonal, enquanto as regiões desordenadas do GO consistem em uma região com alta densidade de funcionalidades e ainda outras regiões são chamadas de buracos (WANG et al., 2014).

O óxido não tem uma espessura definida entre suas camadas pela presença dos grupos funcionais. Alguns fatores causam um aumento ou diminuição da espessura entre as camadas, por exemplo, a liberação de gases causa uma diminuição entre as camadas de carbono, mas a umidade a medida que aumenta, também aumenta a espessura entre as camadas, entre outros intercalantes e oxidantes que também alteram a distância interplanar. A literatura relata que a distância entre as camadas do GO é de 6,4 Å até 13,5 Å (NAIR et al., 2017).

Um ponto recente a ressaltar sobre o grafeno é acerca de sua toxicidade. Existem alguns estudos que dizem que a esfoliação e a exposição devem ser bem analisadas, entretanto, não há conclusões comprometedoras da sua toxicidade e não há estudos concluídos sobre isso (WANG et al., 2014).

LUO et al. (2018) em seu estudo buscando um sensor para amônia, usando o método de Hummers, variaram a temperatura da limpeza antes do filtrado, em uma faixa de 0 a 100°C. Para estes autores, ao se controlar a temperatura o número de defeitos na estrutura cristalina do GO é

mínimo, além disso denominam esse GO de oxo-GO, ou seja, um GO com grupos funcionais que não afetam sua estrutura original. Assim sendo, o material passaria a grafeno com a redução dos grupos funcionais. Os autores também indicam que o GO com estrutura cristalina pura é aquele que se faz com clorato de sódio e ácido nítrico fumegante.

Atualmente o método de *Hummers* modificado é o mais usado para fabricação de óxido de grafeno. Assim, para tal, obtém-se uma mistura de concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  por várias horas, além de um aumento na concentração de permanganato de potássio (KOVTYUKHOVA et al., 1999). Durante o método de *Hummers* modificado ocorre a introdução dos grupos funcionais, que resultam no aumento do espaçamento interlamelar entre as folhas de carbono, e na alteração da hibridização dos átomos de carbono, de  $\text{sp}^2$  (planar) para  $\text{sp}^3$  (tetraédrica). Algumas das imperfeições do óxido de grafeno podem ocorrer indiretamente pela liberação de CO e  $\text{CO}_2$ . As regiões gráficas se originam da oxidação incompleta do plano basal, na qual há certa preservação da estrutura hexagonal, enquanto as regiões desordenadas do GO consistem em uma região com alta densidade de funcionalidades e as demais regiões são chamadas de vacâncias (WANG et al., 2014).

#### **2.5.4 - Estrutura e propriedades do óxido de grafeno reduzido**

O termo redução é comumente definido na química inorgânica como: ganho de elétrons ou diminuição do número de oxidação. A definição relativa à química orgânica é mais apropriada para o procedimento, sendo anunciada como: a perda de oxigênio ou o ganho de hidrogênio; qualitativamente o termo tem sentido de conversão de um grupo funcional em uma molécula para uma categoria menor (CHUA et al., 2014). O óxido de grafeno reduzido - rGO é caracterizado como grafeno quimicamente convertido, um tipo de grafeno derivado quimicamente, por conta dos grupos funcionais residuais e defeitos na estrutura. O processo de redução se dá pela remoção parcial de grupos funcionais de oxigênio e recuperação das ligações atômicas de carbono  $\text{sp}^2$  (PEI et al., 2012). Em relação ao mecanismo de redução, uma série de aspectos é importante. A eliminação de grupos funcionais é um deles, sendo que a condutividade é fortemente afetada por grupos funcionais ligados ao plano. Consequentemente, a redução de GO deve estar voltada para a eliminação de grupos epóxi e hidroxila. A mudança da razão C/O também é um forte indicador de redução do GO (GAO et al., 2009). O grande princípio da redução fundamenta-se no óxido de grafeno reduzido apresentar propriedades as mais similares possíveis ao grafeno puro, obtido por esfoliação mecânica. Por conseguinte, uma série de métodos são empregados para tal fim (PEI et al., 2012; YANG et al., 2015).

O processo de redução pode ser classificado, na maioria das vezes, como térmico ou químico. As características físicas e químicas do material resultante são consideravelmente afetadas pelas condições e método de redução definidos.

A redução química é indicada quando se pretende usar o grafeno em associação com materiais sensíveis ao calor, como por exemplo, polímeros ou vidro. Já na redução térmica, os grupos funcionais de GO começam a se decompor em 200°C e são praticamente removidos completamente até 1000°C, obtendo-se uma razão C/O de até 13, indicando a efetividade do processo. Uma das desvantagens é a obtenção de camadas mais porosas (devido à remoção de oxigênio de camadas mais profundas), se comparadas às reduzidas quimicamente (PARK et al., 2018).

A redução térmica pode ser subdividida em duas vertentes: recozimento térmico e redução por micro-ondas ou fotorradiação. O recozimento térmico consiste em aquecer as dispersões de GO, promovendo assim a redução unicamente por essa via. O aumento da temperatura faz com que os grupos funcionais de oxigênio ligados aos átomos de carbono se decomponham em gases, gerando pressão entre as camadas do material (PEI et al., 2012). Esse método poderia ser considerado promissor para produções em larga escala, a não ser pelo fato de o processamento gerar apenas folhas muito pequenas de grafeno, quando realizada na dispersão líquida. Isso ocorre devido à decomposição dos grupos funcionais de oxigênio, que resulta na remoção de átomos de carbono da rede, criando um material com folhas de tamanho reduzido e muitos defeitos, o que, conseqüentemente, prejudica as propriedades elétricas do material.

Uma das alternativas para evitar que as folhas de GO se quebrem em pequenos pedaços durante a redução térmica é realizá-la apenas depois da formação de materiais macroscópicos, como por exemplo, filmes ou pós. Adotando este procedimento, a temperatura de redução também é diminuída, minimizando as chances de decomposição (PEI et al., 2012). A temperatura utilizada no procedimento também afeta consideravelmente o nível de redução e as propriedades elétricas do material: quanto maior é a temperatura de redução, maior é a condutividade. A atmosfera do procedimento também é um fator importante, uma vez que o efeito do oxigênio do ar no GO será muito pronunciado com o aumento da temperatura, e uma atmosfera inerte pode se fazer necessária (PEI et al., 2012).

Alguns autores utilizaram diversas temperaturas para promover a redução do óxido de grafeno. WU et al. (2009) partiram de óxido de grafite aquecido a 2000°C e obtiveram grafeno com condutividade de 2000 S/cm. WANG et al. (2008) demonstraram que filmes finos de GO poderiam ser reduzidos a 500°C, 700°C e 1100°C, sendo que os filmes reduzidos nas maiores temperaturas apresentaram condutividade elétrica de 550 S/cm (PEI et al., 2012). BECERRIL et al. (2008)



reduziram filmes de GO a 1000°C em uma atmosfera inerte, obtendo condutividade de 100 S/cm. Já WU et al. (2009) demonstraram que GO pode ser reduzido a 450°C, sendo a condutividade elétrica reportada aproximadamente 1000 S/cm. LIM et al. (2012) provaram que filmes de GO podem ser reduzidos se expostos a 350°C por 1 h, sob atmosfera de hidrogênio e argônio, atingindo condutividade de 0,7 S/cm. WANG et al. (2012) propuseram a redução utilizando temperatura de 300°C em atmosfera ambiente durante apenas 5 min, o que resultou em uma condutividade elétrica de 10,7 S/cm. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, é possível observar que a redução térmica é extremamente efetiva; mesmo em alguns casos em que é necessária a aplicação de altas temperaturas e condições específicas, o procedimento é acessível. A restrição mais crítica diz respeito ao substrato no qual o filme é preparado, pois muitas vezes o material-base para a produção dos filmes é vidro ou polímero, conhecidos por possuírem pontos de fusão baixos, impedindo a utilização de altas temperaturas.

A redução por micro-ondas ou por fotorradiação tem como principal vantagem o fato de não utilizar altas temperaturas. A redução por microondas, demonstrada por ZHU et al. (2010) é um método que aquece o material de forma rápida e uniforme, utilizando um equipamento de micro-ondas convencional, em atmosfera ambiente por apenas 1 min, para reduzir o óxido de grafite. As condutividades elétricas reportadas foram de 2,74 S/cm (PEI et al., 2012). TUNG et al (2018) reduziram dispersões de GO, também em um micro-ondas convencional, com 1000W de potência por 1-2 minutos e foram capazes de produzir filmes com alta resistência de folha a partir desse material ( $1,45 \times 10^7 \Omega/\square$ ).

A redução por fotorradiação é realizada com um flash de lâmpada de xenônio, comumente encontrado em câmeras fotográficas, sendo realizada em temperatura ambiente e requerendo uma fração de segundos. ZHANG et al (2010) utilizaram esse método e obtiveram filmes de rGO com condutividades de 256 S/cm. Já PARK et al. (2015) adotaram o mesmo procedimento com apenas um pulso de flash de 20 ms e conseguiram filmes com condutividade de  $17,55 \Omega/\square$ .

Comparada à redução térmica, a redução química é um método simples e barato, pois não requer equipamentos específicos nem atmosfera controlada. Esse tipo de redução geralmente é conduzido em temperatura ambiente ou aquecimentos moderados. A redução química efetiva de GO em grafeno se caracteriza por alguns fatores: primeiramente, é observada uma modificação na coloração original, passando do marrom escuro característico do GO para o preto; a hidrofobicidade é aumentada; a quantidade de oxigênio no material é reduzida, geralmente representado pelo aumento da relação C/O; a agregação das folhas também se eleva por conta da remoção de oxigênio; e, por fim, a condutividade elétrica é aumentada (CHUA et al., 2014).

Apesar de a descoberta do óxido de grafite possuir cerca de 150 anos, a aplicação de métodos químicos para remoção de grupos funcionais de oxigênio no material só foi realizada em 1963, por Brauer, usando hidrazina. Já a primeira redução de GO com hidrazina foi reportada por STANKOVICH e colaboradores em 2007 (apud CHUA et al., 2014). A redução química por hidrazina ( $N_2H_4$ ) consiste na adição do reagente líquido à dispersão de GO. Sendo um agente redutor, a ação da hidrazina resume-se na remoção do oxigênio, enquanto este é consumido pelo nitrogênio e água (CHUA et al., 2014; PEI et al., 2012). Como resultado, o rGO obtido apresenta caráter hidrofóbico e é composto por folhas agregadas de grafeno. A maior condutividade obtida em filmes de rGO produzidos por esse método foi de 99,6 S/cm. Mesmo sendo amplamente utilizado na indústria, este material é perigoso, potencialmente explosivo e altamente tóxico (CHUA et al., 2014; PEI et al., 2012; FERNANDEZ-MERINO et al., 2010).

Outros reagentes de redução química são bastante difundidos. É o caso dos hidretos metálicos como: hidreto de sódio, boro-hidreto de sódio, hidreto de alumínio e lítio. No entanto, esses agentes apresentam grande reatividade com água, que é o principal solvente do GO (PEI et al., 2012). Agentes redutores contendo enxofre também já foram reportados. KIM et al. (2012) estudaram a redução de rGO pela adição apenas de ácido sulfúrico. É um método simples, efetivo e ecologicamente correto. Através dessa estratégia, é possível obter condutividades elétricas expressivas e próximas às alcançadas pela redução por hidrazina, de cerca de 51 S/cm. A principal desvantagem dessa abordagem está no fato de traços de enxofre estarem presentes na caracterização do material, introduzindo um contaminante na estrutura do grafeno (CHUA et al., 2014).

Também é visto uma redução com ácido iodídrico (HI) foi descrita por PEI et al. (2010), obtendo condutividade elétrica de 300 S/cm. A redução ocorre pela reação de abertura do grupo epóxi e substituição do grupo hidroxila por um átomo de halogênio, sendo este facilmente eliminado. Dentre as principais vantagens desse método estão: possibilidade de reduzir GO na forma de filmes, pó ou coloide, e obtenção de filmes com flexibilidade maior que a esperada em outros métodos (PEI et al., 2012). Para facilitar a aplicação e a funcionalização do rGO, polímeros, surfactantes e amônia têm sido adicionados às reações com o propósito de promover a estabilidade da solução coloidal, através da repulsão eletrostática, e alterar o estado das cargas presentes no material. A amônia tem a função de tornar o pH da dispersão básico e o polímero de envolver as folhas de grafeno, ambos prevenindo a aglomeração e tornando a utilização do material praticável (PRUNA et al., 2013).

PRUNA et al (2013) conduziram a redução de GO adicionando ácido ascórbico e o polímero PSS. O material resultante apresentou excelente solubilidade e estabilidade em água, comprovando que o PSS colaborou profundamente na funcionalização das moléculas, prevenindo a agregação do

rGO. A utilização de ácido ascórbico mostrou-se efetiva para a redução do GO, com a vantagem de ser simples, mais barata e principalmente ecologicamente correta, se comparado à hidrazina. O ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C, é um nutriente com propriedades antioxidantes. A redução ocorre pela liberação de dois prótons - ácido desidroascórbico é formado - os quais têm afinidade para se ligarem com grupos funcionais como hidroxilas e epóxi, fixando-se nos planos basais de GO e formando moléculas de água. Já FÉRNANDEZ -MERINO et al (2010) compararam a redução por vitamina C com outros métodos tradicionais e comprovaram a eficiência da técnica, alcançando condutividades elétricas da ordem de 77 S/cm. ZHANG et al. (2010) realizaram a redução com ácido ascórbico em conjunto com L-triptofano obtendo condutividade elétrica de 8 S/cm, valor comparável aos encontrados em reduções realizadas com hidrazina. DE SILVA et al. (2018) demonstraram que a redução por ácido ascórbico é capaz de remover os grupos funcionais de oxigênio do GO de forma relativamente rápida e com uma pequena quantidade de reagente. A taxa de redução é maior nos primeiros 30 minutos; em 50 minutos, GO e rGO ainda coexistem, mas, em um curto período, a razão C/O pode chegar a 12. A Figura 15 apresenta uma representação esquemática dos efeitos da redução por ácido ascórbico no GO.

Figura 15. Representação esquemática dos grupos funcionais de oxigênio presentes no GO e rGO antes e depois da redução por ácido ascórbico



Fonte: adaptado de DE SILVA et al. (2018).

Observa-se a diminuição dos grupos funcionais de oxigênio e hidrogênio. Outros reagentes considerados ecologicamente corretos têm sido investigados. Glucose, frutose, celulose, glicina, citrato de sódio, albumina sérica, dopamina, extrato de chá verde, micro-organismos, aminoácidos entre outros. BO et al. (2014) estudaram os efeitos do ácido cafeico na redução de GO, apresentando melhores resultados que outros métodos “verdes”.

VELASCO- SOTO et al. (2015) compararam reduções por hidrazina, ácido ascórbico, glucose e frutose. Concluíram que os últimos, além de apresentarem menor impacto ambiental que o primeiro, também permitem o controle da banda proibida. AGHARKAR et al. (2014) apresentaram uma resenha levando em conta a aplicação de uma série de agentes redutores naturais dentre os quais: diversas bactérias, biomoléculas, extratos de frutas e plantas como cereja, laranja, cenoura, coco entre outras. A redução “verde” é um campo muito recente e pouco explorado, com possibilidade de descobertas de novos agentes redutores eficientes, naturais, ecologicamente corretos e inovadores. Alguns autores também propõem reduções em várias etapas, a fim de obter um método que reduza o GO unindo características de diversos agentes. Por exemplo, GAO et al. (2009) propuseram a redução por 3 passos, utilizando borohidreto de sódio, ácido sulfúrico e posteriormente recozimento térmico.

## 2.6 - MATERIAIS BIDIMENSIONAIS NA DSSC

Uma célula solar gera energia por meio da absorção de luz e conversão desta em eletricidade. Muitos tipos de células têm sido fabricados desde a descoberta do efeito fotovoltaico e a eficiência desses dispositivos varia de acordo com os materiais utilizados e os métodos de fabricação (IQBAL; REHMAN, 2018). Materiais provenientes do carbono, como o grafeno, são promissores para tais aplicações por terem a produção rápida e de baixo custo, não serem tóxicos e apresentarem propriedades similares ou melhores que os materiais tradicionalmente empregados.

HOUSHMAND et al. (2016) afirmaram que o grafeno apresenta transmitância, condutividade e estabilidade térmica maiores que as de materiais tradicionalmente aplicados como filmes transparentes e condutores (ânodos transparentes) e contatos traseiros (cátodos).

Já WANG et al. (2010) prepararam filmes transparentes e condutores de grafeno pelo método de impressão por transferência, alcançando transparência de 80% e resistência de folha de  $2 \text{ k}\Omega/\square$ , sendo considerados promissores para aplicação como telas sensíveis ao toque.

MATTEVI Et al. (2009) e GREEN et al. (2018) utilizaram o mesmo método de deposição e alcançaram respectivamente 85% de transmitância e  $3,5 \text{ k}\Omega/\square$  de resistência para o primeiro e 75% de transmitância e  $2 \text{ k}\Omega/\square$  de resistência para o segundo.

ZHANG et al. (2017) apresentaram uma estrutura de nanofios de Cu e grafeno depositado por CVD, tendo alcançado  $9,40 \Omega/\square$  de resistência e 74% de transmitância.

LIU et al. (2018) produziram filmes de grafeno e nanofios de prata com 75,7% de transmitância e  $0,77 \Omega/\square$  de resistência de folha. ZHANG et al. (2017) utilizaram o mesmo artifício

dos nanofios de prata em filmes de rGO e obtiveram 80,1% de transmitância e resistência de folha de  $15,33 \Omega/\square$ .

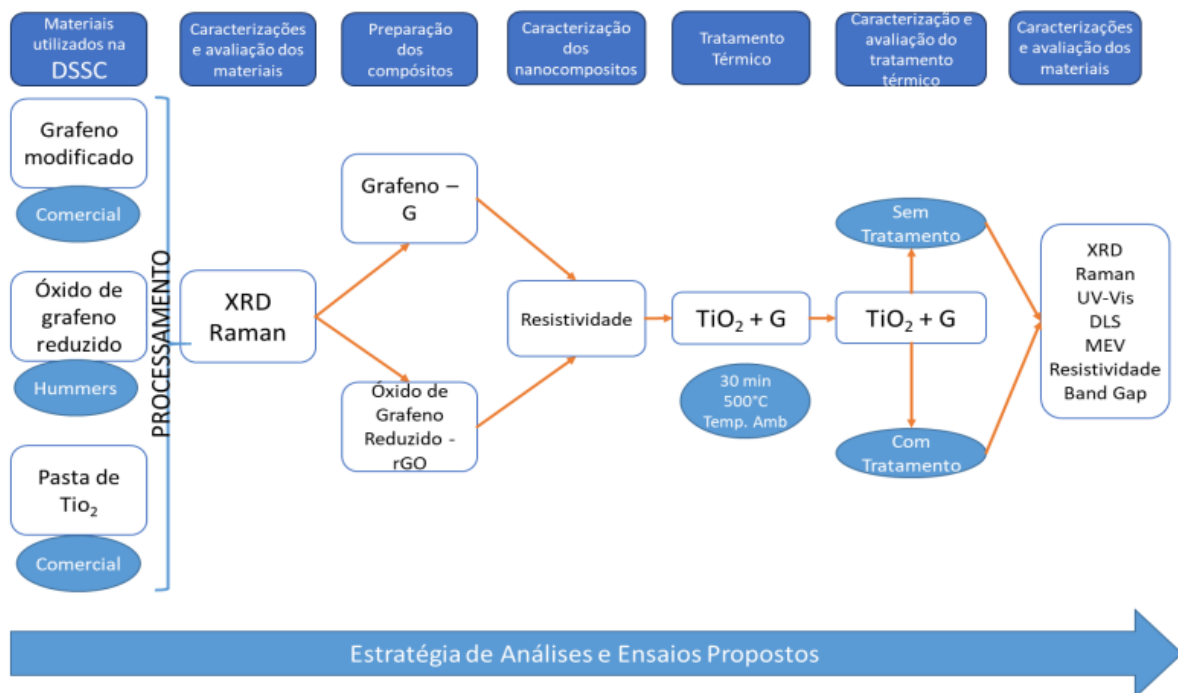
SHIM et al. (2018) empregaram grafeno e nanofios de prata como contato condutor e transparente em células orgânicas e alcançaram 90% de transmitância e  $92 \Omega/\square$  de resistência de folha. ANIS et al. (2018) prepararam filmes com grafeno e nanofios de prata utilizando a técnica de dip coating, alcançando 80% de transparência e  $70 \Omega/\square$  de resistência. Li et al. (2018) também produziram filmes de rGO e nanofios de prata por um processo de revestimento por irradiação e obtiveram 86,2% de transmitância e resistência de folha de  $8 \Omega/\square$ .

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho inclui várias etapas, que dizem respeito a obtenção/tratamento e caracterização de materiais puros (grafeno, óxido de grafeno e pasta de dióxido de titânio), e de nanocompósitos, bem como a montagem de uma célula solar.

Para isso, foi necessário seguir a metodologia ilustrada no fluxograma da Figura 16.

Figura 16. Fluxograma da metodologia empregada nesta tese.



A primeira etapa do trabalho foi a escolha dos materiais à base de grafeno a serem usados nos compósitos, cujas especificações são mostradas na Tabela 1. Amostras do grafeno modificado G e do rGO foram caracterizadas estruturalmente pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman, seguidas da determinação da resistividade de folha, a fim de escolher um nanomaterial para produção do nanocompósito.

Em seguida iniciaram-se as etapas de produção, tratamento e caracterização do compósito, seguidas da construção de uma célula solar. Cada uma dessas etapas é apresentada a seguir.

Tabela 1 – Especificações dos materiais à base de grafeno usados nesta tese.

Tipo de material	Fabricante	Nome da amostra
<b>Grafeno (G)</b>	2DM *	G
<b>Óxido de grafeno reduzido (rGO)</b>	Laboratório	rGO
<b>Pasta de TiO<sub>2</sub></b>	Solarix	Pasta de TiO <sub>2</sub>

\* O anexo 1 mostra o data sheet do material obtido através da empresa que comercializa.

a) Manipulações realizadas na amostra G:

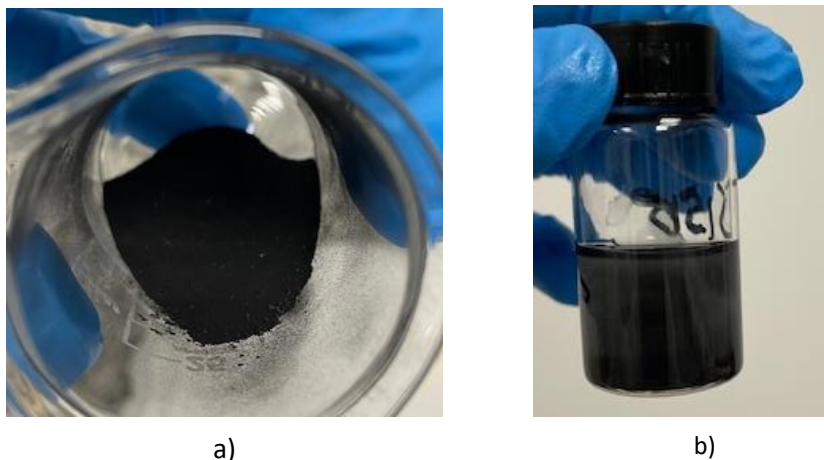
Para que a incorporação do nanomaterial à pasta de dióxido de titânio fosse realizada de maneira que houvesse uma boa dispersão, notou-se a importância de realizar o processo de esfoliação líquida, com o objetivo de não existir aglomerados

Esse processo de esfoliação líquida foi constituído das seguintes etapas:

- Adição de 0,01 g de grafeno em 100 ml de acetona, sonicados por 2h, na frequência de 80 Hz, com 40% de potência máxima (100 W);
- Após a sonicação, a solução foi transferida para um tubo de ensaio e acrescentou-se 10 ml de acetona;
- Depois desse processo essa solução foi colocada em um ultrassom de ponta para que a energia causasse uma separação completa das folhas;
- O sobrenadante foi retirado e transferido para outro tubo de ensaio, onde foram inseridos mais 20 ml de acetona.

As figuras 17 (a) e (b) mostram a solução com grafeno antes e depois do processo de esfoliação líquida.

Figura 17. (a) Grafeno comercial. (b) Solução de Grafeno pós processo de esfoliação.



#### b) Produção do óxido de grafeno

O segundo nanomaterial bidimensional (óxido de grafeno) usado neste trabalho foi totalmente produzido nos laboratórios da UPM, empregando-se o método de Hummers modificado.

Inicialmente, 5 g de grafite fornecido pela empresa Nacional de Grafite 99550 (+50 mesh), foram misturados a 3,8 g de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e 169 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sob agitação magnética por 2h, iniciando a etapa de intercalação.

A oxidação iniciou-se com a adição de 22,5 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em doze partes iguais, durante 2h, mantendo-se a agitação magnética e resfriamento com gelo. Após esse período, o gelo foi retirado e agitação magnética perdurou enquanto a viscosidade da mistura permitia. Esta etapa apresentou duração de 7 dias.

Em seguida, iniciou-se a etapa de esfoliação, com o gotejamento de 605 ml de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 5% durante 1h e agitação magnética por mais 3h. A etapa de oxidação foi finalizada com a incorporação de 16,5 g de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 30% em volume e continuação da agitação por 2h.

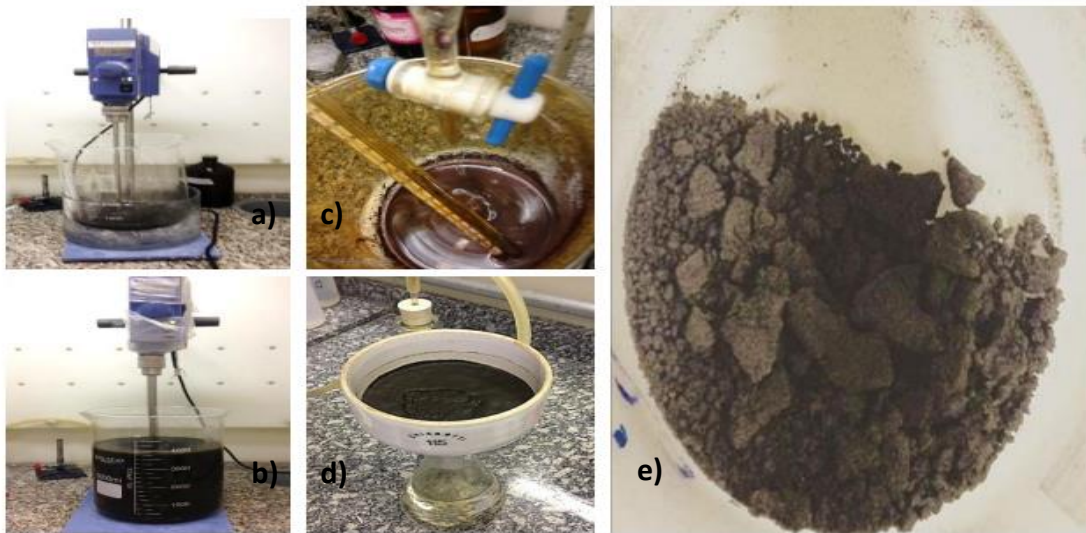
Continuou-se a etapa de esfoliação e iniciou-se a lavagem com a adição de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 5% , mantendo-se a mistura sob agitação magnética por 12h.

Um procedimento de filtragem foi realizado com o intuito de eliminar partículas de grafite não oxidado. Foi usado um funil de Buchner, kitassato, bomba de vácuo e tela polimérica utilizada em processamento de filme espesso (GG PET plus 100T, Global) no procedimento.



Após esse processo, a produção de GO foi concluída. A Figura 18 mostra as seguintes etapas desse processo que envolvem a oxidação e intercalação do material, filtragem e secagem.

Figura 18. Fabricação de óxido de grafeno através do método de Hummers modificado: a, b, c, oxidação e intercalação; d, filtragem; e, secagem para obtenção de pó.



c) Produção do óxido de grafeno reduzido

Após a fabricação do óxido de grafeno, foi realizada a etapa do processo de redução térmica. Para tal, o material obtido no procedimento anteriormente descrito foi tratado em uma estufa de laboratório durante 3h a 200°C em um atmosfera oxidativa.

Optou-se pela redução térmica porque ela apresenta vantagens sobre a redução química em relação à restauração da estrutura gráfrica por meio da eliminação parcial dos grupos funcionais oxigenados, além de ser um processo simples e sem a necessidade de utilizar solventes.

d) Produção dos compósitos

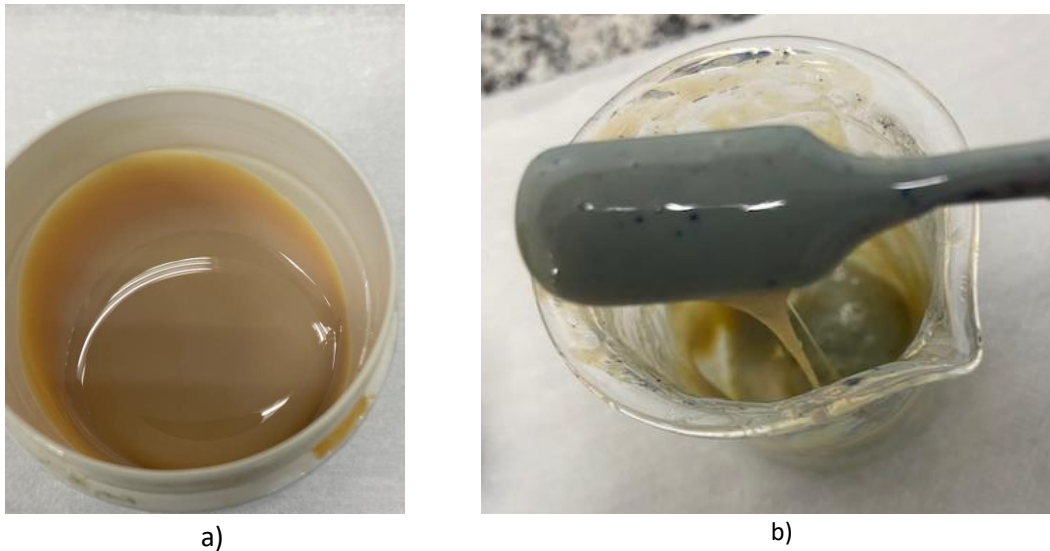
Conforme será apresentado na seção resultados, a amostra G (grafeno) foi o material selecionado para fabricação do nanocompósito no qual é adicionado à uma pasta de TiO<sub>2</sub> cujas propriedades são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Identificação da pasta de TiO<sub>2</sub>.

Marca	Solarix
Especificação	Ti- N nanoxide T/SP
Pais de fabricação	Suíça

As Figuras 19(a) e (b) mostram a pasta Solarix de dióxido de titânio e a pasta de dióxido de titânio com grafeno, respectivamente.

Figura 19. (a) Pasta solarix de dióxido de titânio. (b) Pasta de dióxido de titânio com grafeno.



As concentrações de G adicionadas à pasta de  $\text{TiO}_2$  foi de 1% em massa. Conforme a Figura 20 ilustra, a dispersão do material apresentou problemas, então a solução teve que ser diluída 10 vezes e colocada em um banho de ultrassom por cerca de 6 horas na potência de 80 W em temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) para posteriormente a mistura mecânica ser completada com a pasta de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 20. Compósito obtido: (a) sem problema de dispersão (b) com problema de dispersão



Com o nanocompósito preparado, iniciou-se a montagem da célula solar. Para isso, o primeiro passo é a limpeza do eletrodo, um vidro que tem uma camada de óxido de estanho dopado com flúor com resistência de folha de  $7 \Omega/\text{cm}^2$  e com absorção média entre 400 a 700 nm (Solaronix TCO22-7), denominado FTO. Os materiais usados no processo de limpeza do FTO foram os seguintes:

- Lâminas para microscopia vidro comum (soda lime) – Marca Precision Lime Glass;
- FTO;
- Água deionizada ;
- Sabão neutro – Extran;
- Acetona PA

Os procedimentos de limpeza do FTO foram os seguintes:

- Aplicação de jato de nitrogênio, a fim de tirar os particulados indesejáveis;
- Banho em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  na proporção de 4:1 por 10 minutos;
- Enxague por 5 minutos na água deionizada;
- Limpeza com esponja e detergente tipo Extran MA 02, através de movimentos leves;
- Enxague enxágue água deionizada;
- Secagem por jato de nitrogênio novamente.

#### e) Construção das células solares

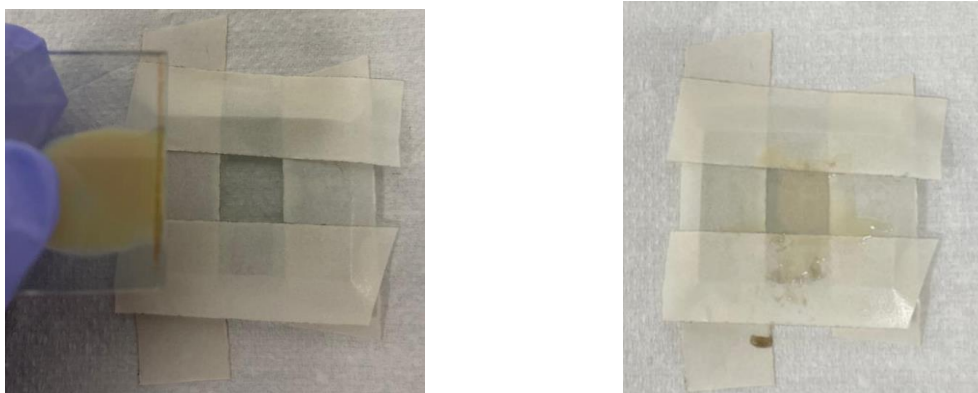
A partir dos resultados de otimização do compósito de  $\text{TiO}_2$  incorporado com grafeno, iniciou-se a montagem de uma célula que tem de área  $1\text{cm}^3$ , constituída dos elementos conforme apresentado em teoria sendo eles:

- Eletrodo e contra eletrodo, sendo eles de FTO e Platina;
- Eletrólito: triodeto de potássio;
- Corante de rutênio;
- Nanocompósito de  $\text{TiO}_2$  com grafeno.

Nessa etapa o nanocompósito produzido foi colocado sobre o FTO através da pela técnica doctor-blade, que consiste em efetuar o espalhamento do material de forma manual sobre o substrato com o auxílio de uma espátula, formando um filme.

Quando o processo de espalhamento terminou, foi necessário aguardar alguns minutos para que o material seque. Importante ressaltar que para deixar a camada com as dimensões desejadas, foi utilizada uma lâmina de vidro com as arestas lapidadas e assim feita a remoção do excedente, utilizando uma fita durex – ver Figura 21.

Figura 21. Aplicação do nanocompósito sobre o FTO pela técnica doctor-blade



A sequência de fabricação da célula foi a seguinte: após a seleção do grafeno para fabricação do nanocompósito, por apresentar resistência de folha, foi preparada a mistura mecânica entre a pasta de  $\text{TiO}_2$  e o grafeno. Após fabricação do nanocompósito, ele é passado pelo processo de sonicação com uma potência de 80 W durante 6h. Posteriormente, foi realizado o espalhamento do material pela técnica doctor blade, utilizando um vidro e pedaços de fita nas extremidades do substrato para delimitar a região da camada do nanocompósito. Em seguida o material passou por um tratamento térmico de  $200^\circ$  por 1h. Posteriormente, foi feita a sensibilização do nanocompósito com o corante Solarix Rutheziner 535 (solução de 12 mg do corante diluído em etanol por 10 min). O eletrodo de trabalho foi então imerso nessa solução e deixado por 24h. Logo em seguida foi feito enxague com etanol novamente.

Em seguida o eletrodo passou por um tratamento térmico em um forno tubular a uma temperatura de  $500^\circ$  durante 60 min com rampa de aquecimento de  $10^\circ$  c/min, a fim de promover a ativação das propriedades fotocatalíticas. Por fim, a célula foi fechada com a utilização de dois cliques, onde posteriormente foi injetado com uma micropipeta o eletrólito Solaronix MPN-50.

A sequência de fotos mostrada na Figura 22 mostra as etapas de fabricação da célula solar e a Figura 23 mostra uma célula solar construída em laboratório.

Figura 22. Etapas de fabricação da célula solar.



Figura 23. Célula solar construída em laboratório



#### g) Caracterização dos materiais

As técnicas de caracterizações apresentadas a seguir foram usadas nas caracterizações dos materiais isolados, do nanocompósito e das células solares.

##### g.1) Difração de raios-X (XRD)

Equipamento usado: modelo Rigaku MiniFlex II, usando radiação  $\lambda\text{CuK}\alpha$  e monocromador e fendas fixos. As condições experimentais em modo passo a passo (“step scan”) foram: 30 kV, 15 mA,  $30 \leq 2\theta \leq 120$ , step  $2\theta = 0,01$  e o tempo de contagem de 1s.

Materiais caracterizados: óxido de grafeno, grafeno, óxido de grafeno reduzido,  $\text{TiO}_2$ , nanocompósito antes e depois do tratamento térmico.

Referências: PRUNA et al. (2013), PASTRANA-MARTÍNEZ et al. (2012) e MIN et al. (2015)

##### g.2) Espectroscopia de espalhamento Raman

Equipamento usado: Microscópio Raman Witec Modelo Alpha R300 confocal, linha de laser de 532 nm com potência de 5 mW.

Materiais caracterizados: óxido de grafeno, grafeno, óxido de grafeno reduzido,  $\text{TiO}_2$ , nanocompósito antes e depois do tratamento térmico.

Referências: CANÇADO 2020, CHANG et al. (2015), FERRARI et al. (2015).



## g.3) Resistividade Elétrica

Equipamento usado: Keysight Modelo E36312A

Materiais caracterizados: óxido de grafeno reduzido, grafeno

Referências: ZHANG et al. (2017)

## g.4) Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

Equipamento usado: Espectrofotômetro UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-Vis-NIR 3600 Plus)

Materiais caracterizados: grafeno, TiO<sub>2</sub>, nanocompósito depois do tratamento térmico.

Referências: SILVERSTEIN et al. (1991), De SILVA (2018).

## g.5) Band Gap

Equipamento usado: Espectrofotômetro UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-Vis-NIR 3600 Plus)

Materiais caracterizados: grafeno, TiO<sub>2</sub>, nanocompósito depois do tratamento térmico.

Referências: WOOD; TAUC (1972), ABDULLAH et al. (2006), ZHANG et al. (2015).

O método Tauc foi utilizado para determinar a band gap de uma nanopartícula. Este método relaciona a energia de gap entre as bandas (BV - BC) com as transições que ocorrem no material quando excitado. A equação de Wood e Tauc é:

$$\varepsilon h\nu = K(h\nu - E_g)^n \quad (20)$$

onde  $E_g$  é a energia de gap,  $K$  é uma constante de proporcionalidade,  $n$  é dependente da transição e pode assumir valores como 1/2, 3/2, 2 e 3 respectivos as transições permitida direta, na permitida direta, indireta permitida e não permitida indireta,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorção molar presente nas equações de Beer-Lambert (WOOD e TAUC, 1972; ABDULLAH et al., 2006; ZHANG et al., 2015).

Realizando um rearranjo da equação temos:

$$(\varepsilon h\nu)^{\frac{1}{n}} = K(h\nu - E_g) \quad (21)$$

Com este arranjo, considerando  $(\epsilon hv)^{1/n} = 0$  tem-se  $hv = E_g$ , dessa maneira é possível traçar um gráfico com os eixos  $(\epsilon hv)^2$  versus  $(hv)$  onde o mesmo contém o valor da energia da band gap do material. Fazendo a extrapolação de uma reta perpendicular a curva característica do gráfico onde  $(\epsilon hv)^{1/n} = 0$ , é obtido o valor da energia de gap.

#### g.6) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Equipamento usado: Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL - JSM-7800F, incluindo: microamperímetro, sistema de geração de padrões nanométricos, sistema de microanálise por raios-X)

Materiais caracterizados: grafeno comercial, grafeno,  $TiO_2$ , nanocompósito depois do tratamento térmico.

Referências: SILVA E FARIA (2010).

#### g.7) Potencial Zeta medido no espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Equipamento usado: Analisador de tamanho de partículas modelo Litesizer 500 (Anton Paar), por meio do princípio de medição de dispersão de luz eletroforética (ELS).

Materiais caracterizados: grafeno,  $TiO_2$ , nanocompósito depois do tratamento térmico.

Referências: SONOCHEM (2017).

O potencial zeta foi a técnica utilizada para investigar a estabilidade das suspensões ou emulsões coloidais. A medida baseia-se na carga superficial da partícula em análise de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda. Esse potencial reflete a carga efetiva nas partículas, que se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas, e com a estabilidade de suspensão. Quanto maior o potencial zeta, mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem e essa força supera a tendência natural à agregação. Do ponto de vista teórico, o potencial zeta é o potencial elétrico na camada dupla elétrica na localização do plano de deslizamento em relação a um ponto no fluido em massa afastado da interface. Em outras palavras, o potencial zeta é a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária de fluido anexada à partícula dispersa. No entanto, o potencial zeta é muitas vezes o único caminho disponível para caracterização de propriedades de camada dupla (VOYUTSKY, 1978).



## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

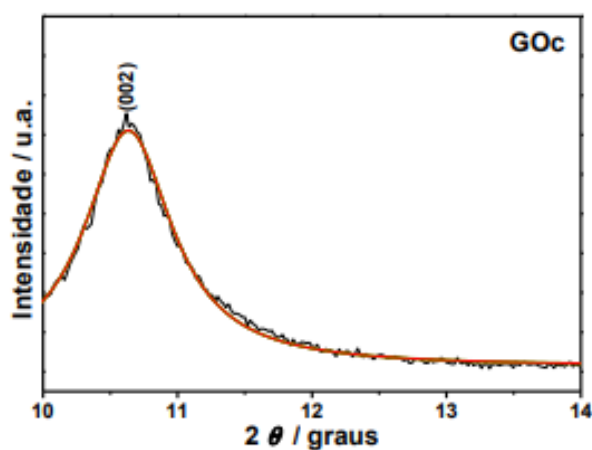
Para facilitar o entendimento dos resultados obtidos, eles são apresentados na mesma sequência mostrada no fluxograma apresentado na Figura 24.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GRAFENO E DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

#### 4.1.1. Difração de Raios X

A Figura 24 mostra um difratograma de raios X típico de óxido de grafeno, conforme relata a literatura (PRUNA et al., 2013).

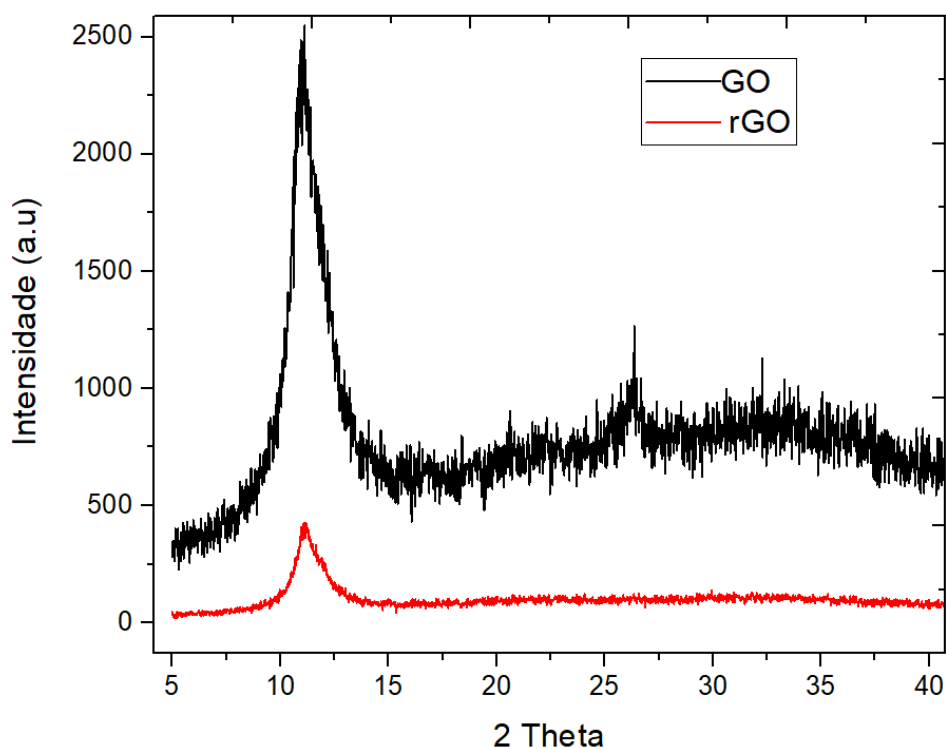
Figura 24. Difratograma de raios X da amostra de óxido de grafeno.



Fonte: PRUNA et al. (2013)

A Figura 25 mostra os difratogramas do óxido de grafeno e do grafeno usados neste trabalho.

Figura 25. Difratomogramas de raios X das amostras de óxido de grafeno reduzido e de grafeno usados neste trabalho.



Observa-se que os difratogramas mostrados na Figura 25 são bastante semelhantes. Porém algumas observações podem ser feitas, tais como, o espectro correspondente ao GO e rGO apresentam um deslocamento do pico original do grafite referente ao plano (002) de  $25^\circ$  para aproximadamente  $12^\circ$ . Segundo PRUNA et al. (2013), esse deslocamento do pico referente ao plano (002) está associado a um aumento da distância interplanar da estrutura grafítica, causado pela intercalação ou da oxidação e, portanto, inserção de alguns grupos funcionais.

Contanto, vale ressaltar que, o processo térmico existente na redução do óxido de grafeno está associado à remoção de alguns grupos funcionais, ou seja, há um maior grau de esfoliação comparativamente ao processo de obtenção de GO, haja vista a diferença grande na intensidade do pico, além de estar mais arredondado. A diferença entre os difratogramas apresentados é sutil, mas levando-se em consideração as informações apresentadas, percebe-se que o processo térmico fez diferença pelos difratogramas apresentados.

Ao se comparar o difratograma do óxido de grafeno reduzido com o apresentado na Figura 24 publicado por PRUNA et al. (2013), verifica-se que a estrutura do grafeno e os planos citados acima demonstram ter uma estrutura bem similar do material analisado.

Figura 26. Espectro típico de grafeno (PRUNA et al. (2013))

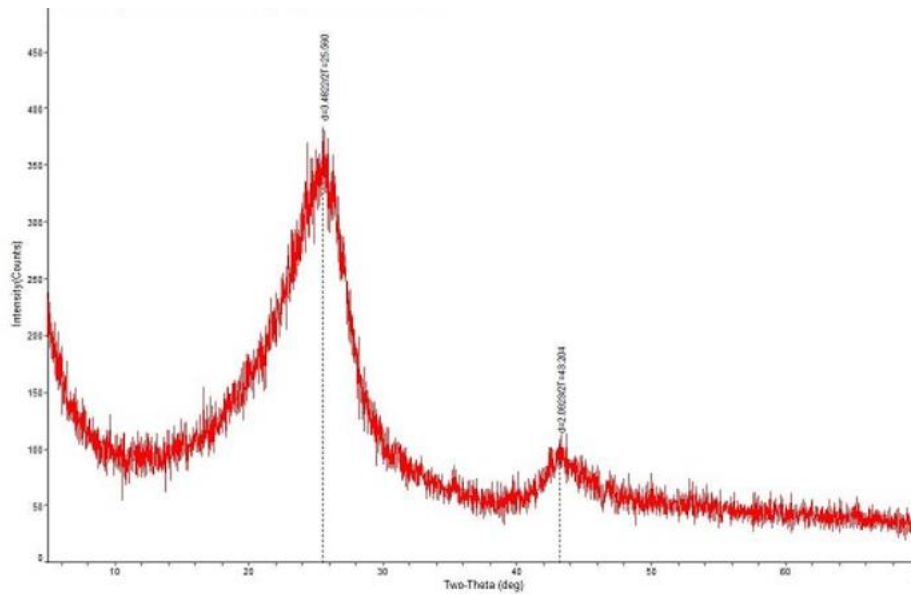
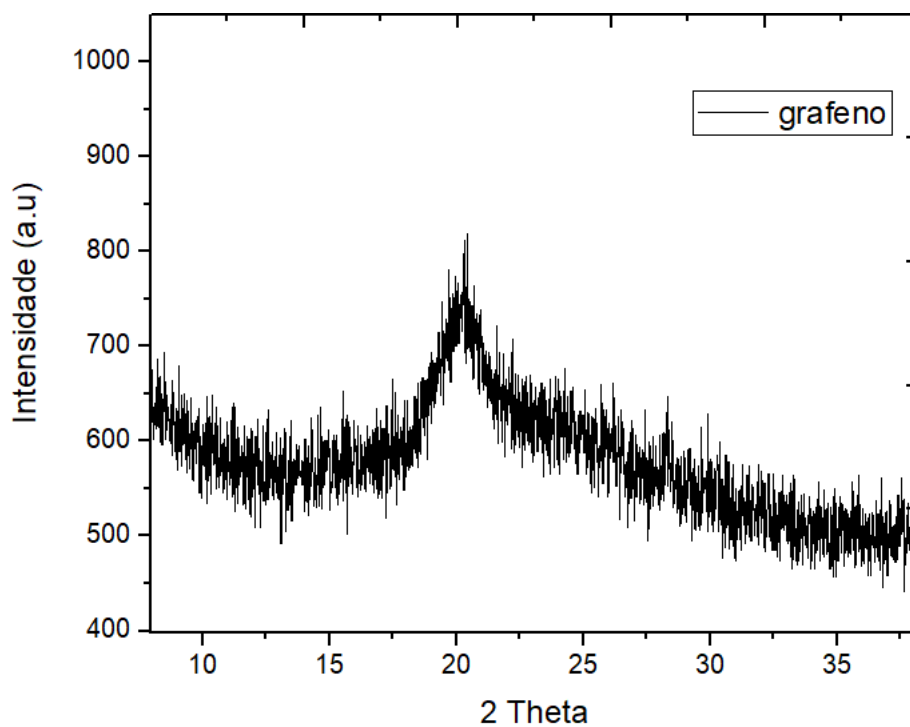


Figura 27. Difratoograma de raios X da amostra de grafeno pós esfoliação.



Verifica-se a existência de um pico de intensidade muito baixa em torno de  $20^\circ$ . A ausência do deslocamento pode ser resultado da esfoliação das folhas grafíticas, que produziu um

material com um número pequeno de camadas, causado pelo processo de sonicação. Associado a isto, outros fatores podem ser incluídos como o material precursor e o processo de obtenção desse material.

#### 4.1.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

As Figuras 28 e 29 mostram os espectros Raman das amostras de rGO e G, respectivamente. O espectro do Raman do rGO consiste basicamente de uma banda larga e fraca em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$ , chamada de banda D, que é associada a falhas e defeitos na estrutura grafítica, formada por ligação  $sp^3$ . A segunda, chamada de banda G, se encontra próximo de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda aparece na estrutura grafítica, correspondente a dispersão de primeira ordem do modo tangencial de alongamento ( $E_{2g}$ ). A banda 2D, em torno de  $2680\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a transição de ressonância dupla. Ao contrário da banda D, que aparece no espectro apenas na presença de defeitos, a banda 2D está presente mesmo na ausência de defeitos. Uma banda ativada por defeito chamado D+G também é visível em torno de  $2950\text{ cm}^{-1}$ . O espectro mostrado é semelhante a outros espectros obtidos da mesma amostra, que também se assemelham aos apresentados na literatura (CANÇADO, 2020).

Figura 28. Espectro Raman da amostra de rGO.

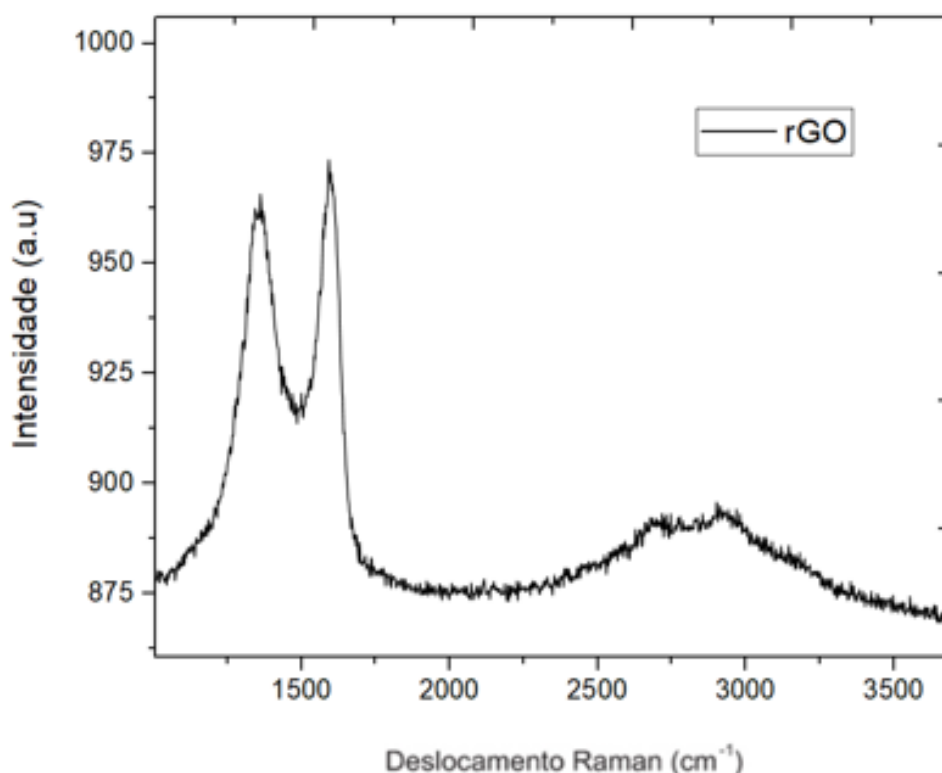
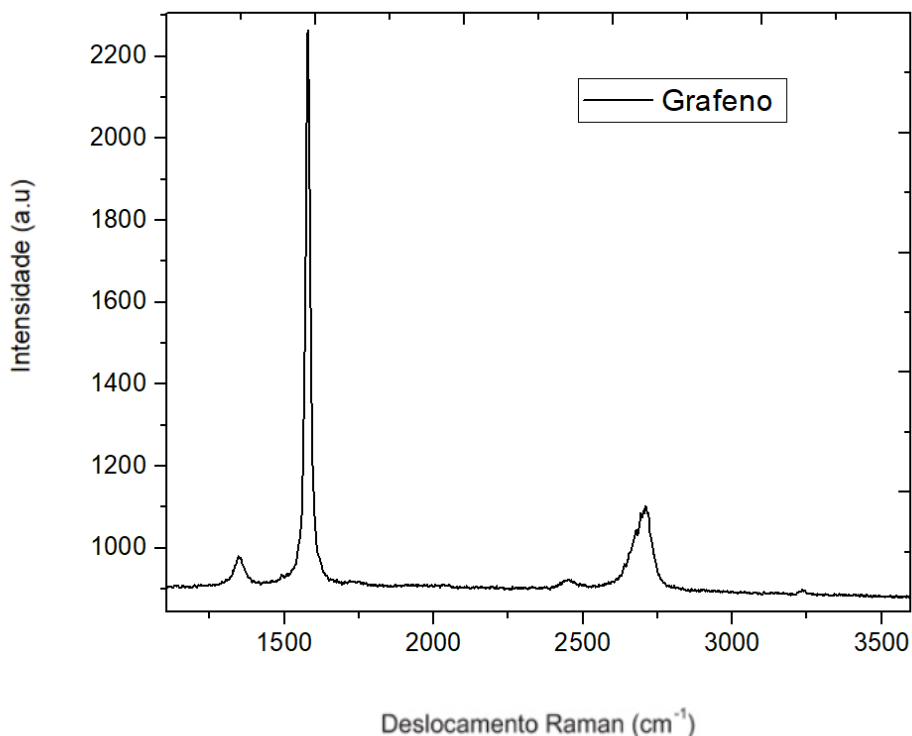


Figura 29. Espectro Raman da amostra de grafeno após tratamento específico.



Na Figura 29 pode-se observar o espectro Raman do grafeno, que ao ser analisado verifica-se a existência da banda D ( $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), que é conhecida como a banda da deformação da estrutura do grafite, oxidação ou desordem do mesmo. Quando observamos a estrutura da banda G ( $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) vemos que aqui temos uma vibração de primeira ordem típica da estrutura do grafite, que é associada a frequência vibracional  $E_{2g}$  (CANÇADO, 2020). A banda G pode deslocar para  $1590\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  por desordem do material. Por fim, temos a banda 2D ( $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) que é a banda usada, principalmente, para a quantificação das camadas do grafeno. A banda 2D, chamada G' por alguns autores, é equivalente a dupla ressonância da banda D.

Quando  $ID/IG > 1$  indica a interrupção na hibridização  $sp^2$  devido à grande quantidade de defeitos. Enquanto a  $ID/IG < 1$  é característica de um material com menos defeitos estruturais e uma melhor rede grafítica.

Ainda em relação ao espectro mostrado na Figura 26, verificou-se que a razão  $ID/IG$  é de 1,15. Já na Figura 29, o grafeno observa-se uma razão  $ID/IG$  é 0,91, indicando que quanto menor a razão, mais domínios de hibridização  $sp^2$  esse material terá. Quando mais cristalina for a estrutura do

grafeno, menos recombinações de éxcitons teremos, portanto, um maior tunelamento e consequentemente uma menor resistência de folhas, objetivo que favorece a DSSC.

#### 4.1.3. Resistividade elétrica

Conforme mencionado anteriormente, foi realizada a medição da resistividade elétrica nos dois materiais a fim de determinar o mais adequado para a fabricação do nanocompósito, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resistência de folha das amostras G e rGO.

Material	Tensão (V)	Resistência (ohms)	Corrente (ampère)
rGO	5	300	0,016
G	5	58	0,086

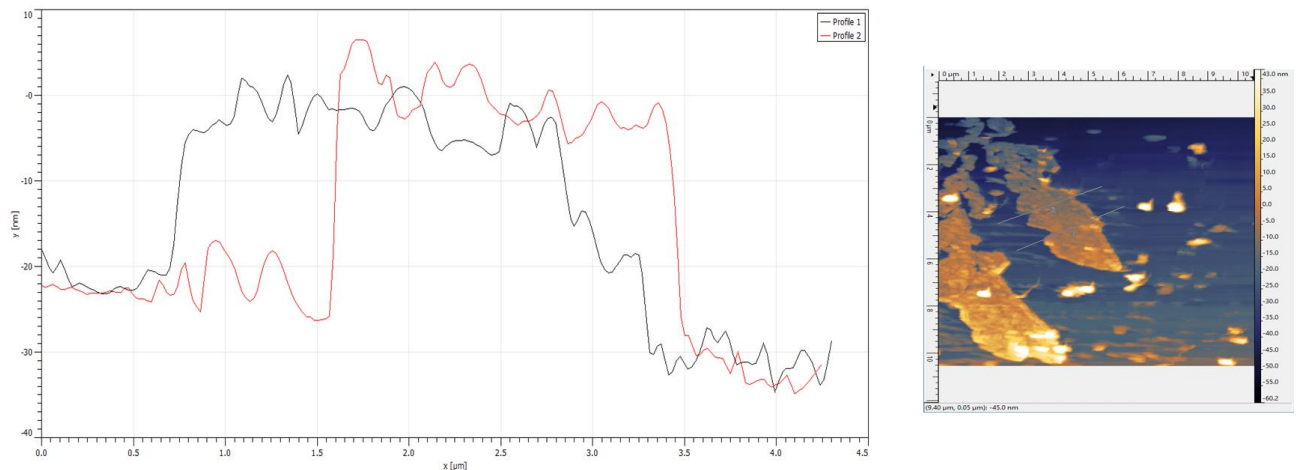
Apesar de se ter realizado o procedimento para a redução do óxido de grafeno, os resultados de resistência foram de 310 ohms/square. Já para o grafeno a resistência de folha atingiu 58 ohms/square. Sabe-se que a resistência de folha aumenta consideravelmente à medida que a espessura do nanomaterial aumenta além de estar associado aos defeitos da estrutura (vacâncias e hibridização  $sp^3$ ). A partir desses resultados optou-se por utilizar apenas o grafeno como material a ser adicionado à pasta de  $TiO_2$  e assim obter-se o nanocompósito a ser usado na construção de uma célula solar.

#### 4.1.3. Microscopia de Força Atômica - AFM

Para a obtenção das espessuras das camadas de grafeno foi feita uma caracterização por AFM com auxílio do Microscópio Bruker (Dimension Icon). Para tal caracterização o grafeno a ser usado foi o pós esfoliação já que a ideia era usar o nanomaterial para a incorporação à pasta de  $TiO_2$ , conforme é apresentado na Figura 30.

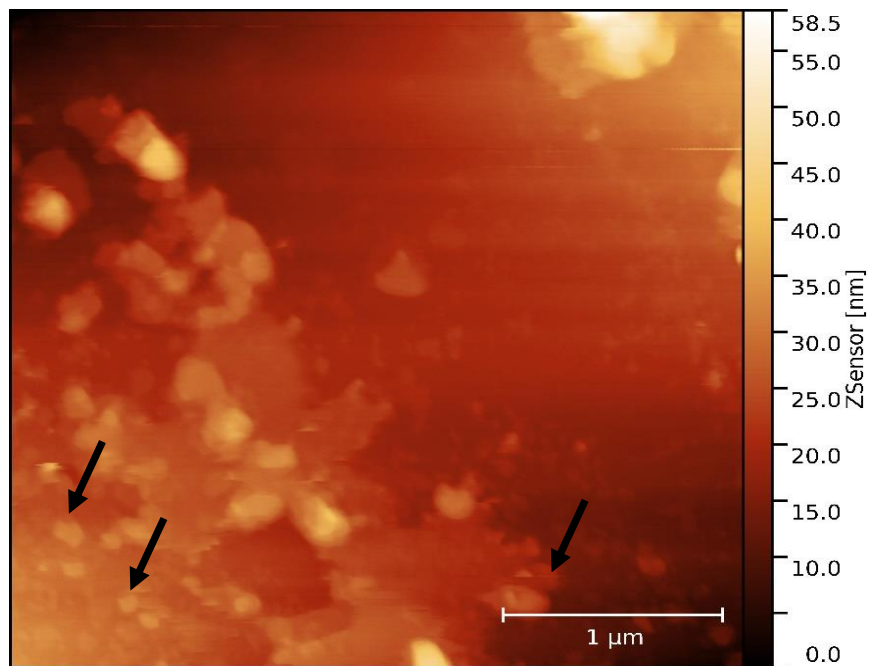
A espessura das folhas do grafeno usado neste trabalho, após o tratamento descrito na metodologia, tem valor de 10 a 20 nm, o que equivale a 5 a 10 camadas, o que está em concordância com os resultados obtidos na deconvolução da banda 2D mostrado na figura 34.

A caracterização por AFM permitiu obter uma descrição do relevo das folhas, que apresentam rugas e enovelamento, conforme Figura 30 (a) e 31(b).



PRUNA et al. (2013) realizaram a mesma análise nas folhas de grafeno e alguns derivados, encontrando espessuras em torno de 2 a 4 nm. A rugosidade pode ser um indicador de algumas aglomerações. Segundo PAREDES et al. (2008), a monocamada de grafeno apresenta 0,34 nm de espessura.

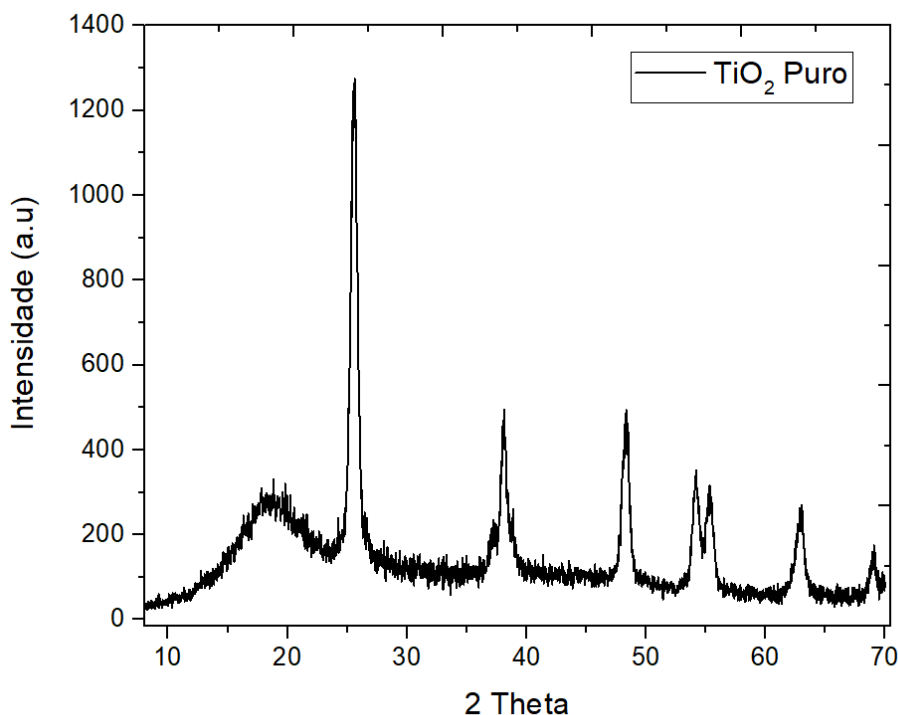
Figura 30. Caracterização da amostra de grafeno por Microscopia de Força Atômica.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DA PASTA DE TiO<sub>2</sub>

### 4.2.1. Difração de raios X (XRD)

A Figura 31 apresenta o difratograma da pasta de TiO<sub>2</sub>.

Figura 31. Difratoograma do semiconductor à base de  $\text{TiO}_2$ .

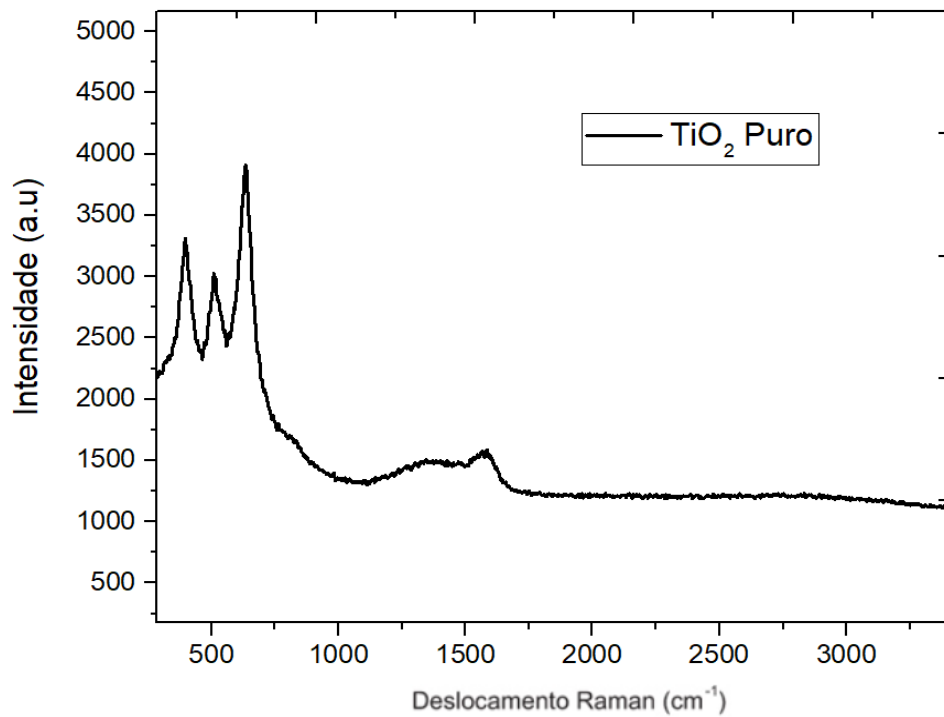
Ao analisar esse difratograma, observa-se a presença de um primeiro halo em torno de  $19^\circ$ , que pode ser relacionado pela fase rutilo. Temos outro pico por volta dos  $25^\circ$  que se refere a fase da anatase no plano (101). Por volta dos  $38^\circ$  também temos uma outra orientação cristalográfica que é o plano (112), também referente à fase da anatase. Observa-se que também é relatado em outros trabalhos que os planos  $39^\circ$  plano (200);  $49^\circ$  plano (105);  $56^\circ$  plano (204);  $65^\circ$  (220), estão relacionados a fase anatase. Ao relacionarmos esse difratograma com os apresentados na literatura, vimos que todos esses picos são característicos da fase anatase (CHANG et al. 2015).

#### 4.2.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Ao analisar o espectro Raman da pasta de  $\text{TiO}_2$  e apresentado na Figura 32, pode-se observar as bandas referentes principalmente à fase anatase, localizadas em  $396\text{ cm}^{-1}$ ,  $516\text{ cm}^{-1}$  e  $639\text{ cm}^{-1}$ .

Resultados similares foram obtidos por PASTRANA-MARTÍNEZ et al. (2012) e MIN et al. (2015). Como a fonte de  $\text{TiO}_2$  utilizada foi comercial e apresenta em sua composição 90% de fase anatase e 10% de fase rutilo, este era o resultado esperado nesta caracterização, haja visto na literatura (GONÇALVES, 2017).



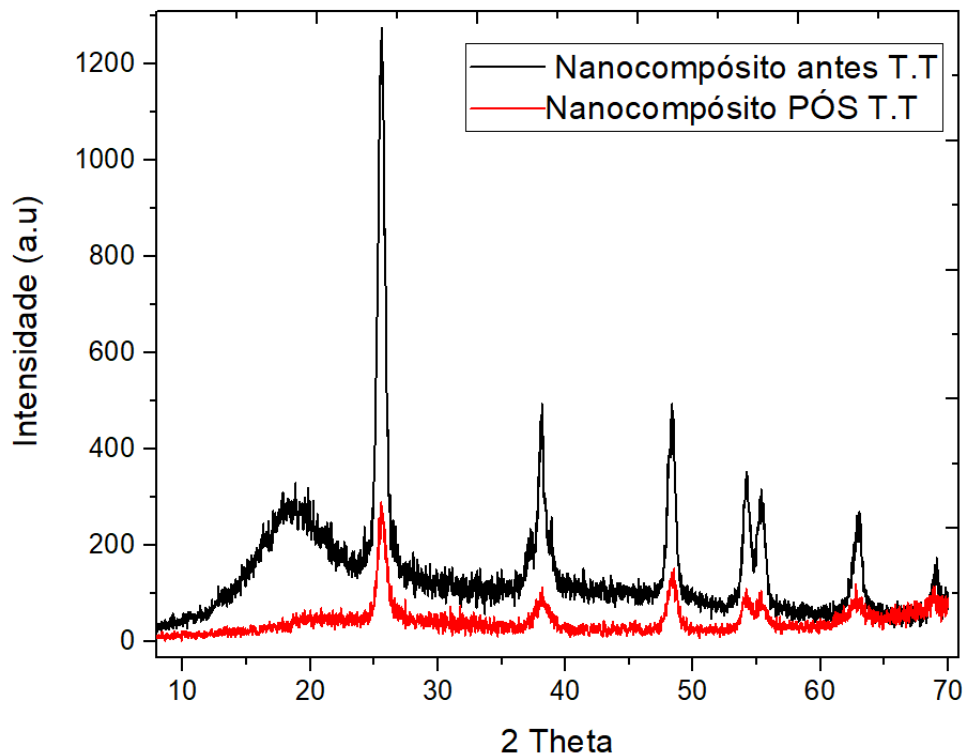
Figura 32. Espectro Raman da pasta de TiO<sub>2</sub>.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE TiO<sub>2</sub> + GRAFENO

#### 4.3.1. Difração de raios X (XRD)

A Figura 33 mostra os difratogramas de raios X do nanocompósito de TiO<sub>2</sub> + Grafeno, antes e depois do tratamento térmico (TT) de 500°C durante 1h, conforme descrito anteriormente.

Figura 33. Difratoograma do nanocompósito de  $\text{TiO}_2$  + Grafeno, antes e depois do tratamento térmico.



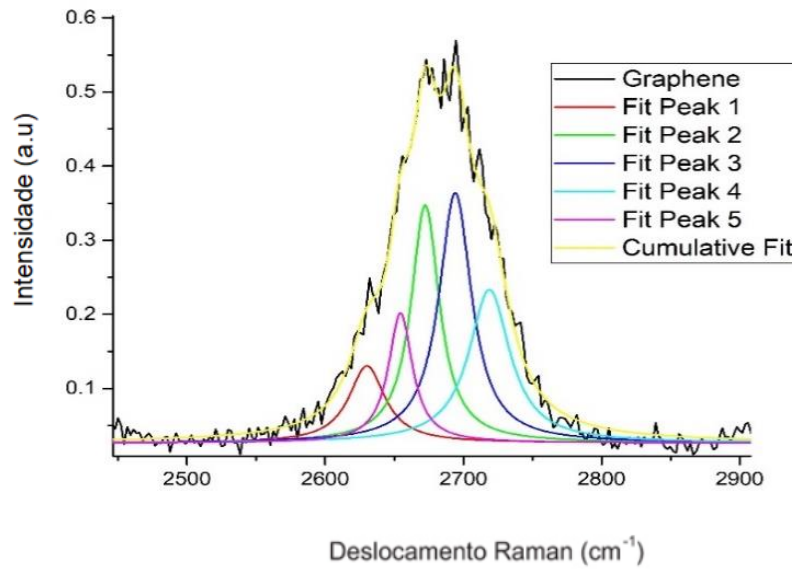
A fase da anatase é de extrema importância para a DSSC, já que ela é a fase mais estável e com maior atividade fotocatalítica, devido a sua área superficial e pelo maior tempo de vida dos elétrons fotoexcitados, conforme apresentado por CHANG et al. (2015).

O halo que desaparece em torno de  $19^\circ$  pode nos indicar uma mudança na fase cristalina, tendo a possibilidade de um material com uma maior cristalinidade. Além da diminuição da intensidade que pode indicar um material com menos camadas, haja vista a lei de difração.

#### 4.3.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

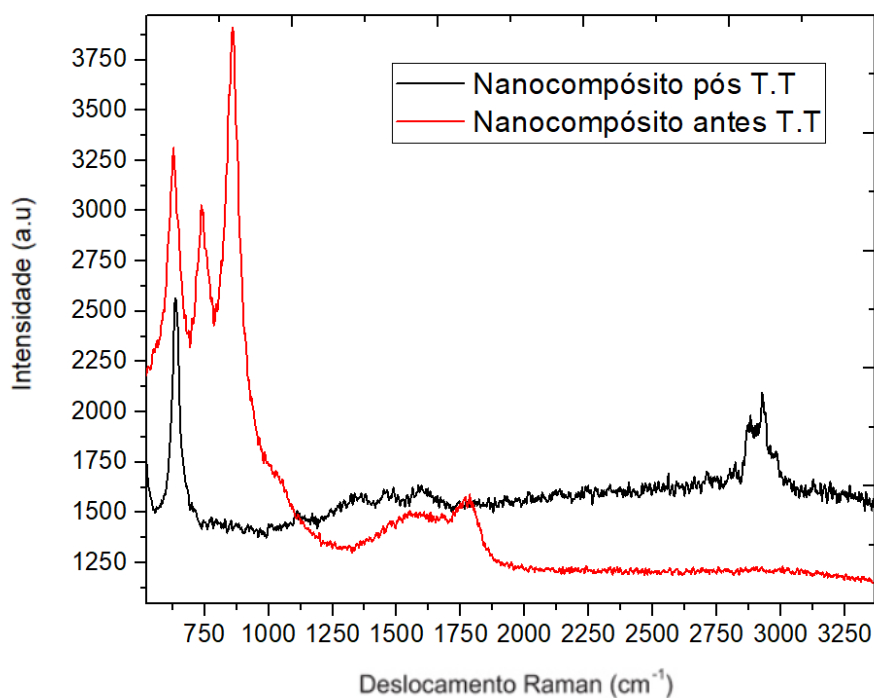
Foi obtido um outro espectro do grafeno após o tratamento térmico. A Figura 34 apresenta a deconvolução da banda 2D. Portanto foi possível observar a existência de 5 camadas, também não apresentando nenhum aspecto de ombro. Aqui podemos observar uma razão menor ainda de ID/IG: 0.89, indicando um aumento da hibridização  $sp^2$ .

Figura 34. Deconvolução do Espectro Raman da amostra de grafeno, na região da banca 2D.



A Figura 35 apresenta os espectros Raman do nanocompósito de TiO<sub>2</sub> + Grafeno, antes e depois do tratamento térmico (TT).

Figura 35. Espectro Raman do nanocompósito de  $\text{TiO}_2$  + Grafeno, antes e depois do tratamento térmico.



Primeiramente é possível observar que o espectro do nanocompósito sem o tratamento térmico possui bandas similares a estrutura do  $\text{TiO}_2$ , conforme já analisado anteriormente, com a adição de outras bandas em torno de  $1600$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas com as interações da estrutura hexagonal do grafeno.

Já no espectro que se refere ao nanocompósito tratado termicamente observa-se que parte da estrutura do  $\text{TiO}_2$  é modificada, provavelmente pela transformação completa para a fase anatase, já que depois do tratamento também é visível a banda 2D do grafeno.

É importante observar que a intercalação dos materiais depois de receberem o segundo tratamento pode ser sido completamente eficaz para um nanocompósito homogêneo.

PASTRANA-MARTINEZ et al. (2012) e MIN et al. (2015) dizem que uma das razões para este resultado está relacionado com o fato de que teoricamente o grafeno tendo uma alta energia superficial e, ainda considerando que ele é um semicondutor de band gap nulo, as interações são tão fortes que podem vir a formar uma camada dupla elétrica entre o grafeno e o  $\text{TiO}_2$  principalmente após sofrer tratamento térmico. Também vale ressaltar que mesmo não sendo um grafeno

monocamada já existem estudos que comprovam que através dessas interações temos um envelopamento do grafeno com outros materiais, no qual na área de polímeros já está difuso.

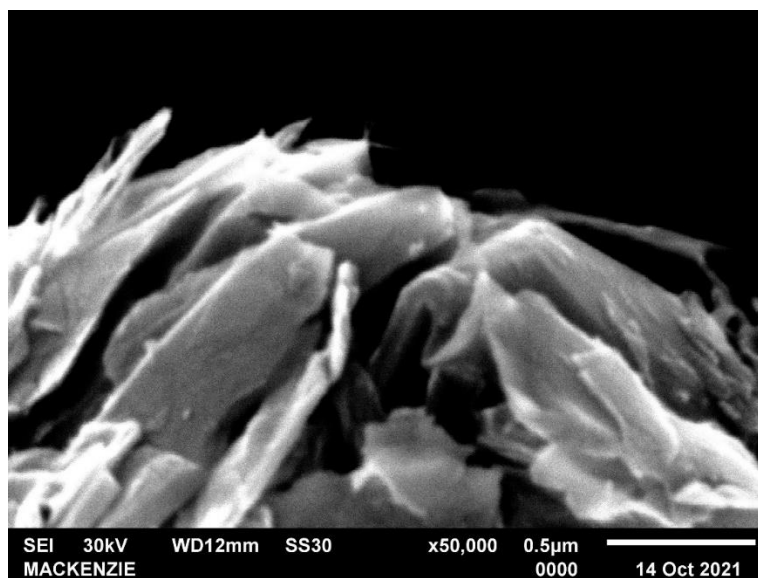
Depois do tratamento térmico foi analisado novamente a razão do ID/IG. Foi constatado uma diminuição e chegou a um valor de 0,89, conforme já visto. O conjunto de informações das várias técnicas indica um aumento da integridade de rede da estrutura e a formação de novos domínios  $sp^2$ , e conseqüentemente uma menor recombinação dos elétrons.

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A análise por MEV permitiu a observação de aspectos importantes para a progressão do trabalho. A Figura a seguir apresentam os resultados obtidos do grafeno, do  $TiO_2$  puro e, por fim, o nanocompósito tratado termicamente.

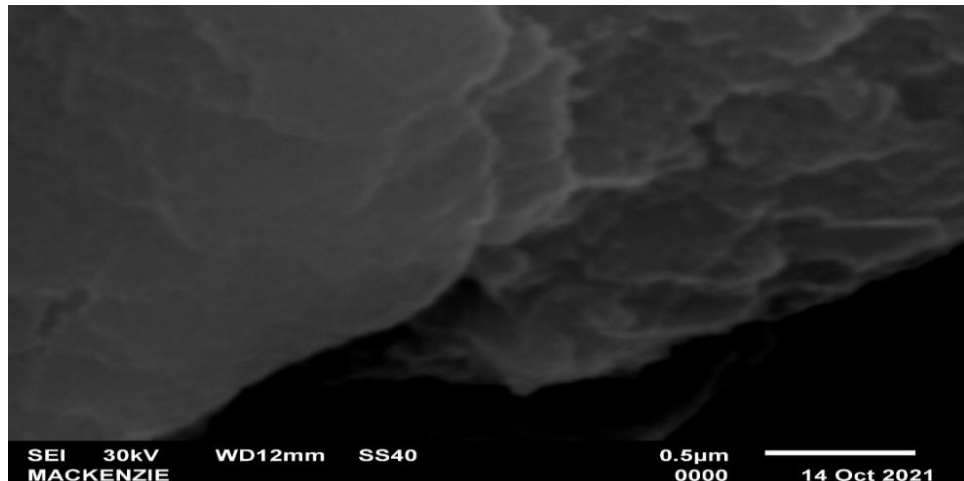
Na Figura 36 observam-se várias folhas do grafeno (material recebido sem tratamento) que se apresentam aglomeradas, compridas e lisas, sendo que a imagem possui aumento de de 10.000 vezes.

Figura 36. Imagem da amostra de grafeno observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (x 10.000).



Na Figura 37 observa-se uma imagem de grafeno sonicado (grafeno utilizado em todo o trabalho), que apresenta bordas bem definidas e folhas menos aglomeradas que apresentado na Figura 32. A imagem possui aumento de 50.000 vezes.

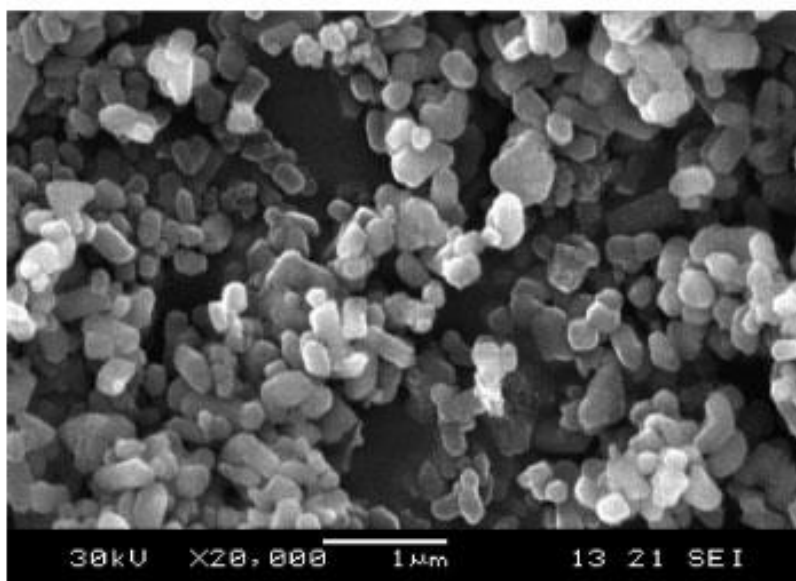
Figura 37. Imagem da amostra de grafeno pós esfoliação observada Microscopia Eletrônica de Varredura (x 50.000).



Quando observamos a Figura 38, observa-se que o  $\text{TiO}_2$  se apresenta em forma tetragonal, com bastante uniformidade. Essa imagem apresenta aumento de 80 mil vezes, ou seja, essas folhas são grande, comparando com a primeira figura.

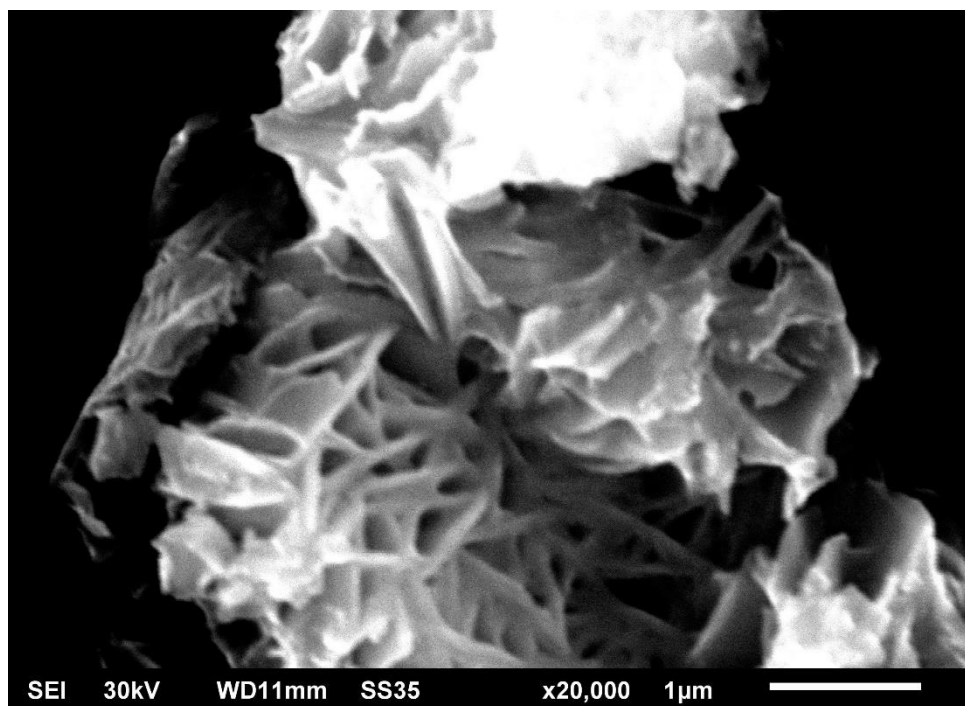
Segundo SILVA E FARIA (2010) essas esferas são formatos característicos da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ .

Figura 38. Imagem da pasta de  $\text{TiO}_2$  observada Microscopia Eletrônica de Varredura (x 80).



Na Figura 39 apresenta-se a micrografia do nanocompósito após o tratamento térmico. É possível observar que as folhas de grafeno formaram uma estrutura tridimensional porosa, reforçando a ideia proposta na seção de espectroscopia Raman de que o grafeno poderia envelopar as partículas do TiO<sub>2</sub>.

Figura 39. Imagem do nanocompósito pós tratamento térmico.



#### 4.3.4. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Também foram realizadas medições de DLS para os materiais separados e para o nanocompósito, cujos resultados estão sintetizados na Tabela 4. Mesmo não sendo a técnica específica para esse tipo de análise vamos ressaltar alguns pontos de observação.

Tabela 4 – Resultados de amostras separadas e do nanocompósito pos tratamento térmico.

Material	TiO <sub>2</sub>	Grafeno	Nanocompósito pós T,T	Unidade
Potencial Zeta	11,92	-41,52	51,56	mV
Condutividade	0,01	0,0042	0,38	mS/cm
Diâmetro Hidrodinâmico	0,18	0,068	0,93	µm

O valor observado para o potencial zeta do TiO<sub>2</sub> que fica em torno de 12 mV e para o grafeno em -41 mV. Ao compararmos com a literatura podemos observar uma coerência na eletronegatividade do grafeno, que segundo De SILVA (2018), fica em torno de -40 mV.

Para o nanocompósito tratado termicamente essa medida vai para 51 mV, um valor bastante alto e positivo. Uma possível explicação para esse resultado é que a interação com a superfície do TiO<sub>2</sub> é decorrente também da presença de alguns defeitos e grupos funcionais, dados que podem ser observados também pelo diâmetro hidrodinâmico dos materiais, o qual no TiO<sub>2</sub> é de 0.18 microns, o do grafeno 0.06 microns e quando observamos o nanocompósito obtemos um valor de 0.93 microns.

Basicamente o TiO<sub>2</sub> é bem positivo e o grafeno negativo, então supõe-se que as superfícies possam se atrair. Assim sendo, aumenta-se a possibilidade de que o grafeno se deposite na superfície do TiO<sub>2</sub>.

Após o tratamento térmico há uma reorganização no sistema, isolando as partículas de TiO<sub>2</sub> umas das outras por meio das folhas do grafeno. O aumento expressivo no potencial zeta indica que há um forte deslocamento de carga, que parece gerar um dipolo de carga positiva na superfície do TiO<sub>2</sub> encapsulado com grafeno.

Portanto sugere-se que, além de ter uma interação estável e certa mudança na estrutura cristalina, os elétrons conseguiram também percorrer um menor caminho (lembrando dos pontos de Dirac) e da estrutura *honey comb*, temos uma possibilidade de recombinação pequena.

#### 4.3.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Essa caracterização foi realizada no grafeno e na pasta de TiO<sub>2</sub> isoladamente, bem como do nanocompósito tratado termicamente. A análise dos materiais foi feita através de suas diluições na ordem de 10 vezes.

Para analisarmos melhor os resultados as transições a serem observadas e suas faixas de comprimento estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Transições eletrônicas, faixas de comprimentos de onda e exemplos.

Transição	Faixa de $\lambda$ (nm)	Exemplos
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<200	C-C, C-H
$n \rightarrow \sigma^*$	160-260	H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200-500	C=C, C=O, C=N
$n \rightarrow \pi^*$	250-600	C=O, C=N, N=N, N=O

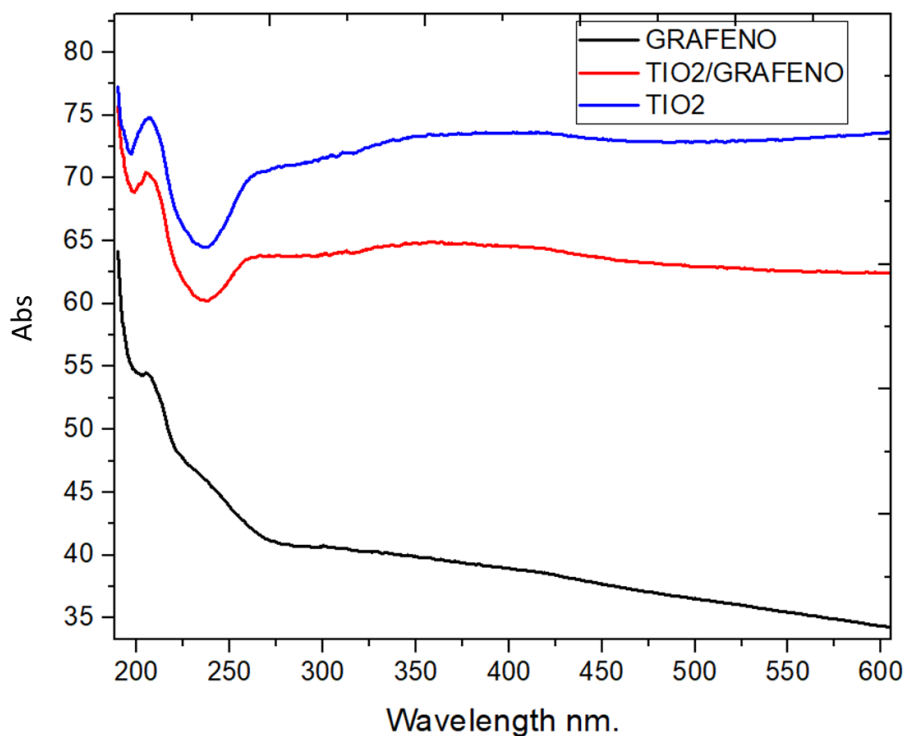


Observa-se, por exemplo que, as transições que dizem a respeito as ligações duplas são atribuídas as transições  $\pi-\pi^*$ . Assim as duplas ligações do sistema C=C observadas no espectro do grafeno (Figura 37), correspondem às transições  $\pi-\pi^*$ . Da mesma forma para o segundo ombro de absorção em 220 nm, pode ser atribuído às transições  $n-\pi^*$  de grupos funcionais, conforme descrito por De SILVA (2018).

Na Figura 40 também é apresentado espectro da estrutura do  $\text{TiO}_2$ , que segundo ZHANG et al. (2011), segue na fase da anatase, já que possui bandas de absorção menores que 300 nm se referindo as transições  $n-\pi^*$ .

Por fim, temos resultados similares para o nanocompósito, que não tem modificações nas suas transições.

Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o grafeno,  $\text{TiO}_2$  e do nanocompósito  $\text{TiO}_2$  + Grafeno.



As medidas de absorvância para as amostras com  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  + grafeno e apenas grafeno pode ser visto na figura 40. Essa diferença na transmitância pode estar associada à diferença de espessura dos filmes e outros fatores decorrentes disso, como a elevada concentração de tensões residuais em filmes mais espessos.

Na região entre 400 e 700 nm (visível), majoritariamente, a absorção é feita pelos elétrons livres, da banda de condução, característica típica de condutores e semicondutores. Acima de 700 nm a radiação causa apenas vibração na rede cristalina por meio de fônons e há atenuação da

transmitância após este comprimento de onda. Essa característica ocorre predominante em vidros e isolantes. Nos semicondutores, a absorção eletrônica interbandas ocorre em maiores comprimentos de onda, na região do visível, o que torna os semicondutores opacos (FOX, 2001).

#### 4.3.6. Determinação do *Band Gap*

Devido ao grande potencial para aplicação da ferrita de níquel como fotocatalisador, é necessária a determinação do *band gap* do material nestes casos, visto que se trata de uma propriedade de grande importância para o processo fotocatalítico, determinando os comprimentos de onda os quais o fotocatalisador será capaz de absorver e ser excitado, propiciando a catálise do processo, ou seja, influencia na escolha da lâmpada a ser empregada no processo ou se o material é capaz de operar por ação da luz solar.

Com o método de Tauc, para transições indiretas (equação A), foi estimada a largura da banda proibida e notou-se a presença de dois *band gaps*.

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (22)$$

A partir do modelo de refletância e transmitância com auxílio da Equação A, foi estimada a largura da banda proibida, ou energia de *band gap*. Este modelo ajusta a curva com o coeficiente de absorção  $\alpha$  e a energia do fóton  $h\nu$  usando a relação da equação B (TAUC). Essa relação é válida para semicondutores indiretos, como é o caso da fase anatase (COUTINHO, TERESA e BARBOSA, 2006). Segundo este modelo, traçando uma reta tangente à região de inflexão da curva, obtém-se o valor do *band gap* onde a reta cruzar o eixo das energias localizado no eixo “x”.

O coeficiente de absorção  $\alpha$  pode ser determinada com auxílio da equação B:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln[(1 - R(\lambda))/T(\lambda)]}{d} \quad (23)$$

em que T, R e d representam os espectros de transmitância refletância e espessura dos filmes respectivamente (FOX, 2001).

O grafeno monocamada é um semicondutor de *band gap* nulo e alguns autores, tais como CAO (2016), confirmam que quando composto de algumas camadas de carbono, ele pode vir a ter o *band gap* variando de 0,014 até 1,5 eV. Conforme a literatura (RODRIGUES e GALZERANI, 2012) o *band gap* do TiO<sub>2</sub> da fase anatase fica em torno de 3,2 eV.

Os gráficos, seguindo o método do TAUC, foram realizados para as amostras de  $\text{TiO}_2$  e do nanocompósito pós tratamento térmico, conforme podem ser vistos nas figuras abaixo. Sabemos que quando traçamos uma reta tangente à região de inflexão da curva, conseguimos obter o valor do *band gap* os quais são mostrados nas Figuras 41, 42 e 43.

A pasta de  $\text{TiO}_2$  teve um valor de *band gap* de 3,5 eV, que corresponde a região de 330 nm.. Quando calculamos o nanocompósito pós tratamento térmico obtivemos o valor de 2,75 eV correspondente em torno de 400 nm, no qual atingimos parte da luz azul, a segunda melhor para absorção de fótons (ver Figuras 41 e 42).

Figura 41. Análise do band gap da pasta de  $\text{TiO}_2$ .

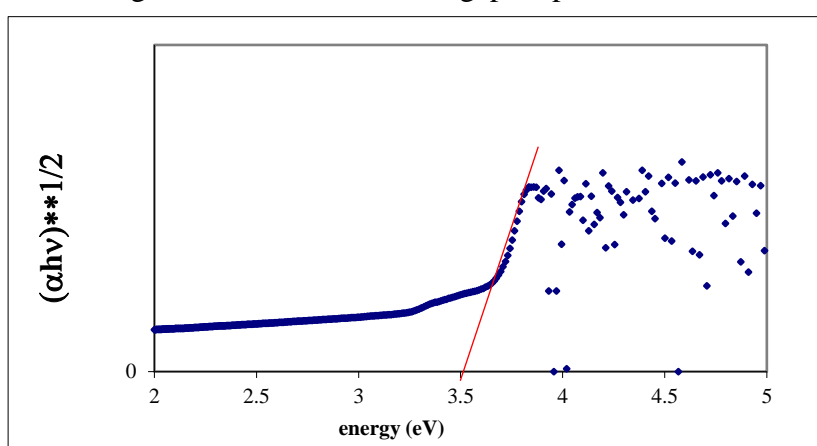
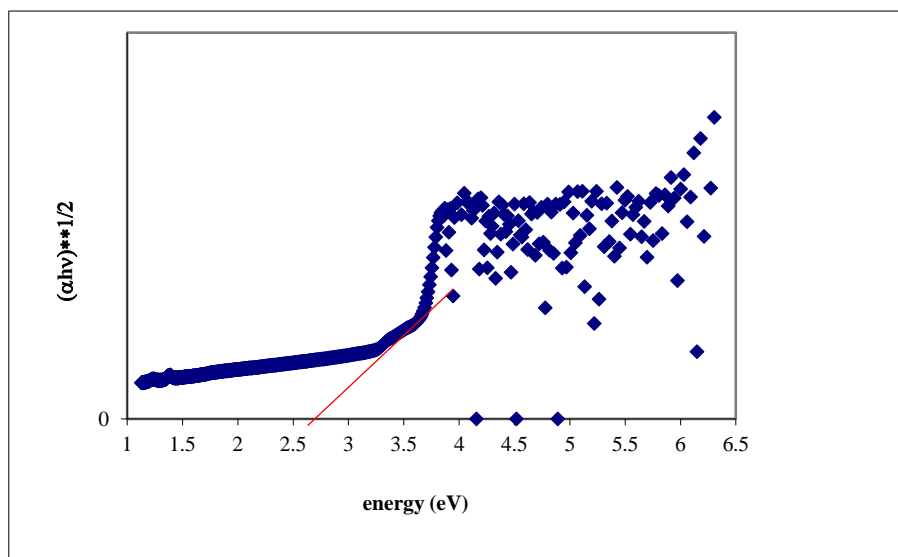


Figura 42. Análise do band gap do nanocompósito.



## 5 – CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que os resultados da difração de raios X, Raman e MEV dos nanomateriais indicam que suas características são bastante similares aos mostrados na literatura, no que se refere a estrutura, dispersão do nanomaterial e homogeneização. Apesar de serem materiais bidimensionais e com estruturas à base de carbono, foi constatado que o grafeno se mostrou o mais indicado haja vista a sua resistência de folha menor que a do rGO.

O tratamento térmico realizado na tese foi adequado para a obtenção de nanocompósito para temperaturas em 500°C. Esse nanocompósito à base de grafeno tratado termicamente teve um *band gap* menor, quando comparado com outras DSSC à base de TiO<sub>2</sub>, indicando possivelmente uma menor taxa de recombinação entre portadores de carga, com uma alta mobilidade de elétrons. Através dos valores encontrados para o *band gap* do nanocompósito vimos que existe a evidência de uma maior absorção da luz solar já que tais valores se encontram na região do visível e do azul (400- 750) nm.

Em resumo, esse trabalho fornece uma visão geral das vantagens da inserção do grafeno no TiO<sub>2</sub> para aplicações em DSSC e seus mecanismos fotocatalíticos fundamentais, dinâmica de transferência e diversas modificações adotadas. Várias estratégias sintéticas funcionais foram testadas para ajustar a morfologia do TiO<sub>2</sub> com o grafeno, para melhorar o contato interfacial entre eles, além de aumentar a transferência de carga para a não recombinação, conseqüentemente obtendo um aumento na atividade fotocatalítica do híbrido.

## 6- SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar:

- Estudo e avaliação em simuladores solares;
- Estudo e aplicações de outros nanomateriais não somente como nanocompósitos no  $\text{TiO}_2$  mas como contra eletrodo;
- Estudo mais aprofundados das atividades fotocatalíticas;
- Estudo de outras rotas de fabricação para os nanomateriais.



## REFERÊNCIAS

- BECQUEREL, E. Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons. Comptes Rendues, v. 9, p. 561, 1839.
- BERA, M. et al. Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, p. 902-912, 2018.
- BERRY, V. Impermeability of graphene and its applications. *Carbon*, [s.l.], v. 62, p. 1-10, out. 2013.
- BOERY, M. N. et al. Nanoestrutura de Dióxido de Titânio: Controle do Tamanho de Cristalitos e Teor das fases polimórficas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 19., 2010, Campos do Jordão. Resumos. Campos do Jordão-SP: 2010. p. 1437-1444.
- BONNELL, D. A., HUEY, B. D. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications*, 2.<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, New York, 2001, capítulo 2, 7.
- BOSIO, A.; ROSA, G.; ROMEO, N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells. *Solar Energy*, v. 175, p. 31-43, 2019
- BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I.; SON, Y. Origin of Anomalous Water Permeation through Graphene Oxide Membrane. *Nano Letters*, [s.l.], v. 13, n. 8, p. 3930-3935, 14 ago. 2013.
- BRASIL. Diário Oficial da União. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Portaria n.º 2914, Brasília, DF, 2011.
- BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, [s.l.], v. 110, n. 45, p. 22328-22338, nov. 2006.
- CALLISTER, W. *Materials science and engineering: an introduction*. Nova York: John Wiley & Sons, 7 ed., 2007.
- CARMO, F. F. Deposição eletroforética de dióxido de titânio para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- CHAPIN, D.M.; FULLER, C.S.; PEARSON, G.L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, v. 25, p. 676, 1954.
- CHEN, D; FENG, H.; LI, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, [s.l.], v. 112, n. 11, p. 6027-6053, 14 nov. 2012.
- CHEN, L. et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochemistry Communications*, v. 13, n. 2, p. 133-137, 2010.

CHUA, C. K.; PUMERA, Martin. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, [s.l.], v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.

CHUNG, I. et al. All-solid-state dyesensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, v. 485, n. 7399, p. 486–9, 2012.

COLEMAN, J. M. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, v. 331, p. 568-571, 2011.

DOI: 10.1126/science.1194975 *Science* 331, 568 (2011); J

COLEMAN, J. M.; TANG, X. *Diffusive transport of two charge equivalent and structurally similar ruthenium complex ions through graphene oxide membranes*. *Nano Research*, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 1128-1138, 7 nov. 2014.

CONIBEER, Gavin. *Third-generation photovoltaics*. *Materials today*, v. 10, n. 11, p. 42-50, 2007.

CRUZ, H. et al. *Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method*. *Journal of Materials Processing Technology*, [s.l.], v. 178, n. 1-3, p. 128-134, set. 2006.

DIKIN, Dmitriy A. et al. *Preparation and characterization of graphene oxide paper*. *Nature*, [s.l.], v. 448, n. 7152, p. 457-460, 26 jul. 2007.

DIMIEV, A. M.; ALEMANY, L. B.; TOUR, J. M. *Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model*. *Acs Nano*, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 576-588, 22 jan. 2013.

DRESSELHAUS, M. S.; EKLUND, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. EUA: Academic Press, v. 11995, p. 110-129, 1996.

DREYER, D. R.; TODD, A. D.; BIELAWSKI, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 15, p. 5288-5301, 2014.

DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotech*, v. 3, pp. 491–495, 2008.

FEITOSA, A. V. *Estudos de Novos Corantes Naturais Fotoexcitáveis como Sensibilizadores em Células Solares*. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas), Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2011.

FERNANDES, S. L. *Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados*. 2016. Tese (Doutorado na Faculdade de Ciências) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho.”, Araraquara.

FERRARI, A. C. et al. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Physical Review Letters*, [s.l.], v. 97, n. 18, p. 1-4, 30 out. 2006.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*. *Philosophical Transactions Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, [s.l.], v. 362, n. 1824, p. 2477-2512, 15 nov. 2004.



- FEYNMAN, R. P. *Plenty of Room at the Bottom*. Disponível em: <[http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman\\_plentySpace.pdf](http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf)>. Acesso em: 6 jun. 2017.
- GAO, W. et al. *New insights into the structure and reduction of graphite oxide*. *Nature Chemistry*, [s.l.], v. 1, n. 5, p. 403-408, 5 jul. 2009.
- GAO, W. *Graphite Oxide: Structure, Reduction and Applications*. 2012. Tese (Doutorado) - Rice University, Houston, 2012. Disponível em: <<https://scholarship.rice.edu/bitstream/handle/1911/64614/GAO-THESIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 30 maio 2017.
- GEIM, A. K. et al. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. *Nature*, [s.l.], v. 438, n. 7065, p. 197-200, 10 nov. 2005.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. *The rise of graphene*. *Nature Materials*, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 183-191, mar. 2007.
- GOBBO, L. DE A. *Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland*. 2009. Tese (Doutorado no Curso de Recursos Minerais e Hidrogeologia). Universidade de São Paulo (USP), São Paulo: 2009.
- GÓMEZ-NAVARRO, C. et al. *Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide*. *Nano Letters*, [s.l.], v. 10, n. 4, p. 1144-1148, 14 abr. 2010.
- GRÄTZEL, M. *Dye-sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 4, Issue 2, p. 145-153, 31 oct. 2003.
- GRÄTZEL, M. *Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. Accounts of Chemical Research*. v. 42, n. 11, p. 1788–1798, 2009.
- GRÄTZEL, M.; DURRANT, J. R. *Dye-sensitized mesoscopic solar cells. Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*. v. 3, p. 503-536, 2008.
- GREEN, M. A.; et al. *Solar cell efficiency tables (version 52)*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 26, p. 427-436, 2018.
- GUASSI, M. R. *Estrutura eletrônica do grafeno e nanofitas: efeito de spin-órbita e strain*. 2010. Dissertação (Mestrado no Curso de Física). Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2010. Disponível em: <[repositorio.unb.br/bitstream/10482/8377/1/Dissertacao\\_MGuassi.pdf](http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8377/1/Dissertacao_MGuassi.pdf)>. Acesso em: 30 mai. 2010.
- GUPTA, V., CHAUDHARY, N., SRIVASTAVA, R., SHARMA, G.D., BHARDWAJ, R., CHAND, S., 2011. *Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices. Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 26, pp. 9960–9963.
- HAGFELDT, A. et al. *Dye-sensitized solar cells. Chemical reviews*. v. 110, n. 11, p. 6595–663, 2010.

- HAN, Y.; XU, Z.; GAO, C. *Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification*. *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 23, n. 29, p. 3693-3700, 26 fev. 2013.
- HEO, S. Y. et al. *Three-dimensional conducting polymer films for pt-free counter electrodes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells*. *Electrochimica Acta*, v. 137, p. 34–40, 2014
- HEINIGER, Leo-Philipp et al. *See-Through Dye-Sensitized Solar Cells: Photonic Reflectors for Tandem and Building Integrated Photovoltaics*. *Advanced Materials*, v. 25, n. 40, p. 5734-5741, 2013.
- HERNANDEZ, Y. et al. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. *Nature Nanotech*, v. 3, pp. 563–568, 2008.
- HOFMANN, U.; HOLST, R. *Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd*. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, [s.l.], v. 72, n. 4, p. 754-771, 12 abr. 1939.
- HONG, S. et al. *Scalable Graphene-Based Membranes for Ionic Sieving with Ultrahigh Charge Selectivity*. *Nano Letters*, [s.l.], v. 17, n. 2, p. 728-732, 19 jan. 2017.
- HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. *Organic solar cells: an overview*. *J Mater Res*, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2004.
- HUANG, T. et al. *Sol-gel fabrication of a non-laminated graphene oxide membrane for oil/water separation*. *J. Mater. Chem. A*, [s.l.], v. 3, n. 38, p. 19517-19524, 2015.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. *Preparation of Graphitic Oxide*. *Journal of The American Chemical Society*, [s.l.], v. 80, n. 6, p. 1339-1339, mar. 1958.
- IEA (International Energy Agency), 2021. *World Energy Outlook 2021*. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/4ed140c1-c3f3-4fd9-acae-789a4e14a23c/WorldEnergyOutlook2021.pdf>
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. *Nature*, [s.l.], v. 363, n. 6430, p. 603-605, 17 jun. 1993.
- NASCIMENTO, R. S.; CARRIÓ, J. A. G.; TERRENCE, M. C. *Processo de Obtenção de Óxido de Grafeno*. Instituto Nacional da Propriedade Industrial, BR nº BR1020160149967, Brasil: 10 jul. 2016.
- IQBAL, M. Z.; REHMAN, A. U. *Recent progress in graphene incorporated solar cell devices*. *Sol Energy*, v. 169, p. 634-647, 2018.
- ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and surface forces*. 2 ed., London: Academic Press, 1992.
- JAIMY, KB. et al. *Dopant-free anatase titanium dioxide as visible-light catalyst: Facile sol-gel microwave approach*. *J Environ Chem Eng*. p. 1–9. doi:10.1016/j.jece.2014.06.023, 2014.
- JIA, Z.; WANG, Y. *Covalently crosslinked graphene oxide membranes by esterification reactions for ions separation*. *J. Mater. Chem. A*, [s.l.], v. 3, n. 8, p. 4405-4412, 2015.

JØRGENSEN, M; NORRMAN, K; and KREBS, F. C. *Stability/degradation of polymer solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells. v. 92, Issue 7, p. 686-714, 2008.

JUNG, I. et al. *Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at "Low" Temperatures*. Nano Letters, [s.l.], v. 8, n. 12, p. 4283-4287, 10 dez. 2008.

KATZENBERG, F et al. *A Cross-Sectional Preparation Method for TEM and AFM Investigations on Layered Polymer Interfaces*. Polym. Bull. v. 35, n. 1-2, p. 195-200, 1995.

KIM, Bong-Gi; CHUNG, K.; KIM, J. *Molecular Design Principle of All-organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemistry—A European Journal, v. 19, n. 17, p. 5220-5230, 2013

KIM, F.; COTE, L. J.; HUANG, J. *Graphene Oxide: Surface Activity and Two-Dimensional Assembly*. Advanced Materials, [s.l.], v. 22, n. 17, p.1954-1958, 28 abr. 2010.

KIM, H. M.; LEE, J. K.; LEE, H. S. *Transparent and high gas barrier films based on poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composites*. Thin Solid Films, [s.l.], v. 519, n. 22, p. 7766-7771, set. 2011.

KIM, H; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. *Graphene/Polymer Nanocomposites*. Macromolecules, [s.l.], v. 43, n. 16, p. 6515-6530, 24 ago. 2010.

KIM, K. et al. *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, [s.l.], v. 457, n. 7230, p. 706-710, 14 jan. 2009.

KING, A. A. K. et al. *A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives*. Scientific Reports, [s.l.], v. 6, n. 1, p. 1-4, 18 jan. 2016.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. Nova York: John Wiley & Sons, 1968.

KOEHLER, F.M., STARK, W.J. *Organic synthesis on graphene*. Acc. Chem. Res., v. 46, n. 10, p. 2297–2306, 2013.

KOSTER, L. J. A.; SHAHEEN, S.E.; HUMMELEN, J.C. *Pathways to a new efficiency regime for organic solar cells*. Adv. Energy Mater., v. 2, n. 10, p. 1246–1253, 2012.

KOVTYUKHOVA, N. I. et al. *Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations*. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 3, p. 771-778, 1999.

KRALOVA, D. et al. *Preparation of gram quantities of high-quality titanate nanotubes and their composites with polyamide 6*. Materials Chemistry And Physics, [s.l.], v. 124, n. 1, p. 652-657, nov. 2010.

KROTO, H. W. et al. *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, [s.l.], v. 318, n. 6042, p. 162-163, 14 nov. 1985.

- KUSHWAHA, R.; SRIVASTAVA, P.; BAHADUR, L. *Natural pigments from plants used as sensitizers for TiO<sub>2</sub> based dye-sensitized solar cells*. Journal Overview, v. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2013/654953>>. Acesso em: 16 nov. 2020.
- LANDAU, L. *The Theory of Phase Transitions*. Nature, [s.l.], v. 138, n. 3498, p.840-841, 1937.
- LEE, C. et al. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. hoi, [s.l.], v. 321, n. 5887, p. 385-388, 18 jul. 2008.
- LEE, T. D.; EBONG, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 70, p. 1286-1297, 2017.
- LERF, A et al. *Structure of Graphite Oxide Revisited*. The Journal of Physical Chemistry B, [s.l.], v. 102, n. 23, p. 4477-4482, jun. 1998.
- LI, D. et al. *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. Nature Nanotechnology, [s.l.], v. 3, n. 2, p. 101-105, 27 jan. 2008.
- LI, X. et al. *Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films*. Nature Nanotechnology, [s.l.], v. 3, n. 9, p. 538-542, 1 ago. 2008.
- LIAO, K. et al. *Aqueous Only Route toward Graphene from Graphite Oxide*. Acs Nano, [s.l.], v. 5, n. 2, p. 1253-1258, 22 fev. 2011.
- LIAO, K. *Graphene synthesis & graphene/polymer nanocomposites*. 2012. Tese (Doutorado no Curso de Engenharia), University Of Minnesota, Mineápolis: 2012.
- LIMA, A. A. et al. Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. Revista Brasileira de Ensino de Física [online]. 2020, v. 42.
- LIMA, A.; et al. Influência da temperatura de redução em filmes de óxido de grafeno reduzido para contatos elétricos em células solares. Semioses, v. 11, p. 27-31, 2017.
- LIMA, D. B. *Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais*. 2012. Tese (Doutorado no Curso de Engenharia Elétrica), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo: 2011.
- LIMA, L. F. *Eletrodos transparentes e Flexíveis Baseados em Compósitos de Grafeno Oxidado: preparação, caracterização e aplicação em células solares orgânicas*. 2016. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba: 2016.
- LIU, F. et al. Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal. *Acs Applied Materials & Interfaces*, v. 4, n. 2, p. 922-927, 2012.
- LIU, H.; WANG, H.; ZHANG, X. *Facile Fabrication of Freestanding Ultrathin Reduced Graphene Oxide Membranes for Water Purification*. Advanced Materials, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 249-254, 18 nov. 2014.

MATHEW, S.; YELLA, A.; GAO, P.; HUMPHRY-BAKER, R.; CURCHOD, B. F.; ASHARI-ASTANI, N.; TAVERNELLI, I.; ROTHLISBERGER, U.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat Chem*, v. 6, n. 3, p. 242-247, 2014.

MOLITOR, F. et al. *Electronic properties of graphene nanostructures*. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, [s.l.], v. 23, n. 24, p. 1-15, 26 maio 2011.

MUCHUWENI, E.; MARTINCIGH, B.S.; NYAMORI, V.O. Recent advances in graphene-based materials for dye-sensitized solar cell fabrication. *RSC Adv*, v. 10, p. 44453-44469, 2020.

NAIR, R. R. et al. *Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes*. *Science*, [s.l.], v. 343, n. 6172, p. 752-754, 13 fev. 2014.

NAIR, R. R. et al. *Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes*. *Nature Nanotechnology*, [s.l.], p. 1-24, 3 abr. 2017.

NAIR, R. R. et al. *Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes*. *Science*, [s.l.], v. 335, n. 6067, p. 442-444, 26 jan. 2012.

NASCIMENTO, Jefferson J. P. *Esfoliação Química do Grafite Natural em misturas de solventes orgânicos: a obtenção de grafenos de poucas camadas*. 2013.. Tese (Doutorado no Curso de Engenharia), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte: 2013. Disponível em: <[http://www.bdtcdctn.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=280](http://www.bdtcdctn.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=280)>. Acesso em: 30 maio 2017.

NIYOGI, S. et al. Solution Properties of Graphite and Graphene. *Journal of The American Chemical Society*, [s.l.], v. 128, n. 24, p. 7720-7721, jun. 2006.

NOVOSELOV, K. S. et al. *A roadmap for graphene*. *Nature*, [s.l.], v. 490, n. 7419, p. 192-200, 10 out. 2012.

PAREDES, J. I. et al. *Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*. *American Chemical Society (ACS)*, [s.l.], v. 24, n. 19, p. 10560-10564, 7 out. 2008.

PARK, S. et al. *Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking*. *ACS Nano*, [s.l.], v. 2, n. 3, p. 572-578, mar. 2008.

PARK, J. et al. Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses. *Energy Storage Materials*, v. 14, p. 8-21, 2018.

PATWARY, M. et al. Influence of oxygen flow rate and substrate positions on properties of Cu-oxide thin films fabricated by radio frequency magnetron sputtering using pure Cu target. *Thin Solid Films*, v. 675, p. 59-65, 2019.

PATON, K. et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Mater*, v. 13, pp. 624-630, 2014.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. *Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos*. Rio de Janeiro: Cepel-Cresesb, 2014.

PRUNA, A.; PULLINI, D.; BUSQUETS, D. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, p. 1605, 2013.

RADICH, J. G.; DWYER, R.; KAMAT, P. V. Cu<sub>2</sub>S reduced graphene oxide composite for high-efficiency quantum dot solar cells. Overcoming the redox limitations of S<sup>2-</sup>/Sn<sup>2+</sup>-at the counter electrode. *J Phys Chem Lett*, v. 2, n. 19, p. 2453-2460, 2011.

RAMAMURTHY, V.; SCHANZE, K. S. *Semiconductor photochemistry and photophysics*. New York: 2003.

RAO, C. et al. *Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial*. *Angewandte Chemie International Edition*, [s.l.], v. 48, n. 42, p. 7752-7777, 5 out. 2009.

ROWELL, M.W., MCGEHEE, M.D., 2011. Transparent electrode requirements for thin film solar cell modules. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 1, pp. 131–134.

SAM-SHAJING, S.; SARICIFTCI, N. S. *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices*. CRC Press, 2005.

SANTOS, R. E. *Microscópio Óptico*. 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf>>. Acesso em: 6 jun. 2017.

SEQUEIRA, S. I. H. *Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas*. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia e Meio Ambiente) – Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa. Lisboa: 2012.

SHAH, R. et al. *Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review*. *Polymer-plastics Technology And Engineering*, [s.l.], v. 54, n. 2, p. 173-183, 6 jan. 2015.

SHIN, D. H.; et al. Graphene transparent conductive electrodes doped with graphene quantum dots-mixed silver nanowires for highly-flexible organic solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 744, p. 1-6, 2018.

SHOCKLEY, William; QUEISSER, Hans J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, v. 32, n. 3, p. 510-519, 1961.

SI, Y.; SAMULSKI, E. T. *Synthesis of Water Soluble Graphene*. *Nano Letters*, [s.l.], v. 8, n. 6, p. 1679-1682, jun. 2008.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Nova Jersey: Wiley, 1991.

SINGH, V. et al. *Graphene based materials: Past, present and future*. *Progress In Materials Science*, [s.l.], v. 56, n. 8, p. 1178-1271, out. 2011.

SONG, J.; WANG, X.; CHANG, C. *Preparation and Characterization of Graphene Oxide*. Journal Of Nanomaterials, [s.l.], v. 2014, p. 1-6, 2014.

SREEPRASAD, T. S.; BERRY, V. *How do the Electrical Properties of Graphene Change with its Functionalization?* Small, [s.l.], v. 9, n. 3, p. 341-350, 21 nov. 2012.

STAMPFER, C. et al. *Transport in graphene nanostructures*. Frontiers Of Physics, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 271-293, 13 jul. 2011.

STEGEMANN, C. *Deposição de Filmes de N-TiO<sub>2</sub> por HiPIMS para aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante*. Tese (Doutorado em Física), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2017.

SU, Y. et al. *Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide*. Nature Communications, [s.l.], v. 5, p. 1-14, 11 set. 2014. Disponível em: <<http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/media/eps/condensedmatterphysicsgroup/publications/ncomms5843.pdf>>. Acesso em: 30 mai. 2017.

SUGATHAN, V.; JOHN, E.; SUDHAKAR, K. *Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 52, p. 54-64, 2015.

SUN, P. et al. *Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes*. Acs Nano, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 428-437, 22 jan. 2013.

TALYZIN, A. V. et al. *The structure of graphene oxide membranes in liquid water, ethanol and water-ethanol mixtures*. Nanoscale, [s.l.], v. 6, n. 1, p. 272-281, 2014.

TAVARES, F. *Desenvolvimento de eletrólito gel polimérico à base de xantana para aplicação em célula solar sensibilizada por corante de estado quase sólido*. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

TEIXEIRA, J. F. *Dinâmica de carga em nanofitas de grafeno*. 2013. Tese (Doutorado no Curso de Física), Universidade de Brasília, Brasília: 2013.

WALLACE, P. R. *The Band Theory of Graphite*. Physical Review, [s.l.], v. 71, n. 9, p. 622-634, 1 maio 1947.

WANG, W. et al. *Graphene oxide membranes with tunable permeability due to embedded carbon dots*. Chem. Commun., [s.l.], v. 50, n. 86, p. 13089-13092, 3 set. 2014.

WEI, N.; LV, C.; XU, Z. *Wetting of Graphene Oxide: A Molecular Dynamics Study*. Langmuir, [s.l.], v. 30, n. 12, p. 3572-3578, abr. 2014.

WEI, N.; PENG, X.; XU, Z. *Breakdown of fast water transport in graphene oxides*. Physical Review E, [s.l.], v. 89, n. 1, p. 5877-5883, 13 jan. 2014.

WEI, N.; PENG, X.; XU, Z. *Understanding Water Permeation in Graphene Oxide Membranes*. Acs Applied Materials & Interfaces, [s.l.], v. 6, n. 8, p. 5877-5883, 23 abr. 2014.

WU, Y.; WEIHONG, Z. Organic sensitizers form D-I-A to D.A.I-A. Effect of the internal electron-withdrawing unites on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances. *Chemical Society Reviews* v. 42, n. 5, 2039-2058, 2013.

WÜRFEL, P. *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527404285, 2005.

XU, X.; XU, G. *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites Open a New Era for Low Cost, High Efficiency Solar Cells*. *J. Nanomaterials*, v. 2015, n. d, p. ID 241853, 2015.

YAN, X., CUI, X., LI, B., LI, L.-S. Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics. *Nano Letters*, v. 10, n. 5, p. 1869–1873, 2010.

YEH, C. et al. *On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water*. *Nature Chemistry*, [s.l.], v. 7, n. 2, p. 166-170, 5 jan. 2015.

ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, v. 438, n. 7065, p. 201-204, 2005.

ZHAO, J. et al. *Graphene in the Aquatic Environment: Adsorption, Dispersion, Toxicity and Transformation*. *Environmental Science & Technology*, [s.l.], v. 48, n. 17, p. 9995-10009, 2 set. 2014.

ZHU, Y. et al. *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications*. *Advanced Materials*, [s.l.], v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 29 jun. 2010.



ANEXO 1

## Technical Data Sheet



Trade name: XP Graphene  
Powder Product No: 001  
Version: 2.1

Page 1 of 3

Print date: 01.02.2020  
Revision date: 01.02.2020

### 1. Product Description:

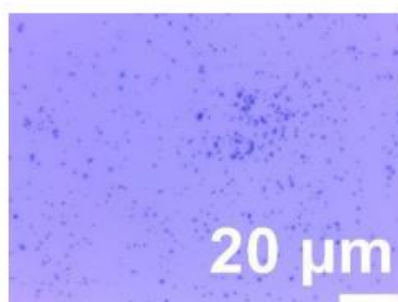
The XP Graphene from 2DM consists of high quality Extra Performance graphene powder. Our graphene is manufactured using a registered "top-down" approach exfoliation method. 2DM's graphene can be used in a wide range of applications such as composites, paintings, batteries, conductive inks or coatings.

### 2. Technical Aspects

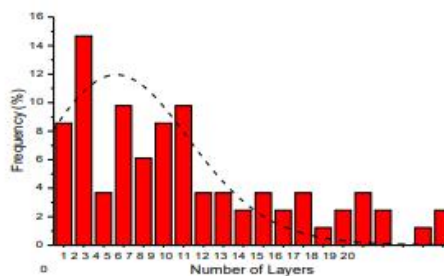
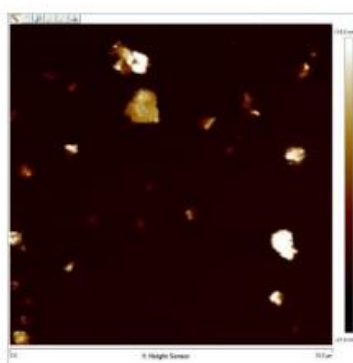
Parameter	
Appearance	Black Powder
Carbon Content	>95%
Average Specific Area	100-140 m <sup>2</sup> /g
Average Lateral Size	1-2 μm

### 3. Characterization

#### 3.1. Optical Microscopy



#### 3.2. Atomic Force Microscopy



## Technical Data Sheet

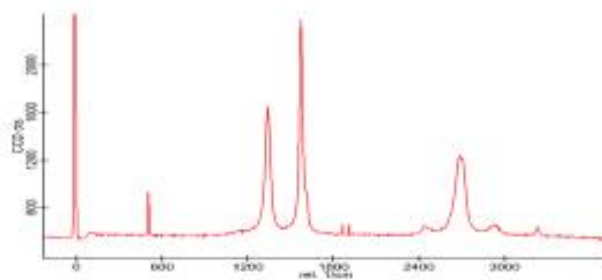
Trade name: XP Graphene  
Powder Product No: 001  
Version: 2.1

Page 2 of 3

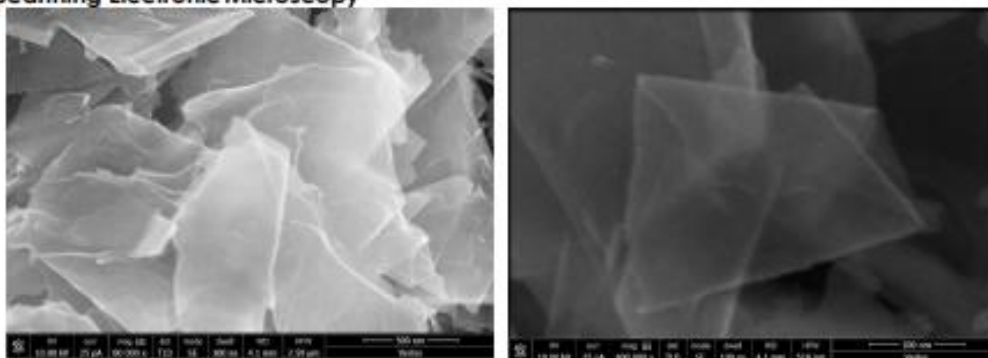


Print date: 01.02.2020  
Revision date: 01.02.2020

### 3.3. Raman Spectroscopy



### 3.4. Scanning Electronic Microscopy



### 3.5. Transition Electronic Microscopy





## Technical Data Sheet

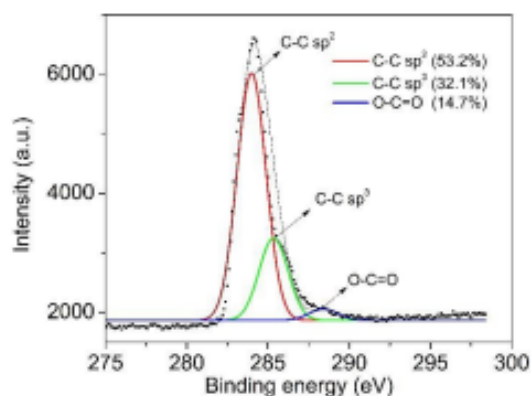
Trade name: XP Graphene  
 Powder Product No: 001  
 Version: 2.1

Page 3 of 3



Print date: 01.02.2020  
 Revision date: 01.02.2020

### 3.6. X-Ray Photoelectron Spectroscopy



## 4. Safety Handling and Storage

- 4.1. Handle carefully in wide ventilated area or equipped with exhaustion and using appropriate PPE: Gloves and dust mask
- 4.2. Storage in dry place protected from light
- 4.3. First Aid Measures:

**Inhalation:** Remove the victim to fresh air. Closely monitor the victim for signs of respiratory problem, such as difficulty in breathing, coughing wheezing, or pain. In such cases seek immediate medical assistance.

**Skin contact:** Wash off with soap and plenty of water. Seek medical assistance if irritation persists.

**Eye contact:** Flush eyes with water as a precaution. Seek medical assistance if irritation persists.

**Ingestion:** Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water.

**Self-protection of the first aider:** Gloves, NR95 face mask

Most important symptoms and effects, both acute and delayed

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

**\*For more Safety and Health information please refer to Product Safety Data Sheet**

All test data provided are typical values and not intended to be specification values.

2DM is continually engaging in research, hence it reserves the right to update the information where necessary, without notice.

2DM does not assume any liability arising out of the application or use of the product described herein;

All information contained herein is not a warranty of any kind, is for information only and does not imply warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.