

MARIA CECILIA PISETTA DE OLIVEIRA

Deposição e caracterização de filmes de óxido de grafeno reduzido puro e dopado com prata para produção de células fotovoltaicas

São Paulo

2013

MARIA CECILIA PISETTA DE OLIVEIRA

Deposição e caracterização de filmes de óxido de grafeno reduzido puro e dopado com prata para produção de células fotovoltaicas

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Engenheiro.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva

São Paulo
2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Guilherme F. B. Lenz e Silva pela orientação deste trabalho, pelos vários conselhos e conversas ao longo dos meses e pela paciência.

Ao Prof. Mauro F. Pinheiro da Silva, que desde o início esteve presente em todas as etapas deste trabalho, sempre me ajudando a resolver problemas e impasses que iam surgindo, conseguindo o ensaio no MEV do Instituto de Química da USP, tirando minhas dúvidas sempre que surgiam, e me orientando no laboratório, muitas vezes tornando tudo mais agradável ao som de Creedence Clearwater Revival.

À Profa. Wang Shu Hui, que também aconselhou algumas partes do trabalho e cedeu o Laboratório de Engenharia de Macromoléculas para a grande parte da parte experimental do trabalho.

À mais nova Profa. Marina Sparvoli, sempre muito solícita em arranjar laboratórios para caracterização dos filmes, como o FTIR no Instituto de Física da USP e o 4 pontas no LSI da Engenharia Elétrica, e em ajudar na parte experimental e prática.

Ao técnico do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas Satoru Yoshida, que me ajudou na confecção da tinta reativa de prata.

À minha família, que esteve presente não só agora, mas também durante toda minha vida politécnica, sempre me dando forças para superar desafios e para nunca desistir dos meus objetivos.

Ao meu namorado John Neilson, que sempre esteve incondicionalmente ao meu lado, compartilhando comigo os melhores momentos da minha vida, me incentivando a sempre seguir em frente e tornando minha vida mágica.

Às minhas amigas Maria Luísa, Fabrícia e Juliana, que também me ajudaram durante toda a Poli, em bons e maus momentos, me dando a certeza que estarão comigo para a vida toda.

Obrigada a todos.

Education is the most powerful weapon
which you can use to change the world.

Nelson Mandela

RESUMO

Filmes condutivos à base de grafeno têm atraído atenção considerável recentemente devido ao seu alto potencial de aplicação em condutores transparentes. Para obter esses filmes condutivos, primeiramente foi produzida uma solução de óxido de grafeno e uma tinta reativa de prata. Esta solução de prata foi misturada com o óxido de grafeno em duas diferentes proporções molares, totalizando três tipos de soluções para as amostras de filmes (grafeno puro e com duas proporções molares de prata). Os filmes foram depositados em substratos de vidro por *dip coating*, tendo sido obtidos filmes com 1 a 3 camadas. Os filmes foram, então, reduzidos por vapor de ácido iodídrico e caracterizados em laboratório. Foram obtidas microscopias eletrônicas de varredura, espectros de absorbância e transmitância no UV/Visível, espectros na região do infravermelho (FTIR) e a resistência de folha pelo método de 4 pontas. Os resultados dessas análises mostraram um filme bastante homogêneo e uniforme, reduzidos por um método simples, barato e mais eficaz do que os tradicionais com hidrazina e boroidreto de sódio como agentes redutores. Os filmes de maior transmitância foram o rGO de 1 camada e o 1GO:0,01Ag também de 1 camada, cujas transmitâncias são, em uma luz de comprimento de onda de 550 nm, 90% e 88%, respectivamente. Já os menores valores de resistência de folha foram os do 1GO:0,1Ag, apresentando 18445 Ω/sqr , 10665 Ω/sqr e 4560 Ω/sqr para 1, 2 e 3 camadas, respectivamente. Todavia, a diferença de resistência de folha do 1GO:0,1Ag para o 1GO:0,01Ag não é muito significativa, apontando o 1GO:0,01Ag com 2 camadas como melhor alternativa de filme deste trabalho. Conclusões mais precisas quanto ao filme de melhor desempenho poderão ser obtidas posteriormente com mais ensaios de caracterização e testes na célula fotovoltaica.

ABSTRACT

Graphene-based conductive films have recently attracted considerable attention due to their potential application in transparent conductors. To obtain these conductive films, a solution of graphene oxide and a reactive silver ink were produced. This silver solution was mixed with graphene oxide in two different molar ratios, resulting in three kinds of solutions to be used on the film samples (grapheme by itself and together with two molar proportions of silver). The films were deposited on glass substrates by dip coating, and the thickness of each type of film ranged from 1 to 3 layers. The films were then reduced by hydriodic acid vapor and characterized in the laboratory. Micrographs of scanning electron microscopy, transmittance and absorbance spectra from the UV/Visible analysis, infrared spectra by FTIR and the sheet resistance by the 4 probe method were obtained. These analysis's results showed a very homogenous and uniform film, reduced by a simple, cheap and more efficient method than the traditional ones with hydrazine and sodium borohydrate as reducing agents. The films with higher transmittance were the 1-layered rGO and 1-layered 1GO:0,01Ag, whose transmittance values are 90% and 88%, respectively, in a 550 nm wavelength light. But the smallest values of sheet resistance were those of 1GO:0,1Ag, with 18445 Ω/sqr , 10665 Ω/sqr and 4560 Ω/sqr for 1, 2 and 3 layers, respectively. However, the sheet resistance difference between 1GO:0,1Ag and 1GO:0,01Ag is not very big, making the 2-layered 1GO:0,01Ag the best film alternative in this work. More precise conclusions regarding the best performance film will be taken further on, based on more characterization and tests on the built solar cell itself.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Evolução da oferta de energia primária total mundial em milhões de toneladas (1)	2
Figura 2: Geração de eletricidade renovável em 2007 (1)	2
Figura 3: Recursos energéticos totais (1).....	7
Figura 4: Capacidades de energia solar fotovoltaica acumuladas globais até 2010 (1).....	9
Figura 5: O efeito fotovoltaico (1)	10
Figura 6: Preparação da solução de GO	16
Figura 7: Solução de GO no banho ultrassônico de alta potência.....	17
Figura 8: Aparelho de <i>dip coating</i> montado para trabalho.....	20
Figura 9: Mecanismo proposto de reação da redução do GO por ácidos de halogênios (5)	22
Figura 10: Recipiente no qual os filmes estão expostos ao vapor de HI	23
Figura 11: Espectro Eletromagnético de radiações	24
Figura 122: Esquema de funcionamento do espectrômetro de infravermelho (9)	25
Figura 13: Geometria empregada na medida de quatro pontas (10).....	26
Figura 14: Micrografia do filme de rGO de 1 camada com 1000 vezes de aumento	27
Figura 15: Micrografia do filme de rGO de 1 camada com 10000 vezes de aumento	28
Figura 16: Micrografia do filme de rGO de 1 camada com 10000 vezes de aumento	29
Figura 17: Micrografia do filme de rGO de 3 camadas com 1000 vezes de aumento	30
Figura 18: Micrografia do filme de rGO de 3 camadas com 10000 vezes de aumento	30
Figura 19: Micrografia do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada com 1000 vezes de aumento	31
Figura 20: Micrografia do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada com 10000 vezes de aumento	32

Figura 21: Micrografia do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada com 10000 vezes de aumento	33
Figura 22: Aglomerado presente no filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada e os pontos a serem analisados em seu EDS	33
Figura 23: EDS do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada no ponto 1	34
Figura 24: EDS do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada no ponto 2	34
Figura 25: EDS do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada no ponto 3	34
Figura 26: Espectro de absorbância do rGO	36
Figura 27: Detalhe do espectro de absorbância do rGO	36
Figura 28: Espectro de absorbância do 1GO:0,01Ag	37
Figura 29: Detalhe do espectro de absorbância do 1GO:0,01Ag	38
Figura 30: Plasmons em um metal (13)	38
Figura 31: Espectro de absorbância do 1GO:0,1Ag	39
Figura 32: Detalhe do espectro de absorbância do 1GO:0,1Ag	39
Figura 33: Comparação dos espectros de absorbância dos filmes de 1 camada	40
Figura 34: Espectro de transmitância do rGO	41
Figura 35: Detalhe do espectro de transmitância do rGO	41
Figura 36: Espectro de transmitância do 1GO:0,01Ag	42
Figura 37: Detalhe do espectro de transmitância do 1GO:0,01Ag	42
Figura 38: Espectro de transmitância do 1GO:0,1Ag	43
Figura 39: Detalhe do espectro de transmitância do 1GO:0,1Ag	43
Figura 40: Comparação dos espectros de transmitância dos filmes de 1 camada	44
Figura 41: Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho (11)	45
Figura 42: Espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do rGO	46
Figura 433: Detalhe da espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do rGO	47
Figura 444: Espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do 1GO:0,01Ag	48

Figura 455: Detalhe da espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do 1GO:0,01Ag	49
Figura 466: Espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do 1GO:0,1Ag	50
Figura 47: Detalhe da espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do 1GO:0,1Ag	51
Figura 48: Resistência de folha de todos os filmes	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Picos nos espectros na região do infravermelho	52
Tabela 2: Resistência de folha de todos os filmes	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
USP	Universidade de São Paulo
UV	ultravioleta
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais
FTIR	<i>Fourier Transformed Infra-Red</i>
EDS	<i>Energy-Dispersive Spectroscopy</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

TWh	terawatt-hora
°C	graus Celsius
kWh	kilowatt-hora
%	porcentagem
GW	gigawatt
MW	megawatt
g	grama
W	Watt
kW	kilowatt
µg	micrograma
GO	óxido de grafeno
mL	mililitro
HCl	ácido clorídrico
NH ₄ OH	hidróxido de amônio
L	litro
AgC ₂ H ₃ O ₂	acetato de prata
CH ₂ O ₂	ácido fórmico
rpm	rotações por minuto
µm	micrômetro
Ag	prata
mg	miligrama
HI	ácido iodídrico
C	carbono
O	oxigênio
S	siemens = (1/ohm)
cm	centímetros
nm	nanômetros
m	metro
π	pi
rGO	óxido de grafeno reduzido
Si	silício

Na	sódio
Ca	cálcio
log	logaritmo
Ω	ohm
sqr	square
ITO	óxido de índio-estanho

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	A energia solar e sua utilidade	6
2.2	Captação de energia solar	8
2.3	Energia solar fotovoltaica	9
2.3.1	<i>Silício cristalino</i>	11
2.3.2	<i>Filmes finos</i>	12
2.4	Filmes de grafeno	13
3	MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1	Preparação da solução de óxido de grafite	16
3.2	Preparação da solução de prata	17
3.3	Preparação da solução de grafeno e prata	18
3.3.1	<i>Solução 1 GO : 0,1 Ag</i>	18
3.3.2	<i>Solução 1 GO : 0,01 Ag</i>	18
3.4	Limpeza de lâminas	19
3.5	Deposição dos filmes – <i>dip coating</i>	19
3.6	Redução dos filmes	21
3.7	Caracterização dos filmes	23
3.7.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	23
3.7.2	<i>Espectroscopia UV/Visível</i>	24
3.7.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</i>	25
3.7.4	<i>4 pontas</i>	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
4.2	Espectroscopia UV/Visível	36
4.2.1	<i>Absorbância</i>	36
4.2.2	<i>Transmitância</i>	40
4.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	44
4.4	<i>4 pontas</i>	52
5	CONCLUSÕES	54
6	REFERÊNCIAS	55

1 Introdução

Em 90 minutos, a Terra recebe radiação solar o suficiente para suprir as necessidades energéticas do planeta por um ano. Embora a energia solar seja abundante, ela representa uma pequena fração da matriz energética mundial. Isto está mudando rapidamente, com incentivos de ações globais para melhorar o acesso à energia e para atenuar a mudança climática. Países e empresas ao redor do mundo estão investindo em capacidade de geração solar em uma escala sem precedentes e, como consequência, os custos continuam a cair e as tecnologias a melhorarem. (1)

A energia solar tem um grande potencial e seu uso está aumentando rapidamente, mas ela ainda é vista com preocupação quanto aos custos e com dúvidas quanto à eficiência. Todos os países e economias devem ganhar, ao entender o potencial que a energia solar tem de suprir uma parte grande das necessidades energéticas totais, economicamente, de uma maneira segura e sustentável futuramente. (1)

Nos últimos anos, o setor de energia que cresceu mais rapidamente foi o da energia solar. É esperado que o setor atinja competitividade em grande escala em menos de 10 anos, mas, hoje, grande parte das aplicações precisa de incentivos, cujo custo é ainda uma grande preocupação. Alguns vêem a energia solar como um incentivo para o crescimento econômico, enquanto outros como um obstáculo ao resultado de uma crise financeira global. A energia solar atualmente faz pouco para combater as emissões de gases do efeito estufa, mas terá um papel importante e crescente em cenários bons para o clima nas próximas décadas (1), ajudando na luta da mudança climática irreversível do planeta.

Entretanto, a energia solar ainda aparece pouco nas estatísticas de energia recentes (Figura 1). Entre as energias renováveis, usos diretos de energia solar são ultrapassados por biomassa, hidroelétricas e vento – três formas renováveis alimentadas pelo sol, seja por crescimento das plantações, evaporação da água ou criando diferenças de pressão que causam vento (Figura 2). (1)

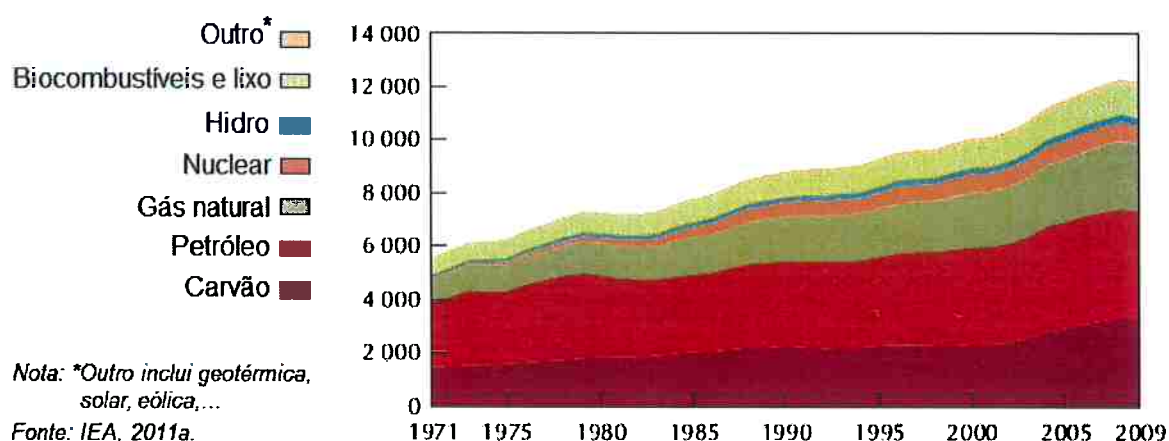


Figura 1: Evolução da oferta de energia primária total mundial em milhões de toneladas
(1)

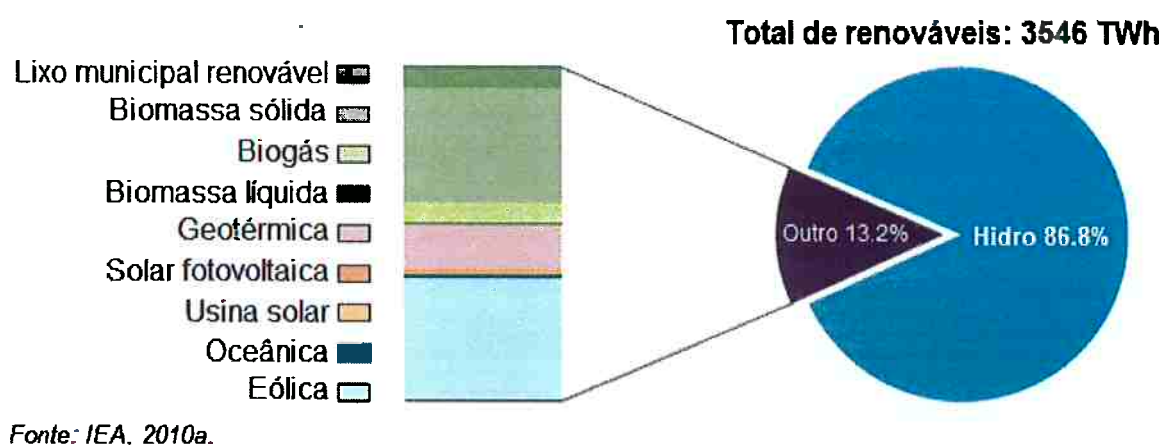


Figura 2: Geração de eletricidade renovável em 2007 (1)

De um modo, a baixa penetração de energia solar se deve ao fato de que análises econômicas não levam em consideração os vários benefícios que os raios solares causam à humanidade: manter a temperatura de superfície da Terra em uma média de 15°C; evaporar água; nutrir plantações e árvores; secar colheitas e roupas; iluminar os dias; deixar a pele sintetizar vitamina D3; entre outros. Mas, mesmo desprezando esses fatores, a questão continua: Por que formas de energia renováveis e sem custo ainda são ultrapassadas por combustíveis fósseis caros, menos difundidos e exauríveis? (1)

O desafio em coletar energias renováveis é fazer isso de uma maneira tão eficiente e barata que suas vantagens óbvias – inexauríveis, frequentemente independentes de importação e não poluem muito – completamente compensem a desvantagem inicial de menor conveniência. A

relativa baixa densidade da maioria dos fluxos de energia renovável compõe este desafio. Porém, perspectivas para atingir níveis competitivos melhoraram dramaticamente nos últimos anos. E a maior densidade de energia de todas as renováveis por área de superfície de terra é dada por conversão direta solar em aquecimento ou eletricidade, e possivelmente combustíveis. (1)

Há várias razões para desenvolver e implantar a geração de energia solar enquanto combustíveis fósseis ainda dominam o balanço de energia da economia global. Sua onipresença e sustentabilidade significam que ela está entre as mais seguras fontes de energia disponíveis em qualquer país, até mesmo em comparação com outras fontes de energia renováveis. Também é uma das menos poluentes. Juntamente com outras fontes renováveis, ela pode drasticamente reduzir as emissões de gases estufa relacionadas à energia nas próximas décadas para ajudar a limitar a mudança climática. Outros incentivos importantes são os desejos das pessoas, cidades e regiões em serem menos dependentes de provedores de energia remotos e terem uma proteção contra a volatilidade dos preços de combustíveis fósseis. (1)

A energia renovável ocupa uma posição destacada nestes cenários. Ela mostra um grande potencial para reduções de emissão de carbono, perdendo apenas para melhoras em eficiência energética. Até 2035, terá um maior impacto que outras alternativas em potencial incluindo captura e estoque de gás carbônico e energia nuclear. A energia solar (como energia solar fotovoltaica) e aquecimento solar são as tecnologias de energia que exibem maior crescimento nesses cenários. A energia solar fotovoltaica presenciou o crescimento mais rápido do que qualquer tecnologia energética nos últimos 10 anos. O desenvolvimento mais que dobrou em 2010 apesar da crise econômica e financeira global – principalmente como resultado de políticas de incentivo. Mais significativa talvez, em cenários que demandam um maior desenvolvimento de fontes renováveis, a energia solar tem a maior contribuição adicional aos cortes de emissão de gases do efeito estufa, provavelmente por causa do seu potencial quase ilimitado. A maioria das outras fontes renováveis – com a possível exceção de energia eólica – pode encontrar alguns limites intrínsecos. Se esse for o caso, em uma economia mundial baseada em carbono a energia solar continuaria a crescer mais rapidamente do que

qualquer outra fonte de energia no futuro. Energia solar é disponível particularmente em países quentes e ensolarados, onde a maioria do crescimento – populacional, econômico e de demanda energética – acontecerá neste século. Países quentes e ensolarados provavelmente conterão em torno de sete bilhões de habitantes até 2050, contra dois bilhões em países frios e temperados (incluindo a grande parte da Europa, Rússia e partes da China e dos Estados Unidos). (1)

Uma implicação importante destas análises de cenário é que, se outras tecnologias ou políticas importantes necessárias para cortar emissões falharem de acordo com as expectativas, um desenvolvimento mais rápido de tecnologias de energia solar poderia possivelmente preencher essa necessidade. Eficiência energética é essencial, mas o crescimento na demanda pode estar sendo subestimado. A energia nuclear, por exemplo, pode ter grandes dificuldades políticas e de aceitação pública. (1)

Isto não significa que energias renováveis, a solar em particular, não encontrarão desafios esperados e inesperados. Ela já encontra. Em 2011, autoridades em diversos países europeus expressaram preocupações a cerca do “sucesso excessivo” de suas políticas em energia solar fotovoltaica. Baseadas em incentivos por kilowatt-horas (kWh) por longos períodos de tempo – tipicamente 20 anos – essas políticas criaram obrigações para clientes da eletricidade e algumas vezes consumidores. (1)

Os incentivos parecem ser muito generosos, muitas vezes em questão de meses depois de seu início. Isso resulta de uma diminuição muito rápida do custo da energia solar fotovoltaica – um efeito precisamente alinhado com os objetivos dessa política. Módulos de energia fotovoltaica montados no teto são competitivos agora. Preocupações com o custo são legítimas, mas seria insensato desistir dessa etapa. A expansão do mercado causa redução nos custos, e cortes no custo expandem nichos de mercado, o que põe em movimento um círculo virtuoso. Nada indica que esse desenvolvimento encontrará algum limite em breve, mas o impulso ainda requer apoio de políticas por alguns anos mais. (1)

Apesar dos custos, o desenvolvimento de fontes renováveis dá às autoridades meios de ação positivos, industrializados, criadores de emprego e

não-restritivos para atenuar a mudança climática. Enquanto autoridades européias lutam para reduzir os níveis de incentivo tão rápido quanto os custos da energia solar fotovoltaica caem, autoridades na Argélia, Chile, China, Índia, Japão, Marrocos, África do Sul e outros estabelecem novas metas de política e implementam novas ferramentas políticas para implantar fontes renováveis mais rápido, desenvolver indústrias competitivas de energia limpa e finalmente “tornar seu crescimento verde”. A mistura de opções politicamente ideal para assegurar a segurança energética e reduzir gases do efeito estufa pode não coincidir exatamente com o ideal econômico, mistura de menor custo que os modelos sugerem. Mas, a energia renovável aparece, muito além de Kyoto, como o meio mais seguro de estabilizar o clima, e a energia solar pode se tornar o principal contribuidor. (1)

2 Revisão Bibliográfica

Nesta seção será feita uma revisão dos conceitos principais para o entendimento do tema. Primeiro serão discutidas a energia solar e sua utilidade. Posteriormente a eletricidade solar e a energia solar fotovoltaica serão abordadas, incluindo a abordagem de silício cristalino e filmes finos. Finalmente, serão discutidas as características dos filmes de grafeno, suas vantagens e desvantagens.

2.1 A energia solar e sua utilidade

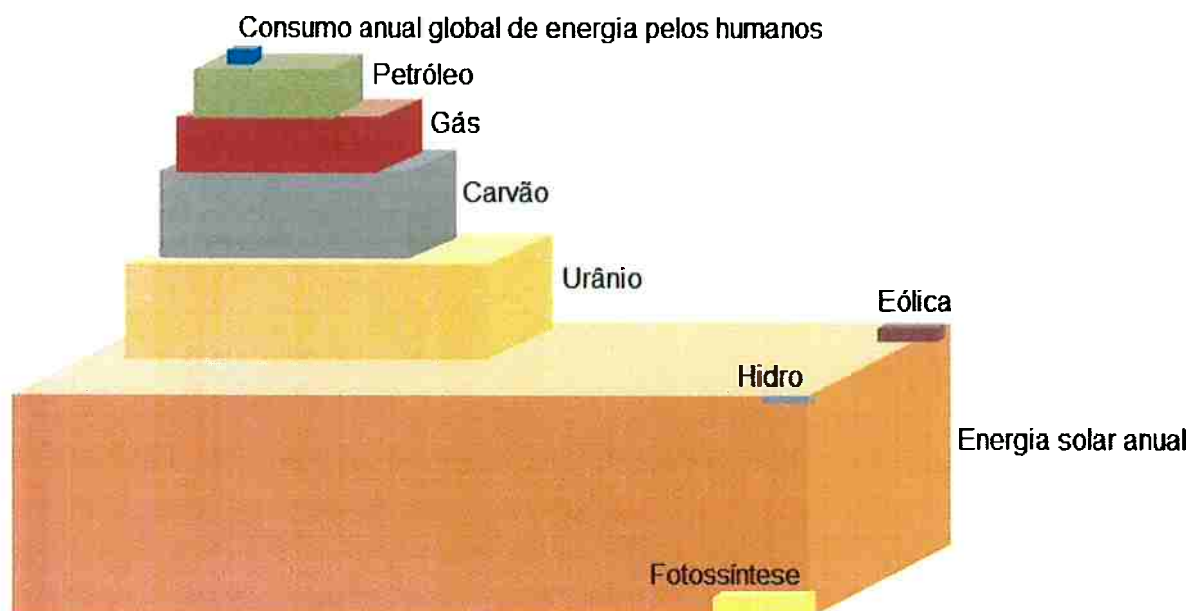
A quantidade de energia solar é enorme quando comparada às nossas necessidades energéticas. Ela pode ser capturada e transformada em calor ou eletricidade, e varia em quantidade e qualidade nos lugares, mas também no clima, em modos que não são totalmente previsíveis. Seus principais componentes são irradiância difusa e direta. (1)

A cada segundo, o sol transforma mais que quatro milhões de toneladas de sua própria massa – praticamente de hidrogênio e hélio – em energia, produzindo neutrinos e radiação solar, radiada em todas as direções. Uma pequena fração – metade de um trilhonésimo – dessa energia chega ao planeta Terra depois de uma jornada de aproximadamente 150 milhões de quilômetros, o que leva um pouco mais que 8 minutos. (1)

Enquanto reservas fósseis existentes representam 46 anos (petróleo), 58 anos (gás natural) e quase 150 anos (carvão) de consumo nas taxas atuais, a energia recebida pelo sol em um ano, se completamente capturada e armazenada, representaria mais que 6000 anos de consumo total de energia. A captura e distribuição de um décimo de 1% da energia solar faria desaparecer o problema de fornecimento de energia. (1)

A quantidade de energia anual recebida do sol ultrapassa de longe os recursos fósseis estimados totais, incluindo a fissão de urânio (Figura 3). Ela também supera o potencial anual de energia renovável que deriva da energia solar: fotossíntese (por exemplo, biomassa), energia hidroelétrica e energia

eólica. O elemento importante que falta é energia geotérmica, que é a grande fonte de energia renovável que não deriva da energia solar. Seu potencial teórico é imenso, mas possível de ser muito mais difícil de lidar em uma escala muito maior do que a energia solar. (1)



Fonte: National Petroleum Council, 2007, segundo Craig, Cunningham e Saigo (republicado em IEA, 2008b).

Figura 3: Recursos energéticos totais (1)

Raios solares podem ser diferenciados de acordo com seus comprimentos de onda, o que determina a luz visível, radiação infravermelha e ultravioleta. A luz visível constitui cerca de 40% da energia irradiada, infravermelha 50% e ultravioleta 10%. (1)

O benefício primário do sol para a maioria das pessoas é a luz, cujo uso pode ser melhorado em prédios para reduzir o consumo de energia. Essa área de desenvolvimento é uma das tendências para reduzir consumo de energia em prédios. (1)

A energia solar irradiativa é facilmente transformada em aquecimento através de absorção por materiais gasosos, líquidos ou sólidos. O calor pode então ser usado para conforto, aquecimento de água sanitária ou de piscina, para evaporação de água e secar coisas (como plantações e comida), e aquecimento do espaço, que é uma grande parte do consumo de energia. O

calor também pode ser transformado em trabalho mecânico ou eletricidade (1), princípio básico da célula solar.

A radiação solar também pode ser vista como um fluxo de partículas eletromagnéticas ou fótons. Fótons do sol são altamente energéticos, e podem promover foto-reações como na fotossíntese e gerar condução de elétrons em semicondutores, possibilitando a conversão fotovoltaica da luz do sol em eletricidade. (1)

Assim, das duas maneiras básicas de capturar a energia solar (calor e foto-reação), com a exceção de iluminação do dia, distinguimos quatro áreas principais de aplicações: eletricidade fotovoltaica, aquecimento (e resfriamento), eletricidade térmica solar, e fabricação de combustível solar. (1)

2.2 Captação de energia solar

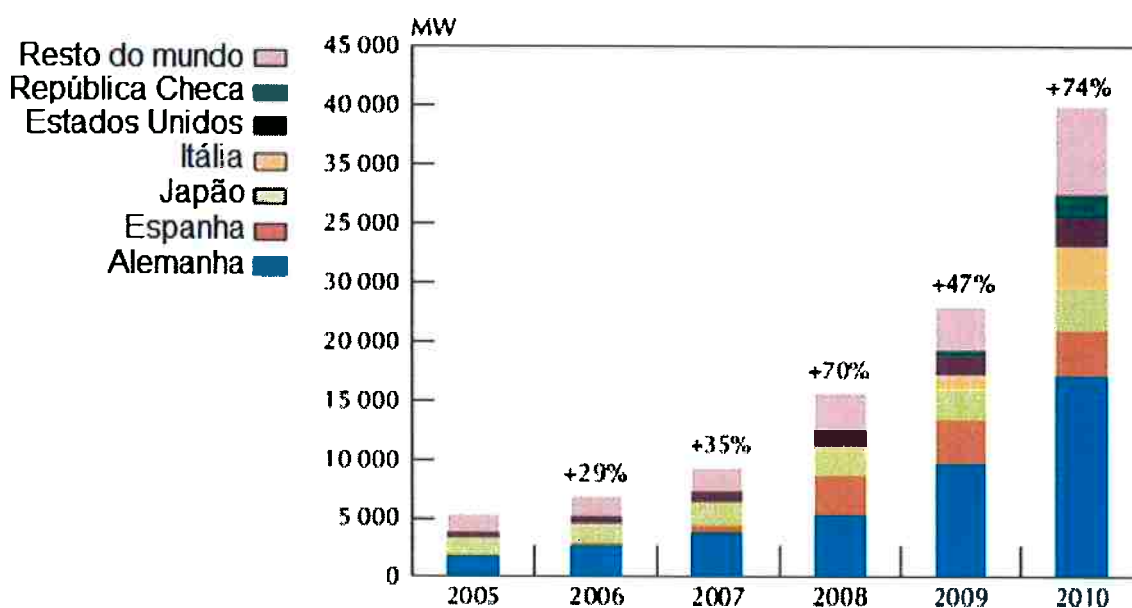
Gerar eletricidade livre de carbono não só eliminará as atuais emissões de dióxido de carbono envolvido na geração de energia, a partir de combustíveis fósseis, mas também ajudará a eliminar emissões resultantes do consumo direto de combustíveis fósseis nos setores de construção, indústria e transporte. A energia solar fotovoltaica está se desenvolvendo rapidamente e seus custos estão caindo tão rapidamente quanto. Eletricidade térmica solar fica para trás, mas, graças ao armazenamento de calor, oferece potencial considerável. Conforme seus mercados acessíveis expandem, essas tecnologias vão se tornando mais complementares que competidoras. (1)

A eletricidade é mais facilmente descarbonizada que outros combustíveis. Ela está, então, sujeita a ter um papel crescente em um mundo que luta para reduzir suas emissões de dióxido de carbono relacionadas à energia. (1)

O crescimento demográfico e econômico e maior eletrificação se combinarão para expandir os mercados para eletricidade renovável em geral, e eletricidade solar em particular, incluindo tanto a fotovoltaica quanto a térmica solar. (1) A tecnologia da energia solar fotovoltaica será apresentada a seguir.

2.3 Energia solar fotovoltaica

O crescimento do mercado de energia fotovoltaica global tem sido notável desde 2003, com uma taxa média de crescimento anual de 40% em 2009, e cerca de 135% em 2010. A capacidade instalada acumulada de energia fotovoltaica global cresceu de 0,1 GW em 1992 para 40 GW no fim de 2010, com 42% sendo instalada apenas em 2010 (Figura 4). (1)



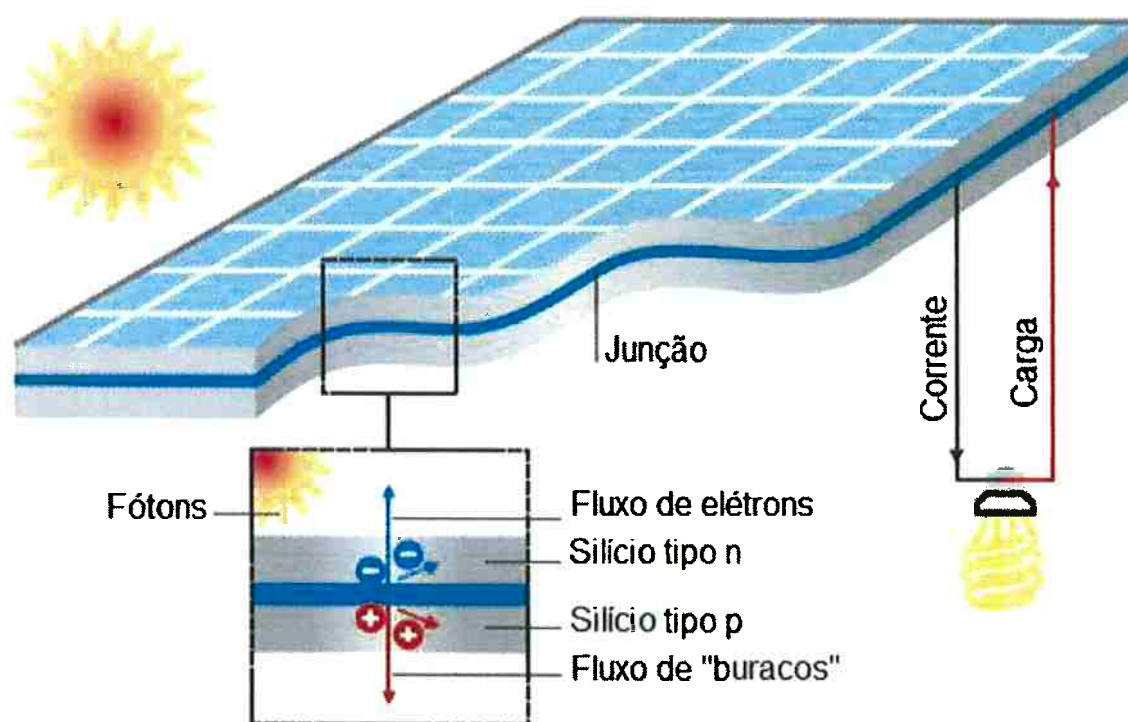
Fontes: IEA PVPS, BP Statistical Report, BNEF.

Figura 4: Capacidades de energia solar fotovoltaica acumuladas globais até 2010 (1)

A tecnologia da captação de energia solar fotovoltaica é conhecida há décadas, mas seu uso em larga escala começou apenas nos últimos anos, com taxas de crescimento impressionantes. A capacidade global instalada foi de 5 GW em 2005 para 40 GW em 2010. Os custos diminuíram rapidamente, e vão continuar a seguir essa tendência. A eletricidade fotovoltaica, já competitiva em alguns lugares do mundo, nesta década começará a competir pela geração de eletricidade em tempos de demanda alta em várias regiões do mundo. (1)

Células fotovoltaicas são dispositivos semicondutores que possibilitam a fôtons a retirada de elétrons de um reticulado molecular, deixando um par de elétron livre e "buraco". Eles são separados por um campo elétrico, gerando

corrente elétrica diretamente (Figura 5). Células fotovoltaicas são interconectadas para formar módulos fotovoltaicos com uma capacidade energética de até centenas de Watts. Módulos fotovoltaicos são então combinados para formar sistemas fotovoltaicos. (1)



Fonte: EPIA, 2011.

Figura 5: O efeito fotovoltaico (1)

Sistemas fotovoltaicos podem ser usados para aplicações *on-grid* e *off-grid*. Células fotovoltaicas individuais são montadas em módulos. Sistemas *off-grid* podem ou não precisar de um dispositivo de armazenamento energético tal como bateria para energia *back-up*. Algumas aplicações, como sistemas de irrigação alimentados por energia solar, tipicamente incluem reservatórios de água. (1)

Sistemas fotovoltaicos geralmente precisam de um inversor, que transforma a corrente direta dos módulos fotovoltaicos em corrente alternada. (1) Este é o tipo de transmissão de energia elétrica mais utilizada em redes de distribuição e em dispositivos elétricos.

Células fotovoltaicas, módulos e sistemas têm um ótimo histórico de progressivas reduções nos custos. Isto significa que a cada vez que a

capacidade instalada cumulativa dobrou, houve uma redução de custo para módulos de aproximadamente 20%. (1)

As várias tecnologias fotovoltaicas estão em diferentes níveis de maturidade – e todas possuem potencial significativo para melhoria. Mais pesquisas e desenvolvimento são necessários a longo prazo para acelerar as reduções de custos e permitir a transferência das tecnologias para a indústria, para desenvolver e melhorar essas tecnologias, e para criar novos conceitos e trazê-los para uso industrial. (1)

2.3.1 Silício cristalino

As tecnologias fotovoltaicas comerciais atuais são baseadas no silício cristalino em forma de *wafer* e filmes finos. As tecnologias de silício cristalino – monocristalino ou policristalino – atualmente dominam 85% do mercado. As células são fatiadas de moldes de silício altamente purificados. (1) A montagem de uma célula envolve a deposição sucessiva e, portanto, o estabelecimento de contato entre o silício dopado positivamente e o silício dopado negativamente. Essa montagem leva à criação de uma junção potencial com energia na faixa do espectro visível do sol. Na etapa seguinte, um filme anti-reflexivo é depositado e os contatos de metal são adicionados. (1)

Subsequentemente as células são então agrupadas em módulos e um vidro transparente é instalado na frente. Acrescenta-se a isso, um material a prova d'água (geralmente um polímero fino) na parte de trás, e frequentemente uma moldura ao redor. A parte de trás também pode ser feita de vidro para a luz poder atravessar o dispositivo. (1)

A vida útil dos módulos é geralmente garantida de 25 a 30 anos com um mínimo de 80% de eficiência. Células de silício monocristalino mostram eficiência – razão da energia elétrica produzida sobre a energia solar que é recebida – de 14% a 22%, e policristalino de 12% a 19%. Esses níveis de eficiência são geralmente dados em condições “padrão”, incluindo massa do ar de 1,5 (distância viajada pela atmosfera 50% maior que quando o sol está exatamente a pino) e 25°C de temperatura externa. Mas a eficiência de silício cristalino fotovoltaico diminui com o aumento dos níveis de temperatura. Eficiências do módulo cristalino são um pouco menores do que a eficiência das

células. Tecnologias de fabricação avançadas, como processos de texturização e sanduíches de filmes finos e cristalinos, prometem aumentar a eficiência. (1)

Embora as células de silício cristalino representem a maioria da tecnologia fotovoltaica madura, ainda há espaço para melhorias. Alguns objetivos importantes incluem reduzir ainda mais a espessura das células para o uso do silício altamente purificado, que é caro, ser menor que 5 g/W; reduzir os custos de energia e de trabalho dos processos de produção; aumentar a eficiência e vida útil das células; e reduzir os custos dos sistemas. (1)

2.3.2 Filmes finos

Filmes finos são feitos de semicondutores depositados em finas camadas sobre uma superfície. Há quatro categorias principais de filmes finos:

- silício amorfo, com eficiências de 4% a 8%;
- filmes de silício finos com multi-junção, feitos de uma célula de silício amorfo com camadas adicionais de silício amorfo e micro-cristalino, com eficiências de até 10%;
- cádmio-telúrio com eficiência de 11%; e
- cobre-índio-(di)selênio e cobre-índio-gálio-(di)selênio, com eficiências de 7% a 12%.

A fabricação de filmes finos foi bastante automatizada, o que diminuiu os custos. Filmes finos agora oferecem uma vida útil quase similar à do silício cristalino em forma de *wafer*. Eficiências mais baixas de filmes finos *versus* módulos de silício cristalino significam que uma área superficial maior é necessária para produzir a mesma quantidade de energia elétrica; contudo, a razão de kWh sobre kW do pico de capacidade depende apenas da energia solar. Uma vantagem de filmes finos não baseados em silício, importantes em climas quentes, é manutenção mais efetiva da eficiência da célula em temperaturas mais altas que as das células fotovoltaicas de silício. (1)

O uso de cádmio, um veneno e perigo ambiental, em filmes finos de células solares geralmente levanta preocupações. Mesmo tendo em vista que o resíduo de cádmio do processo de fabricação é recuperado, e estudos mostram que cádmio-telúrio em módulos vidro-vidro não seriam liberados durante incêndios. A reciclagem dos filmes finos de cádmio-telúrio é possível e

permite recuperação de 95% de cádmio e telúrio. Filmes de cádmio-telúrio são 2500 vezes mais eficientemente que baterias de níquel-cádmio em questão de fabricar eletricidade. Resumindo, o ciclo de vida das emissões de cádmio provenientes do uso de módulos fotovoltaicos de cádmio-telúrio são de 0,2 $\mu\text{g/kWh}$ a 0,9 $\mu\text{g/kWh}$ e resultam da eletricidade usada no processo quando é produzida por queima de carvão, que implica em emissões do ciclo de vida do cádmio de cerca de 3,1 $\mu\text{g/kWh}$. (1)

Módulos de filme fino podem ser feitos flexíveis e oferecem uma grande diversidade de tamanhos, formas e cores. Isso ajuda no desenvolvimento de aplicações específicas para integração em prédios, indo de adaptados aos prédios para integrados aos prédios. (1)

2.4 Filmes de grafeno

A busca de materiais de eletrodo com boa estabilidade, alta transparência e excelente condutividade é um objetivo crucial para a optoeletrônica. (3) O grafeno, material bidimensional de átomos de carbono, tem atraído muita atenção devido às suas extraordinárias propriedades elétricas e ópticas e espessura de escala atômica. Recentemente, o grafeno é tido como um candidato em potencial para aumentar a absorção, condutividade, e consequentemente eficiência, das células solares (2), o qualificando para aplicações em dispositivos futuros na optoeletrônica (3).

Três partes estão inclusas numa célula solar: contra eletrodo, fotoanodo e eletrólito. Platina é sempre usada como material de contra eletrodo devida a sua alta condutividade elétrica, ótima propriedade catalítica e excelente estabilidade. Assim, desenvolver um material de contra eletrodo de alta performance com preço bom é muito importante para a disseminação do uso de células solares. Para aumentar a eficiência de conversão elétrica das células solares, várias tentativas de impulsionar a performance do eletrodo tem sido feitas. A adição de grafita e nanotubos de carbono podem melhorar a habilidade de transporte de elétrons do fotoanodo. Similarmente, esses materiais de carbono também podem ser empregados como contra eletrodos

para substituir o eletrodo de platina (caro), por causa de sua boa condutividade, grande estabilidade e baixo custo. (2)

O carbono é barato e abundante, e na forma de grafeno, capaz de absorver luz em uma ampla faixa de frequência. O grafeno tem essencialmente a mesma composição química que o grafite, exceto que o grafeno é apenas uma folha de carbono, com um átomo de espessura. O grafeno é uma promessa como material eficiente, de produção barata, e o menos tóxico dentre os materiais alternativos a serem usados em células solares. (4)

O maior obstáculo, contudo, é a obtenção de um filme de grafeno de grande área, para que ele possa ser de alguma utilidade para coletar luz, que é tanto altamente condutivo e flexível. (5) Mas para utilizar a energia solar absorvida na forma de eletricidade, a folha não pode ser muito grande. Infelizmente, trabalhar com grandes folhas de grafeno é difícil, e o controle do tamanho é mais difícil ainda. Quanto maior a folha de grafeno, mais "pegajosa" ela é, o que a torna mais susceptível de atrair e de "grudar" nas outras folhas de grafeno. (4)

Existem diferentes estratégias para manter as folhas de grafeno isoladas umas das outras. A solução mais eficaz era baseada na exfoliação do grafite (abordagem *top-down*) em folhas e o seu envolvimento com polímeros, para torná-las isoladas umas das outras. No entanto, tal processo faz com que as folhas de grafeno tenham tamanhos aleatórios e muito grandes para absorver luz nas células solares. (4)

As folhas de grafeno podem ser preparadas por diversas técnicas incluindo exfoliação mecânica do grafite e redução do óxido de grafita exfoliada. A funcionalização do grafeno tem sido considerada importante para melhorar sua solubilidade e aplicações em dispositivos. (6)

Até agora, filmes de grafeno de uma grande área preparados usando GO obtidos por exfoliação química são ainda de grande valor, uma vez que são adequados para produção em larga escala, têm custo excepcionalmente baixo e podem se unir em filmes por processos de solução simples, como filtração, *spray coating* e *dip coating*. Em contraste, o grafeno obtido por outros métodos, incluindo exfoliação mecânica, crescimento epitaxial e deposição de vapor químico, é de alta qualidade mas quantidade limitada e é difícil de se

juntar para formar filmes. Todavia, grupos funcionais que contêm oxigênio ligados ao GO deixam o filme resultante quase um isolante. Assim, um processo eficaz de desoxigenação deve ser feito para tornar condutores os filmes de GO isolantes. (5)

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparação da solução de óxido de grafite

O grafite consiste de múltiplas folhas de átomos de carbono arranjadas uma sobre a outra. O grafeno, por sua vez, é uma folha plana desses átomos em ligação sp^2 densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal.

0,5 g de GO (óxido de grafeno) foi dissolvida em 100 mL de água destilada com 5 gotas de HCl. Essa solução é chamada de solução filtro e foi filtrada conforme a imagem abaixo. Água destilada foi utilizada no filtro para lavagem do GO.



Figura 6: Preparação da solução de GO

Esta nova solução, adicionada de 2mL de NH_4OH 27%, forma a solução que é colocada no ultrassom por 5 minutos para melhor dissolução dos reagentes, ilustrado na imagem abaixo.



Figura 7: Solução de GO no banho ultrassônico de alta potência

A solução é então separada em 8 tubos e colocada na centrífuga por 15 minutos. Essa solução final será usada para fazer os filmes de grafeno e ela tem 0,9 g/L.

3.2 Preparação da solução de prata

Esta tinta reativa de prata é altamente condutiva a temperatura ambiente, estável e livre de partículas (7). A solução de prata foi preparada de acordo com o procedimento descrito no artigo 7 das referências, mas em quantidades 3 vezes as indicadas no artigo. 3 g de $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ foram adicionadas a 7,5 mL de NH_4OH . A solução foi agitada para que os compostos se misturassem homogeneamente. Enquanto estava no banho ultrassônico, essa solução foi titulada com 0,6 mL de CH_2O_2 . Esta nova solução foi centrifugada a 2500 rpm durante 20 minutos. Depois de um descanso de um dia, as partículas de prata que não se decantaram na centrifugação agora sofreram decantação e a solução sobrenadante foi retirada com um filtro de 0,2 μm . Esta solução sobrenadante possuiu volume final de 7,8 mL, foi

armazenada a baixa temperatura e foi utilizada posteriormente para mistura com a solução de grafeno.

3.3 Preparação da solução de grafeno e prata

Foram feitas dois tipos de soluções de grafeno com prata. A primeira solução é de proporção molar 1 GO : 0,1 Ag, e a segunda 1 GO : 0,01 Ag. A seguir são especificados os cálculos feitos para obtenção das mesmas.

3.3.1 Solução 1 GO : 0,1 Ag

Utiliza-se cerca de 25 mL da solução de GO para deposição dos filmes no aparelho de dip coating. Dessa maneira, como a solução de GO possui 0,9 g/L, necessita-se de 22,5 mg de GO. Sabendo que a massa atômica do carbono é 12 e da prata é 108, na proporção molar de 1 GO : 0,1 Ag essa relação é de 12 de carbono para 10,8 de prata. Assim, como a massa de GO necessária é de 22,5 mg, a de prata será 20,25 mg.

O acetato de prata, reagente usado para confecção da solução do item 3.2, possui 167 g/mol. Conforme descrito nesse mesmo item, foram utilizadas 3g, o que indica 0,01796 mol. Como a prata tem 108 g/mol, 0,01796 mol indica 1,94 g de prata na solução toda feita anteriormente. Essa solução possui volume de 7,8 mL, indicando assim que para 20,25 mg de prata que são necessários, um volume de 0,08 mL da solução é necessário.

Portanto, um volume de 0,8 mL foi retirado com uma pipeta da solução de prata e adicionado a 25 mL da solução de grafeno para confecção da solução de proporção molar 1 GO : 0,1 Ag.

3.3.2 Solução 1 GO : 0,01 Ag

A nova proporção molar de 1 GO : 0,01 Ag pode ser obtida misturando a décima parte da solução de 1 GO : 0,1 Ag com a quantia certa da solução pura de GO, ou seja, sendo composta de 1/10 da solução 1 GO : 0,1 Ag e 9/10 da

solução pura de GO. Assim, como a solução final de 1 GO : 0,1 Ag possuía 25 mL, 2,5 mL foram retirados desta solução com auxílio de uma pipeta, que foram adicionados a 22,5 mL (9 vezes 2,5) da solução de GO. Essa é a solução final de proporção molar 1 GO : 0,1 Ag.

3.4 Limpeza de lâminas

As lâminas de vidro que foram usadas para substratos dos filmes foram primeiramente lavadas com detergente, mergulhadas e agitadas alternadamente em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, cerca de 3 vezes de 10 segundos em cada um. Depois de enxaguadas com água destilada, a borda da lâmina que ficará em contato com a pinça do dip coating e que não será cobrida com filme é seca com um papel toalha. Isto é feito para posteriormente evitar que ao retirar a lâmina com filme já depositado da pinça a água escorra e danifique o filme. A seguir, as lâminas de vidro foram colocadas no aparelho de dip coating para serem mergulhadas na solução que formará o filme.

3.5 Deposição dos filmes – *dip coating*

O aparelho de *dip coating* consiste basicamente em uma pinça que segura o substrato que será mergulhado em uma solução, a qual formará um filme ao redor do substrato. Uma fonte de corrente contínua alimenta um pequeno motor, que através de engrenagens no topo do aparelho faz a pinça descer, parar ou subir.



Figura 8: Aparelho de *dip coating* montado para trabalho

No caso dos filmes confeccionados para este trabalho, o que varia de um filme para outro do mesmo material é a espessura da camada formada, isto é, o número de vezes que o substrato foi mergulhado na solução. Para filmes de 1 camada, o substrato foi mergulhado uma vez na solução por 30 segundos e depois secos por 4 minutos (2 minutos para cada lado do substrato) em uma lâmpada halógena de 500W. Para filmes de 2 camadas, o substrato foi mergulhado uma vez na solução por 30 segundos e esperou-se 60 segundos até mergulhá-lo novamente na solução para formação da segunda camada. Em seguida, realizou-se o mesmo processo de secagem que para o filme de 1 camada. Para filmes de 3 camadas, foi realizado o mesmo procedimento de deposição e secagem do filme de 2 camadas, e então o filme foi mergulhado novamente por 30 segundos na solução para formar a terceira camada e

secado na lâmpada. Deve-se ressaltar que é sempre recomendável retirar o excesso de líquido que se acumula na parte inferior da lâmina, devido à gravidade, pressionando a lâmina contra um papel toalha. Assim, as chances dos filmes serem mais homogêneo são maiores.

3.6 Redução dos filmes

Neste ponto, já se tem os diferentes filmes com GO, mas ele ainda não é condutor porque ainda não foi reduzido. Grupos epóxi e hidroxila são os principais grupos funcionais que contêm oxigênio presentes no GO. Deste modo, a chave para a redução do GO consiste na melhor forma de remover de maneira eficiente os grupos epóxi e hidroxila. Agentes de halogenação, como o HI, são agentes redutores ácidos que podem catalizar a reação de abertura de anel dos grupos epóxi e convertê-los em grupos hidroxila. Estudos anteriores mostram que a reação de halogenação do álcool pode ser realizada em aquecimento moderado (menor ou igual a 100°C), resultando na substituição de grupos hidroxila por átomos de halogênio. Recentemente, Elias et al. (5) reportaram a hidrogenação reversível do grafeno, na qual átomos de hidrogênio podem ser anexados e removidos do grafeno sem destruir o reticulado de carbono. (5)

A energia de ligação entre um átomo de carbono e um de halogênio é menor que a entre carbono e hidrogênio, fazendo com que o halogênio possa ser mais facilmente removível que o hidrogênio do plano basal do carbono. Portanto, uma redução de filmes de GO altamente eficaz por ácidos de halogênios é esperada. O possível mecanismo de reação é apresentado abaixo: (5)

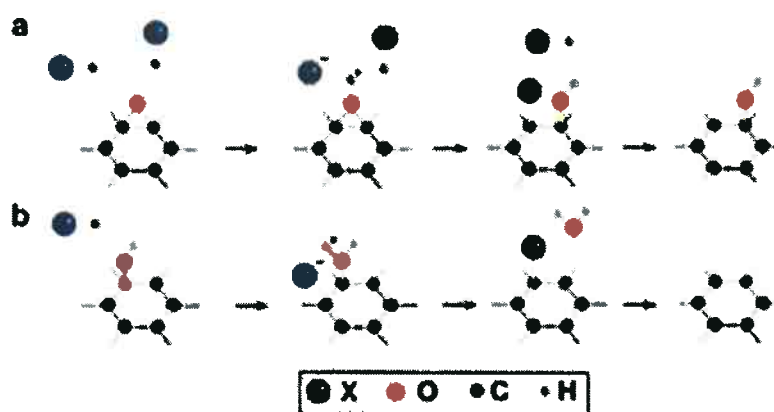


Figura 9: Mecanismo proposto de reação da redução do GO por ácidos de halogênios (5)

Na linha especificada por “a”, observa-se a reação de abertura de anel de um grupo epóxi. Já em “b”, há uma reação de substituição de um grupo hidroxila por um átomo de halogênio. (5)

O iodo (ácido iodídrico) foi escolhido como representante dos halogênios, uma vez que a energia de ligação entre carbono e iodo é a mais baixa entre as ligações entre carbono e halogênios. O HI como agente redutor do filme de GO pode fazê-lo atingir uma razão atômica C/O acima de 12 e uma condutividade elétrica de 298 S/cm, mais alta do que os dos filmes de GO reduzidos por hidrazina e por boroidreto de sódio. Além disso, esse processo de redução pode manter a boa integridade e a flexibilidade e, possivelmente, até melhorar a resistência e ductilidade dos filmes de GO originais. (5)

Primeiramente, tentou-se mergulhar os filmes na solução de HI, que é um procedimento comum para filmes reduzidos com hidrazina. Porém, depois que os filmes ficavam imersos por cerca de 3 segundos, algumas partes eram lixiviadas pelo HI. Como uma alternativa, adotou-se o método de redução pelos vapores de HI. As amostras de filmes de GO estiveram em contato com o vapor do HI por aproximadamente 3 dias dentro de um recipiente fechado, como mostrado a seguir:



Figura 10: Recipiente no qual os filmes estão expostos ao vapor de HI

3.7 Caracterização dos filmes

3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O objetivo desta análise é obter micrografias dos filmes produzidos, através do microscópio eletrônico de varredura 6460LV da Jeol pertencente ao Instituto de Química da USP.

O MEV analisa a superfície de amostras baseado em feixes de íons ou de elétrons. Ele trabalha em vácuo e pode resolver imagens de até 1 nm, mas, em geral, dependendo da energia do feixe de elétrons, algum efeito destrutivo para a amostra é esperado. Além disso, um MEV não é capaz de dar uma boa informação sobre profundidade. Foram feitas micrografias de algumas amostras de filmes para análise de suas superfícies.

3.7.2 Espectroscopia UV/Visível

O objetivo desta medida é registrar espectros de absorbância e transmitância dos filmes produzidos, através do espectrofotômetro de UV/Visível Cary 50 Conc pertencente ao Laboratório de Engenharia de Macromoléculas, do PMT-USP.

A espectroscopia na região do UV/Visível refere-se à espectroscopia de absorção/transmissão de luz da região do espectro eletromagnético investigado. Moléculas que contêm elétrons π ou elétrons não-ligados (elétrons n) podem absorver energia na forma de luz ultravioleta ou visível. Essa radiação excita esses elétrons para orbitais moleculares não-ligantes de mais alta energia. Quanto mais facilmente os elétrons são excitados, maior o comprimento de onda de luz que ele pode absorver. (8)

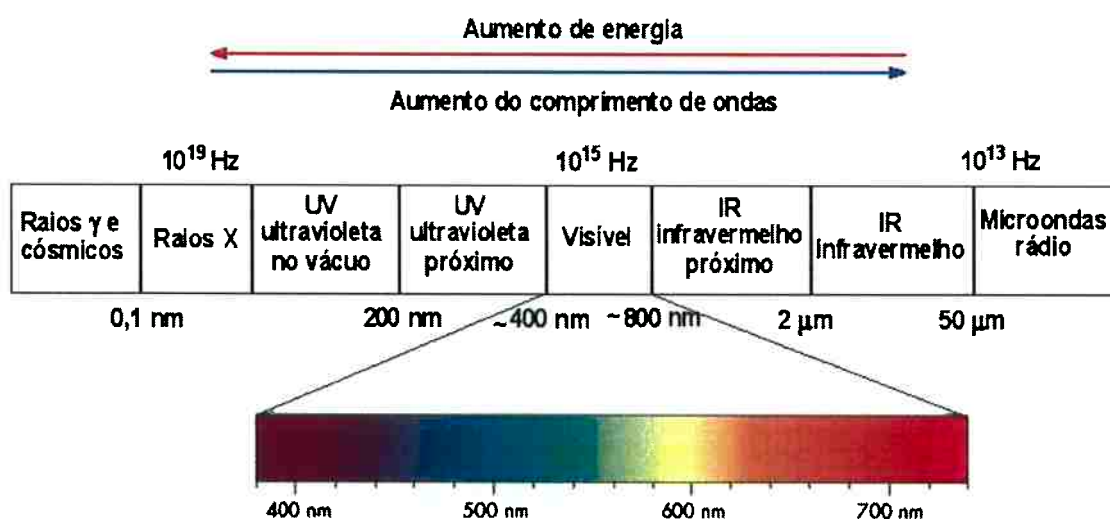


Figura 11: Espectro Eletromagnético de radiações

Foram medidos espectros de transmitância (T%) e absorbância dos filmes em função do comprimento de onda (intervalo de 250 a 800 nm).

3.7.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Esta análise visa obter espectros de infravermelho dos filmes, através do Espectrômetro CARY 500 UV – Vis NIR do Laboratório de cristais iônicos, filmes finos e datação do Instituto de Física da USP. As análises foram feitas com número de onda variando de 4000 a 400 cm^{-1} .

O FTIR é um ótimo método para espectroscopia de infravermelho. Neste tipo de espectroscopia, a radiação infravermelha atravessa a amostra. Uma parte da radiação infravermelha é absorvida pela amostra e outra parte passa através dela (é transmitida). O espectro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando uma impressão digital molecular da amostra. Como uma impressão digital, duas estruturas moleculares únicas não produzem o mesmo espectro infravermelho. (9) A radiação emitida será absorvida quando esta for compatível com a frequência vibracional da molécula. A molécula precisa sofrer uma variação do seu momento bipolar durante a vibração para que essa vibração apareça no espectro infravermelho. Depois que cada contribuição eletrônica for separada, cada molécula tem uma energia vibracional interna, que pode ser expressa em termos de coordenadas e forças das ligações entre os átomos que constituem a molécula.

Isto torna a espectroscopia de infravermelho útil para diversos tipos de análises. O FTIR pode identificar materiais desconhecidos, determinar a qualidade ou consistência da amostra e determinar a quantidade dos componentes em uma mistura. (9) Seu esquema de funcionamento pode ser visto na figura abaixo.

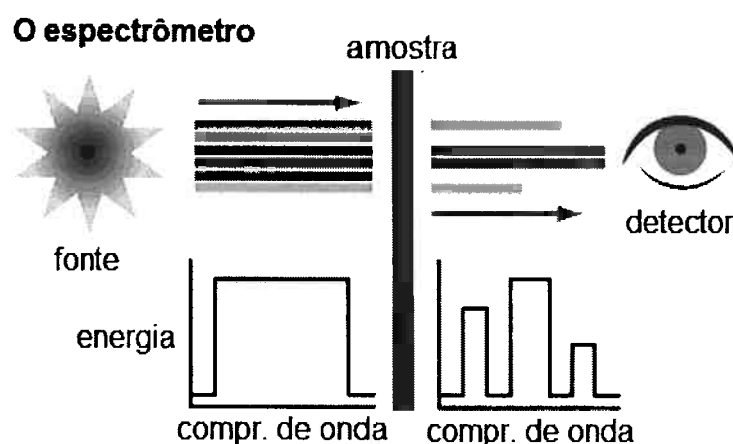


Figura 122: Esquema de funcionamento do espectrômetro de infravermelho (9)

3.7.4 4 pontas

O objetivo deste método é obter os valores de resistência de folha dos filmes produzidos, através de um equipamento pertencente ao Laboratório de Sistemas Integráveis, da Escola Politécnica da USP.

A técnica de medida de quatro pontas é um método não destrutivo. A grande vantagem do método é a simplicidade da medida, incluindo-se o fato de não ser necessário um bom contato ohmico entre o eletrodo e a amostra. (10)

A geometria das pontas usualmente empregada na medida de quatro pontas é mostrada abaixo:

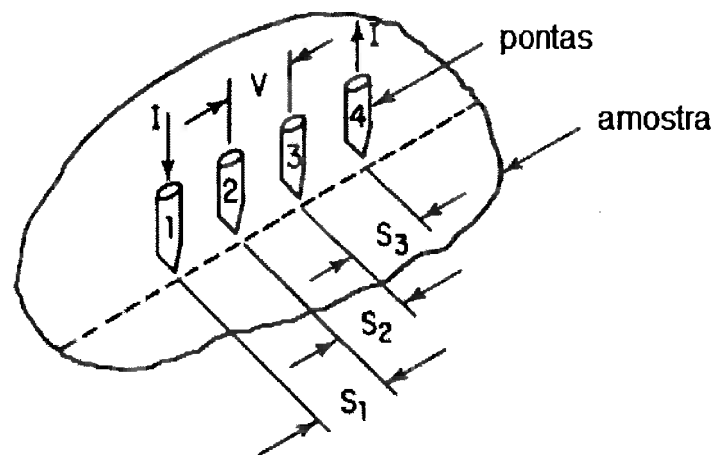


Figura 13: Geometria empregada na medida de quatro pontas (10)

Quatro eletrodos são dispostos linearmente. A corrente é injetada através de dois dos eletrodos e é medida a tensão sobre os outros dois. A configuração mais usual é utilizar os dois eletrodos externos para injetar a corrente e os dois internos para medir a queda de tensão, mas em princípio qualquer uma das possíveis combinações pode ser usada. (10)

4 Resultados e Discussão

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Primeiramente, o filme de rGO com 1 camada foi analisado e a micrografia obtida se encontra abaixo.

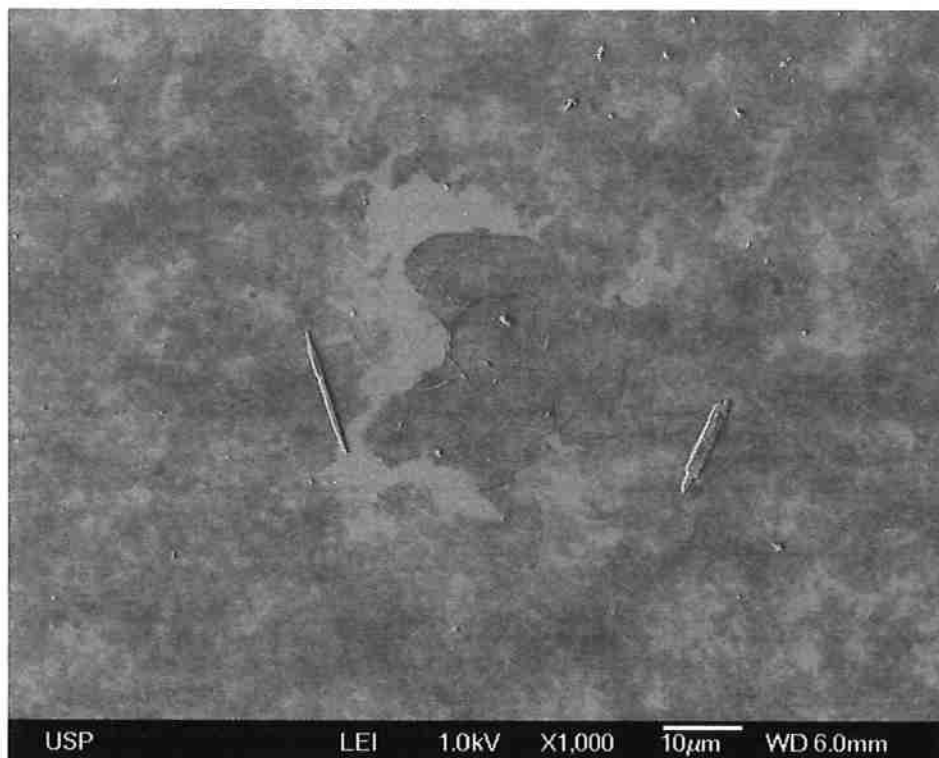


Figura 14: Micrografia do filme de rGO de 1 camada com 1000 vezes de aumento

O centro desta micrografia foi retratado com maior aumento a seguir.

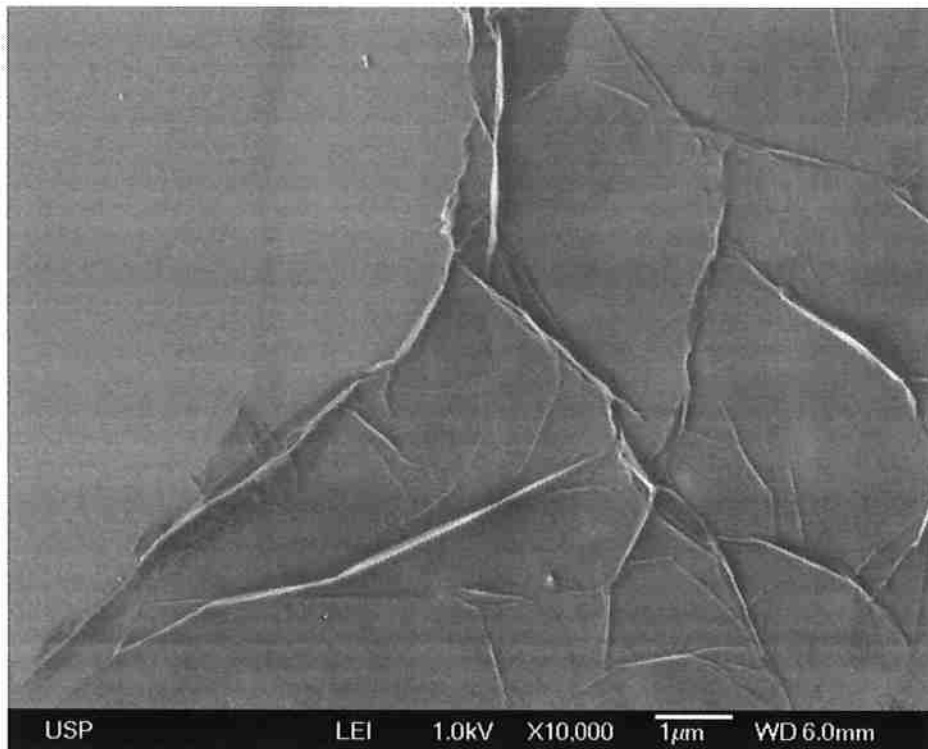


Figura 15: Micrografia do filme de rGO de 1 camada com 10000 vezes de aumento

Do lado esquerdo nota-se a ausência de filme, mas do direito ele pode ser identificado. Uma possível explicação é que o filme “encolheu” e arrebitou, por isso está enrugado. Isso também pode ter ocorrido por o filme ter apenas uma camada, menos espessa e conseqüentemente menos resistente. Contudo, essa é uma região específica do filme. De um modo geral, nota-se um filme que cobre toda a superfície e é razoavelmente homogêneo, como mostrado abaixo:

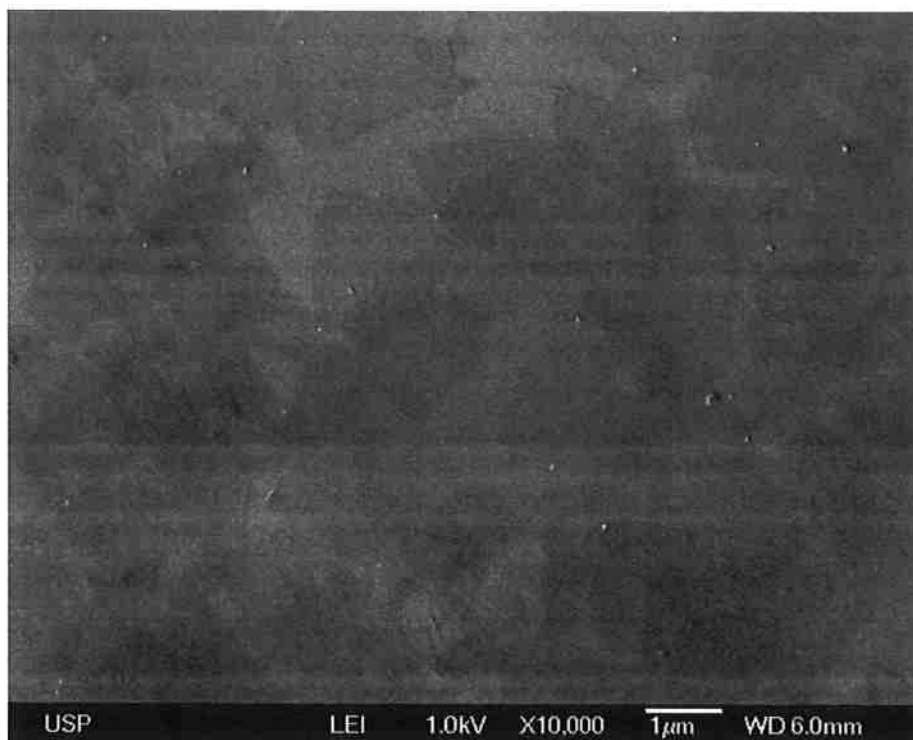


Figura 16: Micrografia do filme de rGO de 1 camada com 10000 vezes de aumento

A uniformidade e homogeneidade podem ser notadas nessa micrografia, com alguns pontos de poeira. As áreas de diferentes tons de cinza são as folhas de grafeno, umas sobre as outras, e os pontos pequenos são grãos de poeira.

A amostra de rGO com 3 camadas se mostrou também bastante uniforme e homogênea. Abaixo se encontra sua micrografia com aumento de 1000 vezes. Os pequenos pontos também são poeira.

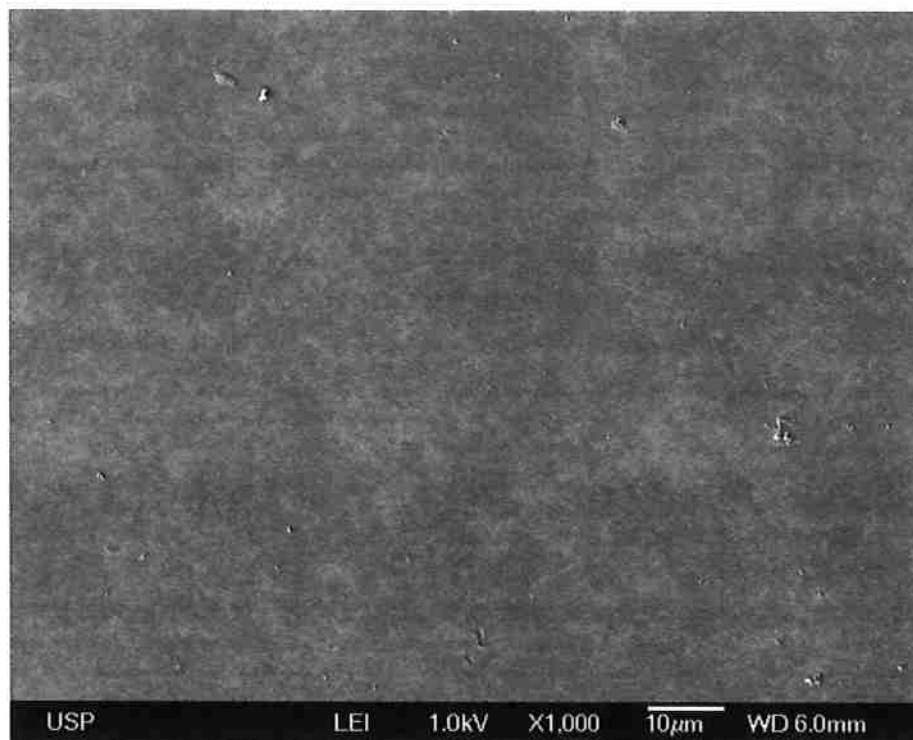


Figura 17: Micrografia do filme de rGO de 3 camadas com 1000 vezes de aumento

Essa mesma amostra é mostrada abaixo, em 10000 vezes de aumento.

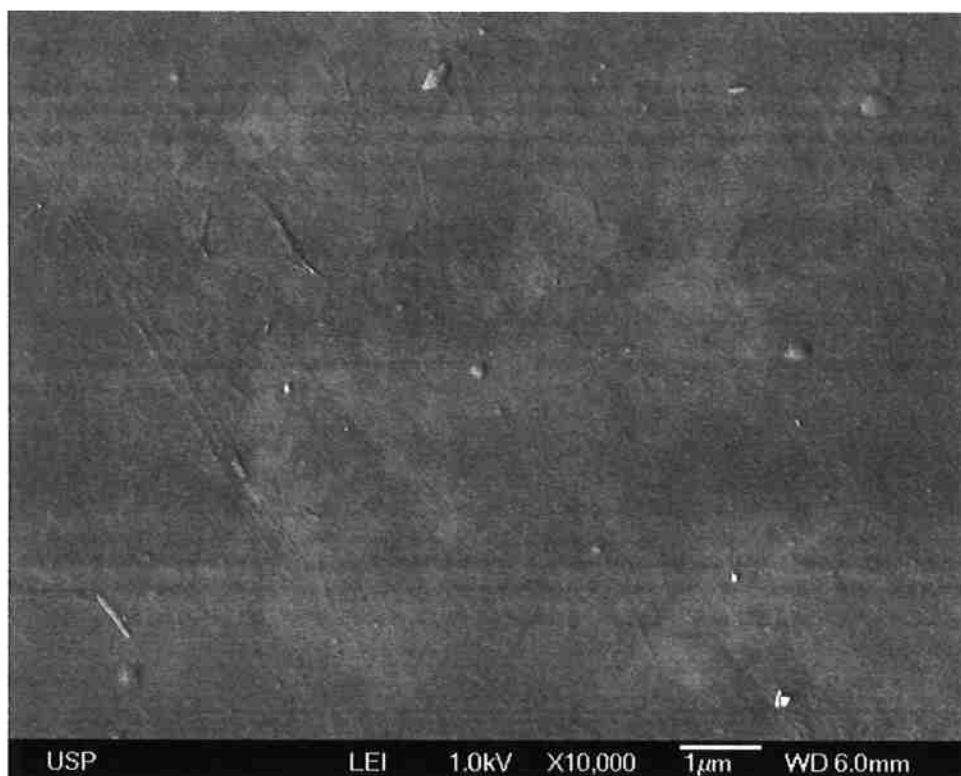


Figura 18: Micrografia do filme de rGO de 3 camadas com 10000 vezes de aumento

Em ambas as micrografias foi possível comprovar também que o filme é bastante homogêneo e uniforme. É possível notar também que toda a superfície está recoberta pelo filme.

Foi analisada também a amostra da proporção 1GO:0,1Ag de 1 camada. Abaixo seguem as micrografias de 1000 e de 10000 vezes de aumento.

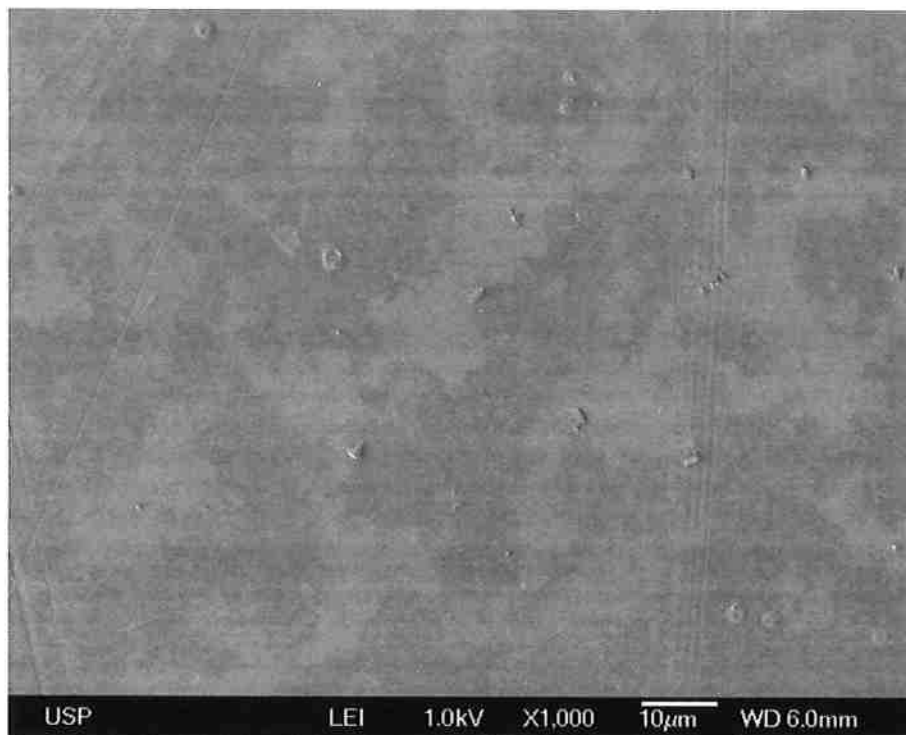


Figura 19: Micrografia do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada com 1000 vezes de aumento

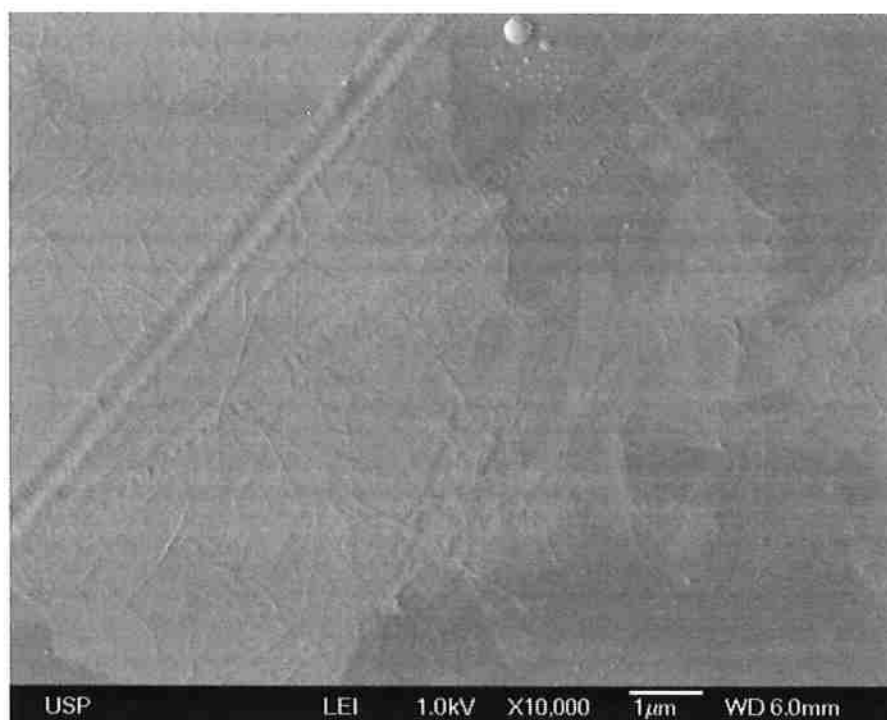


Figura 20: Micrografia do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada com 10000 vezes de aumento

Em ambas as micrografias os filmes mantiveram as características da superfície dos filmes de rGO sem adição de prata. Os riscos da primeira micrografia podem ser atribuídos a deformidades no substrato (vidro de microscopia óptica comum). A diferença principal vista foram os pequenos aglomerados. Por isso, uma terceira micrografia foi feita de um desses aglomerados, e seu EDS analisado.



Figura 21: Micrografia do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada com 10000 vezes de aumento

Para o EDS, foram selecionados 3 pontos diferentes conforme a imagem abaixo, e os espectros também estão a seguir:

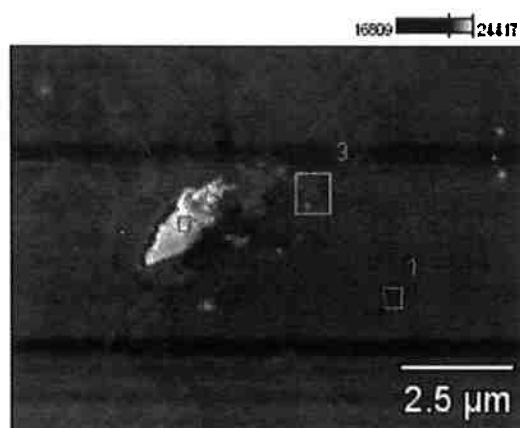


Figura 22: Aglomerado presente no filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada e os pontos a serem analisados em seu EDS

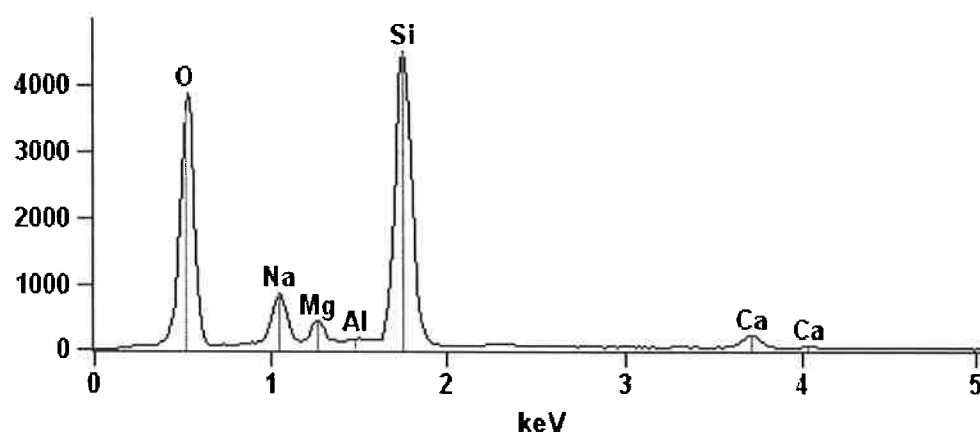


Figura 23: EDS do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada no ponto 1

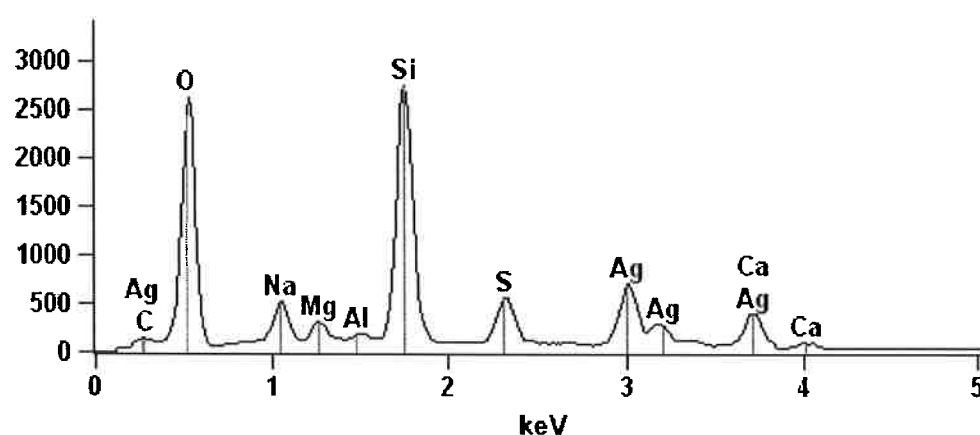


Figura 24: EDS do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada no ponto 2

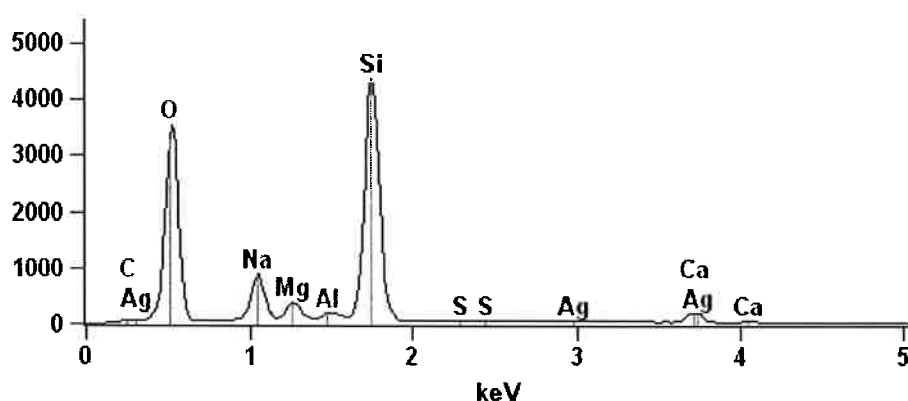


Figura 25: EDS do filme de 1GO:0,1Ag de 1 camada no ponto 3

Em todos os espectros pode-se observar Si, O, Na e Ca, devido a elementos presentes no vidro. No ponto 1 não há picos referentes a prata, mas nos pontos 2 e 3 esses picos foram identificados, sendo os do ponto 2 maior que do ponto 3. Sendo assim, é possível concluir que os aglomerados são a prata presente no filme.

4.2 Espectroscopia UV/Visível

4.2.1 Absorbância

O espectro total obtido foi do comprimento de onda de 250 a 800 nm.

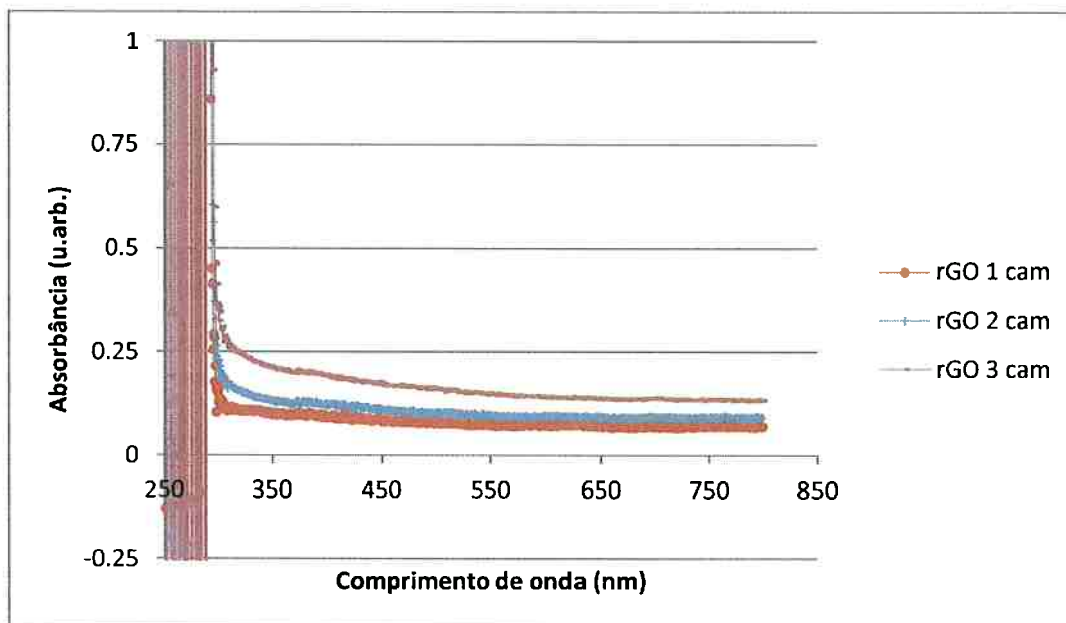


Figura 26: Espectro de absorvância do rGO

O detalhe deste espectro, de 290 a 440 nm, encontra-se abaixo:

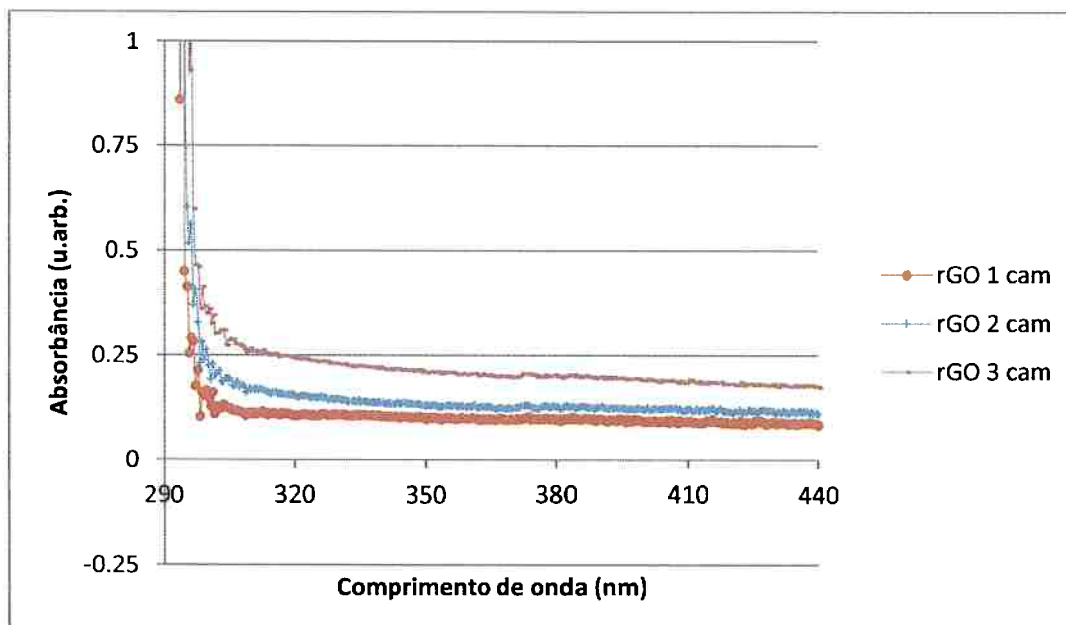


Figura 27: Detalhe do espectro de absorvância do rGO

Dos gráficos, nota-se que o filme de 1 camada apresentou menor absorbância (já que é mais transparente). Quando em contato com o filme, uma parte da luz é transmitida, outra parte absorvida e outra parte refletida. Em um filme de 3 camadas, por exemplo, a quantidade de luz transmitida pela primeira camada à segunda é maior que a transmitida da segunda para a terceira, e assim por diante (devido à reflexão e absorção da luz pelos filmes), aumentando a absorbância com o número de camadas do filme. Além disso, conforme o comprimento de onda da luz aumenta, a absorbância da amostra vai diminuindo.

Quanto às amostras de 1GO:0,01Ag, seu espectro completo de 250 a 800 nm se encontra a seguir:

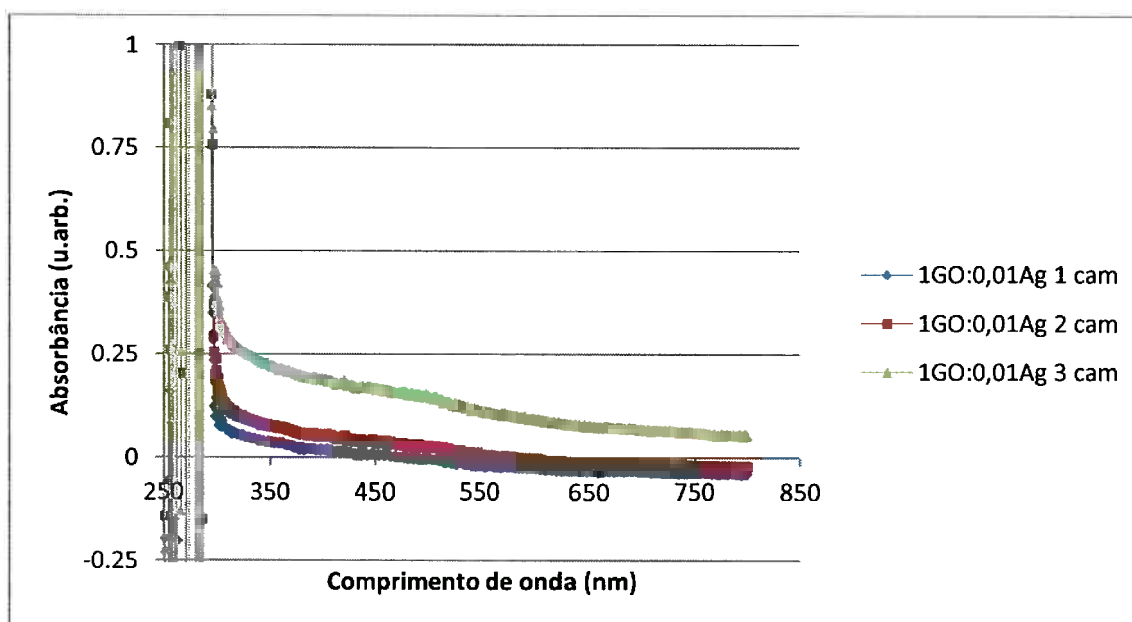


Figura 28: Espectro de absorbância do 1GO:0,01Ag

O detalhe deste espectro, de 350 a 650 nm, segue abaixo:

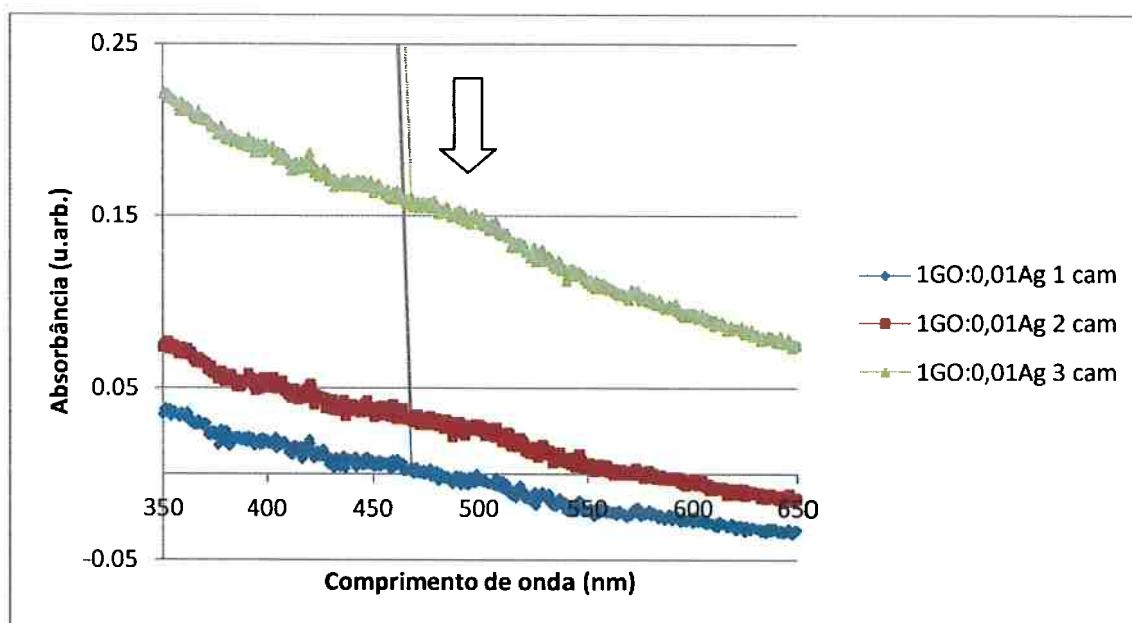


Figura 29: Detalhe do espectro de absorvância do 1GO:0,01Ag

Diferentemente do filme apenas de rGO, agora é possível notar um “ombro” no espectro (indicado pela seta). Esse “ombro” sugere a presença do efeito plasmon. A interação da luz com os elétrons livres do metal (prata) origina oscilações coletivas da densidade de carga. A intensificação do campo elétrico local é maximizada quando a frequência de luz estiver em ressonância com o plasmon da nanopartícula. (12) As oscilações na densidade de carga da superfície estão ilustradas abaixo, com as linhas de campo elétrico. A intensidade do campo elétrico decai exponencialmente com a distância da superfície (13).

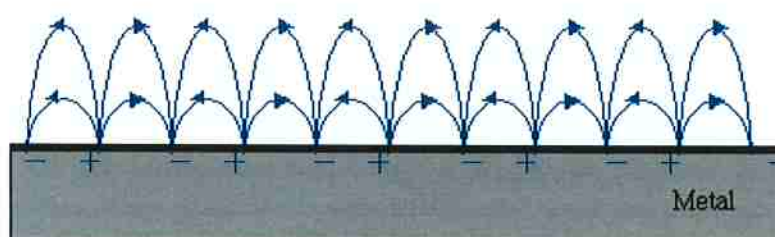


Figura 30: Plasmões em um metal (13)

Isto só ocorre em superfícies metálicas com características específicas, como alta refletividade na região do visível e rugosidade superficial submicroscópica (estruturas de dimensão 10 a 100 nm), especialmente em filmes finos que contêm metais em forma de ilhas (12), todas presentes nos

filmes depositados de grafeno com prata. Uma possível anisotropia no crescimento de partículas pode ter causado mais picos que se atribuem inicialmente ao efeito plasmon.

Quanto às amostras de 1GO:0,1Ag, seu espectro completo de 250 a 800 nm se encontra a seguir:

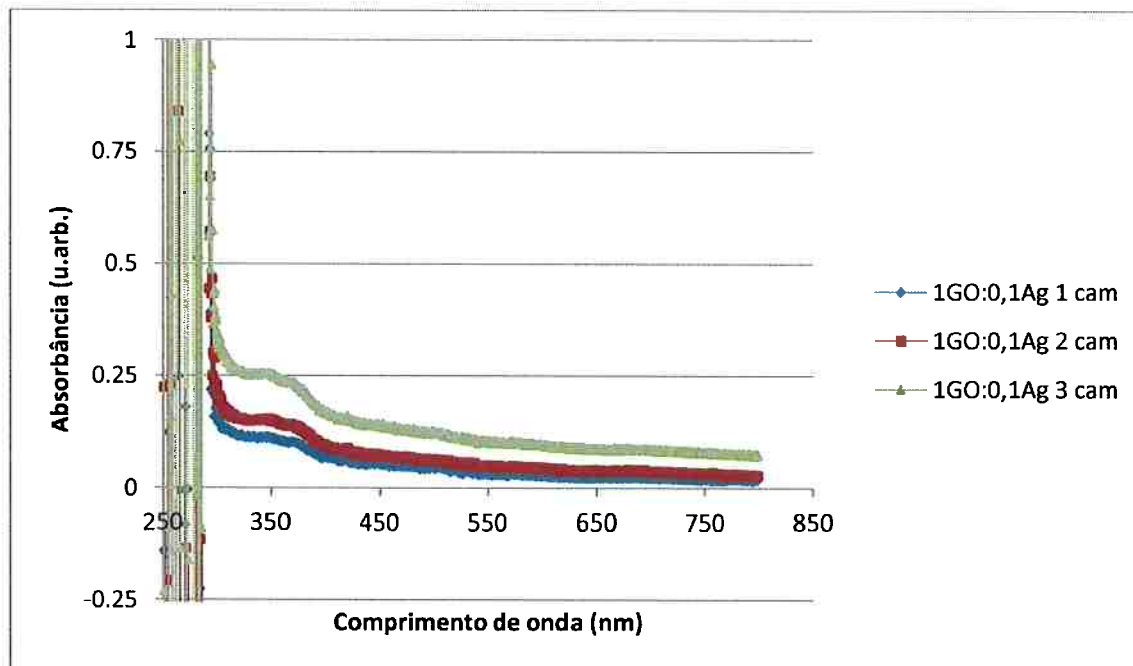


Figura 31: Espectro de absorvância do 1GO:0,1Ag

O detalhe deste espectro, de 290 a 470 nm, segue abaixo:

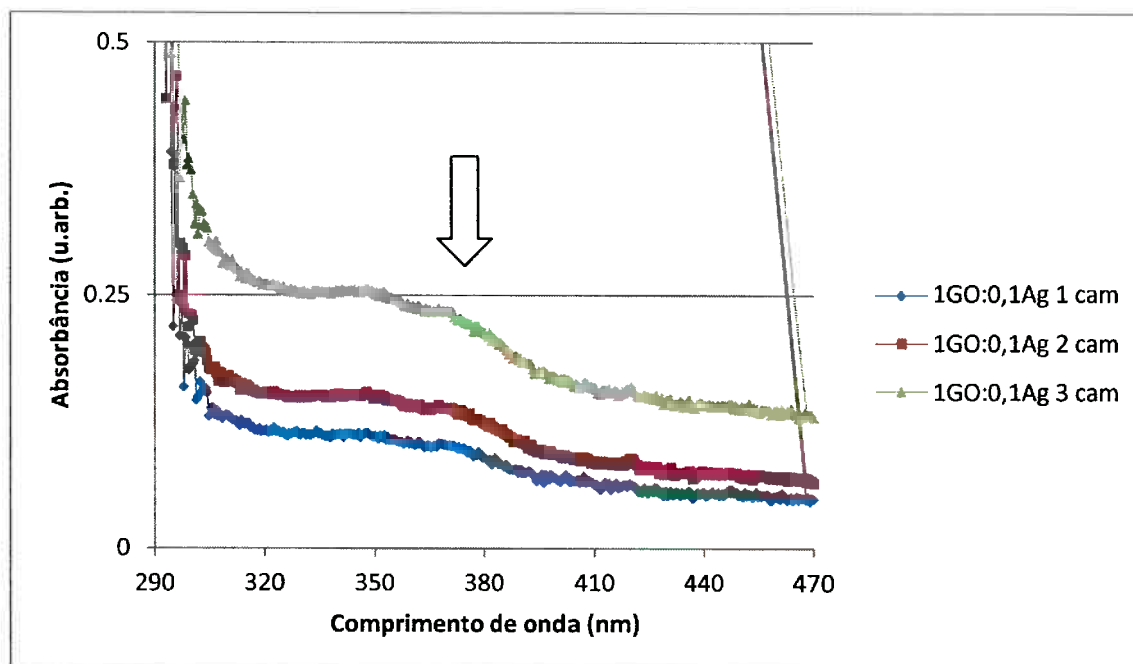


Figura 32: Detalhe do espectro de absorvância do 1GO:0,1Ag

Esse espectro também sugere a presença de plasmons (região em questão indicada por seta). A diferença é que agora com dez vezes mais prata que a amostra anterior, há mais chances de os plasmons ocorrerem.

Em todos os casos, os filmes de 1 camada possuíam menor absorbância, por serem mais transparentes e transmitirem mais luz. Porém, para saber qual dos três tipos de filme possui a menor absorbância, é preciso fazer uma comparação:

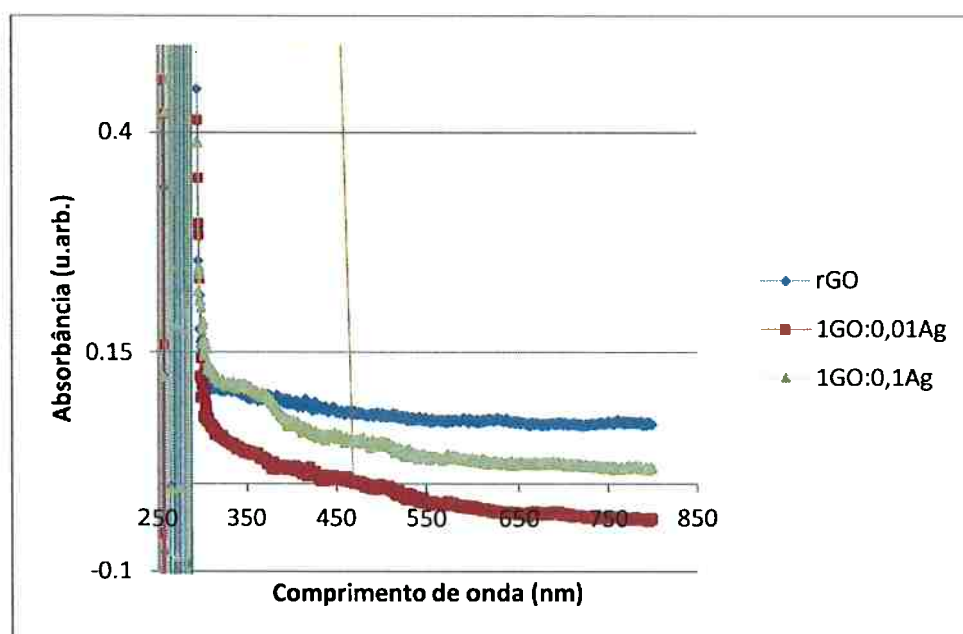


Figura 33: Comparação dos espectros de absorbância dos filmes de 1 camada

Portanto, o filme que apresenta menor absorbância é o 1GO:0,01Ag com uma camada depositada.

4.2.2 Transmitância

Baseando-se na lei de Lambert-Beer, os filmes devem obedecer à seguinte fórmula: $A = -\log (\%T/100)$, sendo A a absorbância e %T a porcentagem de transmitância.

Para os filmes de rGO, de 250 nm a 800 nm de comprimento de onda tem-se:

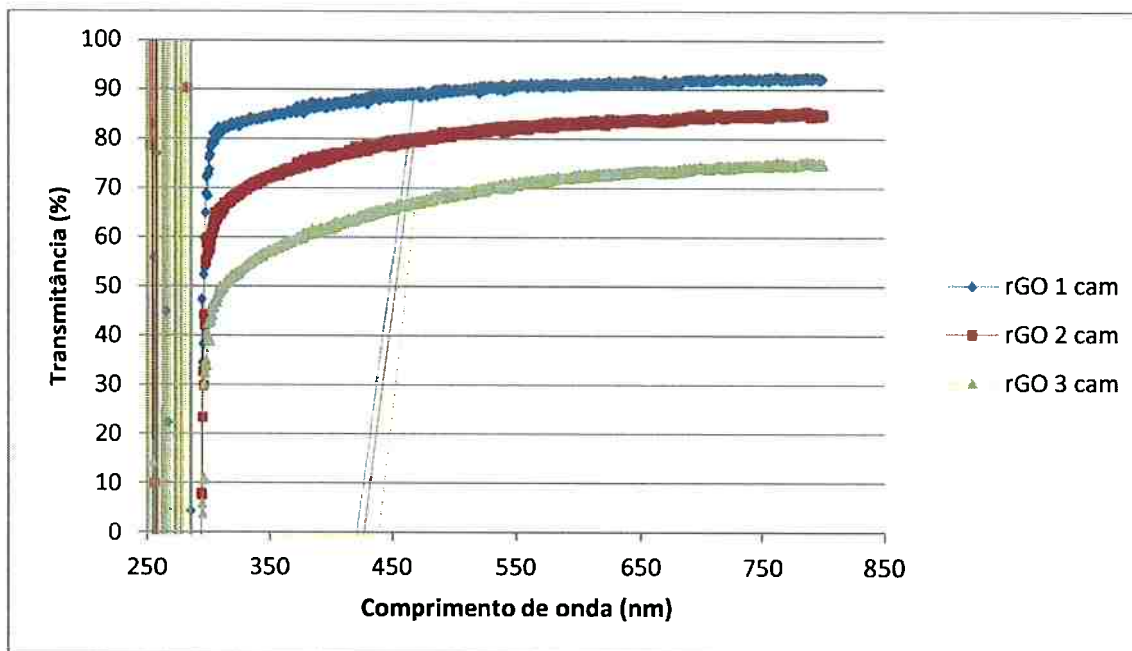


Figura 34: Espectro de transmitância do rGO

O detalhe deste espectro, de 290 nm a 390 nm, segue a seguir:

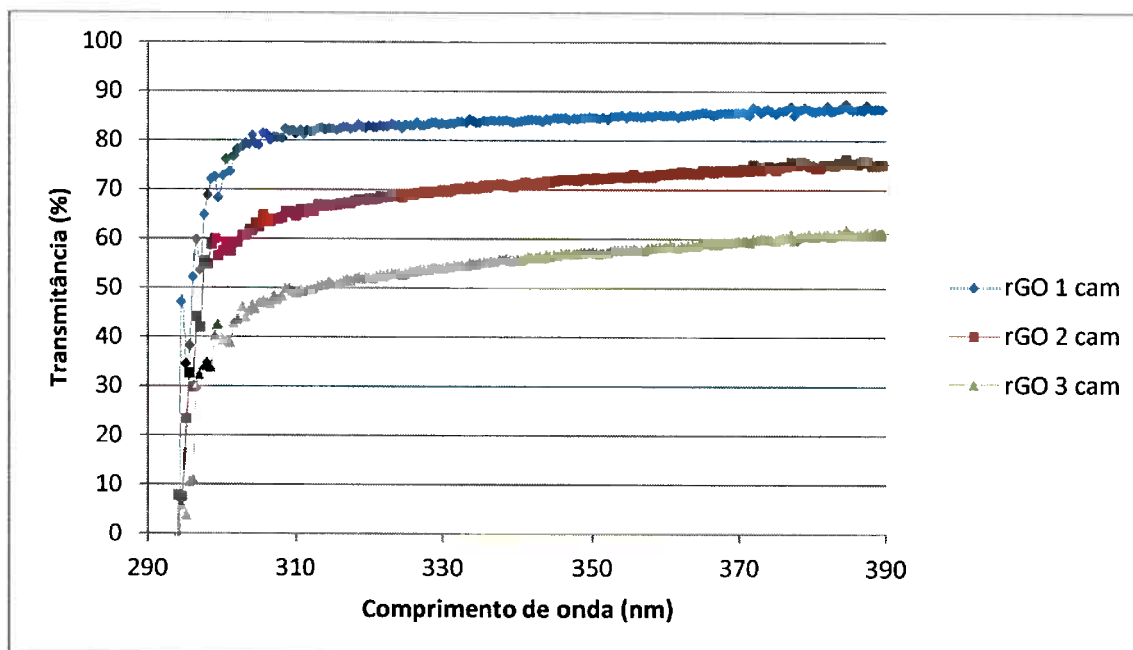


Figura 35: Detalhe do espectro de transmitância do rGO

Dos gráficos, nota-se que o filme de 1 camada possui maior transmitância, por ser mais transparente. Além disso, conforme o comprimento de onda aumenta, maior a transmitância do filme.

Para as amostras de 1GO:0,01Ag, o espectro de transmitância completo de 250 a 800 nm se encontra a seguir:

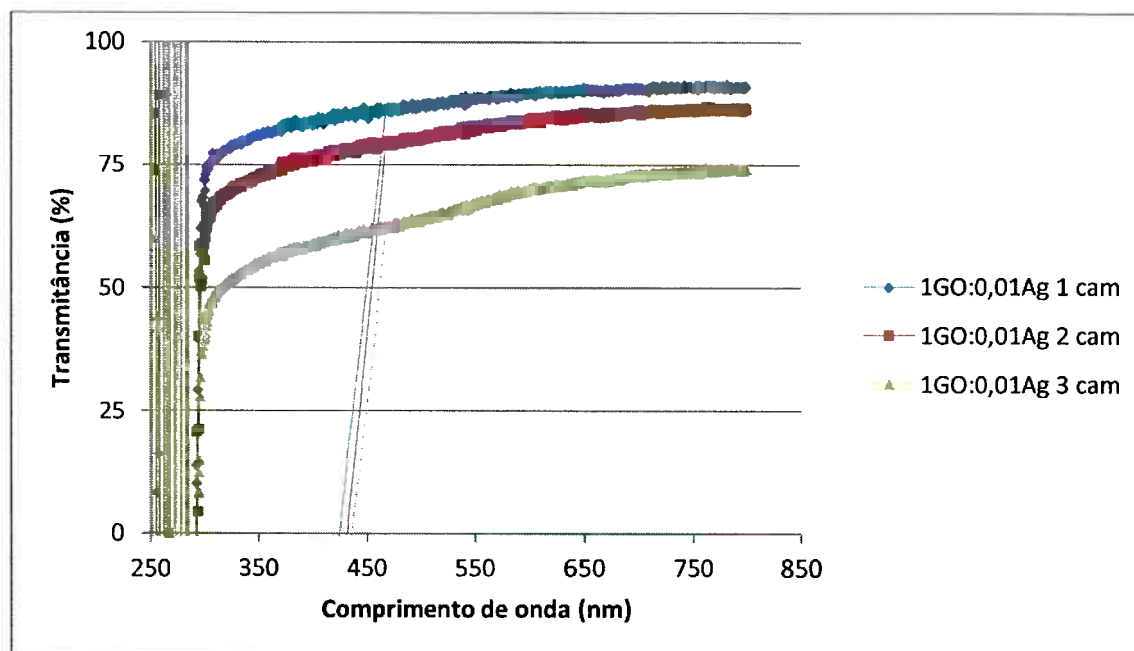


Figura 36: Espectro de transmitância do 1GO:0,01Ag

O detalhe deste espectro, de 300 nm a 700 nm, segue abaixo:

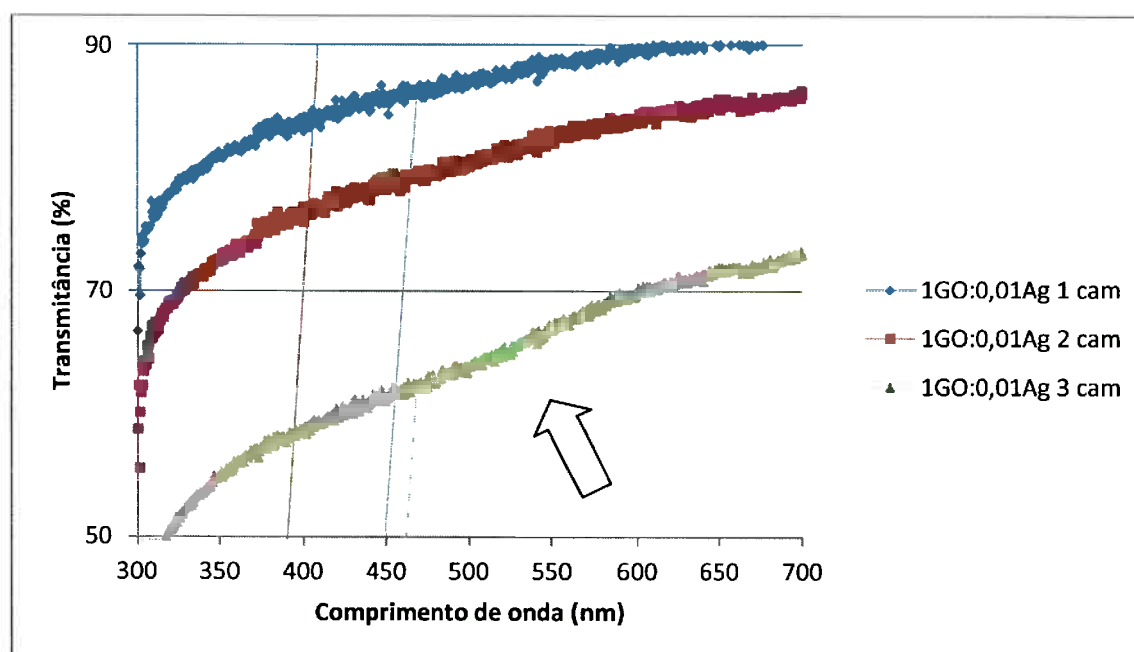


Figura 37: Detalhe do espectro de transmitância do 1GO:0,01Ag

Assim como nos espectros de absorção, o “ombro” (indicado por uma seta) aqui também sugere a presença de plasmons (explicados detalhadamente no item 4.2.1.).

Finalmente, para as amostras de 1GO:0,1Ag, segue a seguir o espectro de transmitância completo de 250 nm a 800 nm:

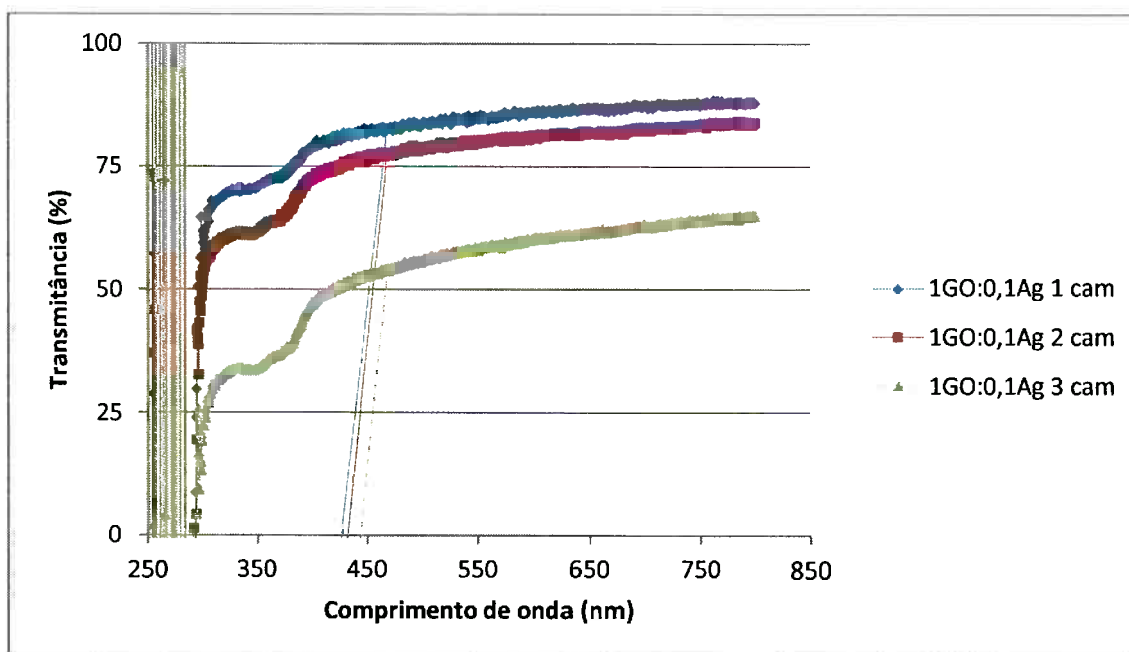


Figura 38: Espectro de transmitância do 1GO:0,1Ag

O detalhe deste espectro, de 300 nm a 440 nm, está abaixo:

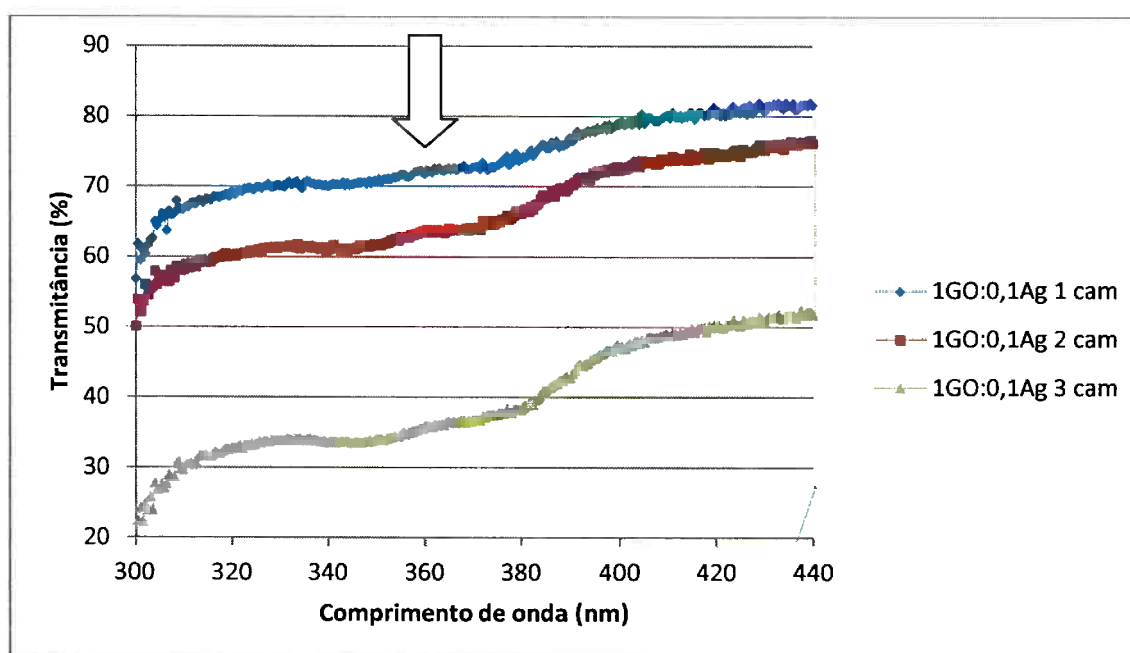


Figura 39: Detalhe do espectro de transmitância do 1GO:0,1Ag

Também como ocorreu no espectro de absorção, no filme 1GO:0,1Ag o “degrau” (indicado por uma seta) é mais acentuado que no 1GO:0,01Ag, possivelmente pela maior quantidade de prata.

Como era de se esperar, para a transmitância também em todos os casos os filmes de 1 camada possuem a maior transmitância, por serem mais

transparentes e transmitirem mais luz. Uma comparação será feita para saber qual dos três tipos de filme possui a transmitância maior.

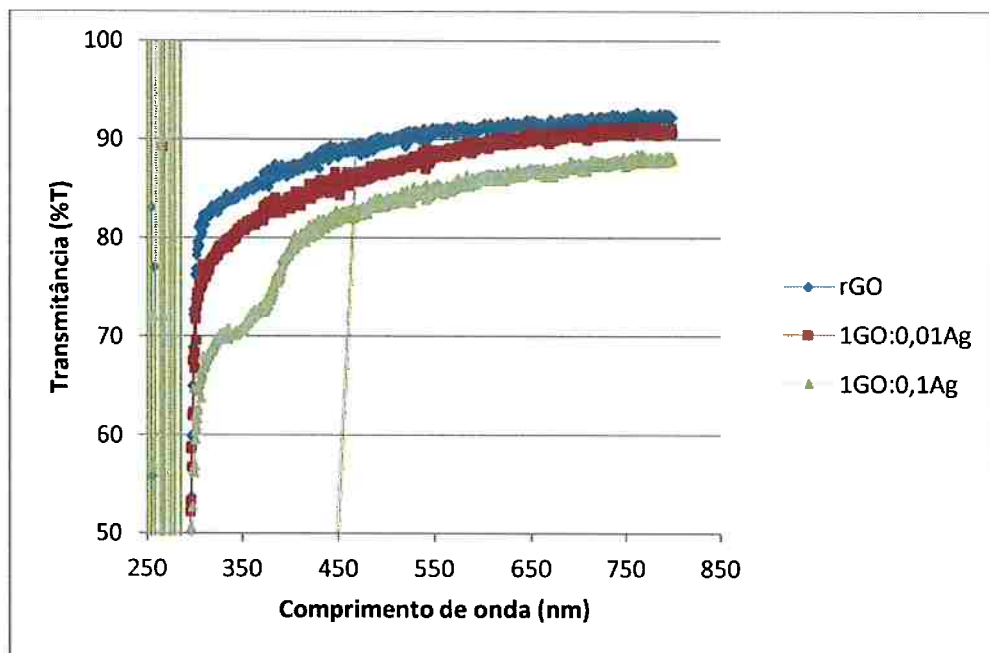


Figura 40: Comparação dos espectros de transmitância dos filmes de 1 camada

Portanto, o filme que apresenta maior transmitância é o rGO com uma camada depositada. A diferença desse resultado com o filme de melhor absorbância (1GO:0,01Ag) indica que deve haver uma melhora na reprodutibilidade da deposição desses filmes.

4.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A interpretação dos espectros na região do infravermelho dos filmes foi feita baseada no esquema da seguinte figura:

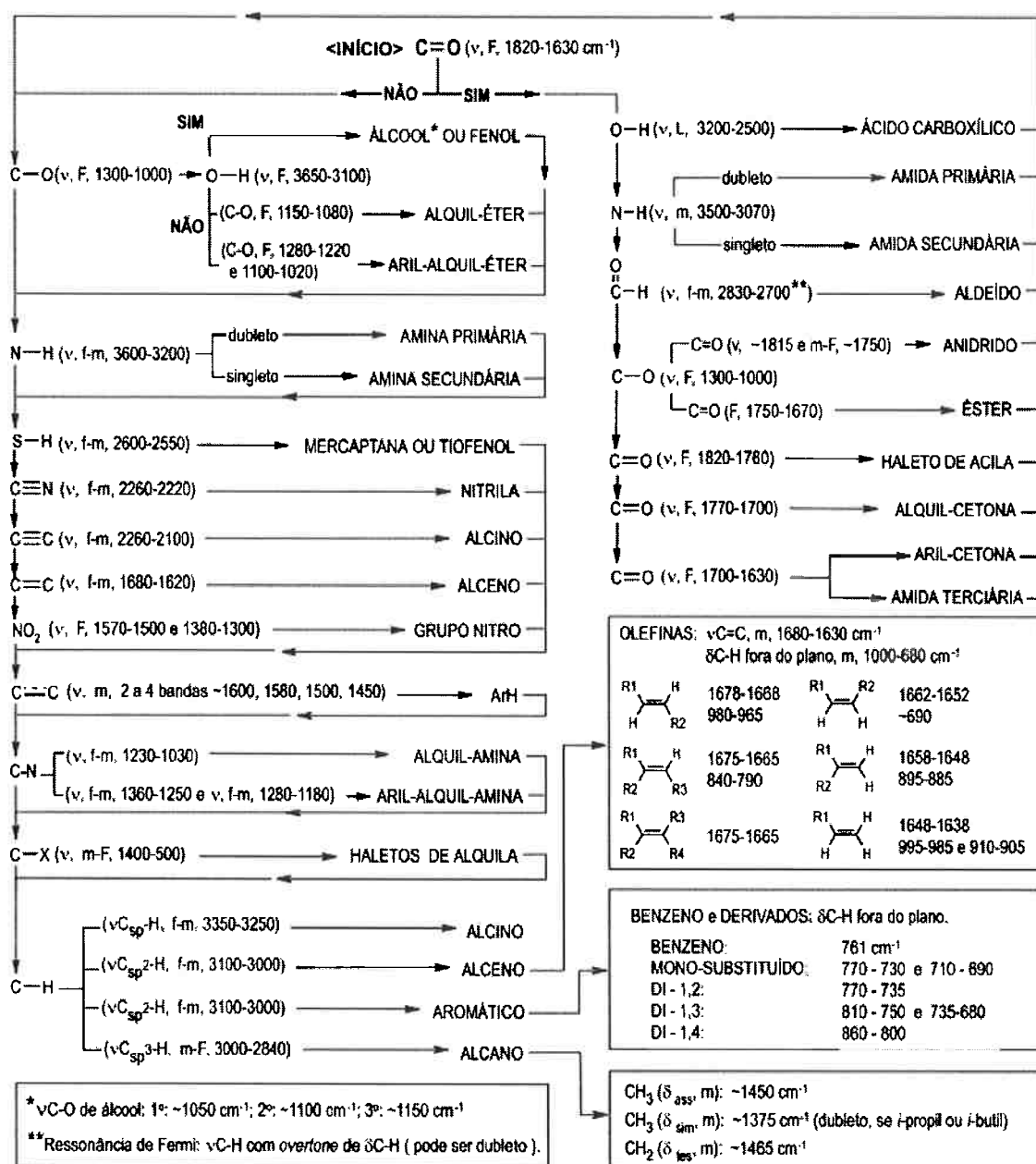


Figura 41: Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho (11)

Os espectros na região do infravermelho obtidos para todas as amostras foram bastante semelhantes e seu número de onda variou de 4000 a 400 cm⁻¹. Os detalhes de cada espectro foram analisados de 700 a 2000 cm⁻¹.

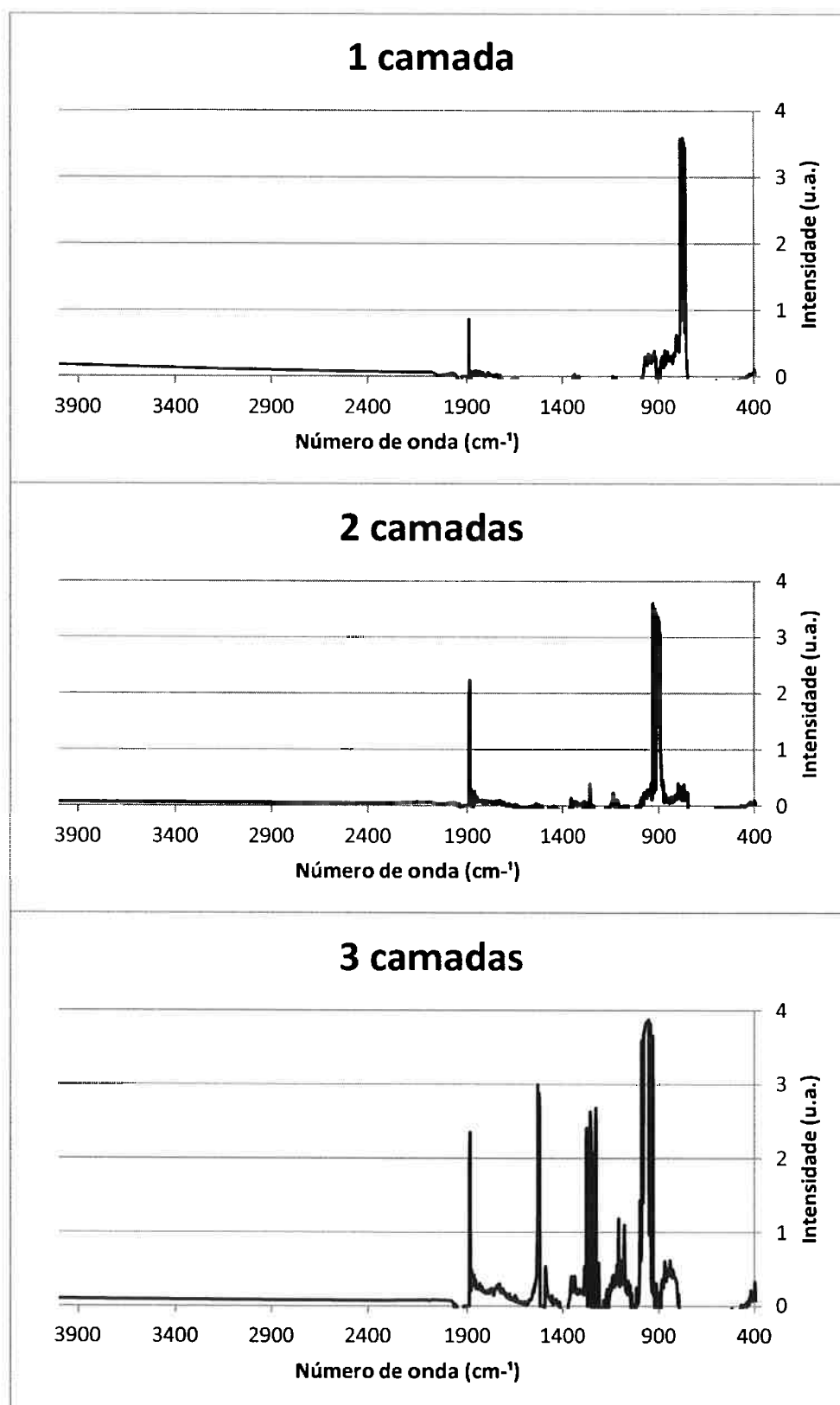


Figura 42: Espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do rGO

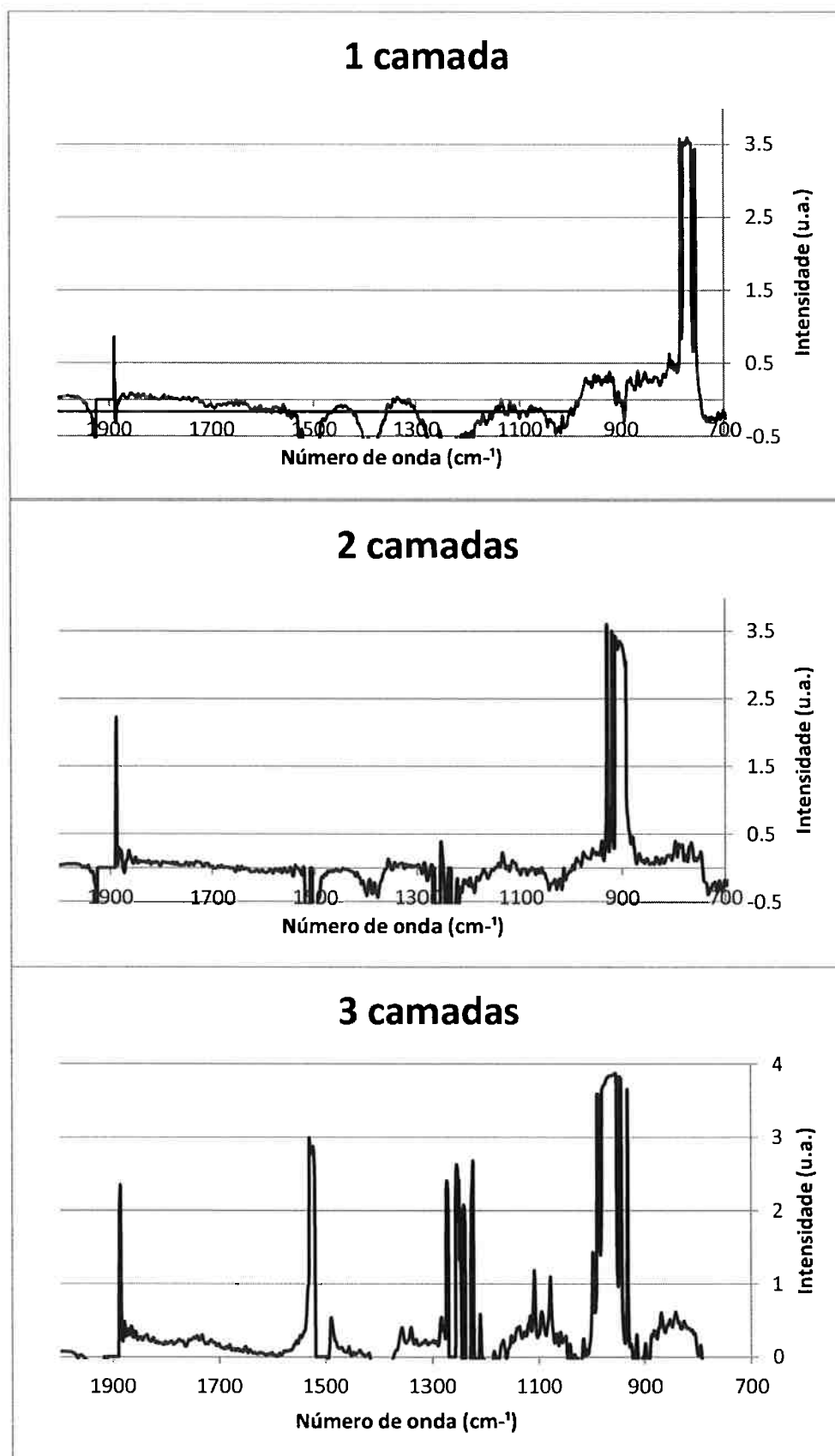


Figura 433: Detalhe da espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do rGO

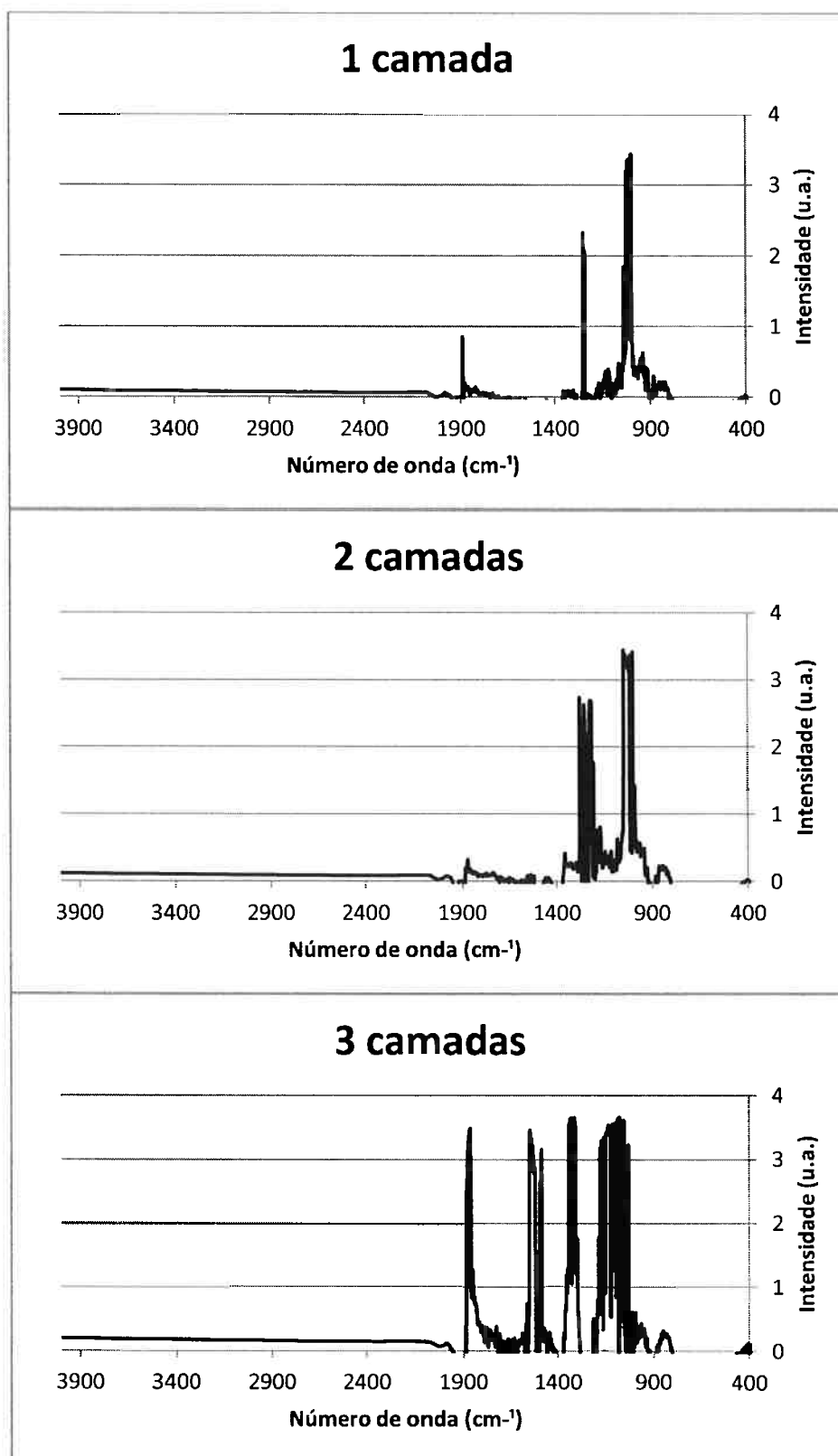


Figura 444: Espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do 1GO:0,01Ag

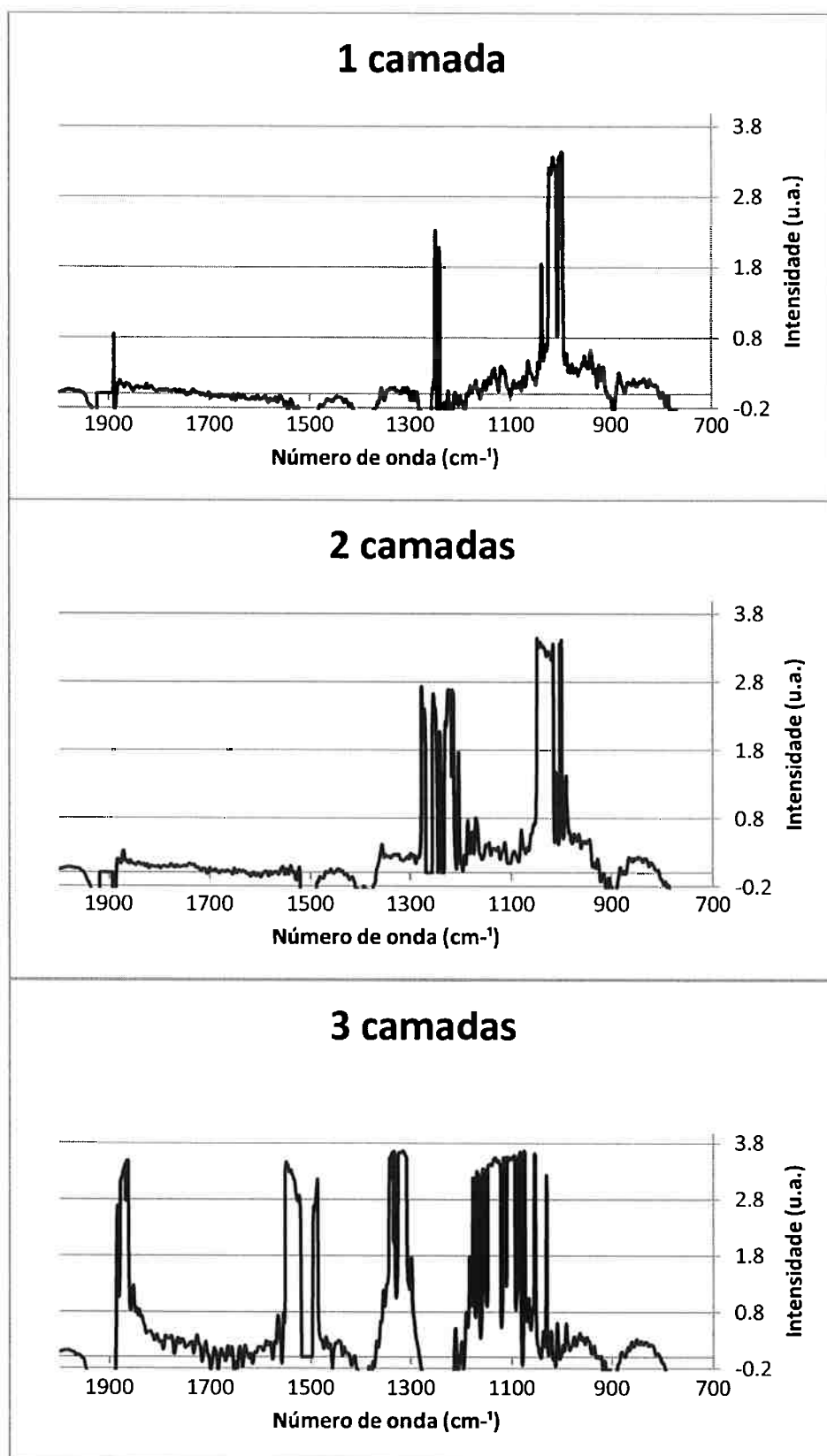


Figura 455: Detalhe da espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do 1GO:0,01Ag

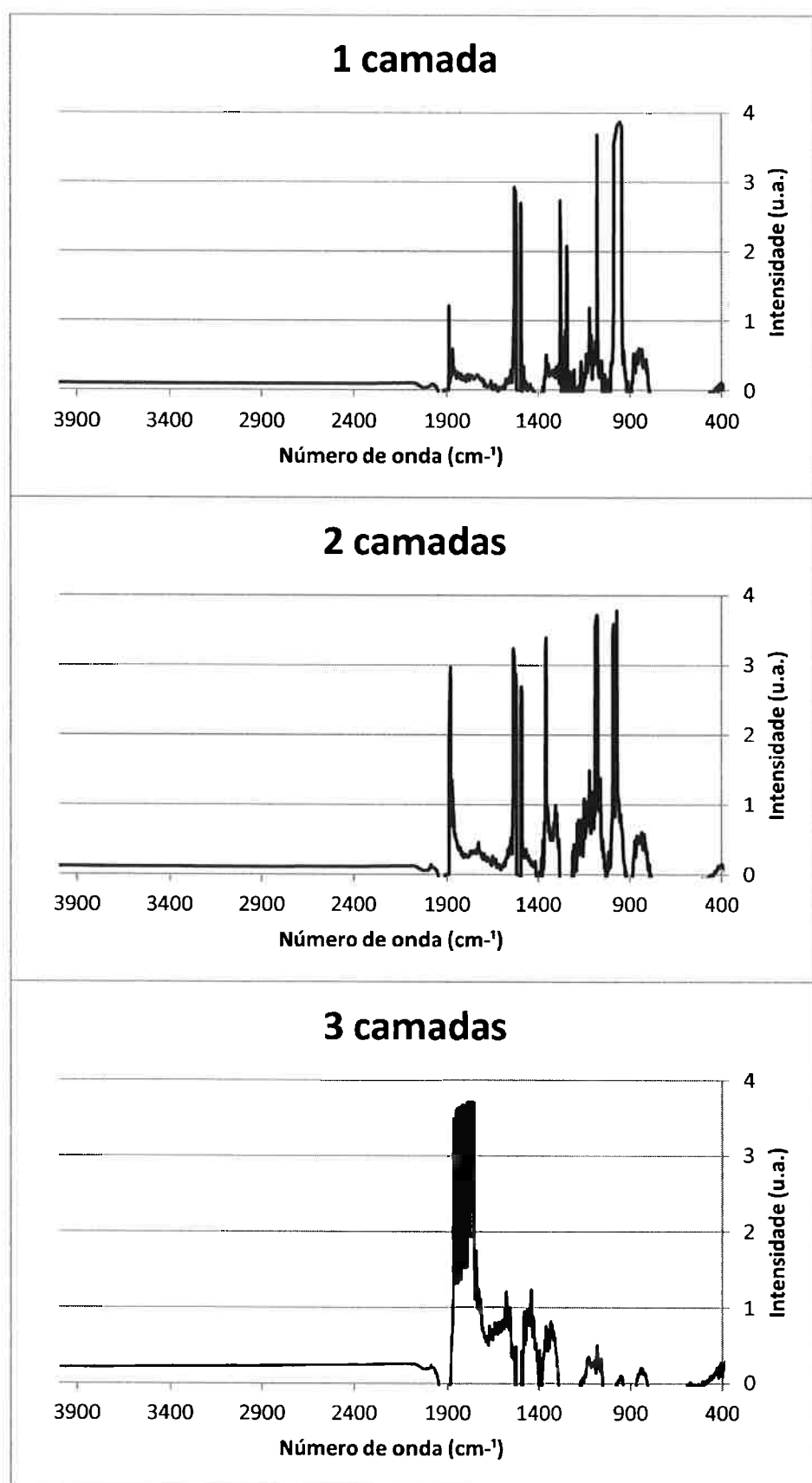


Figura 466: Espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do 1GO:0,1Ag

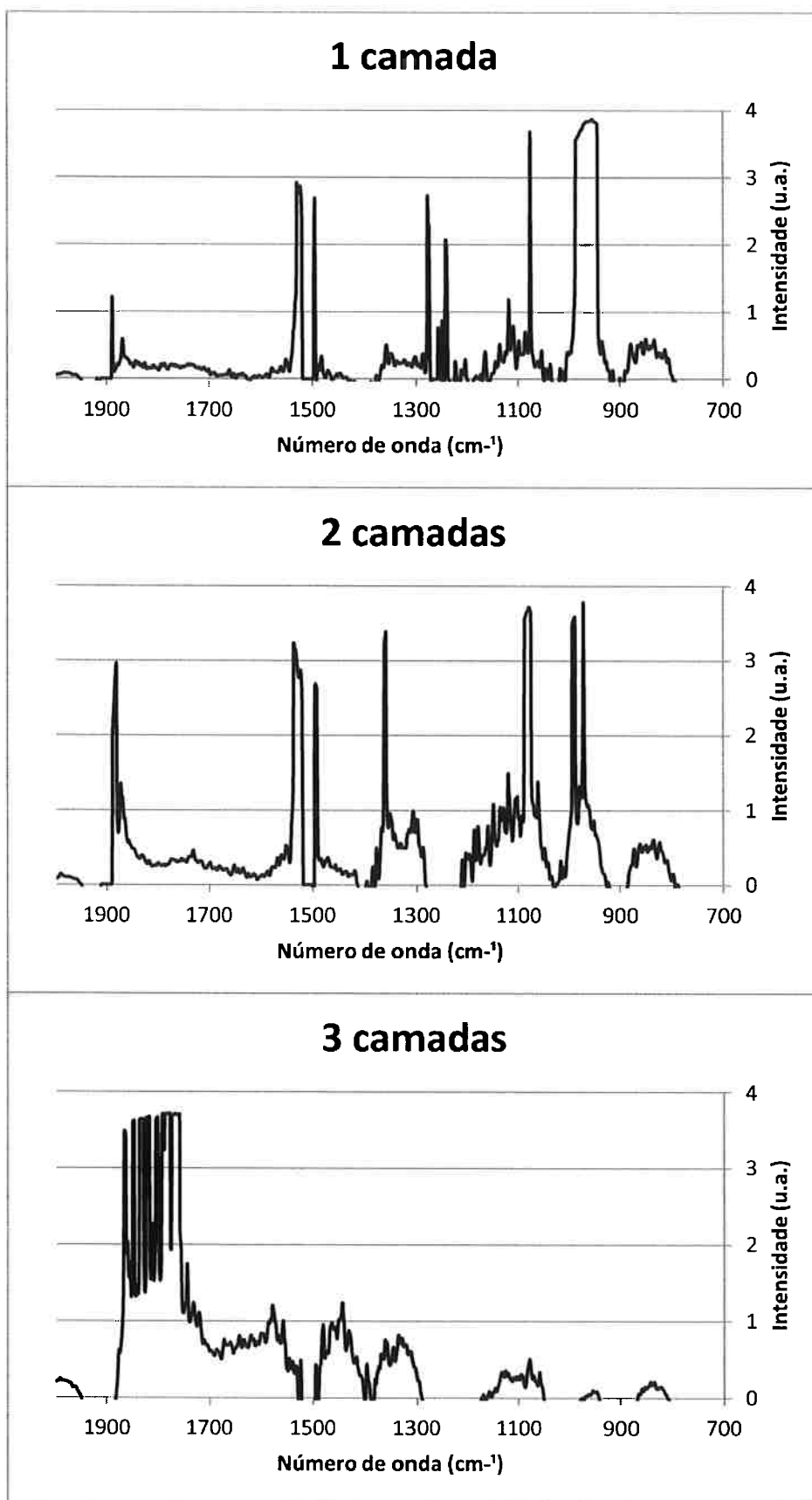


Figura 47: Detalhe da espectroscopia na região do infravermelho do espectro de radiações do 1GO:0,1Ag

A diferença dos espectros na região do infravermelho de acordo com o número de camadas sugere que a prata pode aglomerar, reagindo entre si e criando novos picos. Não foi detectado picos de água nem de ácido carboxílico, o que indica que o HI reduziu os filmes muito bem. Analisando os espectros na região do infravermelho dos detalhes, podemos notar alguns picos em comum. Esses picos foram relacionados às suas ligações usando como base a Figura 41.

Número de onda (cm ⁻¹)		Presença nos espectros		
		rGO	1GO:0,01Ag	1GO:0,1Ag
1150 a 1080	alquil-éter	Sim	Sim	Sim
1280 a 1220; 1100 a 1020	aril-aquil-éter	Sim	Sim	Sim
1400 a 500	haleto de alquila	Sim	Sim	Sim
1500 e 1580	dupla conjugada	Sim	Sim	Sim
800 a 700	agrupamentos aromáticos	Sim	Não	Sim
1563	estiramento do anel aromático	Sim	Sim	Sim

Tabela 1: Picos nos espectros na região do infravermelho

Os haleto de alquila foram identificados provavelmente devido ao iodo necessário para a redução dos filmes de GO, que pode ter, em parte, ficado preso ao reticulado ao invés de servir apenas para a redução. Assim sendo, os picos do grafeno foram identificados, mas embora haja diferenças entre os espectros com e sem prata, não foi possível atribuir a diferença inequivocamente. A interação da prata com o FTIR será mais investigada para uma melhor compreensão posteriormente.

4.4 4 pontas

Todos os filmes foram testados quanto à sua resistência de folha em três pontos distintos, e os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Tipos de filmes				
Número de camadas		rGO (Ω/sqr)	1GO:0,01Ag (Ω/sqr)	1GO:0,1Ag (Ω/sqr)
	1 camada	51200	22850	18445
	2 camadas	16310	15020	10665
	3 camadas	14940	10720	4560

Tabela 2: Resistência de folha de todos os filmes

Os dados dessa tabela foram plotados para melhor visualização, que pode ser analisado a seguir.

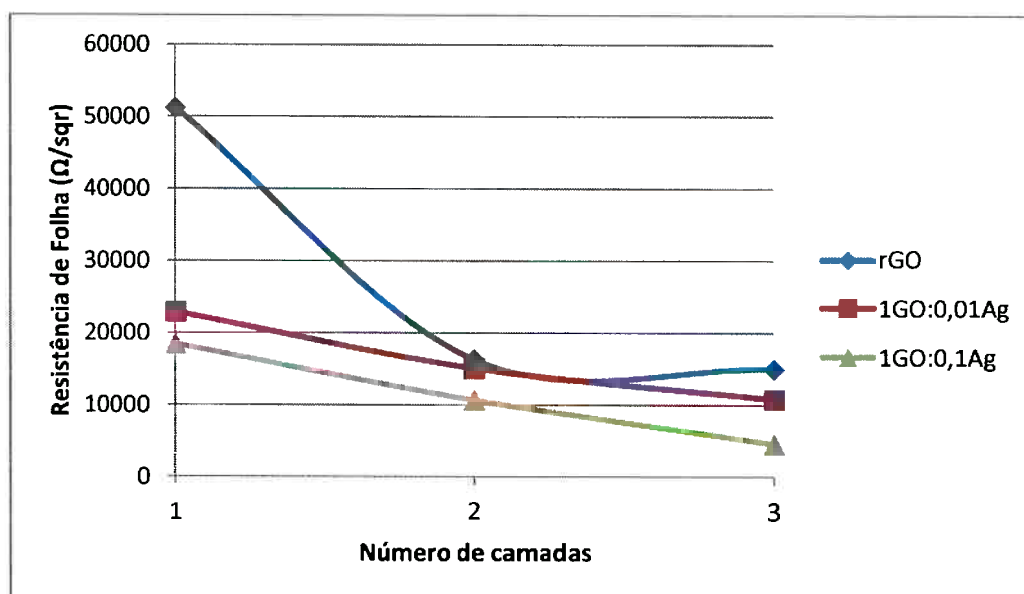


Figura 48: Resistência de folha de todos os filmes

Os filmes com número diferente de camadas não são iguais em espessura, o que torna a comparação de resistências de folha de filmes de diferentes espessuras não ideal. Porém, ao comparar as resistências de folha de filmes da mesma espessura, é possível notar que a resistência de folha dos filmes feitos apenas de GO é maior que os filmes 1GO:0,01Ag, que por sua vez é maior que os 1GO:0,1Ag. Isso se deve ao fato de que a prata é um ótimo condutor, e quanto mais prata está presente nos filmes, melhor ele conduz e menor é sua resistência de folha.

No caso, o filme que apresentou a menor resistência de folha foi o 1GO:0,1Ag de 3 camadas, com 4560 Ω/sqr . Tomando o ITO, anodo transparente padrão, para comparação, observa-se que a sua resistência de folha está na faixa de unidades a dezenas de ohms/sqr (14) (15).

5 Conclusões

Pela espectroscopia de UV/Visível, o filme de maior transmitância foi o rGO de 1 camada e o de menor absorbância foi o 1GO:0,01Ag de 1 camada, cujas transmitâncias são, em uma luz de comprimento de onda de 550 nm, 90% e 88%, respectivamente. Já os menores valores de resistência de folha foram os do 1GO:0,1Ag, apresentando 18445 Ω/sqr , 10665 Ω/sqr e 4560 Ω/sqr para 1, 2 e 3 camadas, respectivamente. Logo, a menor resistência de folha ocorreu em 3 camadas. Contudo, a diferença de resistência de folha do 1GO:0,1Ag para o 1GO:0,01Ag não é muito significativa. É preciso haver um equilíbrio entre as propriedades, uma vez que um filme bastante transparente (de alta transmitância) deve ter pouca prata, sendo então menos condutivo. Assim, um filme uniforme e homogêneo de características não ótimas em um determinado ensaio, mas que pode ter boas qualidades na maior parte dos testes é o 1GO:0,01Ag com 2 camadas. Porém, conclusões mais precisas quanto ao filme de melhor desempenho poderão ser obtidas quando eles forem testados na célula fotovoltaica.

O método de deposição de filmes de grafeno desenvolvido neste trabalho produziu um filme bastante homogêneo e uniforme, comprovado por MEV. Além disso, a redução de GO a grafeno com vapor de HI se deu de forma simples, barata e mais eficaz do que as tradicionais com hidrazina e boroidreto de sódio como agentes redutores. Essa redução eficiente em conjunto com as boas propriedades ópticas e elétricas dos filmes de GO reduzidos deve facilitar a produção em larga escala.

Mas antes que isso se torne possível, futuros trabalhos serão explorados no sentido de testar diferentes tempos de redução a fim de encontrar um tempo ótimo para todas as amostras; testar outra solução de prata (ácido cítrico e acetato de prata), já que com a desse trabalho houveram alguns problemas de aglomeração de partículas quando fora de refrigeração; mudar o tempo de imersão do substrato na solução de GO; estudar mais o efeito plasmon; realizar uma análise termogravimétrica; fazer a medida do espalhamento Raman; analisar microscopias eletrônica de transmissão e de força atômica; realizar o EDS do substrato e, por fim, montar a célula fotovoltaica.

6 Referências

1. INTERNATIONAL Energy Agency. **Solar Energy Perspectives**. 2011
2. WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K. **Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells**. NanoLetters, Vol. 8, No. 1, 323-327, 2008.
3. TANG, B. et al. (Ed.). **Three-dimensional graphene network assisted high performance dye sensitized solar cells**. Elsevier, 2012.
4. <http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2010/lqes_news_novidades_1419.html> Acesso em 25 Maio 2013.
5. PEI, S. et al. (Ed.). **Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids**. Carbon, Vol. 48, 4466-4474, 2010.
6. HONG, W. et al. (Ed.). **Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells**. Elsevier, 2008.
7. WALKER, S.; LEWIS, J.; **Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperatures**. Journal of the American Chemical Society, Vol. 134, 1419-1421, 2012.
8. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectroscopy> Acesso em 28 Outubro 2013.
9. <<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>> Acesso em 19 Novembro 2013.
10. <<http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf>> Acesso em 28 Outubro 2013.

11. LOPES, W.; FASCIO, M.; **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Química Nova, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.
12. <<http://lem.iq.usp.br/mlat/cursos/QFL5625/PG-SERS.pdf>> Acesso em 18 Novembro 2013.
13. <<http://www.foresight.org/Conference/MNT9/Papers/Lewen/index.html>> Acesso em 18 Novembro 2013.
14. CHOI, K. et al. (Ed.). **ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode**. Thin Solid Films 341, 152-155, 1999.
15. CHOI, S.; POTSCAVAGE, W.; KIPPELEN, B.; **ITO-free large area organic solar cells**. Optics Express A458, Vol. 18, No. S3, 2010.