

POTENCIAL APLICAÇÃO DO NANO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO COMO CONTRA ELETRODO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO

Micheli de Souza Bernardes – eng.michelibernardes@gmail.com

Fernanda Guerra Lima Medeiros Borsagli

Rafael Parada Savino

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Câmpus Janaúba

4.1 Materiais e tecnologias de células para conversão fotovoltaica

Resumo. O nano Óxido de Grafeno reduzido (nGOR) apresenta características ópticas e elétricas que o tornam muito promissor. No presente trabalho utilizou-se o nGOR para obtenção de um contra eletrodo para células solares de terceira geração em substituição à platina, para tal realizou-se caracterizações utilizando a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), a Difração de Raios-X (DRX), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além de um levantamento da Curva Característica para subseqüente montagem de dispositivo fotovoltaico. No espectro de FTIR observou-se presença das bandas 3272 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação OH, vibrações de deformação axial $\text{C}\equiv\text{C}$ em 2091 cm^{-1} , estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$ em 1585 cm^{-1} , estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ em 1321 cm^{-1} e uma banda em 1010 cm^{-1} . No difratograma observou-se a presença de picos amorfos nas posições 2θ em $16,74^\circ$, $22,52^\circ$ e $27,52^\circ$ e outros picos em 2θ iguais a $44,02^\circ$, $64,40^\circ$ e $77,50^\circ$ indicando alta cristalinidade do material. Nas micrografias obtidas por MEV foi possível observar que o nGOR apresenta morfologia irregular e empilhamento de placas, além disso, observou-se a presença de nanopartículas. Experimentalmente foi possível verificar que o nGOR tem potencialidades para ser aplicado como contra eletrodo em dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, sendo necessário compreender melhor os mecanismos que estão relacionados com sua fotossensibilidade. Nas próximas etapas do trabalho serão montados os dispositivos fotovoltaicos e realizadas novas caracterizações.

Palavras-chave: Célula Solar de Terceira Geração, Contra Eletrodo, Nano Óxido de Grafeno Reduzido (nGOR)

1. INTRODUÇÃO

A energia solar emerge como uma fonte vital e transformadora no cenário energético global. À medida que a consciência ambiental e os desafios relacionados às mudanças climáticas crescem, a importância da energia solar ganha destaque. O crescimento na tecnologia e constante melhoria no estilo de vida do ser humano, causa um consumo desenfreado dos combustíveis fósseis e emissão de gases do efeito estufa. Esses impactos destrutivos e irreparáveis devem ser desacelerados urgentemente, para tal, essa forma limpa e renovável de energia não apenas oferece uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, como também desempenha um papel crucial na redução das emissões de gases do efeito estufa, reduzindo assim os impactos adversos sobre o clima (Dissanayake, et al., 2021; Sudhakar, et al., 2020).

Na atualidade, uma das principais formas de utilização da energia solar é por meio da construção de células fotovoltaicas, destacando-se as células de terceira geração, as quais têm atraído muita atenção em relação às convencionais de silício que dominam o mercado. Essas células de terceira geração apresentam altas eficiências, além de processo de fabricação simples e de baixo custo. Geralmente, esses dispositivos utilizam um contra eletrodo de platina devido sua excelente condutividade elétrica. No entanto, esse metal desempenha um papel fundamental em diversas aplicações industriais, levantando preocupações sobre sua disponibilidade futura, devido à concentração significativa de minerações em algumas regiões do mundo e, questões como greves, instabilidades políticas e desafios operacionais na extração mineral que acarretam alto custo a este mineral (MAKL, et al., 2021). Nessa conjuntura, existe a necessidade de buscar alternativas capazes de substituir a platina como contra eletrodo na montagem de dispositivos fotovoltaicos.

Nesse contexto, o nano óxido de grafeno reduzido (nGOR) torna-se um material atrativo para substituir a platina devido sua estrutura bidimensional (2D), com anéis hexagonais ligados entre si por meio de ligações σ com outros três átomos de carbono que lhe conferem uma dureza nunca antes alcançada por outro material (Lee, et al., 2008). Ainda, a ligação π deslocalizada, resultante da hibridização dos átomos de carbono da estrutura do grafeno conferem ao material uma alta condutividade elétrica (HLA, S.W. 2012).

Além disso, o nGOR tem a funcionalidade de ser aplicado em nano-compósitos, em razão dos grupos funcionais com oxigênio (as hidroxilas), que permitem a dispersão em solventes polares. Ademais, entre suas propriedades e características se encontraram: uma alta área superficial específica, estabilidade química, resistência mecânica, além de excelente condutividade elétrica e térmica (Souza; Sakata, 2015).

Logo, no presente trabalho utilizou-se o nGO_r para verificar seu potencial de atuar como um contra eletrodo em células solares de terceira geração em substituição à platina, realizando caracterizações como Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e levantamento de Curva Característica para subseqüente montagem de dispositivo fotovoltaico.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para a preparação dos filmes de nGO_r utilizou-se o nano Óxido de Grafeno reduzido (nGO_r) Carbon Explore ($\geq 99\%$ de pureza, Brasil) e lâmina de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) da Sigma Aldrich. Primeiramente, realizou-se a deposição do nGO_r no ITO, com posterior secagem numa mufla por 30 minutos à 150°C. Após retirada da mufla, realizou-se o levantamento das curvas características através das medidas de tensão e corrente que passam pela amostra, utilizando um sistema microcontrolado conectado via USB. O circuito automaticamente varia a tensão da fonte e coleta os dados para posterior análise. A Fig. 1 apresenta o resumo gráfico da caracterização elétrica das amostras de nGO_r.

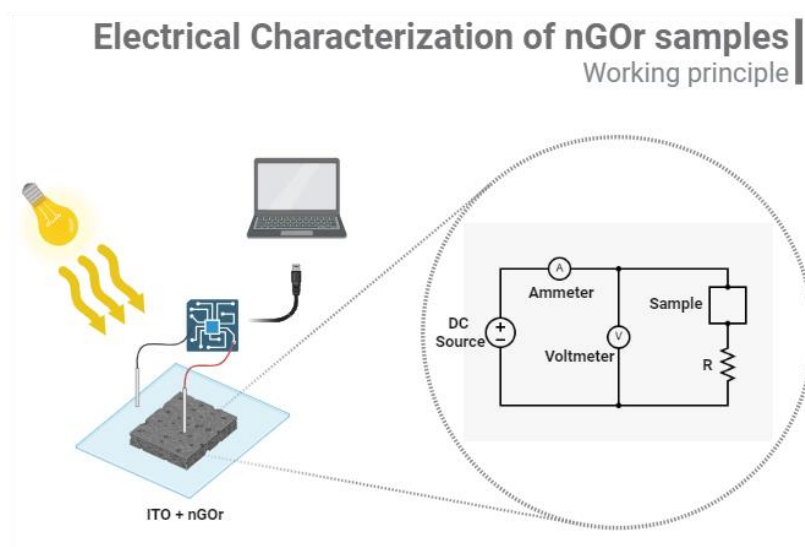


Figura 1 – Graphical Abstract
(Fonte: Próprio Autor com o *software* BioRender)

Além disso, o nGO_r foi caracterizado por espectroscopia óptica FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), espectroscopia de raios-x DRX (Difração de Raios-X) e análise morfológica por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

Os espectros de FTIR foram obtidos em um Espectrômetro FT-IR da marca Agilent Technologies, modelo Cary 630, equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR), sendo os espectros obtidos após 32 varreduras em uma faixa de comprimento de 650 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros de DRX foram obtidos em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000 usando radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ – 40 kV e 30 mA) a uma taxa de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, na faixa de 2θ de 10-80°.

As imagens de MEV foram obtidas através de um Microscópio da HITACHI modelo TM-3000, as amostras foram fixadas em um suporte de amostras (*stub*), utilizando uma fita condutora dupla face de carbono da marca TEDPELLA e utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV. Além do MEV, utilizou-se a microscopia óptica na amostra ITO+nGO_r montada com um microscópio óptico da marca Microscope WIFI Digital China com 5000x de aumento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 2 mostra o espectro de FTIR do nGO_r. No espectro observou-se a presença das bandas 3272 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação OH, vibrações de deformação axial $\text{C}\equiv\text{C}$ em 2091 cm^{-1} , estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$ em 1585 cm^{-1} , estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ em 1321 cm^{-1} e uma banda em 1010 cm^{-1} relacionada aos estiramentos do grupo C-H epóxi (Yang et al., 2012, Stankovich et al., 2006 e Galande et al., 2011).

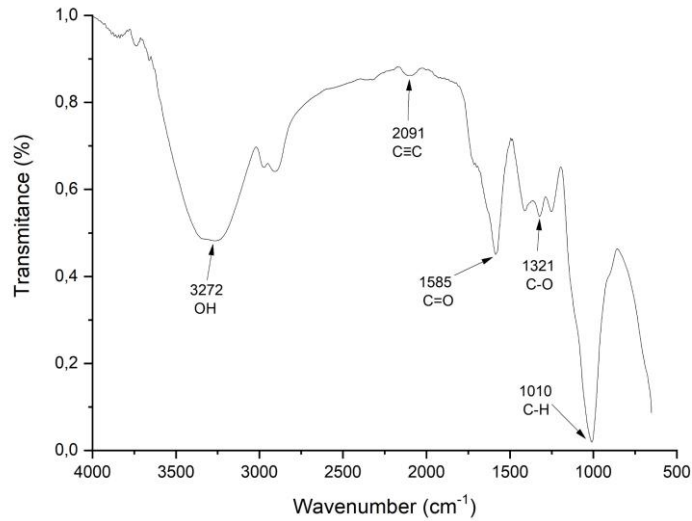


Figura 2 – Espectro de FTIR do nGO.

O resultado da difração de raios-X (DRX) é apresentado na Fig. 3. A presença de picos amorfos nas posições 2θ em 16,74°, 22,52° e 27,52° foram observados, assim como outros picos em 2θ iguais a 44,02°, 64,40° e 77,50° indicando alta cristalinidade do material.

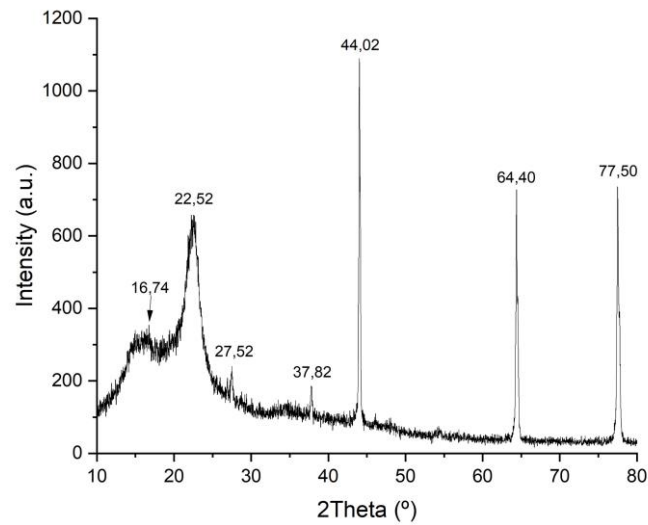


Figura 3 – Espectro de DRX do nGO.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível observar que o nGO apresenta morfologia irregular e empilhamento de placas. Além disso, foi possível identificar a presença de nanopartículas. A Fig. 4 apresenta as imagens MEV nas escalas de 5 μ m.

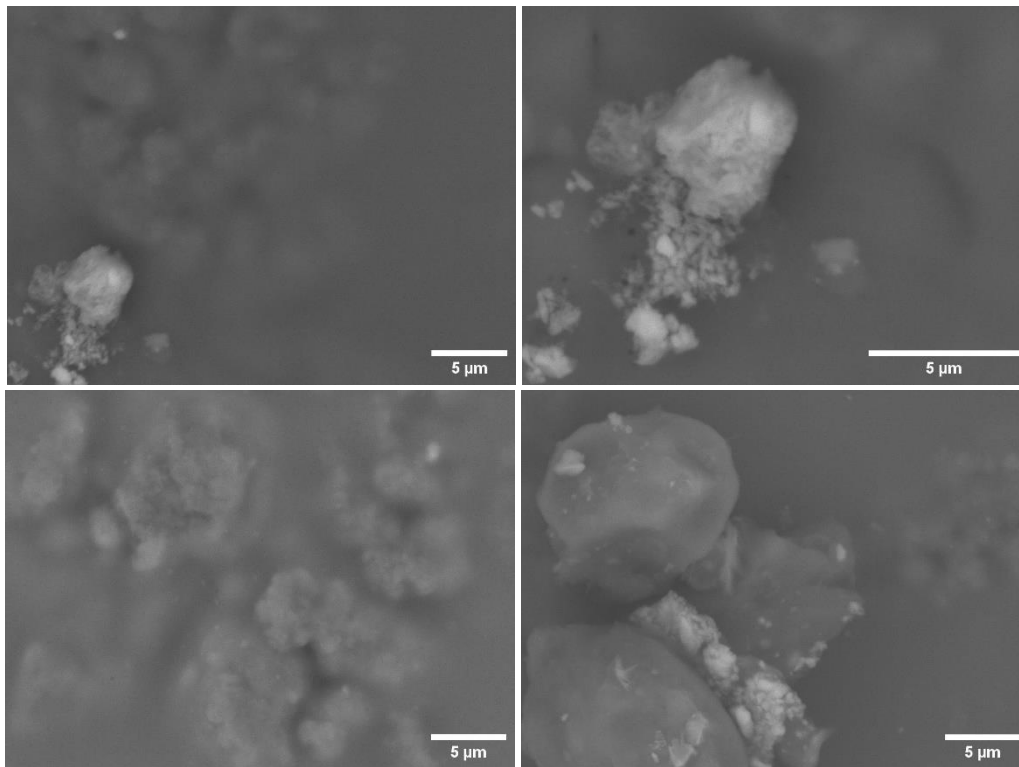


Figura 4 – Imagem MEV do nGOR.

Na Microscopia Óptica foi possível observar que o nGOR está em concordância com as imagens MEV, confirmando a estrutura morfológica irregular. A Fig. 5 apresenta as imagens de microscopia óptica nas escalas de 1000μm.

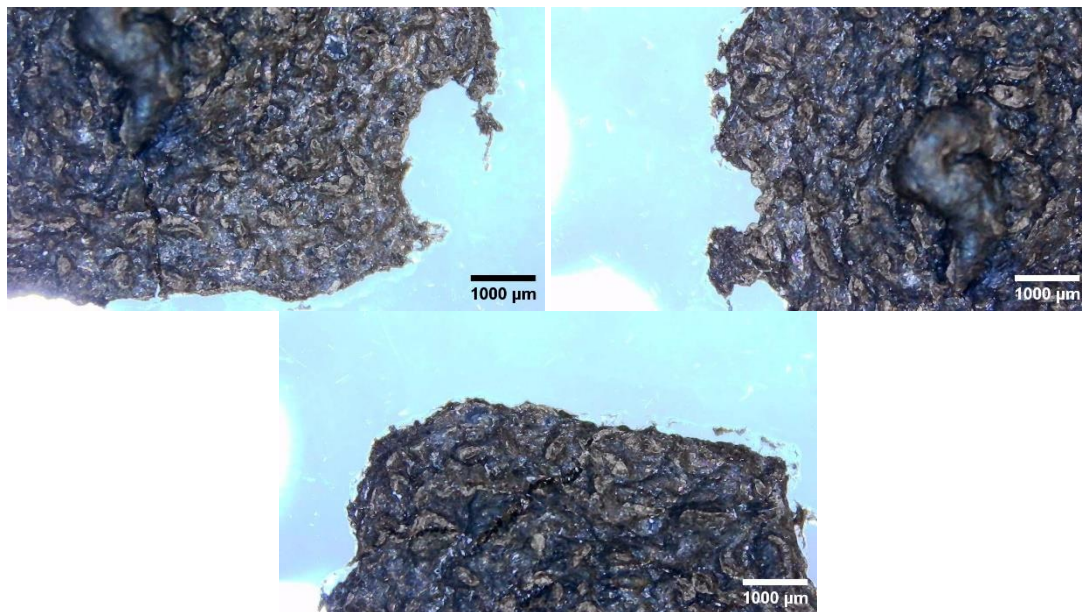


Figura 5 – Imagem Microscopia Óptica do ITO + nGOR

Os filmes obtidos foram caracterizados eletricamente medindo-se a tensão e a corrente através do circuito apresentado na Figura 2. Primeiramente caracterizou-se eletricamente o filme de ITO, obtendo a curva apresentada na Fig. 6.

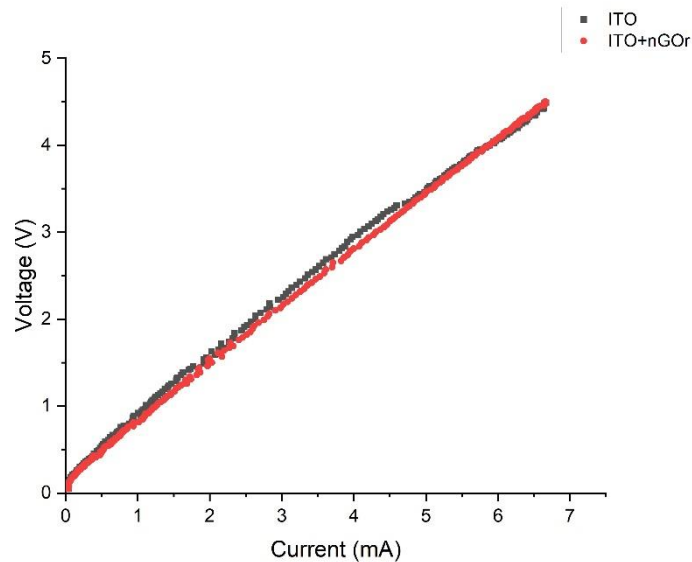


Figura 6 – Curva Característica do ITO e do ITO+nGO

Posteriormente, realizou-se a caracterização elétrica do filme de nGO depositado no ITO, conforme apresentado na Fig. 6. As duas medidas apresentaram valores próximos devido ao fato do filme de nGO apresentar resistência elétrica da ordem de mega Ohms, considerando que as resistências elétricas dos filmes se comportem como uma associação de resistores em paralelo, levando o valor da resistência equivalente a tender para o valor da menor resistência da associação. A Tab. 1 apresenta os valores de resistência elétrica obtidos na análise dos gráficos através de regressão linear.

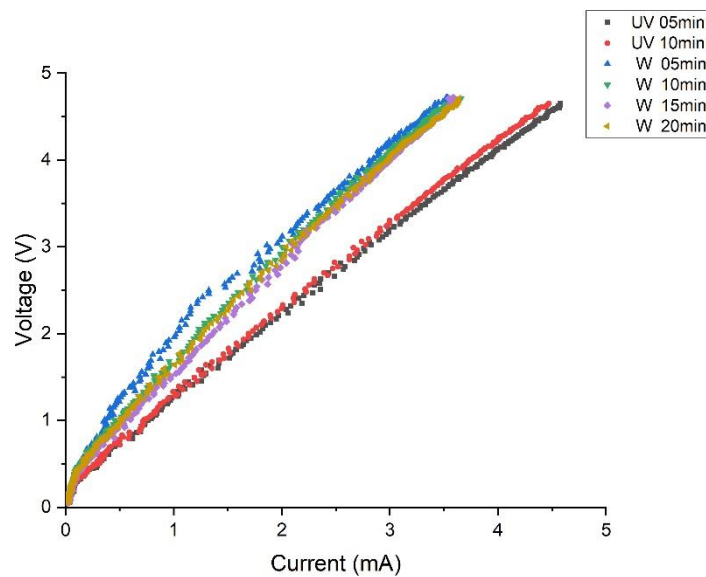


Figura 7 – Curva Característica do ITO+nGO iluminado

Os filmes também foram caracterizados eletricamente, sob iluminação de luz branca e, posteriormente, luz ultravioleta ($\lambda = 356\text{nm}$), medindo-se a resistência dos filmes em série. Verificou-se que na condição apresentada foi possível realizar a medição da resistência dos filmes associados, indicando que o nGO teve sua resistência elétrica reduzida devido ao fato de possuir propriedades fotossensíveis. A Fig. 7 apresenta a caracterização elétrica do filme de nGO depositado no ITO sob iluminação de luz branca e, posteriormente, luz ultravioleta. A Tab. 1 apresenta os valores de resistência elétrica obtidos na análise dos gráficos através de regressão linear.

Tabela 1 – Valores de Resistência Elétrica obtidos da análise dos gráficos através de regressão linear.

IDENTIFICAÇÃO DA CURVA	RESISTÊNCIA OBTIDA	R ²
ITO	0,64881	0,99754
ITO+nGO _r	0,65597	0,99955
ITO+nGO _r (W) t = 05 minutos	1,26692	0,98770
ITO+nGO _r (W) t = 10 minutos	1,25407	0,99538
ITO+nGO _r (W) t = 15 minutos	1,24869	0,99799
ITO+nGO _r (W) t = 20 minutos	1,23911	0,99616
ITO+nGO _r (UV) t = 05 minutos	0,97721	0,99872
ITO+nGO _r (UV) t = 10 minutos	1,00756	0,99864

4. CONCLUSÃO

Nessa pesquisa, foi possível verificar experimentalmente que o nGO_r tem potencialidades para ser aplicado como contra eletrodo em dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, sendo necessário compreender melhor os mecanismos que estão relacionados com sua fotossensibilidade, possibilitando assim sua melhor aplicação. Nas próximas etapas do trabalho serão montados os dispositivos fotovoltaicos e realizadas novas caracterizações.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG (APQ-02565-21, APQ-03088-2), CAPES, CNPq e UFVJM pelo suporte financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

- Deretzis, I. La Magna, A. Coherent electron transport in quasi one-dimensional carbon-based systems. *The European Physical Journal B*, v. 81. n.1, p.15-36, 2011.
- Dissanayake, M.A.K.L. Kumari, J.M.K.W. Senadeera, G.K.R. Anwar, Hafeez. Low cost, platinum free counter electrode with reduced graphene oxide and polyaniline embedded SnO₂ for efficient dye sensitized solar cells. *Solar Energy*, 230, 151-165, 2021.
- Galande, C. Mohite, A.D. Naumov, A. V. Gao, W. Ci, L. Ajayan, A. Gao, H. Srivastava, A. Weisman, B. R. Ajayan, M. P. Quasi-Molecular Fluorescence from Graphene Oxide. 1:85, 2011.
- HLA, S. W. Graphene: Conductivity measurements pick up. *Nature Nanotechnology*, v.7, n.11, p.693-694, 2012.
- Lee, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v.321, n.5887, p.385-388, 2008.
- Souza, Thaina S. Sakata, Solange K. Síntese do nano compósito óxido de grafeno/prata via feixe de elétrons com atividade antimicrobiana. In: programa institucional de bolsas de iniciação científica, programa de bolsas e iniciação científica cnen, programa institucional de bolsas de iniciação desenvolvimento tecnológico e inovação, São Paulo, 2015.
- Stankovich, S. Piner, R.D. Nguyen, S.T. Ruoff, R. S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon* 44, 3342-3347, 2006.
- Sudhakar, V. Singh, A.K. Chini, M.K. Nanoporous Reduced Graphene Oxide and Polymer Composites as Efficient Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Electronic Materials*, 2, 626-634, 2020.
- Yang, J. Zhou, Y. Sun, L. Zhao, N. Chuanliang, Z. Cheng, X. Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. *Applied Surface Science*, 258, 5056-5060, 2012.

POTENTIAL APPLICATION OF REDUCED NANO GRAPHENE OXIDE AS COUNTER ELETRODE IN THIRD GENERATION PHOTOVOLTAIC CELLS

Abstract. *Reduced Nano Graphene Oxide (nGO_r) presents optical and electrical characteristics that make it very promising. In the present study, nGO_r was used to obtain a counter electrode to replace platinum. In this way, characterizations were carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Microscopy Scanning Electronics (SEM), in addition to a survey of the Characteristic Curve for subsequent assembly of a photovoltaic device. In the FTIR spectrum, the presence of bands 3272 cm⁻¹ was observed relating to the stretching of the OH bond, axial deformation vibrations C≡C at 2091 cm⁻¹, stretching of the C=O bonds at 1585 cm⁻¹, stretching of the C-O bond at 1321 cm⁻¹ and a band at 1010 cm⁻¹. In the diffractogram it was observed the presence of amorphous peaks in the 2θ positions at 16.74°, 22.52° and 27.52° and other peaks in 2θ equal to 44.02°, 64.40° and 77.50° indicating*

high crystallinity of the material. In the micrographs obtained by SEM it was possible to observe that the nGO_r presents irregular morphology and plate stacking, in addition, the presence of nanoparticles was observed. Experimentally, it was possible to verify that nOGr has the potential to be applied as a counter electrode in third generation photovoltaic devices, making it necessary to better understand the mechanisms that are related to its photosensitivity. In the next stages of the research, the photovoltaic devices will be assembled and new characterizations will be carried out.

Keywords: *Third Generation Solar Cell, Counter Electrode, Reduced Nano Graphene Oxide (nGO_r)*