

FILMES FINOS CONDUTORES DE GRAFENO

CAROLINA MÜLLER CARDOSO¹; JOSÉ RAFAEL BORDIN²; PEDRO LOVATO GOMES JARDIM³

¹Universidade Federal de Pelotas – carolinacardoso@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – jrbordin@ufpel.edu.br

³Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A geração de energia através de dispositivos fotovoltaicos tem ganhado um destaque cada vez maior devido ao sol ser uma fonte inesgotável de radiação.

Entre as diferentes formas de células fotovoltaicas, as células solares sensibilizadas por corante atraíram grande atenção nos últimos anos devido à possibilidade de uma produção de baixo custo de dispositivos fotovoltaicos. (BISWAS et al., 2008)

Por exemplo, a célula de Grätzel que se destaca pela simplicidade e baixo custo dos seus componentes.

Basicamente, essa célula solar consiste em dois eletrodos, onde o espaço entre eles é preenchido com um eletrólito contendo um par redox (geralmente iodeto ou triiodeto) (KAY et al., 1996), onde existirá uma corrente de difusão, havendo, conseqüentemente, uma troca iônica. Um dos eletrodos possui um filme de titânio recoberto com corante. Ao incidirmos luz sobre ele, excitamos os elétrons para a banda de condução e as vacâncias são preenchidas por elétrons oriundos do par redox. Por sua vez o par redox captura os elétrons do contraeletrodo.

Uma eventual melhora na condutividade do contraeletrodo pode aumentar a eficiência destas células, bem como favorecer os processos de eletrólise e fotoeletrólise em outras aplicações.

Este trabalho tem como objetivo geral a deposição de filmes finos de grafeno em substratos condutores, tais como cobre e FTO (óxidos de estanho dopado com flúor), que serão utilizados como contraeletrodos visando o aumento da eficiência de células solares de Grätzel. Tendo como objetivos específicos, a síntese de grafeno, a deposição via DEC (*Dip-Electro-Coating*) e as caracterizações topográficas e eletrodinâmicas.

Seguem abaixo alguns conceitos relevantes para esse trabalho.

FILMES FINOS

São chamados de filmes finos os revestimentos de diferentes materiais a uma dada superfície, criando uma camada cuja espessura é muito menor que as dimensões do substrato (termo aplicado a superfície onde o filme se adere).

Para que esse filme seja considerado um filme fino, ele deve ficar dentro de uma escala de espessuras (HU et al., 2010), geralmente, de ordem nanométrica ou micrométrica.

Existem três formas para construção de filmes finos sob substratos: deposição, desbastamento e modificação. O termo deposição se refere aos métodos nos quais os átomos, moléculas ou partículas são adsorvidas física ou quimicamente sobre os substratos.

RECOBRIMENTO POR IMERSÃO (*DIP-COATING*)

O método deposição por *dip-coating*, ou recobrimento por imersão, produz filmes com espessura controlada recobrimo os dois lados do substrato utilizado, de maneira uniforme e homogênea. O processo de formação do filme fino é relativamente simples, consistindo na imersão do substrato, perpendicularmente, em uma solução precursora, onde o mesmo permanece imerso por um período de tempo e, após, é retirado com velocidade controlada. (HARTWIG, 2017)

Essa deposição foi utilizada por se tratar de um método acessível, de baixo custo, que gera filmes uniformes e que tem repetitividade na confecção dos mesmos. Entretanto, as espessuras dos filmes dependem da concentração da solução precursora na qual o substrato é imerso e da velocidade de retirada dele.

DEPOSIÇÃO ELETROFORESE

A deposição eletroforese se trata de um processo em que partículas suspensas são impulsionadas do meio de suspensão para o substrato de interesse por um campo elétrico uniforme. (YIFEI et al., 2018)

Esse campo elétrico age sobre dois eletrodos, isto é, entre dois substratos. O campo elétrico aplicado fará com que as partículas da solução migrem em direção a um dos substratos, acumulando-se a ponto de formar uma camada espessa de material, ou seja, a ponto de formar um filme fino. (HARTWIG, 2017)

DEPOSIÇÃO DIP-ELECTRO-COATING

A deposição por *dip-electro-coating*, ou DEC, une o método de recobrimento por imersão (*Dip-Coating*) com a deposição eletroforese, o que nos garante a uniformidade e controle da rugosidade (*Dip-Coating*) com controle de espessura (Eletroforese) dos filmes finos nos substratos de interesse. (HARTWIG, 2017) (Em processo de patente.)

Nessa técnica são utilizados um contraeletrodo de aço inóx, fixo, e os substratos de cobre e FTO, que são mantidos a uma certa distância um do outro.

GRAFENO

Essencialmente, o grafeno é formado por uma única camada atômica de grafite, é um alótropo de carbono que é composto de átomos de carbono fortemente ligados.

O grafeno consiste em uma folha plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 , densamente compactados e com espessura atômica muito fina, configurados em uma estrutura hexagonal. (MATOS, 2015)

Essas propriedades conferem ao grafeno uma série de características importantes em termos de força, eletricidade e a mais alta condutividade entre todos os materiais existentes.

Entre os materiais conhecidos, o grafeno é o mais fino; possuindo grande resistência mecânica, aproximadamente 100 vezes maior que a do aço. (LEE et al., 2018)

2. METODOLOGIA

Primeiramente, foram preparadas as soluções de grafeno para as deposições dos filmes. Em um béquer de plástico, álcool isopropílico (C_3H_8O) foi pesado, aproximadamente 20 g, e reservado; 0,2 gramas de grafeno comercial foram pesados e então, macerados e misturados ao solvente (álcool isopropílico). Por fim, na capela de exaustão, adicionou-se ao béquer 0,2 mL de ácido fluorídrico (HF), 40% P.A..

O grafeno e o solvente foram utilizados em uma proporção de 1% de grafeno para 100% de álcool (tudo em gramas).

Após o preparo, essa solução foi deixada em agitação magnética sem aquecimento por 1 hora, depois foi colocada em ultrassom sem aquecimento por 30 minutos e, novamente, em agitação magnética por mais 30 minutos. O ultrassom foi utilizado para uma maior dispersão das partículas.

As deposições foram feitas pelo método de dip-electro-coating (DEC), onde, juntamente com o contra eletrodo de cobre, foi utilizado um contra eletrodo de aço. Alguns parâmetros da técnica foram calibrados, tais como a velocidade de descida e subida dos substratos de cobre na solução de grafeno, que foi fixada em 1 mm/s, não havendo variação alguma. Já o tempo de imersão dos substratos na solução variou, em segundos, onde foram usados quatro tempos, 60, 120, 240, 480. A diferença de potencial entre os eletrodos também não variou, fixada em 10 volts (V); o potencial elétrico foi ligado somente quando o substrato já estava dentro do béquer, e, mesmo depois da retirada, a tensão não foi desligada.

Parâmetros externos foram controlados o máximo possível, dentre eles, a temperatura, que atingiu uma média de 20 °C e a umidade, uma média de 60%.

Os filmes de grafeno foram depositados, por meio do DEC, em substratos de FTO e de cobre (3x5cm), previamente lixados e polidos, que, antes da deposição, ficaram por 1 hora no ultrassom em álcool isopropílico.

Posterior às deposições, os substratos contendo os filmes finos de grafeno foram levados à estufa à temperatura de 60 °C para secarem por, aproximadamente, 5 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a deposição dos filmes finos de grafeno, alguns parâmetros foram adaptados, como citado acima.

O pH das soluções de grafeno com o solvente e ácido fluorídrico foi medido, ficando em torno de 1 (extremamente ácido). Observou-se também, que as partículas da solução se depositaram no ânodo (substrato de cobre), revelando uma carga positiva na solução.

Visivelmente, a coloração do filme em cima do substrato de cobre muda com o tempo, o que pode indicar uma variação na espessura do filme. Já para o FTO, não se sabe se é, de fato, a formação de um filme ou se se trata do desbastamento do próprio vidro, em função de ser utilizado ácido fluorídrico na solução. Para isso, serão feitas análises em MEV para corroborar a formação dos filmes finos de grafeno.

É evidente que o tempo de descida e subida dos substratos é relevante na formação dos filmes, mas o de maior importância é o tempo de imersão. A diferença de potencial nos eletrodos também é fundamental para uma boa deposição, que neste caso, foi constante.

4. CONCLUSÕES

Aparentemente, por testes qualitativos, pode-se dizer que os filmes depositados apresentam uma boa adesão, sendo assim, satisfatórios. Os substratos de cobre parecem apresentar variação de espessura por tempo de deposição, onde claramente não há uniformidade, pois há gradientes de cores; já os substratos de FTO, visivelmente, apresentam uniformidade dos pressupostos filmes finos.

Acredita-se que para uma melhor deposição da solução de grafeno nos substratos citados acima, seja necessário um maior controle dos parâmetros externos.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, caracterizações mais aprofundadas serão feitas com o intuito de correlacionar o tratamento térmico e a topografia (espessura e rugosidade) com a corrente de difusão, aferida por meio de voltametria cíclica. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) será realizada para analisar a adesão, forma e uniformidade das nanopartículas de grafeno nos substratos de cobre e de FTO. Os parâmetros topográficos, como rugosidade e uniformidade, serão quantificados; após, microscopia de força atômica (AFM) se as partículas forem nanométricas ou, perfilometria óptica (WLI) se as partículas forem micrométricas. Posteriormente, esses parâmetros serão correlacionados com as análises de voltametria cíclica, onde a corrente de difusão do eletrólito será aferida, visando a obtenção da maior corrente de difusão possível.

Vale ressaltar que, todas as deposições já feitas serão refeitas no momento em que obtivermos o grafeno sintetizado em nosso próprio laboratório.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BISWAS, S. et al. Fabrication of Grätzel solar cell with TiO₂/CdS bilayered photoelectrode. **Science Direct**, V. 517, 2008. p. 1284-1288. Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/thin-solid-films>. Acesso em: 12 set. 2019.

HARTWIG, M. S. **Influência da Topografia nas Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Perovskitas**. 2017. 98p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Pelotas.

HU, L.; LI, G.; YU, J.C.. Design, fabrication, and modification of nanostructures semiconductor materials for environmental and energy applications. **Langmuir**, V. 26, 2010. p. 3031-3039.

KAY, Andreas et al. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, V. 44, 1996. p. 99-117. Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/solar-energy-materials-and-solar-cells>. Acesso em: 12 set. 2019.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, 2008. p. 321, 385-388.

MATOS, C. J. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: Síntese, caracterização e propriedades**. 2015. 149p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná.

YIFEI, MA et al. Electrophoretic deposition of graphene-based materials: A review of materials and their applications. **Journal of Materiomics**, V. 4, 2018. p. 108-120.