

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E ASTRONOMIA**

LETICIA PATRICIO CHRISTOPHOLI

**NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO CONTENDO ÓXIDOS
METÁLICOS E MOLÉCULAS ORGÂNICAS PARA APLICAÇÕES EM
FOTOVOLTAICOS**

**CURITIBA
2020**

LETICIA PATRICIO CHRISTOPHOLI

NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO CONTENDO ÓXIDOS METÁLICOS E MOLÉCULAS ORGÂNICAS PARA APLICAÇÕES EM FOTOVOLTAICOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Física” – Linha de pesquisa: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Ferreira de Deus
Coorientadora: Prof. Dr. Andreia Gerniski Macedo.

**CURITIBA
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Christopholi, Leticia Patricio

Nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido contendo óxidos metálicos e moléculas orgânicas para aplicações em fotovoltaicos [recurso eletrônico] / Leticia Patricio Christopholi.-- 2020.

1 arquivo texto (101 f.): PDF; 3,33 MB.

Modo de acesso: World Wide Web

Título extraído da tela de título (visualizado em 15 abr. 2020)

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia, Curitiba, 2020

Bibliografia: f. 87-98.

1. Física - Dissertações. 2. Grafeno - Aplicações industriais. 3. Nanocompósitos (Materiais) - Aplicações industriais. 4. Eletrodos. 5. Dispositivos optoeletrônicos. I. Deus, Jeferson Ferreira de. II. Macedo, Andreia Gerniski. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia. IV. Título.

CDD: ed. 23 – 530

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

Bibliotecário: Adriano Lopes CRB-9/1429



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO

A Dissertação de Mestrado intitulada “**Nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido contendo óxidos metálicos e moléculas orgânicas para aplicações em fotovoltaicos**” defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Leticia Patricio Christopholi**, no dia 12 de março de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Física, Área de Concentração: **Física**, Linha de Pesquisa: **Física De Matéria Condensada**, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia - PPGFA.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jeferson Ferreira de Deus – UTFPR

Prof. Dr. Gregório Couto Faria - IFSC-USP

Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner – UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 12 de março de 2020.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais, Jussara
Patricio Christopholi e Ademir Christopholi, e
ao meu irmão Christopher Patricio Christopholi,
por todo amor e incentivo.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço ao professor Jeferson pela orientação e paciência, e tempo que destinou para me ensinar e me aconselhar. À professora Andreia, por ser uma co - orientadora incrível estando presente em todos os momentos e que me proporcionou experiências maravilhosas.

Aos meus pais que sempre me apoiaram e são a fonte da minha inspiração para lutar pelos meus sonhos. Ao meu irmão, que como braço direito do meu pai, possibilitou que eu sempre tivesse todo o suporte necessário.

Ao Gabriel e a Miriam que são minha segunda família, e facilitaram a minha jornada com todo amor e ajuda possíveis.

Aos meus amigos Fábio, Anderson e Alisson que sempre me socorreram e compartilharam seus conhecimentos comigo.

À todos os colegas e amigos.

À empresa Equinor pela bolsa de estudos.

À UTFPR, Instituto Serrapilheira, CNPq, Capes, INEO, pelo suporte financeiro.

RESUMO

CHRISTOPHOLI, Leticia Patricio. **Nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido contendo óxidos metálicos e moléculas orgânicas para aplicações em fotovoltaicos**. 2020. 101. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia (PPGFA) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Curitiba, 2020.

Neste trabalho, visando a produção de materiais para eletrodos com potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos, compósitos de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) contendo óxidos (TiO_2 ou SnO_2) ou molécula (3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico, PTCDA) foram preparados via método de Hummers modificado. Neste método, os materiais precursores (óxidos ou molécula) são adicionado na síntese do GO, o composto permanganato de potássio (KMnO_4) é usado como agente oxidante e a redução é feita sob tratamento térmico em ar. As propriedades estruturais e morfologia foram investigadas por difração de raios X (XRD), difração de elétrons (SAED), microscopia eletrônica de varredura/transmissão (SEM/TEM) e força atômica (AFM). Informações adicionais sobre propriedades óticas, bem como os grupos funcionais, foram obtidas utilizando espectroscopias ultravioleta e visível (UV-Vis), infravermelho (FTIR), Raman, fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e ultravioleta (UPS). Ambos os resultados de XRD e RAMAN confirmaram a formação de GO e posterior redução nos nanocompósitos, conforme indicado pela presença dos picos característicos em $2\theta = 10.2^\circ$ (GO) e $\sim 26.2^\circ$ (rGO), além da alteração da intensidade relativa das bandas D e G do grafeno. Adicionalmente, os espectros de FTIR indicam a presença dos grupos funcionais C=O, C-H, COOH e C-O-C característicos do rGO. A presença dos óxidos, TiO_2 ou SnO_2 nos compósitos foi confirmada nas imagens de SEM e TEM, que indicaram a presença de nanopartículas aderidas na superfície das folhas de rGO, e pela presença das bandas característicos dos óxidos ($\sim 500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) nos espectros FTIR. No caso do compósito rGO_PTCDA, as imagens de SEM e TEM não indicam separação de fase entre o PTCDA e rGO, o padrão de SAED indica alta cristalinidade e arranjo regular das moléculas entre as folhas de rGO. Os espectros de FTIR indicam que o PTCDA está covalentemente ligado na estrutura do rGO, durante a síntese o ácido promove a hidrólise do anidrido que reage com os grupos OH do GO, gerando ligações do tipo éster (C=O e C-C-O) entre o PTCDA e o GO, como indicado pelo aumento dos picos em 1730, 1175 e 1069 cm^{-1} , respectivamente, quando comparados com o GO puro. Foram produzidos filmes finos a partir de suspensões aquosas utilizando o método de spin coating. Os filmes resultantes são transparentes à luz visível, apresentando baixos valores de rugosidade e resistividade elétrica e, portanto, são adequados para uso como eletrodos. Estas propriedades permitiram a aplicação dos filmes finos de rGO, rGO_SnO e rGO_PTCDA como *buffer layer* em fotovoltaicos orgânicos tendo como camada ativa o copolímero comercial PBDTTT-CT e a molécula PC₇₁BM como doador e aceitador de elétrons, respectivamente.

Palavras-chave: Óxido de grafeno reduzido. Nanocompósito. Dispositivos fotovoltaicos.

ABSTRACT

CHRISTOPHOLI, Leticia Patricio. **Reduced graphene oxide nanocomposites containing metallic oxides and organic molecules for application in photovoltaics**. 2020. 101. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia (PPGFA) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Curitiba, 2020.

In this work, aiming potential materials to act as electrodes in optoelectronics, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) containing oxides (TiO_2 or SnO_2) or molecule (perylene tetracarboxylic dianhydride, PTCDA) were prepared by a modified Hummers method, where the precursors (oxide or molecule) are added at the GO synthesis, potassium permanganate (KMnO_4) acts as oxidizing agent and the reduction was performed by thermal annealing in air. Structural and morphology features were investigated by powder x-ray diffraction (XRD), small angle electron diffraction (SAED), scanning and transmission electronic microscopy (SEM and TEM) and atomic force microscopy (AFM). Additional data about optical properties, as well as the presence of functional groups, were recorded by ultraviolet-visible (UV-Vis), infrared (FTIR), Raman, X-ray photoelectron (XPS) and ultraviolet photoelectron (UPS) spectroscopy. Both XRD and RAMAN results confirmed the formation of GO and further reduction to rGO at the nanocomposites, as indicated by the peaks at $2\theta \approx 10.2^\circ$ (GO) and $\approx 26.2^\circ$ (rGO), besides changes at the relative intensity between the D and G bands at the Raman spectra corresponding to graphene. Additionally, FTIR spectra pointed out the presence of C=O, C-H, COOH and C-O-C functional groups, which are characteristics of rGO. Presence of TiO_2 and SnO_2 at the composites was confirmed by SEM and TEM images, which pointed out nanoparticles attached at the rGO surface and, by the presence of the characteristic oxide bands at the FTIR spectra around $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. In the rGO_PTCDA, SEM and TEM pointed out the absence of phase separation between PTCDA and rGO, the SAED pattern indicate high crystallinity and regular distribution of PTCDA molecules between the rGO sheets. FTIR spectra point out that in the rGO_PTCDA the perylene can be covalently linked to rGO structure. By adding perylene to the reaction medium, the acid would promote hydrolysis of the anhydride, forming carboxylic acid. Part of these groups could react with OH groups of rGO, generating an ester bond between rGO and perylene. This assumption is based on the presence of peaks at 1730 , 1175 and 1069 cm^{-1} attributed to the stretching of the ester type C=O and C-C-O bonds, respectively. Thin films were produced from aqueous suspension using spin coating method, the resulting films are transparent to the visible light, presenting low roughness and electrical resistivity and thus, they are suitable for use as electrodes. The potential of rGO, rGO_ SnO_2 and rGO_PTCDA films as buffer layer was evaluated in organic photovoltaics produced with the commercial PBDTTT-CT copolymer and the PC₇₁BM molecule as electron donor and acceptor materials, respectively, at the active layer

Keywords: Reduced graphene oxide. Nanocomposite. Photovoltaic devices.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura de grafeno como unidade básica para formação de fulereno, nanotubo e grafite respectivamente.	19
Figura 2. Representação estrutural do grafeno associada aos orbitais (azul) referentes as ligações sigmas e orbitais (vermelho) referentes as ligações π	20
Figura 3 - Representação modelo estruturas do óxido de grafite, proposto por Lerf e Klinowski.	21
Figura 4 - Estrutura obtida por simulação de dinâmica molecular para um GO que continha 33% de oxigênio antes do recozimento [36].	24
Figura 5 – Molécula de perileno e suas posições funcionalizáveis.	25
Figura 6 – Molécula de PTCDA.	26
Figura 7 – Células unitárias das estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo, (b) bruquita e (c) anatase, respectivamente. Esferas de cor vermelha correspondem aos átomos de oxigênio.	28
Figura 8 – Estrutura cristalina da fase rutilo do SnO_2	29
Figura 9 - Diagrama de formação, difusão e dissociação de éxcitons onde em a) um fóton é absorvido pelo material 1, gerando um exciton. b) O éxciton se difunde até a interface doador/receptor. Em c) o elétron é transferido para o material 2 e o exciton é dividido e d) finalmente, as cargas são transportadas para os eletrodos. Adaptado de [85].	32
Figura 10 – Representação esquemática da estrutura de a) célula de monocamada ou homojunção, b) célula de bicamada e c) célula de heterojunção em massa.	33
Figura 11 – Esquema de funcionamento do equipamento de SEM.	38
Figura 12 – Esquema de funcionamento do equipamento de AFM [97].	45
Figura 13 – Esquema de funcionamento do método, mostrando a disposição das quatro pontas (sonda), onde 's' representa a distância entre as pontas.	47
Figura 14 – Curva $I \times V$ típica de uma célula solar no escuro e sob iluminação, e parâmetros que podem ser obtidos a partir desta.	48
Figura 15 – Circuito equivalente de funcionamento para uma célula fotovoltaica. Imagem adaptada da referência [100].	50
Figura 16 - Imagens de SEM obtidas para (a) grafite, (b) GO e (c) rGO.	51
Figura 17- Imagens de TEM obtidas para a) GO, b) rGO e c)SAED- rGO.	52

Figura 18- Espectros Raman obtidos para as amostras de rGO, GO e Grafite.....	53
Figura 19 – Difratoogramas obtidos para as amostras de rGO, GO e Grafite.....	54
Figura 20- Espectro FTIR para as amostras rGO, GO e Grafite.	55
Figura 21 - Espectros UV-VIS para as amostras rGO e GO.	56
Figura 22- Imagens de SEM obtidas para o nanocompósito rGO_TiO ₂	57
Figura 23- Imagens de TEM obtidas para o nanocompósito rGO_TiO ₂	58
Figura 24 - Imagens de difração de elétrons obtida para rGO_TiO ₂	58
Figura 25 – Espectro Raman obtidos para a amostra de rGO_TiO ₂	59
Figura 26 - Difratoograma obtido para a amostra de rGO_TiO ₂	60
Figura 27 - Espectro FTIR para as amostras rGO e rGO_TiO ₂	61
Figura 28 - Espectros UV-VIS para as amostras rGO e rGO_TiO ₂	62
Figura 29 - Imagens de SEM obtidas para rGO_SnO ₂	63
Figura 30 - Imagens de TEM obtidas para rGO_SnO ₂	63
Figura 31- Imagens de difração de elétrons obtida para rGO_SnO ₂	63
Figura 32 – Espectro Raman obtido para a amostra de rGO_SnO ₂	64
Figura 33 - Difratoograma obtido para a amostra de rGO_SnO ₂	65
Figura 34 - Espectro FTIR para as amostras rGO_SnO ₂	66
Figura 35 - Espectros UV-VIS para as amostras rGO e rGO_SnO ₂	67
Figura 36 – Imagens de SEM, TEM e SAED obtidas para o PTCDA e rGO_PTCDA (blenda e compósito).	68
Figura 37 – Espectros Raman obtido para as amostras de rGO_PTCDA e rGO.....	69
Figura 38 - Difratoogramas obtidos para rGO_PTCDA, rGO e PTCDA.	70
Figura 39 – Espectros de FTIR obtidos para PTCDA, RGO, nanocompósito rGO_PTCDA e rGO_PTCDA Blenda.	71
Figura 40 - Proposta para estrutura química do nano compósito rGO_PTCDA.....	71
Figura 41 – Espectros em a) XPS e b) UPS (He-I line) obtidos para o rGO_PTCDA.	72
Figura 42 – Espectros de absorvância UV-Vis adquiridos de a) rGO, PTCDA e rGO_PTCDA e b) espectros de emissão adquiridos de rGO_PTCDA e PTCDA	73
Figura 43 – Imagens de AFM obtidas nos modos de topografia (esquerda) e FMM (direita): a-b) ITO/vidro, c-d) rGO/vidro (suspensão não filtrada), e-f) rGO/ITO/vidro e g-h) rGO_PTCDA/ITO/vidro.	75
Figura 44 – Espectros Raman dos filmes de rGO, rGO_SnO ₂ , rGO_TiO ₂ e rGO_PTCDA.	76

Figura 45 – Espectros de transmitância obtidos para os filmes de rGO, rGO_SnO ₂ , rGO_TiO ₂ e rGO_PTCDA depositados sobre substrato de ITO/vidro. O espectro de transmitância do substrato ITO/vidro também é apresentado para comparação.	77
Figura 46 – Representação esquemática da célula solar contendo vidro/ITO/rGO_x/PBDTTT-CT: PC ₇₁ BM/Ca/Al, onde x=rGO ou rGO_PTCDA.	79
Figura 47 – Curvas JxV obtidas a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos vidro/ITO/rGO_x/PBDTTT-CT:PC ₇₁ BM/Ca/Al, onde x=rGO (linha pontilhada) ou rGO_PTCDA (linha preta). Para fins de comparação, também são apresentadas as curvas do dispositivo referência feito sem camada intermediária vidro/ITO/PBDTTT-CT:PC ₇₁ BM/Ca/Al (linha vermelha).	80
Figura 48 – Diagramas de níveis de energia para os dispositivos produzidos com a) rGO e b) rGO_PTCDA como camada intermediária. Em b), os pares fotogerados de elétron-buraco são representados em vermelho, enquanto o processo de injeção de buracos é representado em verde. A barra tracejada em verde corresponde à região do nível LUMO das moléculas de PTCDA livres	81
Figura 49 – Esquema do alinhamento dos dipolos do filme do nanocompósito rGO_PTCDA em relação a camada ativa e ao eletrodo ITO.	83
Figura 50 – Imagens de microscopia optica do filme rGO_SnO ₂	99
Figura 51 - Curvas JxV obtidas a) no escuro e b) sob iluminação do dispositivo vidro/ITO/rGO_SnO ₂ /PBDTTT-CT:PC ₇₁ BM/Ca/Al.	99
Figura 52 - Diagramas de níveis de energia para os dispositivos produzidos com rGO_SnO ₂	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais utilizados.....	35
Tabela 2 – Propriedades elétricas para rGO e rGO_PTCDA.....	78
Tabela 3 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos das curvas JxV medidas sob iluminação.	80
Tabela 4 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos da curva JxV com o dispositivo sob iluminação.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia atômica de força
CVD	Deposição química a vapor (<i>Chemical vapor deposition</i>)
XRD	Difração de raios x
ES	Elétrons secundários
ERS	Elétrons retroespalhados
FEG	Field emission gun
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
GO	Óxido de grafeno (<i>graphene oxide</i>)
HTL	Camada transportador de buracos (<i>hole transport layer</i>)
ITO	Óxido de estanho dopado com índio (<i>indium doped tin dioxide</i>)
JxV	Curva de densidade de corrente-tensão
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
PBDTTT-CF	Poly[1-(6-{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl}-3-fluoro-4-methylthieno[3,4-b]thiophen-2-yl)-1-octanone]
PC ₇₁ BM	[6,6]-fenil-C ₇₁ -ácido butírico-metil ester
PCE	eficiência de conversão de energia
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado)
rGO_PTCD	Compósito de óxido de grafeno reduzido com moléculas 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico
rGO	Óxido de grafeno reduzido (<i>reduced graphene oxide</i>)
rGO_SnO ₂	Compósito de óxido de grafeno reduzido com partículas de dióxido de estanho
rGO_TiO ₂	Compósito de óxido de grafeno reduzido com partículas de dióxido de titânio
TCO	Óxido condutor transparente (<i>Transparent Conducting Oxide</i>)
TiO ₂	Dióxido de titânio
TpGO	Óxido de grafeno termicamente processado (<i>Thermally processed graphene oxide</i>)

XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (<i>X ray photoelectron spectroscopy</i>)
UPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (<i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>)
UV-vis	ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

c	velocidade da luz ($\sim 300.000 \text{ km s}^{-1}$)
e	carga elementar do elétron ($1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$)
FF	Fator de preenchimento (<i>fill fator</i>)
h	constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)
I_0	Radiação incidente
I	Corrente
I_{sc}	Corrente de curto circuito (<i>short circuit current</i>)
I_{ph}	Corrente foto gerada proveniente dos portadores de carga induzidos pela luz
$I_{m\acute{a}x}$	Corrente elétrica de ponto máximo
J	Densidade de corrente (<i>current density</i>)
m	fator de idealidade de um diodo
n	Eficiência de conversão de energia solar em eletricidade
$P_{te\acute{o}rica}$	Potência teórica
$P_{m\acute{a}x}$	Potência máxima
V	Tensão
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
R_s	Resistência em série
R_{sh}	Resistência em paralelo ou resistência de shunt
q	carga elementar ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$)
T	Temperatura
k	constante de Boltzman ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
m	fator de idealidade de um diodo
λ	comprimento de onda
e^-	Elétrons
h^+	Buracos
ϕ	função-trabalho

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	GRAFENO	18
1.2	ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO) ..	20
1.3	DIANIDRIDO 3,4,9,10-PERILENO-TETRACARBOXÍLICO (PTCDA)	24
1.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	27
1.5	DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO ₂)	28
1.6	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS	30
1.7	OBJETIVOS.....	34
2	METODOLOGIA.....	35
2.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
2.2	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS	36
2.3	PROCESSAMENTOS DOS NANOCOMPÓSITOS EM FILMES.....	36
2.4	PRODUÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	37
2.5	CARACTERIZAÇÃO	37
2.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	38
2.5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	39
2.5.3	Espectroscopia Raman.....	40
2.5.4	Difração de Raios X.....	41
2.5.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	42
2.5.6	Espectrofotometria Ultravioleta e Visível (UV-vis).....	42
2.5.7	Espectroscopia Fotoelétrons Excitados de Raios X (XPS) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Ultravioleta (UPS)	43
2.5.8	Microscopia de Força Atômica (AFM)	44
2.5.9	Método de Quatro Pontas	46
2.5.10	Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos.....	47
3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	51
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO GO E rGO	51
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO rGO_TiO ₂	57
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS rGO _SnO ₂	62
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO rGO _PTCDA	67
4	PRODUÇÃO DE FILMES FINOS E APLICAÇÃO COMO ELETRODOS EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	74

4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	74
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	79
5	CONCLUSÕES.....	84
	REFERÊNCIAS	87
	ANEXO: DISPOSITIVO DO NANOCOMPÓSITO DE rGO_SnO₂.....	99

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem revolucionando o mundo científico e tecnológico nos últimos 20 anos, cujo objeto de estudo envolve a criação e construção de estruturas e novos materiais. Diversas técnicas e ferramentas estão em desenvolvimento com o objetivo de promover e amplificar a capacidade de manipular átomos e moléculas nas quantidades e combinações desejadas [1]. Uma classe de materiais que tem despertado grande interesse nas pesquisas que envolvem a nanotecnologia são os óxidos semicondutores, devido às diversas possibilidades de aplicações tecnológicas [2]. Suas propriedades possibilitam que sejam aplicados em produtos como dispositivos optoeletrônicos, células fotovoltaicas, sensores de gases, biosensores, revestimento antiestático, carga para polímeros, materiais dielétricos, diodos emissores de luz, sensores ópticos, entre outros [3 - 9].

A condutividade e transparência combinadas, são observadas nos óxidos metálicos dopados com metais e nos óxidos multicomponentes. Assim, todos os óxidos que apresentam estas propriedades são denominados de óxidos condutores transparentes (TCO – *Transparent Conducting Oxide*). Estes óxidos têm como característica principal uma elevada banda proibida, que está situada entre o orbital 2p do oxigênio e a banda ns do metal, as quais formam a banda de valência e banda de condução, respectivamente [10, 11]. Atualmente, com o progresso das técnicas de deposição dos filmes e a compreensão fundamental de suas estruturas físicas e químicas aliado ao desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia, tem-se observado na literatura inúmeros trabalhos reportando avanços significativos na produção de filmes finos dos diversos óxidos semicondutores.

As propriedades elétricas e ópticas dos TCO's podem ser profundamente alteradas através da redução do tamanho das partículas ou cristalitos do material, ampliando o campo de aplicações para estes óxidos.

Nanocompósitos constituem uma nova classe de materiais cuja preparação possibilita a interação entre os componentes em escala nanométrica ou molecular. Os nanocompósitos obtidos deste modo, apresentam propriedades distintas dos compósitos tradicionais, podendo ser estabelecidas no processo de síntese[15]. Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométrica formados por uma matriz, na qual as

partículas do segundo material se encontram dispersas. Há na literatura a descrição de um grande número de aplicações para os nanocompósitos, tais como em catálise, optoeletrônica, dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos entre outros [16 -20].

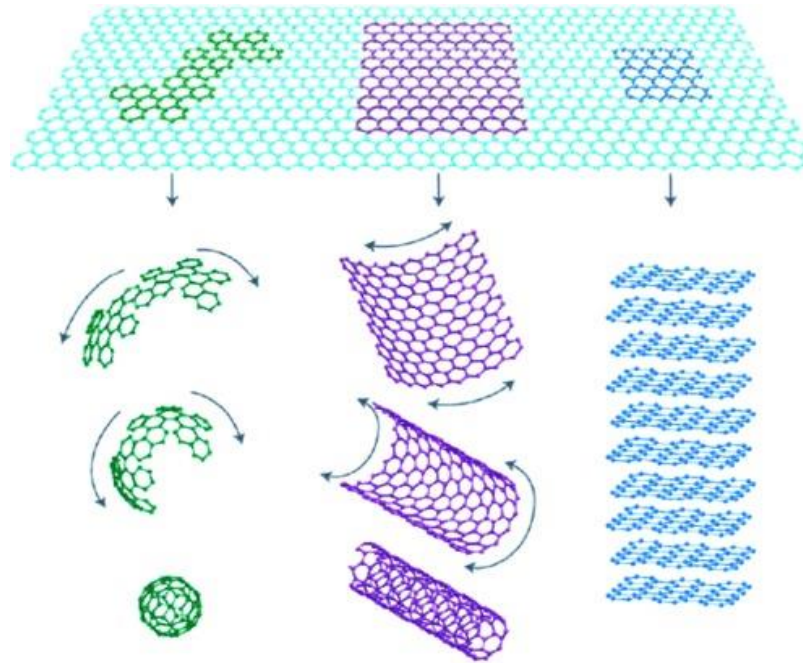
1.1 GRAFENO

O Carbono se faz presente desde a antiguidade em algumas de suas formas alotrópicas como diamante, carvão vegetal e negro de fumo. É possível encontrar relatos sobre tais formas em escrituras antigas, porém o mesmo foi reconhecido como elemento apenas em 1789, por Lavoisier que o nomeou, do latim carbo, carvão, (carbone, em francês) [17]. As suas várias formas são possíveis devido a sua flexibilidade em estabelecer ligações químicas com outros átomos. Pertencente à família 4A da tabela periódica, possui 6 elétrons ao total, 2 elétrons no nível $1s^2$ e 4 elétrons em sua banda de valência nos níveis $2s^2$ e $2p^2$, esta configuração permite hibridizações do tipo sp , sp^2 e sp^3 que são responsáveis pela variedade de alótropos cristalinos e amorfos. Dentre os seus alótropos cristalinos se encontram diamante e grafite com dimensionalidade 3D, grafeno 2D, nanotubos 1D e fulereno 0D [18].

A configuração mais recente isolada é o grafeno, que proporcionou o prêmio Nobel aos pesquisadores Novoselov e Geim em 2010. No artigo do ano de 2004 “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, relatam seu sucesso na obtenção de “grafeno de poucas camadas” e de camada única a partir do método de microesfoliação mecânica (do grafite), também conhecido como peeling [19]. Até 2004 era apenas um material teórico, estudado por cerca de 60 anos e utilizado para descrever materiais a base de carbono, a existência do mesmo em seu estado livre não era considerada possível devido à instabilidade termodinâmica esperada em materiais 2D [20].

O grafeno é considerado unidade básica para construção das outras estruturas cristalinas de Carbono, a monocamada pode ser deformada e assim modelada em nanotubos ou fulerenos, e o empilhamento de várias da forma o grafite, como representado na Figura 1.

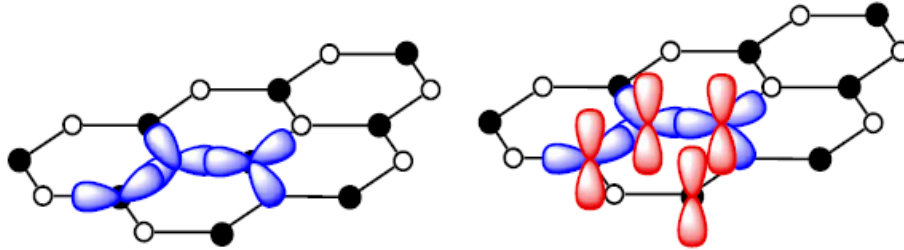
Figura 1 - Representação da estrutura de grafeno como unidade básica para formação de fulereno, nanotubo e grafite respectivamente.



Fonte: Adaptado de Morais. (2015, p. 46).

O Grafeno pode ser definido como uma monocamada de átomos de carbono de hibridização sp^2 , dispostos de forma hexagonal de repetição infinita [20], com esta configuração cada átomo de carbono contribui com 3 elétrons dos subníveis $2s^1 2p_x 2p_y$ para ligações do tipo sigma que estão separadas em 120° , responsabilizadas pela estabilidade da folha [18]. E o 4° orbital não hibridizado, correspondente ao subnível p_z , esta orientado perpendicularmente a estrutura planar e dá origem aos orbitais π com elétrons deslocalizados em relação ao plano. O orbital π de cada carbono se hibridiza com os orbitais π dos três carbonos vizinhos, dando origem a chamada banda π (ou banda de valência correspondente aos orbitais preenchidos) e banda π^* (ou banda de condução correspondente aos orbitais vazios) [23], ao que se atribui sua incrível condutividade elétrica. A Figura 2 apresenta a estrutura descrita anteriormente.

Figura 2. Representação estrutural do grafeno associada aos orbitais (azul) referentes as ligações sigmas e orbitais (vermelho) referentes as ligações π .



Fonte: Molina. (2017, p. 6).

Tal configuração lhe proporciona algumas propriedades que já eram especuladas teoricamente e são o motivo do interesse científico sobre esse material que está resultando em sua investigação para diversas aplicações como sensores [24], células solares [25], supercapacitores e baterias [26], eletrodos [27], nanomedicina e revestimento antibacteriano [28], transistores [29], materiais aeroespaciais [30], OLED dobrável e fotodetectores [31] entre outros.

1.2 ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)

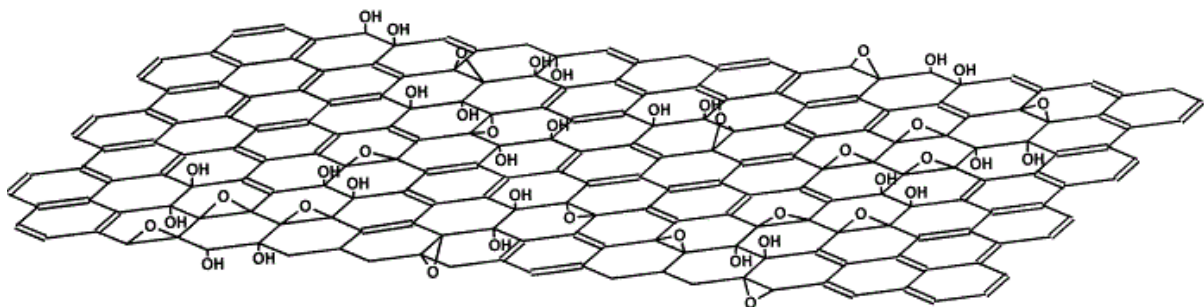
Apesar da simplicidade e ótimo resultado do método peeling usado por Novoselov e Geim, que consiste na clivagem mecânica com fita adesiva [19], este método não possibilita produção em grande escala. Na tentativa de superar esse obstáculo, desde que a monocamada foi obtida pela primeira vez em 2004, métodos antigos foram revistos e novos foram propostos. Atualmente os métodos são divididos em duas abordagens “*bottom - up*” e “*top - down*”, a primeira consiste no crescimento das folhas de grafeno através de unidades estruturais básicas, tem como exemplos os métodos de crescimento epitaxial em SiC (carbeto de silício), deposição física em fase vapor – CVD e descarga por arco. Este tipo de abordagem tem como desvantagem a complexidade de realização, limite de aumento da escala de produção e alto custo do substrato de metais preciosos [32]

O método *top - down* consiste na obtenção de folhas de grafite a partir da grafita em seu estado natural por meio da esfoliação física e/ou química. Da primeira temos o método peeling e da segunda os exemplos mais conhecidos são as rotas químicas, de Benjamin C. Brodie, Staudenmaier e William S. Hummers. Os dois

primeiros podem ser classificados como clorados e o de Hummers é baseado em permanganato, sendo este último o mais comumente utilizado das rotas químicas atualmente, mas com algumas modificações [31].

Brodie foi o primeiro a sintetizar o óxido de grafite em 1859 via oxidação de grafita com clorato de potássio (KClO_3) e ácido nítrico (HNO_3), mas sua estrutura só foi analisada após aproximadamente um século [33]. Lerf e Klinowski propuseram em 1998 um modelo estrutural para o óxido de grafite que é o mais aceito atualmente, e o define como um conjunto de “ilhas” aromáticas de tamanho variável não oxidadas e separadas por anéis alifáticos de 6 membros contendo grupos de hidroxila, epóxi e ligações duplas [34] como apresenta a Figura 3. O método de Staudenmaier é semelhante ao de Brodie, tanto em sua morosidade quanto aos agentes químicos utilizados, se diferenciando apenas pela adição do ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Figura 3 - Representação modelo estruturas do óxido de grafite, proposto por Lerf e Klinowski.



Fonte: He et al. (1998, p. 55).

Em 1957 Hummers e Offeman relataram sucesso no emprego de permanganato como oxidante para a síntese do óxido de grafite, uma mistura de grafita em pó e nitrato de sódio (NaNO_3) sólido foi adicionada a ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado seguida da adição de permanganato de potássio (KMnO_4), água e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [35]. Mesmo os resultados obtidos quanto a porcentagem de oxigênio e carbono serem ligeiramente inferiores, o método de Hummers é mais eficaz em relação ao tempo de oxidação, visto que os métodos de Brodie e Staudenmaier necessitam de várias etapas para efetivar a oxidação enquanto que o de Hummers apresenta efetividade em duas horas. É interessante esclarecer, que apesar de Hummers e Offeman terem recebido o crédito como

pioneiros do método que utiliza KMnO_4 e H_2SO_4 como agente oxidante, 50 anos antes Charpy já havia obtido sucesso nessa rota química [36].

A principal desvantagem das rotas químicas é que as mesmas não resultam no grafeno propriamente dito, mas sim em seus derivados óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), pois esse tipo de esfoliação consiste na oxidação da grafita por meio de agentes oxidantes fortes, a fim de promover o afastamento das folhas que formam a estrutura. Essa intercalação é promovida por meio da inserção de grupos funcionais, esses grupos conseqüentemente resultam em propriedades diferenciadas em relação as de monocamadas “puras”, além de geralmente não proporcionar camadas únicas e sim flocos de duas ou mais camadas.

O óxido de grafite pode ser definido como uma forma altamente oxidada de grafite, que mantém a estrutura multicamadas de seu precursor, mas com um espaçamento maior entre as camadas devido à presença dos grupos funcionais hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila [37]. A síntese do óxido de grafite pode ser realizada por meio de qualquer rota química já citada, o material de partida e as condições de oxidação determinarão sua composição [38]. Seu caráter hidrofco permite que seja suspenso em água e solventes orgânicos, possibilitando a esfoliação utilizando-se ultrassom. Então a estrutura do óxido de grafite se desfaz em monocamadas ou flocos, mas as folhas continuam muito oxigenadas, resultando em óxido de grafeno (GO).

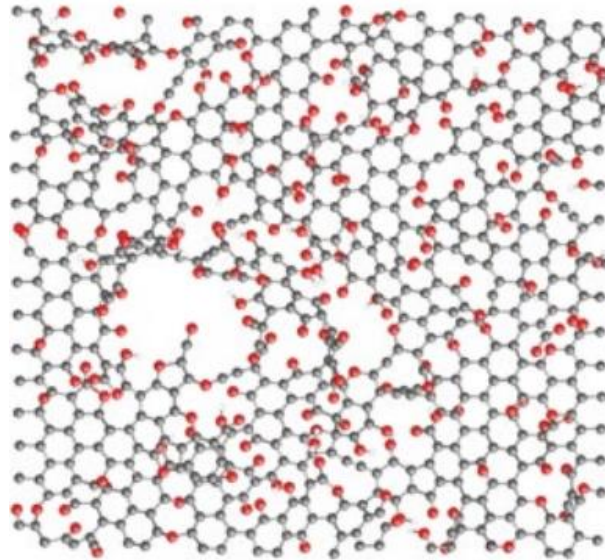
O óxido de grafeno (GO), é um material bidimensional derivado do óxido de grafite (quando este é submetido a um processo de esfoliação), que apesar de estruturalmente diferente é semelhante quimicamente ao seu precursor e por conseqüência funcionalmente similar [39]. O GO pode ser interpretado como grafeno com a inserção de grupos funcionais oxigenados ou “defeitos” em sua estrutura planar, e como resultado desses defeitos temos a modificação de suas propriedades. A presença dos grupos funcionais o faz ter um comportamento isolante, apresentar caráter hidrofílico e a partir da microscopia ótica é possível identificar a presença de rugas que são consideradas evidência de sua flexibilidade [33], além disso é termicamente instável. Como é resultado do óxido de grafite seus “defeitos” podem ser planejados e manipulados a fim de controlar essas propriedades e utilizá-las conforme aplicações desejadas.

Desta maneira, a depender do objetivo de aplicação se faz necessário a remoção dos grupos funcionais do GO, a fim de obter o rGO. O processo de redução tem por objetivo eliminar o máximo de grupos funcionais presentes nas folhas de GO. Para a redução geralmente são utilizados agentes redutores fortes como hidrazina mono-hidratada, hidroquinona, borohidreto de sódio, hidroxilamina, fenilenodiamina e ácido hidro-hídrico [36]. Infelizmente esses agentes podem causar danos ao meio ambiente e apresentar alto custo de produção quando usados para produção em grande escala. Pesquisas utilizando agentes redutores não tóxicos têm sido desenvolvidas, alguns deles são a D - glicose [40], o ácido L – ascórbico [41], soluções de chá [42], raiz de cenoura silvestre [43] entre outros.

Existe também a abordagem térmica, em grande parte das pesquisas, foram empregadas temperaturas em torno 1000 °C, mas já foi demonstrado que o processo começa a ocorrer em temperaturas menores. Dimiev e Siegfried.[36] apontam que decomposição principal do GO ocorre quando a maior parte do oxigênio é removida no intervalo de temperatura de 160–300 ° C, as carbonilas são removidas a temperaturas acima de 500 ° C, e a rede de carbono é reestruturada a temperaturas acima de 700 ° C.

É importante ressaltar que o processo de decomposição sofrido pelo GO termicamente é diferente do processo de redução química. Para haver a redução quimicamente é necessário que ocorra o ganho de elétrons ou hidrogênio. O processo de aquecimento não é capaz de fornecer elétrons, e durante este, não ocorre somente a remoção de oxigênio da estrutura de GO, na verdade durante a decomposição térmica, átomos de carbono também são removidos com átomos de oxigênios, por exemplo, na forma de monóxidos e dióxidos de carbono [36]. Desta forma, quanto mais oxigênios retirados, maior será o dano a rede de carbono. A figura 4 apresenta a estrutura obtida por simulação de dinâmica molecular para um rGO que continha 33% de oxigênio antes do recozimento.

Figura 4 - Estrutura obtida por simulação de dinâmica molecular para um GO que continha 33% de oxigênio antes do recozimento [36].



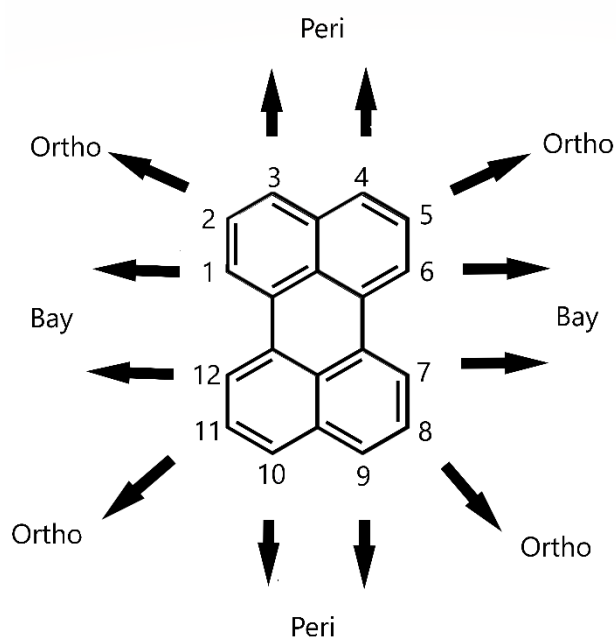
Fonte: Dimiev, Eigler. (2026, p. 206).

A temperatura de aquecimento dependerá da característica de interesse necessária para aplicação desejada. ZHAO *et al.*[42] produziram óxido de grafeno termicamente processado (rGO) variando a temperatura dentro da faixa de 200-900°C, e o dispositivo de maior capacitância foi em que utilizaram rGO produzido a 200°C; a condutividade elétrica e a área superficial aumentaram lentamente até a temperatura de 500°C, mas a partir desta temperatura, a área superficial passou a diminuir e como consequência a condutividade elétrica também.

1.3 DIANIDRIDO 3,4,9,10-PERILENO-TETRACARBOXÍLICO (PTCDA)

O perileno é um hidrocarboneto aromático policíclico de fórmula molecular $C_{20}H_{12}$, composta por duas moléculas de naftaleno ligadas a partir de duas ligações simples do tipo C-C. Esta molécula possui 12 posições funcionalizáveis, que podem ser visualizadas na Figura 47 [45].

Figura 5 – Molécula de perileno e suas posições funcionalizáveis.

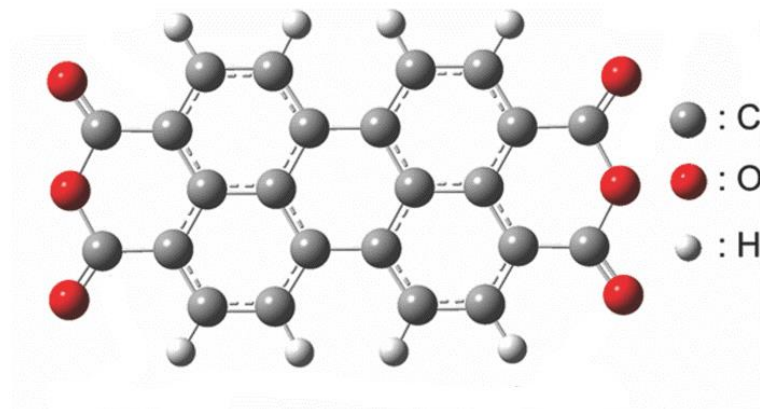


Fonte: autoria própria (2019).

A partir da funcionalização do perileno é possível obter uma série de derivados do mesmo, estes são chamados de PDI's, sendo que dependendo das posições funcionalizadas apresentam diferentes propriedades. Como pode-se observar na Figura 5, tais posições são classificadas em três grupos: as posições 3,4,9,10 conhecidas como peri; as posições 1,6,7,12 conhecidas como bay e 2,5,8,11 conhecida como ortho [46].

O Dianidrido 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico (PTCDA) é um semicondutor do tipo n, de fórmula molecular $C_{24}H_8O_6$. Na Figura 6 é possível verificar que esta molécula consiste em um núcleo de perileno ligado a dois anidridos carboxílicos nas posições peri. Este composto orgânico é utilizado como precursor para a obtenção dos já citados PDI's. Tal configuração confere a esta molécula propriedades interessantes como eficiente absorção correspondente à faixa do espectro visível, fotoestabilidade e termoestabilidade. Além disso, seus derivados podem apresentar alta mobilidade de carga (10^{-6} – 10^3 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$) e alcance estendido de difusão de exciton de até 2,5 μm [47, 48, 49].

Figura 6 – Molécula de PTCDA.



Fonte: Adaptado de Cho et al.(2013, p. 139).

Devido a estas propriedades, a molécula de PTCDA e seus derivados, têm sido utilizados como aceitadores de elétrons em OPVs para substituir os derivados de fulereno, que mostram baixa estabilidade em condições ambientais. No entanto, o PTCDA tem alta tendência para formação de agregados, estes podem impedir o transporte de cargas foto geradas a partir do aprisionamento em cristalitos não conectados eletronicamente [51], sendo este um fator limitante para alcançar alta eficiência de conversão de energia (PCE) de OPVs que utilizem este material como aceitador de elétrons.

Além disso, há a formação de excímero decorrentes da interação entre duas moléculas de PTCDA [50, 51]. Excímero (ou dímero excitado) é uma combinação transitória de duas moléculas iguais; uma se encontra no estado eletronicamente excitado enquanto a outra está no estado fundamental. Após a recombinação, o excímero se dissocia, liberando calor ou emitindo luz; esses processos ocorrem em poucos nanossegundos. O estado do excímero pode atuar como uma armadilha para o éxciton, interferindo no desempenho do dispositivo [52].

As pesquisas relacionando grafeno e PTCDA até o momento se concentraram na investigação da funcionalização de grafeno do tipo epitaxial, com o objetivo de melhorar características como passividade química e solubilidade em água, além de estudos sobre automontagem molecular [54, 55]. CUI *et al.* [56] produziram GO pelo método de Hummers modificado, adicionaram PTCDA a suspensão e posteriormente, esta foi submetida a um tratamento térmico para obtenção de PTCDA/rGO, que foi utilizado como eletrodo em baterias de lítio; a morfologia obtida indicou que as

moléculas de PTCDA foram envolvidas pelas folhas de rGO, proporcionando uma rede tridimensional, que facilitou a difusão de íons de lítio.

GAN *et al* [57] relataram o uso do rGO como suporte para automontagem de moléculas de perileno, além disso reportaram o aprimoramento na geração de fotocorrente dos dispositivos nos quais utilizaram o nanocompósito em relação ao uso dos seus componentes individualmente, para a função de eletrodo. WANG *et al.* [58] reportaram o uso de GO produzido a partir do método de Hummers modificado para a automontagem de um PDI, seguido de tratamento térmico. O nanocompósito foi utilizado para composição da camada ativa (P3HT:PDI-rGO) de um dispositivo de heterojunção em massa, e apresentou geração de fotocorrente aprimorada em relação aos seus componentes individualmente.

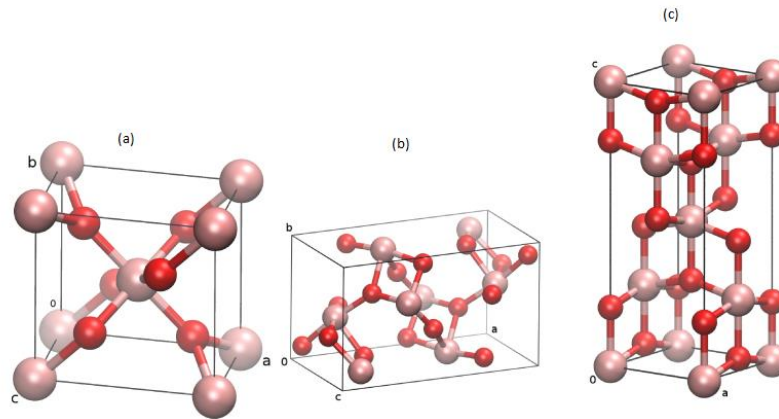
Neste trabalho foi apresentado um nanocompósito composto por rGO e PTCDA sintetizado via método de Hummers seguido de tratamento térmico, o qual apresentou morfologia de camadas de moléculas de PTCDA intercaladas entre folhas de rGO. Tal compósito foi caracterizado e avaliado para aplicação como eletrodo em OPVs.

1.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O óxido semicondutor dióxido de titânio (TiO₂) desperta interesse por apresentar como propriedades estabilidade química e térmica, atoxicidade, baixo custo, alto índice de refração, entre outras [59]. Sua aplicação industrial teve início com o objetivo de substituir o óxido de chumbo devido a sua toxicidade, e hoje está presente em diversos setores da indústria (alimentícia, farmacêutica, têxtil, biomédica) [60], e nas pesquisas se evidencia pelos estudos sobre processos de fotoindução [59, 60, 61].

O dióxido de Titânio (TiO₂) é um óxido semicondutor, encontrado na natureza nas fases cristalinas rutilo, anatase e bruquita [62], como apresentado na Figura 7. Tais estruturas são formadas por octaedros de TiO₆, de maneira que a organização destes bem como o compartilhamento de vértices e arestas, determinam o tipo de estrutura e suas características [63]. Dentre estas três estruturas, a mais estável é do tipo rutilo seguida da anatase e bruquita.

Figura 7 – Células unitárias das estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo, (b) bruquita e (c) anatase, respectivamente. Esferas de cor vermelha correspondem aos átomos de oxigênio.

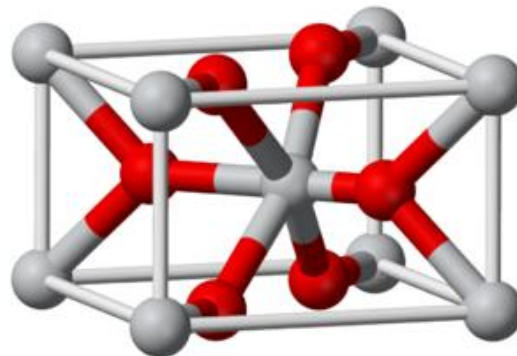


Fonte: Adaptado de Moellmann et al. (2012, p. 6).

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com objetivo de analisar a combinação de materiais carbonáceos como grafeno e seus derivados (GO e rGO), com óxidos metálicos e outros materiais, a fim de investigar a melhora ou novas propriedades obtidas. Zhang e Pan. [61] obtiveram o compósito rGO/TiO_2 (P25) por meio do método de Hummers seguido de redução térmica e relataram melhora na separação dos pares elétron-buraco e na absorção da luz visível. Ramamoorthy et al. [64] investigaram o efeito da incorporação de rGO a fotoanodos de TiO_2 de células solares sensibilizadas por corantes e concluíram que a adição do rGO aumentou a mobilidade dos portadores de carga. Zou et al. [59] realizaram a síntese de nanocompósitos de TiO_2 com rGO e verificaram melhora na capacidade de separação de carga e aumento da fotocorrente em comparação com o TiO_2 puro.

1.5 DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO_2)

O dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor do tipo n, que à temperatura ambiente apresenta band gap de aproximadamente 3,6 eV. É encontrado na natureza como cassiterita, na fase cristalina rutilo que exibe estrutura tetragonal, na qual cada célula unitária é composta por 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio como é apresentado na Figura 8. A cassiterita é considerada sua forma mais importante, pois além de estável, submetendo-a a alta pressão é possível obter outras estruturas polimórficas para o SnO_2 [66].

Figura 8 – Estrutura cristalina da fase rutilo do SnO₂.

Fonte: Chemistry.(2019)

O SnO₂ é formado pelos ions Sn⁴⁺ e O²⁻, de forma que a banda de condução é composta pelos orbitais Sn_{5s} e Sn_{6s} e a banda de valência é formada principalmente por orbitais O_{2p} [68]. Como citado anteriormente, este óxido metálico em sua forma pura é um semicondutor com elevado valor de *band gap*, desta maneira para o ajuste da resistividade do SnO₂ é necessária a introdução de dopantes em sua estrutura. Para a dopagem são utilizados elementos como o flúor, antimônio, alumínio, crômio entre outros; óxidos como dióxido de rutênio (RuO₂), dióxido de irídio (IrO₂) e óxido de cobalto (Co₃O₄) também são opções [70]. Materiais carbonáceos como nanotubos de carbono, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido também tem sido estudados como dopantes para o aumento da condutividade eletrônica e melhora de outras propriedades[70,71,72].

A possibilidade de ajuste da resistividade associada a propriedades como alta transmitância na região visível, não toxicidade e alta estabilidade química, fazem do SnO₂ um dos óxidos condutores transparentes, interessante para diversas aplicações como supercapacitores [71], biosensores [73], células solares [74], baterias de lítio [75], sensores de gás [76] entre outras. Apesar de suas propriedades interessantes, este semicondutor apresenta algumas limitações como alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, absorção limitada da porção de alta energia (UV) da luz do sol, fácil aglomeração de partículas dentre outras.

Diversos estudos quanto a dopagem de SnO₂ utilizando óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido foram desenvolvidos e mostraram a mudança de algumas propriedades que tornam tal compósito mais interessante para determinadas aplicações. EL RADAFA et al. [77] produziram filmes do compósito SnO₂/GO via spray

pirólise, e relataram a diminuição do valor de E_g (3,84-3,69 eV) e da resistência de folha com o aumento da quantidade de GO, se mostrando interessante para o uso em células solares.

SEEMA et al. [78] observaram aumento da área superficial além da diminuição do band gap de 4,0 para 3,0 eV quando comparadas nanopartículas puras de SnO_2 com o compósito de rGO/ SnO_2 . Além disso o compósito apresentou alta taxa de fotodegradação do corante azul de metileno quando sob luz visível, que indica que a limitação que o SnO_2 quanto a habilidade de absorção da porção de alta energia (UV) de luz do sol foi superada, tornando o compósito mais interessante para degradação fotocatalítica, não só para o corante em questão como para outros que são danosos ao meio ambiente.

1.6 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

Foi a partir dos princípios fotográficos desenvolvidos pela observação da fotossensibilidade de alguns materiais como halogenetos de prata, que a história das células fotovoltaicas começou [79]. Mesmo após a primeira fotografia produzida por L. Daguerre utilizando um haleto de prata em 1837, o desafio da busca pelo registro visual não acabou. A emulsão deste haleto, apresentava como limitação a não sensibilidade nas regiões do vermelho e verde no espectro, até que em 1873 H. W. Vogel descobriu que a adição de certos corantes, produzia como resultado a extensão da fotossensibilidade para comprimentos de ondas maiores e mais tarde eficácia do processo utilizando corante também foi reconhecida para células fotovoltaicas [80].

Em 1839 Edmond Becquerel observou que placas de platina ou prata, quando mergulhadas em uma solução eletrolítica e então expostas a luz, geravam diferença de potencial e como consequência corrente elétrica, tal fenômeno ficou conhecido como efeito fotovoltaico [81]. A descoberta de Becquerel foi seguida da observação do efeito fotovoltaico no selênio por Willoughby Smith, W. G. Adams e R. E. Day em 1870, sendo os mesmos responsáveis pelas medições das primeiras células eletroquímicas. Finalmente em 1883 Charles Fritts desenvolveu a primeira célula em estado sólido de selênio. Pochettino em 1906 foi o primeiro a observar o fenômeno de fotocondutividade em um composto orgânico, conhecido como antraceno. A partir daí

começaram a ser desenvolvidas inúmeras pesquisas relacionadas a fotocondutividade de compostos orgânicos.

Atualmente dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs)¹ têm recebido ampla atenção devido as qualidades promissoras, como processabilidade da solução, propriedades eletrônicas ajustáveis, possibilidade de fabricação a baixas temperaturas e preço de custo. Os materiais orgânicos utilizados em OPVs apresentam propriedades optoeletrônicas ajustáveis, que permitem a otimização precisa dos espectros de absorção, dos níveis de energia associada aos orbitais moleculares e mobilidade dos portadores de carga para materiais doadores e receptores [82, 83]. A otimização destas propriedades resultam no aprimoramento dos parâmetros que influenciam diretamente na eficiência do dispositivo como a tensão de circuito aberto (V_{oc}), *Fill Factor* (FF) e corrente de curto circuito (J_{sc}) [84].

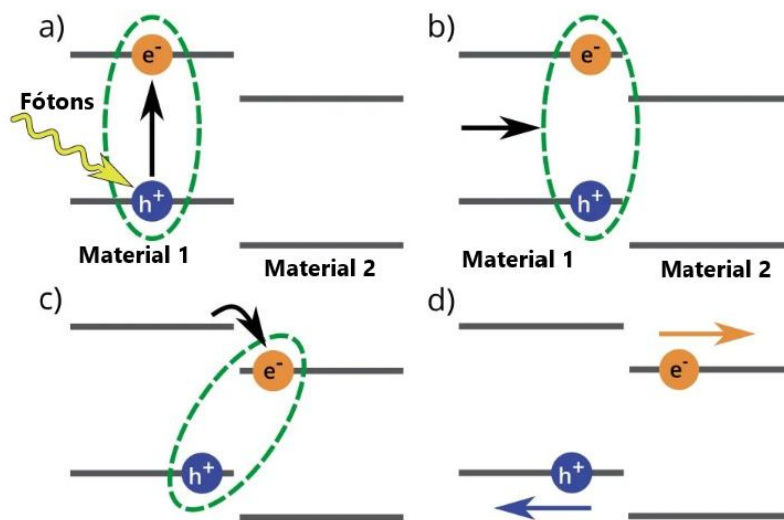
Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos fazem parte da terceira geração de células fotovoltaicas, que são classificadas como células excitônicas [21]. Em um OPV a absorção da luz faz com que o elétron seja excitado do HOMO ao LUMO do semicondutor. O elétron permanece eletrostaticamente ligado ao estado de energia vazio, anteriormente ocupado pelo próprio, também conhecido como buraco. E o par elétron-buraco é denominado éxciton.

O éxciton então se difunde pelo semicondutor até a interface doador/ receptor onde ocorrerá a dissociação dos portadores de carga. A medida que ocorre a difusão e a dissociação, cada portador é coletado pelo seu eletrodo correspondente, cátodo (elétron) ou ânodo (buraco) como representado na

Figura 9.

¹ Do inglês Organic photovoltaics.

Figura 9 - Diagrama de formação, difusão e dissociação de éxcitons onde em a) um fóton é absorvido pelo material 1, gerando um exciton. b) O éxciton se difunde até a interface doador/receptor. Em c) o elétron é transferido para o material 2 e o exciton é dividido e d) finalmente, as cargas são transportadas para os eletrodos. Adaptado de [85].



Fonte: Ossila. (2019)

Existem diferentes estruturas para células solares orgânicas (OSCs)² (Figura 10). A primeira arquitetura utilizada (Figura 10.a) consiste em uma camada de determinado semiconductor orgânico entre dois eletrodos metálicos. Após a formação do éxciton, a separação dos portadores de carga pode ocorrer por processo termiônico³ ou nos contatos da célula. No entanto, a temperatura quando a célula está funcionando não é suficiente para que ocorra o processo termiônico; e a espessura da camada ativa⁴ é muito maior do que o

² OSCs – Organic Solar Cells.

³ Processo de transferência de elétrons para outro material, resultado da absorção de energia térmica por este portador de carga e da estreita barreira energética entre os níveis de energia dos materiais envolvidos.

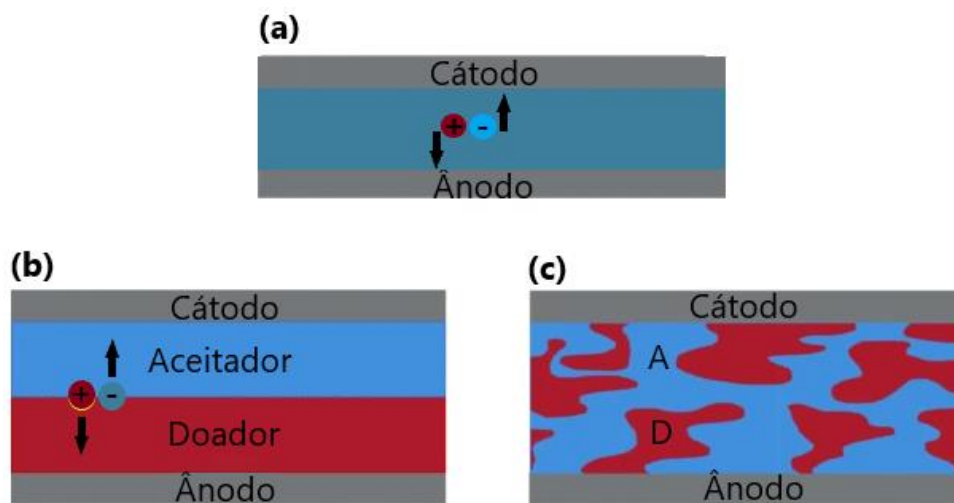
⁴ Para absorção completa da luz incidente, a camada absorvente deve ser da ordem de 100 nm. Em contrapartida o comprimento de difusão de éxciton geralmente é da ordem de 10nm em polímeros [86].

comprimento de difusão do éxciton, ou é fina demais para que ocorra a completa absorção de luz. Devido a tais fatores, a célula de homojunção é de baixa eficiência.

Em 1989, Tang propôs a célula de bicamada ou heterojunção, sua estrutura é apresentada na

Figura 10.b [87]. Neste tipo de célula a luz é absorvida pelo semiconductor doador, onde ocorre formação do éxciton, que irá se difundir até a interface semicondutora doador/receptor, para então se dissociar, e então os portadores de carga são coletados pelos eletrodos e há a geração da fotocorrente. O problema apresentado pela célula de homojunção se repete para célula de heterojunção, como a camada absorvente é muito maior que o comprimento de difusão dos éxcitons, mesmo que toda luz seja absorvida, grande parte dos éxcitons não conseguirá alcançar a interface doador/receptor para se dissociarem.

Figura 10 – Representação esquemática da estrutura de a) célula de monocamada ou homojunção, b) célula de bicamada e c) célula de heterojunção em massa.



Fonte: Adaptada de Ossila. (2019).

A terceira geração é a de arquitetura conhecida como heterojunção em massa, proposta como solução em 1955 [85]. Nesta configuração, a camada ativa é composta pela mistura de dois materiais com valores adequados de eletroafinidade. A mistura desses materiais promove a presença de interfaces doador/aceitador distribuídas por toda camada ativa, como representado na

Figura 10c. Desta forma a área interfacial é aumentada, facilitando a dissociação dos éxcitons [88].

Assim como a camada ativa, os eletrodos também afetam o desempenho de células solares, impactando diretamente em sua eficiência. Desta maneira, a fim de melhorar a coleta de portadores carga pelos eletrodos, foram introduzidas outras camadas na configuração da célula, as chamadas *buffer layers*. Estas camadas interfaciais são utilizadas para o favorecimento da coleta e extração de portadores de carga, pois a presença destas podem promover a melhora da interação eletrodo/camada ativa (através da diminuição da rugosidade), impedimento da difusão do eletrodo através da camada ativa e a melhora na absorção de luz.

Os três requisitos principais de uma camada *buffer layer* são [86]:

1. Fornecimento de um contato ôhmico entre o eletrodo e o material doador/receptor;
2. Transportar os portadores de carga de maneira eficiente;
3. Selecionar/bloquear os portadores de carga segundo o eletrodo em questão, a fim de evitar correntes de fuga.

1.7 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido contendo óxidos e moléculas para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido contendo óxidos (SnO_2 e TiO_2) ou molécula (PTCDA), utilizando método de Hummers modificado seguido de tratamento térmico;
- Caracterizar as propriedades físicas e químicas dos nanocompósitos obtidos;
- Processar os nanocompósitos em filmes finos;
- Avaliar a performance dos filmes finos dos nanocompósitos aplicados como eletrodos em dispositivos fotovoltaicos.

2 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os materiais, métodos e técnicas utilizados para a preparação dos nanocompósitos e dispositivos.

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e reagentes utilizados para a síntese dos nanocompósitos, bem como na etapa dos testes como eletrodos em fotovoltaicos, estão listados na Tabela 1:

Tabela 1 – Materiais utilizados.

Materiais/Reagente	Sigla	Marca	Pureza
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Reatec	100%
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	Dinâmica	99,9%
Permanganato de potássio	KMnO ₄	Reatec	99%
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Dinâmica	35%
Poly[1-(6-{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl}-3-fluoro-4-methylthieno[3,4-b]thiophen-2-yl)-1-octanone]	PBDTTT-CT	Aldrich	-
[6,6]-fenil-C ₇₁ -ácido butírico-metil ester	PC ₇₁ BM	Aldrich	-
Dianidrido 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico	PTCDA	Aldrich	-

Fonte: Autoria própria. (2019)

2.2 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS

Para a etapa de intercalação, inicialmente a 5,0g de grafite previamente lavado e seco foram adicionados em um béquer com 2,0g de NaNO_3 e 100mL de H_2SO_4 , a mistura foi mantida em agitação magnética por 2 horas. Para a etapa de oxidação, foram adicionadas lentamente visando o controle da temperatura da solução, 12g de KMnO_4 , manteve-se o sistema em agitação magnética por 7 dias.

Prosseguiu-se com a etapa de esfoliação a partir da adição de 100mL de uma solução aquosa de 5% de H_2SO_4 e foi mantida em agitação por 4 horas, após este tempo, foram adicionados 100mL H_2O_2 mantendo-se a agitação magnética por 2 horas. Na etapa seguinte, a solução foi filtrada e o material obtido (borra) foi lavado em solução de 50mL de H_2SO_4 + 50mL de H_2O deionizada + 50mL de H_2O_2 , permanecendo em agitação por 2 horas. Em seguida a solução foi filtrada e lavada com H_2O deionizada, sendo mantida em agitação magnética e filtrada novamente.

O material obtido foi depositado em placa de petri e colocado em estufa a 100°C por 2 dias para secagem. Após a secagem, foram obtidos 2,9 de GO. Para obtenção do rGO, optou-se pela redução térmica, submetendo-se 1,9g do óxido de grafeno a 300°C em um forno mufla por 2 horas.

Para obtenção do compósitos (rGO_ TiO_2 / rGO_ SnO_2 /rGO_PTCDA), os óxidos e o PTCDA foram adicionados ao grafite antes do início da etapa de oxidação, na proporção de 1:1, prosseguindo-se com a metodologia relatada anteriormente.

2.3 PROCESSAMENTOS DOS NANOCOMPÓSITOS EM FILMES

Para fins de utilização como eletrodos em dispositivos fotovoltaicos, foram utilizados substratos de vidro recoberto com filme de ITO (8-12 Ω/sq , espessura 120 nm, Delta Technologies) com padrões definidos por processo de litografia. Os substratos foram previamente lavados utilizando o método desenvolvido por Coutinho *et al.*[90]

Os substratos são lavados com detergente e água, em seguida são submetidos ao ultrassom a temperatura de 60°C , submersos em Extran por 15 min. Em seguida, são lavados sequencialmente com água deionizada, álcool isopropílico e água

deionizada em etapas de 15 min no ultrassom. Os substratos são tratados por plasma durante 4 min.

A seguir, foram preparadas suspensões dos nanocompósitos GO, GO_SnO₂ e GO_PTCDA em água ultrapura com concentrações de 4 mg/mL, sob agitação ultrassônica durante 4 horas. Estas suspensões de GO e GO_PTCDA foram filtradas utilizando filtro com poros 0.45 µm. O filtro de 0.45 µm não permitiu a filtragem efetiva da suspensão de GO_SnO₂ e, portanto, os filmes foram produzidos a partir desta suspensão sem filtragem.

Posteriormente, 100 µL da suspensão foi depositada sobre substrato de ITO/vidro, utilizando o processo de spin coating com velocidade de rotação de 2000 rpm, durante 1 min em ar. Em seguida, os filmes receberam tratamento térmico a 300 °C em ar para a conversão do GO para rGO.

2.4 PRODUÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

A camada ativa é composta por PBDTTT-CT/PC₇₁BM (1:1,5, 20 mg/mL em clorobenzeno, 3 % v/v 1,8-diiodooctano). A solução foi depositada por spin coating a 1000 rpm durante 60 s, em temperatura ambiente sob atmosfera inerte, obtendo-se filmes com espessura aproximada de 110 nm. Finalmente, o ânodo composto por Ca (15 nm) e Al (70 nm) foi depositado por evaporação térmica. Os dispositivos apresentam área ativa de 4.5 mm². Para fins de comparação, também foram produzidos dispositivos referência feitos sem camada intermediária (vidro/ITO/PBDTTT-CT:PC₇₁BM/Ca/Al) ou contendo PEDOT:PSS (vidro/ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-CT:PC₇₁BM/Ca/Al).

2.5 CARACTERIZAÇÃO

A seguir são apresentadas as técnicas de análise utilizadas para caracterização morfológica, química, estrutural e elétrica dos materiais. Os equipamentos utilizados foram disponibilizados pelo Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM, UTFPR) Centro de Microscopia Eletrônica (CME, UFPR), Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), Laboratório de Eletrônica orgânica (USP-São Carlos), Centro de Tecnologia Mecânica e

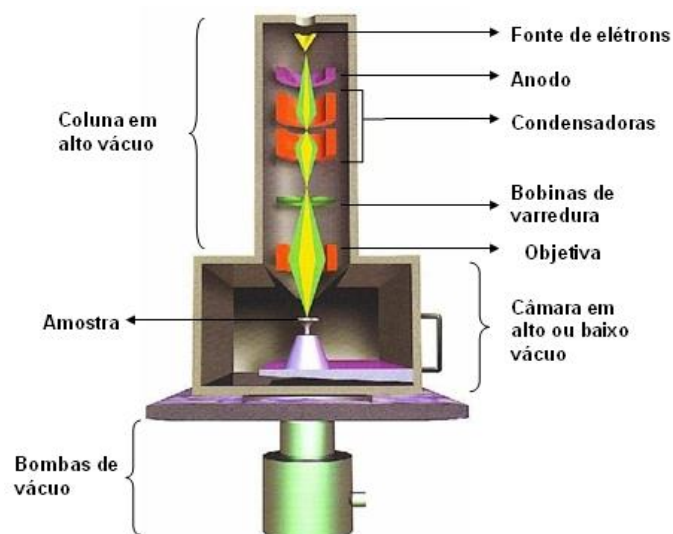
Automação (TEMA, Universidade de Aveiro, Portugal) e Laboratório de Pesquisa PHANTOM-G group (Universidade de Aveiro).

2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica versátil, empregada em diversas áreas do conhecimento, sendo utilizada para caracterização morfológica, estrutural e química de amostras em estado sólido. Para a área de pesquisa de desenvolvimento de novos materiais, além da capacidade de aumento que é 450 vezes maior do que da microscopia ótica, possibilita a análise de materiais que são opacos a luz visível, que é o caso de metais, cerâmicas e polímeros [91].

O princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons que pode ser gerado pelos mecanismos termiônico (tungstênio ou hexaboreto de lantânio) ou *Field Emission Gun* (FEG). O feixe produzido é direcionado por lentes eletromagnéticas até a amostra (Figura 11), e as interações de tal feixe com a amostra resultam na emissão de diferentes tipos de sinais como: elétrons secundários ou retroespalhados, raios-X e elétrons Auger, fótons entre outros. Os sinais emitidos irão fornecer as informações necessárias para registro das características desejadas.

Figura 11 – Esquema de funcionamento do equipamento de SEM.



Fonte: Liga Consultoria (2019).

Para a formação de imagens os sinais mais utilizados são os de elétrons secundários (ES) e elétrons retroespalhados (ERE). Os ES são elétrons de baixa energia resultantes de interações inelásticas, entre os elétrons do feixe e os elétrons da camada de valência da amostra, a partir desses obtém-se uma imagem de topografia fiel ao relevo da amostra. O sinal de ERE é resultante de colisões elásticas (maior parte) e inelásticas, esta composição gera uma imagem que além de topográfica fornece informação quanto a composição do material a partir do contraste em função do número atômico.

No equipamento de SEM, além de detectores responsáveis pela detecção de sinais para formação de imagens, é possível acoplar detectores para captação de raios-x característicos, também resultantes da interação do feixe de elétrons incidente com os átomos da amostra. A partir da captação dos raios-x característicos, é possível identificar os elementos presentes no material analisado. Neste estudo foi utilizada a técnica por dispersão de energia (EDS)⁵, este detector é capaz de determinar a energia dos fótons captados, gerando um histograma que apresenta a quantidade de fótons em função de sua energia.

As imagens das amostras em pó foram obtidas a partir do microscópio do modelo EVO MA 15, marca ZEISS, com voltagem de aceleração (EHT) de 20kV, distância trabalho (WD) variando entre 8,5 e 9,0 mm. As amostras foram depositadas em um stub e revestidas com ouro utilizando-se o equipamento Quanta Quorum Q150R ES. Para as amostras em filme, utilizou-se o microscópio VEGA3 LMU, marca TESCAN, com voltagem de aceleração (EHT) de 10 kV, distância trabalho (WD) variando entre 6.8 e 7.1 mm. Os filmes foram preparados a partir da técnica de spin coating, a 2000 rpm, os mesmos também foram revestidos com ouro. Todas efetuadas a partir de elétrons secundários (SE).

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão, no campo de análise de microestruturas, é outra técnica versátil que permeia diversas áreas do conhecimento.

⁵ Do inglês energy-dispersive spectroscopy

Esta técnica permite a caracterização química, morfológica e estrutural de forma localizada na amostra de interesse.

Nesta técnica a amostra é irradiada por um feixe de elétrons, que tem o valor de energia na faixa de 60-150keV ou de 200keV-3MeV no caso de microscópios de alta tensão (HVEM)⁶ [92]. O feixe é gerado em um canhão de elétrons por via termiônica (tungstênio ou hexaboreto de lantânio) ou *Field Emission Gun* (FEG), que atravessa a amostra e sai pela superfície inferior, e então os sinais gerados são captados por uma câmera CCD. Assim como na técnica SEM, a interação entre o feixe de elétrons resulta em diferentes sinais, porém a energia utilizada neste caso é maior, assim os feixes gerados têm menor comprimento de onda, permitindo a observação de estruturas em resolução atômica.

As imagens de MET, para todos os materiais sintetizados, foram obtidas com o microscópio JEOL JEM1200EX-II, operando a 120 kV com resolução de 0,5 nm. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico. Gotas da suspensão foram depositadas sobre o substrato (grades de cobre (200 mesh) recoberta com carbono), e aguardou-se sua evaporação.

2.5.3 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi percebido pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, com o auxílio de um espectroscópio de bolso, luz do sol e seu olho como detector. Ele chegou a utilizar mais de 80 líquidos diferentes como amostra, e em todos os casos observou tanto o espalhamento elástico quanto inelástico da luz [93]. O espalhamento Raman consiste na radiação retransmitida após a interação da radiação incidente com amostra, sendo a primeira resultante de um processo de espalhamento inelástico e, portanto, de energia diferente do feixe incidente.

Este efeito pode ser classificado em dois tipos: Stokes e anti-Stokes. No espalhamento Stokes, a radiação incidente excita a molécula em vibração do nível fundamental a um estado virtual, e na medida em que ocorre a desexcitação a molécula retorna a um nível de maior energia do que a do estado inicial, resultando na emissão de radiação de menor energia do que a incidente. Para o espalhamento

⁶ Do inglês high-voltage electron microscope.

anti-Stokes a molécula é desexcitada até um estado de menor energia que o inicial, resultando na emissão de um fóton de maior energia que o incidente.

Desta forma, o espectro Raman apresenta a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia. Os valores de energia não são apresentados em números absolutos, mas sim como a variação (ΔE) entre a energia incidente e espalhada ($E_i - E_e = \Delta E$), sendo chamado de deslocamento Raman (Raman shift) [94].

Neste estudo os espectros de espalhamento Raman foram obtidos com um microscópio confocal Raman Alpha 300R (WiTec), com tempo de exposição de 1 segundo e acumulação de 50 espectros. Para o PTCDA e os compósitos que o continham em sua composição alternou-se entre os feixes de 532 nm e 785 nm, devido a fluorescência apresentada. No caso dos outros materiais utilizou-se o feixe de 532nm.

2.5.4 Difração de Raios X

A difração de raios x é uma técnica que possibilita a caracterização estrutural de um material quanto a sua cristalinidade e suas respectivas fases. No difratômetro, os raios x são gerados em um tubo, a partir da colisão de elétrons gerados por efeito termiônico (filamento de tungstênio) com um alvo metálico (ânodo). A radiação gerada não é monocromática, desta forma, faz-se necessário o uso de um filtro a fim de selecionar a radiação de interesse.

Como os raios x são de mesma ordem de grandeza, da distância entre os planos atômicos, à medida que atingem a amostra são refletidos pelos planos cristalinos. Se a diferença entre o caminho percorrido por dois feixes refletidos por planos atômicos diferentes corresponder a um número inteiro de comprimento de onda, ocorrerá interferência construtiva, satisfazendo a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 1

Neste estudo a estrutura cristalina foi caracterizada a partir dos difratômetros de Raios-X Shimadzu - modelo XRD-7000 e Emperyan.

2.5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)⁷ é uma técnica de caracterização qualitativa e semiquantitativa, que possibilita a identificação dos grupos funcionais presentes no material analisado. Esta técnica, assim como a de UV-vis, é baseada na absorção de radiação pela matéria, neste caso radiação infravermelha.

Assim como nos outros processos, a absorção de radiação é quantizada, de forma que a molécula absorve apenas frequências de radiação no infravermelho equivalentes às frequências vibracionais naturais. Além disso, este processo tem como condição que o dipolo elétrico da molécula oscile com a mesma frequência da radiação incidente.

O espectrômetro da FTIR, consiste basicamente de uma fonte de radiação infravermelha, um interferômetro de Michelson e um detector acoplado a um computador [95]. A informação gerada neste equipamento é expressa em um interferograma, ou seja, um gráfico de intensidade por tempo. Esse tipo de informação é complexo o que dificulta sua análise, isto posto é necessário o uso da operação matemática conhecida como transformada de Fourier, a fim de obter um espectro de intensidade em função do número de onda.

Os espectros de FTIR foram registrados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , usando um acessório de refletância total atenuado em um espectrofotômetro Varian 640-IR e KBr como agente de meditação.

2.5.6 Espectrofotometria Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

A espectrofotometria ultravioleta e visível (UV-vis), é uma técnica de caracterização baseada na interação da luz com matéria, que a partir da medida de transmissão ou absorção da mesma, permite a identificação e quantificação de grupos funcionais de uma amostra, além da determinação de seu *band gap*⁸ óptico.

⁷ Do Inglês Fourier-transform infrared spectroscopy.

⁸ Band gap é quantidade de energia necessária para que ocorra a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Nesta técnica a amostra é irradiada com luz monocromática, e a radiação incidente (I_0) é atenuada à medida que interage com matéria devido ao fenômeno de absorção promovido pelas transições eletrônicas das moléculas. Desta forma, a quantidade de radiação absorvida corresponde à diferença entre I_0 e a radiação transmitida (I). Enquanto que a transmitância é determinada pela razão entre I e I_0 , a absorvância pode ser determinada a partir da transmitância por:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad \text{Equação 2}$$

Tal fenômeno é melhor expresso matematicamente pela lei de Lambert-Beer, que relaciona a transmissão de luz com o tamanho do caminho ótico⁹ percorrido e a concentração da amostra utilizada. Supondo a passagem da radiação I_0 por um caminho de tamanho b , e considerando que a variação da radiação incidente é proporcional à I_0 , assim como à concentração da solução (c) e ao caminho percorrido (b), chega-se Equação 3. Onde ε é a constante de absorvidade.

$$A = \varepsilon bc = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Neste estudo, utilizou-se o espectrofotômetro da marca FEMTO 800-XI® com a leitura variando entre a extensão de 190 a 800 nm, para amostras em suspensão de concentração igual a 4mg/mL. Para os espectros de transmissão dos compósitos em filme, foi utilizado o espectrofotômetro da marca Shimadzu e modelo UV-3600, com leitura variando entre 190 e 1100 nm.

2.5.7 Espectroscopia Fotoelétrons Excitados de Raios X (XPS) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Ultravioleta (UPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x é uma técnica qualitativa e quantitativa que permite a identificação e quantificação de todos elementos (exceto hidrogênio e hélio), informações sobre o estado das moléculas (tipo de ligação, estado

⁹ Caminho percorrido pela radiação na amostra analisada. No caso desta técnica, o recipiente utilizado é um pequeno tubo quadrado (1x1cm) conhecido como cubeta.

de oxidação), energia de ligação de estados eletrônicos entre outras, o que faz dessa uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de superfícies.

O XPS tem como princípio de funcionamento o efeito fotoelétrico e para causar tal efeito, uma fonte de raios x é utilizada para irradiar a superfície da amostra em vácuo. A medida que os fótons de raios x interagem com os elétrons da amostra, desde que ocorra a transferência total de energia, e esta seja superior à da barreira de potencial da superfície a que os elétrons estão presos, ocorrerá a fotoemissão. Este processo é descrito pela equação de Einstein:

$$E_b = h\nu - KE \quad \text{Equação 4}$$

Nesta equação E_b é a energia de ligação de um elétron ao átomo, $h\nu$ é a energia do fóton incidente e KE é a energia cinética do elétron emitido. O valor de KE é medido pelo espectrômetro, permitindo o cálculo de E_b que é o valor responsável por fornecer informações sobre os átomos presentes na amostra. Por conseguinte, esta técnica nos fornece um espectro de quantidade de elétrons em função da energia de ligação ou de sua energia cinética.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS), é realizada no mesmo equipamento que a XPS, e o princípio de funcionamento também é o efeito fotoelétrico, porém como o próprio nome declara a radiação utilizada é a luz ultravioleta. Por meio desta técnica é possível determinar a função trabalho, energia de ionização e estudar os níveis de valência do material de interesse.

Os espectros de XPS foram obtidos em um sistema de Ultra Alto Vácuo (UHV) com uma pressão básica de $2 \cdot 10^{-10}$ mbar localizado na TEMA, Universidade de Aveiro. O sistema está equipado com um analisador hemisférico de energia de elétrons (SPECS Phoibos 150) e uma fonte de raios X monocromática $AlK\alpha$ (1486.74 eV) e energia de passo de 20 eV. UPS foi realizada no mesmo sistema, porém utilizando-se uma lâmpada UV He I (21.2 eV) e He II (40.8 eV).

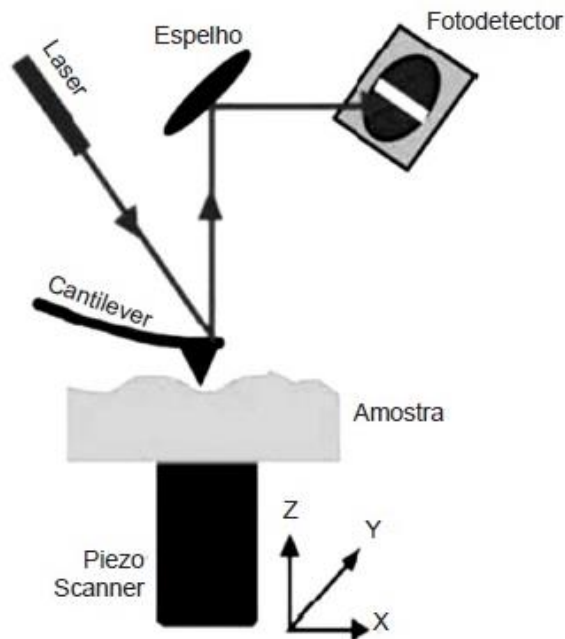
2.5.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O equipamento de microscopia de força atômica (AFM) é composto basicamente por uma sonda montada sobre uma alavanca (cantilever) com constante

elástica conhecida, um transdutor piezoelétrico, sensor de força e controle de feedback. Em resumo, o transdutor piezoelétrico move a ponta sobre a superfície da amostra, o sensor detecta a força entre a ponta e a superfície, e o controle de feedback alimenta o sinal do sensor de força de volta ao piezoelétrico, para manter uma força constante entre a ponta e a amostra [96].

O princípio de funcionamento da AFM consiste na interação entre os átomos da ponta do cantilever com os átomos presentes na amostra. Sonda e amostra interagem por meio de diferentes tipos de forças, como por exemplo: força eletrostática, força de Van der Waals, forças químicas, força capilar entre outras. Tais forças causam deflexões no cantilever, o qual se encontra acoplado a um laser, o que permite a detecção do deslocamento sofrido entre sonda-amostra, como apresentado na Figura 12. A partir do deslocamento ocorrido é possível calcular a força por meio da lei de Hooke.

Figura 12 – Esquema de funcionamento do equipamento de AFM.



Fonte: Fernandes et al. (2011, p.174).

AFM apresenta diferentes modos de operação, que são referentes ao tipo de interação entre o cantilever e a amostra, são eles: contato, não contato, *tapping* e *peak force*. No modo contato a sonda atua na região onde a força é de repulsão, enquanto que para o modo não contato a região correspondente é a de força atrativa e,

diferentemente do modo anterior, a sonda não entra em contato com a amostra. No modo *tapping*, a sonda oscila com frequência próxima a de ressonância, com alta amplitude, mantendo contato intermitente com a amostra. No modo *peak force* a sonda oscila com frequência muito abaixo a de sua ressonância e conseqüentemente com pequena amplitude, o que permite o controle do pico de força evitando a danificação da amostra.

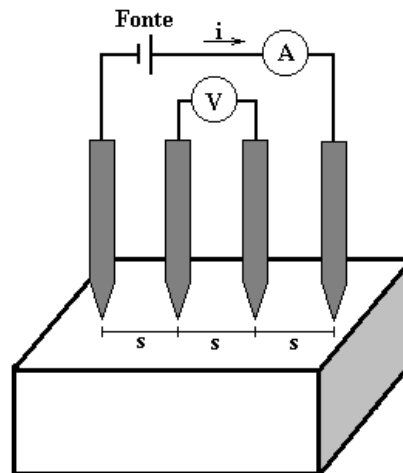
A caracterização topográfica dos filmes obtidos para cada nanocompósito foi realizada pela *Force modulation microscopy* (FMM), sendo o equipamento operado no modo contato, de forma que o sinal da sonda de AFM é digitalizado à medida que a amostra é posta em vibração pelo suporte. A fim de verificar a rugosidade bem como sua homogeneidade, foram obtidas imagens de AFM usando um microscópio com sonda de varredura Nanoscope III (*Digital Instruments*).

2.5.9 Método de Quatro Pontas

Esse método possibilita a determinação das grandezas físicas conhecidas como resistência (R) e resistividade elétrica (ρ), que se referem ao impedimento sofrido pelos portadores de carga ao atravessarem determinado material. Enquanto a resistência elétrica é dependente das dimensão e do tipo de material, resistividade é uma propriedade intrínseca do material, ou seja, é uma propriedade da matéria assim como carga elétrica, conseqüentemente independente da dimensão [98].

A Figura 13 mostra o esquema de funcionamento de uma sonda quatro pontas, onde suas pontas são distribuídas linearmente, separadas a uma mesma distância 's'. Nessa configuração, é normalmente operada de forma que a corrente seja injetada nas pontas externas, e o monitoramento da queda de tensão é realizada por meio dos eletrodos internos.

Figura 13 – Esquema de funcionamento do método, mostrando a disposição das quatro pontas (sonda), onde 's' representa a distância entre as pontas.



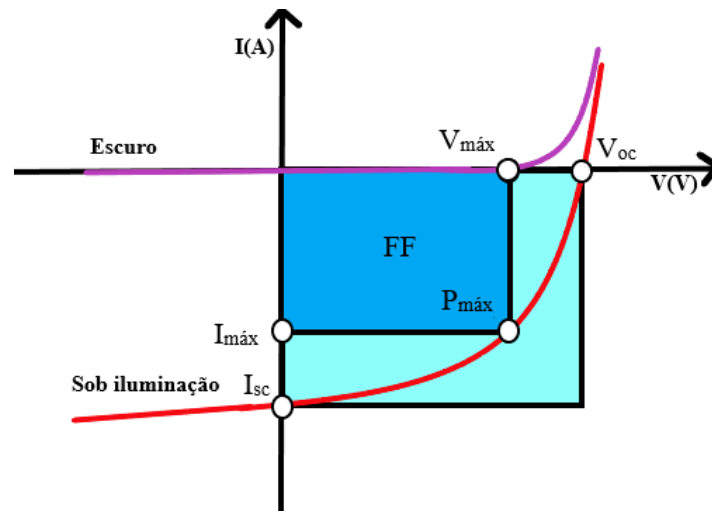
Fonte: Giroto et al. (2002, p. 642).

A alimentação e medição do sinal elétrico foi realizada por meio de um analisador de parâmetros, modelo 4200-SCS da Keithley. Na configuração utilizada, a corrente de valor constante foi injetada nos terminais externos do soquete, e o monitoramento da tensão resultante foi realizada por meio dos terminais internos.

2.5.10 Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos

Os principais parâmetros das células produzidas, foram adquiridos por meio da obtenção da curva de corrente por tensão ($J \times V$) de cada dispositivo. Esta curva fornece a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de energia (PCE). A imagem da Figura 14 apresenta a curva $J \times V$ típica de um dispositivo fotovoltaico com seus respectivos parâmetros.

Figura 14 – Curva IxV típica de uma célula solar no escuro e sob iluminação, e parâmetros que podem ser obtidos a partir desta.



Fonte: Autoria própria (2019).

Corrente de curto circuito (I_{sc}): É a corrente máxima produzida pela célula, isso ocorre quando não há resistência externa, ou seja, os terminais estão simplesmente conectados (curto circuito). Esta, se relaciona a densidade de corrente pela Equação 5

$$I_{sc} = J_{sc} \cdot A \quad \text{Equação 5}$$

Tensão de circuito aberto (V_{oc}): É o valor de tensão máximo alcançado pela célula em seus terminais, imaginando que o circuito esteja conectado a uma carga resistiva de resistência infinitamente alta ou esteja simplesmente aberto, e consequentemente não haja corrente fluindo pelo circuito externo.

Potência teórica ($P_{teórica}$): Por meio dos valores de I_{sc} e V_{oc} obtém-se a potência máxima prevista teoricamente para o dispositivo, mediante a Equação 6.

$$P_{teórica} = I_{sc} \cdot V_{oc} \quad \text{Equação 6}$$

Potência máxima ($P_{máx}$): A potência máxima real alcançada pela célula é determinada pelo produto entre a corrente máxima real gerada e a tensão máxima alcançada pelo dispositivo.

$$P_{\text{máx}} = I_{\text{máx}} \cdot V_{\text{máx}} \quad \text{Equação 7}$$

Fill Factor ou Fator de preenchimento (FF): O Fill Factor diz respeito ao quanto o dispositivo se aproximou do seu desempenho ideal. Este fator é determinado pela razão entre a potência máxima e a potência teórica do dispositivo em questão como apresentado na Equação 8.

$$FF = \frac{I_{\text{máx}} \cdot V_{\text{máx}}}{I_{\text{sc}} \cdot V_{\text{oc}}} \quad \text{Equação 8}$$

O **PCE** mede a quantidade de energia produzida por uma célula solar em relação à energia disponível da radiação solar incidente (P_{in}). E é determinada pela :

$$\eta = \frac{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}} FF}{P_{\text{in}}} \quad \text{Equação 9}$$

Um dispositivo fotovoltaico é considerado um diodo, portanto, se apresentasse comportamento ideal, este poderia ser modelado pela Equação 10, ou seja, a densidade de corrente gerada pela célula (J) é calcula pela subtração entre a corrente fotogerada e a densidade de corrente do diodo.

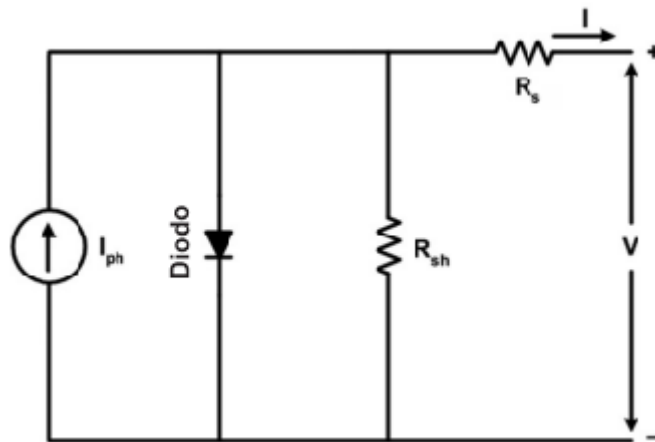
$$J(V) = J_{\text{ph}} - J_D = J_{\text{ph}} - J_0 \left[\exp \left(\frac{eV}{k_B T} \right) \right] \quad \text{Equação 10}$$

Onde J_{ph} é a densidade de corrente fotogerada, J_D é a densidade de corrente do diodo, J_0 é a densidade de corrente de saturação escura (densidade de corrente do diodo sob polarização reversa no escuro), V é a tensão, T é a temperatura, e é carga elementar ($1,6 \times 10^{-19}$ C) e k_B a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ m² .kg.s⁻² .K⁻¹) [99].

No entanto, nenhum dispositivo é ideal e, portanto, a equação conhecida como equação de Shockley precisa ser modificada para contabilizar as perdas iminentes. Estas perdas são representadas por uma resistência em série (R_s) e resistência shunt (R_{sh}) em paralelo. Desta maneira o funcionamento interno de uma célula fotovoltaica pode ser descrito por um circuito equivalente como o apresentada na Figura 15. Neste modelo a célula é configurada por uma fonte de corrente associada em paralelo com

um diodo, o mecanismo de perdas é representado por resistores em série e paralelo [100].

Figura 15 – Circuito equivalente de funcionamento para uma célula fotovoltaica. Imagem adaptada da referência .



Fonte: Adaptado de Raj et al. (2013, p. 2)

Para tal circuito a equação que melhor modela é a Equação 11, onde n é o fator de idealidade do diodo.

$$J(V) = J_{ph} - J_D = J_{ph} - J_0 \left[\exp\left(\frac{e(V + JR_s)}{nk_B T}\right) - 1 \right] - \frac{V + JR_s}{nR_{sh}} \quad \text{Equação 11}$$

A resposta do dispositivo foi avaliada com iluminação de 100 mW/cm^2 usando um Simulador Solar Oriel Classe AAA acoplado a um filtro AM1.5G. As curvas $J \times V$ foram adquiridas usando um eletrômetro Keithley 2400.

3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

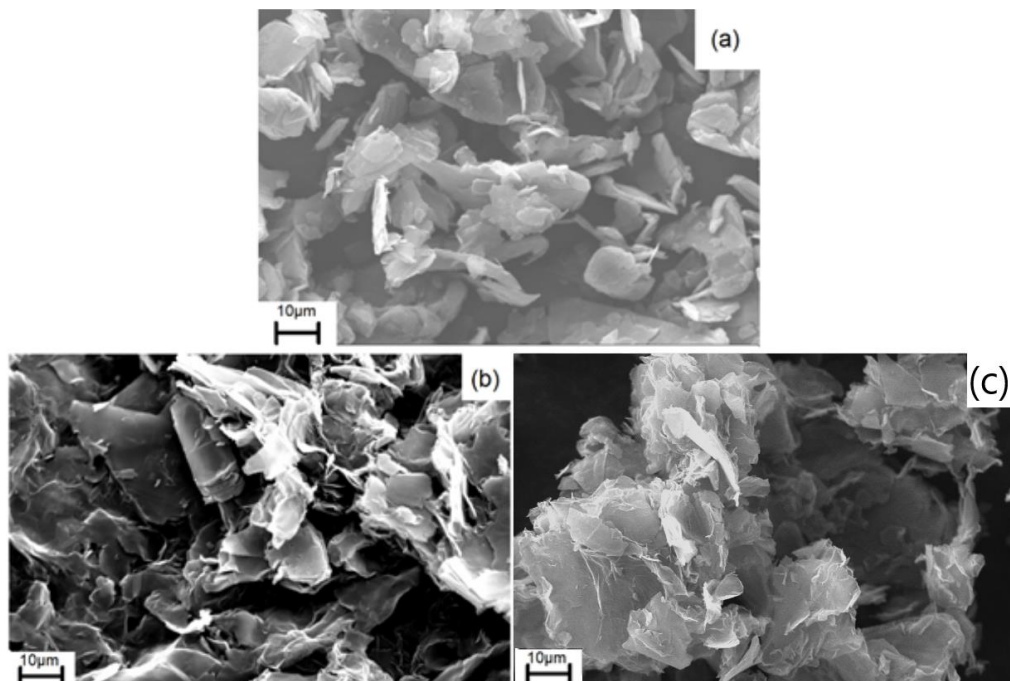
Este capítulo apresenta a caracterização estrutural, morfológica, ótica e elétrica dos compostos GO, rGO, rGO_TiO₂, rGO_SnO₂ e rGO_PTCDA,

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO GO E rGO

As amostras de grafite, GO e rGO foram caracterizadas morfológicamente através de imagens obtidas via SEM apresentadas na Figura 16, e via TEM apresentadas na

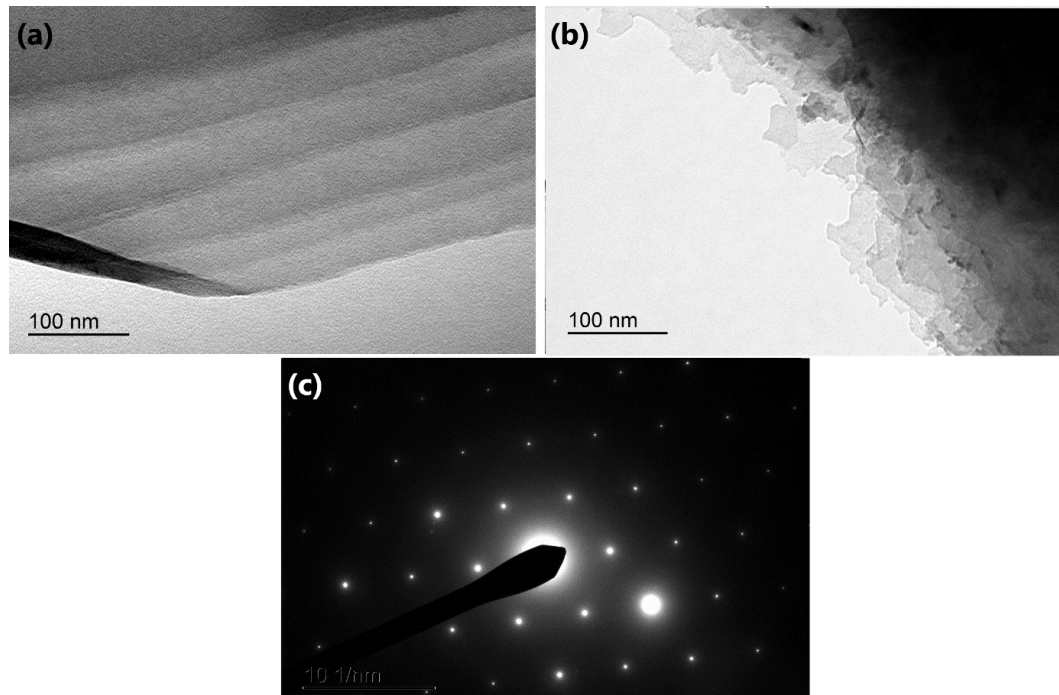
Figura 17. A Figura 16.a mostra que o grafite utilizado como material de partida apresentou estrutura organizada com placas empilhadas e compactadas. Na imagem da Figura 16.b obtida para o GO, é notável a mudança de morfologia após o processo de oxidação pelo método de Hummers modificado, a mesma mostra desorganização estrutural além do aspecto de “folha amassada”, aspecto esse condizente com o apresentado em literatura, indicando flexibilidade [101]. A imagem para rGO apresenta o aspecto de “folha amassada” um ligeiramente intensificado, com a quantidade de folhas por agrupamento (flakes) aparentemente reduzida.

Figura 16 - Imagens de SEM obtidas para (a) grafite, (b) GO e (c) rGO.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 17- Imagens de TEM obtidas para a) GO, b) rGO e c)SAED- rGO.



Fonte: Autoria própria (2018).

A imagem de TEM obtida para GO sugere o empilhamento de várias folhas como já observadas na análise de SEM, além de apresentar uma dobra na borda inferior esquerda, corroborando com aspecto rugoso observado anteriormente, que sugere flexibilidade. A imagem obtida para o rGO apresenta transparência indicando a redução da quantidade de folhas por flakes como o esperado. A

Figura 17.c apresenta o padrão SAED adquirido para o rGO, que mostra claramente o padrão hexagonal referente a sua estrutura hexagonal [102].

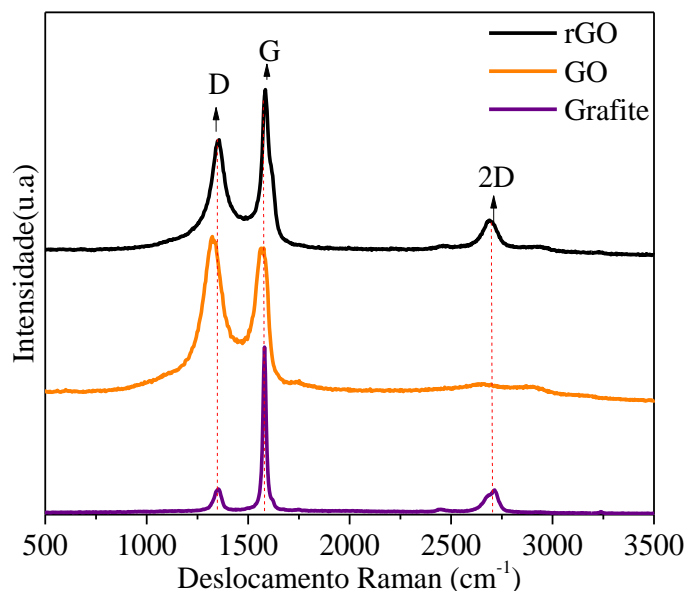
A Figura 18 apresenta os espectros Raman bem como as razões I_D/I_G obtidos para as amostras em pó rGO, GO e Grafite. Os três espectros apresentaram as bandas esperadas em materiais carbonáceos, conhecidas como bandas D e G, correspondentes aos modos vibracionais em torno de 1360 e 1560 cm^{-1} , respectivamente [103]. A banda G está relacionada ao modo vibracional E_{2g} concernente aos átomos de carbono de hibridação sp^2 , enquanto a banda D é referente aos modos vibracionais dos anéis de seis átomos quando os mesmos apresentam defeitos [104]. Além destas duas bandas principais, verifica-se o aparecimento da banda 2D referente a segunda ordem do pico D. Para amostra de grafite puro, o espectro obtido apresenta um pico intenso em torno de 1580 cm^{-1} , outro

pico de pouca intensidade em torno de 1348 cm^{-1} e em torno de 2714 cm^{-1} referentes respectivamente aos modos vibracionais G, D e 2D. A presença da banda D, indica que o grafite utilizado como material de partida já possuía defeitos em sua estrutura cristalina, e a razão I_D/I_G com valor de 0.600.

O espectro obtido para o GO mostra o aumento significativo da banda D que supera a banda G em intensidade, o que indica a introdução dos grupos funcionais oxigenados a partir do processo de oxidação, resultando em defeitos na estrutura. Percebe-se também o alargamento da banda 2D, que pode ser relacionada a redução da quantidade de camadas como resultado do afastamento das folhas a partir do processo de oxidação. No caso do GO, a razão I_D/I_G aumentou para 1,017 indicando uma estrutura mais desordenada.

Para o rGO, observa-se a diminuição da banda D e conseqüentemente tem se a diminuição da razão I_D/I_G para 0,941 o que indica restauração de parte da estrutura gráfica, o reaparecimento da banda 2D também é um indicativo da restauração da estrutura cristalina.

Figura 18- Espectros Raman obtidos para as amostras de rGO, GO e Grafite.



Fonte: Autoria própria (2018).

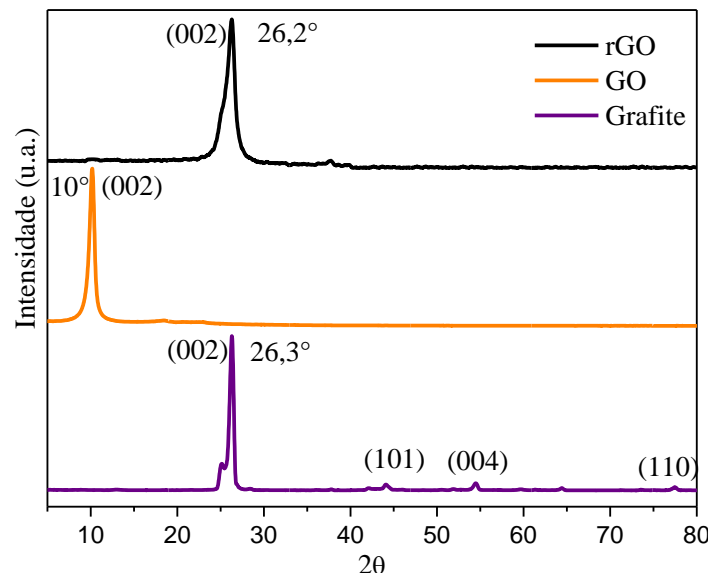
Na Figura 19 são apresentados os difratogramas normalizados obtidos para as amostras de grafite, GO e rGO em pó, com a identificação dos planos correspondentes a cada pico. A amostra de grafite apresentou o padrão esperado, com um pico intenso

em 2θ igual a $26,3^\circ$ correspondente ao plano (002) do grafite; também foram identificados os picos para 2θ em $44,1^\circ$, $54,4^\circ$ e $77,4^\circ$ referentes aos planos de reflexão (101), (004) e (110) [21].

Quando se verifica o difratograma obtido para amostra de GO, o pico observado para amostra de grafite em $2\theta = 26,3^\circ$ se encontra deslocado para $2\theta=10^\circ$, resultando no valor de $0,884\text{nm}$ de distância interplanar [101]. Tal deslocamento é resultante do aumento da distância entre os planos do grafite através do processo de oxidação pela introdução dos grupos funcionais, como relatado na literatura.

Para o rGO o padrão obtido apresenta o pico referente ao plano (002) deslocado para um valor de $2\theta = 26,2$, muito próximo do obtido para amostra de grafite. Esse deslocamento indica a restauração parcial da estrutura gráfitica, e o seu alargamento sugere que apesar da restauração a estrutura apresenta-se mais desordenada. Para este valor de 2θ o espaçamento interplanar é de $0,340\text{ nm}$, sendo ligeiramente maior do que espaçamento do grafite ($0,339\text{ nm}$), indicando que os grupos funcionais ainda estão presente, mas em menor quantidade. Corroborando com o que foi observado no espectro Raman.

Figura 19 – Difratogramas obtidos para as amostras de rGO, GO e Grafite.



Fonte: Autoria própria (2018).

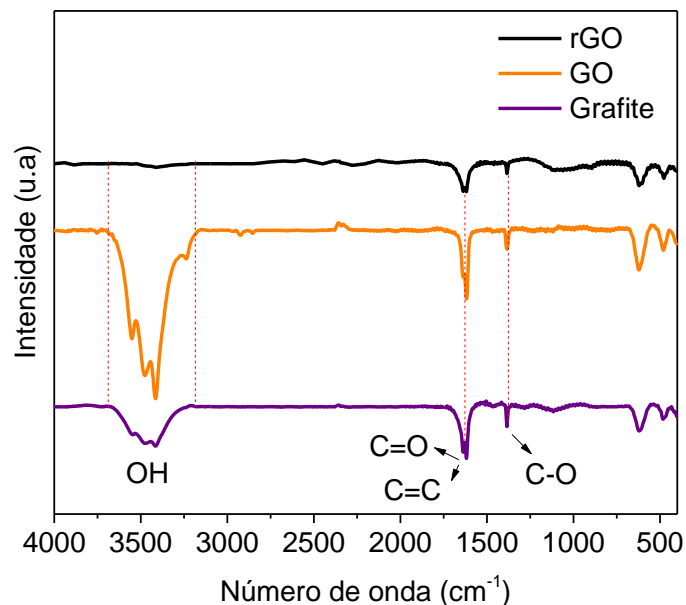
Os espectros obtidos a partir da técnica de FTIR são apresentados na Figura 20. A amostra de grafite apresentou um pequeno pico na região entre 3300 e 3600 cm^{-1} correspondente a vibração de alongamento do grupo hidroxila atribuída a

adsorção de água, após a oxidação e obtenção do GO observou-se o aumento significativo de tal pico o que indica alta hidroflicidade.

Ainda para os espectros do grafite e do GO, são observados picos nos entornos de 1622 e 1680 cm^{-1} referentes a vibração de alongamento de C=C e C=O. E os picos de absorção em 1380 e 1130 cm^{-1} são correspondentes as vibrações de alongamento dos grupos C-O e C-OH respectivamente. O aumento dos picos referentes aos grupos envolvendo O-H indicam a oxidação do grafite confirmando o que fora observado nos espectros de deslocamento Raman.

O espectro obtido para o rGO, mostra o desaparecimento dos picos correspondentes aos grupos de O-H, e a presença de um pico de intensidade muito baixa para os grupos C-O. O pico em 1629 cm^{-1} referente a vibração estrutural das folhas de grafeno (C=C) se mantém, e ainda que com menor intensidade indica que mesmo depois dos processos de oxidação e tratamento térmico a estrutura gráfica se manteve. [104]

Figura 20- Espectro FTIR para as amostras rGO, GO e Grafite.

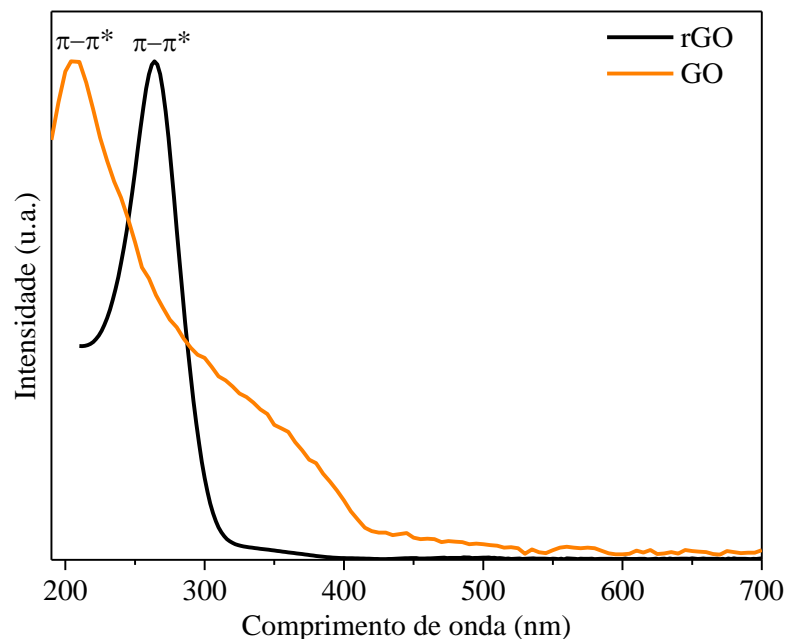


Fonte: Autoria própria (2018).

Foram obtidos espectros pela técnica de UV-VIS para dispersões das amostras de GO e rGO apresentados na Figura 21. A amostra de GO apresentou espectro característico onde observa-se um pico de absorção intenso em 206 nm e um ombro em 306 nm, correspondentes as transições $\pi-\pi^*$ devido a ligações do tipo C=C e

transições $n-\pi^*$ referente a $C=O$, respectivamente [105]. O pico de absorção deslocado para comprimento de onda menor do que o do grafite puro, 245 nm, é associada a presença dos grupos oxigenados, indicando o sucesso da oxidação pelo método utilizado. A Figura 21 mostra que para o rGO o pico referente as transições $\pi-\pi^*$ (206 nm para o GO) deslocado para 266 nm e o desaparecimento do ombro em 306 nm após o tratamento térmico, indicando eliminação dos grupos funcionais como previsto e redução do seu band gap.

Figura 21 - Espectros UV-VIS para as amostras rGO e GO.



Fonte: Autoria própria (2019).

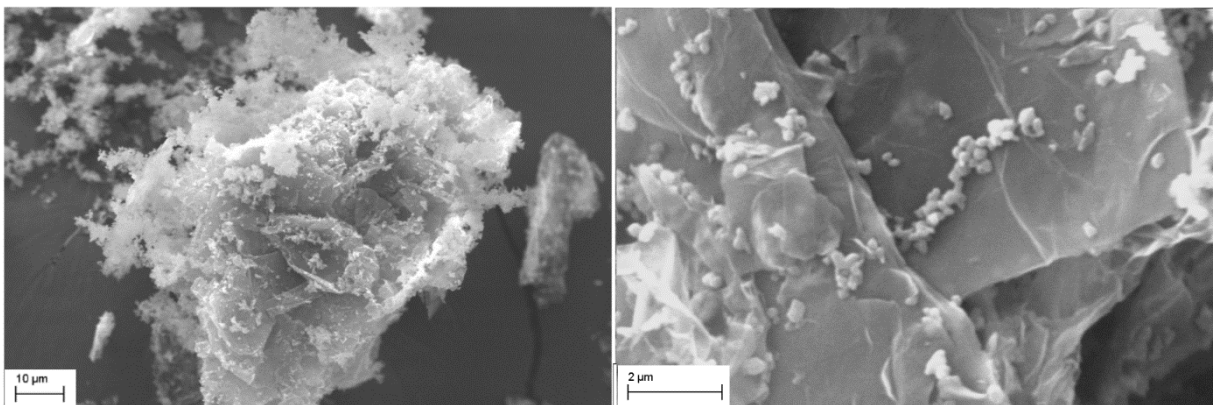
O GO é um material tipicamente isolante (com resistência de folha da ordem de $10^{12}\Omega$), pois a funcionalização do grafite a partir da oxidação causa “defeitos” na estrutura cristalina que irão influenciar nos elétrons deslocalizados da banda $\pi-\pi^*$, influenciando diretamente no transporte de portadores de carga [106]. Portanto, a redução química ou tratamento térmico tem como objetivo a restauração da estrutura gráfica, a fim de recuperar as ligações entre carbonos de hibridização do tipo sp^2 . No entanto, as propriedades elétricas do rGO, não são equivalentes à do grafeno, devido a presença de defeitos residuais.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO rGO_TiO₂

O nanocompósito rGO_TiO₂, foi caracterizado morfológicamente a partir das técnicas de SEM e MET. A Figura 22 mostra a imagem de SEM obtida do nanocompósito rGO_TiO₂ em pó, nestas imagens as folhas do rGO não são distinguíveis, o que pode ser explicado pela incorporação das folhas ou *flakes* entre as partículas de TiO₂ [107].

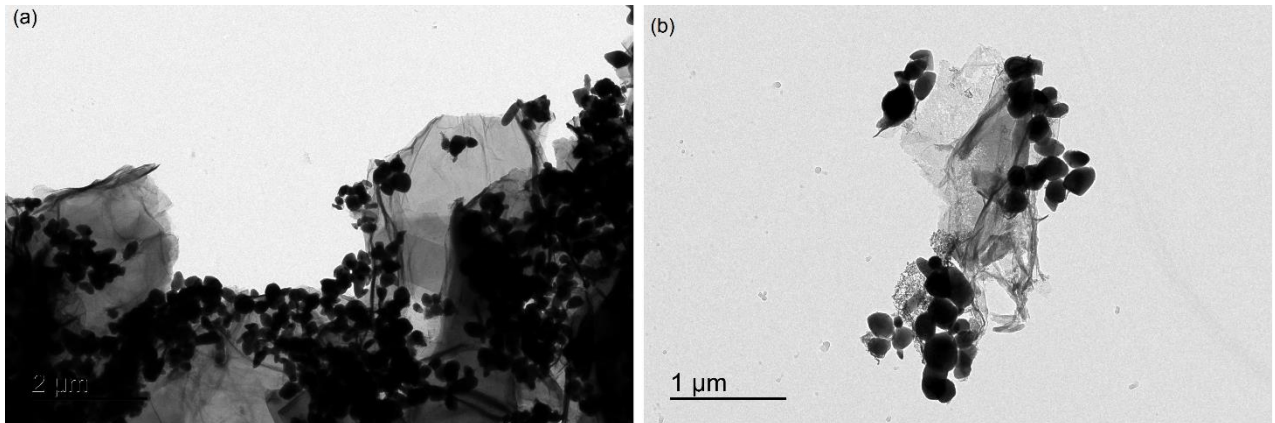
Nas imagens obtidas via TEM apresentada na Figura 23, é possível observar as folhas de grafeno decorado com partículas de TiO₂, as folhas apresentam dobras assim como observado para as amostras de GO e rGO puras. As partículas de TiO₂ apresentam formato esférico conforme encontrado na literatura para as fases rutilo e anatase, e seu tamanho estimado através da imagem varia entre 0,05 e 0,3 μm [108]. A Figura 24 mostra padrão SAED obtido pra o nanocompósito para rGO_TiO₂, onde as linhas devem estar relacionada a estrutura do TiO₂, enquanto os pontos são referentes a estrutura hexagonal do rGO [109].

Figura 22- Imagens de SEM obtidas para o nanocompósito rGO_TiO₂.



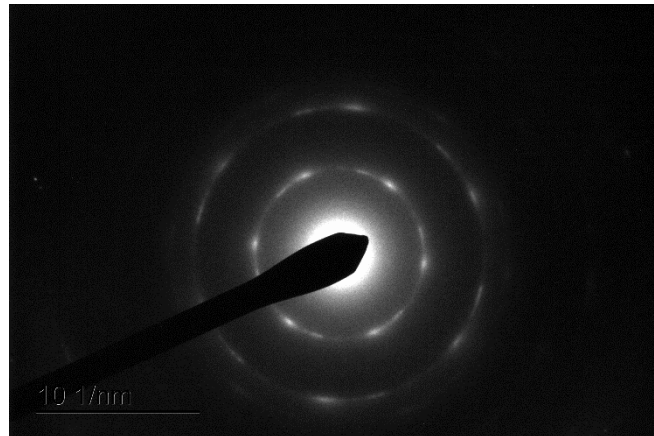
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 23- Imagens de TEM obtidas para o nanocompósito rGO_TiO₂.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 24 - Imagens de difração de elétrons obtida para rGO_TiO₂.

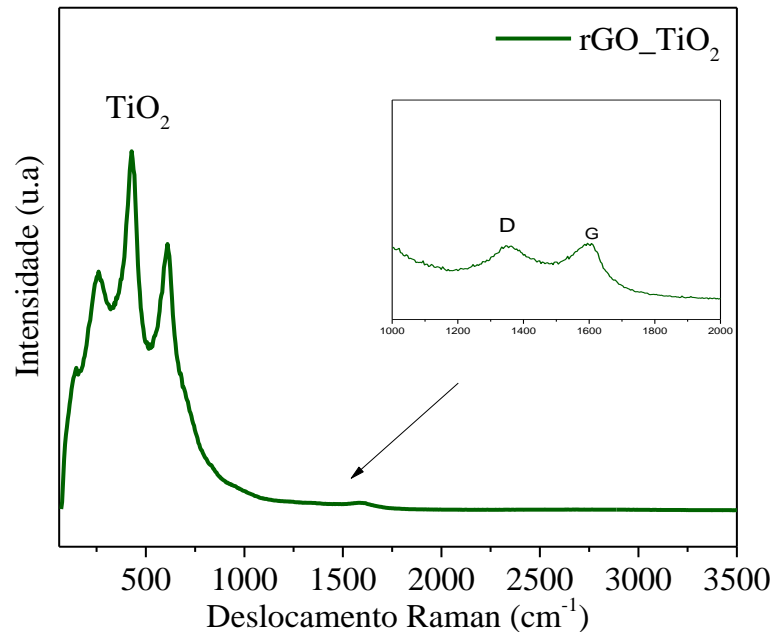


Fonte: Autoria própria (2018).

O espectro de espalhamento Raman (Figura 25) apresenta especificidade em relação as fases cristalinas exibidas pelo TiO₂. O nanocompósito rGO_TiO₂ exibiu picos intensos em torno de 430 cm⁻¹, correspondentes aos modos de vibração de alongamento simétrica e em 600 cm⁻¹ referente a vibrações de alongamento simétrica/assimétrica, ambos referentes a ligações do tipo O-Ti-O [110]; também apresentou um pico em 240 cm⁻¹ relacionado a interações do tipo O-O. Sendo estes valores de deslocamento Raman característicos da fase cristalina rutilo. Além disso, há um pico em 147 cm⁻¹, correspondente a vibração de alongamento simétrica da fase cristalina anatase [110]. Portanto o espectro Raman indica a presença das fases cristalinas anatase e rutilo no nanocompósito rGO_TiO₂. Além disso, a assinatura espectral do rGO também foi observada, as bandas D e G referentes a sua estrutura

estão localizada nas regiões em torno de 1327 e 1580 cm^{-1} , indicando que a estrutura de rGO foi mantida.

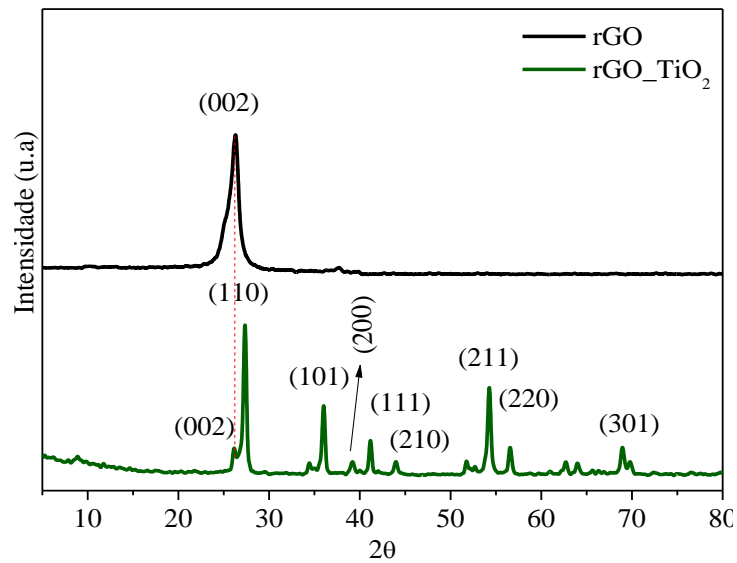
Figura 25 – Espectro Raman obtidos para a amostra de rGO_TiO₂.



Fonte: Autoria própria (2018).

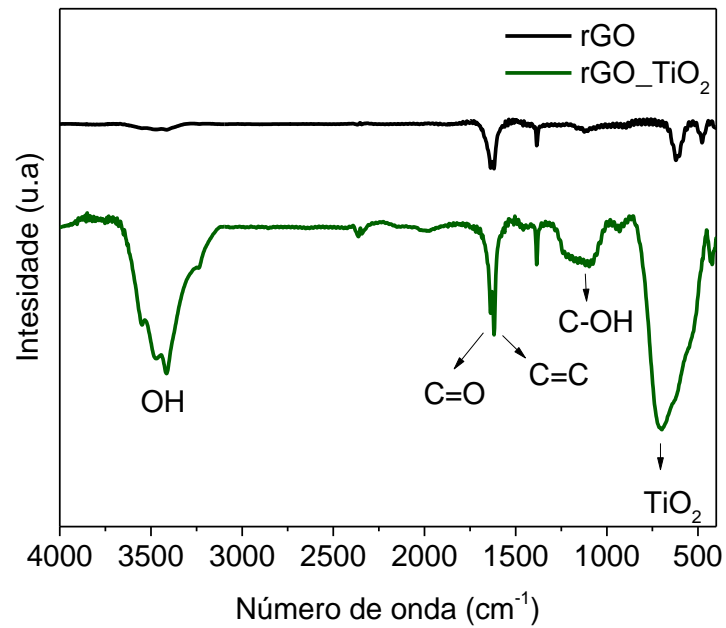
O difratograma da amostra em pó de rGO_TiO₂ apresentado na Figura 26 mostra o padrão exibido pela estrutura cristalina da fase rutilo do TiO₂, confirmando o que foi observado no espectro Raman. Os picos observados para 2θ foram 27,36°, 36°, 39°, 41,1°, 44,08°, 54,24°, 56,4°, 56,4°, 62,8°, 64,1°, 69,4° e 69,6° atribuídos aos planos (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301) e (112) respectivamente. O pico para $2\theta = 26,0^\circ$ referente ao plano (002) do rGO, pode ser observado com menor intensidade ao lado do pico (110) do TiO₂ [108].

Figura 26 - Difratograma obtido para a amostra de rGO_TiO₂.



Fonte: Autoria própria (2018).

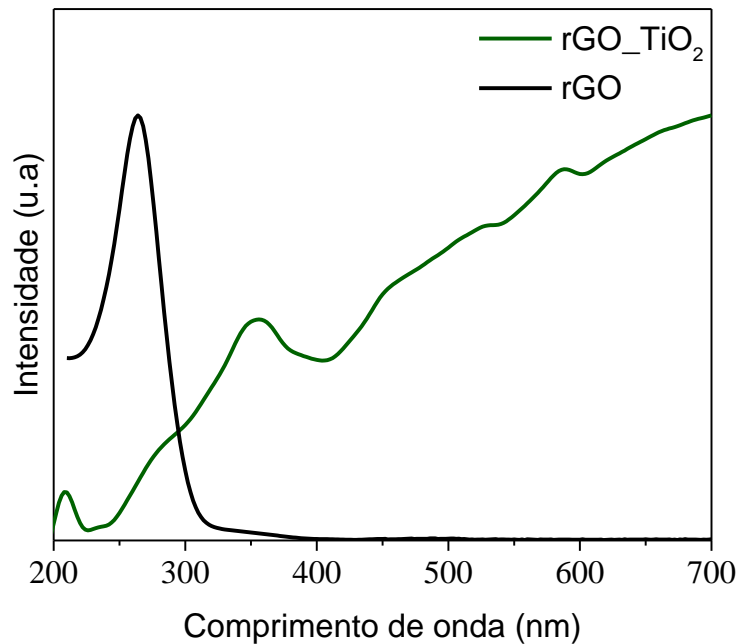
A Figura 27 mostra os espectros de FTIR para as amostras de rGO e rGO_TiO₂. A amostra de rGO_TiO₂ apresenta a banda entre 3600 e 3300 cm⁻¹ correspondente a vibração de alongamento devido a presença do grupo hidroxila, o que não é observado para o rGO. Também são observados os picos correspondentes as vibrações de alongamento dos grupos C-O, C-OH, e o pico em 1618 cm⁻¹ atribuído a vibração esquelética do grafeno, assim como observado para os espectros das amostras de GO/rGO sem TiO₂. Além dos grupos oxigenados verifica-se uma banda entre 510 e 680cm⁻¹ que além de indicar a presença de TiO₂, indica a presença de ligações do tipo Ti – O – C [107, 111].

Figura 27 - Espectro FTIR para as amostras rGO e rGO_TiO₂.

Fonte: Autoria própria. (2018).

Os espectro de absorção UV-VIS realizados a partir de dispersões de concentração 4 mg/mL dos compósitos rGO e rGO_TiO₂, são apresentados na Figura 28. Em relação ao espectro do compósito rGO que mostrou um pico de absorção intensa em 266 nm, como observado anteriormente, a amostra do nanocompósito de rGO_TiO₂ exibiu amplificação da absorção na região do espectro visível, apresentando deslocamento para o vermelho que é atribuído a interação entre o TiO₂ e os defeitos das folhas de rGO [112].

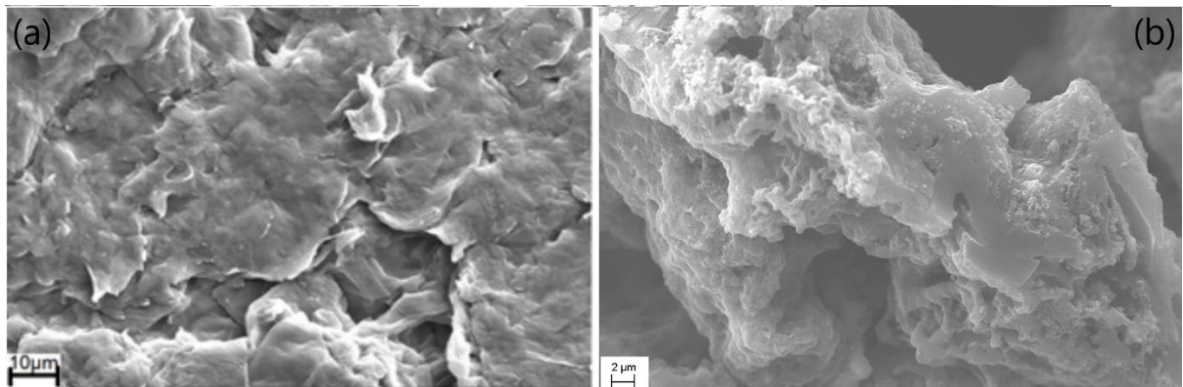
Figura 28 - Espectros UV-VIS para as amostras rGO e rGO_TiO₂.



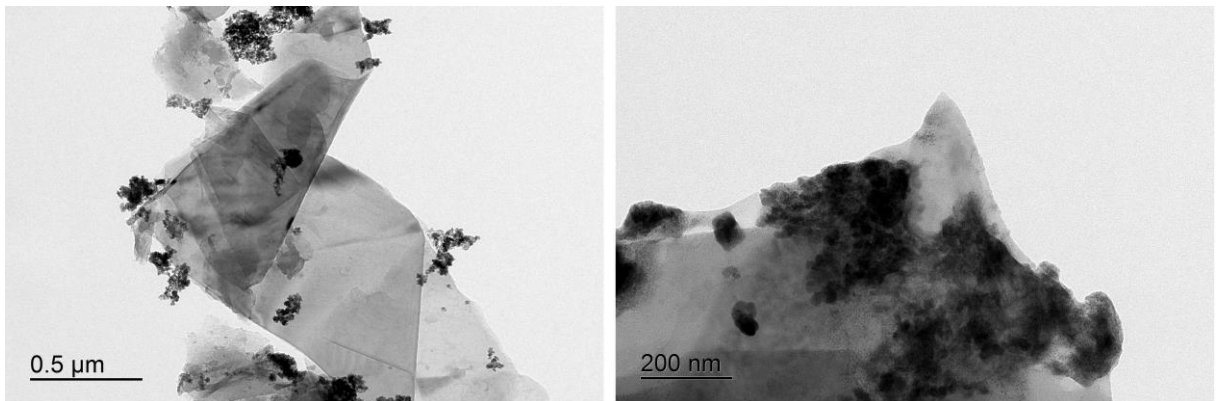
Fonte: Autoria própria (2018).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS rGO_SnO₂

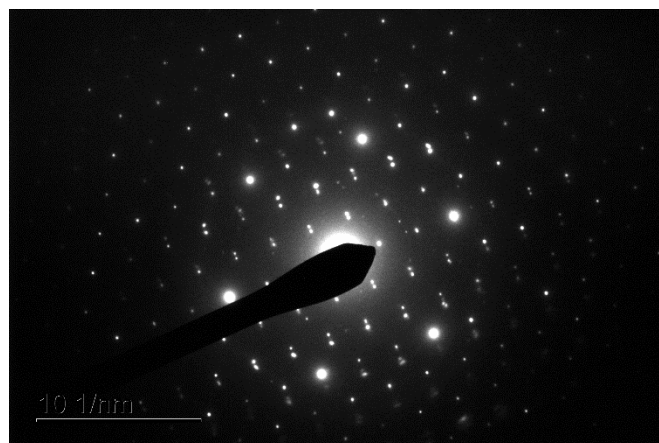
O nanocompósito rGO_SnO₂ foi caracterizado morfologicamente a partir de SEM e TEM. Na Figura 29 são apresentadas imagens obtidas via SEM, observa-se um material compacto Figura 29.b onde não é possível identificar folhas ou flakes de rGO, mas a imagem da Figura 29.a apresenta aspecto “escamado” que assim como para o compósito rGO_TiO₂ indica a incorporação das partículas de SnO₂ entre as folhas de rGO. As imagens obtidas via TEM podem ser observadas na Figura 30, onde é possível identificar claramente folhas de rGO decoradas com partículas de SnO₂. O padrão SAED (Figura 31) do nanocompósito rGO_SnO₂ também exibiu o padrão hexagonal característico do rGO, acompanhado do padrão relacionado a estrutura cristalina do SnO₂.

Figura 29 - Imagens de SEM obtidas para rGO_SnO₂.

Fonte: Autoria própria. (2018)

Figura 30 - Imagens de TEM obtidas para rGO_SnO₂

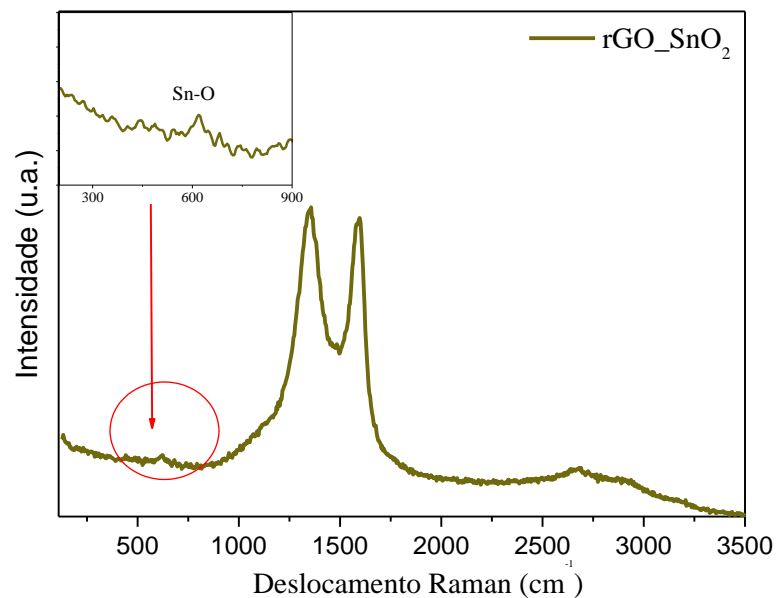
Fonte: Autoria própria. (2018)

Figura 31- Imagens de difração de elétrons obtida para rGO_SnO₂.

Fonte: Autoria própria (2018).

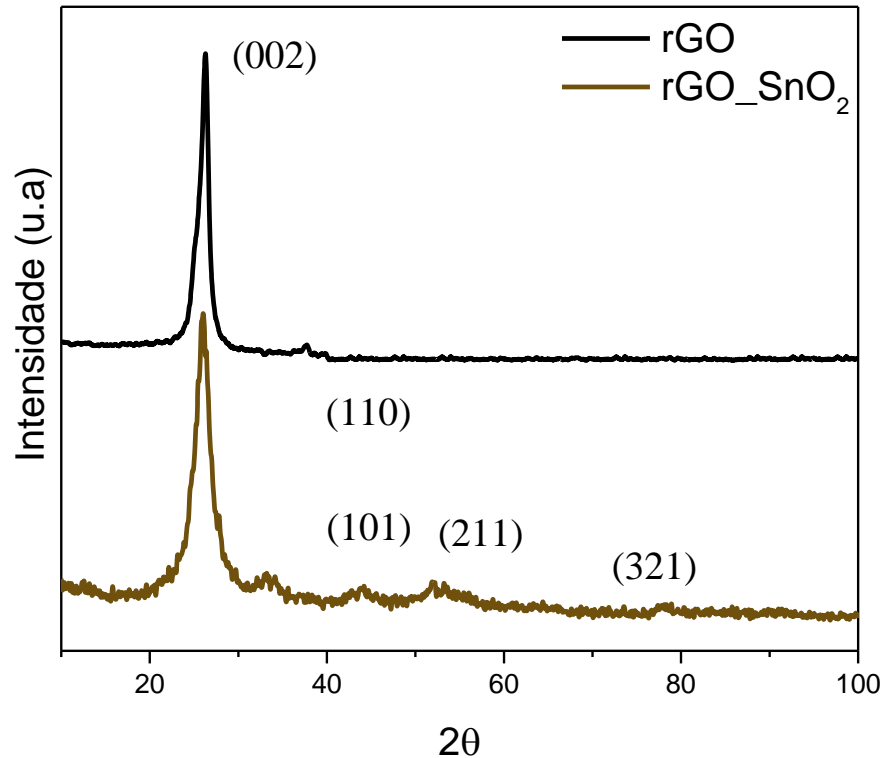
O espectro Raman obtido para a amostra em pó de rGO_SnO₂ é apresentado na Figura 32. Os picos característicos de materiais carbonáceos se apresentam bem proeminentes, onde o pico na posição 1350 cm⁻¹ (banda D) supera em intensidade o pico em 1588 cm⁻¹ (banda G) com razão I_D/I_G de valor 1,00 maior do que a calculada para o rGO puro, indicando que a interação entre as partículas de SnO₂ e as folhas de rGO contribuíram para a desordem na estrutura hexagonal. O pico em 647 cm⁻¹ corresponde ao modo vibracional de alongamento e contração de ligações do tipo Sn-O [113].

Figura 32 – Espectro Raman obtido para a amostra de rGO_SnO₂.



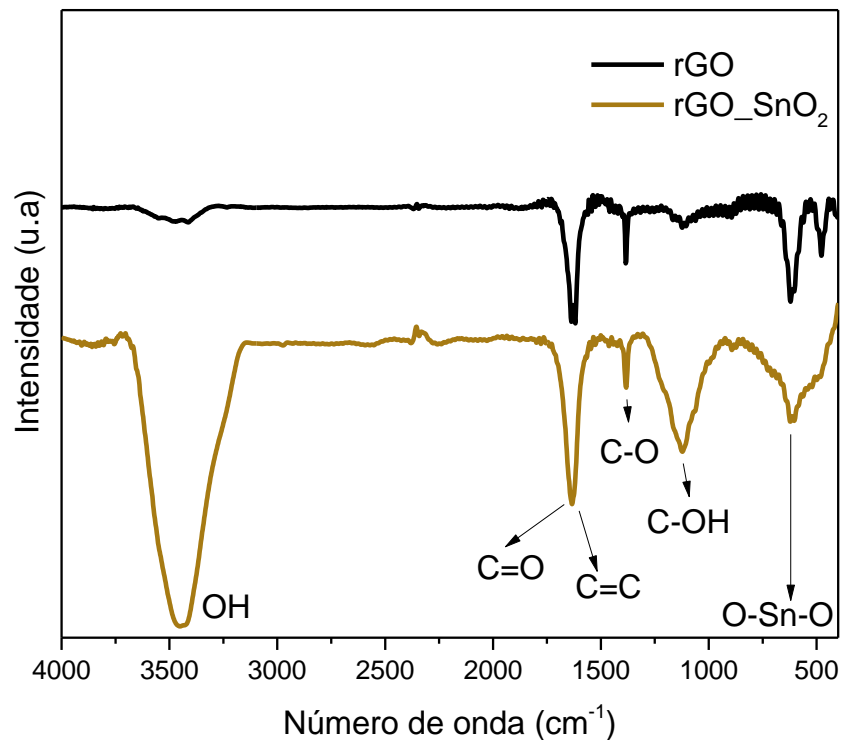
Fonte: Autoria própria. (2018)

O difratograma da amostra em pó de rGO_SnO₂ apresentado na Figura 33, mostra o padrão exibido pela estrutura cristalina da fase rutilo do SnO₂, confirmando o que foi observado no espectro Raman. Os picos observados para 2θ foram 26.0°, 32.9°, 51.9°, 64.4°, 68.16° atribuídos aos planos (110), (101), (211), (301) e (321) respectivamente [118, 119]. O pico em 2θ = 26.0° também pode ser atribuído ao plano (002) do rGO, que pode estar sobrepondo o pico do SnO₂ ou sendo sobreposto pelo mesmo. Para 2θ = 26.0° a distância interplanar é de 0.343 nm, maior do que a encontrada para o rGO (0.340 nm), indicando a presença das partículas de SnO₂ entre as folhas de rGO. Além disso, os picos largos indicam que os cristais de SnO₂ são pequenos, condizente com o que foi observado nas imagens obtidas via TEM [120].

Figura 33 - Difratoograma obtido para a amostra de rGO_SnO₂

Fonte: Autoria própria (2018).

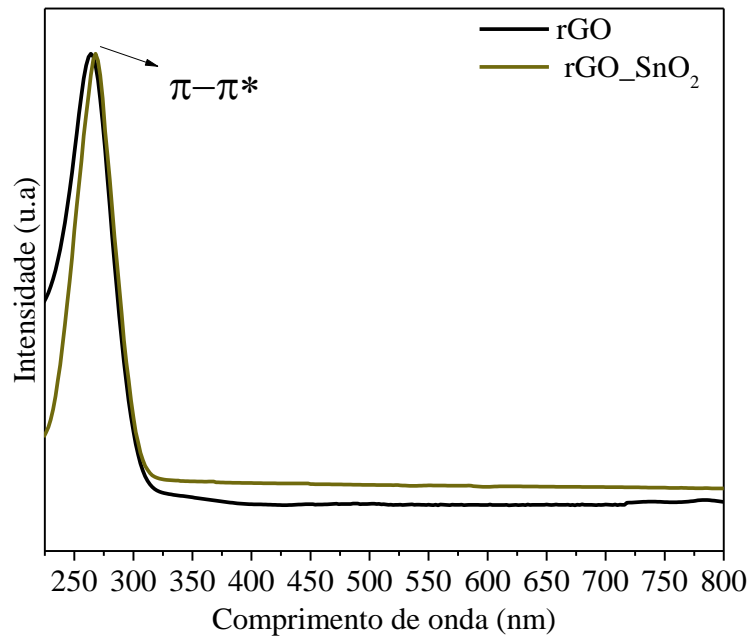
A Figura 34 mostra o espectro de FTIR para a amostra de rGO_SnO₂. O espectro apresenta o pico entre 3600 e 3300 cm⁻¹ correspondente a vibração de alongamento devido a presença do grupo hidroxila, com maior intensidade do que o registrado para o rGO. Também são observados os picos correspondentes as vibrações de alongamento dos grupos C-O, C-OH, e o pico em 1618 cm⁻¹ atribuído a vibração esquelética do grafeno, assim como observado para os espectros das amostras de GO/rGO sem SnO₂. Além dos grupos oxigenados verifica-se uma banda entre 450 e 630 cm⁻¹ que indica o modo assimétrico de ligações do tipo O-Sn-O que aponta a incorporação das partículas de SnO₂ nas folhas de rGO [121].

Figura 34 - Espectro FTIR para as amostras rGO_SnO₂.

Fonte: Autoria própria (2018).

Na Figura 35 é apresentado o espectro de absorvância obtido para amostra de rGO_SnO₂ juntamente com espectro de rGO. A amostra de rGO_SnO₂ o pico atribuído as ligações π - π^* deslocado para 268 nm, valor de comprimento de onda ligeiramente maior do que o registrado para o rGO. Além disso observa-se o aumento da intensidade de absorção na região do espectro visível. Estudos mostraram que a intensidade de absorção na região do visível, é diretamente proporcional ao aumento do percentual de derivados do grafeno em compósitos com óxidos metálicos [122 - 124]. Desta maneira o espectro de absorção obtido indica que a síntese utilizada provavelmente resultou em um compósito com baixo percentual de rGO.

Figura 35 - Espectros UV-VIS para as amostras rGO e rGO_SnO₂.

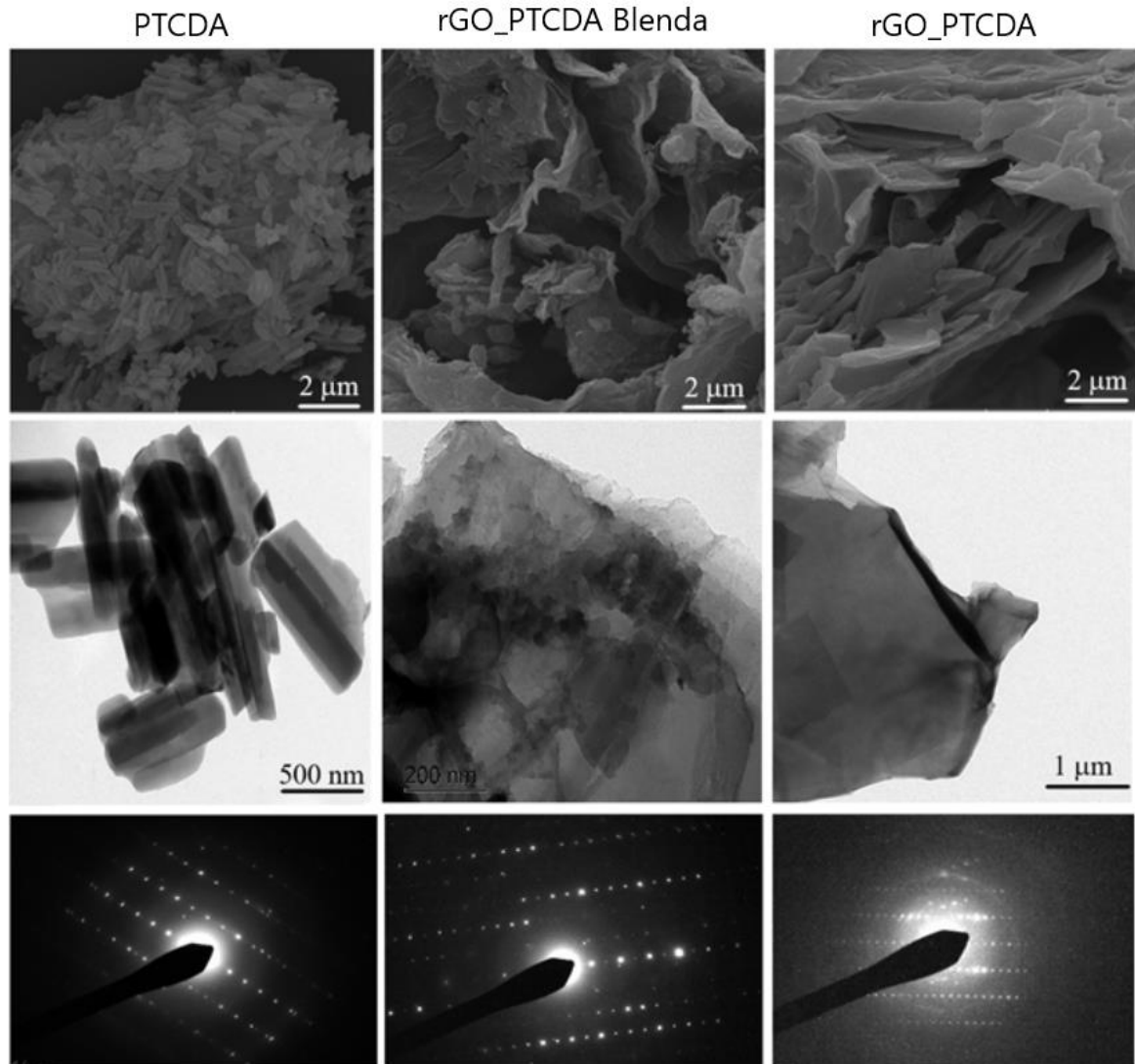


. Fonte: Autoria própria (2018).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO rGO_PTCDA

A Figura 36 mostra imagens SEM e TEM adquiridas de PTCDA, que é composto principalmente por *nanorods* resultantes do empilhamento de moléculas de perileno. Para fins de comparação, uma mistura GO com PTCDA foi preparada e submetida ao tratamento térmico para converter GO em rGO (chamada de rGO_PTCDA Blenda), apresentou morfologia com distribuição heterogênea de PTCDA nas folhas empilhadas de rGO (Figura 36). Por meio das imagens de SEM e TEM se observou que o nanocompósito rGO_PTCDA exibiu características típicas da morfologia das folhas de rGO com tamanho variando de 0,2 μm a 20 μm , sem apresentar segregação de fase das moléculas de PTCDA, o que indica a intercalação eficaz com folhas de rGO. A intercalação entre folhas de rGO e PTCDA, ainda que não seja possível identificar as moléculas de PTCDA, é confirmada por meio do padrão SAED obtido para o nanocompósito, onde pode-se observar claramente a mudança de um padrão de formato hexagonal típico das folhas de rGO para fileiras paralelas de pontos organizados linearmente (Figura 36).

Figura 36 – Imagens de SEM, TEM e SAED obtidas para o PTCDA e rGO_PTCDA (blenda e compósito).

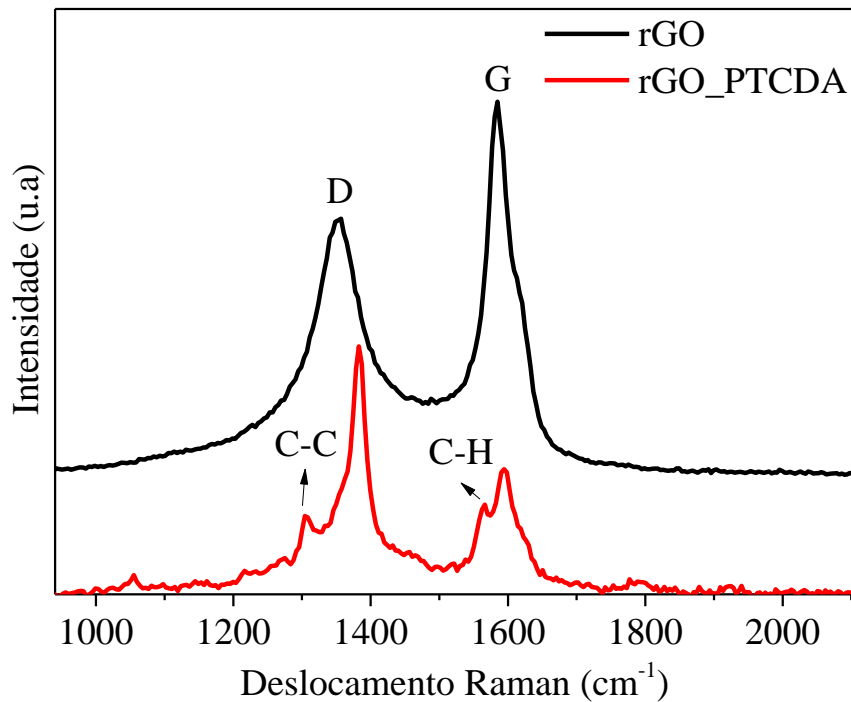


Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 37 mostra o espectro Raman obtido para o nanocompósito rGO_PTCDA e para amostra de rGO. A presença das camadas de rGO é confirmada pela presença das bandas características dos materiais carbonáceos, bandas D e G, onde a banda de defeitos (D) supera a banda G para o compósito rGO_PTCDA o que pode ser considerado um indício da presença e interação dos monômeros de PTCDA com as camadas de rGO. Além disso, foi possível identificar dois dos picos

característicos da molécula de PTCDA, em torno de 1304 cm^{-1} e 1566 cm^{-1} atribuídos a vibrações de alongamento de ligações C-C e flexão de C-H.

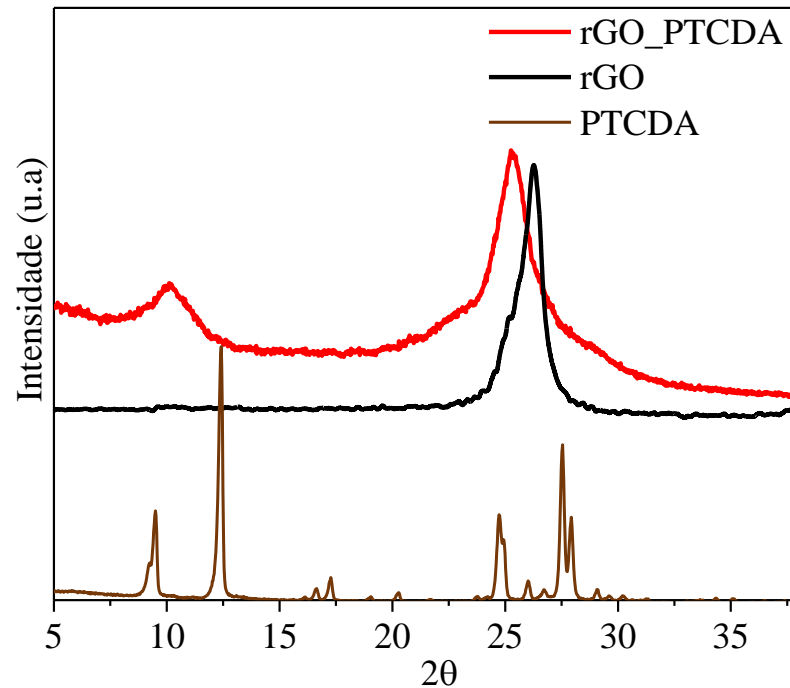
Figura 37 – Espectros Raman obtido para as amostras de rGO_PTCDA e rGO.



Fonte: Autoria própria (2019).

O padrão de XRD para rGO_PTCDA é apresentado simultaneamente ao do rGO e do PTCDA na Figura 38. Sabe-se que as moléculas de perileno apresentam duas configurações cristalinas polimórficas, alfa e beta, que podem se manifestar concomitantemente a depender do solvente utilizado [125]. O PTCDA utilizado na síntese exibe picos correspondentes as duas fases do monômero, alfa e beta, em $2\theta=9,5^\circ$ e $2\theta=12,3^\circ$. O nanocompósito rGO_PTCDA exibe o pico associado aos planos (002) do rGO deslocado de $2\theta=26,2$ para $2\theta=25,2^\circ$, indicando o aumento do espaço interplanar de 0,348 para 0,361nm, o que aponta mais uma vez a presença do PTCDA entre as camadas do rGO.

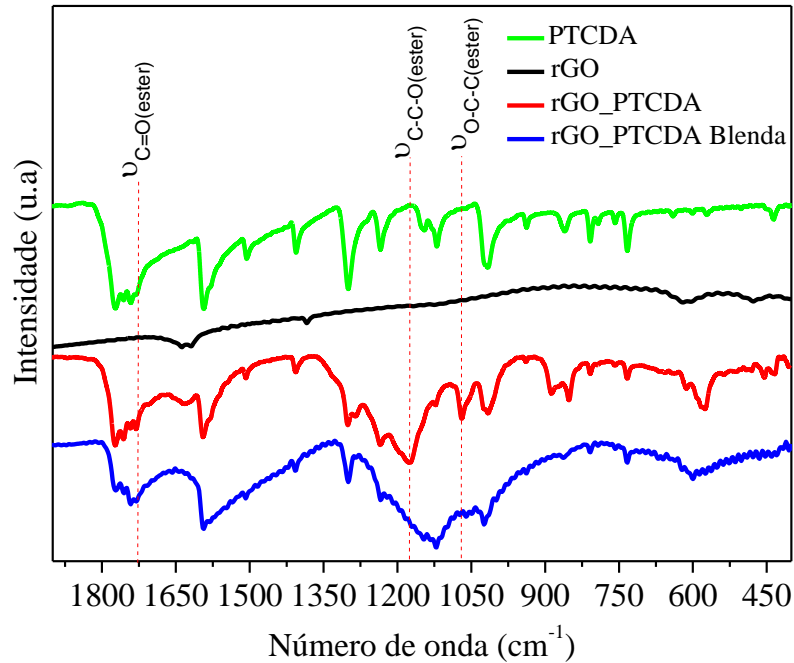
Figura 38 - Difratomogramas obtidos para rGO_PTCDA, rGO e PTCDA.



Fonte: Autoria própria (2019).

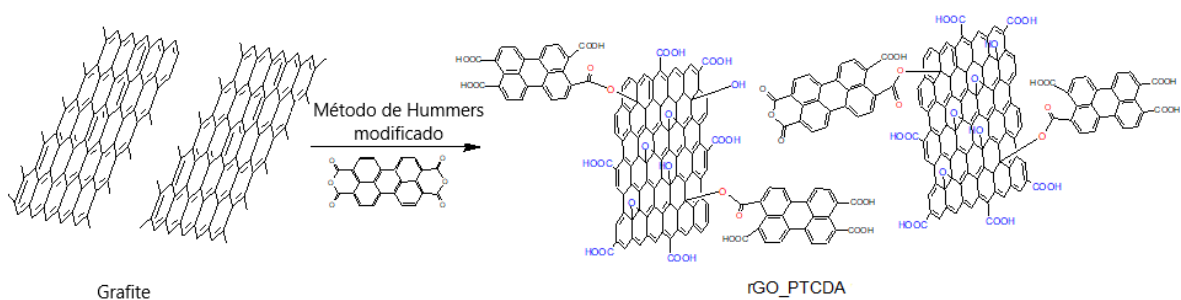
Os espectros de FTIR apresentados na Figura 39 indicam que no nanocompósito rGO_PTCDA o perileno pode estar covalentemente ligado à estrutura de rGO. Como o PTCDA é adicionado desde o início da etapa de oxidação, o ácido promoveria a hidrólise do anidrido, formando o ácido carboxílico. Parte desses grupos pode reagir com os grupos -OH presentes no rGO, gerando uma ligação éster entre rGO e perileno. Esta suposição é baseada na presença de picos em 1730, 1175 e 1069 cm^{-1} atribuídos as vibrações de alongamento das ligações éster tipo C=O e C-C-O, respectivamente. Uma proposta para a estrutura do nanocompósito rGO_PTCDA é apresentada Figura 40.[126].

Figura 39 – Espectros de FTIR obtidos para PTCDA, RGO, nanocompósito rGO_PTCDA e rGO_PTCDA Blenda.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 40 - Proposta para estrutura química do nano compósito rGO_PTCDA.



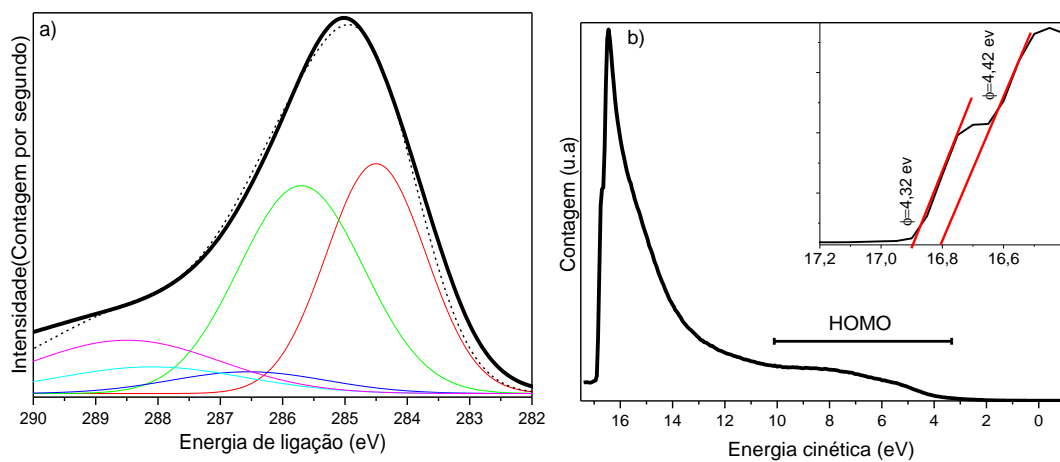
Fonte: Autoria própria (2019).

As possíveis interações químicas entre as folhas de rGO e a molécula de PTCDA também foram estudadas por meio das técnicas de XPS e UPS. O espectro C_{1s} do rGO_PTCDA é apresentado na Figura 41a, a curva experimental pode ser ajustada por pelo menos cinco contribuições decorrentes da presença de C-C/C=C (284.44 eV), C-N (285.67 eV), C-O (286.55 eV), O-C-O (288.10 eV) e O-C=O (288.5 eV) [127]. Comparativamente com o espectro XPS obtido para o rGO, a intensidade

relativa da banda O-C=O (288.5 eV) aumentou no composto rGO_PTCDAs devido ao aumento da quantidade de grupos carboxila.

Os espectros da banda de valência obtidos por UPS He-I de rGO_PTCDAs são apresentados na Figura 41.b, esta curva mostra uma banda larga de 12.3 a 4 eV correspondente à hibridação de C_{2p} e O_{2p} nas moléculas vizinhas e nas folhas de grafeno, juntamente com um ombro em 5.4-3.45 eV atribuído ao carbono- π [127]. Além disso, o *insert* mostra o corte para ligação de alta energia, essa região espectral foi usada para estimar a função de trabalho (ϕ) da superfície pela diferença de energia entre o nível de Fermi e o corte de ligação de alta energia da excitação He I(21.2 eV), resultando em $\phi = 4.32$ eV seguido de um degrau em $\phi = 4.42$ eV, que pode ser possível atribuída ao rGO [129, 130] e rGO_PTCDAs, respectivamente. Nesse sentido, Kumar et al. [129] mostraram que a ϕ de rGO pode ser aumentado pela interação com grupos funcionais contendo oxigênio; portanto, o aumento de ϕ pode ser explicado pela presença dos grupos carboxílicos do PTCDAs nas folhas de rGO.

Figura 41 – Espectros em a) XPS e b) UPS (He-I line) obtidos para o rGO_PTCDAs.

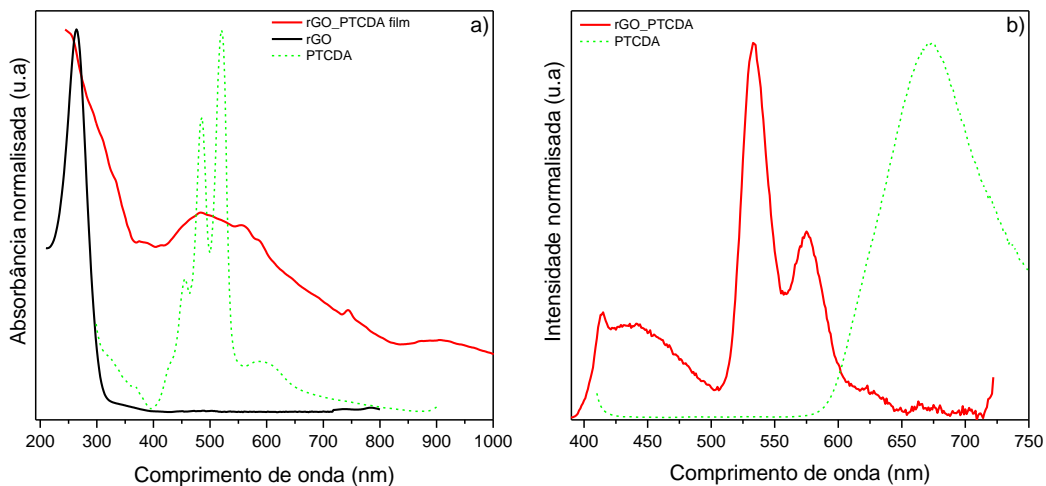


Fonte: Autoria própria (2019).

Os espectros de absorvância e emissão de UV-Vis são apresentados na Figura 42. O espectro de absorvância adquirido para o rGO apresenta um pico em 264 nm e ausência de absorção na faixa visível, uma característica dos derivados de grafeno. O espectro de absorvância adquirido a partir de moléculas de PTCDAs apresenta transições nítidas atribuídas às transições permitidas por spin singlet para singlete em 428 nm, 455 nm, 483 nm e 520 nm e um ombro de baixa intensidade na região entre

550 nm e 650 nm atribuída ao estado agregado resultante da sobreposição orbital π - π^* de moléculas de PTCDA estreitamente empilhadas [131], isso é semelhante aos estados agregados observados em cristais orgânicos como o tetraceno [132] e C_{60} [133]. Portanto, a combinação de materiais rGO e PTCDA é interessante, pois possuem espectros de absorvância complementares, conforme indicado pelo espectro de absorvância obtido para o compósito, que exibe tanto as bandas de absorvância de rGO quanto de PTCDA.

Figura 42 – Espectros de absorvância UV-Vis adquiridos de a) rGO, PTCDA e rGO_PTCDA e b) espectros de emissão adquiridos de rGO_PTCDA e PTCDA.



. Fonte: Autoria própria (2019).

Outra característica observada nos espectros de emissão, Figura 42b, são comparados os espectros de emissão do PTCDA e rGO_PTCDA. A solução de PTCDA apresenta uma banda centrada em 672 nm atribuída à emissão do excímero, atribuído as moléculas agregadas, enquanto o nanocompósito exibe emissão característica dos monômeros de perileno isolados (ca. 534 nm, 575 nm e 622 nm), com tempo de decaimento curto de 4.25 ns medido por excitação a 390 nm enquanto a emissão foi monitorada a 532 nm. Este resultado também indica que as moléculas de PTCDA são inseridas entre as lamelas rGO, reduzindo a formação de excímeros.

4 PRODUÇÃO DE FILMES FINOS E APLICAÇÃO COMO ELETRODOS EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

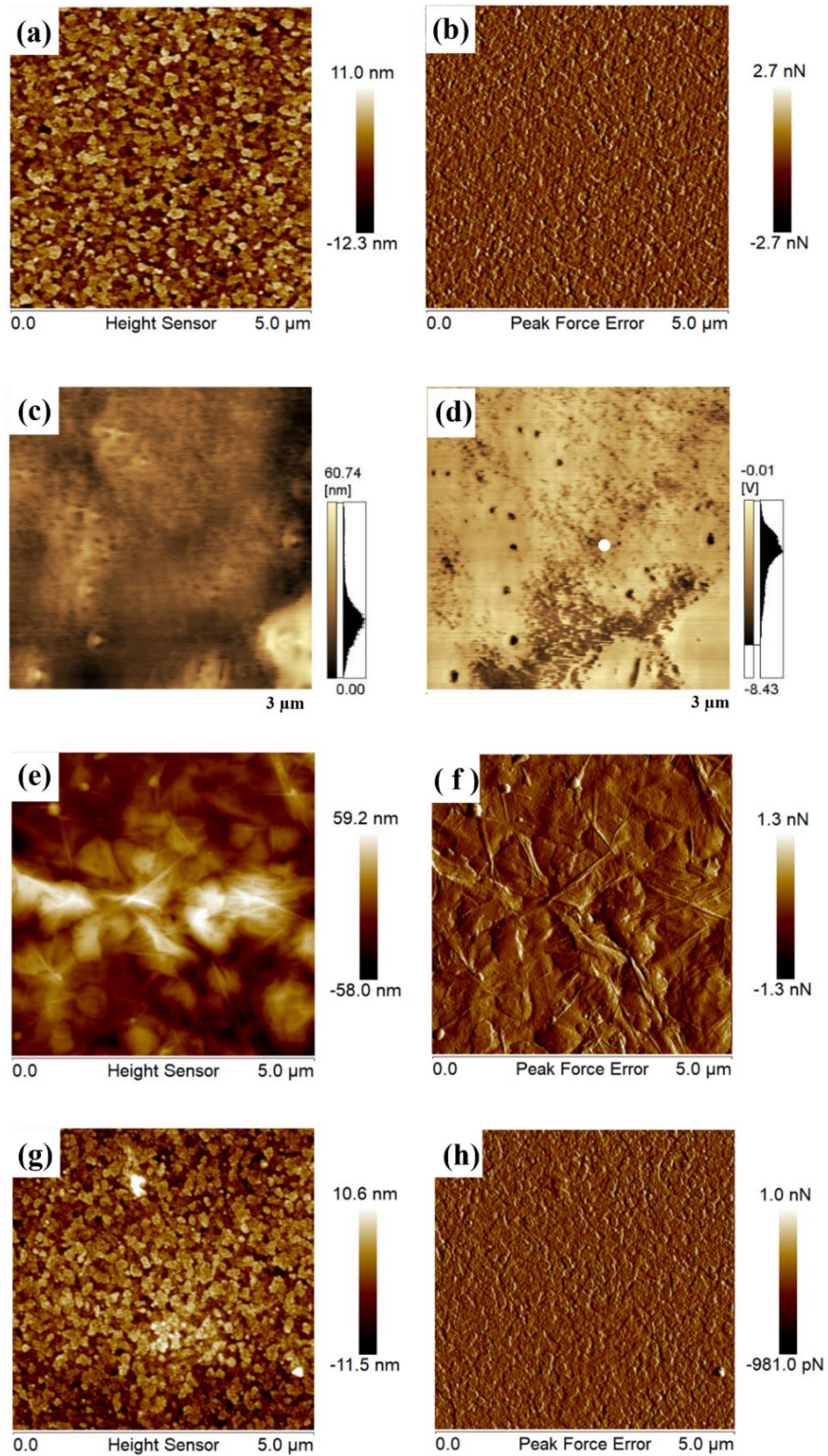
Neste capítulo serão descritos os resultados da caracterização dos filmes finos e a aplicação dos filmes de rGO e rGO_PTCDA como buffer layers em fotovoltaicos orgânicos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A morfologia dos filmes dos compósitos foi investigada a partir de imagens de AFM. O controle da qualidade do filme é muito importante, pois sua rugosidade e uniformidade sobre o substrato influenciam diretamente na performance como eletrodo em dispositivos fotovoltaicos e em parâmetros tais como, nos valores de R_{sh} e a R_s , impactando diretamente na eficiência do dispositivo [134, 135]. Para fins de comparação, o substrato utilizado (ITO/vidro) também foi caracterizado via AFM; as imagens são apresentadas na Figura 41. O substrato de ITO/vidro apresenta rugosidade média quadrática (R_{rms}) da ordem de 3.5 nm.

Figura 43c e Figura 43d mostram as imagens adquiridas do rGO processado em filme a partir da suspensão inicial, estas imagens indicam morfologia irregular ao longo da superfície resultando em R_{rms} de 24 nm. Para obter filmes mais homogêneos, optou-se pelo procedimento no qual as suspensões aquosas foram filtradas utilizando filtro com poros de 0.45 μm , conforme descrito na seção experimental. Este método foi efetivo, conforme indicam as imagens dos filmes de rGO produzidos usando suspensões filtradas, Figura 43e e Figura 43f, nas quais as folhas de rGO recobrem todo o substrato, com R_{rms} de 19 nm. Os filmes produzidos com os nanocompósitos rGO_SnO₂ e rGO_TiO₂ apresentam alta rugosidade, impossibilitando a aquisição de imagem de AFM. As imagens obtidas dos filmes de rGO_PTCDA são mostradas nas figuras Figura 43g e Figura 43h, resultando em R_{rms} de 3.50 nm. Neste caso, observa-se uma redução significativa do R_{rms} quando comparado com o filme preparado com a suspensão não filtrada ($R_{rms} \sim 20$ nm).

Figura 43 – Imagens de AFM obtidas nos modos de topografia (esquerda) e FMM (direita): a-b) ITO/vidro, c-d) rGO/vidro (suspensão não filtrada), e-f) rGO/ITO/vidro e g-h) rGO_PTCDA/ITO/vidro.

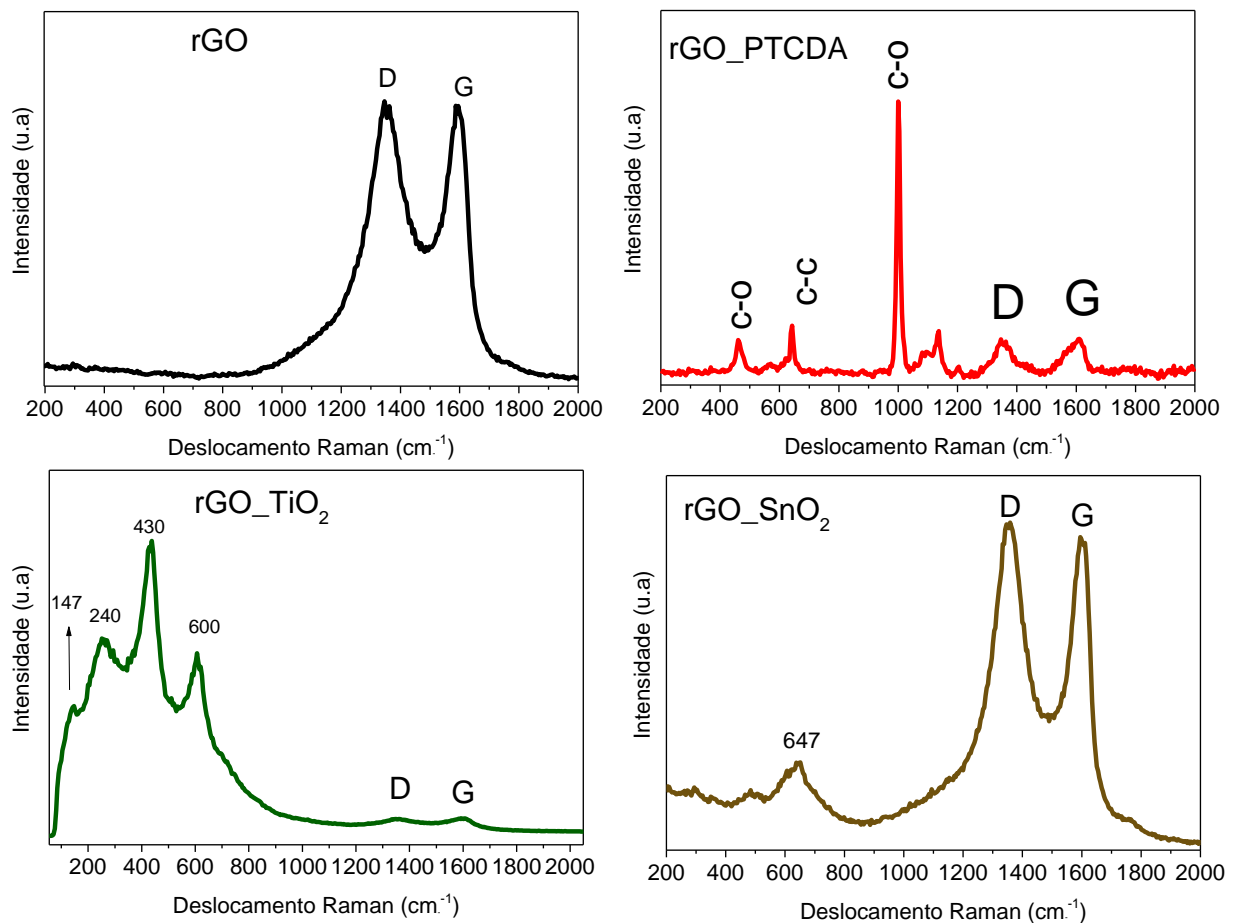


Fonte: Autoria própria (2019).

A presença dos filmes de rGO, rGO_SnO₂, rGO_TiO₂, bem como de uma camada ultrafina de rGO_PTCDA, foi confirmada por medidas complementares de espectroscopia Raman,

Figura 44.

Figura 44 – Espectros Raman dos filmes de rGO, rGO_SnO₂, rGO_TiO₂ e rGO_PTCDA.



Fonte: Autoria própria (2019).

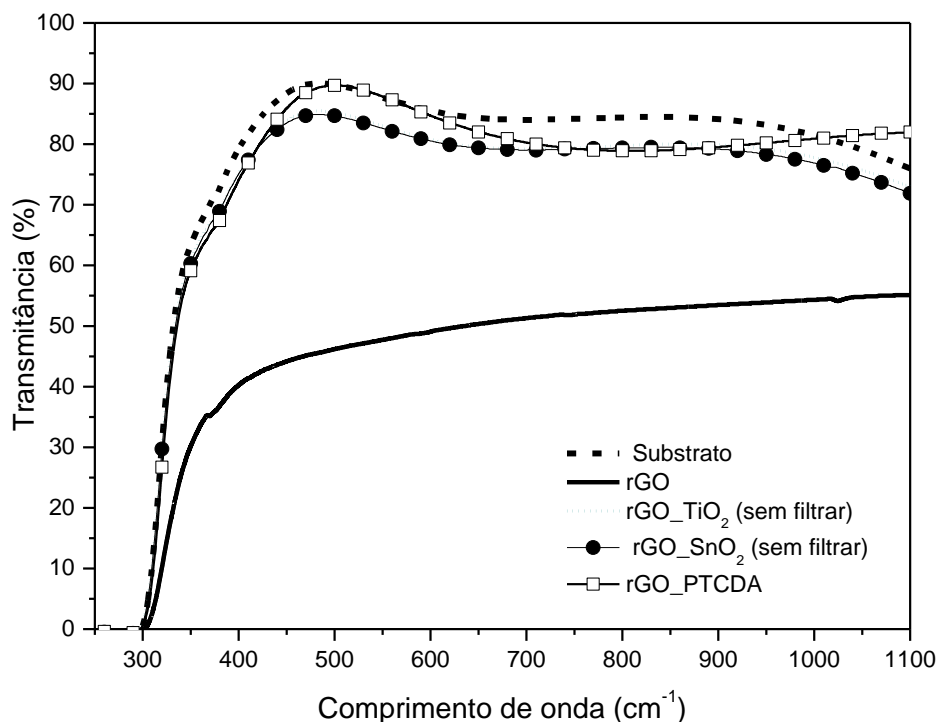
Os espectros Raman apresentados na

Figura 44 indicam a presença das bandas D e G características do grafeno e seus derivados, localizadas em torno de 1348 e 1591 cm⁻¹ [104] em todos os filmes. O nanocompósito rGO_TiO₂ exibiu picos intensos em torno de 430 cm⁻¹, correspondentes aos modos de vibração de alongamento simétrica e em 600 cm⁻¹ referente a vibrações de alongamento simétrica/assimétrica, ambos referentes a ligações do tipo O-Ti-O; também apresentou um pico em 240 cm⁻¹ relacionado a

interações do tipo O-O [110]. Sendo estes valores de deslocamento Raman característicos da fase cristalina rutilo. Além disso, há um pico em 147 cm^{-1} , correspondente a vibração de alongamento simétrica da fase cristalina anatase [110]. No caso do nanocompósito rGO_SnO₂, o pico exibido em 647 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de alongamento e contração de ligações do tipo Sn-O [113]. O nanocompósito de rGO_PTCDA apresentou modos vibracionais em 463, 643, 1007, 1135 cm^{-1} correspondentes as vibrações de ligações do tipo C-O e C-C, referentes a assinatura espectral da molécula de PTCDA [114], estes modos estão presentes no espectro Raman adquirido do filme, com maior intensidade que as bandas D e G do grafeno. Este resultado indica a presença de moléculas de PTCDA livres, durante a filtragem os compósitos rGO_PTCDA contendo folhas de grafeno com maior tamanho são separadas das folhas menores e, também permite a separação das moléculas não complexadas.

Em termos de propriedades óticas, os filmes foram caracterizados por medidas de transmitância, os espectros obtidos são apresentados na Figura 45.

Figura 45 – Espectros de transmitância obtidos para os filmes de rGO, rGO_SnO₂, rGO_TiO₂ e rGO_PTCDA depositados sobre substrato de ITO/vidro. O espectro de transmitância do substrato ITO/vidro também é apresentado para comparação.



Fonte: Autoria própria (2019).

O substrato ITO/vidro apresenta transmitância da ordem de 85 % na região do visível. Os filmes produzidos com os nanocompósitos rGO_SnO₂, rGO_TiO₂ e rGO_PTCDA apresentam transmitância entre 80-85%, esta faixa de transmitância permite o uso como eletrodo em fotovoltaicos, pois permitem que a luz alcance a camada ativa. No caso do filme de rGO, devido a maior espessura/rugosidade, a transmitância foi da ordem de 50 %. Este resultado pode ser melhorado utilizando suspensões mais diluídas, rotação da deposição e/ou solvente.

As propriedades elétricas foram quantificadas pelo método de quatro pontas que foi utilizado para determinação da resistividade e resistência de folha dos filmes de rGO e dos nanocompósitos. As suspensões de rGO_SnO₂ e rGO_TiO₂ não permitiram a produção de filmes homogêneos, resultando numa dispersão para os valores de resistividade. Na Tabela 2 são apresentados os valores para resistividade e resistência de folha para o rGO e rGO_PTCDA.

Tabela 2 – Propriedades elétricas para rGO e rGO_PTCDA.

Amostra	Função trabalho medida por UPS (eV)	Resistência de folha (kΩ/□)	Resistividade (10⁻⁵ Ωcm)
rGO_PTCDA	4.32-4.42	0.10	2.60
rGO	4.30	3.00	7.10

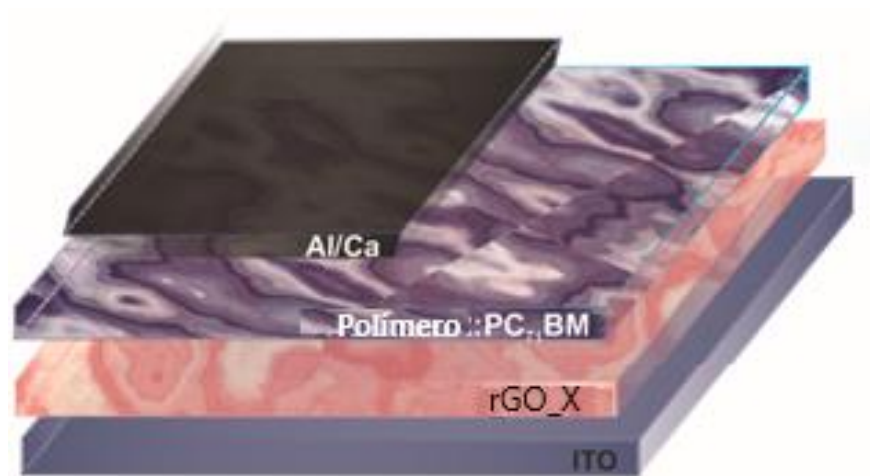
Fonte: A autoria própria (2019).

Conforme apresentado na Tabela 2, o rGO_PTCDA exibe melhora nas propriedades elétricas, quando comparado com o rGO. A redução da resistividade elétrica no rGO_PTCDA decorre do caráter π - π das moléculas conjugadas PTCDA, que estão ordenadas entre as folhas de rGO; este fator favorece o transporte de carga numa direção perpendicular entre as folhas de rGO. Além disso, ordem cristalina e homogeneidade no rGO_PTCDA também reduzem o espalhamento dos portadores de carga devido a defeitos [106].

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Conforme resultados de caracterização apresentados na seção anterior os materiais rGO e rGO_PTCDA foram processados como filmes finos em substratos de ITO/vidro pelo método de spin coating, estes foram testados como *buffer layer* em OPVs, tendo a mistura PBDTTT-CF:PC₇₁BM como camada ativa e Ca/Al como eletrodos superiores. Uma representação esquemática para a sequência das camadas na célula solar é representada na Figura 46. Os filmes de rGO ou rGO_PTCDA foram depositados entre o eletrodo de ITO e a camada ativa. Ambos apresentaram resistência a solventes orgânicos e, portanto, não são removidos durante a deposição da camada ativa que é feita a partir de solução em CB.

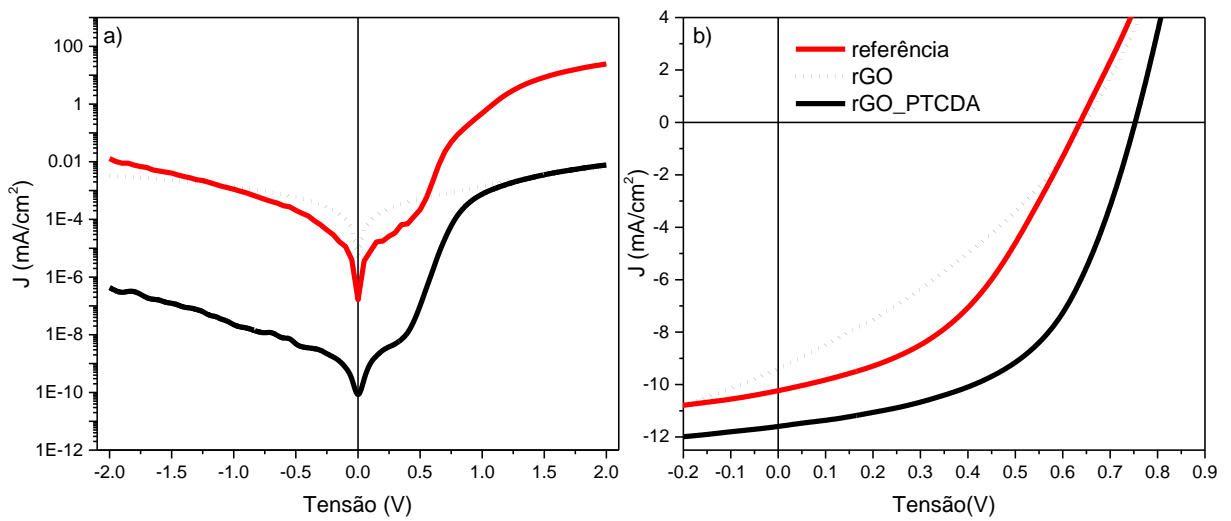
Figura 46 – Representação esquemática da célula solar contendo vidro/ITO/rGO_x/PBDTTT-CT:PC₇₁BM/Ca/Al, onde x=rGO ou rGO_PTCDA.



Fonte: Autoria própria (2019).

A caracterização das curvas de diodo e a resposta fotovoltaica são apresentadas na Figura 47. Verifica-se que o dispositivo produzido com o filme de rGO_PTCDA apresenta curva JxV (escuro) com retificação da ordem de 10^3 , na região entre -2 V e 2 V, sendo superior quando comparado com as curvas medidas do dispositivo referência ou tendo o filme rGO. Também se observa melhora nos parâmetros fotovoltaicos, conforme apresentado na Tabela 3, tais como aumento nos parâmetros J_{sc}, V_{oc} e FF.

Figura 47 – Curvas JxV obtidas a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos vidro/ITO/rGO_x/PBDTTT-CT:PC₇₁BM/Ca/Al, onde x=rGO (linha pontilhada) ou rGO_PTCDA (linha preta). Para fins de comparação, também são apresentadas as curvas do dispositivo referência feito sem camada intermediária vidro/ITO/PBDTTT-CT:PC₇₁BM/Ca/Al (linha vermelha).



Fonte: Autoria própria (2019).

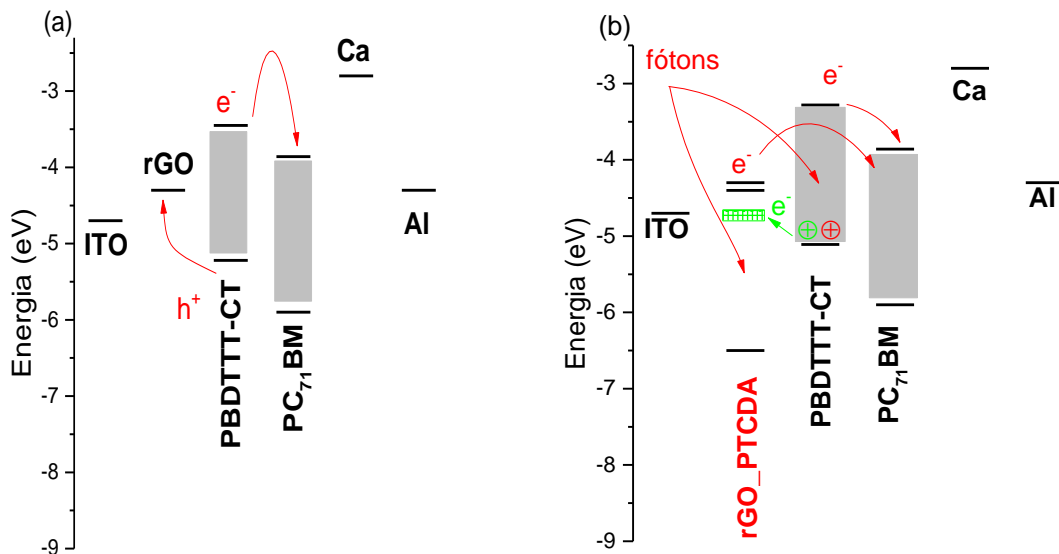
Tabela 3 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos das curvas JxV medidas sob iluminação.

Amostra	J (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	R _s (Ωcm ²)	R _{sh} (Ωcm ²)	η (%)
Referência	10.24	0.64	44	21	202	2.84
PEDOT:PSS	11.43	0.73	44	24	237	3.68
rGO	9.4	0.65	33	30	73	2.00
rGO_PTCDA	11.61	0.75	53	11	241	4.70

Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme indicado pelos resultados obtidos via UPS, apresentados na Tabela 2, o rGO apresenta função trabalho de 4.3 eV e o nanocompósito rGO_PTCDA na faixa de 4.32-4.42 eV. Transferência de carga mediada por processos termiônicos à temperatura ambiente, ocorre até valores de barreira energética de cerca de 0.5-0.6 eV [115] e, portanto, considerando que as moléculas de PTCDA têm absorvância na faixa visível, estas também podem atuar como material doador para moléculas de PC₇₁BM, pois a barreira de energia entre a função trabalho do rGO_PTCDA e o nível LUMO do PC₇₁BM é de aproximadamente 0.45 eV. Além disso, considerando a presença de moléculas de PTCDA livres com nível de LUMO localizadas na faixa de 4,6-4,8 eV [116], essas moléculas de PTCDA também podem atuar como material injetor de buracos para o copolímero PBDTTT-CT, devido à barreira de baixa energia de ca. ~ 0.2-0.4 eV entre o LUMO (PTCDA livre) e o HOMO (PBDTTT-CT). A Figura 48 apresenta a posição relativa para os níveis de energia de todas as camadas utilizadas nos dispositivos produzidos com rGO ou rGO_PTCDA.

Figura 48 – Diagramas de níveis de energia para os dispositivos produzidos com a) rGO e b) rGO_PTCDA como camada intermediária. Em b), os pares foto gerados de elétron-buraco são representados em vermelho, enquanto o processo de injeção de buracos é representado em verde. A barra tracejada em verde corresponde à região do nível LUMO das moléculas de PTCDA livres.



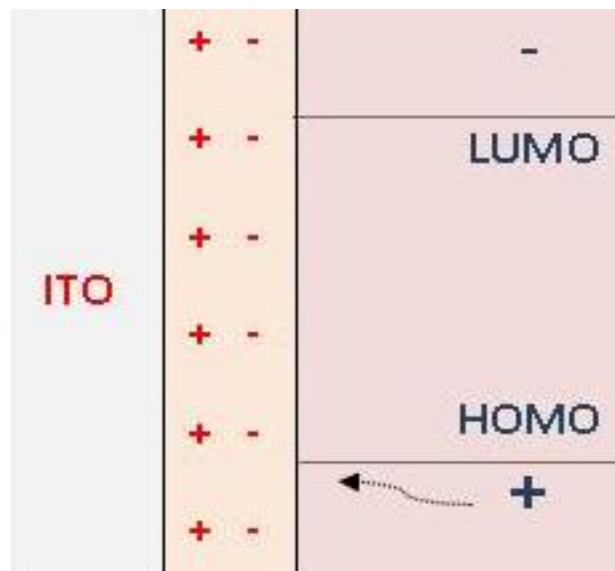
. Fonte: Autoria própria (2019).

O rGO, diferentemente do compósito rGO_PTCDA, não apresenta absorção na região do espectro visível, conseqüentemente não atua como material doador para as moléculas de PC₇₁BM. Além disso, sua posição em relação aos níveis de energia não favorece o transporte de um portador de carga específico, portanto também não apresenta a função de bloqueador de corrente de fuga. No entanto, é importante enfatizar que o filme rGO utilizado neste dispositivo tem transmitância da ordem de 50 %, sendo necessário otimizar a uniformidade/espessura do filme que podem resultar na melhora da performance como camada intermediária.

Além dos processos intrínsecos relacionados à camada ativa, principalmente na interface doador-aceitador, a coleta efetiva de carga nos eletrodos é um fator-chave que afeta a eficiência geral da conversão de energia. Óxidos condutores transparentes processados como filmes finos, por exemplo, ITO, têm sido amplamente utilizados como eletrodo em OPVs. No entanto, apresenta algumas desvantagens, como o caráter hidrofílico, que resulta em baixa compatibilidade com materiais orgânicos utilizados na camada ativa [136], migração de índio do eletrodo para a camada ativa, o que reduz a estabilidade em condições ambientais [137] e a função de trabalho o que não favorece a coleta dos portadores de carga. Portanto, é necessária uma camada tampão adicional, geralmente composta de materiais orgânicos ativos redox; essa fina camada pode ajustar a função de trabalho devido à presença de dipolos, melhorando a interface eletrodo / camada ativa e a injeção / coleta de carga [138].

A Figura 49 mostra um esquema quanto ao alinhamento dos dipolos na configuração escolhida para o dispositivo.

Figura 49 – Esquema do alinhamento dos dipolos do filme do nanocompósito rGO_PTCDA em relação a camada ativa e ao eletrodo ITO.



Fonte: Adaptado de Würfel et al. (2016, p. 10).

As moléculas de PTCDA são apolares, no entanto, devido a ligação covalente na superfície do rGO, ocorre a formação de dipolos que auxiliam no aumento do FF e V_{oc} em OPVs e, conseqüentemente em maior eficiência de conversão de energia [139]. O filme de rGO_PTCDA resulta em células solares com resposta superior, mesmo quando comparado com a resposta do dispositivo produzido com PEDOT:PSS como camada intermediária.

5 CONCLUSÕES

Foram sintetizados compósitos de GO e rGO, contendo óxidos (TiO_2 ou SnO_2) ou molécula (3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico, PTCDA). Na primeira etapa os materiais GO, GO_PTCDA, GO_ SnO_2 e GO_ TiO_2 , foram preparados pelo método de Hummers, onde o composto permanganato de potássio (KMnO_4) é usado como agente oxidante. Para a preparação dos nanocompósitos os materiais precursores (óxidos ou molécula) foram adicionados ao pó de grafite, que é o material de partida para obtenção do GO. Com a finalidade de obter a versão reduzida, os nanocompósitos bem como o GO, foram submetidos a um tratamento térmico em ar.

A investigação das propriedades estruturais e morfológicas confirmaram a efetividade dos métodos escolhidos. Através das técnicas de XRD e RAMAN, a formação de GO e posterior redução nos nanocompósitos, foi confirmada pela presença dos picos característicos em $2\theta = 10.2^\circ$ (GO) e $\sim 26.2^\circ$ (rGO), além disso a assinatura espectral dos materiais carbonosos foi indicada pela presença das bandas D e G; a mudança relativa da banda D (banda de defeitos) indicou a introdução dos grupos oxigenados para o afastamento das folhas de grafite pelo método de oxidação, assim como restauração parcial da estrutura grafítica devido ao tratamento térmico. Os espectros de FTIR indicaram a presença dos grupos funcionais C=O, C-H, COOH e C-O-C característicos do GO e rGO conforme o que foi sugerido pela espectroscopia Raman. A partir das imagens de TEM e SEM, foi possível verificar a mudança estrutural do grafite pós oxidação/redução, conforme o relatado em literatura.

A presença dos óxidos, TiO_2 ou SnO_2 nos compósitos foi confirmada nas imagens de SEM e MET, que indicaram a presença de nanopartículas aderidas na superfície das folhas de rGO. Além disso a espectroscopias Raman e FTIR exibiram as bandas características dos óxidos ($\sim 500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) referentes aos modos vibracionais correspondentes as ligações dos tipos O-Ti-O e O-Sn-O, em cada caso. Os padrões obtidos pela técnica de XRD, além de apresentarem o pico referente aos planos da estrutura do rGO, exibiram os picos característicos da estrutura cristalina de cada óxido utilizado; o padrão obtido para o nanocompósito rGO_ TiO_2 indicou a presença de dois tipos de estrutura cristalina, rutilo e anatase, enquanto que para o nanocompósito rGO_ SnO_2 , não houve indicativo de outro tipo de estrutura além da rutilo.

No caso do compósito rGO_PTCDA, as imagens de SEM e TEM não indicaram separação de fase entre o PTCDA e rGO, o padrão de SAED indica alta cristalinidade e arranjo regular das moléculas entre as folhas de rGO. O padrão adquirido pela XRD indicou a intercalação das folhas de rGO com camadas formadas pelas moléculas de PTCDA, a partir do deslocamento do pico característico do rGO de $2\theta=26,2$ para $2\theta=25,2^\circ$, tal deslocamento aponta o aumento da distância entre as folhas de rGO pela presença do PTCDA. Os espectros de FTIR indicam que o PTCDA está covalentemente ligado na estrutura do rGO, durante a síntese o ácido promove a hidrólise do anidrido que reage com os grupos OH do GO, gerando ligações do tipo éster (C=O e C-C-O) entre o PTCDA e o GO, como indicado pelo aumento dos picos em 1730, 1175 e 1069 cm^{-1} , respectivamente, quando comparados com o GO puro.

A fim de investigar a possibilidade de aplicação dos nanocompósito produzidos como eletrodos, foram produzidos filmes finos a partir de suspensões aquosas utilizando o método de spin coating. Os filmes resultantes foram caracterizados a partir das técnicas de UV-vis, AFM e espectroscopia Raman. As imagens de AFM adquiridas para os filmes de rGO e rGO_PTCDA, mostraram que os filmes obtidos a partir das suspensões filtradas são homogêneos, e que a presença do PTCDA proporcionou a redução da rugosidade do filme. Os nanocompósito rGO_TiO₂ e rGO_SnO₂ alta rugosidade, impossibilitando a obtenção de imagens de AFM. A espectroscopia Raman dos filmes confirmou a presença de rGO e rGO_PTCDA, que foram processados com as suspensões submetidas a filtração, mostrando que o processo de filtração permitiu a passagem do compósito e não somente do solvente. Para os nanocompósitos rGO_TiO₂ e rGO_SnO₂ também foram observadas as bandas características dos óxidos e do rGO. Além disso todos os materiais exibiram transparência à luz visível.

Estas propriedades permitiram a aplicação dos filmes finos de rGO, rGO_SnO₂ e rGO_PTCDA como buffer layer em fotovoltaicos orgânicos tendo como camada ativa o copolímero comercial PBDTTT-CT e a molécula PC₇₁BM como doador e aceitador de elétrons, respectivamente. A estrutura utilizada para a produção das células possuía a configuração vidro/ITO/rGO_x/PBDTTT-CT: PC₇₁BM/Ca/Al, onde o rGO ou os nanocompósitos foram utilizados como camada intermediária com função de transporte de buracos.

O dispositivo de rGO_PTCDA apresentou a melhor eficiência, de 4,7%, dentre os dispositivos produzidos, inclusive em relação as células referência e padrão. A eficiência superior em relação aos demais dispositivos foi atribuída formação de dipolos resultantes da ligação covalente das moléculas de PTCDA na superfície do rGO, que auxiliam no aumento do FF e V_{oc} em OPVs. Além disso as moléculas de PTCDA também podem atuar como material doador para as moléculas de PC₇₁BM, devido sua absorção na faixa visível, e como injetor de buraco (por parte das moléculas livres do PTCDA) para o copolímero PBDTTT-CT, em ambos os casos devido as barreiras de baixa energia.

No caso do rGO e do nanocompósito rGO_SnO₂, os resultados podem ser melhorados a partir da otimização da uniformidade/espessura do filme que podem resultar na melhora da performance como camada intermediária. A otimização do processamento dos filmes, pode aumentar a transmitância, favorecendo o alcance e consequentemente absorção de luz pela camada ativa; e reduzir a rugosidade possibilitando a melhor interação entre interface eletrodo/camada ativa. Para o nanocompósito rGO_TiO₂ além da otimização do processamento dos filmes, é necessário o uso de uma configuração diferente da utilizada.

REFERÊNCIAS

- 1 BHUSHAN, Bharat (Ed.). Springer handbook of nanotechnology. **Springer**, 2017.
- 2 COMINI, E., BARATTO, C., FAGLIA, G., FERRONI, M., VOMIERO, A., & SBERVEGLIERI, G. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 1, p. 1-67, 2009.
- 3 LIANG, Y. X., CHEN, Y. J., WANG, T. H. Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 4, p. 666-668, 2004.
- 4 MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. **Semiconductor science and technology**, v. 20, n. 4, p. S35, 2005.
- 5 JIANG, X., WONG, F. L., FUNG, M. K., & LEE, S. T. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 9, p. 1875-1877, 2003.
- 6 BEYER, W., HÜPKES, J., STIEBIG, H. Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2-4, p. 147-154, 2007.
- 7 HUANG, X., ZHAI, Z., YUAN, J., PENG, J., YANG, T., WANG, H. Q., & MA, W. A facile approach to fabricate solution-processable metal oxides for interfacial layer in polymer solar cells. **Organic Electronics**, v. 15, n. 6, p. 1235-1243, 2014.
- 8 WANG, W., XU, G., CUI, X. T., SHENG, G., & LUO, X. Enhanced catalytic and dopamine sensing properties of electrochemically reduced conducting polymer nanocomposite doped with pure graphene oxide. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 58, p. 153-156, 2014.
- 9 LAMPANDE, R., KIM, G. W., CHOE, D. C., KONG, J. H., & KWON, J. H. Solution processed n-type mixed metal oxide layer for electron extraction in inverted polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 125, p. 276-282, 2014.
- 10 HOFFMAN, R. L.; NORRIS, B. J., WAGER, J. F. ZnO-based transparent thin-film transistors. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 5, p. 733-735, 2003.
- 11 HOSONO, H., YASUKAWA, M., KAWAZOE, H. Novel oxide amorphous semiconductors: Transparent conducting amorphous oxides. **Journal of non-crystalline solids**, v. 203, p. 334-344, 1996.
- 12 ORIAKHI, C. O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 9, p. 1138, 2000.

- 13 GANGOPADHYAY, R., DE, Amitabha. Conducting polymer nanocomposites: a brief overview. **Chemistry of materials**, v. 12, n. 3, p. 608-622, 2000.
- 14 JIANG, H., KAKKAR, A. K. An Alternative Route Based on Acid– Base Hydrolytic Chemistry to NLO Active Organic– Inorganic Hybrid Materials for Second-Order Nonlinear Optics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 15, p. 3657-3665, 1999.
- 15 BURKE, N., STÖVER, H., DAWSON, F. P. Magnetic nanocomposites: preparation and characterization of polymer-coated iron nanoparticles. **Chemistry of materials**, v. 14, n. 11, p. 4752-4761, 2002.
- 16 SEYMOUR, R. B. Polymeric Composites, **New Concepts in Polymer Science**. CRHI, The Netherlands, 1990.
- 17 PEIXOTO, E. CARBONO, Elemento Químico. Química nova na escola. São Paulo: USP, 2001.
- 18 SOLDANO, C., MAHMOOD, A., DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2127-2150, 2010.
- 19 NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., & FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- 20 MOLINA, M. C. **Desarrollo de métodos sintéticos basados en química click para la preparación de materiales avanzados grafeno-polímero**. 2015.
- 21 MORAIS, A. D. **Preparação e caracterização de filmes compósitos contendo nanopartículas de TiO₂ e óxido de grafeno reduzido para estudos da foto-oxidação da água e aplicação em células solares**. 2015.
- 22 ALLEN, M. J.; TUNG, V. C., KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical reviews**, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2009.
- 23 Lee, H. C., Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., Aziz, A., Khe, C. S., HIDAYA, N.M.S., & Hashim, U. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. **RSC Advances**, v. 7, n. 26, p. 15644-15693, 2017.
- 24 JUSTINO, C. I., GOMES, A. R., FREITAS, A. C., DUARTE, A. C., & ROCHA-SANTOS, T. A. Graphene based sensors and biosensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 91, p. 53-66, 2017.
- 25 IQBAL, M. Z., REHMAN, A. Recent progress in graphene incorporated solar cell devices. **Solar Energy**, v. 169, p. 634-647, 2018.
- 26 EL-KADY, M. F., SHAO, Y., KANER, R. B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 7, p. 16033, 2016.

- 27 KE, Q., WANG, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes—A review. **Journal of Materiomics**, v. 2, n. 1, p. 37-54, 2016
- 28 CHENG, C., LI, S., THOMAS, A., KOTOV, N. A., & HAAG, R. Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications. **Chemical reviews**, v. 117, n. 3, p. 1826-1914, 2017.
- 29 KONSTANTATOS, G., BADIOLI, M., GAUDREAU, L., OSMOND, J., BERNECHEA, M., DE ARQUER, F. P. G., GATTI, F., & Koppens, F. H. Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain. **Nature nanotechnology**, v. 7, n. 6, p. 363, 2012.
- 30 SIOCHI, Emilie J. Graphene in the sky and beyond. **Nature nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 745, 2014.
- 31 WONG, C. H. A., SOFER, Z., KUBEŠOVÁ, M., KUČERA, J., MATĚJKOVÁ, S., & PUMERA, M. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 38, p. 13774-13779, 2014.
- 32 XIANG, Q., YU, J., JARONIEC, M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 782-796, 2012.
- 33 PERROZZI, F., PREZIOSO, S., OTTAVIANO, L. Graphene oxide: from fundamentals to applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 1, p. 013002, 2014.
- 34 HE, H., KLINOWSKI, J., FORSTER, M., & LERF, A. A new structural model for graphite oxide. **Chemical physics letters**, v. 287, n. 1-2, p. 53-56, 1998.
- 35 HUMMERS JR, W. S. OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- 36 DIMIEV, Ayrat M., EIGLER, Siegfried (Ed.). Graphene oxide: fundamentals and applications. **John Wiley & Sons**, 2016.
- 37 CHUA, C. K., PUMERA, Martin. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.
- 38 ROURKE, J. P., PANDEY, P. A., MOORE, J. J., BATES, M., KINLOCH, I. A., YOUNG, R. J., & WILSON, N. R. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 14, p. 3231-3235, 2011.
- 39 STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., DOMMETT, G. H., KOHLHAAS, K. M., ZIMNEY, E. J., STACH, E. A., NGUYEN, S. T., & Ruoff, R. S.. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282, 2006.
- 40 ZHU, C., GUO, S., FANG, Y., & DONG, S.. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. **ACS nano**, v. 4, n. 4, p.

2429-2437, 2010.

41 ZHANG, J., YANG, H., SHEN, G., CHENG, P., ZHANG, J., & GUO, S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. **Chemical Communications**, v. 46, n. 7, p. 1112-1114, 2010.

42 WANG, Y., SHI, Z., YIN, J. Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, n. 4, p. 1127-1133, 2011.

43 KUILA, T., BOSE, S., KHANRA, P., MISHRA, A. K., KIM, N. H., & LEE, J. H. A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. **Carbon**, v. 50, n. 3, p. 914-921, 2012.

44 ZHAO, B., LIU, P., JIANG, Y., PAN, D., TAO, H., SONG, J., FANG, T., & XU, W. Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. **Journal of power sources**, v. 198, p. 423-427, 2012.

45 LI, C., WONNEBERGER, H. Perylene imides for organic photovoltaics: yesterday, today, and tomorrow. **Advanced Materials**, v. 24, n. 5, p. 613-636, 2012.

46 HUANG, C., BARLOW, S., MARDER, S. R. Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics. **The Journal of organic chemistry**, v. 76, n. 8, p. 2386-2407, 2011.

47 SINGH, R., ALUICIO-SARDUY, E., KAN, Z., YE, T., MACKENZIE, R. C. I., & KEIVANIDIS, P. E. Fullerene-free organic solar cells with an efficiency of 3.7% based on a low-cost geometrically planar perylene diimide monomer. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 35, p. 14348-14353, 2014.

48 STRUIJK, C. W., SIEVAL, A. B., DAKHORST, J. E., VAN DIJK, M., KIMKES, P., KOEHORST, R. B., ... & WARMAN, J. M. Liquid crystalline perylene diimides: architecture and charge carrier mobilities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 45, p. 11057-11066, 2000.

49 ZHAN, X., FACCHETTI, A., BARLOW, S., MARKS, T. J., RATNER, M. A., WASIELEWSKI, M. R., & MARDER, S. R. Rylene and related diimides for organic electronics. **Advanced Materials**, v. 23, n. 2, p. 268-284, 2011.

50 CHO, S. W., NEWBY JR, D., DEMASI, A., SMITH, K. E., PIPER, L. F. J., & JONES, T. S. Determination of the individual atomic site contribution to the electronic structure of 3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA). **The Journal of chemical physics**, v. 139, n. 18, p. 184711, 2013.

51 SINGH, R., SHIVANNA, R., IOSIFIDIS, A., BUTT, H. J., FLOUDAS, G., NARAYAN, K. S., & KEIVANIDIS, P. E. Charge versus energy transfer effects in high-performance perylene diimide photovoltaic blend films. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 44, p. 24876-24886, 2015.

52 GORMAN, J., PANDYA, R., ALLARDICE, J. R., PRICE, M. B., SCHMIDT, T. W.,

FRIEND, R. H., RAO, A., & DAVIS, N. J. Excimer Formation in Carboxylic Acid-Functionalized Perylene Diimides Attached to Silicon Dioxide Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 6, p. 3433-3440, 2019.

53 MACEDO, A. G., CHRISTOPHOLI, L. P., GAVIM, A. E., DE DEUS, J. F., TERIDI, M. A. M., BIN MOHD YUSOFF, A. R., & DA SILVA, W. J. Perylene derivatives for solar cells and energy harvesting: a review of materials, challenges and advances. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-22, 2019.

54 MACLEOD, J. M., ROSEI, F. Molecular Self-Assembly on Graphene. **Small**, v. 10, n. 6, p. 1038-1049, 2014.

55 HONG, G., WU, Q. H., REN, J., WANG, C., ZHANG, W., & LEE, S. T. Recent progress in organic molecule/graphene interfaces. **Nano Today**, v. 8, n. 4, p. 388-402, 2013.

56 CUI, D., TIAN, D., CHEN, S., & YUAN, L. Graphene wrapped 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride as a high-performance organic cathode for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 23, p. 9177-9183, 2016.

57 GAN, S., ZHONG, L., ENGELBREKT, C., ZHANG, J., HAN, D., ULSTRUP, J., CHI, Q., & NIU, L. Graphene controlled H-and J-stacking of perylene dyes into highly stable supramolecular nanostructures for enhanced photocurrent generation. **Nanoscale**, v. 6, n. 18, p. 10516-10523, 2014.

58 WANG, S., GOH, B. M., MANGA, K. K., BAO, Q., YANG, P., & LOH, K. P.. Graphene as atomic template and structural scaffold in the synthesis of graphene-organic hybrid wire with photovoltaic properties. **Acs Nano**, v. 4, n. 10, p. 6180-6186, 2010.

59 ZOU, F., YU, Y., CAO, N., WU, L., & ZHI, J. A novel approach for synthesis of TiO₂-graphene nanocomposites and their photoelectrical properties. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 7, p. 621-624, 2011.

60 CARP, O., HUISMAN, C. L., RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid state chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

61 ZHANG, Y., PAN, C. TiO₂/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p. 2622-2626, 2011.

62 MOELLMANN, J., EHRLICH, S., TONNER, R., & GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of physics: condensed matter**, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.

63 ALLEN, N. S., MAHDJOUR, N., VISHNYAKOV, V., KELLY, P. J., & KRIEK, R. J. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). **Polymer degradation and stability**, v. 150, p. 31-36, 2018.

64 RAMAMOORTHY, R., KARTHIKA, K., DAYANA, A. M., MAHESWARI, G., ESWARAMOORTHY, V., PAVITHRA, N., & WILLIAMS, R. V. Reduced graphene oxide embedded titanium dioxide nanocomposite as novel photoanode material in natural dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 18, p. 13678-13689, 2017.

65 KUCHEYEV, S. O., BAUMANN, T. F., STERNE, P. A., WANG, Y. M., VAN BUUREN, T., HAMZA, A. V., TEMINELLO L. J., & WILLEY, T. M. Surface electronic states in three-dimensional SnO₂ nanostructures. **Physical Review B**, v. 72, n. 3, p. 035404, 2005.

66 DAS, S., JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112-255, 2014.

67 Is the 'central Tin atom' in crystalline tin oxide really offset like this? Disponível em: <https://chemistry.stackexchange.com/questions/73755/is-the-central-tin-atom-in-crystalline-tin-oxide-really-offset-like-this>. Acesso em: 03/01/2019.

68 FONTANESI, C., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., SILIGARDI, C., & PELLACANI, G. C. Characterisation of the surface conductivity of glassy materials by means of impedance spectroscopy measurements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 11, p. 1593-1598, 1998.

69 SCALVI, L. V. D. A., GERALDO, V., MESSIAS, F. R., LI, M. S., SANTILLI, C. V., & PULCINELLI, S. H. Contribution of oxygen related defects to the electronic transport in SnO₂ sol-gel films. **Radiation effects and defects in solids**, v. 156, n. 1-4, p. 145-149, 2001.

70 BONDARENKO, E. A., MAZANIK, A. V., STRELTSOV, E. A., KULAK, A. I., & KOROLIK, O. V. SnO₂/reduced graphene oxide composite films for electrochemical applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 202, p. 61-67, 2015.

71 VELMURUGAN, V., SRINIVASARAO, U., RAMACHANDRAN, R., SARANYA, M., & GRACE, A. N. Synthesis of tin oxide/graphene (SnO₂/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications. **Materials Research Bulletin**, v. 84, p. 145-151, 2016.

72 PAN, X., YI, Z. Graphene oxide regulated tin oxide nanostructures: Engineering composition, morphology, band structure, and photocatalytic properties. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27167-27175, 2015.

73 NURZULAIKHA, R., LIM, H. N., HARRISON, I., LIM, S. S., PANDIKUMAR, A., HUANG, N. M., YUSOFF, N., IBRAHIM, I. Graphene/SnO₂ nanocomposite-modified electrode for electrochemical detection of dopamine. **Sensing and bio-sensing research**, v. 5, p. 42-49, 2015.

74 DU, F., YANG, B., ZUO, X., & LI, G. Dye-sensitized solar cells based on low-cost nanoscale SnO₂@ RGO composite counter electrode. **Materials Letters**, v. 158, p. 424-427, 2015.

75 LIU, X., ZHONG, X., YANG, Z., PAN, F., GU, L., & YU, Y. Gram-scale synthesis of graphene-mesoporous SnO₂ composite as anode for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 152, p. 178-186, 2015.

76 ZHANG, Z., GAO, Z., FANG, R., LI, H., HE, W., & DU, C. Sensor de NO₂ de temperatura ambiente assistido por UV usando grafeno de monocamada decorado com nanopartículas de SnO₂. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2255-2260, 2020.

77 EL RADAF, I. M.; ABDELHAMEED, Reda M. Surprising performance of graphene oxide/tin dioxide composite thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 765, p. 1174-1183, 2018.

78 SEEMA, H., KEMP, K. C., CHANDRA, V., & KIM, K. S. Graphene-SnO₂ composites for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight. **Nanotechnology**, v. 23, n. 35, p. 355705, 2012.

79 SMESTAD, G. P. Optoelectronics of solar cells, 1a. ed., **SPIE: Bellingham**, 2002.

80 GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338, 2001.

81 COPELAND, A. W., BLACK, O. D., GARRETT, A. B. The Photovoltaic Effect. **Chemical reviews**, v. 31, n. 1, p. 177-226, 194

82 LI, Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption. **Accounts of chemical research**, v. 45, n. 5, p. 723-733, 2012.

83 NIELSEN, C. B., HOLLIDAY, S., CHEN, H. Y., CRYER, S. J., & MCCULLOCH, I. Non-fullerene electron acceptors for use in organic solar cells. **Accounts of chemical research**, v. 48, n. 11, p. 2803-2812, 2015.

84 ZHAO, W., LI, S., YAO, H., ZHANG, S., ZHANG, Y., YANG, B., & HOU, J. Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 21, p. 7148-7151, 2017.

85 Organic Photovoltaics: An Introduction. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/organic-photovoltaics-introduction>. Acesso em: 05/01/2020.

86 PO, R., CARBONERA, C., BERNARDI, A., & CAMAIONI, N.. The role of buffer layers in polymer solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 2, p. 285-310, 2011.

87 TANG, Ching W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied physics letters**, v. 48, n. 2, p. 183-185, 1986.

88 BRABEC, C. J., GOWRISANKER, S., HALLS, J. J., LAIRD, D., JIA, S., & WILLIAMS, S. P. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Advanced**

Materials, v. 22, n. 34, p. 3839-3856, 2010.

89 WRIGHT, M.; UDDIN, A. Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review. **Solar energy materials and solar cells**, v. 107, p. 87-111, 2012.

90 COUTINHO, D. J., FARIA, R. M. Photocurrent in bulk heterojunction solar cells with similar electron and hole mean free path. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 22, p. 223_1, 2013.

91 MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 02/02/2019)

92 REIMER, Ludwig. Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. **Springer**, 2013.

93 FARIA, D. L. A de; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319-323, 1997.

94 FERRARO, J. R. Introductory raman spectroscopy. **Elsevier**, 2003.

95 PAVIA, D. L., LAMPAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 4ª edição norte-americana. São Paulo: **Cengage Learning**, 2010.

96 EATON, P., WEST, P. Atomic force microscopy. **Oxford university press**, 2010.

97 FERNANDES, M. C. S.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Análise da superfície de grés porcelanato por microscopia de força atômica. **Cerâmica**, v. 57, n. 342, p. 173-179, 2011.

98 GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.

99 CARNEIRO, J. A. Semicondutores: modelo matemático da célula fotovoltaica. 2010.

100 RAJ, S., KUMAR SINHA, A., PANCHAL, A. K. Solar cell parameters estimation from illuminated I-V characteristic using linear slope equations and Newton-Raphson technique. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 3, p. 033105, 2013.

101 PARK, S., KIM, H. Environmentally benign and facile reduction of graphene oxide by flash light irradiation. **Nanotechnology**, v. 26, n. 20, p. 205601, 2015.

102 SYAMA, S., CHERIAN, R. S., POULOSE, C., MAEKAWA, T., SAKTHIKUMAR, D., MOHANAN, P. V. Synthesis and characterization of pegylated reduced graphene oxide: determination of toxicity using bone marrow mesenchymal stem cells. **Journal**

of **Applied Chemical Science International**, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2016.

103 FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solids state communications**, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, 2007.

104 FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235, 2013.

105 PRABAKARAN, K., JANDAS, P. J., MOHANTY, S., & NAYAK, S. K. "Synthesis, characterization of reduced graphene oxide nanosheets and its reinforcement effect on polymer electrolyte for dye sensitized solar cell applications." **Solar Energy**, v. 170, p. 442-453, 2018

106 PEI, S., CHENG, H. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012.

107 TRAPALIS, A., TODOROVA, N., GIANNAKOPOULOU, T., BOUKOS, N., SPELIOTIS, T., DIMOTIKALI, D., & YU, J. TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: a comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 637-647, 2016.

108 THAMAPHAT, K., LIMSUWAN, P., & NGOTAWORNCHAI, B. Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM. **Kasetsart J.(Nat. Sci.)**, v. 42, n. 5, p. 357-361, 2008.

109 ZHAO, C. E., WANG, W. J., SUN, D., WANG, X., ZHANG, J. R., & ZHU, J. J. Nanostructured graphene/TiO₂ hybrids as high-performance anodes for microbial fuel cells. **Chemistry–A European Journal**, v. 20, n. 23, p. 7091-7097, 2014.

110 HARDCASTLE, F. D. Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts. **Journal of the Arkansas academy of science**, v. 65, n. 1, p. 43-48, 2011.

111 RAMADOSS, A; KIM, S. J. Improved activity of a graphene–TiO₂ hybrid electrode in an electrochemical supercapacitor. **Carbon**, v. 63, p. 434-445, 2013.

112 SHER SHAH, M. S. A., PARK, A. R., ZHANG, K., PARK, J. H., & YOO, P. J. Green synthesis of biphasic TiO₂–reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 8, p. 3893-3901, 2012.

113 YU, K. N. et al. Microstructural change of nano-SnO₂ grain assemblages with the annealing temperature. **Physical Review B**, v. 55, n. 4, p. 2666, 1997.

114 ZAHN, D. R., SALVAN, G., PAEZ, B. A., & SCHOLZ, R. Interaction between metals and organic semiconductors studied by Raman spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 22, n. 4, p.

1482-1487, 2004.

115 WANG, J., WANG, H., YAN, X., HUANG, H., & YAN, D. Organic heterojunction and its application for double channel field-effect transistors. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 9, p. 093507, 2005.

116 FORREST, S. R., LEU, L. Y., SO, F. F., & YOON, W. Y. Optical and electrical properties of isotype crystalline molecular organic heterojunctions. **Journal of applied physics**, v. 66, n. 12, p. 5908-5914, 1989.

117 LIM, S. P.; HUANG, N. M.; LIM, H. N. Solvothermal synthesis of SnO₂/graphene nanocomposites for supercapacitor application. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6647-6655, 2013.

118 WANG, W., XU, C., WANG, G., LIU, Y., & ZHENG, C. Synthesis and Raman scattering study of rutile SnO₂ nanowires. **Journal of applied physics**, v. 92, n. 5, p. 2740-2742, 2002.

119 SEEMA, H., KEMP, K. C., CHANDRA, V., & KIM, K. S. Graphene–SnO₂ composites for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight. **Nanotechnology**, v. 23, n. 35, p. 355705, 2012.

120 SRIVASTAVA, V; JAIN, K. At room temperature graphene/SnO₂ is better than MWCNT/SnO₂ as NO₂ gas sensor. **Materials Letters**, v. 169, p. 28-32, 2016.

121 NURZULAIKHA, R., LIM, H. N., HARRISON, I., LIM, S. S., PANDIKUMAR, A., HUANG, N. M., YUSOFF, N & IBRAHIM, I. Graphene/SnO₂ nanocomposite-modified electrode for electrochemical detection of dopamine. **Sensing and bio-sensing research**, v. 5, p. 42-49, 2015.

122 PAN, X; YI, Z. Graphene oxide regulated tin oxide nanostructures: Engineering composition, morphology, band structure, and photocatalytic properties. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27167-27175, 2015.

123 ZHANG, Y., ZHANG, N., TANG, Z. R., & XU, Y. J. Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer. **ACS nano**, v. 6, n. 11, p. 9777-9789, 2012.

124 ZHANG, Y., TANG, Z. R., FU, X., & XU, Y. J. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: what advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube? **ACS nano**, v. 5, n. 9, p. 7426-7435, 2011.

125 URBELIS, J. H .; SWIFT, J. Phase-Selective Crystallization of Perylene on Monolayer Templates. **Crystal growth & design**, v. 14, n. 10, p. 5244-5251, 2014.

126 YANG, T., CUI, Y., LI, Z., ZENG, H., LUO, S., & LI, W.. Enhancement of the corrosion resistance of epoxy coating by highly stable 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic acid functionalized graphene. **Journal of hazardous materials**, v. 357,

p. 475-482, 2018.

127 GUO, Y., SUN, X., LIU, Y., WANG, W., QIU, H., & GAO, J. One pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation. **Carbon**, v. 50, n. 7, p. 2513-2523, 2012.

128 SAMAL, M., MOHAPATRA, P., SUBBIAH, R., LEE, C. L., ANASS, B., KIM, J. A., KIMF, T., & YI, D. K. InP/ZnS-graphene oxide and reduced graphene oxide nanocomposites as fascinating materials for potential optoelectronic applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 20, p. 9793-9805, 2013.

129 KUMAR, PRIYANK V.; BERNARDI, MARCO; GROSSMAN, JEFFREY C. The impact of functionalization on the stability, work function, and photoluminescence of reduced graphene oxide. **ACS nano**, v. 7, n. 2, p. 1638-1645, 2013.

130 KANG, B., LIM, S., LEE, W. H., JO, S. B., & CHO, K. Work-Function-Tuned Reduced Graphene Oxide via Direct Surface Functionalization as Source/Drain Electrodes in Bottom-Contact Organic Transistors. **Advanced Materials**, v. 25, n. 41, p. 5856-5862, 2013.

131 Bulović, V., Burrows, P. E., Forrest, S. R., Cronin, J. A., & Thompson, M. E. Study of localized and extended excitons in 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) I. Spectroscopic properties of thin films and solutions. **Chemical Physics**, v. 210, n. 1-2, p. 1-12, 1996.

132 SEBASTIAN, L., WEISER, G. Charge-transfer transitions in crystalline anthracene and their role in photoconductivity. **Chemical Physics**, 75 (1983), p. 103.

133 KELLY, M. K., ETCHEGOIN, P., FUCHS, D., KRÄTSCHMER, W., & FOSTIROPOULOS, K. Optical transitions of C 60 films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry. **Physical Review B**, v. 46, n. 8, p. 4963, 1992.

134 SONY, P; SHUKLA, A. A correlated study of linear optical absorption in tetracene and pentacene. **Synthetic metals**, v. 155, n. 2, p. 316-319, 2005.

135 JEON, Y. J., YUN, J. M., KIM, D. Y., NA, S. I., & KIM, S. S. Moderately reduced graphene oxide as hole transport layer in polymer solar cells via thermal assisted spray process. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 140-146, 2014.

136 GAVIM, A. E. X., CUNHA, M. R. P., SPADA, E. R., MACHADO T. N., F. S. HADANO, A. G. BEZERRA JR, W. H. SCHREINER, P. C. RODRIGUES, ABD. Water-suspended MoO₃ nanoparticles prepared by LASIS and fast processing as thin film by ultrasonic spray deposition. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 200, p. 109986, 2019.

137 HERMENAU, M., RIEDE, M., LEO, K., GEVORGYAN, S. A., KREBS, F. C., & NORRMAN, K. . Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 5, p. 1268-1277, 2011.

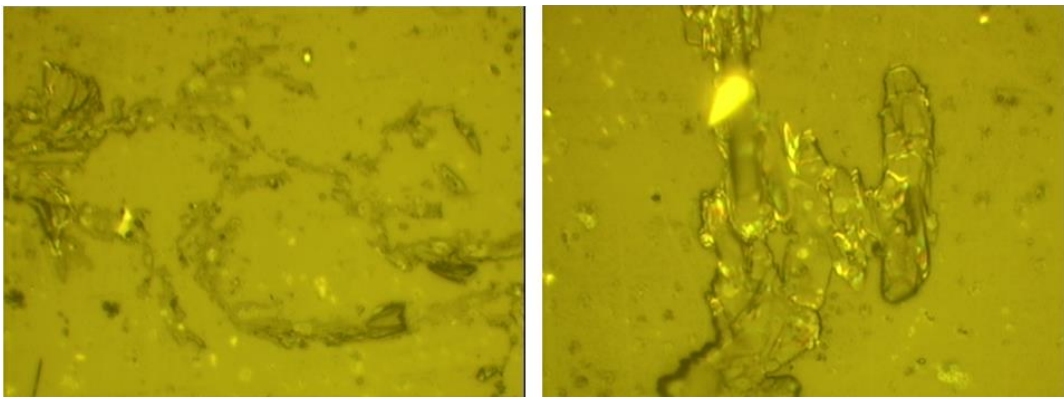
138 OQUENDO, L. E., EHAMPARAM, R., ARMSTRONG, N. R., SAAVEDRA, S. S., & MCGRATH, D. V. Zinc Phthalocyanine–Phosphonic Acid Monolayers on ITO: Influence of Molecular Orientation, Aggregation, and Tunneling Distance on Charge-Transfer Kinetics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 12, p. 6970-6980, 2019.

139 WÜRFEL, U., SEBLER, M., UNMÜSSIG, M., HOFMANN, N., LIST, M., MANKEL, E., SIMON, L., & KOHLSTÄDT, M. How Molecules with Dipole Moments Enhance the Selectivity of Electrodes in Organic Solar Cells—A Combined Experimental and Theoretical Approach. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 19, p. 1600594, 2016.

ANEXO: DISPOSITIVO DO NANOCOMPÓSITO DE rGO_SnO₂

A Figura 50 mostra imagens de microscopia óptica para regiões diferentes do filme rGO_SnO₂, processado pelo método de *spin coating* com a suspensão não filtrada. Nestas imagens podemos perceber que as folhas de rGO estão distribuídas pelo substrato, e que estas apresentam tamanhos e formas variadas.

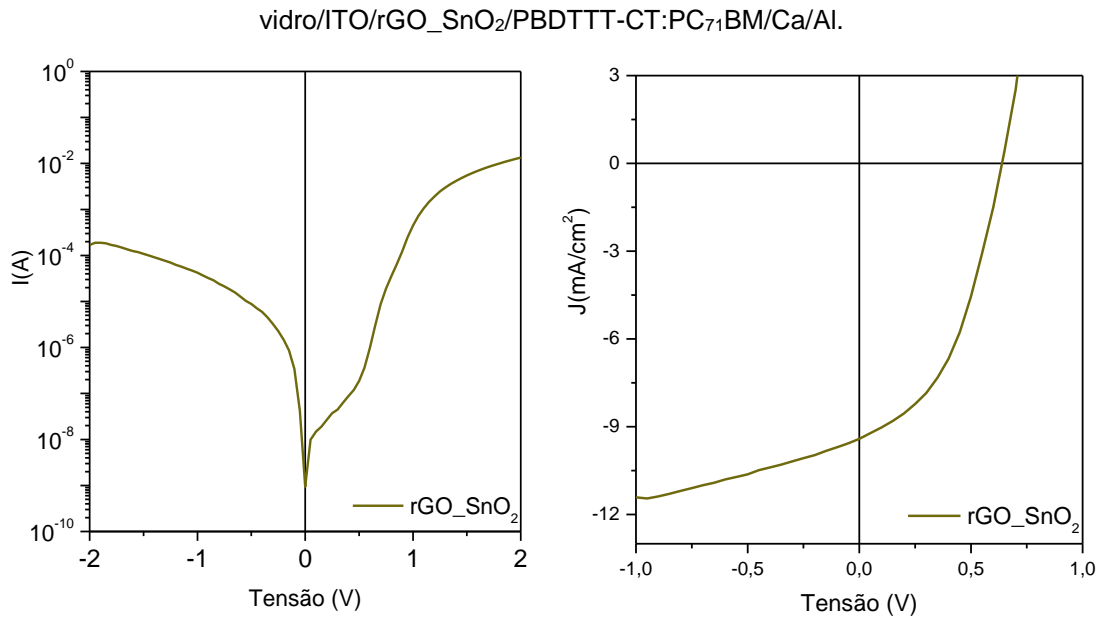
Figura 50 – Imagens de microscopia optica do filme rGO_SnO₂.



Fonte: Autoria própria (2019).

A caracterização das curvas de diodo e a resposta fotovoltaica para o nanocompósito rGO_SnO₂ são apresentadas na Figura 47. Verifica-se que o dispositivo apresenta curva JxV (escuro) com retificação da ordem de $\sim 10^2$, na região entre -2 V e 2 V, sendo superior quando comparado com as curvas medidas do dispositivo em que se utilizou o filme rGO. Também se observa a melhora nos parâmetros fotovoltaicos em relação ao dispositivo rGO, conforme apresentado na Tabela 3, tais como aumento nos parâmetros FF, R_s e R_{sh}.

Figura 51 - Curvas JxV obtidas a) no escuro e b) sob iluminação do dispositivo



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 4 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos da curva JxV com o dispositivo sob iluminação.

Amostra	J(mA/cm²)	V_{oc}(V)	FF(%)	R_s (Ωcm²)	R_{sh}(Ωcm²)	n(%)
rGO_SnO ₂	9.4	0.64	44	21	203	2.7

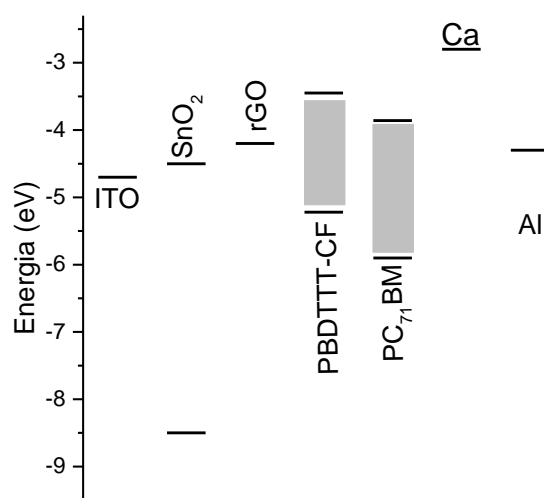
Fonte: Autoria própria (2019).

Como apresentado anteriormente, a caracterização via UV-vis do nanocompósito rGO_SnO₂ mostrou aumento na absorção de luz visível, quando comparado ao rGO puro. Este aumento pode ter resultado na injeção de cargas por parte do nanocompósito na camada ativa do dispositivo, o que justificaria o melhor desempenho. Além disso, o filme de rGO_SnO₂ mostrou transmitância de aproximadamente 80-85%, sendo cerca de 40% mais transparente que o filme de rGO, permitindo que maior quantidade luz alcance a camada ativa, influenciando diretamente na eficiência do dispositivo.

No entanto, o dispositivo de rGO_SnO₂ apresentou eficiência inferior aos dispositivos de referência e padrão, 2,7 %. A Figura 52 apresenta o posicionamento dos níveis de energia de todos dos componentes do dispositivo de rGO_SnO₂, onde pode-se perceber que o posicionamento relativo dos níveis de energia em relação aos

outros componentes da célula, não favorece que o nanocompósito possua comportamento de eletrodo seletivo em relação aos portadores de carga. Além disso, assim como o filme de rGO, apresentou alta rugosidade, impedindo que este melhore a interação da interface eletrodo/camada ativa.

Figura 52 - Diagramas de níveis de energia para os dispositivos produzidos com rGO_SnO₂.



Fonte: Autoria própria (2019).