



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO – UFOP

ESCOLA DE MINAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA



RENATA NICOLATO GENELHU

**USO DO GRAFENO EM PLACAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS
PARA MELHORIA DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA**

OURO PRETO – MG

2019

RENATA NICOLATO GENELHU

renata.nicolato@gmail.com

**USO DO GRAFENO EM PLACAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS
PARA MELHORIA DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito para a obtenção do título de Engenheira Mecânica.

Professor orientador: DSc. Adilson Rodrigues da Costa

OURO PRETO – MG

2019

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

G326u Genelhu, Renata Nicolato .
Uso do grafeno em Placas Fotovoltaicas Orgânicas para melhoria de eficiência energética. [manuscrito] / Renata Nicolato Genelhu. - 2020.
49 f.: il.: color., tab..

Orientador: Prof. Dr. Adilson Rodrigues Costa.

Coorientador: Prof. Me. Renato Chaves Pereira Silva.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.

1. Carbono - Grafeno. 2. Geração de energia fotovoltaica - Células solares orgânicas. 3. Geração de energia fotovoltaica - Placas metálicas. I. Costa, Adilson Rodrigues. II. Silva, Renato Chaves Pereira. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 621

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB: 1716

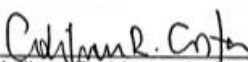


UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

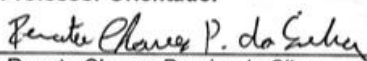
ATA DA DEFESA

Aos 05 dias do mês de Dezembro de 2019, às 17h 00min, na sala 21, localizada na Escola de Minas – Campus - UFOP, foi realizada a defesa de Monografia da aluna Renata Nicolato Genelhu, sendo a comissão examinadora constituída pelos professores: Prof. PhD Adilson Rodrigues da Costa, Engenheiro Renato Chaves Pereira da Silva, Prof. DSc. Edson Alves Figueira Júnior e Prof. MSc Caio César de Souza Pereira. A candidata apresentou o trabalho intitulado: **“Uso do Grafeno em Placas Fotovoltaicas Orgânicas para melhoria de Eficiência Energética”**, sob orientação do Prof. PhD Adilson Rodrigues da Costa e co-orientação do Engenheiro Renato Chaves Pereira da Silva . Após as observações dos avaliadores, em comum acordo os presentes consideram o(a) aluno(a) Aprovada.

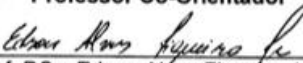
Ouro Preto, 05 de Dezembro de 2019



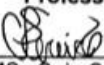
Prof. PhD Adilson Rodrigues da Costa
Professor Orientador



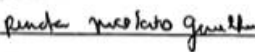
Prof. Eng. Renato Chaves Pereira da Silva
Professor Co-Orientador



Prof. DSc. Edson Alves Figueira Júnior
Professor Avaliador



Prof. MSc Caio César de Souza Pereira
Professor Avaliador



Renata Nicolato Genelhu
Aluno(a)

Dedico à minha mãe, ao meu pai e às
minhas irmãs, com amor.

AGRADECIMENTO

Ao meu orientador Adilson Rodrigues da Costa e ao co-orientador Renato Chaves Pereira Da Silva, pelo incentivo e por compartilhar ensinamentos.

À Escola de Minas, ao Centro Acadêmico de Engenharia Mecânica (CAEMEC), ao Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), aos professores e aos colegas de graduação por todo apoio e por serem pilares essenciais durante esse ciclo.

À Ouro Preto, cenário de momentos inesquecíveis, e à vida republicana.

RESUMO

GENELHU, Renata Nicolato. Uso do grafeno em placas fotovoltaicas orgânicas para melhoria de eficiência energética. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica). Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. 49 páginas. 2019.

O uso de matérias-primas fósseis, como o petróleo e o carvão mineral, para a produção de energia, mostra-se em processo de escassez e como fontes prejudiciais ao meio ambiente no cenário atual. A produção de energia limpa, a partir de fontes renováveis, surge como uma alternativa de mitigar esses problemas. Essas fontes, em sua maioria, são extraídas da natureza como as energias retiradas dos ventos, das águas, dos raios solares e entre outras. Portanto, os investimentos e as inovações da atualidade requerem a otimização de processos já existentes.

Um dos casos que já está sendo desenvolvido é a alteração dos elementos que compõem as placas fotovoltaicas. Dentre os diversos tipos de células, as orgânicas (OPVs) são as mais novas tecnologias a serem estudadas no ramo de energia solar. Elas são leves, de fácil fabricação, possuem compatibilidade com variados substratos, baixo custo e, por enquanto, eficiência de apenas 10%.

O grafeno apresenta-se como um nanomaterial bidimensional promissor, com excelentes propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas e mecânicas e tem sido estudado em diversas aplicações. Estudos recentes indicam avanços nas aplicações do grafeno e dos seus derivados em células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) a fim de melhorar o desempenho fotoeletroquímico das células utilizando-o como eletrodos transparentes, receptores de elétrons, transportadores de camadas e em multijunção.

Espera-se que os materiais à base de grafeno sejam desenvolvidos como materiais competitivos para aplicações fotoeletroquímicas. Visa-se abordar questões ambientais e o aumento da eficiência das células fotovoltaicas orgânicas com o uso do grafeno. Dessa forma, faz-se necessário avaliar a utilização de células fotovoltaicas orgânicas como uma possível fonte de energia no futuro, em substituição aos combustíveis fósseis.

Palavras-chave: Placas fotovoltaicas. Células Solares Orgânicas. Grafeno.

A B S T R A C T

GENELHU, Renata Nicolato. Use of Graphene in Organic Photovoltaics to Improve the Energy Efficiency. Bachelor degree in Mechanical Engineering. School of Mining. Federal University of Ouro Preto. 49 pages. 2019.

The use of fossil raw materials, such as oil and coal, for energy production is in short supply and these materials are environmentally harmful sources in the current scenario. The production of clean energy from renewable sources is an alternative to mitigate these problems. Mostly, the clean energy is extracted from nature, such as the energies produced from winds, water, solar rays and others. Therefore, today's investments and innovations require the optimization of existing processes.

One of the cases that is already being developed is the alteration of the elements that make up the photovoltaic plates. Among the various cell types, organic (OPVs) are the newest technologies to be studied in the field of solar energy. They are lightweight, easy to manufacture, have compatibility with various substrates, low cost and, for now, only 10% of efficiency.

Graphene presents itself as a promising two-dimensional nanomaterial with excellent electronic, optical, thermal and mechanical properties and has been studied in several applications. Recent studies indicate advances in the applications of graphene and its derivatives in organic photovoltaic cells (OPVs) in order to improve the photoelectrochemical performance of cells using it as transparent electrodes, electron receivers, layer transporters and multijunction.

Graphene-based materials are expected to be developed as competitive materials for photoelectrochemical applications. It aims to address environmental issues and increase the efficiency of organic photovoltaic cells. Thus, it is necessary to evaluate the use of organic photovoltaic cells as a possible source of energy in the future, replacing fossil fuels

Keywords: Solar cells. Organic Photovoltaics. Graphene.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Al:	Alumínio
a-Si:	Silício Amorfo
BHJ:	Heterojunções (do inglês <i>Bulk Heterojunction</i>)
C:	Carbono
CdTe:	Telureto de Cádmio
CIS:	Disseleneto de Cobre e Índio
cm:	Centímetro
CPV:	Célula Fotovoltaica de Multijunção de Concentração (do inglês <i>Concentrador Photovoltaics</i>)
Cu:	Cobre
CVD:	Deposição química da fase vapor
DSSC:	Célula Fotovoltaica Sensibilizada por Corante (do inglês <i>Dye Sensitized Solar Cell</i>)
E _f :	Nível de Fermi
E _g :	Energia do gap
eV:	Elétron-volt
FLG:	Grafeno de poucas camadas (do inglês <i>few-layered graphene</i>)
g:	Gramas
GE:	Grafite Expandido
GI:	Grafite Intercalado
GO:	Grafite Orientado
GPa:	Gigapascal
HCl:	Ácido clorídrico
HNO ₃ :	Ácido nítrico
HOMO:	Orbital molecular ocupado mais alto (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)

HOPG:	Grafite pirolítico altamente orientado
HTL:	Transporte de Camada (do inglês <i>Hole Transport Layer</i>)
Ir:	Írídio
ITO:	Óxido índio-estanho (do inglês <i>Indium-Tin Oxide</i>)
J:	Densidade de corrente
K:	Kelvin
K e K':	Pontos de Dirac
LUMO:	Orbital molecular não ocupado mais baixo (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
m-Si:	Monocristais de Silício
N:	Newton
Ni:	Níquel
NG:	Nanolâminas de grafeno
nm:	Nanômetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
m:	Metro
MLG:	Múltiplas camadas de grafeno (do inglês <i>multi-layered graphene</i>)
O:	Oxigênio
OPV:	Placas Fotovoltaicas Orgânicas (do inglês <i>Organic Photovoltaic</i>)
P3HT:	Poli(3-hexiltiofeno)
P3OT:	Poli(3-octiltiofeno)
PCBM:	[6,6]-Fenil-C61-ácido butírico metil éster
PCE:	Índice de Eficiência de Poder de Conversão
PEDOT:PSS:	Poli(3,4-Etilendioxítiofeno)-Poli(Estirenosulfonato)
Pt:	Platina
p-Si:	Policristais de Silício
PUC:	Pontifícia Universidade Católica
Ru:	Rutênio

S:	Siemens
s:	Segundo
S/cm:	Siemens por centímetro
Se:	Selênio
Si:	Silício
SiC:	Carbeto de Silício
SiO ₂ :	Óxido de Silício
Ta:	Tântalo
TCC:	Trabalho de Conclusão de Curso
TCNQ:	Tetracianquinodimentano
TCO:	Óxido Condutor Transparente
Te:	Telúrio
Ti:	Titânio
TO:	Óxido de Estanho (do inglês <i>Tin Oxide</i>)
TPa:	Terapascal
UFMG:	Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP:	Univerisade Federal de Ouro Preto
USP:	Universidade de São Paulo
UHV:	Vácuo ultra alto (do inglês <i>Ultra High Vacuum</i>)
V:	Volts
W:	Watts
ZB:	Zona de Brillouin
Å:	Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)
Ω:	Ohm

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da capacidade instalada acumulada de potência fotovoltaica (em MW), entre os anos de 2000 e 2012.....	6
Figura 2: Produção mundial de silício metalúrgico.....	7
Figura 3: Representação da célula, módulo e painel fotovoltaico.....	8
Figura 4: Construção de uma célula fotovoltaica.....	8
Figura 5: Estrutura básica de uma célula fotovoltaica de silício.....	9
Figura 6: Fatores que limitam a eficiência de uma célula fotovoltaica.....	11
Figura 7: Estrutura de bandas de energia.....	11
Figura 8: Geração de pares elétron-lacuna pela incidência de fótons no material semiconductor.....	12
Figura 9: Célula fotovoltaica de silício.....	13
Figura 10: Rede cristalina do Silício.....	13
Figura 11: Dopagem n com fósforo.....	14
Figura 12: Dopagem p com boro.....	14
Figura 13: Célula orgânica Fotovoltaica.....	15
Figura 14: Aplicação célula orgânica fotovoltaica em edifício.....	15
Figura 15: Diagramas de células fotovoltaicas orgânicas: com vidro e com filme depositado sobre uma superfície de PET flexível.....	16
Figura 16: Princípio de funcionamento das células orgânicas.....	16
Figura 17: (parte superior) Princípios operacionais e estrutura do dispositivo de um sistema fotovoltaico. (i) Absorção da luz. Geração de Exciton. (ii) Difusão de Exciton. (iii) Transferência de carga. Dissociação de Exciton. (iv) Coleta de carga. (parte inferior) Uma camada ativa de heterojunção em massa entre um ITO transparente e um eletrodo Al.....	17
Figura 18: Estruturas cristalinas dos diferentes alótropos do carbono. Diamante e grafite (3D); Grafeno (2D); Nanotubos (1D); Fullerenos (0D).....	18

Figura 19: Representação esquemática dos orbitais s e p (a-d). Hibridização: SP (e), sp ² (f), sp ³ (g).	18
Figura 20: Representações dos orbitais e seus respectivos ângulos de ligação e geometria para hibridização. (a) sp; (b) sp ² ; (c) sp ³	19
Figura 21: Alótropos do carbono. (a) Grafeno; (b) Fulereo; (c) Carbono nanotubo; (d) Grafite.	20
Figura 22: Átomos de carbono ligados em uma estrutura de “favo de mel”	21
Figura 23: Estrutura de rede do grafeno (a); Zona de Brillouin (b); Os três primeiros vizinhos dos átomos A e B (c).	21
Figura 24: Alta simetria da Zona de Brillouin do grafeno.	22
Figura 25: Figura ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac.....	23
Figura 26: Estrutura de rede de uma bicamada de grafeno com parâmetros de hopping (a); Zona de Brillouin (b).	24
Figura 27: Imagem ilustrativa do processo de transferência utilizando o método de microesfoliação mecânica do HOPG (a); O resultado é depositado sobre um substrato de silício com 300nm de camada oxidada (b).....	26
Figura 28: Grafeno esfoliado micromecanicamente. Imagens de microscopia óptica de (a) grafite, (b) grafeno de poucas camadas (FLG) e grafeno. Cores amareladas indicam amostras mais grossas enquanto contrastes azulados e mais claros indicam amostras mais finas.	26
Figura 29: Esquema de um sistema CVD.....	27
Figura 30: Processo de esfoliação química.....	28
Figura 31: Representação do carbeto de silício (SiC) sublimando e o carbono aderindo-se a superfície do substrato.	29
Figura 32: Fluxograma de materiais e métodos.....	33
Figura 33: (A) Esquema da estrutura do OPV; (B) Diagramas de nível de energia do eletrodo inferior ITO, materiais intercamadas (PEDOT:PSS, GO), P3HT (doador), PCBM (receptor) e o eletrodo superior Al; (C) Características J-V de OPVs sem camada de transporte de buracos e (D) Características J-V de ITO/GO/P3HT/PCBM/Al com diferentes espessuras de GO..	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição de elementos na natureza.	6
Tabela 2: Rendimento médio de células e módulos fotovoltaicos.	10
Tabela 3: Coordenadas cartesianas da primeira zona de Brillouin.....	23
Tabela 4: Comparação entre os métodos de obtenção do grafeno.	25
Tabela 5: Variáveis e Indicadores.	33
Tabela 6: Propriedades de placas fotovoltaicas orgânicas de materiais à base de grafeno como elétrodo.	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Formulação do Problema.....	1
1.2	Justificativa.....	2
1.3	Objetivos.....	3
1.3.1	Geral	3
1.3.2	Específicos.....	3
1.4	Estrutura do Trabalho	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Situação da Energia Solar Fotovoltaica.....	5
2.2	Energia Solar Fotovoltaica	8
2.2.1	Células Fotovoltaicas.....	8
2.2.2	Características e Propriedades das Células Fotovoltaicas	11
2.2.3	Funcionamento das Células Fotovoltaicas	13
2.2.4	Terceira Geração.....	14
2.3	O Carbono e o Grafeno.....	18
2.4	Estrutura do Grafeno	20
2.5	Sintetização do Grafeno.....	24
2.5.1	Microesfoliação	25
2.5.2	Deposição Química em Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD)	27
2.5.3	Esfoliação química em fase líquida do grafite.....	27
2.5.4	Crescimento de grafeno epitaxial em SiC	29
2.6	Propriedades do Grafeno	30
2.7	Aplicações do Grafeno	31
3	METODOLOGIA.....	32
3.1	Tipos de pesquisa.....	32
3.2	Materiais e métodos.....	32
3.3	Variáveis e Indicadores	33
3.4	Instrumento de coleta de dados	33
3.5	Tabulação dos dados.....	34
3.6	Considerações finais do capítulo	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

4.1	Materiais à base de grafeno como elétrodos transparentes.....	35
4.2	Materiais à base de grafeno como receptores de elétrons	37
4.3	Materiais à base de grafeno como modelo de transporte de camadas	39
4.4	Materiais à base de grafeno em células fotovoltaicas multijunção (tandem)	41
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	42
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	43

1 INTRODUÇÃO

1.1 Formulação do Problema

A relação entre a crescente demanda de energia e o consumo de recursos energéticos finitos e nocivos resultou na crise energética mundial. O uso de matérias-primas fósseis, como o petróleo e o carvão mineral, para a produção de energia, apresenta-se em processo de escassez além de serem matrizes energéticas caras e potencialmente prejudiciais ao meio ambiente no cenário atual.

O estudo de novos modelos energéticos sustentáveis fundamenta-se em disponibilizar métodos de produção de energias limpas e renováveis. Essas, em sua maioria, são extraídas da natureza como as energias retiradas dos ventos, das águas, dos raios solares e entre outras.

Os investimentos e as inovações dos modelos de fontes energéticas renováveis da atualidade visam, em sua grande maioria, a otimização dos processos já existentes. Por isso, novos materiais estão sendo desenvolvidos para aumentar a eficiência dos equipamentos já utilizados.

Um desses casos é a alteração dos elementos que compõem as placas fotovoltaicas. O foco é a produção de energia solar em maior abundância e a tomada de decisão envolve a aplicação do Grafeno como maior absorvedor e maior condutor dos raios solares.

O grafeno foi descoberto no ano de 1947 por Philip Russel, mas sua capacidade de aplicação vem sendo estudado desde 2004, quando os pesquisadores André Geim e Konstanin Novoselov conseguiram produzir uma única camada de grafeno a partir da técnica de esfoliação mecânica utilizando fita adesiva para separação das camadas do grafite. O experimento resultou o prêmio Nobel de física do ano de 2010 para os cientistas e desse modo, foi possível analisar uma série de propriedades nunca vistas em um só material, como descrito pelo próprio Novoselov et al. (2004).

De acordo com Geim et al. (2007), o grafeno pode ser considerado a base de todas as formas gráficas. Segundo Nascimento (2012), o material consiste em uma monocamada de estrutura bidimensional de átomos de carbono posicionados em células hexagonais, de superfície sem defeitos com átomos hibridizados sp^2 e, em considerações de Gonçalves (2012), sua estrutura fundamenta-se em orbitais p_x e p_y formando ligações σ com seus carbonos vizinhos, enquanto o orbital p_z não hibridizado se sobrepõe com outros orbitais p_z formando bandas de valência e de condução.

Segundo Sun et al. (2011) e acrescentado por informações disponibilizadas por Wei et al. (2013) e Xu et al. (2013), este material apresenta características e propriedades únicas como leveza, flexibilidade, supercondutor de eletricidade e de calor, transparência, boa resistência mecânica, superfície quimicamente inerte e entre outras que instigam a ciência, a cada vez mais, pesquisar e desenvolver métodos para sintetizar o grafeno de forma economicamente viável.

O material apresenta grandes potenciais para aplicações em compósitos, revestimentos de superfícies, equipamentos eletrônicos, na eletroquímica e assim por diante. Sendo assim é seu uso em células de energia solar é considerado promissor (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER, 2019).

Estudos recentes indicam avanços nas aplicações do grafeno e dos seus derivados em células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) a fim de melhorar o desempenho fotoeletroquímico das células. Assim, a partir da revisão de estudos desenvolvidos sobre as células fotovoltaicas e sobre o nano material chamado grafeno, pergunta-se:

Como o grafeno pode contribuir para o aumento da eficiência de conversão energética das placas solares orgânicas?

1.2 Justificativa

A crise energética já é uma realidade em diversos países, por isso, é um assunto que precisa ser amplamente discutido, desenvolvido e divulgado. A fim de amenizá-la, podemos reinventar e otimizar formas de obtenção de energia já existentes.

A energia solar ainda se apresenta como um método pouco eficiente, por isso, é um processo que possui diferentes projeções de melhoria. Uma das possíveis opções é estudar os materiais de revestimento para placas fotovoltaicas e, atualmente, o grafeno vem se destacando no meio científico.

A descoberta do grafeno representou uma mudança de patamar na área da engenharia e da tecnologia devido as suas propriedades revolucionárias, por isso, sua aplicação para a produção de energia pode ser considerada uma das soluções para essa problemática.

Para tal desenvolvimento, o Brasil disponibilizou um capital de aproximadamente R\$100 milhões ao centro de pesquisa de grafeno denominado Mackgraph da Universidade Mackenzie, em São Paulo (VILLELA, 2016).

Villela (2016) continua sua observação enfatizando que o país visa viabilizar a utilização dos recursos naturais disponíveis, pois apresenta cerca de 45% da quantidade, em reserva, de grafite natural do mundo e visa também o desenvolvimento da sintetização do grafeno, um material que, ao que as pesquisas indicam, impulsionará mudanças extraordinárias na ciência.

Assim, estudar e avaliar as melhorias referente ao uso do grafeno em células fotovoltaicas torna-se estratégico tanto para garantir a demanda de energia quanto ambientalmente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral

Realizar um estudo teórico sobre as células fotovoltaicas, o grafeno e relacionar os ganhos energéticos de células fotovoltaicas orgânicas (OPV) com as características do material.

1.3.2 Específicos

- Realizar um estudo bibliográfico sobre as células fotovoltaicas e o grafeno;
- Detalhar as principais características do grafeno na engenharia;
- Comparar as vantagens e desvantagens da aplicação do grafeno em células fotovoltaicas orgânicas;
- Apresentar e discutir os resultados.

1.4 Estrutura do Trabalho

Este trabalho é dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresenta a formulação do problema, a justificativa do trabalho, o objetivo geral e os objetivos específicos.

O segundo capítulo refere-se à revisão bibliográfica apresentando os conceitos e formulando as bases teóricas sobre as formas de obtenção de energia, funcionamento de células fotovoltaicas, características do grafeno e os processos de sintetização.

O terceiro capítulo descreve as metodologias empregadas para a obtenção e análise dos estudos.

O quarto capítulo mostra os resultados e discussões sobre os principais estudos envolvendo o uso de grafeno como revestimento em placas solares.

O quinto capítulo apresenta as conclusões alcançadas a partir das análises feitas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Situação da Energia Solar Fotovoltaica

Uma série de eventos ordenados desencadearam e viabilizaram o uso de equipamentos de captação de recursos solares, a fim de se obter um novo meio de produção de energia. Tudo começou com a descoberta do efeito fotovoltaico pelo físico francês Edmond no ano de 1839. (NASCIMENTO, 2004)

Dando sequência, conforme descrito por Fadigas (2012), o inventor americano chamado Charles Fritts construiu as primeiras placas fotovoltaicas em 1883, que entraram em escala de produção industrial apenas no ano de 1956.

O ano de 1973 foi marcado pela crise do petróleo, evento responsável por incentivar os governos a diversificarem seus investimentos referentes à assuntos energéticos. A escassez do petróleo, uma das principais matérias-primas para a produção de energia, foi o estopim para o desenvolvimento fotovoltaico, chegando a bater 1MW por ano a partir de 1978. (PINHO et al., 2014)

A partir da década de 90, observou-se um crescimento na geração de energia solar. Isso porque em 1997 foi assinado o tratado internacional com compromissos mais rígidos de emissão de gases, denominado Protocolo de Quioto, e ratificado entre os países que adaptassem métodos para contenção do efeito estufa. (PINHO et al., 2014)

Acordos ambientais atrelados a falta de recursos propiciaram um novo patamar às fontes de energia alternativas e renováveis. Estas tornaram-se estratégicas para diminuir o nível da demanda do sistema nacional e crucial para reduzir diversos impactos ambientais, segundo Nascimento (2004). Para tal motivo, houve um aumento significativo na capacidade instalada de potência fotovoltaica a partir do século XXI como pode ser observado na Figura 1.

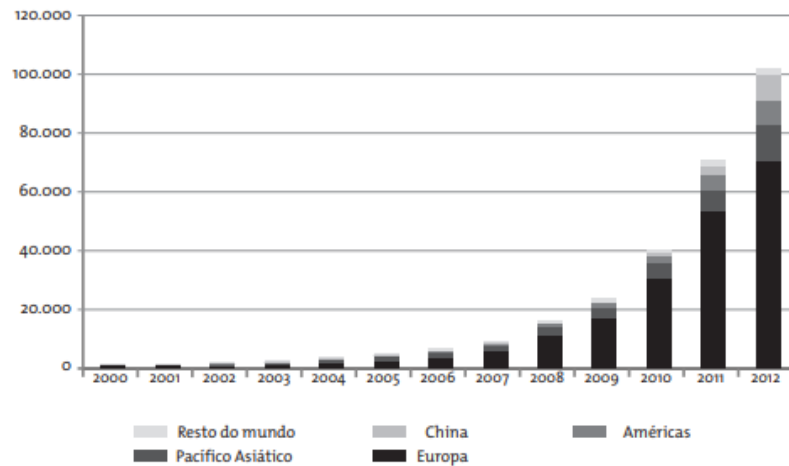


Figura 1: Evolução da capacidade instalada acumulada de potência fotovoltaica (em MW), entre os anos de 2000 e 2012.

Fonte: NASCIMENTO (2017)

Além de sanar pendências energéticas e ser uma energia limpa, o principal elemento presente nos componentes das placas solares produzidas atualmente é o silício. Pode-se notar, a partir da Tabela 1, que este elemento ocupa a segunda posição da distribuição de elementos na natureza, o que é de extrema importância econômica. (NASCIMENTO, 2017)

Tabela 1: Distribuição de elementos na natureza.

Elemento	% Massa
Oxigênio	46,6
Silício	27,7
Alumínio	8,1
Ferro	5,0
Outros	12,6

Fonte: Nascimento (2017)

Contudo, o silício está presente no globo terrestre nas formas de feldspato (em sua grande maioria), silicato, mica, anfibólio, argila e entre outros. Para ser usado em células

fotovoltaicas é necessário estar na condição de silício metalúrgico para posterior transformação em silício cristalino (CARVALHO, 2014).

No ano de 2013 a produção de silício metalúrgico chegou na casa de 5700 toneladas distribuídas pelo mundo, conforme mostrado na Figura 2, e apenas 8% a 10% foram destinadas à produção de células fotovoltaicas (CARVALHO, 2014).

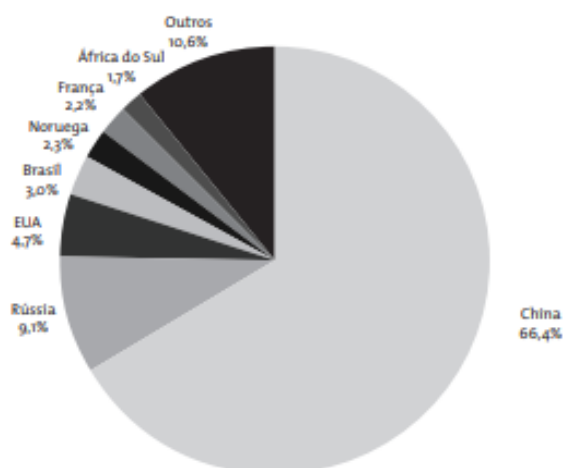


Figura 2: Produção mundial de silício metalúrgico

Fonte: Fadigas (2012)

Apesar de serem apresentados pontos positivos para a aplicação e previsões de aumento do mercado fotovoltaico, o custo de geração do sistema fotovoltaico ainda não é atrativo pois depende da incidência dos raios solares, demanda grande área captadora e a eficiência das placas solares ainda não é satisfatória. Sendo assim, é necessário o estudo de viabilidade do equipamento. (FADIGAS, 2012)

Com o intuito de condicionar o uso da fonte inesgotável, que não emite nenhuma substância nociva ao meio ambiente e à saúde humana, e que é distributiva, conhecida como energia solar, neste presente trabalho iremos analisar a aplicação do grafeno para melhoria da eficiência e, assim, viabilizar a utilização de células fotovoltaicas orgânicas OPVs.

2.2 Energia Solar Fotovoltaica

2.2.1 Células Fotovoltaicas

A célula fotovoltaica, conforme representado na Figura 3, consiste na menor unidade de um sistema fotovoltaico. Ela é responsável por converter a luz dos raios solares em energia solar e transformá-la em eletricidade. (ALVES, 2019)

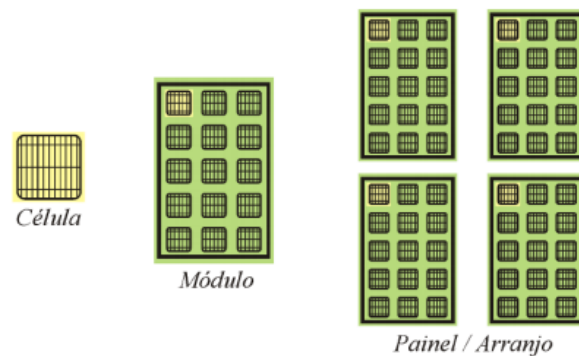


Figura 3: Representação da célula, módulo e painel fotovoltaico.

Fonte: Alves (2019)

Estão demonstrados nas Figura 4 e 5, respectivamente, um esquema de construção com os principais componentes e a estrutura física de uma junção de célula fotovoltaica.

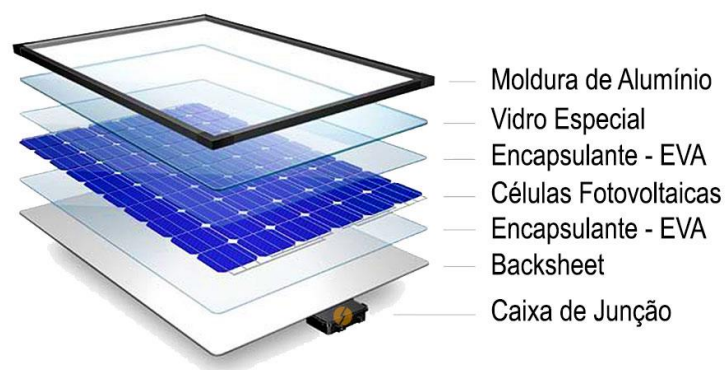


Figura 4: Construção de uma célula fotovoltaica.

Fonte: Pesquisa direta (2019)

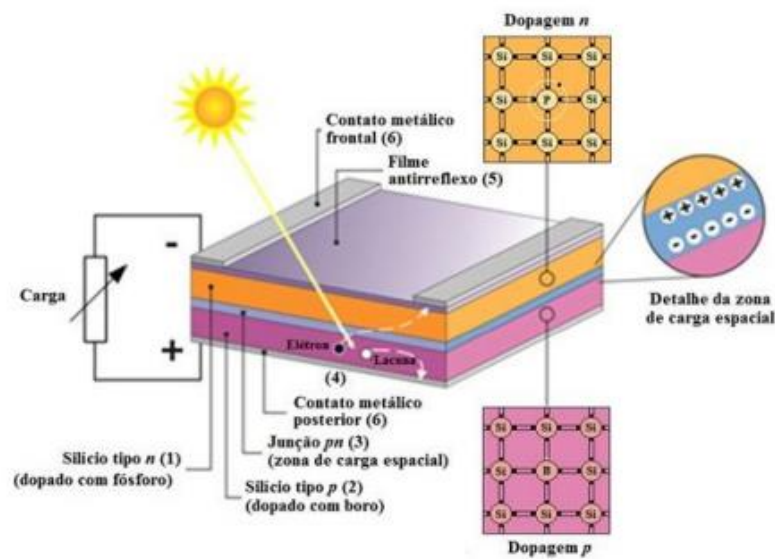


Figura 5: Estrutura básica de uma célula fotovoltaica de silício.

Fonte: Adaptado de Moehlecke et al. (2005).

Segundo Alves (2019), as células fotovoltaicas podem ser divididas em módulos de silício cristalino (1ª geração) ou de filmes finos (2ª geração) apresentados na Tabela 2. O segundo diferencia-se por seu módulo apresentar apenas uma célula, um aspecto visual mais uniforme, e as seguintes características:

- Alta flexibilidade, considerados praticamente inquebráveis;
- Alta leveza;
- Semitransparentes;
- Superfícies curvas;
- Sua célula é susceptível à degradação causada pela luz, resultando em perda de eficiência.

Conforme descrito por Souza (2017) e observado na Tabela 2, as células fotovoltaicas de silício cristalizado possuem uma melhor eficiência de conversão. Isso acontece pois, em sua última etapa de fabricação, é depositada uma camada antirreflexiva ultrafina de nitrato de silício que garante uma maior absorção dos raios solares e conseqüente maior aquecimento das placas.

Além disso, na 1ª geração, segundo Pinho et al. (2014), temos uma tecnologia mais consolidada, representando mais de 85% do mercado. E a 3ª geração, ainda em fase de desenvolvimento, são as células fotovoltaicas de multijunção, para concentração (CPV), as sensibilizadas por corante (DSSC) e as orgânicas (OPV).

Tabela 2: Rendimento médio de células e módulos fotovoltaicos.

Geração	Cadeia Produtiva	Eficiência das Células	Eficiência dos Módulos
1ª Geração	Monocristais de Silício (m-Si)	14% a 25%	15% a 18%
	Policristais de Silício (p-Si)	20%	13% a 15% (com antirreflexo)
2ª Geração	Silício Amorfo (a-Si)	9%	5% a 9%
	Disseleneto de Cobre e Índio (CIS)	-	7,5% a 9,5%
	Telureto de Cádmio (CdTe)	14,4%	6% a 9%
	Disseleneto de Cobre, Gálio e Índio (CIGS)	22%	10% a 12%
3ª Geração	Orgânica	12%	7% a 12%

Fonte: Adaptado de Almeida et al. (2015)

O baixo rendimento dessa técnica de captação de energia, de acordo com Pinho et al. (2014), ocorre pois, as placas fotovoltaicas apresentam uma série de limitações. Na Figura 6 estão mapeados por Moehlecke et al. (2005) alguns dos principais motivos:

- Perdas por reflexão e por transmissão;
- Perdas por resistência em série nas junções metal-semicondutor existentes nos contatos metálicos frontal e traseiro;
- Perdas por resistência em paralelo entre o contato metálico frontal;
- E perdas nas trilhas metálicas.

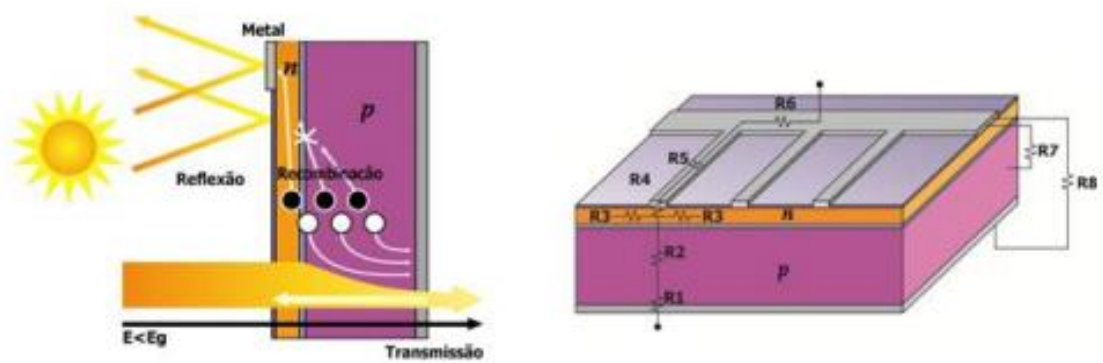


Figura 6: Fatores que limitam a eficiência de uma célula fotovoltaica.

Fonte: Adaptado de Moehlecke et al. (2005).

2.2.2 Características e Propriedades das Células Fotovoltaicas

A produção de energia elétrica a partir de energia solar é possível devido à uma diferença de potencial, desencadeado pelo efeito fotovoltaico, na estrutura do material semiconductor. Ou seja, quando uma célula fotovoltaica recebe os raios solares, é formado um fluxo de elétrons em um circuito elétrico. (ALMEIDA, 2015)

De acordo com Souza (2017), o funcionamento é garantido por ação de características particulares e fundamentais dos materiais semicondutores, como a existência de uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução sem elétrons, na temperatura do zero absoluto (0K), denominada gap de energia.

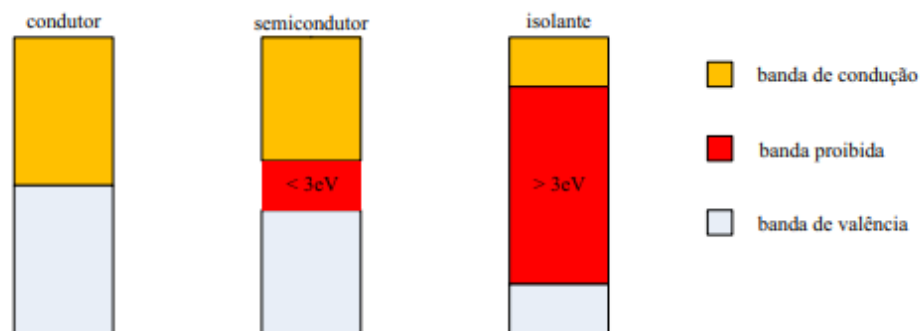


Figura 7: Estrutura de bandas de energia.

Fonte: Pinho et al. (2014)

Os elementos que representam esse grupo estão presentes nas classes 14 a 16 da tabela periódica, dentre eles temos o Carbono (C), Silício (Si), Selênio (Se), Telúrio (Te) e entre outros.

A fim de compreender as propriedades requeridas para o efeito fotovoltaico, os autores Pinho et al. (2014) estudaram mais detalhadamente a estrutura atômica dos elementos. Assim, tem-se na Figura 7 a separação entre as bandas de condução e de valência em diferentes classificações de materiais.

Ainda segundo Pinho et al. (2014), a distância é justificada pois os elétrons têm preferência em preencher os níveis de energia do fundo da banda de condução e as lacunas os níveis do topo. Desse modo, o intervalo dos semicondutores pode chegar a até 3eV.

Como resultado temos que quando os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, há um aumento de temperatura, uma movimentação dos elétrons dentro do material e, conseqüentemente, um aumento de condutividade elétrica. Esse fenômeno é conhecido como efeito fotocondutivo. (SOUZA, 2017)

Outra característica fundamental, segundo Fadigas (2012), é a excitação dos elétrons à banda de condução por fótons em uma faixa de luz visível e esse comportamento é apresentado na Figura 8.

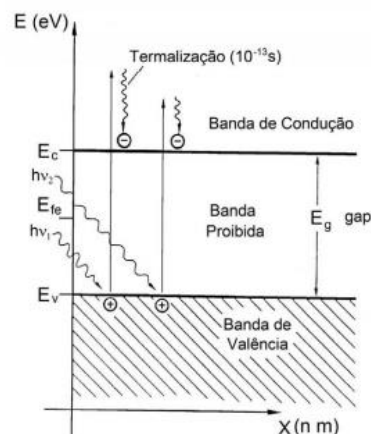


Figura 8: Geração de pares elétron-lacuna pela incidência de fótons no material semicondutor.

Fonte: Heinemann et al. (1994)

Analisando a Figura 8, pode-se concluir que para valores acima da energia do gap (E_g) há dissipação da energia. O recomendado é o nível de Fermi (E_{fe}) para absorção de fótons. (PINHO et al., 2014)

Após a análise das características e propriedades dos elementos que constituem as células fotovoltaicas, pode-se descrever o seu funcionamento.

2.2.3 Funcionamento das Células Fotovoltaicas

Na Figura 9 é mostrada uma célula fotovoltaica de silício.

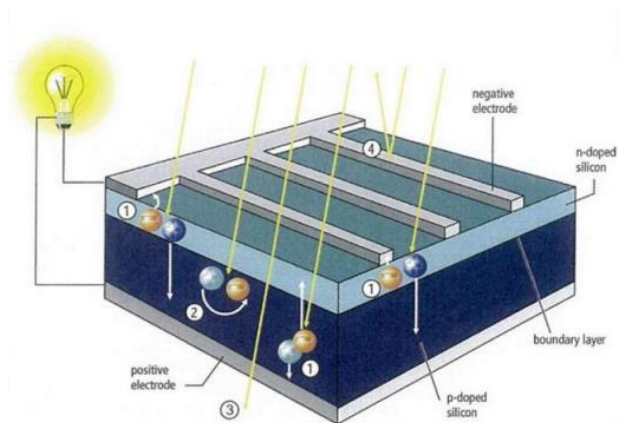


Figura 9: Célula fotovoltaica de silício.

Fonte: Pesquisa direta (2019)

O seu funcionamento fundamenta-se na estrutura do elemento, baseando-se no trabalho feito por Pinho et al. (2014). A rede cristalina do silício representada na Figura 10 não apresenta elétrons livres.

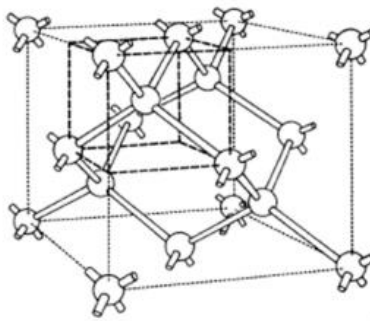


Figura 10: Rede cristalina do Silício.

Fonte: Souza (2017)

As configurações com presença de elétrons livre têm o efeito potencializador, são elas:

- Dopagem do átomo de silício com elementos que possuem 5 elétrons na banda de valência

O elétron livre (dopante n), figura 11, necessita de pouca energia para saltar da última camada para a banda de condução. (SOUZA, 2017)

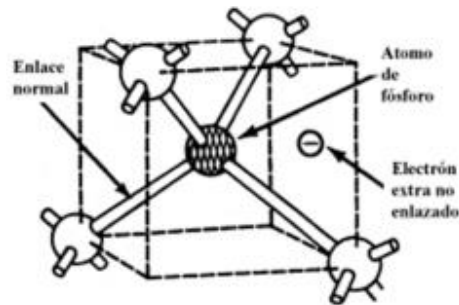


Figura 11: Dopagem n com fósforo

Fonte: Souza (2017)

- Dopagem do átomo de silício com elementos com apenas 3 elétrons na banda de valência

A falta de um elétron da Figura 12 comporta-se como uma lacuna de carga positiva, proporcionando a movimentação de um elétron (dopante p) dentro do material para ocupar o espaço. (SOUZA, 2017)

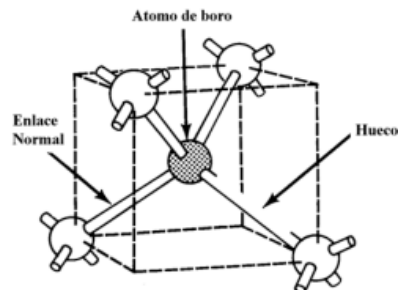


Figura 12: Dopagem p com boro.

Fonte: Souza (2017)

A junção dos dopantes n e p cria um fluxo permanente de elétrons dentro da estrutura. Em condição de exposição aos raios solares, os fótons com energia superior ao gap excitam os elétrons e geram a corrente elétrica do efeito fotovoltaico. (FADIGAS, 2012)

2.2.4 Terceira Geração

A terceira geração de células fotovoltaicas é conhecida como uma alternativa promissora de conversão de energia com maior eficiência, devido a um único band-gap

eletrônico, e a baixo custo, por possuir baixo valor por Watt e utilizar materiais abundantes e de baixa toxicidade.

Segundo Pinho et al. (2014), essa geração é dividida nas células fotovoltaicas de multijunção de concentração (CPV), as sensibilizadas por corante (DSSC) e as orgânicas (OPV). No presente trabalho, iremos focar apenas na última.

2.2.4.1 Células Orgânicas ou Poliméricas (OPV)

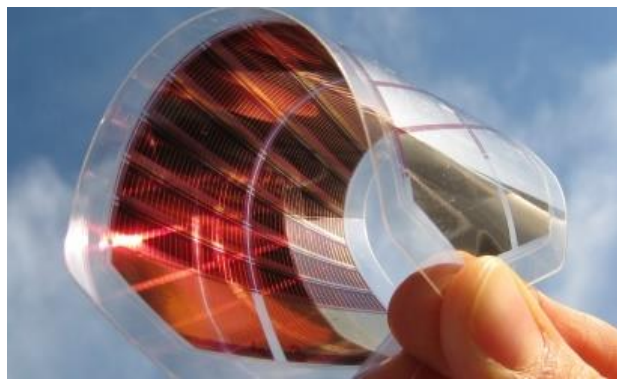


Figura 13: Célula orgânica Fotovoltaica

Fonte: Pesquisa direta (2019).

As células orgânicas, ilustrada na Figura 13, são as mais novas tecnologias a serem estudadas no ramo de energia solar. Elas são leves, de fácil fabricação, possuem compatibilidade com variados substratos, baixo custo, além de ter diversas aplicações, ser de fácil instalação, possuir grande área para absorção de raios solares, conforme Figura 14, mas, por enquanto, apresenta eficiência de apenas 10%. (CHEN et al., 2013)



Figura 14: Aplicação célula orgânica fotovoltaica em edifício.

Fonte: Pesquisa direta (2019).

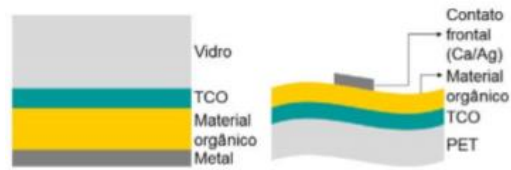


Figura 15: Diagramas de células fotovoltaicas orgânicas: com vidro e com filme depositado sobre uma superfície de PET flexível.

Fonte: Adaptado de Pinho et al. (2014).

As OPVs são constituídas pela junção de duas camadas, uma de material semiconductor orgânicos, ou seja, polímeros conjugados entre dois eletrodos de diferentes valores de função de trabalho. Conforme ilustrado na Figura 15, um dos eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada dos raios solares, normalmente usam-se filmes de óxido de estanho (TO). O outro eletrodo é responsável pela coleta de elétrons. (YAMAMOTO, 2014)

O material orgânico pode ser depositado pelas técnicas de spray, spin-on o roll-to-roll. Dessa forma, a disposição de suas camadas está representada na Figura 15. Na esquerda temos um substrato de vidro, o filme condutor transparente (TCO), o material orgânico e o contato metálico traseiro. Já na direita utiliza-se um filme de PET. (PINHO et al., 2014)

Na técnica de heterojunção, o seu funcionamento, representado na Figura 16, se baseia na presença de componentes doadores e receptores de elétrons, normalmente usam-se polímeros conjugados como o poli(3-hexiltiofeno) ou P3HT e fulerenos, respectivamente. Esse modelo garantiu o aumento simbólico da eficiência de dissociação e, conseqüentemente, um rápido processo de transferência na célula. (MACHADO et al., 2014)

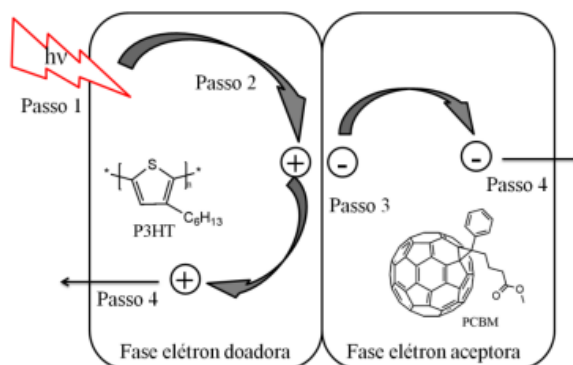


Figura 16: Princípio de funcionamento das células orgânicas.

Fonte: Machado et al. (2014).

Segundo Ragoussi et al. (2015), as camadas fotoativas pioneiras e de maior rendimento são constituídas de óxido índio-estanho (ITO), como anodo, e um metal catodo, geralmente alumínio. Um esquema é mostrado na Figura 17, a luz absorvida estimula a excitação dos elétrons do orbital ocupado mais alto ocupado (HOMO – highest occupied molecular orbital) para o de não ocupado mais baixo (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital), que é dissociada e, assim, difunde-se entre as camadas doadoras-receptoras. Esse processo é chamado de fotoluminescência, devido a emissão de fótons.

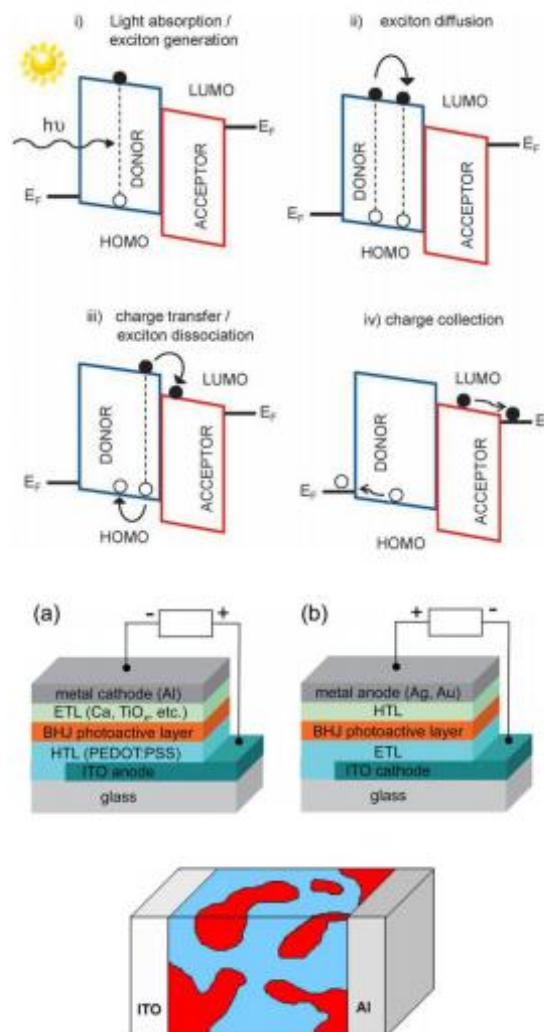


Figura 17: (parte superior) Princípios operacionais e estrutura do dispositivo de um sistema fotovoltaico. (i) Absorção da luz. Geração de Exciton. (ii) Difusão de Exciton. (iii) Transferência de carga. Dissociação de Exciton. (iv) Coleta de carga. (parte inferior) Uma camada ativa de heterojunção em massa entre um ITO transparente e um eletrodo Al.

Fonte: Ragoussi et al. (2015).

2.3 O Carbono e o Grafeno

O carbono é um elemento fundamental para a vida humana. Este elemento está presente na composição de todos os seres vivos, na atmosfera, nos oceanos, solos e entre outros, além de ser responsável por processos fundamentais para a existência da vida na face da terra, como por exemplo, participa ativamente no processo da fotossíntese. (CASTRO et al., 2009)

De acordo com Lima A. (2013), as variadas aplicações se devem às diferentes hibridizações possíveis do carbono, principalmente em sp , sp^2 e sp^3 , possibilitando a formação de estruturas estáveis, como apresentadas na da Figura 18, com respectivamente, duas, três e quatro ligações nas configurações representadas na Figura 19.

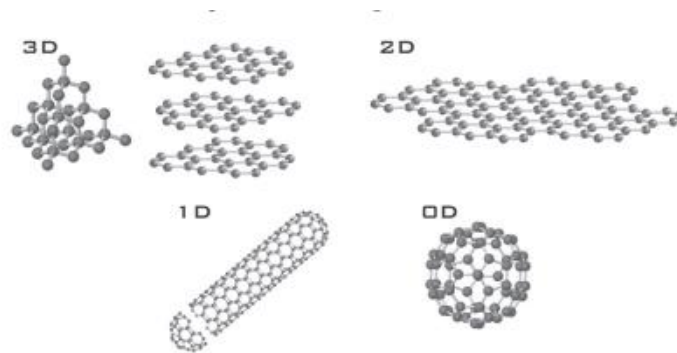


Figura 18: Estruturas cristalinas dos diferentes alótropos do carbono. Diamante e grafite (3D); Grafeno (2D); Nanotubos (1D); Fullerenos (0D).

Fonte: Castro et al. (2009)

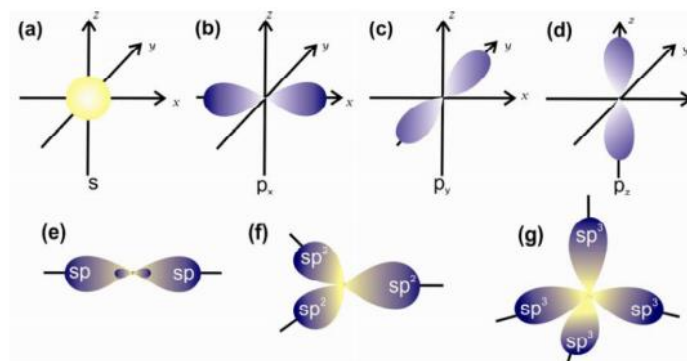


Figura 19: Representação esquemática dos orbitais s e p (a-d). Hibridização: SP (e), sp^2 (f), sp^3 (g).

Fonte: Lima A. (2013)

Os mais conhecidos alótropos do carbono são o diamante, a grafite, o fulereno e os nanotubos. Esses materiais apresentam semelhanças composicionais com pequenas diferenças em seus arranjos interatômicos conforme demonstrado na Figura 20, ao passo que são grandes as diferenças de propriedades entre eles. (LIMA D., 2012)

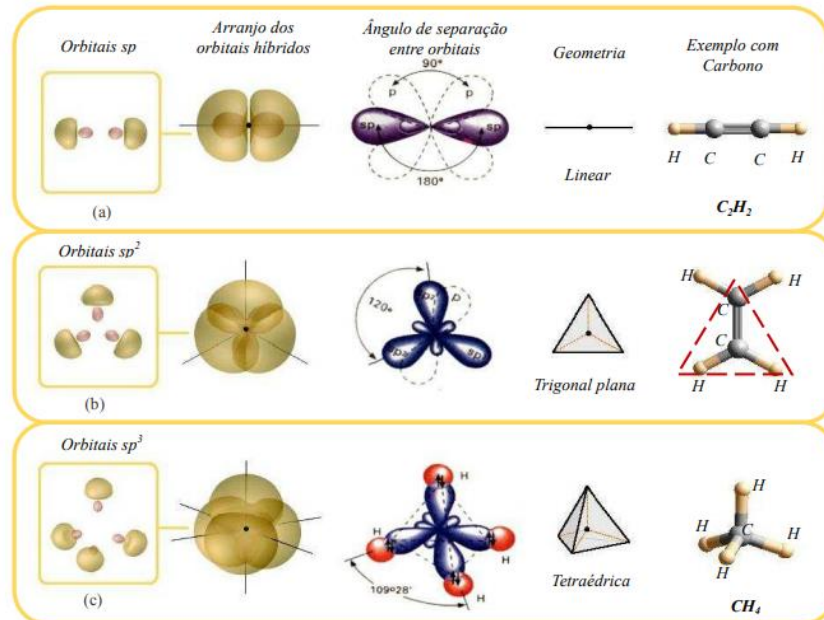


Figura 20: Representações dos orbitais e seus respectivos ângulos de ligação e geometria para hibridização. (a) sp ; (b) sp^2 ; (c) sp^3 .

Fonte: Lima D. (2012)

O grafeno, recentemente descoberto, está sendo amplamente estudado como um material promissor para inúmeras aplicações na ciência. A princípio sua estrutura era conhecida pelo formato esférico do fulereno, cilíndrico do nanotubo e pela pilha de grafite. Pode-se notar, a partir da Figura 21, que estes materiais dão origem ao grafeno. Portanto, o grafeno pode ser considerado como a base da formação destes materiais. (SOLDANO et al., 2010)

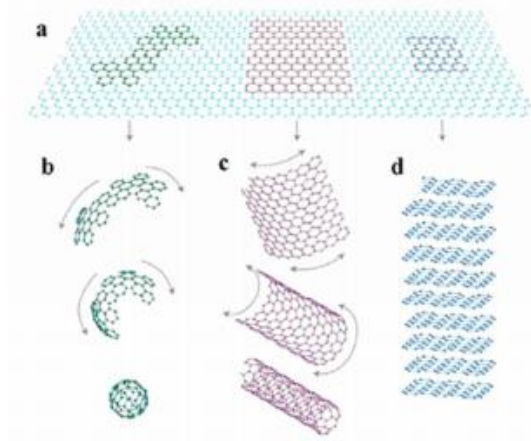


Figura 21: Alótropos do carbono. (a) Grafeno; (b) Fulereo; (c) Carbono nanotubo; (d) Grafite.

Fonte: AHMED et al. (2017)

Na engenharia dos materiais procura-se sempre relacionar a estrutura do material com suas propriedades e performance. O grafeno vem ganhando destaque no cenário científico por apresentar particularidades melhores desempenhos em certas aplicações. Por isso, é de extremo interesse estudar e entender como sua estrutura influencia em suas propriedades.

2.4 Estrutura do Grafeno

O grafeno é mais uma das formas alotrópicas do carbono. Segundo Castro et al. (2009), o arranjo de átomos é organizado de forma que a faixa de valência seja composta por orbitais s , p_x e p_y de hibridização sp^2 , com ligações fortes do tipo covalente σ , e por orbitais p_z perpendiculares ao plano, com ligações mais fracas π que permitem o deslocamento ou a excitação dos elétrons na rede cristalina.

Assim, devido à orientação do carbono dentro da rede cristalina, o grafeno apresenta características muito peliculares e pode ser descrito como um material bidimensional com um átomo de espessura em uma estrutura hexagonal formada por seis átomos de carbono conectados por ligações σ , distância interatômica de 0,142nm a outros três átomos de carbono distribuídos em anéis alternados e infinitos, conforme representado na Figura 22. (NASCIMENTO, 2012)

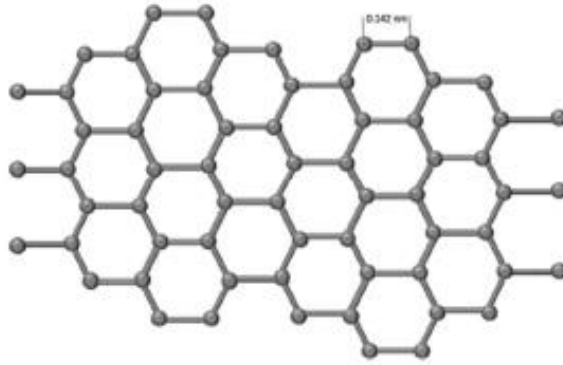


Figura 22: Átomos de carbono ligados em uma estrutura de “favo de mel”.

Fonte: Phiri (2017)

Analisando mais detalhadamente a estrutura, tipicamente apelidada de “favo de mel”, temos que, segundo Geim et al. (2007), os elétrons se orientam de maneira que as bandas permanecem semipreenchidas e possuem uma interconexão de duas redes de Bravais (formada por um conjunto de pontos e de vetores primitivos) triangulares como pode ser visto na Figura 23.

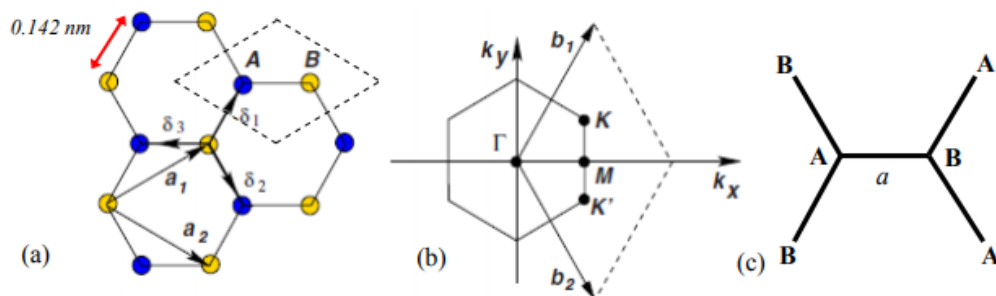


Figura 23: Estrutura de rede do grafeno (a); Zona de Brillouin (b); Os três primeiros vizinhos dos átomos A e B (c).

Fonte: Castro et al. (2009)

Onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores da célula unitária, $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ são os três vetores dos mais próximos no plano atômico e \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são vetores da rede recíproca que definem a zona de Brillouin (conhecida por ser uma célula primitiva de rede direta baseada na teoria de níveis eletrônicos). Todos podem ser descritos por coordenadas cartesianas na rede pelas equações (1), (2) e (3). (LIMA D., 2012)

$$a_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad a_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}) \quad \delta_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}) \quad \delta_3 = -a(1,0) \quad (3)$$

Sendo que o parâmetro $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ é a distância representada na Figura 19(c) entre os átomos, $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$ representa o parâmetro de rede da folha do grafeno e $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 4\pi/3a$ é o parâmetro de rede da folha no espaço recíproco. (GARCIA et al., 2009)

Ainda examinando a estrutura, segundo Lima D. (2012), a região denominada primeira zona de Brillouin da rede recíproca, representada na Figura 24, é limitada pelos pontos K e K', conhecidos como pontos de Dirac ou como pontos que agem como partículas relativísticas sem massa. Podem-se encontrá-los no plano cartesiano a partir das coordenadas:

$$K = \frac{2}{3} \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad K' = \frac{2}{3} \left(\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad (4)$$

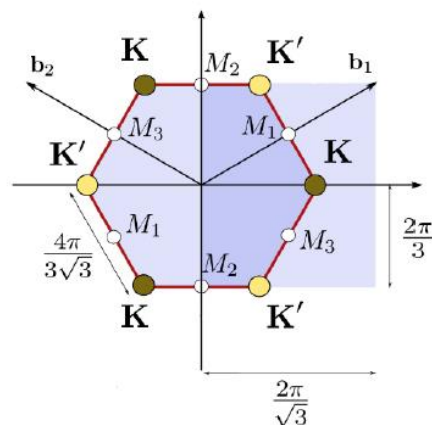


Figura 24: Alta simetria da Zona de Brillouin do grafeno.

Fonte: Pereira et al., 2010.

Estão apresentadas na Tabela 3 as coordenadas para a primeira zona de Brillouin da Figura 23.

Tabela 3: Coordenadas cartesianas da primeira zona de Brillouin.

Ponto	Coordenada
Γ	(0,0)
K	$\left(0, \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$
M	$\left(\frac{2\pi}{3a}, 0\right)$

Fonte: Lima D. (2012)

A partir dos pontos definidos acima pode-se discutir as especificações da rede. As características de K e K', citadas anteriormente, são resultantes de uma aproximação dos pontos de Dirac e de um contato entre as bandas de valência e de condução, designados de banda gap igual a zero. Além disso, pode-se notar a alta simetria do triângulo formado pelos pontos Γ MK de ZB exibidos na Figura 25. (PARTOENS et al., 2006)

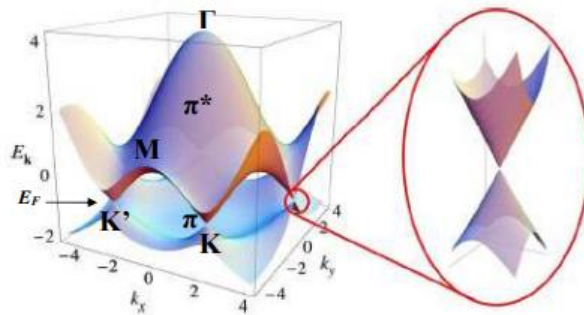


Figura 25: Figura ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac.

Fonte: Castro et al. (2009)

Esse fato é explicado pois os dois átomos de carbono, apresentados na célula unitária do grafeno, realizam ligações com quatro elétrons de valência cada. Sendo assim, cada elétron possui três ligações σ e uma ligação π . A quarta ligação é responsável por descrever o estado eletrônico próximo ao nível de Fermi do material, que pode ser explicada e qualificada a partir da dinâmica dos átomos no modelo de elétrons fortemente ligados ou de Tight-Binding (PARTOENS et al., 2006).

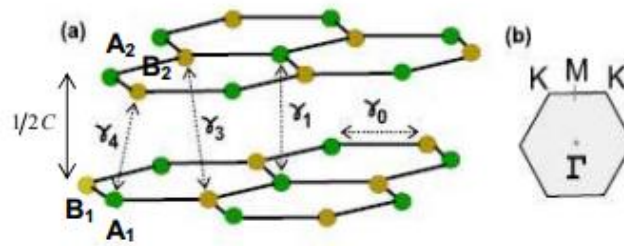


Figura 26: Estrutura de rede de uma bicamada de grafeno com parâmetros de hopping (a); Zona de Brillouin (b).

Fonte: Castro et al. (2009)

Na Figura 26 estão indicadas as interações entre os elétrons de uma bicamada de grafeno. Essa energia é denominada hopping (γ) e apresenta os valores de $\gamma_0 \approx 3\text{eV}$ para a relação entre A₁ e B₁ ou A₂ e B₂, $\gamma_1 \approx 0,4\text{eV}$, $\gamma_3 \approx 0,3\text{eV}$ e $\gamma_4 \approx 0,04\text{eV}$. (ELIAS, 2009)

Por conseguinte, tem-se a relação de dispersão, a qual define a banda superior ou de condução (π^*) e a banda inferior ou de valência (π) do grafeno mostrado na Figura 24.

Todos os parâmetros descritos são fundamentais para entender as propriedades adquiridas pelo material que serão expostas no tópico 2.6 do trabalho.

2.5 Sintetização do Grafeno

A publicação do trabalho intitulado “*Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*” (traduzido para o português, Efeito do Campo Elétrico em um Fino Filme de Carbono) escrito pelos pesquisadores Novoselov et al. (2004) e resultou na conquista do prêmio Nobel de física para os autores com a descoberta do grafeno.

A partir disso, a visibilidade do material grafeno ganhou novos patamares no meio científico. Diversos cientistas estudam o desenvolvimento de novos e antigos métodos de sintetização do grafeno. Segundo Nascimento (2012) existem quatro métodos principais, sendo eles a esfoliação micromecânica, a deposição química da fase vapor (CVD), a esfoliação em fase líquida e o crescimento de grafeno epitaxial em SiC.

Neste trabalho será abrangido os métodos renomados na ciência citados anteriormente conforme vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Comparação entre os métodos de obtenção do grafeno.

Métodos de Preparação	Métodos de partida	Técnicas de operação
Microesfoliação	Grafite pirolítico altamente orientado (HOPG)	Scotch-tape
Crescimento epitaxial (CVD)	Hidrocarbonetos	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H-/6H - SiC	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos

Fonte: Adaptado de Chen et al. (2010)

2.5.1 Microesfoliação

Segundo Novoselov et al. (2004), a técnica de microesfoliação foi pioneira para obtenção de grafeno e responsável pelo prêmio Nobel de física. O processo consiste em pressionar uma fita adesiva em superfícies de grafite natural ou grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) e puxá-la cautelosamente 10 vezes com uma força da ordem de $300\text{nN}/\mu\text{m}^2$, como mostrado na Figura 27, conforme descrito por Soldano et al. (2010). Assim, a ligação de Van der Waals entre as camadas são rompidas, ocorrendo o fenômeno de clivagem dos planos cristalinos do grafite.

Depois a fita é retirada, colocada em contato com uma amostra de óxido de silício e pressionada por pelo menos 10 minutos, a fim de eliminar a presença de ar. Usa-se um substrato devido ao grafeno ter maior afinidade com a maioria dos outros materiais do que com formas alotrópicas do carbono. Assim, a monocamada interage e se adere ao SiO_2 como apresentado na Figura 28. (SÁ, 2011)

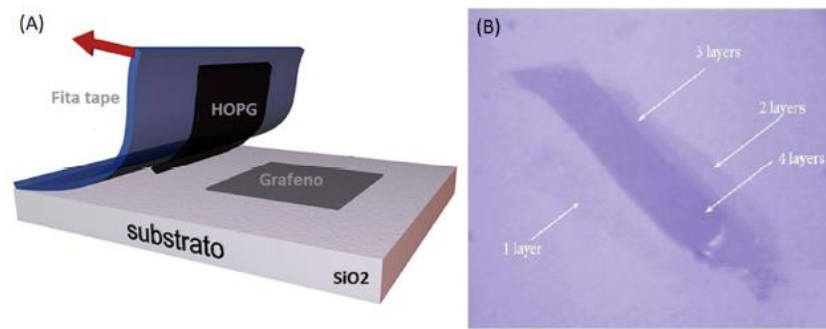


Figura 27: Imagem ilustrativa do processo de transferência utilizando o método de microesfoliação mecânica do HOPG (a); O resultado é depositado sobre um substrato de silício com 300nm de camada oxidada (b).

Fonte: Romani (2015)

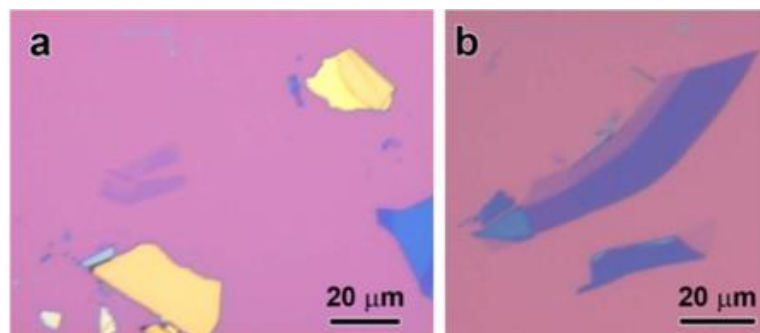


Figura 28: Grafeno esfoliado micromecanicamente. Imagens de microscopia óptica de (a) grafite, (b) grafeno de poucas camadas (FLG) e grafeno. Cores amareladas indicam amostras mais grossas enquanto contrastes azulados e mais claros indicam amostras mais finas.

Fonte: Soldano et al. (2010)

Por fim, a amostra é inserida em uma câmara aquecida à pressão atmosférica ou em vácuo na presença dos gases argônio e hidrogênio para retirar o excesso de cola. A presença de cola prejudica as propriedades finais do material, principalmente a condutividade elétrica. (SPRINKLE et al., 2010)

Segundo Chen et al. (2010), trata-se de um método extremamente simples, com elevada qualidade estrutural e eletrônica, mas também é delicado, demorado e sintetiza uma quantidade de material em pequena escala, não sendo comercialmente viável.

Castro et al. (2009) também avalia os prós e contras da técnica de microesfoliação mecânica. Trata-se de um processo de alta qualidade que, por não possuir etapas intrusivas, produz uma estrutura cristalina perfeita, mas atinge escala de apenas $100\mu\text{m}^2$.

2.5.2 Deposição Química em Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD)

O CVD baseia-se em uma metodologia para o crescimento de grafeno pelo processo de deposição química na fase vapor em substrato. De acordo com Li X. et al. (2009), o cobre (Cu) é um dos materiais utilizados como amostra por apresentar uma série de características benéficas no processo, como pouca afinidade com o carbono e configuração eletrônica estável. Além do Cu, outros metais também são utilizados como a platina (Pt), o rutênio (Ru), o irídio (Ir) e o níquel (Ni).

Nesse caso, deve-se realizar um tratamento térmico aplicando argônio e hidrogênio na superfície do cobre para aumentar os grãos e, conseqüentemente, garantir uniformidade à estrutura (BARCELOS, 2010).

Assim, segundo Li X. et al. (2009), o cobre tratado ou outro metal é inserido dentro de um forno em condições de alta temperatura e baixa pressão juntamente com gases carbónaceos, como mostrado no esquema da Figura 29. A importância do uso de superfícies metálicas no processo fundamenta-se nas funções de catalisar as moléculas dos gases, produzindo o carbono, e aderindo-o à amostra para formar o grafeno. (SÁ, 2011)

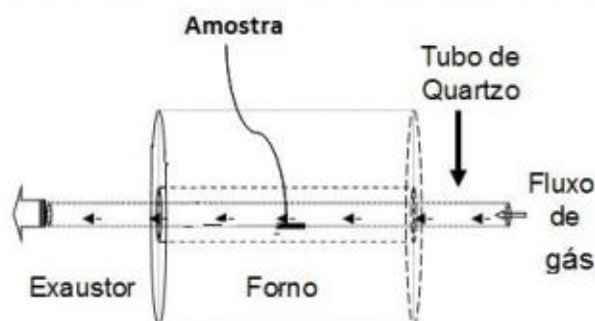


Figura 29: Esquema de um sistema CVD.

Fonte: Barcelos (2010)

A técnica emprega materiais de baixo custo, mas a produção de grafeno limita-se ao tamanho do cobre. (GONÇALVES, 2012)

2.5.3 Esfoliação química em fase líquida do grafite

De acordo com Quintana et al. (2014) a técnica de esfoliação química em fase líquida do grafite consiste em desfazer interações intermoleculares de Van der Waals do tipo empilhamento presentes entre as camadas do grafite, conhecidas como staking π - π , com

introdução de ingredientes químicos. O processo de esfoliação química está esquematizado na Figura 30.

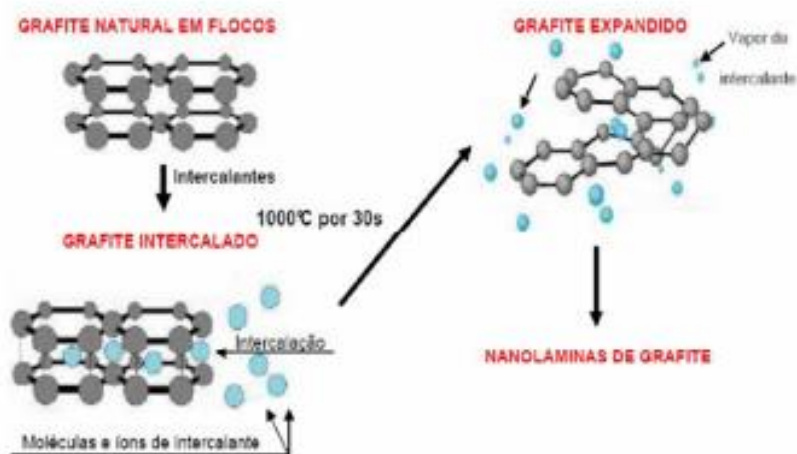


Figura 30: Processo de esfoliação química.

Fonte: Castro et al. (2009)

Segundo Martins (2014), soluções de moléculas compatíveis são misturadas ao grafite natural em flocos, conforme demonstrado na Figura 30, para aumentar o espaçamento entre as camadas e transformar a estrutura sp^2 em $sp^2 - sp^3$, conhecido como grafite intercalado (GI).

Temos que o GI é um composto formado a partir do grafite no qual são adicionados átomos de ordens nanométricas entre às camadas de sua estrutura. A intercalação de lâminas e átomos de carbono, denominado estágio, apresenta ligações dipolo induzido entre si e fortes ligações interatômicas covalentes. (FIM, 2012)

O próximo passo da técnica é tornar o GI em grafite expandido (GE). De acordo com Januário et al. (2014), para realizar essa operação deve-se submeter o primeiro elemento a um choque térmico de 1000°C por 30 segundos. Assim, os átomos acomodados nos espaçamentos das camadas sofrerão uma mudança de estado físico para gás ou vapor, propiciando a formação do GE, esse é caracterizado pela dilatação entre as camadas no sentido perpendicular e interações interplanares enfraquecidas.

Ademais, concluindo conforme descrito por Fim (2012), deve-se colocar o GE em um banho ultrassônico com o intuito de desfazer as ligações π restantes e originar as nanolâminas de grafeno (NG).

Segundo Geim et al. (2007), esse procedimento foi considerado ineficaz devido à baixa qualidade do material produzido e o modificaram na primeira etapa descrita anteriormente.

Os novos reagentes escolhidos para interagir com o grafite foram o cloreto de potássio, o ácido nítrico, o ácido sulfúrico e o permanganato de potássio. Dessa forma, o grafite é imerso em meio ácido com a adição de água à 45°C por um período de 2 horas (STANKOVICH et al., 2007).

O tratamento garante maior hidrofiliabilidade ao material. Isso acontece devido à formação de radicais $-OH$ e $-COOH$ por oxidação química na composição do sistema, responsável por enfraquecer as ligações e assim permitir que as camadas de grafeno formadas sejam dispersas em água (GILJE et al., 2007).

O método é considerado impuro por não eliminar todos os vestígios de átomos entre as camadas, contudo possui um baixo custo e produz maiores quantidades de grafeno. (ALLEN et al., 2009)

2.5.4 Crescimento de grafeno epitaxial em SiC

O método de crescimento de grafeno epitaxial em carbeto de Silício (SiC) fundamenta-se no alto ponto de fusão do carbono (C), cerca de 3550°C, e na afinidade do elemento químico com diversos outros. (SÁ, 2011)

Assim, ainda segundo Sá (2011), quando o C está ligado a outro elemento, em estruturas de cristais binários (carbeto), e é aquecido em duas etapas, consegue-se produzir um excesso de carbono que não sublima representado na Figura 31.

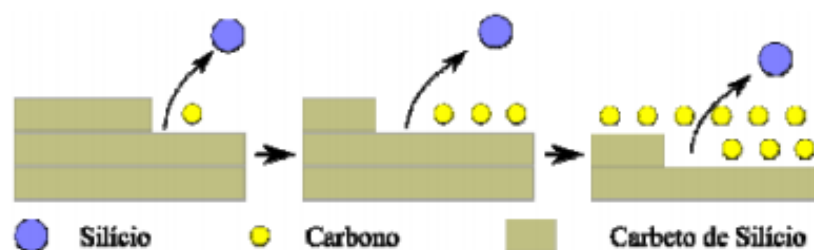


Figura 31: Representação do carbeto de silício (SiC) sublimando e o carbono aderindo-se a superfície do substrato.

Fonte: Gonçalves (2012)

Na primeira fase, como abordado por Berger et al. (2004), o aumento de temperatura acontece dentro de um forno por bombardeamento de elétrons em vácuo (UHV) ou, de acordo com Soldano et al. (2010), em atmosfera inerte controlada com argônio até 1000°C. Continuando o processo, finas camadas de grafite são obtidas devido à dessorção do carbono presente no carbetos com o segundo aquecimento da amostra a valores entre 1250 e 1450°C. (OHTA et al., 2006)

Para esse processo já foram testados os carbetos de titânio (Ti) e de tântalo (Ta), mas o elemento que apresenta maior afinidade para o caso é o silício (Si). Isso porque o SiC apresenta como vantagens a formação de filmes completos por toda a superfície do material segundo Soldano et al. (2010) e de acordo com Emtsev et al. (2009) o substrato é também compatível para a formação de grafeno.

2.6 Propriedades do Grafeno

A estrutura cristalina e eletrônica do grafeno proporciona uma série de características particulares para este material.

As propriedades elétricas e ópticas relacionam-se com as ligações do tipo π . Os elétrons possuem maior mobilidade na rede cristalina por se tratar de uma ligação mais fraca e que deixa a banda semipreenchida, garantindo, assim, os parâmetros de ordem de $2 \times 10^4 \text{ S/cm}$ para condutividade elétrica, $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para mobilidade eletrônica, 5000 W/m.K para condutividade térmica, $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial e absorção de 2,3% da luz, ou seja, uma transparência quase total. (SEGUNDO et al., 2015)

Além das ligações, o gap nulo, citado anteriormente, também exerce grande influência na especificação do material. O contato entre os pontos de Dirac gera uma massa nula para elétrons, podendo se mover a altas velocidades (aproximadamente 10^6 m/s) sem quase não perder energia no nível de Fermi. (GARCIA et al., 2009)

Associando as características citadas anteriormente com a baixa densidade de defeitos na estrutura do grafeno, tem-se, segundo Lee C. et al. (2008), um módulo de Young de 1TPa, resistência à tração de 130GPa com deformação de 0,25, resistência a ruptura de 42N/m e condução balística de $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

2.7 Aplicações do Grafeno

Após definir as propriedades do grafeno, podem-se analisar as suas devidas aplicações. As qualificações de condutividade elétrica, térmica e mobilidade eletrônica viabilizam a utilização do material na indústria eletrônica, como em sensores térmicos, dissipadores de calor, transistores e circuitos, pois melhoram o desempenho de radiofrequência dos componentes. Ademais, são considerados semicondutores que podem substituir os chips presentes nos computadores. (ALENCAR et al., 2016)

A combinação de características ópticas, condutividade, força mecânica e deformação elástica possibilitam o uso do grafeno em placas fotovoltaicas, eletrodos transparentes, displays e smartphones. (CASTRO et al., 2009)

Pode ser aplicado também em sensores, na forma de substratos, para detectar moléculas, gases e outros vários compostos orgânicos e inorgânicos. (ALWARAPPAM et al., 2012)

Para a eletroquímica, o grafeno funciona para melhorar o armazenamento e a liberação de energia em supercapacitores presentes em baterias e em células de combustível. Isso porque o material agrega características de alta condutividade, grande área superficial, atributos atóxicos e transparência ao equipamento, gerando um aumento à capacitância de aproximadamente 20 a 30% e, conseqüentemente, à vida útil. (ZANG et al., 2014)

De acordo com Segundo et al. (2015), devido à sua baixa densidade o grafeno é empregado em nano compósitos poliméricos a fim de reduzir o peso do material. Também é aplicado como filmes finos para proteção anticorrosiva e em telas de celulares e televisões.

Já no meio ambiente, o grafeno é usado como filtros para processos de purificação e descontaminação da água. (GUPTA et al., 2013)

3 METODOLOGIA

3.1 Tipos de pesquisa

Segundo Freitas (2013) a pesquisa qualitativa aborda um aprofundamento da compreensão e o porquê das informações. A sua finalidade consiste em desenvolver novos conteúdos e ilustrações, ou seja, trabalha com os motivos, os significados e a objetivação do fenômeno. Assim, pode-se classificar a abordagem deste estudo como uma pesquisa qualitativa.

Além disso, as pesquisas também podem ser classificadas com bases em seus objetivos como exploratória, descritiva e explicativa (GIL, 2002). Para Gerhardt et al. (2009), a pesquisa explicativa tem a preocupação de identificar os fatores que determinam a ocorrência dos fenômenos estudados. As pesquisas descritivas pretendem descrever os fatos e fenômenos de determinadas realidades exigindo do investigador informações sobre o que deseja pesquisar (GERHARDT et al., 2009). Já as pesquisas exploratórias para Gil (2002), objetivam o aprimoramento de ideias ou a descoberta de intuições possibilitando um aprofundamento do conhecimento sobre os problemas estudados tornando-o mais explícito e familiarizado com o pesquisador. Desta forma, o presente trabalho pode ser classificado como exploratório pois pretende-se aumentar a familiaridade com o problema proposto almejando soluções e contribuições para o conhecimento dos assuntos estudados.

Quanto ao método de pesquisa, foram utilizadas neste trabalho as modalidades de pesquisa bibliográfica, na qual é realizada através do estudo de teorias, artigos e trabalhos científicos publicados por meio escrito ou eletrônico. (GERHARDT et al., 2009)

3.2 Materiais e métodos

A metodologia adotada nesse trabalho consiste, inicialmente, em uma revisão bibliográfica, baseada em revistas, artigos científicos apresentados em convenções e congressos renomados, trabalhos de conclusão de curso (TCC) de graduação, dissertações de mestrados e teses de doutorados de universidades federais, estaduais e de faculdades particulares com certificação digital, que abordam o tema, publicadas a partir de 2004, a fim de entender a aplicação do grafeno em placas fotovoltaicas orgânicas como metodologia para ganho energético.

A metodologia utilizada para a produção desse trabalho é representada pelo fluxograma ilustrado na Figura 32.



Figura 32: Fluxograma de materiais e métodos.

Fonte: Pesquisa direta (2019)

3.3 Variáveis e Indicadores

As variáveis e os indicadores deste trabalho são dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Variáveis e Indicadores.

Variáveis	Indicadores
Células Fotovoltaicas	Energia solar
	Placas Fotovoltaicas Orgânicas
	Funcionamento
	Revestimento
Grafeno	Estrutura cristalina
	Estrutura eletrônica
	Características
	Propriedades
	Formas de sintetização
	Aplicações

Fonte: Pesquisa direta (2019)

3.4 Instrumento de coleta de dados

As palavras chaves empregadas para procurar as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho foram: “células fotovoltaicas”, “placas fotovoltaicas orgânicas”, “placas fotovoltaicas”, “placas solares”, “energia solar”, “crise energética”, “grafeno”, “graphene”, “sintetização do grafeno”, “propriedades do grafeno”, “características do grafeno” e entre

outros, em sites de trabalhos acadêmicos (Google Acadêmico, UFMG, PUC, UFOP, USP, Scientific Electronic Library Online, Revista Virtual de Química, Elsevier, Revista de Ciência Elementar etc).

3.5 Tabulação dos dados

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes softwares para tabular, organizar, tratar e documentar os dados: Microsoft Word.

3.6 Considerações finais do capítulo

Neste capítulo foram apresentadas as metodologias utilizadas para a análise do tema proposto.

No capítulo seguinte, serão evidenciados as vantagens e desvantagens da aplicação do material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As células fotovoltaicas orgânicas (OPV) são promissoras no ramo de energia solar devido a suas características de leveza, flexibilidade e baixo custo para fontes de energia de diversas aplicações.

Apesar da capacidade de fabricação em larga escala, seu desempenho poderia ser melhorado para aplicações comerciais. Atualmente as placas fotovoltaicas orgânicas exibem índice de eficiência de poder de conversão (PCE) de 8 a 9%. Modelos teóricos sugerem que a eficiência poderia ser melhorada para 10% em células individuais e para 15% em células de conjunto. Para alcançar essas metas de desempenho, são necessários avanços no projeto de estruturas estáveis de dispositivos.

Recentemente, Yin et al. (2014) previu que a célula fotovoltaica à base de grafeno nanoestruturado pode apresentar uma eficiência entre 12% e 24% em uma estrutura empilhada e recomenda-se, a partir das suas propriedades promissoras, a aplicação de grafeno como eletrodos condutores em dispositivos OPV.

Por isso serão debatidas as performances de dispositivos à base de grafeno utilizado como eletrodos transparentes, receptores elétrons, transportadores de camadas e em multijunção.

4.1 Materiais à base de grafeno como elétrodos transparentes

Um elétrodo transparente ideal a ser utilizado em uma célula fotovoltaica orgânica (OPV) requer transparência superior a 80%, resistividade inferior a $100\Omega/\text{m}^2$ e apropriada função de trabalho, entre 4,5eV e 5,2eV. (CHEN et al., 2013)

Atualmente, o elemento mais utilizado para executar tal função é o óxido de índio-estanho (ITO). Ele atende as propriedades citadas, porém, o óxido é relativamente sensível aos ácidos/base, suscetível a difusão de íons dentro das camadas de polímero e o índio é um elemento escasso, resultando em um aumento do custo do produto final. (CHEN et al., 2013)

Portanto, houve a necessidade de estudar o grafeno como possível substituto, devido as suas características elétricas e óticas, robustez química, alta flexibilidade e maior coeficiente de transmissão quando comparado com o ITO. (AHMED et al., 2017)

Chen et al. (2010), reduziu termicamente e quimicamente o grafeno orientado (GO) para usá-lo como elétrodo transparente em uma OPV, os seus dados estão na segunda linha da Tabela

6. Em seu experimento, chegou-se à conclusão que a condutividade e transmitância são dependentes da espessura da camada de grafeno e apenas a flexibilidade do grafeno orientado possui um valor superior ao do ITO.

O método de síntese CVD, usado por Ren et al. (2010), é mais eficiente para produção de grafeno, pois as camadas apresentam rugosidade de aproximadamente 0,9nm, capacidade de resistir a condições de flexão a 138°.

Baseado em reduzir a resistência e realizar dopagem química para ganho de eficiência, Lee S. et al. (2012) utilizou o método de fabricação de crescimento de múltiplas camadas de grafeno (MLG). Os resultados estão expostos na quinta linha da Tabela 6.

As substâncias utilizadas como dopantes são os ácidos, o ouro e moléculas orgânicas. Park (2010) também se fundamentou nessa teoria e usou o dopante $AlCl_3$ para estimular a compatibilidade entre o grafeno hidrofóbico com o hidrofílico PEDOT/PSS.

Wang H. et al. (2011) chegou aos mesmos resultados de Ren et al. (2010) utilizando os ácidos HCl e HNO_3 mas obteve-se o mesmo problema de difusão que no uso de ITO.

Moléculas orgânicas também podem ser usadas como dopantes, Li S. et al. (2010) optou por usá-las em seu trabalho. As camadas de grafeno/tetracianquinodimetano (TCNQ) garantem os indicadores encontrados na Tabela 6.

Tabela 6: Propriedades de placas fotovoltaicas orgânicas de materiais à base de grafeno como eletrodo.

Eletrodo	Transparência (%)	Resistividade (Ω/m^2)	Comprimento de Onda (nm)	PCE (%)
ITO	>90	10-30	550	0,84
GO	>80	≥ 1000	400-1800	0,4
GO	55	1600	-	0,78
CVD	72	<230	0,9	1,18
MLG	84,2	374	-	1,17
AlCl ₃	90	80	550	2,5
HCl e HNO ₃	90	80	550	2,5
TCNQ	92,2	278	-	2,58

Fonte: Adaptado de Yin et al. (2014)

O principal desafio para o grafeno substituir o ITO é a alta resistividade que gera uma diminuição da corrente de curto-circuito, do fator de preenchimento e da eficiência de conversão de energia.

Assim, considerando os pré-requisitos citados para um eletrodo ideal, as pesquisas feitas por Ren et al. (2010) e Wang H. et al. (2011) são as mais satisfatórias entre as citadas ao longo do texto.

4.2 Materiais à base de grafeno como receptores de elétrons

De acordo com Xue et al. (2005), nas células solares orgânicas, o processo de absorção da luz leva a formação de pares elétrons-buracos altamente ligados (éxcitons). A separação dessa ligação exige a utilização de uma força motriz que pode ser alcançada a partir de uma heterojunção com um aceptor de elétrons possuindo uma maior afinidade eletrônica que o polímero doador de elétrons, mas com um potencial de ionização menor. Dois tipos de

heterojunções são largamente utilizadas: heterojunções planares ou bicamadas e heterojunções misturadas (BHJ).

Atualmente as células OPVs mais bem-sucedidas são formadas por heterojunções (BHJ) a partir da combinação entre polímeros semicondutores como o poli (3-octiltiofeno) (P3OT) ou o poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) como doadores de elétrons e um derivado do Fulereo (PCBM) com acceptor de elétrons. O composto baseado no Fulereo apresenta baixa eficiência de conversão energética (PCE), podendo chegar até 5%, e assim não é uma boa escolha como acceptor de elétrons. (KIM et al., 2007)

De acordo com Wan et al. (2011), o grafeno possui propriedades superiores aos compostos utilizados como aceptores nas OPVs. O grafeno exibe maior mobilidade eletrônica (aproximadamente $7 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) que os derivados do fulereo e seu nível de energia pode ser ajustado facilmente através do controle do tamanho, do número de camadas e da funcionalização do grafeno. É importante ressaltar que ele pode ser facilmente dispersado em solventes orgânicos após funcionalizado. Além disso, grandes interfaces doador/acceptor para geração de carga e um caminho contínuo para transferência de elétrons podem ser formados devido à grande estrutura plana bidimensional e à propriedade de poder se apresentar em forma de uma única camada.

Apesar de apresentar propriedades promissoras e relevantes para o uso como acceptor de elétrons, os resultados encontrados recentemente em diversas pesquisas revelam ainda uma baixa eficiência de conversão energética (PCE) de OPVs produzidas com o grafeno ou híbridos de grafeno e Fulereo como aceptores.

Wang Y. et al. (2011), produziu OPVs utilizando heterojunções (BHJ) formadas pelo polímero P3OT, o composto a base de fulereo PCBM e o grafeno como dopante. O P3OT atuou como doador de elétrons foto excitados enquanto que o grafeno atuou como acceptor e permitiu a percolação dos elétrons na célula. A adição do grafeno aumentou de forma significativa a performance da célula. A melhor eficiência de conversão alcançou 1,14% resultando em um aumento de 115% em comparação com a célula sem o dopante.

Liu et al. (2009), utilizou o grafeno como acceptor e o polímero P3HT como doador de elétrons alcançando uma eficiência de conversão energética de 0,88%.

Chen et al. (2010) também estudou a incorporação do grafeno em heterojunções (BHJ) com polímeros P3HT e P3OT em placas fotovoltaicas orgânicas. O melhor resultado de PCE encontrado foi de 1,4%.

O grafeno em pontos quânticos apresenta maiores superfícies de contato, grandes interfaces e maiores mobilidades eletrônicas quando comparado ao grafeno em folhas. Gupta et al. (2011) utilizou o grafeno na forma de pontos quânticos (Graphene Quantum Dots) misturados com o polímero P3HT e explorou sua aplicação como acceptor de elétrons em células OPVs. Foram relatadas melhoras significativas em relação à eficiência de conversão de energia apresentado um PCE de 1,14% com a utilização do grafeno em pontos quânticos e 0,65% para a mesma estrutura da célula com o grafeno em folhas. Essa performance superior sugere que a utilização do grafeno em pontos quânticos apresenta-se como promissora nas aplicações como aceptores de elétrons.

4.3 Materiais à base de grafeno como modelo de transporte de camadas

A camada de transporte é depositada sobre o eletrodo transparente para reduzir o vazamento de corrente. Um HTL ideal deve ser composto por um semiconductor do tipo p e desempenhar uma série de funções (CHEN et al., 2013).

- Fazer uma seletiva de elementos que irão ser transportados na camada e bloquear a passagem de elétrons;
- Ajustar a barreira energética;
- Modificar a propriedade da superfície para a morfologia da camada ativa;
- Proibir reações químicas ou físicas entre as camadas ativas e os eletrodos;
- Agir com propriedades óticas.

O composto mais comumente utilizado como camada é o semiconductor polímero poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) mas o seu uso apresenta características prejudiciais ao processo, sendo a substituição por Grafeno Orientado (GO) uma das soluções. (YIN et al., 2014)

O composto pode ser depositado por suspensão aquosa na qual protege a camada de possíveis oxidações. Além disso, apresenta alta transparência, maior tempo de estabilidade e um PCE de 3,5%. (YIN et al., 2014)

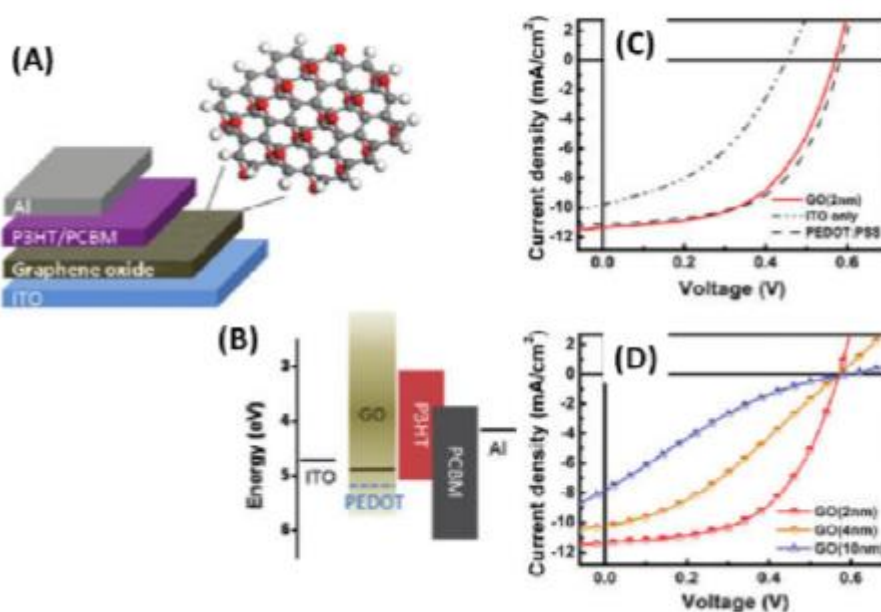


Figura 33: (A) Esquema da estrutura do OPV; (B) Diagramas de nível de energia do eletrodo inferior ITO, materiais intercamadas (PEDOT:PSS, GO), P3HT (doador), PCBM (receptor) e o eletrodo superior Al; (C) Características J-V de OPVs sem camada de transporte de buracos e (D) Características J-V de ITO/GO/P3HT/PCBM/Al com diferentes espessuras de GO..

Fonte: Chen et al. (2013)

Conforme a Figura 33, Li S. et al. (2010) estudou a compatibilidade de grafeno orientado com o ITO e o LUMO em P3HT, resultando na facilitação do transporte. Além disso, pode-se notar a melhoria de estabilidade quando comparado com o PEDOT:PSS e a sensibilidade do PCE à espessura dos filmes de grafeno.

Murray et al. (2011) realizou experimentos utilizando GO como camada de transporte, PTB7 com camada ativa de elétron doador e fulereno como eletron receptor, chegando a resultados de PCE a 7,5%.

Os resultados encontrados por Murray et al. (2011) em materiais à base de grafeno como camada de transporte foram satisfatórios, proporcionando um aumento de 5 vezes na vida útil do envelhecimento térmico e 20 vezes na vida útil em ambiente úmido quando comparados aos dispositivos OPV em PEDOT:PSS.

4.4 Materiais à base de grafeno em células fotovoltaicas multijunção (tandem)

As células com duas ou mais células agrupadas, onde cada camada é constituída por um semicondutor de diferentes gaps, tanto em série quanto em paralelo, apresentam dois ou mais circuitos e densidades. (YIN et al., 2014)

A interconexão das camadas precisa de alta condutividade, baixa absorção de luz, baixa rugosidade na superfície, cobertura densa e alta estabilidade química e física. O melhor resultado encontrado foi pelo pesquisador Tung et al. (2011). A combinação de GO/PEDOT:PDD resultou em um PCE de 4,14%.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

As placas fotovoltaicas orgânicas podem ser construídas para substituir as células solares convencionais. As vantagens dessa substituição se baseiam nas características das orgânicas que proporcionariam maior flexibilidade, leveza, facilidade de aplicação, maior área para absorção de raios solares, menor custo para fabricação, eficiências análogas e potenciais melhorias de eficiências futuras. A aplicação de grafeno pode oferecer uma melhor solução para aumentar o poder de conversão energética.

A utilização do grafeno possibilita projetar e fabricar novos dispositivos com diversas aplicações em fotoeletroquímicas. Apesar dos estudos se encontrarem em estágio inicial, pode-se considerar que foram realizados progressos consideráveis nesta área.

A performance de placas fotovoltaicas orgânicas a base de grafeno é altamente dependente da microestrutura superficial dos materiais. Assim, a normalização estrutural de nano materiais, através do controle de suas morfologias, fase estruturais, porosidades, locais ativos de superfície, bem como adaptação da interface, interações e comportamento de montagem entre camadas do grafeno e outros materiais, devem ser consideradas.

Os mecanismos utilizados para ganho de eficiência precisam ser explorados. Assim, espera-se que os materiais à base de grafeno sejam desenvolvidos como materiais competitivos para aplicações fotoeletroquímicas. Como resultado, visa-se a abordagem em questões ambientais e no aumento da eficiência das placas orgânicas. Dessa forma, viabiliza-se o seu uso como uma provável fonte de energia no futuro, em substituição aos combustíveis fósseis, e também para reduzir os custos das células solares.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALENCAR, E.; SANTANA, D. **Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil.** 2016.

ALVES, D. L. **Geração Solar Fotovoltaica: Conceitos Básicos.** Disponível em: <https://docente.ifrn.edu.br/dennysalves/disciplinas/energia-solar-fv/apostila_geracao_solar_fv_0.9.1>. Acesso em: 10 de out, 2019.

AHMED, F.; BRAJPURIYA, R. K.; HANDA, Y. **A Review on Graphene Based Solar Cells,** 2017.

ALLEN M.; TUNG V.; KANER R. **Honeycomb carbon: a review of graphene,** 2009.

ALMEIDA, E.; ROSA, A. C.; DIAS, F. C. L. S.; THAIS, K.; BRAZ, M.; LANA, L. T. C.; SACRAMENTO, T. C. B. **Energia solar fotovoltaica: revisão bibliográfica.** Engenharias online, Belo Horizonte, 2015.

ALWARAPPAN S.; BOYAPALLE S.; KUMAR C.; LI Z.; MOHAPATRA S. T. **Comparative study of single, few, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response.** The Journal of Physical Chemistry C, 2012.

BARCELOS, I. **Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Ciências Exatas - Icx, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2010.

BERGER C.; SONG Z.; LI T.; LI X.; OGBAZGHI A. Y.; FENG R.; DAI Z.; MARCHENKOV A. N.; CONRAD E. H.; FIRST P. N.; HEER W. A. **Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics.** The Journal of Physical Chemistry B, 2004.

CARVALHO, A. **Metodologia para análise, caracterização e simulação de células fotovoltaicas.** 2014.

CASTRO, N. A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. **The electronic properties of graphene.** 2009.

CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. **Graphene-based materials in electrochemistry.** Chemical Society Reviews, 2010.

CHEN D.; ZHANG H.; LIU Y.; LI J. **Graphene Its Derivates for the Development of Solar Cells, Photoelectrochemical, and Photocatalytic Applications.** Energy & Environmental Science, v. 6, n. 5, p. 1362-1387, 2013.

ELIAS, D. **Estudo das propriedades de transporte elétrico de grafeno e de grafeno hidrogenado.** Belo Horizonte, Brasil: UFMG, 2009.

EMTSEV K.; BOSTWICK A.; HORN K.; JOBST J.; KELLOGG G.; LEY L.; MCCHESENEY J.; OHTA T.; RESHANOV S.; ROHRL J. **Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide,** Nature Materials, 2009.

FADIGAS, E. A. F. A. **Energia solar fotovoltaica: fundamentos, conversão e viabilidade técnico-econômica.** Grupo de Energia Escola Politécnica Universidade de São Paulo, p. 32, 2012.

FIM, F. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ.** 2012.

FREITAS, A. F. **Perfil metodológico da produção científica no Colóquio Internacional sobre Gestão Universitária nas Américas.** UFMG, 2013

GARCIA J. C.; JUSTO J. F.; MACHADO W. V. M.; ASSALI L. V. C. Phys, Rev. B, 2009.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene,** Nature Materials, 2007.

GERHARDT, T. E.; SILVEIRA, D. T. **Métodos de pesquisa** - Universidade Aberta do Brasil – UAB/UFRGS– Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2009

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa.** 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002

GILJE S.; HAN S.; WANG M.; WANG K. L.; KANER R. B. **A chemical route to graphene for device applications.** Nano Letters, 2007.

GONÇALVES, A. **Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial.** Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

GUPTA, V.; SALEH, T. A. Environ. Sci. Pollut. Res. 2013

GUPTA, V.; CHAUDHARY, N.; SRIVASTAVA, R.; SHARMA, G. D.; BHARDWAI, R.; CHAND, S. **Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices.** Journal of the American Chemical Society, v. 133, n. 26, p. 9960-9963, 2011.

JANUÁRIO, A. C.; REMÉDIO, B. R.; SOUSA, R. A. **Produção de grafeno pelo método de esfoliação química e suas potenciais aplicações.** 2014.

KIM, J. Y.; LEE, K.; COATES, N. E.; MOSES, D.; NGUYEN, T. Q.; DANTE, M.; HEEGER, A. J. **Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing.** Science, v. 317, n. 5835, p. 222-225, 2007.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. **Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.** science, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.

LEE, S.; YEO, J. S.; JI, Y.; CHO, C.; KIM, D. Y.; NA, S. I.; LEE, T. **Flexible organic solar cells composed of P3HT: PCBM using chemically doped graphene electrodes.** Nanotechnology, v. 23, n. 34, p. 344013, 2012.

LI, S. S.; TU, K. H.; LIN, C. C.; CHEN, C. W.; CHHOWALLA, M. **Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells.** ACS nano, v. 4, n. 6, p. 3169-3174, 2010.

LI X.; CAI W.; AN J.; KIM S.; NAH J.; YANG D.; PINER R.; VELAMAKANNI A.; JUNG I., TUTUC E. **Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils,** 2009.

LIMA, A. L. **Simulações de Dinâmica Molecular de Dobras de Grafeno,** Pós-Graduação em Ciências na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), 2013.

LIMA, D. B. **Variações do Grafeno: Uma abordagem ab-initio de Novas Estruturas Bidimensionais,** Tese Doutorado Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2012.

LIU, Z.; WANG, Y.; ZHANG, X.; XU, Y.; CHEN, Y.; TIAN, J. **Nonlinear optical properties of graphene oxide in nanosecond and picosecond regimes.** Applied physics letters, v. 94, n. 2, p. 021902, 2009.

MACHADO, C.; MIRANDA, F. **Energia Solar Fotovoltaica: Uma breve revisão.** Revista virtual de química. Niterói, RJ, vol. 7, n. 1, p. 126-143, 14, out. 2014.

MARTINS, E. O. **Estudo de propriedades mecânicas do grafeno por primeiros princípios**. 2014.

MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. **Mercado, física e processamento de células solares**. *Metalurgia e Materiais*, v. 61, n. 557, p. 394-397, 2005.

MURRAY, I. P.; LOU, S. J.; COTE, L. J.; LOSER, S.; KADLECK, C. J.; XU, T.; SZARKO, J. M.; ROLCZYNSKI, B. S.; JOHNS, J. E.; HUANG, J.; YU, L. **Graphene oxide interlayers for robust, high-efficiency organic photovoltaics**. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 24, p. 3006-3012, 2011.

NASCIMENTO, C. A. **Princípio de funcionamento da célula fotovoltaica**. Diss. Universidade Federal de Lavras, 2004.

NASCIMENTO, J. **Esfoliação do Grafite Natural em N-metilpirrolidona e Clorofórmio para Obtenção de Grafenos**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Belo Horizonte - MG, 2012.

NASCIMENTO, R. **Energia solar no Brasil: situação e perspectivas**. Câmara dos Deputados. Brasil., Tech. Rep, 2017.

NOVOSELOV K. S.; GEIM A. K.; MOROZOV S. V.; JIANG D.; DUBONOS S. V.; GRIGORIEVA I. V.; FIRSOV A. A. **A electric field effect in atomically thin carbon films**. *Science*, 306, 666-669, 2004.

HEINEMANN, D.; OLDENBURG U.; FACHBEREICH P. **Publications concerning the research and development project Design, advancement and demonstration of monitoring stations supplied by photovoltaic energy**. Veröffentlichungen zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben: Aufbau, Weiterentwicklung und Demonstration von Messstationen mit photovoltaischer Energieversorgung. 1994.

PARK, H. *Nanotechnology*, v. 21, n. 505204, p. 78, 2010.

PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. **From graphene to graphite: Electronic structure around the K point.**, 2006.

PEREIRA, V. M.; RIBEIRO R. M.; PERES, N. M. R.; CETO, A. H. C. **Optical properties of strained graphene**, *EPL (Europhysics Letters)*, 2010.

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

QUINTANA, M.; TAPIA, J.; PRATO, M. **Liquid-phase exfoliated graphene: functionalization, characterization, and applications**. Beilstein Journal Of Nanotechnology, 2014.

RAGOUSI, M.; TORRES, T. **Materiais orgânicos fotovoltaicos**. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 1, p. 112-125, 2015.

REN, H.; WANG, C.; ZHANG, J.; ZHOU, X.; XU, D.; ZHENG, J.; ZHANG, J. **DNA cleavage system of nanosized graphene oxide sheets and copper ions**. ACS nano, v. 4, n. 12, p. 7169-7174, 2010.

ROMANI, E. C. **Incorporação de boro em grafeno em camada simples crescido por CVD utilizando precursor líquido**. Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio, 2015.

SÁ, T. **Crescimento de "multicamadas" de grafeno epitaxial em substratos de SiC a pressão atmosférica**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos** Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. **Production, properties and potential of graphene**. Elsevier, 2010.

SOUZA, R. **Célula Fotovoltaica – O Guia Técnico Absolutamente Completo**. 2017.

SPRINKLE M.; HICKS J.; TEJEDA A.; TALEB-IBRAHIMI A.; FEVRE P.; BERTRAN F.; CLARK M.; SOUKIASSIAN P.; MARTINOTTI D. **Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC (0001) surface; structure and electronic properties**. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHASS, K. A., KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; RUOFF, R. S. **Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide**. carbon, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. **Graphene based new energy materials.** *Energy & Environmental Science*, 4, 1113-1132, 2011.

THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (United Kingdom) (Org.). **The story of graphene.** Disponível em: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>. Acesso em: 21 abr, 2019.

TUNG V. C.; HUANG J. H.; KIM J.; SMITH A. J.; CHU C. W.; HUANG J. **Sticky interconnect for solution-processed tandem solar cells.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 24, p. 9262-9265, 2011.

VILLELA, M. **Brasil ganha o primeiro centro de pesquisas em Grafeno da América Latina.** 2016. Disponível em: <http://noticiasmineracao.mining.com/2016/02/25/brasil-ganha-o-primeiro-centro-de-pesquisas-em-grafeno-da-america-latina/>. Acesso em: 21 abr. 2019.

WAN, X.; LONG, G.; HUANG, L.; CHEN, Y. et al. **Graphene—a promising material for organic photovoltaic cells.** *Advanced Materials*, v. 23, n. 45, p. 5342-5358, 2011.

WANG, H.; HE, D.; WANG, Y.; LIU, Z.; WU, H.; WANG, J. **Organic photovoltaic devices based on graphene as an electron- acceptor material and P3OT as a donor material.** *physica status solidi (a)*, v. 208, n. 10, p. 2339-2343, 2011.

WANG, Y.; TONG, S. W.; XU, X. F.; ÖZYILMAZ, B.; LOH, K. P. **Graphene: Interface Engineering of Layer- by- Layer Stacked Graphene Anodes for High- Performance Organic Solar Cells** (*Adv. Mater.* 13/2011). *Advanced Materials*, v. 23, n. 13, p. 1475-1475, 2011.

WEI, D.; KIVIOJA, J. **Graphene for energy solutions and its industrialization.** *Nanoscale*, 5, 10108-10126, 2013.

XU, C.; XU, B.; GU, Y.; XIONG, Z.; SUN, J.; ZHAO, X. S. **Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage.** *Energy & Environmental Science*, 6, 1388-1414, 2013.

XUE, J.; RAND, B. P.; UCHIDA, S.; FORREST, S. R. **A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell.** *Advanced Materials*, v. 17, n. 1, p. 66-71, 2005.

YAMAMOTO, N. **Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.** 2014.

YIN, Z.; ZHU, J.; HE, Q.; CAO, X.; TAN, C.; CHEN, H.; ZHANG, H. **Graphene-based materials for solar cell applications**. *Advanced energy materials*, v. 4, n. 1, p. 1300574, 2014.

ZANG X.; LI P.; CHEN Q.; WANG K.; WEI J.; WU D.; ZHU H. **Evaluation of layer-by-layer graphene structures as supercapacitor electrode materials**. *Journal of Applied Physics*, 2014.