

Bolsista: Ígor Grillo Peternella – igor.feq@hotmail.com

Orientadora: Ana Flávia Nogueira – anaflavia@iqm.unicamp.br

Instituto de Química – Unicamp

Agência financiadora: PIBIC – Unicamp – SAE

Palavras chave: Células Solares Sensibilizadas por Corante - Grafeno - MoS<sub>2</sub> - WS<sub>2</sub> - BN

## Introdução

As células solares sensibilizadas por corantes ou DSSC, *Dye Sensitized Solar Cell*, foram desenvolvidas por O'Regan e Grätzel. No interior do dispositivo, há uma camada de óxido mesoporoso composto de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, junto a uma camada de corante sensibilizador o qual, geralmente, é um complexo de rutênio. Assim, um filme sensibilizado é formado. Tal filme é depositado sobre um substrato condutor que consiste em uma placa de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Um eletrólito contendo um solvente orgânico e o par redox iodeto/triiodeto (I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup>) é depositado sobre o filme sensibilizado junto a um contra-eletródo de platina. Por fim, fecha-se o dispositivo com vidro FTO como mostra a figura 1:

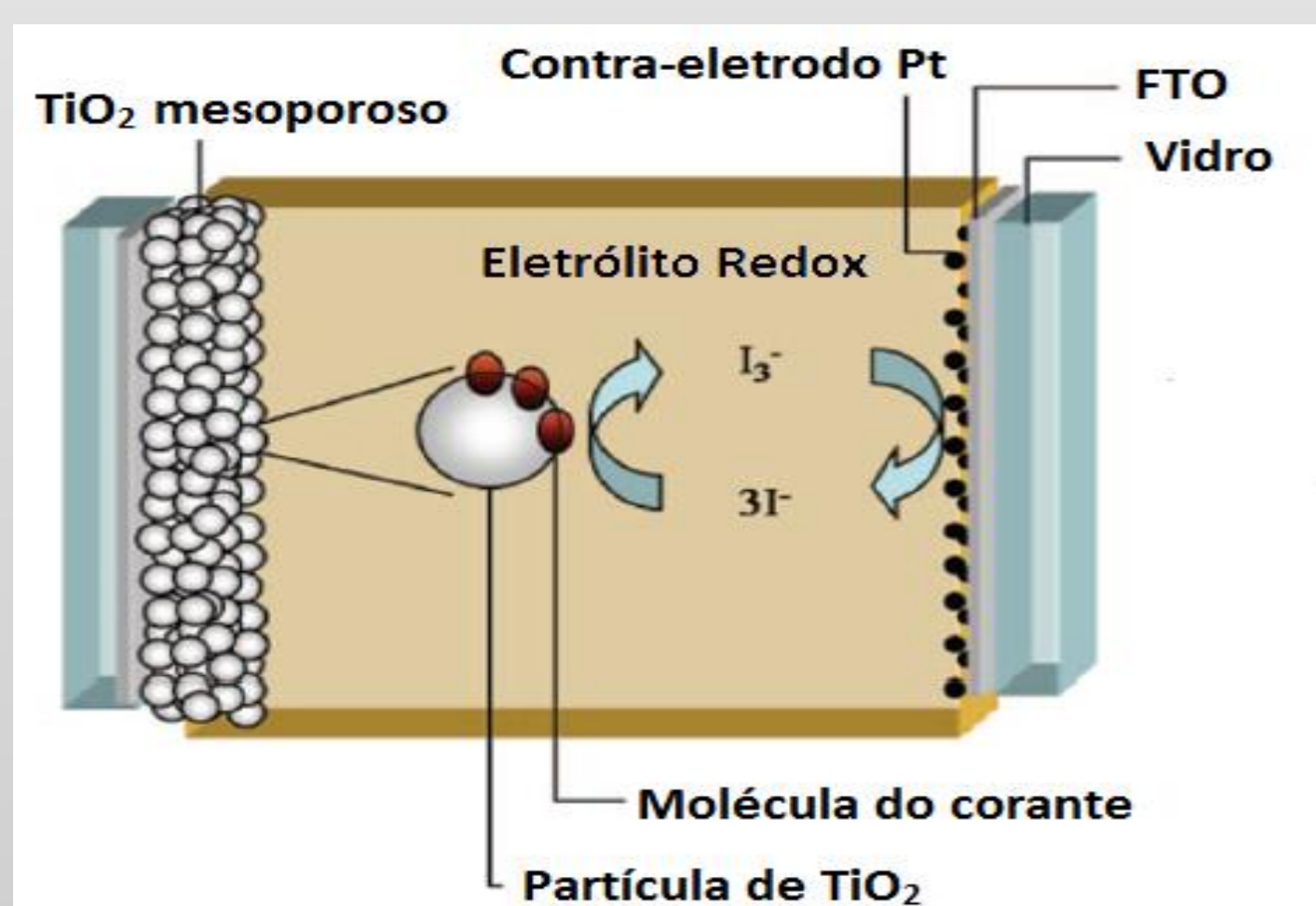


Figura 1. Esquema de uma DSSC.

O funcionamento de tais dispositivos é baseado no efeito fotovoltaico que ocorre no corante o qual tem seus elétrons excitados com a luz solar. Tais elétrons são injetados na banda de condução do semiconductor TiO<sub>2</sub>. Para o corante não se desestabilizar, este tem seus elétrons regenerados pelo par redox I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> que cede elétrons ao corante excitado. Assim, os elétrons que foram injetados na banda de condução de TiO<sub>2</sub> se difundem através deste filme nanocrystalino até o circuito externo. Por fim, os elétrons retornam de tal circuito regenerando o par redox para que este também não se desestabilize e possa regenerar o corante.

Contudo, o desempenho das DSSCs são bastante limitados devida a uma má difusão eletrônica que ocorre no filme de TiO<sub>2</sub>. Tal fato resulta de reações indesejadas como a dos elétrons da banda de condução do TiO<sub>2</sub> que se recombinam com o próprio corante ou com o par redox ao invés de seguir para o circuito externo. Além disso, os elétrons podem encontrar falhas entre as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> chamadas de *traps*. Neste contexto, o grafeno, material que é uma forma alotrópica do carbono formado por carbonos hibridizados sp<sup>2</sup> e com uma estrutura tipo favo de mel, é conhecido por suas propriedades condutoras e mostrou resultados positivos quando aplicado junto ao filme de TiO<sub>2</sub> [1] uma vez que o grafeno consegue direcionar melhor o fluxo eletrônico. Baseado nisto, é natural que outros materiais sejam aplicados para melhor a condução eletrônica em células DSSC, como derivados inorgânicos do grafeno que possuem propriedades similares. Portanto, o objetivo deste trabalho é explorar novos métodos de produção de derivados inorgânicos do grafeno para futuros testes em DSSCs. Os derivados inorgânicos do grafeno estudados foram os compostos lamelares WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> e BN.

## Metodologia

Para a produção de WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, e BN análogos do grafeno foram utilizadas adaptações dos métodos propostos por C. N. R. Rao et al. [2], [3], [4]

### Método 1 – MoS<sub>2</sub> WS<sub>2</sub>:

Para a produção de MoS<sub>2</sub> lamelar, foram misturados MoO<sub>3</sub> com KSCN em diversas proporções dentro de autoclaves e, em seguida, submetido a condições hidrotérmicas a 453 K e por 24 horas. Para a produção de WS<sub>2</sub> lamelar, um método análogo foi realizado, porém, utilizando óxido de tungstênio no lugar de óxido de molibdênio.

### Método 2 – BN:

Para a produção de BN lamelar, foram misturados proporções conhecidas de ácido bórico, uréia e água. Tal sistema foi mantido a 65 °C por 24h até toda água evaporar. Em seguida, o produto rígido obtido foi moído de maneira a obter finos cristais, os quais foram depositados ao longo de um forno cilíndrico sob fluxo de argônio para a reação ocorrer em atmosfera inerte, a 1173 K e por 5 horas.

### Método 3 – WS<sub>2</sub>:

Para produção de WS<sub>2</sub> lamelar, ácido tungstico e tiourea foram misturados em proporções conhecidas e moídos até obter um pó amarelo. Em seguida, tal produto foi colocado em uma mufla com atmosfera inerte e permaneceu por 3 horas a 773 K.

Todos os produtos foram armazenados em uma *Glove box*. Os produtos finais foram caracterizados por difração de raios-X e Espectroscopia Raman.

## Resultados e discussão

Para a produção de MoS<sub>2</sub>, foi realizado o método 1. As figuras 1 e 2 mostram os resultados para duas diferentes proporções de MoO<sub>3</sub> e KSCN. Foram utilizados 1mmol MoO<sub>3</sub> : 2,5 mmol KSCN (método 1a) e 1mmol MoO<sub>3</sub> : 5 mmol KSCN (método 1b).

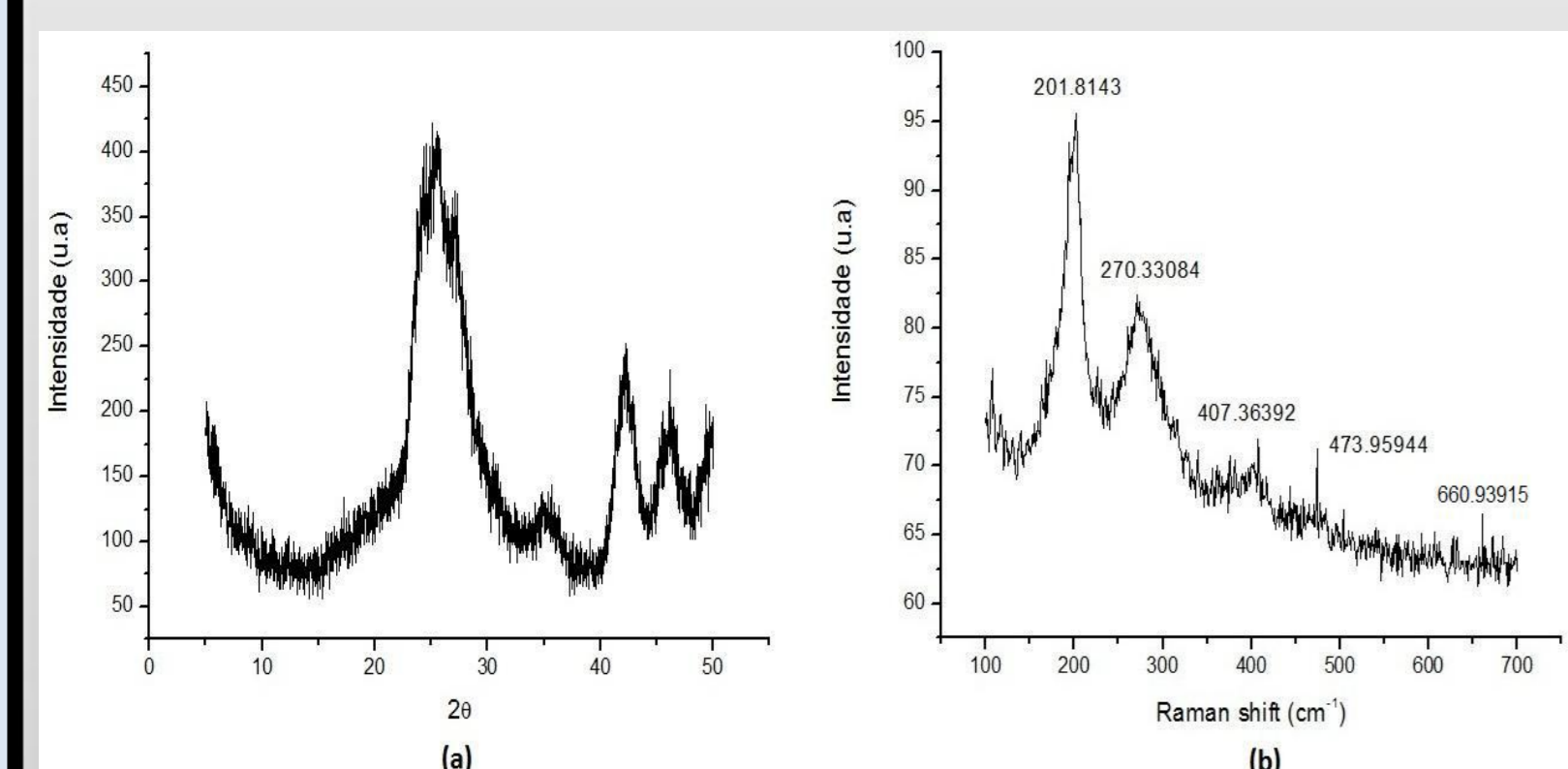


Figura 1. Resultados do método 1a para MoS<sub>2</sub>. (a): Difratograma de Raios-X (b):Espectroscopia Raman.

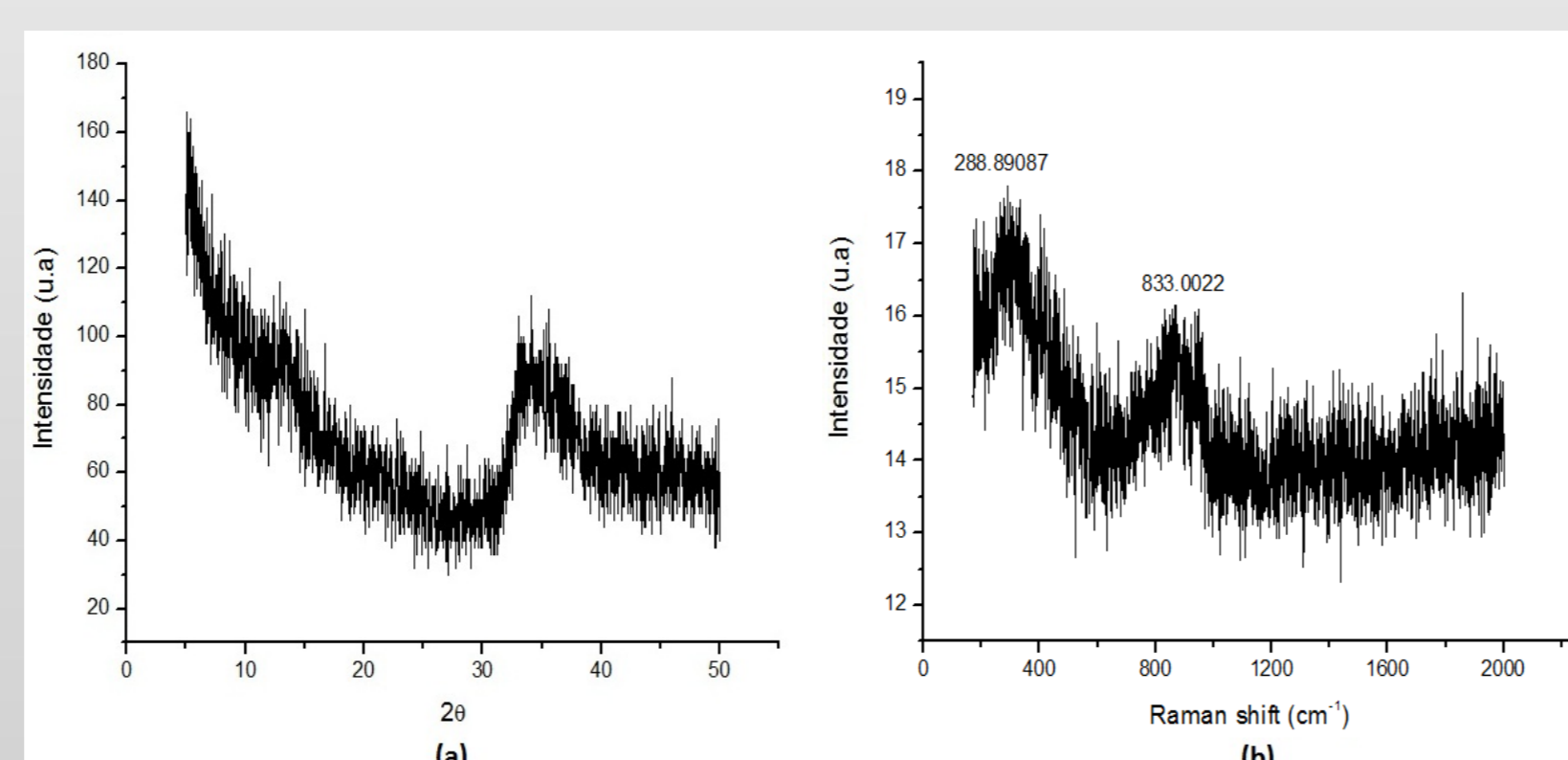


Figura 2. Resultados do método 1b para MoS<sub>2</sub>. (a): Difratograma de Raios-X (b):Espectroscopia Raman.

Segundo a literatura, um plano (002) situado entre 10° e 20° (2θ), não é exibido em amostras de WS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> com 5 ou menos lamelas, isto é, materiais considerados tipo grafeno [3]. Analisando o DRX da amostra produzida pelo método 1 na figura 1a, verifica-se que a intensidade do sinal é sempre bastante baixa e com ruídos além de mostrar a ausência do plano (002). Entretanto, não é possível identificar outros picos pois C. N. R. Rao et al. mostra apenas o intervalo de 10° e 20° em seu artigo. Além disso, picos parecidos com os do MoS<sub>2</sub> bulk não foram observados. Na análise do espectro Raman, apresentado na figura 1b, nota-se a presença de bandas em torno de 202 cm<sup>-1</sup>, 270 cm<sup>-1</sup>, 407 cm<sup>-1</sup>, 474 cm<sup>-1</sup> e 660 cm<sup>-1</sup> e que diferem do esperado que seriam duas bandas em torno de 406 cm<sup>-1</sup> e 381 cm<sup>-1</sup> devido aos modos vibracionais A1g e E2g do MoS<sub>2</sub>.

Entretanto, o composto MoO<sub>3</sub> possui bandas evidentes em torno de 280 cm<sup>-1</sup>, 660 cm<sup>-1</sup> e 825 cm<sup>-1</sup> o que pode indicar que parte do MoO<sub>3</sub> inicial não reagiu. Pode, ainda, ter ocorrido a oxidação do produto final devido a ausência de uma atmosfera inerte no método realizado o que gerou resultados diferentes do esperado. O método 1b também mostrou resultados que diferem do desejado. Na análise do DRX, apesar da ausência esperada do plano (002), nenhum outro plano foi observado, como mostra o resultado da figura 2a. O espectro Raman da figura 2b mostra picos em torno de 288 cm<sup>-1</sup> e 833 cm<sup>-1</sup> que são bastante distantes dos modos vibracionais A1g e E2g do MoS<sub>2</sub> mas que, curiosamente, são bandas que também podem pertencer ao reagente inicial MoO<sub>3</sub>. Novamente, conclui-se que essa segunda tentativa também não obteve sucesso.

Para a produção de WS<sub>2</sub> lamelar, foram realizados os método 1 para WS<sub>2</sub> e o método 3. Os resultados do método 1, para todas as concentrações utilizadas, mostraram difratogramas de Raios-X idênticos ao de uma amostra de WO<sub>3</sub> bulk padrão. Logo, isto mostra que tal método não é eficaz para o WS<sub>2</sub> e que o composto inicial, WO<sub>3</sub>, não reagiu. Para tentar encontrar um novo método de produção de WS<sub>2</sub>, foi realizado o método 3 e que apresentou os resultados da figura 3.

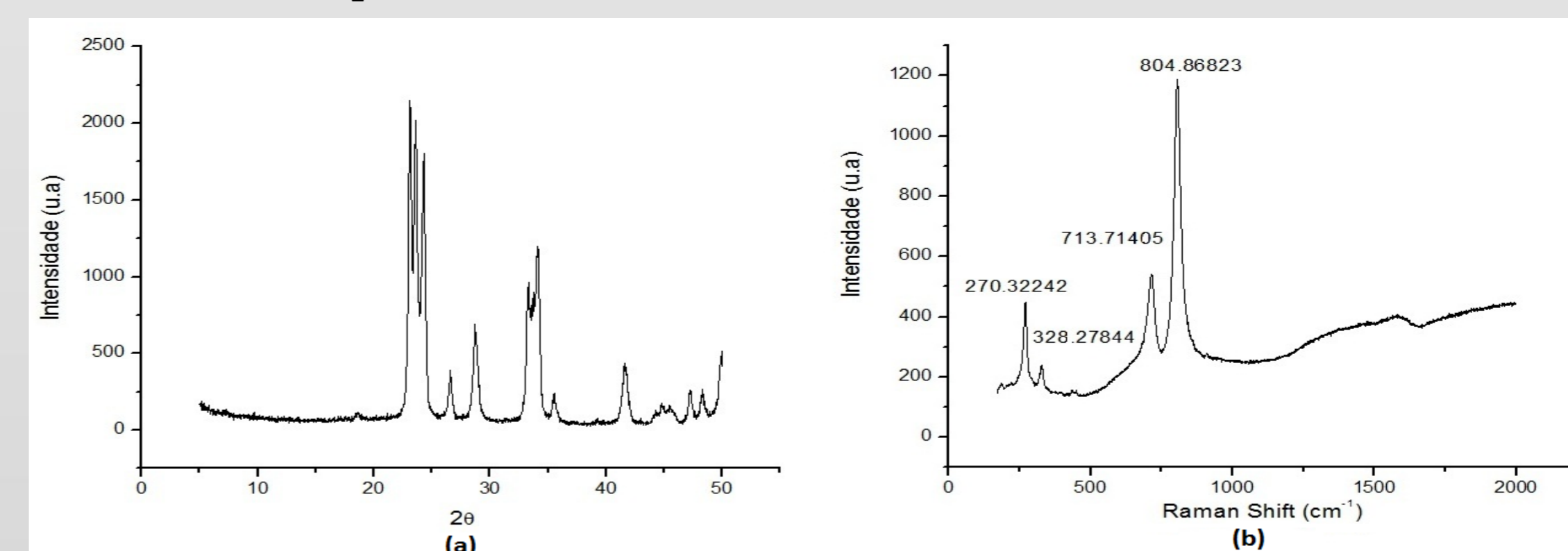


Figura 3. Resultados do método 3 para WS<sub>2</sub>. (a): Difratograma de Raios-X (b):Espectroscopia Raman.

Comparando tais resultados com a literatura, verifica-se que tanto o difratograma de raios-X quanto o espectro Raman mostraram resultados compatíveis com o composto WO<sub>3</sub> e não WS<sub>2</sub> desejado. As bandas do espectro Raman são bastante distantes das desejadas do composto WS<sub>2</sub> lamelar, que ficam em torno de 351 cm<sup>-1</sup> e 420 cm<sup>-1</sup>, mas são próximas das bandas características dos modos vibracionais dos cristais do composto WO<sub>3</sub>. Portanto, inesperadamente, os resultados levaram a crer que o produto final obtido não foi o WS<sub>2</sub> desejado, mas sim, WO<sub>3</sub>. Assim, o método 3 não foi efetivo.

Para a produção de BN tipo grafeno, foi realizado o método 2. Neste método, foi utilizado a proporção de 1 mol B(OH)<sub>3</sub> : 24 NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>. Os resultados são apresentados na figura 4.

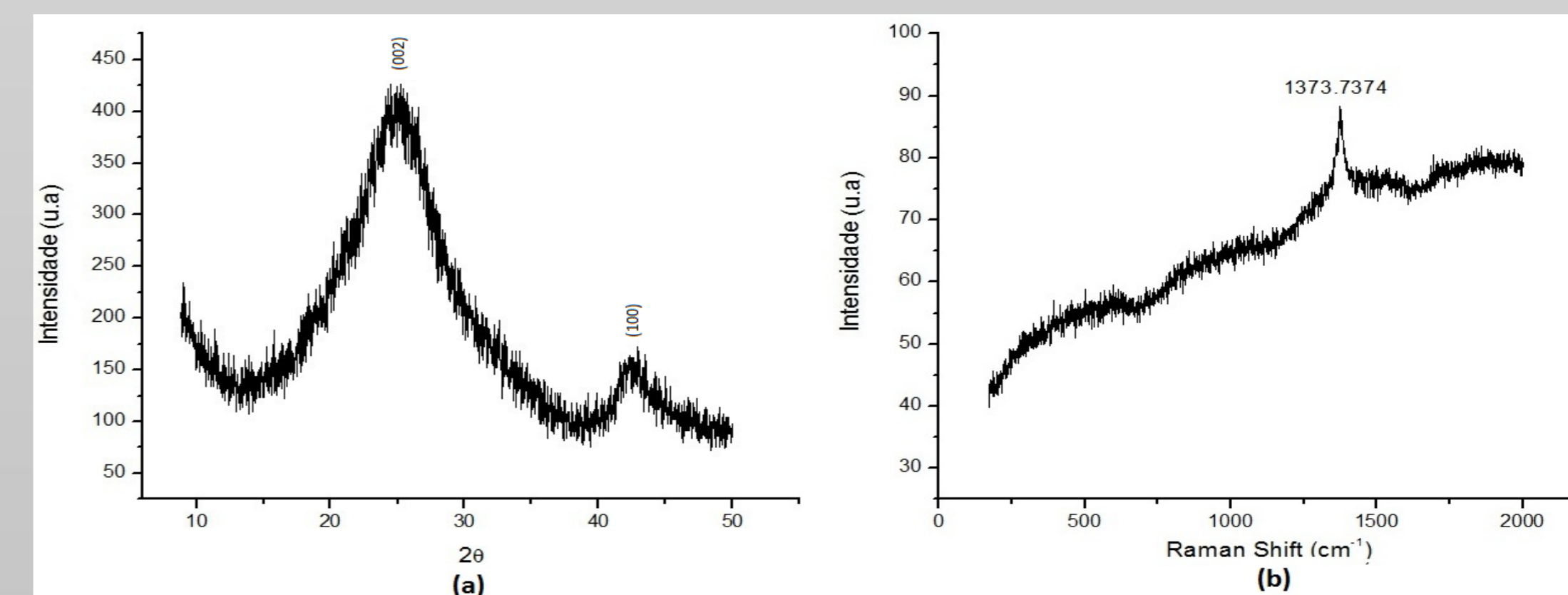


Figura 4. Resultados do método 2 para BN. (a): Difratograma de Raios-X (b):Espectroscopia Raman.

Analisando o resultado da figura 4a, verifica-se que o plano (002) característico do BN encontra-se presente o que é bastante desejado bem como seu outro plano (100) que é muito característico. Além disso, o espectro Raman da figura 4b mostra uma banda centrada em 1373 cm<sup>-1</sup> que é típica do modo vibracional tangencial E2g do composto BN. Portanto, os resultados indicam que o método 2 para síntese de BN tipo grafeno foi bem sucedida. Além disso, estudos realizados mostram que o número de lamelas de BN depende da proporção molar ácido bórico : ureia. Como foi utilizado a proporção 1 : 24, existe uma grande possibilidade do composto possuir de 4 a 6 lamelas, o que garante o produto ser tipo grafeno [4]. Por fim, como este método possui reações químicas definidas, verifica-se que a reação global para BN obteve um rendimento de, aproximadamente, 78%.

## Conclusões

As adaptações utilizadas nesta pesquisa não obtiveram sucesso com os métodos 1 e 3 o que impediu a produção de WS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> tipo grafeno. Nota-se, entretanto, que tais métodos foram realizados na ausência de uma atmosfera inerte apropriada de maneira que existe uma possibilidade de que os produtos finais tenham sido oxidados, o que mostra a importância da atmosfera inerte para a produção de derivados inorgânicos do grafeno. Contudo, existe, ainda, a possibilidade dos reagentes iniciais não terem reagido. Felizmente, o método 2 mostrou-se eficaz para a produção de BN, com resultados que concordam com a literatura e com um alto rendimento.

### Perspectivas Futuras:

O método 3 para produção de WS<sub>2</sub> deve ser modificado para ser executado em um forno cilíndrico sob fluxo de argônio, igual ao do método 2 para o BN, para ser realizado sob atmosfera inerte evitando possíveis oxidações. Dessa forma, uma nova síntese de WS<sub>2</sub> tipo grafeno poderia ser estudada e testada uma vez que ambos os métodos 1 e 3 falharam. Para a síntese de MoS<sub>2</sub>, novos métodos deverão ser estudados e adaptados como, por exemplo, o da clivagem mecânica ou a realização do método 1a sob atmosfera inerte. Poderia de realizadas tais modificações e junto com o composto BN que foi obtido com sucesso, a segunda etapa do projeto poderia ser iniciada de forma a aplicar tais materiais em matrizes de TiO<sub>2</sub> para futuros testes em células solares.

## Referências

- [1] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 242–251.
- [2] Rao, C. N. R.; Nag, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4244–4250.
- [3] Matte, H. S. S. Ramakrishna; Gomathi, A.; Manna, A. K.; Late, D. J.; Datta, R.; Pati, S. K.; Rao, C. N. R. *Angew. Chem. Int.* **2010**, *49*, 4059–4062.
- [4] Nag, A.; Raidongia, K.; Hembram K. P. S. S.; Datta, R.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1539–1544.