

## **INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO EM FILMES DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA CONTATOS ELÉTRICOS EM CÉLULAS SOLARES**

### **INFLUENCE OF REDUCTION TEMPERATURE IN REDUCED GRAPHENE OXIDE FILMS FOR ELECTRICAL CONTACTS IN SOLAR CELLS**

**ANDREZA MENEZES LIMA**

Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ, Brasil  
andrezamenezeslima@gmail.com

**GÉSSICA SEARA FARIA**

Mestre em Ciência dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
gessica.seara.faria@gmail.com

**RODRIGO AMARAL DE MEDEIRO**

Doutor em Ciência dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
digfisc@gmail.com

**LEILA ROSA DE OLIVEIRA CRUZ**

Doutora em Engenharia Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
leilacruz@ime.eb.br

**WAGNER ANACLETO PINHEIRO**

Doutor em Ciência dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
anacleto@ime.eb.br

#### **RESUMO**

No presente artigo são apresentados e discutidos resultados relativos à influência da temperatura de redução em filmes depositados por spray de óxido de grafeno (GO) e de óxido de grafeno reduzido quimicamente (rGO). O aumento da temperatura resultou em um maior grau de empolamento dos filmes de GO comparativamente aos de rGO, principalmente em temperaturas mais elevadas, devido à decomposição de grupos funcionais. Contudo, esse mesmo aumento da temperatura também resultou em uma diminuição da resistência elétrica dos filmes. Assim, buscou-se determinar uma temperatura em que houvesse menor grau de empolamento e resistência elétrica, a fim de produzir contatos elétricos traseiros adequados para células solares.

**Palavras-chave:** Deposição por spray. Células solares de CdS/CdTe. Óxido de grafeno. Óxido de grafeno reduzido.

#### **ABSTRACT**

In this paper, results about the influence of the reduction temperature on films deposited by spray of graphene oxide (GO) and chemically reduced graphene oxide (rGO) are presented and discussed. The increase in temperature resulted in more blistering of GO films compared to rGO, especially at higher temperatures due to the decomposition of functional groups. However, this same temperature increasing also resulted in a decrease in the electrical resistance of the films. Thus,

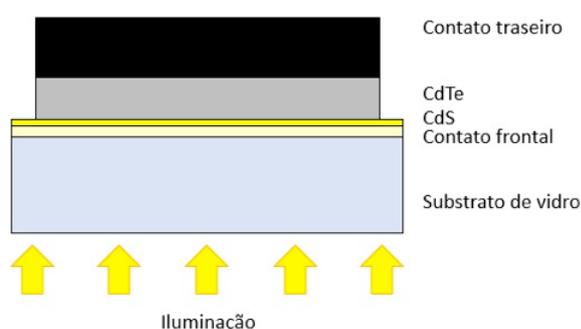
it was sought to determine a temperature in which there was lower degree of blistering and electrical resistance, to produce suitable back electrical contacts for solar cells.

**Keywords:** Spray deposition. CdS / CdTe solar cells. Graphene oxide. Reduced graphene oxide.

## 1. INTRODUÇÃO

Intoxicação é causada pela ingestão, inalação ou exposição. Uma das etapas de maior discussão na comunidade científica na pesquisa de células de CdS/CdTe é a obtenção de um contato traseiro adequado, que produza células de alta eficiência e de alta estabilidade. O contato traseiro, na configuração de uma célula (Fig. 1), é, geralmente, a última camada depositada, e tem a função de permitir o fluxo, com o mínimo de resistência elétrica, dos portadores de carga positivos (buracos). Um metal com função-trabalho alta o suficiente para produzir um contato com a camada de CdTe não existe, o que resulta em barreira de contato, diminuindo a eficiência da célula. Os contatos geralmente são formados por camadas de grafite, cobre, telureto de mercúrio e outros (ROMEIO et al., 2014; LEE et al., 2017). Liang et al. (2012) produziram contato traseiro com grafeno e nanofios de cobre, alcançando uma eficiência de 12%. Em outro trabalho, aplicou-se grafeno como contato traseiro em células de CdS/CdTe, alcançando eficiência do dispositivo de 9,1%, conforme BI et al. (2011). A função-trabalho e a resistividade de filmes de óxido de grafeno reduzido (rGO – *reduced graphene oxide*) pode ser variada por meio de tratamentos de redução do óxido de grafeno (GO – *graphene oxide*), o que indica a possibilidade de aplicação como contato traseiro em células solares (SYGELLOU et al., 2015).

Figura 1 – Configuração de uma célula de CdS/CdTe.



Uma das formas de produzir filmes de grafeno é por meio da deposição por spray, que é um método amplamente aplicado na indústria, facilmente adaptável para produções em larga escala, capaz de recobrir diversos substratos, de variados formatos e com grande variabilidade de parâmetros, permitindo a obtenção de filmes com distintas morfologias. O aparato da técnica abrange uma pistola de spray ou um aerógrafo e um gás para transporte da solução. Se comparado a outros métodos de deposição, é extremamente simples e de baixo custo (TONG et al., 2013).

No presente trabalho, foi estudada a influência do tratamento térmico nas propriedades elétricas de filmes de rGO produzidos a partir de dispersões de GO e rGO/PSS, conforme detalhado nas seções posteriores.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As dispersões de GO foram produzidas por meio do método de Hummers modificado (ROURKE et al., de 2011). Basicamente, 5 g de grafite (Graflake 99550, da Nacional de Grafite) foram misturados a 4,5 g de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$  P.A., da Vetec) e 169 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  P.A. 98% B Herzog) sob agitação magnética por 2 h, iniciando a etapa de intercalação. A etapa de oxidação iniciou-se com a adição de 22,5 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  99,3% Vetec) em doze partes iguais, durante 2 h, mantendo-se a agitação magnética e resfriamento com gelo. Esta etapa teve uma duração total de 7 dias. Iniciou-se, em seguida, a etapa de esfoliação, com o gotejamento de 605 ml de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 5% durante 1 h e agitação magnética por mais 3 h. A oxidação foi finalizada por meio da incorporação de 16,5 g de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , da Vetec) a 30% em volume e prosseguimento da agitação por 2 h. Continuou-se a etapa de esfoliação e iniciou-se a lavagem com a adição de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 3% e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 0,5% (15,8 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7,8 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 476,4 ml de água deionizada), mantendo-se a mistura sob agitação magnética por 12 h. Após esse período, 12 lavagens com adições de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 3% e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 0,5% foram realizadas na centrífuga Hettich Centrifugen rotina 420R, a 9300 rpm, com 4 tubos de 250 ml. Mais 5 lavagens com água deionizada foram efetuadas na mesma centrífuga. Por fim, foi realizado procedimento de filtragem a vácuo para eliminação de grafite não oxidado.

Com o objetivo de depositar filmes reduzidos quimicamente de óxido de grafeno, foi realizado procedimento de redução química por meio da adição de 10 ml de GO com 2,0 mg/ml (20 mg de GO), 0,67 ml

de poli (4-estirenosulfonato de sódio) (PSS a 30% p., da Sigma-Aldrich, correspondendo a 200 mg de PSS), 0,14 g de ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> P.A., 99%, da Synth) e 0,3 ml de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH P.A. a 29%, da Vetec), para atingir pH de cerca de 10. A mistura foi mantida a 80°C por 72 h; após esse período, foram realizadas etapas de lavagem com água deionizada por 5 vezes, para eliminação de excesso de PSS, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> e NH<sub>4</sub>OH. O resultado final foi a produção de uma dispersão de rGO/PSS, com folhas de rGO envolvidas por PSS, o que garante uma estabilidade da dispersão coloidal, sem agregação.

Para deposição por spray, um aerógrafo Steula BC 66-08, possuindo bico com furo de 0,8 mm, foi empregado, com a montagem do sistema realizada no Laboratório de Filmes Finos do IME. Um substrato de vidro foi posicionado horizontalmente em uma placa quente e o aerógrafo verticalmente. Nitrogênio comprimido de alta pureza 99,998%, da White Martins, foi empregado como gás de arraste. Os parâmetros para deposição foram: concentração 1 mg/ml; pressão 20 psi; distância do equipamento até substrato 20 cm; temperatura do substrato de 250°C; tempo de deposição variável de 1 s e 3 s; tempo entre deposições 30 s e número de camadas variável: 5, 30 e 40. As amostras mais uniformes visualmente produzidas foram nomeadas como rGO/PSSA (tempo de deposição de 1 s e número de camadas: 40), rGO/PSSB (tempo de deposição de 1 s e número de camadas: 30), GOC (tempo de deposição de 1 s e número de camadas: 40) e GOD (tempo de deposição de 3 s e número de camadas: 5).

Após a deposição por spray, os filmes de GO e rGO/PSS foram reduzidos termicamente. Para os filmes de GO, após a redução, foram obtidos filmes de óxido de grafeno reduzido termicamente (nomeados como trGO - *thermally reduced graphene oxide*). As temperaturas de redução utilizadas foram de 350°C, 450°C e 550°C. Os filmes de rGO/PSS, que também passaram por tratamento térmico, foram denominados apenas como rGO.

Os filmes produzidos foram caracterizados quanto à espessura (Dektak 150, da Veeco) e à resistência de folha (equipamento Hall HL 5500, da BIO-RAD). A partir das dispersões de GO e rGO/PSS, foi realizada a caracterização por termogravimetria (analisador termogravimétrico TGA Q-500, da TA Instruments) para verificar o efeito da temperatura na variação de massa das amostras e correlacionar com possíveis processos de decomposição. As amostras foram analisadas até 800°C, em uma atmosfera controlada de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são mostradas as amostras produzidas com a variação de parâmetros citada. É possível verificar uma relativa baixa dispersão na espessura das amostras, para cada condição de deposição utilizada.

Tabela 1 – Variação da espessura com a variação da temperatura de redução e variação das condições de deposição utilizadas.

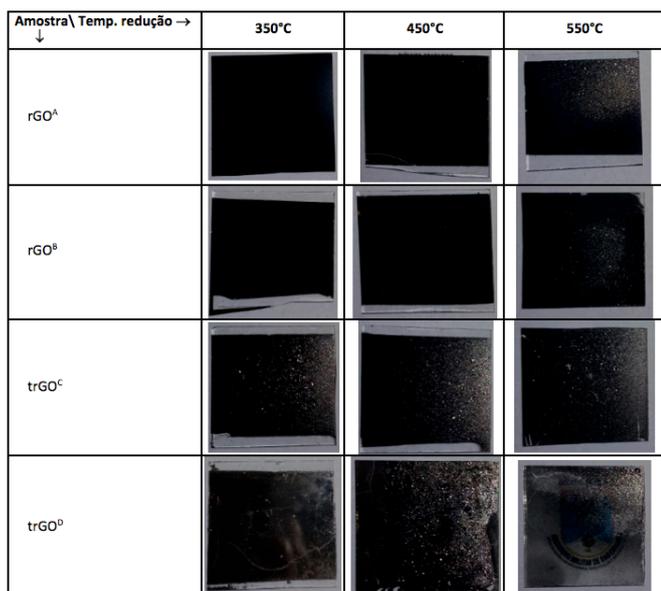
Amostra \ Temp. redução →	350°C	450°C	550°C
	Espessura (nm)	Espessura (nm)	Espessura (nm)
rGO <sup>A</sup>	702,99±134,45	784,29±35,99	787,44±127,89
rGO <sup>B</sup>	473,78±131,32	500,66±14,19	404,45±108,75
trGO <sup>C</sup>	701,56±146,08	705,03±30,97	697,76±144,89
trGO <sup>D</sup>	150,24±62,47	160,23±5,49	118,09±22,19

Os filmes de rGO apresentaram um bom comportamento com a redução térmica, sem efeitos de empolamento visível até 450°C, como mostrado na Fig. 2. O empolamento, contudo, é visível nas amostras de GO nas temperaturas analisadas, assim como nas de rGO tratadas a 550°C. Esse empolamento pode ser correlacionado com a decomposição de grupos funcionais e eliminação de água adsorvida. A decomposição em altas temperaturas pode ser tão excessiva, que pode resultar em uma completa deterioração do filme, como visto na Figura 2 para a amostra de trGO<sup>D</sup>, reduzida a 550°C.

Essa decomposição pode ser mais bem entendida por meio dos resultados de TGA, como mostrado na Fig.3.

Para o GO, percebe-se uma grande primeira perda de massa registrada abaixo de 100°C. Segundo PAREDES et al. (2008), esta perda de massa é atribuída à remoção de água adsorvida. Outro decréscimo de massa é observado na faixa de 200°C. De acordo com PAREDES et al. (2008) e CHEN et al. (2013), esta perda refere-se à eliminação de grupos funcionais oxigenados menos estáveis presentes nas folhas de GO. Observa-se mais uma perda de massa entre 230°C até a região de 700°C. PAREDES et al. (2008) relacionam esta perda com a remoção de grupos funcionais mais estáveis. Portanto, o empolamento nos filmes de GO pode ser associado à perda de água e grupos funcionais oxidados.

Figura 2 – Fotografias das amostras produzidas com a variação da temperatura de redução e variação das condições de deposição utilizadas.

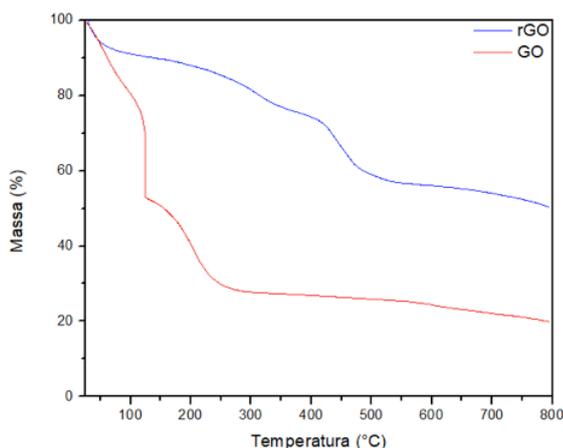


amostra trGO<sup>D</sup>, o que pode ser explicado pela maior decomposição do filme em temperaturas elevadas, como 550°C. Nota-se que a amostra de trGO<sup>C</sup>, de maior espessura quando comparada à trGO<sup>D</sup>, apresenta menores valores de resistência, mesmo quando comparadas às de rGO. Isso poderia ser explicado pela presença do polímero PSS, que não é totalmente decomposto (como corroborado pelos resultados de TGA), nas amostras de rGO<sup>A</sup> e rGO<sup>B</sup>. A temperatura de 450°C mostrou-se aquela em que houve um melhor compromisso de baixa resistência elétrica e baixo ou nenhum grau de empolamento. Os filmes, com exceção do rGO<sup>D</sup>, mostraram resistências de folha menores que 500 Ω / □ podendo ser aplicados como contatos elétricos traseiros em células solares.

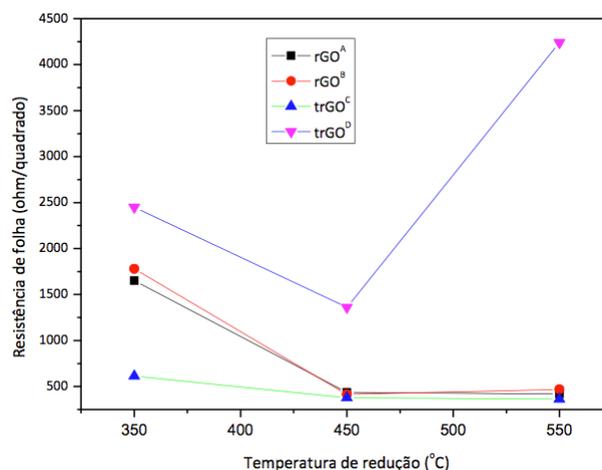
Figura 4 – Variação da resistência de folha com a temperatura de redução para filmes de rGO e trGO depositados por spray.

Para o rGO/PSS observa-se uma confirmação do processo de redução, já que o material apresenta perda de massa muito pequena em regiões de menor temperatura, diferente do observado para o GO. De acordo com PRUNA et al. (2013), essa menor perda de massa indica menor quantidade de água adsorvida no material. Ainda segundo o mesmo autor, a estabilidade térmica até 400°C indica que a remoção dos grupos funcionais de oxigênio foi bem-sucedida.

Figura 3 – Análise termogravimétrica das amostras de GO e rGO/PSS produzidas.



As medidas de resistência de folha das amostras produzidas com a variação da temperatura de redução são mostradas na Fig. 4. Observa-se uma tendência de diminuição da resistência com o aumento da temperatura, resultado similar ao encontrado por Wang et al. (2010). A exceção se dá apenas para a



#### 4. CONCLUSÕES

Foram depositados filmes por spray a partir de dispersões de GO e rGO, com possibilidade de aplicação como contatos traseiros em células solares de CdS/CdTe. Os filmes de GO, após tratamento térmico na faixa de 350 a 550°C, mostraram maior grau de empolamento, devido à decomposição de grupos funcionais oxidados e liberação de água adsorvida. Os de rGO apresentaram menor grau de empolamento.

A temperatura de redução de 450°C permitiu obter filmes com o melhor compromisso entre menor grau de empolamento e menor resistência elétrica, tanto para os de rGO como de trGO. Foram obtidos valores de resistência de folha inferiores a 500 Ω / □, permitindo a aplicação dos filmes como contatos elétricos traseiros em células solares de CdS/CdTe.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Nacional de Grafite pelo fornecimento do grafite utilizado como matéria-prima para realização deste trabalho, ao Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN1) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ) pelas medidas de TGA, ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pela realização da centrifugação das amostras e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS

- BI, H.; HUANG, F.; LIANG, J.; TANG, Y.; LU, X.; XIE, X.; JIANG, M. Large-scale preparation of highly conductive 3D graphene and its applications in CdTe solar cells. *J. Mater. Chem.*, v. 21, p. 17366-17370, out. 2011.
- CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, v. 64, p. 225-229, jul. 2013.
- LEE, T.; EBONG, A. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, p. 1286-1297, abr. 2017.
- LIANG, J.; BI, H.; WAN, D.; HUANG, F. Novel Cu nanowires/graphene as the back contact for CdTe solar cells. *Adv. Func. Mat.*, v. 22, n. 6, p. 1267-1271, jan. 2012.
- PAREDES, J.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, v. 24, p. 10560-10564, ago. 2008.
- PRUNA, A.; PULLINI, D.; BUSQUETS, D. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, p. 1605-1616, abr. 2013.
- ROMEO, N.; BOSIO, A.; MENOSSI, D.; ROMEO, A.; ARAMINI, M. Last progress in Cdte/CdS thin film solar cell fabrication process. *Energy Procedia*, v. 57, p. 65-72, nov. 2014.
- ROURKE, J.; PANDEY, P.; MOORE, J.; BATES, M.; KINLOCH, I.; YOUNG, R.; WILSON, N. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, p. 3173-3177, fev. 2011.
- SYGELLOU, L.; VISKADOUROS, G.; PETRIDIS, C.; KYMAKIS, E.; GALIOTIS, C.; TAIS, D.; STRATAKIS, E. Effect of the reduction process on the field emission performance of reduced graphene oxide cathodes. *RSV Advances*, v. 5, p. 53604-53610, jun. 2015.
- TONG, Y.; BOHM, S.; SONG, M. Graphene based materials and their composites as coatings. *Austin Journal of nanomedicine & Nanotechnology*, v. 1, p. 1003-1019, dez. 2013.
- WANG, S.; GENG, Y.; ZHENG, Q.; KIM, J. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon*, v. 48, p. 1815-1823, jan. 2010.