UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

ISABELA CUSTÓDIO MOTA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIVINILCARBAZOL E ÓXIDO DE GRAFITE-ZnO

Rio de Janeiro 2017

ISABELA CUSTÓDIO MOTA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIVINILCARBAZOL E ÓXIDO DE GRAFITE-ZnO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Dra. Maria de Fátima Vieira Marques

Rio de Janeiro 2017

CIP - Catalogação na Publicação

Mota, Isabela Custódio
M917p
Preparação e caracetização de nanocompósitos de polivinilcarbazol e óxido de grafite-ZnO / Isabela Custódio Mota. -- Rio de Janeiro, 2017. 93 f.
Orientadora: Maria de Fátima Vieira Marques. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.
1. Polivinilcarbazol. 2. Célula Solar. 3. Nanocompósito. I. Marques, Maria de Fátima Vieira, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ISABELA CUSTÓDIO MOTA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIVINILCARBAZOL E ÓXIDO DE GRAFITE-ZnO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 24/07/2017.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora Prof^a Dra. Maria de Fátima Vieira Marques IMA-Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof Dr. Emerson Oliveira da Silva IMA-Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof^a Dra. Leticia Quinello Pereira SENAI CETIQT

rata Ontoin ficas

Prof^a Dra. Renata Antoun Simão PEMM-Coppe-UFRJ

Dedico este trabalho aos meus pais Cesar e Maria Aparecida, com todo o meu amor e gratidão, por tudo o que fizeram por mim, principalmente por todo esforço realizado para que eu concluísse a minha formação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por terem me dado educação, valores e terem me ensinado a caminhar. À eles que muitas vezes deixaram de viver seus sonhos para que eu pudesse viver o meu, partilho a alegria deste momento.

À minha família, por me proporcionarem crescer em um ambiente onde a educação e os estudos são extremamente valiosos.

Ao meu noivo Breno, por acreditar em mim e me dar força e incentivo nos momentos mais difíceis.

Aos meus sogros Walter e Fátima, por fazerem eu me sentir em casa e me apoiar como se fossem meus pais.

Aos meus colegas do laboratório J-122 por proporcionar uma ambiente favorável para o meu crescimento, me dando todo o suporte necessário para o desenvolvimento do trabalho.

À minha orientadora Professora Maria de Fátima pela oportunidade, por acreditar na minha capacidade e por compartilhar os conhecimentos acumulados ao longo de sua carreira. Sou extremamente grata pela excelente orientação durante esse tempo.

Aos Professores Emerson Silva, Letícia Pereira e Renata Simão por terem aceitado participar da banca de defesa de dissertação.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas por realizar as análises de Espectrometria de Absorção no Ultravioleta-Visível.

Ao Centro de Tecnologia Mineral pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Instituto Militar de Engenharia por realizar as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Associação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

O uso de polímeros conjugados semicondutores como componentes de dispositivos fotovoltaicos de heterojunção oferece vantagens significativas em relação aos materiais inorgânicos existentes em termos de facilidade de processamento, formação de grandes áreas de superfície e baixos custos. Neste trabalho, o polivinilcarbazol (PVK) foi utilizado em função da sua estabilidade térmica e por possuir uma excelente fotocondutividade, embora apresente propriedades condutoras limitadas. A fim de melhorar as propriedades elétricas, fotofísicas e térmicas desse material, foi realizada a polimerização in situ do monômero vinilcarbazol na presença de um híbrido inorgânico de óxido de grafite e óxido de zinco (GO-ZnO). O óxido de grafite foi obtido pelo método de Hummer modificado. O ZnO foi obtido por duas sínteses diferentes (hidrotérmica e sol-gel) para avaliar suas propriedades e morfologia. A morfologia das nanopartículas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM). Os picos de difração de raios X (XRD) característicos do óxido de grafite, do ZnO, e do polímero foram observados nos difratogramas. A estabilidade térmica do polímero e as mudanças obtidas com a adição das nanopartículas foram observadas por análise termogravimétrica (TGA). As curvas obtidas apresentaram apenas uma etapa de degradação acima de 400 °C para todos os nanocompósitos, comprovando a ausência de oligômeros. A Tg foi obtida por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Com exceção do PVK₃-ZnO SG, cuja Tg foi 216 °C, todos os outros nanocompósitos apresentaram Tg acima de 230 °C. A banda de energia óptica dos nanocompósitos foi calculada usando espectroscopia no ultravioleta visível no estado sólido e apresentou valores em torno de 3,3 eV. As polimerizações apresentaram um rendimento de cerca de 100%, que não diminuiu com a adição da nanocarga.

Palavras Chave: Polivinilcarbazol; célula solar, nanocompósito.

ABSTRACT

The use of semiconductor conjugated polymers as components of heterojunction photovoltaic devices offers significant advantages over existing inorganic materials in terms of ease of processing, formation of large surface areas and low costs. In this work, polyvinylcarbazole (PVK) was used as a function of its thermal stability and because of its excellent photoconductivity, although it has limited conducting properties. In order to improve the electrical, photophysical and thermal properties of this material, the in situ polymerization of the vinylcarbazole monomer was carried out in the presence of an inorganic hybrid of graphite oxide and zinc oxide (GO-ZnO). Graphite oxide was obtained by the modified Hummer method. ZnO was obtained by two different syntheses (hydrothermal and sol-gel) in order to evaluate its properties and morphology. The morphology of the nanoparticles was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The X-ray diffraction (XRD) peaks characteristic of graphite oxide, ZnO, and polymer could be observed in the diffractograms. The thermal stability of the polymer and the changes obtained with the addition of the nanoparticles were observed by thermogravimetric analysis (TGA). The obtained curves showed only one degradation step above 400 °C for all the nanocomposites, proving the absence of oligomers. Tg was obtained by differential scanning calorimetry (DSC). With the exception of PVK₃-ZnO SG, whose Tg was 216 °C, all other nanocomposites showed Tg above 230 °C. The optical energy band of the nanocomposites was calculated using visible ultraviolet spectroscopy in the solid state and presented values around 3.3 eV. The polymerizations showed a yield of almost 100%, which did not decrease with the addition of the nanocarga.

Keywords: Polyvinylcarbazole; Solar cell, nanocomposite.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	.11
2.	OBJETIVOS	.13
2.1.	OBJETIVO GERAL	.13
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	.13
3.	CONTRIBUIÇÃO	.14
4.	CONCEITOS TEÓRICOS	.14
4.1.	ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA	.14
4.2.	CÉLULAS SOLARES	.15
4.2.1.	Células Solares de Silício	.15
4.2.2.	Células Solares Poliméricas	.17
4.3.	FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO	.22
5.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.25
5.1.	POLIVINILCARBAZOL	.25
5.1.1.	Mecanismos de Obtenção de Polivinilcarbazol	.26
5.2.	NANOPARTÍCULA DE ÓXIDO DE ZINCO	.28
5.2.1.	Métodos de Obtenção do ZnO	.29
5.3.	GRAFENO	.35
5.3.1.	Métodos de Obtenção de Grafeno	.36
5.3.2.	Aplicações do Grafeno	.39
5.4.	HÍBRIDO DE ÓXIDO DE ZINCO COM GRAFENO	.41
5.4.1.	Métodos de Obtenção dos Híbridos	.42
5.5.	APLICAÇÕES DO HÍBRIDO EM CÉLULAS SOLARES POLIMÉRICAS	.43
5.5.1.	Nanocompósito de Polivinilcarbazol	.46
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	.47
6.1.	MATERIAIS	.47
6.2.	EQUIPAMENTOS	.48
6.3.	METODOLOGIA	.48
6.3.1.	Obtenção do Grafite Oxidado (GO) e Sonicado	.48
6.3.2.	Obtenção do ZnO pelo Método Hidrotérmico (ZnO H)	.49
6.3.3.	Obtenção do ZnO pelo Método Sol-Gel (ZnO SG)	.49
6.3.4.	Obtenção do Híbrido pelo Método Hidrotérmico (GO-ZnO H)	.50
6.3.5.	Obtenção do Híbrido pelo Método Sol-Gel (GO-ZnO SG)	.50
6.3.6.	Síntese do Polivinilcarbazol	.50

6.3.7.	Obtenção dos Nanocompósitos de Polivinilcarbazol por Polimerização	In		
Situ na Presença das Nanopartículas				
7.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS	52		
7.1.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)	52		
7.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	52		
7.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRASMISSÃO (TEM)	52		
7.4.	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA (EDX)	52		
7.5.	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	53		
7.6.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	53		
7.7.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	53		
7.8.	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	53		
7.9.	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	54		
8.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54		
8.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS OBTIDAS	54		
8.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das Nanopartículas Obtidas	54		
8.1.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das Nanopartículas	56		
8.1.3.	Difração de Raios X (XRD) das Nanopartículas	57		
8.1.4.	Análise Termogravimétrica (TGA) das Nanopartículas	60		
8.1.5.	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) das Nanopartículas	62		
8.2. S	INTESE DO POLIVINILCARBAZOL EM CONCENTRAÇÕES DIFERENTES I	ЭE		
INICIA	ADOR	65		
8.2.1.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	66		
8.2.2.	Difratometria de Raios X dos Polímeros Obtidos	68		
8.3.	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS IN SITU	69		
8.3.1.	Difratometria de Raios X dos Nanocompósitos Obtidos	69		
8.3.2.	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED	X)		
dos N	lanocompósitos	71		
8.3.3.	Análise Termogravimétrica (TGA) dos Nanocompósitos	72		
8.3.4.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos Nanocompósitos	75		
8.3.5.	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-VIS) dos Nanocompósitos	78		
8.3.6.	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos Nanocompósitos	79		
9.	CONCLUSÕES	83		
10.	SUGESTÕES	83		
	REFERÊNCIAS	84		

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os combustíveis fósseis suprem a maior parte da necessidade energética mundial. Entretanto, a consequência que esse consumo gera à longo prazo é inaceitável. Considerando este fato, o empenho em adotar fontes alternativas de energia que englobem o que é cientificamente possível, ambientalmente aceitável e tecnologicamente promissor se tornou ainda mais necessário (DRESSELHAUS; THOMAS, 2004). Além disso, o grande consumo energético tem causado o aumento inevitável dos preços da energia. Infelizmente, a imprevisibilidade e o alto custo inicial das tecnologias de energia renovável são um dos maiores desafios a serem vencidos para sua implementação (SHARAFI; ELMEKKAWY, 2014).

Os principais tipos de energia renovável conhecida são a fotovoltaica (PV) (ou de células solares), solar térmica (elétrica e térmica), eólica, biomassa (plantas e árvores), hidrelétrica, oceânica e geotérmica. As células solares são dispositivos fotovoltaicos, ou seja, elas convertem diretamente a energia do sol em eletricidade. Um problema que muitas pessoas acreditam inviabilizar a adesão desse sistema é o fato de exigirem mais energia para a sua produção do que irão produzir ao longo de sua vida útil, o que não é um fato real, visto que os cálculos mostram que o retorno energético dos sistemas fotovoltaicos varia de 3 a 4 anos, incluindo os custos de energia para processar o semicondutor e montar um módulo, armação e estrutura de suporte, e espera-se que, à medida que as técnicas de fabricação evoluam, esse tempo seja reduzido para 1 a 2 anos (TURNER, 1999).

A redução substancial nos custos da fabricação das células solares de silício poderia assegurar o futuro uso em larga escala da energia fotovoltaica, tornando possível uma previsão de que a energia fotovoltaica poderá contribuir com quase um terço da nova capacidade de geração de eletricidade em todo o mundo até 2030. Entretanto, um problema encontrado para esse tipo de dispositivo é o fato de usarem sucata de silício microeletrônico como matéria-prima, cujo fornecimento tem sido dificultado com o passar dos tempos. Em função disso, surgem oportunidades para tecnologias mais econômicas e que sejam capazes de concentrar a luz solar e minimizar os custos, a fim de aumentar a demanda de fabricação de material fotovoltaico e também a capacidade de produzir eletricidade a partir de dispositivos PVs (GREEN; HO-BAILLIE; SNAITH, 2014).

Uma alternativa que tem sido alvo de muitos estudos são as células solares orgânicas à base de polímeros conjugados. Tais células seriam uma solução para os altos custos apresentados pelas células solares de silício. Entretanto, enquanto estas últimas funcionam através da junção metalúrgica de um cristal com natureza negativa e outro com natureza positiva (junção PN), as células poliméricas são formadas por doadores e aceptores de elétrons. A região de doador de elétrons das células fotovoltaicas orgânicas geralmente é formada por polímeros conjugados que possuem elétrons deslocalizados resultantes de carbono com hibridação do orbital da ligação π . Como não há portadores de cargas livres, é necessário um forte campo para dissociar esses elétrons. Além disso, apresentam baixo comprimento de difusão de transportadores de cargas, o que causa baixa geração de fotocorrente e reduz a eficiência de conversão de energia (LEE *et al.*, 2013; SHARMA *et al.*, 2014).

A ideia de obter uma célula solar híbrida orgânica-inorgânica, explorando as propriedades de aceptor de elétrons dos materiais semicondutores inorgânicos nanoestruturados, contribui para que o projeto da célula solar seja mais acessível e também apresente maior eficiência (SHARMA *et al.*, 2014). Dois materiais com grande potencial para esta aplicação é o óxido de grafite (GO) e o óxido de zinco (ZnO).

O óxido de grafite é um material abundante que apresenta ótimas propriedades elétricas e térmicas. Tal característica é possível graças a estrutura do grafite, que é composto por átomos de carbono formando anéis hexagonais em um mesmo plano, assumindo uma hibridização sp², desenvolvendo lâminas que se unem através de uma força de atração mútua. Os anéis hexagonais são formados por ligações conjugadas que permitem o transporte de elétrons. A sobreposição das lâminas de grafite permite a movimentação dos elétrons entre os planos, ocorrendo transferência de eletricidade (WANG; YAN; MA, 2012). Já o ZnO possui baixa temperatura de cristalização, estabilidade química elevada, boa mobilidade dos portadores de carga, abundância na crosta terrestre, síntese econômica e é de natureza não-tóxica, além de apresentar elevada fotoatividade e transparência à luz visível (KHURANA *et al.*, 2013). Outro fator que é importante ressaltar é a possibilidade de obter diferentes tipos de morfologias de acordo com a síntese utilizada (LIANG *et al.*, 2014).

Embora os dois materiais ofereçam excelentes propriedades isoladamente, eles apresentam fatores que individualmente possuem certa deficiência. O óxido de grafite, por exemplo, embora proporcione uma excelente condutividade, esta fica comprometida devido à forte interação π - π entre suas folhas, que faz com que ocorra uma severa aglomeração, causando diminuição de sua área de superfície específica. Já o ZnO apresenta uma condutividade pobre, além de um alto nível de recombinação de portadores de carga (DONG *et al.*, 2012). Ambos os problemas limitam seriamente o desempenho de supercondutores, sensores e outros dispositivos. Portanto, utilizando-se um híbrido desses materiais, o ZnO teria um caminho mais condutor para a transferência de seus elétrons e, consequentemente, diminuiria a recombinação de cargas (LEE *et al.*, 2013), visto que o ZnO poderá prevenir a aglomeração do grafeno, fazendo com que ele não perca sua condutividade (LI *et al.*, 2013).

Neste trabalho, propõem-se a síntese de um nanocompósito utilizando poli(Nvinilcarbazol), ou simplesmente polivinilcarbazol (PVK), nanoestruturado com o híbrido de GO-ZnO. Apesar do PVK não ser um polímero conjugado e não apresentar boa propriedade condutora, ele apresenta boa estabilidade térmica e excelente fotocondutividade. Com a adição do híbrido inorgânico acredita-se que será obtido um nanocompósito com propriedades elétricas, fotofísicas e térmicas melhoradas em comparação com o PVK puro e, consequentemente, se possa obter melhora na eficiência de dispositivos fotovoltaicos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O trabalho de pesquisa apresentado teve como objetivo a síntese e caracterização de um nanocompósito constituído por polivinilcarbazol e nanopartículas híbridas de óxido de grafite-óxido de zinco (GO-ZnO), visando a sua aplicação como camada ativa de células solares poliméricas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas híbridas de GO-ZnO utilizando dois métodos diferentes (hidrotérmico e sol-gel) a fim de obter partículas com diferentes morfologias;
- Avaliar as características morfológicas, a estrutura química e a estabilidade térmica das nanopartículas;
- Polimerizar o vinilcarbazol via catiônica sem e com as nanopartículas;
- Avaliar o rendimento da polimerização e caracterizar os nanocompósitos obtidos segundo suas características estruturais e térmicas;

 Avaliar também a dispersão e a fixação das diferentes nanopartículas na matriz polimérica, para verificar qual morfologia foi mais eficiente para melhorar as propriedades térmicas do material.

3. CONTRIBUIÇÃO

- Obtenção do híbrido GO-ZnO com diferentes morfologias;
- Síntese de nanocompósitos de polivinilcarbazol contendo esses híbridos.

4. CONCEITOS TEÓRICOS

4.1. ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA

Tanto no efeito fotoelétrico quanto no efeito fotovoltaico, a força eletromotriz é induzida pela luz com fluxo de corrente na ausência de uma tensão externa. Diferente do efeito fotoelétrico, onde os elétrons são ejetados da superfície de um material após serem expostos a uma radiação com energia suficiente, que varia de acordo com o material. No efeito fotovoltaico, o material absorve luz (ou uma radiação ionizante) e os elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução dentro do próprio material, que resultará em uma tensão elétrica entre dois eletrodos, ou seja, cria-se uma força eletromotriz (ROTHWARF; BOER, 1975).

Para que ocorra a excitação desse elétron, formando assim pares de elétronsburacos (chamados éxcitons), é necessário que a energia absorvida seja superior ao *gap* de energia (banda proibida ou *band gap*) do material. Havendo uma diferença de potencial nos materiais existentes no sistema, os elétrons e os buracos gerados pela absorção serão separados pelo campo elétrico interno, se movimentando em uma direção privilegiada, gerando assim uma corrente elétrica. Caso não exista essa diferença de potencial, os pares de elétrons-buracos irão simplesmente se recombinar (ROTHWARF; BOER, 1975).

A diferença de potencial pode ser obtida através do contato metal-semicondutor ou através de uma junção entre duas regiões de um semicondutor com diferentes tipos de condutividade, como uma junção p-n. A junção p-n pode ocorrer de duas formas: 1) uma homojunção que tem o mesmo semicondutor em ambos os lados da junção, onde são inseridos dois tipos de impurezas de cargas opostas no material gerando condutividade diferente, ou 2) uma heterojunção composta de dois semicondutores diferentes. O efeito fotovoltaico pode ocorrer em quase todo tipo de material, no entanto sua magnitude dependerá da natureza desses materiais (RAPPAPORT. 1959).

4.2. CÉLULAS SOLARES

A crescente necessidade de fontes de energia alternativas e ecológicas faz com que a energia solar e a conversão fotovoltaica se torne uma área de pesquisas constantes. A busca por células solares economicamente acessíveis e estáveis a atmosfera ambiente se tornou muito importante. Encontrar um material que englobe as propriedades necessárias para uma boa conversão de energia se tornou primordial. Para isso, é necessário encontrar um material que concentre luz, apresente estabilidade a temperaturas elevadas e propriedades fotovoltaicas.

4.2.1. Células Solares de Silício

A grande maioria das células fotovoltaicas é constituída de dispositivos de junção p-n, também conhecidos como diodos. As células mais populares do mercado são as de silício cristalino. Na Figura 1, pode ser observado um modelo típico dessas células. A junção p-n deste tipo de célula é obtida pela dopagem do silício com alguma impureza. A região do tipo n (doadora de elétrons) é dopada com fósforo e a região do tipo p (aceptores de elétrons) é dopada com boro (SAGA, 2010).

As células de silício podem ser formadas por substrato do tipo p monocristalino ou policristalino. As células solares monocristalinas são produzidas a partir de um processo conhecido como Czochralski, onde o silício fundido juntamente com uma pequena quantidade de dopante, sob rígido controle de temperatura, é extraindo na forma de um grande cilindro de silício monocristalino que será cortado em fatias finas de aproximadamente 0,3 mm. Já as células policristalinas são obtidas de substratos de silício quadrados cortados a partir de lingotes policristalinos cultivados em cadinhos de quartzo. Um esquema dos processos de obtenção pode ser observado na Figura 2 (SAGA, 2010).

A eficiência das células de silício mono e policristalino se situa atualmente em torno de 15-18%. A espessura do substrato utilizado na maioria das células é de 160-240 µm. São montadas em um módulo por soldagem e laminação em um painel de vidro frontal usando copolímero de etileno-acetato de vinila como camada encapsulante (SAGA, 2010).

Figura 1. Células solares típicas de silício mono e policristalino (superior) e seção transversal simplificada de uma célula solar de silício monocristalino comercial (inferior).



Fonte: Adaptado de Sharp Corporation, Japan (2010)



Figura 2: Processo de produção de células solares de silício cristalino comercial.

Fonte: Adaptado de Sharp Corporation, Japan (2010)

Um grande problema desse tipo de células solares é o alto custo de produção para um baixo volume de dispositivos produzidos. Em função disso, para que a energia fotovoltaica seja competitiva em comparação com a energia elétrica proveniente de outras fontes, encontrar materiais e processos mais econômicos é tão importante quanto atingir maior eficiência das células solares (SAGA, 2010). Visto isso, a obtenção de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência com baixo custo de processo é atualmente o problema técnico mais importante para fabricantes de células solares.

4.2.2. Células Solares Poliméricas

Em função desses problemas encontrados nas células solares de silício, tem havido um grande esforço nas últimas décadas para desenvolver células solares poliméricas (PSCs) que, além de apresentarem baixo custo de produção, também possuem a capacidade de serem fabricadas em grandes áreas empregando substratos flexíveis e leves por processamento em solução através da técnica doo do tipo *Roll-to-Roll* (CHENG; YANG; HSU, 2009). Adicionalmente, este processo são rápidas e simples, tornando esses dispositivos muito econômicos.

A arquitetura tradicional encontrada em células solares de heterojunção (BHJ) normalmente apresentam uma camada transparente de óxido de índio e estanho (ITO) como contato de coleta de buracos, que se encontra revestido com uma camada transportadora de buracos, cujo material geralmente usado é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS), seguido pela camada ativa e um eletrodo metálico de baixa função de trabalho (AI, Ca/AI), que é depositado na parte superior como eletrodo coletor de elétrons. A camada ativa é o cerne da célula fotovoltaica e é composta por um doador de elétrons, geralmente constituído por um polímero conjugado que possui elétrons deslocalizados resultantes de carbono com hibridação no orbital p, e um aceptor de elétrons, comumente um fulereno modificado. O sistema de camada ativa mais utilizado é composto por poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT) processado em solução e fulereno organofilizado - éster metílico do ácido [6,6]-fenil C₆₁ butírico (PCBM) (HAU; YIP; JEN, 2010). Na Figura 3 pode ser observado um esquema da estrutura de uma célula solar orgânica de heterojunção.

Figura 3: Arquitetura de um dispositivo fotovoltaico de heterojunção usando o ITO como eletrodo e PEDOT:PSS como a camada condutora de buracos. A área ampliada mostra a camada ativa, que consiste em um compósito de polímero conjugado com PCBM (a parte inferior é uma imagem TEM, e a parte superior é uma ilustração da camada).



Fonte: CHENG, Y.; YANG, S.; HSU, C. (2009)

Embora essas células tenham grande potencial, elas ainda possuem problemas que necessitam de soluções como, por exemplo, o fato desses dispositivos apresentarem baixa eficiência de conversão de energia e também fraca estabilidade operacional (KREBS, 2009).

Diferente de um semicondutor inorgânico convencional, cuja absorção óptica resulta imediatamente na criação de cargas livres, nos semicondutores orgânicos a absorção óptica leva à formação de um par elétron-buraco espacialmente localizado e atraído por força eletrostática de Coulomb, ou seja, é formado um éxciton eletricamente neutro. Portanto, para que a corrente elétrica seja gerada, é necessário primeiramente que ocorra a dissociação do éxciton. Em função disso, um dos fatores mais importantes para a arquitetura da célula solar orgânica é o projeto da heterojunção entre o material doador de elétrons e o aceptor de elétrons. A fim de proporcionar mais locais de dissociação excitônica e separação de carga para gerar mais transportadores de carga é necessário aumentar o número de interfaces entre doador e aceptor a partir da mistura dos dois materiais. Além disso, é necessário que haja uma harmonização da espessura das camadas existentes na célula, pois esta

deve permitir uma difusão eficiente de éxcitons para a heterojunção (favorecido por camadas finas) e permitirá absorção eficiente da luz solar (BRÉDAS *et al.*, 2009). Sabendo que os éxcitons possuem um tempo de vida curto, é necessário que sua difusão ocorra em uma distância curta entre 5 e 14 nm. Caso contrário, devido à interação de Coulomb, o éxciton criado no doador e que se encontra distante da heterojunção acaba retornando ao seu estado fundamental sem chance de chegar ao aceptor, o que leva à perda de fótons absorvidos e, consequentemente, à perda de eficiência (CHENG; YANG; HSU, 2009).

Na Figura 4 podem ser observados os processos de funcionamento de uma célula solar orgânica, onde primeiramente ocorre a fotoexcitação do material doador pela absorção de energia luminosa para gerar éxcitons, seguido pela migração do éxciton para a interface doador-aceptor, onde irá ocorrer a dissociação do éxciton em portadores de carga, resultando no aparecimento de buracos no doador e elétrons no aceptor (frequentemente, fulereno). Por fim, os transportadores de cargas livres são conduzidos aos respectivos eletrodos com o auxílio do campo elétrico interno, que, por sua vez, gera a fotocorrente (BRÉDAS *et al.*, 2009).



Figura 4: Mecanismo de funcionamento de uma célula solar orgânica.

Considerando o que foi citado acima, um dos maiores desafios é o desenvolvimento de uma camada ativa que permita uma dissociação eficiente dos éxcitons formados. Visto isso, a necessidade de desenvolver um polímero conjugado que apresente simultaneamente boas propriedades formadoras de filme, forte capacidade de absorção, alta mobilidade de buracos e níveis de energia entre o orbital molecular ocupado de maior nível (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor nível (LUMO) adequados é de extrema importância para a maior eficiência da célula (CHENG; YANG; HSU, 2009).

Fonte: BRÉDAS, J. et al. (2009)

Dentre as características mencionadas, a mais importante para determinar as propriedades ópticas e elétricas de um polímero conjugado são os níveis de energia HOMO-LUMO desse material. O esquema energético da interface doador-aceptor é mostrado na Figura 5.

Figura 5: Diagrama energético dos níveis HOMO-LUMO do doador e do aceptor mostrando três parâmetros: O intervalo de banda do polímero, E_d , o potencial incorporado que tem uma relação linear com a tensão de circuito aberto, V_b , e o *gap* de energia, E_g .



Fonte: CHENG, Y.; YANG, S.; HSU, C. (2009)

Primeiramente, é necessário que o espectro de absorção de um polímero conjugado cubra tanto as faixas vermelhas quanto as do infravermelho próximo para combinar a maior parte do espectro solar terrestre e, portanto, colher o maior fluxo de fótons. Como o comprimento de onda de maior densidade de fluxo de fótons do espectro solar está localizado em aproximadamente 700 nm, valor que corresponde a uma baixa energia de 1,77 eV, há um grande interesse em desenvolver polímeros conjugados com absorções mais amplas através do estreitamento do seu *gap* de energia, que é a quantidade de energia necessária para que o elétron efetue a transição do HOMO para o LUMO. Outro fator que deve ser considerado são os níveis de energia do material receptor. Para uma boa eficiência é necessário que o nível LUMO do polímero conjugado seja pelo menos 0,3 eV superior ao nível do material aceptor (derivado de fulereno) para garantir a formação de uma força motriz de declive para a transferência de elétrons energeticamente favorável e superar a energia de ligação da éxciton (CHENG; YANG; HSU, 2009).

4.2.2.1. Polímeros Condutores

Os polímeros conjugados são materiais que combinam as propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores com vantagens de processamento. São empregados como condutores orgânicos, transistores de efeito de campo e diodos eletroluminescentes, além de servir como os materiais de tipo p mais promissores para a produção de células solares orgânicas com propriedades vantajosas como leveza, flexibilidade e baixo custo (CHENG; YANG; HSU, 2009). Embora seu *gap* de energia (em torno de 2 eV) seja consideravelmente maior que a do silício, limitando a absorção do espectro solar em grande medida, sua flexibilidade química para modificações além de todas as vantagens já conhecidas impulsiona a pesquisa nesta área (HOPPE; SARICIFTCI, 2004).

Para que um polímero apresente potencial para transportar corrente elétrica e absorver luz na região do ultravioleta-visível do espectro solar é necessário que ele possua hibridização sp² nos átomos de carbono. A condução eletrônica nos polímeros ocorre da seguinte forma: o elétron no orbital p_z de cada átomo de carbono com hibridização sp² formará ligações π com elétrons p_z vizinhos em uma cadeia linear de átomos de carbono sp². Este processo fará com que ocorra uma alternância de ligações simples e duplas na estrutura, chamada de distorção de Peierls. Graças a esse efeito isomérico, os elétrons π são de natureza deslocalizada, o que resulta em alta polarização eletrônica (HOPPE; SARICIFTCI, 2004).

A Figura 6 apresenta alguns polímeros conjugados comumente usados como doadores de elétrons: MDMO-PPV (poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloctiloxi)]-1,4-fenilenovinileno), P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5 diilo) e PFB (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bis-N,N'-(4-butilfenil)-bis-N,N'-fenil-1,4-fenilenodiamina). Além deles, estão sendo muito estudados aceptores de elétrons em substituição aos compostos de fulereno, tais como o CN-MEH-PPV (poli-[2-metoxi-5- [(2'-etilhexiloxi)-1,4-(1-cianovinileno)-fenileno), o F8BT (poli(9,9'-dioctilfluoreno-benzotiadiazol), contudo, os mais utilizados são os derivados solúveis de fulereno com C₇₀ ou C₆₀, nomeadamente PCBM (1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil[6,6] C₆₁) (HOPPE; SARICIFTCI, 2004).

Outra vantagem da célula solar polimérica é que todos esses materiais são processáveis em solução. Os polímeros doadores podem ser combinados com um polímero aceptor ou com fulereno em estruturas de bicamada planar, difusa (BHJ) ou até mesmo em misturas poliméricas.

Figura 6. Representação de polímeros conjugados comumente usados como doadores de elétrons e alguns aceptores de elétrons.



4.3. FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

Sabendo-se que os polímeros são sensíveis ao calor excessivo e que também apresentam alta massa molar, ficou estabelecido que o processamento em solução seria o ideal para se obter as camadas em substratos flexíveis. Um fator importante é que esses processos sejam o mais simples possível. Além disso, é importante que tenham baixo impacto ambiental e gerem produtos com boa reciclabilidade.

As técnicas de impressão/revestimento são muito utilizadas para depositar polímeros semicondutores conjugados. Alguns exemplos dessas técnicas que são encontradas na literatura são (i)*Casting*, (ii) *Spincoating*, (iii) *Doctor Blading*, (iv) *Screen Printing* e (v) *Ink jet printing*.

(i) Casting

É uma técnica muito simples onde é unicamente necessária uma superfície extremamente horizontal. A técnica consiste em depositar uma solução do material em um substrato seguido de secagem. Infelizmente a técnica sofre com a falta de controle da espessura do filme.

(ii) Spin Coating

Atualmente é uma das técnicas mais importantes para o desenvolvimento de células solares poliméricas. A técnica consiste na deposição de uma solução em um substrato e, por aceleração a uma velocidade de rotação escolhida, ocorre a secagem do solvente e o espalhamento do filme fino sobre a superfície. A espessura, a morfologia e a topografia superficial do filme obtido são altamente reprodutíveis seguindo o procedimento utilizado (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007). O esquema de um *spin coating* pode ser observado da Figura 7.

Figura 7. Ilustração esquemática do *spin coating* (canto superior esquerdo), juntamente com uma fotografia de uma operação de espessura típica em um ambiente de *glovebox* (canto superior direito) e imagens de alta velocidade que mostram a aplicação de uma solução de 2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-poli(fenileno vinileno) (MEHPPV) em um substrato rotativo e formação de filme.



Fonte: Adaptada de GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. (2007)

(iii) Doctor blading

A técnica funciona colocando uma lâmina afiada a uma distância fixa da superfície do substrato que será revestida (tipicamente 10-500 mm). A solução de revestimento é colocada na frente da lâmina, que será movida linearmente através do substrato, deixando uma fina película úmida no substrato. A espessura final da película pode variar devido à energia superficial do substrato, à tensão superficial da solução de revestimento e à viscosidade da solução de revestimento. Na prática, este método não apresenta vantagens com relação ao método *spin coating* devido ao

tempo necessário para encontrar as condições adequadas para o revestimento e a perda inicial de solução de revestimento é grande (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007).

(iv) Screen printing

É uma técnica de impressão muito versátil que permite a obtenção de um molde completo bidimensional da camada impressa. Não há grandes perdas de solução de revestimento durante a impressão. O processo envolve uma tela de tecido, podendo ser de fibra sintética ou malha de aço, colada em uma armação sob tensão. O molde é obtido preenchendo a tela com uma emulsão impermeável à solução de revestimento nas áreas onde nenhuma impressão deve aparecer (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007).

(v) Ink Jet printing

É um processo novo no ponto de vista industrial. Tem a vantagem de apresentar altas resoluções sem muita dificuldade e, em contraste com a maioria das outras técnicas de impressão para células solares de polímero, não há necessidade de um controle complexo, pois a imagem que será impressa é de origem digital. A espessura do filme obtido por esse processo é dada pelo número de gotículas entregues por área. Esta gota é formada por compressão mecânica da tinta através de um bico (piezoelétrico) ou por aquecimento da tinta. Esta gota é carregada eletrostaticamente e acelerada em direção ao substrato por um campo elétrico. Em função destes processos, as tintas geralmente devem ser de baixa viscosidade (4-30 cP) e é necessário que sejam carregadas eletrostaticamente (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007).

Diferente das técnicas relatadas acima, o método *Roll-to-Roll* consiste na obtenção de um substrato na forma de uma folha muito longa que é enrolada sobre um rolo. Neste método é necessário que o material do substrato possua alguma flexibilidade mecânica. Durante a impressão e o revestimento, este material será desenrolado do rolo e passará pela máquina de impressão ou revestimento e, uma vez ao longo do processo, o material é rebobinado. Além dessas etapas, ainda estão envolvidos processo de aquecimento, secagem, cura UV, etc. Neste processo a ideia é que o substrato bruto entre na máquina de processamento em uma extremidade e a célula solar de polímero flexível completa surja na outra extremidade (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007).

Embora isso seja atraente, ainda existem desafios que precisam ser vencidos para uma melhor eficiência do método, como por exemplo, danos causados pela manipulação como o enrugamento nos filmes ocasionado pela má colocação do material. Na Figura 8 pode ser observada a ilustração do processo para a obtenção de uma célula solar de polímero, que compreende três camadas impressas ou revestidas. Embora a figura apresente dois processos, em termos práticos, ele não pode não ser direto, pois o processo integrado requer que velocidades de processamento semelhantes sejam alcançadas para cada camada ou etapa do processo e isso geralmente não ocorre (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007).

Figura 8: Ilustração do processamento R2R de uma células solares polimérica de 3 camadas em passos descontínuos (acima) ou em um processo integrado (abaixo).



Fonte: GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. (2007)

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. POLIVINILCARBAZOL

O polivinilcarbazol (PVK) é um dos polímeros com imensa importância no campo dos dispositivos ópticos e sistemas de fotocópia. É um polímero termoplástico, com boa estabilidade química e térmica, alta temperatura de transição vítrea (~227 °C) e alta resistência térmica, além de ser solúvel em solventes comuns como o benzeno, o tolueno, o clorofórmio ou tetrahidrofurano. Sua estrutura está representada a seguir.



O PVK comercial (marca registrada "Luvican") é produzido pela BASF através de polimerização em massa adiabática sob alta pressão (40 atm) sob fluxo de gás inerte (nitrogênio) por polimerização via radicalar. Utiliza-se como iniciador o peróxido de di-terc-butila ativado por 2-azobisisobutilnitrilo e a reação é conduzida sob agitacao a 80-90 °C. Sua distribuição de massa molar foi caracterizada por cromatografia de permeação de gel em THF e resultou em M_w/M_n de cerca de 7 com M_w = 1,47 x 10⁶ e M_n = 2,18 x 10⁵. O PVK é um polímero não-cristalino (SU, 1975).

Embora não seja um polímero conjugado, neste trabalho o PVK foi escolhido para ser posteriormente empregado como possível polímero doador de elétrons em células solares em função da sua estabilidade térmica e da sua excelente fotocondutividade. No entanto, as suas aplicações são limitadas devido à falta de propriedades condutoras. Em função disto, existem estudos focados em desenvolver compósitos com PVK que apresentem propriedades elétricas, fotofísicas e térmicas melhoradas em comparação com o PVK puro (BINDUMADHAVAN *et al.*, 2015; AASHISH *et al.*, 2016).

5.1.1. Mecanismos de Obtenção de Polivinilcarbazol

Uma característica importante do PVK é que existem poucos monômeros vinílicos que polimerizam com a facilidade do vinilcarbazol. Possui uma taxa de polimerização via radicais livres mais rápida do que a do estireno, além de ser bastante exotérmica. Adicionalmente à iniciação via radicais livres, pode ser também polimerizado por iniciação catiônica devido à sua capacidade de estabilizar, por ressonância, centros deficientes em elétrons envolvendo o par de elétrons não ligantes no átomo de nitrogênio do anel carbazol. A polimerização pode ocorrer em suspensão, em solução, emulsão, em massa e no estado sólido cristalino (PENWE; GANGU; SMIT, 1978).

5.1.1.1. Polimerização Via Radical Livre

Grabchev, Chovelon e Bojinov (2004) sintetizaram um copolímero de vinilcarbazol fotoativo contendo unidades de 1,8-naftalimida para serem usados como sensor fluorescente para cátions metálicos. A polimerização ocorreu via radical livre a partir do vinilcarbazol e 4-N,N-dimetilaminoetilenoamino-N-alil-1,8-naftalimida solubilizados em tolueno, seguido pela desgaseificação com argônio e pela adição de peróxido de dibenzoíla sob agitação a 80 °C, durante 10 h. Após resfriamento, o copolímero foi isolado por precipitação numa mistura de acetona e etanol, obtendo-se o copolímero com uma intensa fluorescência verde-amarela que posteriormente foi lavado e seco sob vácuo.

Tian, Zhu e Elschner (2000) sintetizaram um copolímero composto por uma unidade de transporte de elétrons (oxadiazol), uma unidade de transporte de buracos, vinilcarbazol, e um emissor (naftalimida). Para a obtenção desse copolímero, os autores utilizaram a polimerização via radical livre. Os monômeros foram diluídos em tolueno, seguido pela desgaseificação com argônio e pela adição do peróxido de benzoíla. A mistura foi agitada durante 12 h a 80 °C. Em seguida, o sólido foi lavado e seco. Observou-se um amplo espectro eletroluminescente para um dispositivo com estrutura de camada única feito com esse material.

5.1.1.2. Polimerização Catiônica

Nas polimerizações via radicais livres, o vinilcarbazol comporta-se tipicamente como muitos outros monômeros vinílicos. No caso da polimerização catiônica ele também é semelhante a outros monômeros ricos em elétrons, entretanto, diferentemente, o vinilcarbazol pode ser polimerizado cationicamente mesmo pelos iniciadores mais fracos (PENWE; GANGU; SMIT, 1978).

Spange *et al.* (2001) sintetizaram um material híbrido hospedeiro por polimerização catiônica de vinilcarbazol dentro de zeólitas Y e MCM-41. A reação ocorreu em diclorometano, utilizando como iniciador um cloreto de arilmetila. O material hospedeiro (zeólitas Y ou MCM-41) já estava no meio reacional antes da adição do monômero, que após ser adicionado forma uma coloração específica do íon obtido. A reação ocorreu sob constante agitação a -25 °C, por 24 h.

Watanabe, Kanazawa e Aoshima (2017) apresentaram em sua pesquisa a polimerização viva estereoespecífica do N-vinilcarbazol através de um mecanismo catiônico como resultado do elaborado *design* de contra-íons. A polimerização catiônica foi conduzida com um sistema iniciador CF₃SO₃H/nBu₄NX (X = I, Br, CI) em diclorometano a -78 °C. A reação ocorreu com ou sem um catalisador de ácido de Lewis. Os autores observaram que, com a adição de ZnCl₂ ao sistema e uma quantidade apropriada de nBu₄NCl, geraram quantitativamente polímeros altamente isotáticos (mm = 94%) com distribuições estreitas de massa molar (M_w/M_n ~ 1,3) e massas molares proporcionais à conversão de monômeros. Nenhum ponto de fusão foi observado abaixo da temperatura de decomposição (em aproximadamente 330 °C). Os resultados indicam que o PVK isotático possui uma cristalinidade particularmente alta.

5.2. NANOPARTÍCULA DE ÓXIDO DE ZINCO

O ZnO é um material semicondutor, que possui elevado *gap* de energia direto (3,37 eV), e grande energia de ligação excitônica (60 MeV) a temperatura ambiente (KANG *et al., 2015;* KIOMARSIPOUR; RAZAVI, 2013). Em um semicondutor, os elétrons absorvem energia passando da banda de valência para a banda de condução. Esta quantidade de energia necessária para que o elétron efetue essa transição é o *gap* de energia. Um grande *gap* de energia permite com que os dispositivos operem em voltagens, frequências e temperaturas muito maiores do que materiais semicondutores convencionais, resultando em condutores elétricos mais poderosos, econômicos e eficientes. O *gap* de energia é chamado direto quando os *momentum* (massa x velocidade) dos elétrons e buracos são iguais nas bandas de condução e de valência, de forma que o elétron possa emitir um fóton diretamente. Por sua vez, a energia de ligação excitônica é a energia relacionada ao par de portadores de carga, isto é, ao par elétron-buraco.

O ZnO tem sido intensamente estudado por ser um material não tóxico, de baixo custo (LIANG *et al.*, 2014), biocompatível e biodegradável, o que o torna um material de interesse para a biomedicina e em sistemas pró-ecológicos. Além disso, sua dureza, rigidez e constante piezoeletrônica faz com que seja um material importante para a indústria de cerâmica (KOłODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014). Outros exemplos são suas aplicações em células solares, em

dispositivos optoeletrônicos, em fotocatalisadores, em pigmentos, em sensores de gás, dentre outros (WEI *et al.*, 2014), especialmente quando se trata de nanopartículas de ZnO.

Além disso, a rica variedade morfológica com que esse material pode ser sintetizado, como por exemplo, na forma de nanofios, *nanorods*, nanotubos, *nanowhiskers* e *nanoflowers*, também tem impulsionado muitas pesquisas (MA *et al.*, 2013). Alguns exemplos da diversidade morfológica das nanopartículas de ZnO podem ser observados na Figura 9.

Figura 9: Exemplos de estruturas de óxido de zinco: flor (a); hastes (b); fios (c, d)



Fonte: KOłODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. (2014)

5.2.1. Métodos de Obtenção do ZnO

Existem diversas formas de sintetizar nanopartículas de óxido de zinco, entretanto alguns métodos geralmente requerem múltiplos passos, equipamentos sofisticados e alta temperatura. Contudo, existem também métodos que permitem obter uma grande variedade de nanoestruturas de ZnO a baixa temperatura por processos químicos de via úmida, tais como a precipitação e o processo hidrotérmico, que são rentáveis, escalonáveis e têm sido muito investigados. O método de precipitação, em particular, tem sido utilizado com sucesso para criar diferentes estruturas de ZnO (RAOUFI, 2013).

5.2.1.1. Precipitação Controlada

A precipitação controlada ocorre através da redução rápida e espontânea de uma solução de sal de zinco com o auxílio de um agente redutor, que irá limitar o crescimento das partículas a fim de proporcionar dimensões específicas, e este processo é seguido pela precipitação do precursor de ZnO a partir da solução. Um problema desse método é a dificuldade para quebrar os aglomerados que se formam o que faz com que o material tenha um nível elevado de aglomeração de partículas. O processo de precipitação é controlado pelo pH, pela temperatura e pelo tempo de precipitação (KOłODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014).

Raoufi (2013) obteve nanopartículas de ZnO utilizando o método de precipitação controlada através do tratamento térmico de recozimento (*annealing*) do precursor. Reagiu-se nitrato de zinco e carbonato de amônio em solução aquosa em diferentes temperaturas para obter o precursor, que passou por um processo de recozimento na faixa de temperatura de 250-550 °C por 4 h para se obter as nanopartículas de ZnO. As propriedades estruturais das nanopartículas de ZnO foram determinadas por difração de raios X (XRD), e os resultados mostraram que as nanopartículas de ZnO eram constituídas da estrutura wurtzita pura, ou seja, uma sistema cristalino hexagonal. Verificou-se também que, com o aumento da temperatura de recozimento, a cristalinidade e o tamanho das partículas aumentaram.

A obtenção de estruturas cristalinas de ZnO em meio aquoso utilizando o método de precipitação também foi relatada por Sepulveda-Guzman e colaboradores (2009). O ZnO foi obtido através de mistura de nitrato de zinco e hidróxido de sódio em água deionizada. Essa mistura foi aquecida e agitada continuamente durante 3 h. Foram realizados experimentos em 60, 70 e 80 °C, para que o efeito da temperatura fosse estudado. Com relação aos resultados, observou-se que o crescimento do cristal de ZnO ocorreu por auto-agregação, e quanto maior a temperatura de reação, maior foi a orientação desses agregados. Além disso, vários defeitos estruturais no processo de agregação foram observados, tais como diferenças na distribuição de massa e na estrutura cristalina. A composição química da superfície das amostras foi caracterizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), e os resultados mostraram a presença de Zn(OH)₂ e espécies de carbono absorvidas na superfície do ZnO. Na caracterização por fotoluminescência, observou-se que todas

as amostras apresentam a característica de emissão de radiação UV centrada no comprimento de onda de 390 nm.

5.2.1.2. Método Hidrotérmico

O método hidrotérmico é bastante interessante devido à possibilidade de obter diferentes estruturas de ZnO sob condições brandas (solução aquosa, <100 °C), além de ser altamente reprodutível (LIANG *et al.*, 2014).

Kang *et al.* (2015) sintetizaram nanobastões de ZnO diretamente sobre grafeno, para aplicação em biosensores com propriedades fotoeletroquímicas melhoradas utilizando o método hidrotérmico. Obteve-se o ZnO por deposição de uma solução coloidal (*spin coating*) de acetato de zinco 0,005 M sobre uma camada de grafeno (GO), seguido por um recozimento a 350 °C em atmosfera de N₂ durante 5 minutos. No processo hidrotérmico, nitrato de zinco hexahidratado e hexametilenotetramina (HMTA) [(CH₂)₆N₄] foram solubilizados em água deionizada na mesma concentração (50 mM). Foram adicionados 5 mM de polieterimida (PEI) na solução a fim de melhorar a razão de aspecto da matriz de nanobastões de ZnO.

A heteroestrutura obtida pelos pesquisadores é formada por uma matriz absorvedora de radiação UV e transportadora de carga em materiais geradores, que constituem a matriz de nanobastões de ZnO, e uma matriz condutora, que é a camada de grafeno. Essa nanoestrutura foi aplicada em biosensores fotoeletroquímico de glutationa na condição de polarização 0 V, com um intervalo linear de 10 a 200 mM, um limite de detecção de 2,17 mM, além de ter apresentado uma excelente seletividade, reprodutibilidade e estabilidade. Isto indicou que o material obtido pelos pesquisadores é um forte candidato para aplicações na área de biosensores fotoeletroquímicos.

Liang *et al.* (2014) sintetizaram microestrutura de ZnO com morfologia controlada, como por exemplo *flower-like rod-like*, utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. O processo seguiu com a irradiação das soluções através de um sistema de síntese de micro-ondas de energia controlada, seguido por resfriamento natural até a temperatura ambiente, obtendo-se um sólido branco. O diagrama contendo o procedimento experimental pode ser observado na Figura 10, além de apresentar o ZnO com a forma de flor e haste.

Figura 10: Fluxograma do processo experimental para a fabricação de partículas de ZnO com morfologias semelhantes a flor e a haste. [Zn²⁺] representa a concentração do íon zinco em solução.



Fonte: LIANG, S. et al., (2014)

Os pesquisadores obtiveram as diferentes morfologias através do ajuste da concentração de Zn²⁺ nos precursores aquosos. Com o tratamento de ultrassom, obtiveram ZnO em tamanho uniforme. Através das imagens de SEM e dos dados de XRD, observou-se que a formação do ZnO ocorreu na montagem *in situ* ou na dissolução-reprecipitação de complexos de hidróxido de zinco. Além disso, observou-se que uma estrutura peculiar de ZnO chamada *seven-spine* exibe a atividade mais elevada no desempenho como sensor de etanol.

5.2.1.3. Sol-Gel

O processo sol-gel é muito eficiente para a obtenção de filmes de ZnO com boa homogeneidade e boas propriedades ópticas. É um processo que permite o fácil controle de composição, com boa capacidade de revestimento, além de operar em baixa temperatura de processamento e baixo custo de equipamento (ZHONG *et al.*, 2013). A Figura 11 mostra dois exemplos de síntese pelo método de sol-gel: (a) filmes

a partir de um sol coloidal e (b) em pó a partir de um sol coloidal transformado em um gel. Nesse processo, um composto de partida (precursor) constituído por um elemento de metal ou metalóide rodeado por vários ligantes é usado para a preparação de um colóide. Um exemplo do funcionamento deste método é o crescimento de nanocolóide de ZnO em álcoois utilizando acetato de zinco hidratado como o precursor. Através desse processo pode-se compreender melhor a integridade global da nucleação primária, condensação e eventos graduais de agregação/floculação que irão produzir complexos hierárquicos de morfologia nanoescalar (TOSCANI *et al.*, 2013).

Figura 11: Esquema geral que mostra dois exemplos de síntese por meio do método sol-gel: (a) a partir de películas de um sol coloidal; (b) em pó a partir de um sol coloidal transformado em um gel.



Fonte: KOłODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. (2014)

O ZnO foi sintetizado pelo método sol-gel por Kim *et al.* (2014), a fim de obter células solares de heterojunção planar do tipo perovskita (mais comum, contendo um material híbrido orgânico-inorgânico de haleto de chumbo ou estanho tal como (CH₃NH₃)PbX₃) com o intuito de se alcançar uma conversão de energia mais eficiente. Foi utilizado o ZnO processado por sol-gel, cuja superfície foi coberta com uma fina

camada de fulereno modificado organicamente [(6,6)-fenil C₆₁ ácido butírico metil éster] (PCBM). Com as modificações superficiais realizadas, houve um aumento de 12,2% na eficiência de conversão energética (PCE, *power conversion efficiency*) das células solares.

ZnO sintetizado para aplicações em células solares também foi reportado por Sun *et al.* (2011). Os autores obtiveram células solares poliméricas com configuração invertida integradas com uma película de ZnO obtido pelo método sol-gel a baixa temperatura de recozimento (≤ 200 °C), e esta película funcionou como uma eficiente camada de transporte de elétrons em células solares invertidas.

O precursor de ZnO foi preparado por dissolução de acetato de zinco dihidratado (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) e etanolamina (NH₂CH₂CH₂OH) em 2-metoxietanol (CH₂OCH₂CH₂OH). A solução precursora foi moldada sobre vidro de óxido de índio e estanho (ITO-Glass) e, em seguida, o sistema foi tratado a diferentes temperaturas de recozimento (130 °C, 150 °C, e 200 °C) por 1 h. Nesse período o precursor foi convertido em filme denso de ZnO por hidrólise. O valor máximo da banda de valência do ZnO foi determinado por espectroscopia de fotoelétrons de raios ultravioleta (UPS), e o *gap* de energia (E₉) foi obtida a partir da banda de absorção de UV. Para caracterizar a composição dos filmes de ZnO derivados do processo sol-gel, foram realizadas medições de espectroscopia de XPS. Os resultados obtidos mostraram que a célula solar produzida apresentou eficiência de conversão de energia de cerca de 6%. Além disso, também foi mostrado que o uso de baixa temperatura de recozimento (≤ 200 °C) para o crescimento da película de ZnO permite sua deposição em substratos flexíveis. Assim, esta é uma forma promissora para a fabricação de células solares poliméricas com alta eficiência e estabilidade em longo prazo.

5.2.1.4. Processo Mecanoquímico

Comparado às rotas tradicionais para a preparação de nanomateriais, o processo mecanoquímico surge como uma alternativa vantajosa e ambientalmente correta para a produção de nanopartículas. Além disso, é um processo simples, com alta reprodutibilidade e muitas vezes livre de solvente (XU *et al.*, 2015). Entretanto, uma grande desvantagem desse processo é o longo tempo de reação, que pode durar horas ou até mesmo dias (LU; NG; YANG, 2008). O processo mecanoquímico ocorre através da aplicação de energia mecânica, como compressão ou corte. E é daí que

vem a energia necessária para ativar as reações químicas, que se assemelham à termoquímica, fotoquímica ou eletroquímica (XU *et al.*, 2015).

Lu, Ng e Yang (2008) apresentaram um método mecanoquímico eficiente de uma etapa para sintetizar nanopartículas de ZnO. Utilizaram como material de partida o sulfato de zinco hepta-hidrato e o hidróxido de potássio, além do cloreto de potássio. Realizou-se a reação com o material em estado pastoso, a temperatura ambiente, com pequeno tempo de moagem e sem a necessidade de calcinação posterior. Obteve-se dessa forma as nanopartículas com diâmetro médio de 22,1 nm e com excelentes propriedades de absorção da radiação UV.

5.3. GRAFENO

Grafeno é uma monocamada de átomos de carbono com hibridização sp² arranjados em uma estrutura bidimensional. Em função das suas excepcionais propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, tem sido alvo de grande interesse (POTTS *et al.*, 2011). Exemplos dessas propriedades são os altos valores de mobilidade de portadores de carga (200 000 cm² V⁻¹ S⁻¹), resistência à fratura (125 GPa), módulo de Young (~ 1100 ACP), condutividade térmica (~5000 Wm⁻¹ K⁻¹), área específica (valor teórico de 2630 m² g⁻¹) e alta transmitância (ZHAO *et al.*, 2012).

A mobilidade de portadores de carga é a razão entre a velocidade dos portadores e o campo elétrico aplicado. Por sua vez, os portadores de carga são elétrons ou buracos.

Principalmente depois do Prêmio Nobel de Física de 2010, o interesse nesse fascinante alótropo do carbono só vem aumentando, atingindo diferentes áreas de pesquisas (ZHAO *et al.*, 2012). Além de gerar melhorias substanciais nos materiais com pequena quantidade de carga de grafeno, tornando o material mais leve por meio de um processamento simples, ele também torna o material mais forte para várias aplicações multifuncionais (DHAND, *et al.*, 2013). Entretanto, para aplicações práticas o grafeno tem de estar disponível e processável em grande quantidade e em boa qualidade (ZHAO *et al.*, 2012).

Um grande desafio para o processamento do grafeno em massa é sua grande tendência de formar aglomerados. Em função da interação de Van der Waals, caso as folhas de grafeno não estejam bem separadas, elas podem se reempilhar, formando grafite. É necessário que isso seja evitado, visto que a maioria das
propriedades do grafeno está associada à individualidade de suas folhas (SINGH *et al.*, 2011).

5.3.1. Métodos de Obtenção de Grafeno

É possível obter grafeno por diversas rotas diferentes. Normalmente os métodos de obtenção de grafeno estão divididos em duas classes: os métodos de baixo para cima (*bottom-up*) e métodos de cima para baixo (*top-down*). As técnicas *bottom-up* compreendem a deposição de vapor químico e o crescimento epitaxial, e tendem a produzir grafeno de alta qualidade com um pequeno número de defeitos. Entretanto, estas técnicas possuem limitações, além de altos custos. Por outro lado, empregando as técnicas *top-down* tem sido possível obter grafeno em larga escala e a baixo custo. Um exemplo dessa técnica é a obtenção do grafeno através da esfoliação direta do grafite na fase líquida (YI; SHEN, 2015).

5.3.1.1. Esfoliação Mecânica

A esfoliação mecânica se encaixa no conceito *top-down* para a obtenção do grafeno. A obtenção do grafeno por esse método ocorre descascando o grafite, em grandes quantidades, camada por camada. Para se obter o grafeno por esfoliação mecânica, é necessário superar as atrações de van der Waals existentes entre os flocos de grafeno adjacentes (YI; SHEN, 2015).

Novoselov e colaboradores (2004) prepararam um filme de grafeno usando a esfoliação mecânica, onde uma placa de grafite pirolítico altamente orientada foi decapada a seco (*dry etching*) empregando um plasma de oxigênio, formando uma plataforma de 5 µm de profundidade. A plataforma foi então presa em um fotoresistor e retirou-se o grafeno camada por camada usando uma fita adesiva (método da fita scotch). Os flocos finos deixados no fotoresistor foram lavados com acetona e transferidos para uma pastilha de silício. Verificou-se que o pó fino era composto de monocamadas ou poucas camadas de grafeno. Grafite pirolítico é um policristal puro composto por camadas paralelas de átomos de carbono, com propriedades de supercondutor, obtido por pirólise de um gás contendo carbono em temperaturas acima de 2000 °C. Diferencia-se do grafite comum por apresentar poucas

irregularidades ou defeitos no ordenamento das suas camadas (ESQUINAZI *et al.*, 2014).

Chen, Duan e Chen (2012) obtiveram grafeno a partir de grafite natural através de esfoliação mecânica contínua por um moinho de três cilindros com um polímero adesivo. Este trabalho teve o método da "fita Scotch" como inspiração. O grafeno obtido apresentou espessura de 1,13 - 1,41 nm. O processo apresentado é de fácil aplicação e pode ser eficaz devido ao alto rendimento e baixo custo de produção de folhas de grafeno ou na fabricação *in situ* de nanocompósitos polímero/grafeno.

5.3.1.2. Esfoliação Química

Yang e colaboradores (2013) reportaram um processo de esfoliação química para a obtenção do grafeno que é rápido, não destrutivo e bastante eficiente. Neste método ocorre a esfoliação direta de grafite em água usando o sal sódico do ácido 1pirenosulfônico (Py-1SO₃). A dispersão do grafite na solução de Py-1SO₃ foi obtida por sonicação, seguida por três repetições de centrifugações a 12000 rpm durante 20 minutos com a intenção de lavar o excesso do sal Py-1SO₃. Em seguida, o material à base de grafeno obtido foi novamente sonicado por 1 minuto, obtendo-se assim uma dispersão estável e cinza.

5.3.1.3. Deposição de Vapor Químico (CVD)

O processo CVD ocorre através da introdução de gás em um reator, que passa por uma região aquecida, onde os precursores de hidrocarbonetos se decompõem a radicais de carbono na superfície de um substrato metálico e, posteriormente, formam uma camada única ou algumas camadas de grafeno. O substrato metálico não só funciona como um catalisador para reduzir a barreira de energia da reação, mas também determina o mecanismo de deposição de grafeno, podendo inclusive afetar sua qualidade (ZHANG; ZHANG; ZHOU, 2013).

Apesar de não produzir grafeno em grande quantidade como nos métodos *topdown*, este é um método importante para o controle da morfologia e estrutura do grafeno, o que faz com que seja o método mais atraente para a fabricação de dispositivos eletrônicos. Entretanto, o controle preciso, a estrutura e a topologia do grafeno ainda é um grande desafio para o método CVD (ZHAO *et al.*, 2012). Wu *et al.* (2011) obtiveram grafeno através do método CVD a pressão ambiente em folhas de cobre sobre uma matriz de PMMA. O método e o procedimento de transferência ocorreram da seguinte maneira: folhas de Cu recozidas (25 µm de espessura) revestiram um filme de PMMA, seguido pela litografia por feixe de elétrons para formar pontos (pontos de Cu foram retirados) e utilizá-los como substratos. O crescimento do grafeno foi realizado a 1050 °C sob 300 sccm (*standard cubic centimeters per minute*) de Ar (contendo 50 ppm de CH₄) e 20 sccm de H₂ durante 20 min em um sistema de CVD. Após o crescimento, o material de grafeno foi transferido para diferentes substratos.

Reina *et al.* (2009) usaram o processo CVD para obter algumas camadas de filmes de grafeno sobre Ni policristalino. Foi demonstrado pela primeira vez que películas contínuas com camadas únicas e poucas camadas de grafeno podem ser cultivadas por CVD a pressão ambiente em Ni policristalino, que pode ser transferido para uma grande variedade de substratos. Os filmes obtidos apresentaram uma grande fração de regiões de camada simples e bicamadas de grafeno com até ~ 20 μ m de tamanho lateral.

5.3.1.4. Obtenção do Grafite Oxidado e Reduzido

Outra forma de obtenção do grafeno é através da formação do óxido de grafite (GO), seguida de sua redução. O GO é geralmente produzido pelo tratamento de grafite utilizando ácidos minerais fortes e agentes oxidantes, tipicamente por meio de tratamento com KMnO₄ e H₂SO₄, como no método Hummer ou seus derivados modificados, ou por KClO₃ (ou NaClO₃) e HNO₃ como nos métodos de Staudenmaier ou método de Brodie (POTTS *et al.*, 2011).

Após a obtenção do GO, este material é reduzido em grafeno usando uma variedade de métodos, como por exemplo, o tratamento térmico, a redução solvotérmica, a redução eletroquímica, o tratamento por plasma de hidrogênio, a redução induzida por radiação etc. Dentre estes, o método usado com maior frequência é a redução química usando redutores, tais como hidrazina, boro-hidreto de sódio, de metais Fe, vitamina C, dimetil-hidrazina, álcoois e hidroquinona (ZHAO *et al.*, 2012). A Figura 12 apresenta esquematicamente a obtenção do óxido de grafeno reduzido.



Figura 12: A oxidação de grafite para óxido de grafeno, seguido pela obtenção de óxido de grafeno reduzido.

Fonte: SINGH, V. et al. (2011)

Botas e colaboradores (2012) prepararam grafeno para aplicações em uma série de materiais através da esfoliação térmica/redução do óxido de grafite. O óxido de grafite utilizado foi preparado usando o método de Hummer modificado. Além dos reagentes de Hummer, foram usadas quantidades adicionais de NaNO₃ e KMnO₄. O óxido de grafite foi esfoliado por sonicação e produziu monocamadas de grafeno funcionalizado quando dispersos em água/DMF.

5.3.2. Aplicações do Grafeno

Um exemplo de aplicação prática do grafeno e do grafeno modificado é sua utilização em células solares. Além disso, os óxidos metálicos combinados com grafeno têm sido usados em baterias de íons de lítio, supercapacitores e em células a combustível como catalisadores. Na área de reparação de poluição ambiental, têm sido utilizados como adsorventes para íons de metais pesados e de poluentes orgânicos (WANG; YAN; MA, 2012).

Polímeros complexados com grafeno para formar nanocompósitos de grafeno/polímero, por apresentarem um excelente desempenho em supercapacitores, são frequentemente usados como materiais de capacitores orgânicos sintéticos. Um

exemplo é o uso de nanofolhas de grafeno dopado em uma matriz de polianilina (ZHAO *et al.*, 2012).

Cao *et al.* (2013) obtiveram supercapacitores assimétricos de alta voltagem, contendo MnO₂ como eletrodo positivo e grafeno como eletrodo negativo. O grafeno foi sintetizado através da redução hidrotermal de folhas de óxido de grafite esfoliado. As nanopartículas de MnO₂ amorfas, por sua vez, foram preparadas através da redução de KMnO₄ em N,N-dimetilformamida (DMF). O supercapacitor assimétrico obtido possuiu uma capacitância de retenção de energia de 96% após 500 ciclos.

Em função do grande uso das baterias de íons de lítio, existem diversos estudos com o intuito de melhorar seu desempenho. Como o grafite (normalmente usado para esta aplicação) possui baixa capacidade específica, os pesquisadores têm voltado seus trabalhos para a descoberta de materiais de anodo alternativos. Dentre os vários materiais de carbono, desde os grafites altamente cristalinos até materiais amorfos, foi descoberto que os átomos de carbono desordenados, usados como anodos em baterias de íon lítio, possuem uma capacitância maior do que os átomos ordenados (ZHAO *et al.*, 2012). Portanto, as nanofolhas de grafeno aleatoriamente organizadas mostram também excelente capacitância para baterias de íon lítio aumenta a capacidade específica dos eletrodos a altas descargas e melhora a estabilidade eletroquímica por ciclos mais longos. Tais melhorias ocorrem em função das excelentes propriedades do grafeno, como a excelente condutividade eletrônica, elevada área superficial, estabilidade térmica e química, e flexibilidade mecânica das folhas de monocamadas de grafeno (SINGH *et al.*, 2011).

Li *et al.* (2012) obtiveram uma bateria de íons de lítio fina, leve, flexível e com alto desempenho. A bateria foi produzida de aerogel de grafeno carregada com partículas de Li₄Ti₅O₁₂ e LiFePO₄, para utilização como anodo e catodo, respectivamente.

Graças ao grande potencial para o uso de materiais com alta condutividade e transparência na formação de eletrodos em células solares, o grafeno tem sido muito estudado em diferentes constituintes de células solares devido as suas propriedades. Materiais à base de grafeno são apropriados para este fim devido à sua forte absorção da luz, à elevada mobilidade de carga, boa estabilidade e boa correspondência HOMO/LUMO (ZHAO *et al.*, 2012).

Wang *et al.* (2014) desenvolveram um processo de deposição em solução utilizando nanocompósitos de grafeno e nanopartículas de TiO₂ como camadas aceptoras de elétrons em células solares do tipo perovskita, a um baixo custo. As células solares apresentaram um desempenho fotovoltaico notável, com uma eficiência de conversão de energia de até 15,6%.

Miao *et al.* (2012) obtiveram células solares de alta eficiência de grafeno por dopagem química. A alta eficiência do grafeno se deu em função da dopagem com bis-(trifluorometanossulfonil) amida. Tais células excederam o desempenho do dispositivo não dopado por um fator de 4,5, além de exibirem alta PCE.

5.4. HÍBRIDO DE ÓXIDO DE ZINCO COM GRAFENO

Oxidos de metais de transição, como por exemplo, ZnO e MnO₂, têm sido amplamente utilizados em capacitores em função da sua rápida cinética redox. Uma dificuldade para essa aplicação é a baixa condutividade e estabilidade mecânica e química que esses materiais possuem. Uma forma de solucionar esse problema é através da adição de uma fase condutora para melhorar a sua taxa de transferência de carga e de suporte da matriz/substrato. Nanoestruturas de ZnO possuem uma elevada área específica, não é tóxico e apresenta uma excelente atividade eletroquímica, o que o torna desejável para muitas aplicações (DONG *et al.*, 2012). Já é um fato conhecido que óxidos de metais de transição fornecem alta densidade de energia para pseudocapacitores. Um pseudocapacitor é parte de um capacitor eletroquímico e forma, junto com um capacitor de dupla-camada (EDLC), um supercapacitor. Exemplo de capacitores de dupla-camada seriam os materiais de carbono, como o grafeno que, combinados com os eletrodos de pseudocapacitores (como ZnO), podem melhorar a capacitância de supercapacitores (LI *et al.*, 2013).

O grafeno é um material condutor com potencial para substituir eletrodos tradicionais, como o óxido de índio e estanho (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) em dispositivos optoeletrônicos (YIN *et al.*, 2010). Entretanto, existem dificuldades para sua aplicação prática, como a aglomeração e o reempilhamento em função das fortes interações de van der Waals, o que causa perda de área específica e de capacitância. A adição de óxido metálico em sua estrutura evita que ocorram essas aglomerações (LI *et al.*, 2013).

Levando em consideração as propriedades do ZnO e do grafeno, pode-se mencionar que um nanocompósito contendo as duas substâncias irá possuir propriedades versáteis e muito melhores do que suas propriedades individuais. Tais propriedades tornam este híbrido vantajoso para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, oferecendo benefícios como baixo peso, boa estabilidade e transparência (KAVITHA *et al.*, 2013).

Neste híbrido, o ZnO absorve fótons e gera fotoelétrons, enquanto que o grafeno ajuda na condução destes elétrons (SHARMA *et al.*, 2014). A efetiva transferência de elétrons a partir das nanopartículas de ZnO para as camadas de grafeno reduz a recombinação de portadores de carga, o que melhora o desempenho das células solares (LEE *et al.*, 2013; SHARMA *et al.*, 2014). No entanto, fazer com que o ZnO cresça diretamente no grafeno sem que suas propriedades elétricas e estruturais sejam prejudicadas é um desafio devido à estrutura de hibridização sp² inerte e estável do grafeno (PARK *et al.*, 2013).

5.4.1. Métodos de Obtenção dos Híbridos

Li *et al.* (2013) obtiveram supercapacitores de alto desempenho com base em um nanocompósito híbrido de grafeno e ZnO. O híbrido é preparado por uma rota de síntese simples e de baixo custo, através de uma técnica hidrotérmica de uma etapa. Uma dispersão de óxido de grafeno foi esfoliada utilizando a técnica de ultrassom, seguida pela adição de Zn(NO₃)₂ e hidrato de hidrazina. A reação hidrotérmica se deu a 160 °C por 12 horas. Neste processo, os nanobastões de ZnO foram inseridos entre as nanofolhas de grafeno camada por camada, e não somente na superfície do grafeno. Em função disso, a aglomeração das folhas de grafeno é evitada, o que faz com que o material apresente uma elevada capacitância específica e uma excelente estabilidade de ciclo em longo prazo. Tal fato pode ser observado na Figura 13, onde a análise estrutural revela uma distribuição homogênea de nanobastões de ZnO que são inseridos entre nanofolhas de grafeno, formando uma arquitetura tipo sanduíche.

O material obtido exibiu excelente estabilidade química, apresentando também um bom desempenho supercapacitante, o que pode ser atribuído ao aumento da condutividade do ZnO e uma melhor utilização do grafeno. Estes resultados demonstram o potencial dos nanocompósitos híbridos de grafeno-ZnO para aplicação como um eletrodo em supercapacitores de alto desempenho. **Figura 13:** Imagens de SEM. (a) GO; (b) ZnO; (c) e (d) Baixa e alta ampliação da nanoestrutura híbrida de grafeno-ZnO



Fonte: LI, Z. et al. (2013)

Kavitha *et al.* (2013) também sintetizaram um híbrido de óxido de grafeno reduzido com ZnO, obtendo um material com melhores propriedades ópticas. O híbrido foi sintetizado através do crescimento *in situ* de ZnO sobre a superfície de óxido de grafeno (GO) por métodos simples em solução, como o método de precipitação em solução e o método hidrotérmico.

5.5. APLICAÇÕES DO HÍBRIDO EM CÉLULAS SOLARES POLIMÉRICAS

O aproveitamento da energia solar através de tecnologia fotovoltaica (PV) é uma das opções da obtenção de energia verde mais atraentes para compensar a depleção continua dos recursos não renováveis de energia.

Apesar dessa forma de obtenção de energia apresentar elevada eficiência de conversão, a manutenção dispendiosa e a utilização de tecnologia de processamento de alto custo empregando um composto fotovoltaico inorgânico (silício altamente puro), torna necessária a busca por alternativas com custos mais baixos (SHARMA *et al.*, 2014).

Como já foi mencionado, um dos sistemas de camada ativa mais utilizado possui sua heterojunção formada pelo P3HT como material doador e o PCBM como material aceptor. O PCBM tem várias vantagens, dentre elas a compatibilidade com o P3HT é muito importante. Entretanto, os dispositivos que usam esses sistemas apresentam um baixa eficiência de 3-4%. Tal fato é resultado da pequena diferença de energia entre o LUMO do PCBM e o HOMO de P3HT (CHEN *et al.*, 2013).

Devido a este fato, acredita-se que o uso de materiais semicondutores inorgânicos nanoestruturados como aceptores seriam empregados de forma muito vantajosa, onde o aceptor apresentaria uma melhor recolha de carga e as transportaria com maior eficiência, graças à alta mobilidade de carga transportadora e um alto comprimento de difusão (SHARMA *et al.*, 2014).

Park e colaboradores (2013) apresentaram um método hidrotermal simples para obter nanofios de ZnO de alta qualidade com o grafeno. O método utilizado foi ativado por modificadores interfaciais, que preservam as propriedades estruturais e elétricas tanto dos nanofios quanto do grafeno. A Figura 14 apresenta imagens de SEM de matrizes de nanofios de ZnO "cultivadas" em óxido de índio e estanho (ITO) e com o grafeno modificado sob as mesmas condições.

Figura 14: Caracterização por SEM de matrizes de nanofios de ZnO cultivadas em ITO e em grafeno modificado com camadas interfaciais poliméricas. Crescimento hidrotérmico das matrizes de nanofios de ZnO sobre (a) substratos de ITO, (b) grafeno/PEDOT:PEG(PC), e (c) grafeno/RG-1200.



Fonte: PARK, H. et al. (2013)

Nas imagens pode ser observado que a morfologia dos nanofios cultivados em substratos modificados de grafeno é comparável à obtida em ITO. As matrizes dos nanofios de ZnO cultivados em um substrato de grafeno/RG-1200 exibem nanofios mais alinhados do que os que foram cultivados em um substrato de grafeno/PEDOT:PEG(PC), além de serem semelhantes ao alinhamento das matrizes cultivadas em ITO. Contudo, pode ser observado que as matrizes de nanofios de ZnO, cultivadas sob as mesmas condições experimentais sobre ITO e grafeno modificado, mostraram uniformidade e alinhamento semelhantes.

Este material foi utilizado com dois tipos diferentes de materiais fotoativos, os pontos quânticos de PbS (PbS QD) e o polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Tais dispositivos apresentaram um desempenho próximo àqueles baseados em óxido de índio dopado com estanho (ITO) com arquiteturas semelhantes, como pode ser observado na Figura 15, onde estão representadas as características de densidade de corrente–tensão (J–V). A eficiência de conversão de energia (PCE) de dispositivos baseados em PbS QD foi de 5,1% para ITO/ZnO, de 4,2% para o grafeno/PEDOT:PEG(PC)/ZnO, e de 3,9% para o grafeno/RG-1200/ZnO (onde RG-1200 é um polímero comercial à base de tiofeno sulfonado); as eficiências correspondentes para os dispositivos baseados em P3HT foram de 0,4%, 0,3% e 0,5%, respectivamente.





Fonte: PARK, H. et al. (2013)

Através das imagens de SEM, que também estão contidas na Figura 15 (a e b), pode-se observar que os PbS QDs e o P3HT infiltraram profundamente nas

matrizes de nanofios de ZnO, como é crítico para a eficiente separação de carga. O método mostrou as propriedades benéficas do grafeno e demonstrou que pode servir como um substituto viável para o ITO em várias configurações de dispositivos fotovoltaicos.

5.5.1. Nanocompósito de Polivinilcarbazol

O foco do presente estudo é obter nanocompósito de PVK com um híbrido de semicondutores inorgânicos nanoestruturados contendo óxido de grafite e o ZnO. Existem outros trabalhos onde este polímero foi aplicado em células solares orgânicas, entretanto em um nanocompósito diferente do que está sendo proposto neste trabalho. Aashish e coloboradores (2016) desenvolveram um nanocompósito híbrido de polivinilcarbazol-titânia. Com esta pesquisa, os autores conseguiram uma conversão de energia global de 3,03%, o que sugere que a estratégia pode ser explorada para o desenvolvimento de sistemas fotoanódicos eficientes.

Além deles, Govindraju *et al.* (2016) também sintetizaram um nanocompósito utilizando polivinilcarbazol e nanocristais de Cu₂Se para serem usados como camadas ativas em células solares híbridas. O resultado de conversão de energia global para o dispositivo foi de 1,02%.

Chen e colaboradores (2013) também montaram um sistema de camada ativa utilizando o PVK no intuito de melhorar a compatibilidade de um aceptor com o ZnO em uma célula solar invertida. O aceptor utilizado foi o Indeno-C₆₀ bisaduto (IC₆₀BA) que apresenta energia do LUMO 0,17 eV superior ao de PCBM. Com uma concentração de 13% de PVK, conseguiram uma morfologia bastante uniforme. A célula apresentou um PCE de 4,5 %, obtendo um aumento de 2,3% comparado com outro dispositivo sintetizado sem o PVK.

Bindumadhavan e colaboradores (2015) reportaram um trabalho bastante interessante onde obtiveram um nanocompósito de PVK com grafeno por polimerização *in situ* utilizando como iniciador a própria carga de grafeno. As análises de FTIR e XRD confirmaram a formação de PVK, bem como seus nanocompósitos de grafeno. A micrografia eletrônica de varredura (SEM) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram que as plaquetas de grafeno estão dispersas na matriz de PVK esférico (200-300 nm). A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) também revelou a formação de PVK e a presença de interação entre PVK e grafeno.

Ramakrishnan *et al.* (2016) desenvolveram um nanocompósito híbrido de polivinilcarbazol-ZnO (PVZ) para aplicação como uma camada ativa em dispositivo de memória não volátil. A fase doadora de elétrons é formada pela unidade de carbazol e a fase aceptora de elétrons, pelo óxido de zinco. Os dispositivos de memória foram fabricados por meio de intercalação de nanocompósitos (PVZ) entre o óxido de índio-estanho e o eletrodo de prata (ITO / PVZ / Ag). Os desempenhos elétricos dos nanocompósitos híbridos foram estudados medindo as características semi-logarítmicas de corrente-tensão (I-V) do dispositivo. As curvas I-V de todos os dispositivos exibiram histerese com correntes de um estado de alta condução (estado ON) e um estado de baixa condução (estado OFF) com as mesmas tensões de varredura. Esse comportamento de histerese elétrica é característico de dispositivos biestáveis, ou seja, dispositivos capazes de armazenar um bit de informação.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. MATERIAIS

9-Vinilcarbazol 98%

Procedência: Sigma-Aldrich

Ácido Nítrico P.A 65%

Procedência: Proquímicos

Ácido Sulfúrico P.A 98%

Procedencia: Quimex.

Amônia (solução de 25%)

Procedência: Vetec

Diclorometano PA

Procedencia: Sigma-Aldrich

Etanol P.A.

Procedência: Etil Rio Indústria e Comércio Ltda.

Grafite em flocos - Flake 99550

Procedência: Indústria Nacional de Grafite.

Metanol P.A

Procedência: Vetec Química Fina Ltda.

Nitrato de Zinco P.A.

Procedência: Vetec

Permanganato de Potássio Procedência: LABSYNTH Polivinilpirrolidona Procedência: LABSYNTH Sódio Metálico Procedência: Vetec Trifluoreto de boro-dietil-eterato 46,5% de BF₃ Procedência: Sigma-Aldrich

6.2. EQUIPAMENTOS

Analisador Termogravimétrico (TGA): Q500, TA Instruments - USA;

Banho Ultrassônico: Q3.8/40, Eco-Sonics - Brasil;

Calcinador com controlador de taxa de aquecimento - Brasil;

Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC): DSC Q1000, TA Instruments - USA;

Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC): RID-20A; Shimadzu - Japan;

Difratômetro de Raios X (XRD): Rigaku, modelo Miniflex - Japan;

Espectrômetro de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR): Perkin-Elmer modelo Frontier FT-IR/FIR - USA.

Espectrômetro de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis): UV-VIS 2550 (Shimadzu), utilizando o acessório ISR-2200 Integrating Sphere Attachment (Shimadzu) - Japan.

Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX): EDX-720; Shimadzu - Japan.

Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM): JEM 2100F, GEOL - USA;

Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM): TM3000, Hitachi acoplado com espectrômetro de energia dispersiva Bruker - Japan.

Reator de Polimerização: Buchi glassuster BEP 280 (1000 mL) - Suiça.

6.3. METODOLOGIA

6.3.1. Obtenção do Grafite Oxidado (GO) e Sonicado

Em um balão Erlenmeyer (250 mL) contendo uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados (56 mL e 14 mL) numa proporção de 4:1 v/v,

respectivamente, foi adicionados 6 g de grafite natural. Em seguida, foi adicionado 1 g de permanganato de potássio, deixando o sistema em agitação por 2 h. Posteriormente a mistura ácida foi adicionada a uma quantidade considerável de água em um bécher de 1 L, para então ser decantada por 24 h. Após o processo de decantação ter sido efetivo, o sobrenadante foi retirado e o sólido foi lavado com água destilada até chegar ao pH 7. Após a lavagem, o sólido foi seco a 120 °C em uma estufa (adaptado de ARAUJO *et al.*, 2015).

0,1 g do grafite oxidado foi adicionado em um Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de água destilada e tratado em ultrassom por 24 h. Posteriormente, o material obtido foi seco em estufa a 120 °C (adaptado de ARAUJO *et al.*, 2015).

6.3.2. Obtenção do ZnO pelo Método Hidrotérmico (ZnO H)

Em um bécher contendo 500 mL de água destilada, foi adicionado 0,178 g de Zn(NO₃)₂. 6H₂O. A reação manteve-se em agitação enquanto o pH foi ajustado para 11 usando solução de amônia a 25%. Em seguida a solução foi sonicada por 1 h e posteriormente colocada em um reator a 180 °C por 10 h. Logo após a solução foi lavada até o pH neutro e seca em estufa a 120 °C, obtendo-se assim um sólido branco (adaptado de ZHOUA X., SHIA T., ZHOUB H., 2012).

6.3.3. Obtenção do ZnO pelo Método Sol-Gel (ZnO SG)

Em um bécher contendo 500 mL de água destilada, foram adicionados 25 g de polivinilpirrolidona (PVP) e dissolvidos a 60 °C. Em seguida, 0,178 g de Zn(NO₃)₂.6H₂O foi dissolvido em quantidade mínima de água destilada e adicionada à solução de PVP. A reação se manteve em agitação e aquecimento a 80 °C por 2 h. Posteriormente, esta solução foi aquecida em uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até 300 °C permanecendo por 1 h nesta temperatura. Em seguida, foi realizado mais um aquecimento, também a uma taxa de 2 °C/min, até atingir 400 °C e o material manteve-se assim por 2 h, seguido por novo aquecimento até atingir 500 °C na mesma taxa, mantendo-se nesta temperatura por 6 h (adaptado de AZARANG *et al.*, 2014).

O processo de calcinação foi conduzido a partir da solução a fim de retirar toda a solução de PVP, isolando apenas as nanopartículas de ZnO, que foi obtida ao final desse processo como um sólido branco.

6.3.4. Obtenção do Híbrido pelo Método Hidrotérmico (GO-ZnO H)

Em um bécher contendo 500 mL de água destilada, foi adicionado 0,5 g de GO previamente sintetizado. A solução foi ao ultrassom por 8 h. Posteriormente o pH foi ajustado para 11 usando hidróxido amônio a 25% enquanto a reação foi mantida sob agitação. Em seguida adicionou-se 0,178 g de Zn(NO₃)₂.6H₂O, previamente sonicado por 1 h usando quantidade mínima de água destilada. A reação manteve-se em agitação por 3 h. Em seguida a solução foi colocada em um reator a 180 °C por 10 h, e logo após a solução foi lavada até o pH neutro e seca em estufa a 120 °C, obtendo-se assim um sólido preto (adaptado de ZHOUA X., SHIA T., ZHOUB H., 2012).

6.3.5. Obtenção do Híbrido pelo Método Sol-Gel (GO-ZnO SG)

Em um bécher contendo 500 mL de água destilada, foram adicionados 25 g de polivinilpirrolidona (PVP) e dissolvidos a 60 °C. Em seguida, 0,178 g de Zn(NO₃)₂. 6H₂O foi solubilizado em quantidade mínima de água destilada e adicionada à solução de PVP. Adicionou-se também 0,5 g do GO, previamente sintetizado e sonicado. A reação se manteve em agitação e aquecimento a 80 °C por 2 h. Posteriormente, esta solução foi aquecida em uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até 300 °C permanecendo por 1 h nesta temperatura. Em seguida foi realizado mais um aquecimento, também a uma taxa de 2 °C/min, até atingir 400 °C e o material manteve-se assim por 2 h, seguido por novo aquecimento até atingir 500 °C na mesma taxa, mantendo-se nesta temperatura por 6 h (adaptado de AZARANG *et al.*, 2014).

O processo de calcinação foi conduzido a partir da solução a fim de retirar toda a solução de PVP, isolando apenas as nanopartículas de GO-ZnO, que foram obtida ao final desse processo como um sólido preto.

6.3.6. Síntese do Polivinilcarbazol

Em um frasco tipo Schlenk seco, sob fluxo de nitrogênio constante e contendo 10 mL de diclorometano, foram adicionados 0,2 g de vinilcarbazol (a partir de uma solução de vinilcarbazol contendo 0,05% em diclorometano) e uma mínima quantidade de sódio metálico para garantir a menor quantidade de umidade possível no meio. Como iniciador da reação catiônica foi utilizado o eterato de trifluoreto de boro (contendo 46,5% BF₃), que foi diluído em 10 mL de diclorometano seco. As reações foram conduzidas em três quantidades de BF₃, 0,0065, 0,0131 e 0,0261 moles, sintetizando os polímeros PVK₃, PVK₂, PVK₁, respectivamente, a fim de observar a condição que resultará na maior massa molar. Assim que o iniciador foi adicionado a reação ficou com uma coloração verde escuro, comprovando a formação de carbocátion propagante. O tempo de reação foi de 10 minutos e ocorreu em uma temperatura de 0 °C sob constante agitação. Em seguida, o meio reacional foi transferido para um bécher contendo 50 mL de etanol, onde o polímero foi precipitado. Posteriormente, o polímero foi filtrado, lavado com metanol e seco em estufa a vácuo a temperatura ambiente.

6.3.7. Obtenção dos Nanocompósitos de Polivinilcarbazol por Polimerização In Situ na Presença das Nanopartículas

Em um Schlenk, sob fluxo de nitrogênio constante e contendo 10 mL de diclorometano, foram adicionados 0,2 g de vinilcarbazol, 0,1% de nanopartículas por massa de monômero e uma mínima quantidade de sódio metálico para garantir a menor quantidade de umidade possível no meio.

As nanopartículas (0,002 g) foram previamente suspensas em 5 mL de diclorometano. Essa mistura foi sonicada por 2h e 0,5 ml dessa suspenção foi adicionada à polimerização.

A solução contendo o monômero, a nanopartícula e o sódio metálico foi sonicada por 2 h, para se obter uma dispersão melhor das cargas na solução. Em seguida, adicionou-se 0,0065 moles de iniciador BF₃. Assim que o iniciador foi adicionado, a reação ficou com uma coloração verde escuro. O tempo de reação foi de 10 minutos e ocorreu em uma temperatura de 0 °C sob constante agitação. Em seguida, o meio reacional foi transferido para um bécher contendo 50 mL de etanol, onde o polímero foi precipitado, sendo então filtrado, lavado com metanol e seco em estufa a vácuo a temperatura ambiente.

Como nanopartículas foram empregados o GO, o ZnO produzido pelo método hidrotérmico, o ZnO produzido pelo método sol-gel e os híbridos GO-ZnO H e GO-ZnO SG, obtendo-se assim os nanocompósitos.

7. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados quanto a sua cristalinidade, composição, morfologia, propriedades térmica e absorção óptica utilizando as análises apresentadas a seguir.

7.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)

A fim de verificar a fase cristalina, a morfologia e a estrutura dos materiais obtidos foi realizada a análise de difração de raios X em pó utilizando o equipamento Rigaku, modelo Miniflex, com radiação CuK α (0,154 nm), na faixa de 20 de 2 a 80° para o ZnO. Já para o GO e os híbridos obtidos a análise foi feita de 2 a 60°, a uma taxa de varredura de 0,05°/min.

7.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A morfologia dos materiais foi avaliada usando um microscópio HITACHI TM3000, acoplado com espectrômetro de energia dispersiva (Bruker) para análise da composição química. As amostras em pó foram revestidas com uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas em várias ampliações.

7.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRASMISSÃO (TEM)

As partículas foram avaliadas usando um microscópio JEOL modelo JEM 2100F. Uma suspensão das partículas em etanol foi depositada em uma grade de cobre previamente limpa e as imagens foram obtidas em várias ampliações.

7.4. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A análise de EDX foi realizada para determinar a presença de Zn nos nanocompósitos. A análise foi realizada sob vácuo por 320 segundos, utilizando o equipamento EDX-720 da Shimadzu, que permite avaliar quantitativamente desde o elemento sódio até urânio.

7.5. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

As massas molares (numérica média: M_n e ponderal média: M_w) e a dispersidade (D) das amostras (4 mg) foram determinadas por cromatografia de permeação em gel utilizando o equipamento RID-20A da Shimadzu, com padrão de poliestireno, eluindo com tetrahidrofurano.

7.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A termogravimetria foi realizada com um Instrumento TA Q500, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. A análise foi realizada para avaliar a estabilidade térmica do material e a influência das nanopartículas em sua taxa de degradação. Cerca de 2 mg de amostra são submetidos ao aquecimento da temperatura ambiente até 700 °C, sob fluxo de nitrogênio a 60 mL/min. Foram determinadas as temperaturas de início de degradação T_{onset} e a de máxima taxa, T_{max}, bem como o resíduo a 700 °C.

7.7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas pelo equipamento Q1000 da TA Instruments. A amostra de todos os materiais (~ 4 mg) foi selada em um porta amostra de alumínio e depois aquecida de 0 a 260 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para observar a transição vítrea do componente e outros fenômenos. Inicialmente a amostra e aquecida para apagar a história térmica do polímero (10 °C/min), resfriada na mesma taxa até 20 °C e aquecida novamente (10 °C/min) até 260 °C. A Tg foi obtida no segundo aquecimento, bem como a endoterma de fusão obtida.

7.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A análise de absorção no UV-Vis foi realizada no estado sólido utilizando o equipamento UV-VIS 2550 (Shimadzu), pelo método da esfera integradora utilizandose o acessório ISR-2200 *Integrating Sphere Attachment*. A análise foi realizada a temperatura ambiente, em um alcance de 200 a 800 nm com o objetivo de obter a banda de energia óptica do material sintetizado e verificar o efeito das nanopartículas no espectro de absorção desse material. As amostras foram preparadas em uma diluição com sulfato de bário em uma proporção de 15 mg de amostra para 500 mg de sulfato.

A banda de energia óptica foi calculada utilizando a equação da energia em função do comprimento de onda, que está sendo representada a seguir.

$$E = \frac{c \times h}{\lambda}$$

Onde *c* equivale à velocidade da luz cujo valor é 299792458 m/s; h equivale a constante de Planck cujo valor é 6,626 x 10^{-34} J.s; e λ é o valor do comprimento de onda.

7.9. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelhos das amostras foram registrados no espectrômetro Perkin-Elmer modelo Frontier FT-IR/FIR para avaliar as estrutura química e as interações entre os grupamentos do PVK e das nanopartículas. Para o PVK₃, o óxido de grafite e o PVK₃-GO, foi empregada a técnica de reflexão total atenuada (ATR). Para as nanopartículas e os nanocompósitos contendo ZnO utilizou-se pastilha de KBr.

8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS OBTIDAS

O oxido de grafite, os óxidos de zinco sintetizados pelos métodos hidrotérmico e sol-gel e os híbridos de GO com ambos ZnO foram analisados por SEM, XRD, TGA e FTIR. Os resultados estão apresentados a seguir.

8.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das Nanopartículas Obtidas

As imagens de SEM estão apresentadas na Figura 16. Pode-se observar que o óxido de grafite (Figura 16 b) mantém a estrutura lamelar do grafite original, contudo

apresenta lamelas com defeitos que são devidos ao processo de oxidação. Por sua vez, o ZnO obtido pelo método hidrotérmico apresenta estruturas em forma de discos com cerca de 100 nm de diâmetro. Já o método sol-gel permitiu a formação de ZnO com morfologia mal definida, com formação de aglomerados de partículas. Os materiais híbridos de GO-ZnO mostraram lamelas de óxido de grafite contendo partículas de ZnO aderidas em sua superfície (Figuras 16 e-f).

Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas. a. Grafite original; b. GO; c. ZnO H; d. ZnO SG; e. GO-ZnOH; f. GO-ZnOSG.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os círculos marcados nas imagens de SEM correspondem à região de análise de EDS, cujos resultados estão mostrados na Figura 17. Pode-se confirmar que os híbridos contêm os elementos carbono, Zn e oxigênio em sua composição. O tratamento do grafite com KMnO₄ contaminou os matérias com Mn, como visto nos espectros de EDS.



Figura 17: EDS das amostras de GO, GO-ZnO H e GO-ZnO SG, ou seja, imagens b, e, f reportadas na Figura 16.



8.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das Nanopartículas.

As imagens TEM do óxido de grafite, do GO-ZnO H e do GO-ZnO SG estão apresentadas na Figura 18. Nas imagens pode ser observada a transparência das folhas do óxido de grafite. Além disso, observando as imagens dos híbridos (Figura 18 b-c), pode-se comprovar a adesão das partículas de ZnO pelo método hidrotérmico com diâmetros menores do que 10 nm nas folhas do GO. Já o híbrido com partículas de ZnO obtidas pelo método sol-gel possuem aparentemente diâmetros de cerca de 50 nm.



Figura 18: TEM das nanopartículas sintetizadas. (a) Óxido de Grafite; (b) GO-ZnO H; (c) GO-ZnO SG.

Fonte: Elaborada pelo autor.

8.1.3. Difração de Raios X (XRD) das Nanopartículas

A fase cristalina, a morfologia e a microestrutura dos materiais foram caracterizadas por difração de raios X com amostras em pó utilizando radiação CuKα. Os respectivos difratogramas estão sendo representados na Figura 19.



Figura 19: Difratogramas das nanopartículas sintetizadas individualmente e seus respectivos híbridos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A distância interplanar/interlamelar foi calculada pela Lei de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2sen\theta}$$

Onde *n* é a ordem de difração (assume-se 1), λ é o comprimento de onda da radiação incidente (0,154 nm) e θ é o ângulo de difração.

O tamanho médio das partículas de óxido de zinco e a espessura do cristalito do óxido de grafite foram determinados a partir dos dados de difração de raios X usando a equação de Scherrer.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

Onde K é a constante que depende da forma da partícula (valor típico 0,89), λ é o comprimento de onda (0,154 nm), β é a largura na metade da altura do pico em radianos e θ é o ângulo de difração.

O número de folhas de grafeno no óxido de grafite foi calculado pela seguinte equação:

$$n = \frac{\tau + d}{0,8 + d}$$

Onde τ é a largura na metade da altura do pico e d é o espaço interlamelar.

De acordo com a análise do óxido de grafite, foi obtido um pico de difração a 26,5°, o que corresponde ao espaçamento entre as camadas do material de 0,34 nm, com tamanho do cristalito de 7,57 nm, considerando uma largura a meia altura de 1,08° (0,0188 rad). No grafite original, o ângulo de difração foi muito próximo, contudo, mais estreito (ARAUJO *et al.*, 2015), indicando que houve uma variação muito pequena após o tratamento ácido realizado neste trabalho. Contudo o número de camadas de folhas de grafeno (n) calculado foi de 7. Embora a intenção fosse obter grafeno a partir do grafite, tal objetivo não foi totalmente alcançado, visto que se esperavam picos em ângulos menores e um maior espaçamento entre as camadas. De acordo com Bindumadhavan *et al.* (2015) e Kavitha *et al.* (2013), o pico de difração e o valor do espaçamento entre as camadas são característicos de óxido de grafite.

Para as partículas de ZnO obtidas pelo método sol-gel (ZnO SG) a análise apresentou picos bem semelhantes aos obtidos anteriormente em outros trabalhos (CHENG *et al.*, 2004; ZHOUA X., SHIA T., ZHOUB H., 2012; IVANOVA *et al.*, 2014; ALWAN R. M. *et al.*, 2015). De acordo com esses dados, a morfologia obtida é característica da wurtzita com forma hexagonal. Já no caso das partículas obtidas pelo método hidrotérmico (ZnO H), além dos picos característicos da estrutura cristalina de wurtzita, podem ser observados picos bastante evidentes em 11,7°, 23,4°, 39,0° e em 52,8° que não são comuns nos espectros do ZnO puro. Segundo Shaporev e colaboradores (2007), o uso de substâncias alcalinas como agente de precipitação, tais como a usada neste trabalho para a síntese via hidrotérmica, resulta na formação de hidroxocarbonato de zinco e ϵ -Zn(OH)₂ (wulfingita) bem cristalizados, com picos nos ângulos mencionados, juntamente com óxido de zinco. Em função disso, pode-se afirmar que o óxido de zinco foi obtido juntamente com outros cristais.

O difratograma obtido para o híbrido sintetizado pelo método sol-gel apresentou um pico de difração agudo em um valor 20 de 26,5° correspondente ao óxido de grafite. Foram observados também picos de difração em ângulos correspondentes ao ZnO hexagonal de wurtzita. No caso do híbrido obtido pelo método hidrotérmico também foi observado um pico característico do óxido de grafite em um valor 20 de 26,6° e, além disso, apresenta os picos característicos do ZnO, do carbonato e do hidróxido de zinco, mas as intensidades são mais baixas. Isto é possivelmente devido à menor fixação de ZnO neste híbrido.

Os valores de 20, assim como seus respectivos valores do plano cristalino, e do espaçamento interplanar, para todas as partículas obtidas, então relacionados na Tabela 1.

8.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA) das Nanopartículas

Foram realizadas analises termogravimétricas das partículas de óxido de grafite e ZnO sintetizadas e os termogramas encontram-se na Figura 20.

Nota-se que o GO perde muito pouca massa abaixo de 100 °C, o que está associado a baixa eliminação de moléculas de água e gás adsorvidas ou ligeiramente ligadas. Uma perda de massa maior (cerca de 30% de sua massa original) pode ser observada juntamente com dois sinais relativos à T_{max} (DTG) em torno de 180 e 200 °C, que estão relacionados à produção de CO e CO₂ como subprodutos do processo de redução do óxido de grafite durante a análise. Nesta faixa de temperatura, a perda de massa é resultado da decomposição de grupos de oxigênio lábeis como o carboxilato, carbonila, epóxido e hidroxila na superfície do grafite (Park *et al.*, 2011).

ZnO preparado pelo método Hidrotérmico		
2 Theta (grau)	(h k l)	Espaçamento interplanar (<i>d</i>) (nm)
31,55	100	0,283
34,38	002	0,283
36,21	101	0,248
46,62	102	0,195
56,49	110	0,163
62,82	103	0,148
67,76	112	0,138
ZnO preparado pelo método Sol-Gel		
2 Theta (grau)	(h k I)	Espaçamento interplanar (<i>d</i>) (nm)
31,69	100	0,282
34,34	002	0,261
36,16	101	0,248
47,42	102	0,192
56,49	110	0,163
62,76	103	0,149
67,90	112	0,138

Tabela 1: Valores de 2θ e seus respectivos valores de espaçamento interplanar referentes ao ZnO SG e o ZnO H característicos da sua estrutura hexagonal wurtzita (CHENG et al., 2004; ZHOUA X., SHIA T., ZHOUB H., 2012).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entre 300-500 °C não houve perda de massa, mas acima de 600 °C, ocorreu a pirólise a alta temperatura do esqueleto de carbono.

Já no caso dos híbridos observa-se que o material sintetizado pelo método hidrotérmico (GO-ZnO H) é bem parecido com o GO, enquanto que no material sintetizado pelo método sol-gel (GO-ZnO SG) não ocorre uma perda de massa acentuada. Como foi apresentado anteriormente, o óxido de grafite tende a perder massa na faixa de 130 a 300 °C. Como o híbrido produzido pelo método sol-gel passa por um tratamento térmico a 500 °C esses materiais sujeitos à degradação nessa faixa de temperatura já não estão presentes neste híbrido.



Figura 20: TG e DTG das nanopartículas sintetizadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 2 podem ser observadas a temperatura de início de degradação Tonset e a de máxima taxa, Tmax, bem como o resíduo a 700 °C das nanopartículas apresentadas.

Nanompósitos	Tonset (°C)	T _{max} (°C)	Resíduo (%)
GO	191,80	202,97	74,38
GO-ZnO H	180,65	192,24	66,83
GO-ZnO SG	-	-	97,36

Tabela 2: Temperaturas de início de degradação T_{onset} e a de máxima taxa, T_{max}, bem como o resíduo a 700 C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

8.1.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) das Nanopartículas

Na Figura 21 pode ser observado o espectro de FTIR para as nanopartículas de óxido de grafite. Entre 4000-500 cm⁻¹ não se verifica nenhuma absorção intensa no espectro obtido pelo modo ATR.



Figura 21: Espectros de FTIR das nanopartículas de óxido de grafite.



Na Figura 22 podem ser observados os espectros de absorção no infravermelho das nanopartículas de ZnO obtidas pelo método hidrotérmico e pelo método sol-gel. Segundo Xiong e colaboradores (2006) os picos de absorção encontrados entre 1000 e 4000 cm⁻¹ correspondem às impurezas de carboxilato e hidróxidos no material. A banda larga presente nas duas nanopartículas em 3429 cm⁻ ¹ é atribuída à vibrações de alongamento da ligação O-H de grupo hidroxila. Os picos entre 2830 a 3000 cm⁻¹ correspondem á vibrações de estiramento de grupos C-H de alcanos. Os picos entre 1354 a 1630 cm⁻¹ são devidos aos estiramentos assimétrico e simétrico de carboxilato de zinco. Segundo os autores, o conteúdo dos grupos carboxilato e hidroxila é maior para partículas menores. Portanto, aparentemente as partículas do ZnO H são menores que as de ZnO SG, o que explica a diferença entre os espectros e corrobora as micrografias de TEM. O grupo carboxilato provavelmente são provenientes de espécies plasmáticas contendo carbono reativo durante a síntese, enquanto a hidroxila resulta tanto de grupos OH superficiais como da natureza higroscópica do ZnO. Os picos característicos do ZnO podem ser observados em 431 e 477 cm⁻¹ para o ZnO H e em 430 e 464 cm⁻¹ para o ZnO SG. Esses picos estão relacionados com as vibrações das ligações Zn-O.



Figura 22: Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO sintetizada pelo (a) método hidrotérmico e pelo (b) método sol-gel.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 23 observam-se os espectros obtidos para as nanopartículas híbridas, onde claramente podem ser notados os picos característicos do ZnO. A mesma diferença entre os espectros foi encontrada nos híbridos, pois o GO não absorve no infravermelho.

Figura 23: Espectros de FTIR para os híbridos obtidos pelo método hidrotérmico e pelo método solgel.



Fonte: Elaborada pelo autor.

8.2. SÍNTESE DO POLIVINILCARBAZOL EM CONCENTRAÇÕES DIFERENTES DE INICIADOR

Foram sintetizados polímeros de PVK com iniciador catiônico eterato de trifluoreto de boro em três quantidades molares diferentes em relação à concentração de monômero (200 mg): 0,0065, 0,0131 e 0,0261 moles, obtendo-se os polímeros

PVK3, PVK2, PVK1, respectivamente. As reações foram realizadas em duplicatas e os rendimentos estão apresentados na Tabela 3.

Polimerizações	Rendimento 1 (g)	Rendimento 2 (g)
PVK ₁ ^a	0,244	0,250
PVK2 ^b	0,190	0,194
PVK ₃ c	0,260	0,218

Tabela 3: Rendimento obtidos nas polimerizações de carbazol (duplicata)

Número de moles de BF₃ para 0,2 g de monômero: ^aPVK₁ = 0,0262; ^bPVK₂ =0,0131 e ^cPVK₃ = 0,0065 moles

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram observados invariavelmente rendimentos de aproximadamente 100% em todas as polimerizações nas diferentes condições empregadas, mesmo na menor concentração de iniciador utilizada.

8.2.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As massas molares (numérica média: M_n; e ponderal média: M_w) e a dispersidade (D) foram determinadas por cromatografia de permeação em gel utilizando o equipamento RID-20A da Shimadzu, com padrão poliestireno monodisperso, eluindo com tetrahidrofurano (Tabela 4).

Todos os PVK sintetizados apresentaram curvas bimodais, como pode ser visto na Figura 24. Tal fato pode ser explicado devido à adição de sódio no meio reacional variar a relação iniciador/coiniciador (H₂O/BF₃) durante a polimerização.

PVK	Massa Molar Numérica Média (M _n)	Massa Molar Ponderal Média (M _w)	Dispersidade (D)
PVK 1	1818000	3036000	1,67
PVK ₂	1811000	3521000	1,94
PVK ₃	1837000	3213000	1,75

Tabela 4: Massas molares (numérica média: M_n; e ponderal média: M_w) e a dispersidade (D) dos polímeros sintetizados determinadas por GPC.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As massas molares Mn foram muito elevadas e próximas nos três polímeros, 1,8. 10⁶ g/mol, e a dispersidade relativamente baixa (< 2), sendo que o PVK₃, obtido na menor concentração de iniciador BF₃, foi a condição que resultou na massa molar ligeiramente maior. Esta foi a concentração de BF₃ escolhida para a síntese dos nanocompósitos de PVK contendo as nanopartículas obtidas.

Figura 24: Resultados de GPC para o polivinilcarbazol puro sintetizado com concentrações diferentes de iniciador.



Fonte: Elaborada pelo autor.

8.2.2. Difratometria de Raios X dos Polímeros Obtidos

Nos polivinilcarbazóis obtidos sem adição de nanopartículas (PVK₁, PVK₂ e PVK₃), os difratogramas (Figura 25) apresentaram similaridades com os do trabalho realizado por Bindumadhavan e colaboradores (2015). Os dois halos reportados pelos autores também puderam ser observados nos difratogramas dos polímeros sintetizados no presente trabalho em ângulos bem próximos. Tais valores são representados na Tabela 5.

Tabela 5: Comparação dos valores de 2θ referentes ao halo 1 e 2 do polivinilcarbazol sintetizado neste trabalho com os valores apresentados pelo artigo de Bindumadhavan e colaboradores (2015).

Polivinilcarbazol	Halo (1)	Halo (2)
PVK - Artigo	20 = 7,24°	2θ = 20,24°
PVK ₁	2θ = 8,02°	2θ = 21,47°
PVK ₂	2θ = 7,85°	2θ = 21,24°
ΡVK ₃	2θ = 7,84°	2θ = 22,14°

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 25: Difratogramas dos polivinilcarbazóis sintetizados.



Segundo os autores, o halo 1 pode estar relacionado com a distância entre as camadas da cadeia, com o espaçamento entre as cadeias, ou então é uma função de paralelismo de cadeias. Já para o halo 2, acredita-se que esteja relacionado à característica amorfa do material.

8.3. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS IN SITU

Os rendimentos obtidos na síntese do polivinilcarbazol sem carga e na presença e 0,1% em massa de nanopartículas sintetizadas estão representados na Tabela 6. A polimerização foi realizada em duplicata para confirmar o rendimento obtido.

Aparentemente não se observou variação relevante no rendimento obtido em todas as polimerizações, isto é, a adição de nanopartículas em baixa concentração não afetou o rendimento das polimerizações.

Polimerizações	Rendimento 1 (g)	Rendimento 2 (g)
PVK ₃	0,260	0,218
PVK₃-GO	0,264	0,280
PVK₃-ZnO H	0,248	0,252
PVK₃-ZnO SG	0,163	0,242
PVK₃-GO-ZnO H	0,206	0,191
PVK₃-GO-ZnO SG	0,223	0,249
PVK3-GO-ZnO R PVK3-GO-ZnO SG	0,208	0,191

Tabela 6: Rendimento obtidos nas polimerizações realizadas sem e com nanopartícula.

Número de moles de BF₃ para 0,2 g de monômero: $PVK_3 = 0,0065$ moles de BF₃. Teor de nanopartículas = 0,1% m/m

Fonte: Elaborada pelo autor.

8.3.1. Difratometria de Raios X dos Nanocompósitos Obtidos

Analisando o nanocompósito onde foi adicionado somente o óxido de grafite (PVK₃-GO), observou-se que a posição dos halos permaneceu muito próxima, quase no mesmo ângulo de difração, mesmo com a adição da carga. Segundo Bindumadhavan e colaboradores (2015), tal fato sugere que a disposição das cadeias de polímero não é alterada pela incorporação de óxido de grafite em PVK.

Nos compósitos onde foram adicionadas somente nanopartículas de ZnO H ou ZnO SG (PVK₃-ZnO H e PVK₃-ZnO SG), além dos halos do PVK, também podem ser observados picos característicos do ZnO com estrutura hexagonal wurtzita, que embora apresente baixa intensidade, ainda assim é possível identificá-los.

Todos os respectivos difratogramas podem ser observados na Figura 26.



Figura 26: Difratogramas do PVK sintetizado individualmente (PVK₃) e dos compósitos obtidos com a adição das cargas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Literatura (SU, 1975) foi reportado que o PVK comercial amorfo gera cristalitos quando submetido a alongamento. Na relação de alongamento 1,5, verificase que ocorrem dois halos de interferência amorfa resultantes da ordem de quase curto alcance com reflexões em 7,2° e 20,5°, respectivamente. Isso é semelhante ao difratograma do PVK não deformado. Nas relações de alongamento maiores que 2,0, uma difração acentuada com ângulo de Bragg a 8,2° torna-se aparente devido à indução de cristalinidade por estiramento. Este pico de difração corresponde ao espaçamento interplanar, d= 10,5 Å. No presente trabalho, se houver desenvolvimento de cristalinidade no PVK na presença de nanopartículas, esta reflexao pode estar sobreposta ao halo amorfo do PVK.

8.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) dos Nanocompósitos.

A espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX) foi realizada para determinar a presença de ZnO nos nanocompósitos. Nas imagens apresentadas na Figura 27 podem ser vistos os picos característicos do Zn nos nanocompósitos contendo apenas as nanopartículas de ZnO. Já nos nanocompósitos com os híbridos, não é possível observar a presença desses picos em função da baixa concentração de ZnO. Entretanto, a análise de EDX (Figura 28) e o EDS (Figura 17) dos híbridos isolados comprovam a incorporação das duas cargas no material.





Fonte: Elaborada pelo autor.


Figura 28: Análise de EDX dos híbridos sintetizados pelo (a) método hidrotérmico e pelo (b) método sol-gel.

Fonte: Elaborada pelo autor.

8.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA) dos Nanocompósitos

A análise termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos foi realizada com um Instrumento TA Q500, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. A análise foi realizada para avaliar a estabilidade térmica do material e a influência das nanopartículas na taxa de degradação do PVK. Segundo Bildumadhavam e colaboradores (2015), a primeira etapa de degradação do PVK, que ocorre por volta de 200 °C, está relacionada com a degradação de monômeros não reagidos ou polímeros de cadeia curta presentes no material. Já a segunda etapa, que ocorre por volta de 400 °C, corresponde à degradação da cadeia principal do polímero. Sendo assim, considerando que o material sintetizado neste trabalho apresentou apenas uma etapa de degradação localizada bem acima de 400 °C para todos os compósitos e também para os polímero puro (Figura 29), pode ser considerado que todo o monômero presente na reação foi reagido e que certamente neste material não há presença de cadeias curtas ou monômero residual. Tal fato demonstra a eficácia da polimerização catiônica nas condições desenvolvidas no presente trabalho para a síntese deste material que, além disso, apresentou um rendimento de cerca de 100% para todas as sínteses realizadas.

Outro fato que pode ser observado na Tabela 7 é a ligeira diminuição na temperatura de degradação (T_{onset} e T_{max}) para os compósitos contendo apenas as nanopartículas de ZnO e para os compósitos contendo os híbridos de GO-ZnO, tanto o que foi sintetizado pelo método hidrotérmico, quanto pelo método sol-gel. Este fato pode estar relacionado com a presenca de nanopartículas de ZnO que diminuem a estabilidade térmica do PVK. De fato, a degradação de materiais poliméricos é causada pela exposição a vários fatores, como calor, luz UV, e presenca de cargas. A perda de massa dos nanocompósitos de PVK-ZnO em menores temperaturas do que as dos polímeros sem carga pode ser devida aos grupos hidroxílicos na superfície do ZnO, que catalisam a degradação térmica do PVK (JAPIć; MARINŁEK; OREL, 2016). Entretanto, apesar deste fato, o material ainda manteve uma única etapa de degradação, cujo início se manteve acima de 400 °C. A presença de GO, por outro lado, parece ter aumentado a T_{onset} do PVK.

Nanompósitos	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Resíduo (%)
PVK ₁	440,6	460,5	2,95
PVK ₂	440,5	463,1	1,77
ΡVK ₃	442,5	463,7	3,27
PVK₃-GO	448,2	461,4	1,15
PVK₃-ZnO H	435,7	458,2	3,08
PVK₃-ZnO SG	420,0	446,6	3,65
PVK₃-GO-ZnO H	436,4	456,0	2,21
PVK₃-GO-ZnO SG	432,1	456,3	4,7

Tabela 7: Temperaturas de início de degradação, Tonset, e a de máxima taxa, Tmax.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29: TGA dos nanocompósitos sintetizados por polimerização catiônica. Análise termogravimética do óxido de grafite e dos híbridos sintetizados. (a) Curva de TG da temperatura ambiente até 700 para os polímeros puros, (b) Curva de TG da temperatura ambiente até 700 °C para os nanocompósitos (c) Curva ampliada de TG (300-600 °C), (d) Curva de DTG (a)





Fonte: Elaborada pelo autor.

8.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos Nanocompósitos

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas pelo equipamento Q1000 da TA Instruments. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente a 260 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para observar a transição vítrea do polímero. Como pode ser observado na Figura 30 e com maior clareza na Tabela 8, os compósitos apresentaram Tg acima de 230 °C com exceção do PVK₃-

ZnO SG, que apresentou a Tg mais baixa dentre os compósitos. Tal fato pode estar relacionado com a morfologia da partícula de ZnO sintetizada pelo método sol-gel, que pode ter tornado as cadeias do polímero mais flexíveis devido à introdução de espaços entre as fases de matriz e partícula, diminuindo a Tg. Por outro lado, a introdução de GO no PVK resultou em um aumento significativo da Tg do polímero para quase 237 °C, mostrando que há boa compabilidade entre os dois materiais, formando uma interface com maior adesão, possivelmente devido ao empacotamento dos anéis do carbazol com as lâminas de grafite oxidado, o que provoca a perda de mobilidade da cadeia polimérica e, como consequência, o aumento da Tg do material. De fato, nos nanocompósitos contendo os híbridos, PVK₃-GO-ZnO H e PVK₃-GO-ZnO SG, a Tg teve um valor também mais elevado, próximo a 235 °C.

Compósitos	Tg (°C)	Endoterma (°C)
PVK ₁	236,25 °C	
PVK ₂	238,00 °C	
Ρ٧Κ ₃	232,52 °C	-
PVK₃-GO	236,85 °C	-
PVK₃-ZnO H	233,46 °C	125,70 °C
PVK₃-ZnO SG	216,40 °C	-
PVK₃-GO-ZnO H	235,18 °C	-
PVK₃-GO-ZnO SG	234,92 °C	137,46 °C

Tabela 8: Dados dos compósitos sintetizados retirados da análise de DSC.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em outros trabalhos encontrados na literatura onde a polimerização catiônica também foi utilizada para obter o PVK foram reportadas Tg em cerca de 200 °C (SPANGE *et al.*, 2001; WATANABE, KANAZAWA E AOSHIMA, 2017), mostrando que o valor apresentado no presente trabalho foi ainda maior, possivelmente devido à maior massa molar obtida.

Com relação aos picos endotérmicos (Figura 30) que foram observados na análise de DSC dos materiais PVK₃-ZnO H e do PVK₃-GO-ZnO SG, este fato indica que aparentemente houve a formação de região cristalina no PVK e estas temperaturas seriam as de fusão desses cristais. Como mostrado em trabalhos anteriores, a polimerização catiônica pode ser estereoespecifica e a regularidade da

cadeia pode formar regiões cristalinas no PVK. Portanto, acredita-se que essas nanopartículas presentes no compósito podem ter induzido a cristalinidade do PVK, como ação nucleante. Este fato é bastante interessante e necessita maior investigação.



Figura 30: DSC dos nanocompósitos sintetizados por polimerização catiônica (2º aquecimento).



Na literatura foi reportada a sintese de poli (N-butenil-carbazol) isotático (*i*-PBK) usando o sistema catalítico homogêneo isoespecífico Ziegler-Natta. A análise de DSC da fração cristalina do *i*-PBK mostrou dois picos endotérmicos separados e bem

definidos, em $T \approx 174$ °C e T = 216 °C, associados a duas fases cristalinas distintas. A transição sólido-sólido entre essas duas formas cristalinas também foi observada como um pico exotérmico a 200 °C (BOTTA *et al.*, 2016).

Por outro lado, o PVK amorfo quando estirado em uma determinada extensão à temperatura constante predefinida, formou cristalitos induzidos na direção da deformação. Quanto maior a deformação, maior o teor de cristalinidade no PVK. Foi tentado localizar o ponto de fusão do cristal de PVK por calorimetria de varredura diferencial, mas não houve nenhum vestígio de um pico endotérmico. Talvez a amostra de PVK comercial se decomponha antes da fusão ou o calor de fusão é muito pequeno (SU, 1975).

8.3.5. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-VIS) dos Nanocompósitos

A análise de espectrometria no UV-Vis foi realizada no estado sólido, a temperatura ambiente, em um alcance de 200 a 800 nm com o objetivo de obter a banda de energia óptica do material sintetizado e verificar o efeito das nanopartículas no espectro de absorção desse material. As amostras foram preparadas em uma mistura com sulfato de bário na proporção fixa de 15 mg de amostra para 500 mg de sulfato.

Na Tabela 9 estão representados os valores de *gap* de energia obtidos para os materiais sintetizados e na Figura 31 estão representados os espectros de UV-Vis para o polímero puro e os nanocompósitos obtidos.

Compósitos	Gap de Energia
ΡVK ₃	3,33 eV
PVK₃-ZnO H	3,32 eV
PVK₃-ZnO SG	3,34 eV
PVK₃-GO-ZnO H	3,32 eV
PVK₃-GO-ZnO SG	3,34 eV

Tabela 9: Gap de energia dos nanocompósitos sintetizados obtidos pela análise de UV-VIS.

Fonte: Elaborada pelo autor.



Figura 31: UV-VIS dos nanocompósitos sintetizados por polimerização catiônica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos espectros de absorção de polivinilcarbazol e de seus nanocompósitos observa-se a presença de três picos a aproximadamente 262, 298 e 343 nm. Segundo Bindumadhavan e colaboradores (2015), essas absorções podem ser atribuídas à excitação de elétrons deslocalizados de PVK. Além deles, Aashish *et al.* (2016) e Ramakrishnan *et al.* (2016) reforçaram esta afirmação indicando que essas absorções de π - π * e n- π * são atribuídas a transições ópticas das unidades de carbazol do PVK.

Com relação à influência das nanopartículas na absorção do polímero, embora tenha ocorrido uma diferença de intensidade de absorção, ela não pode ser relacionada com a concentração das nanopartículas, pois esta diferença não foi muito acentuada e pode estar relacionada com o erro na concentração da amostra preparada. Além disso, a quantidade de nanopartículas na amostra é muito baixa (0,1% m/m) e para fazer um estudo de sua influência seria interessante aumentar sua quantidade no nanocompósito.

8.3.6. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos Nanocompósitos

A Figura 32 mostra os espectros de infravermelhos PVK₃. As bandas em 720 e 746 cm⁻¹ são atribuídas à deformação da estrutura aromática substituída (dupleto) do grupo carbazol relacionada às vibrações de deformação angular assimétrica no plano (*rocking*) do grupo CH₂. As bandas em 1156, 1220 e 1333 cm⁻¹ correspondem à

vibração fora do plano do grupo vinilideno, ao estiramento de C-N do vinilcarbazol e à deformação do plano C-H no grupo vinilideno. As bandas 1454, 1485 e 1592 cm⁻¹ representam as vibrações do anel da unidade de vinilcarbazol e à deformação de estiramento de C=C do grupo vinilideno. Além disso, a banda em 3053 cm⁻¹ corresponde à vibração alifática de C-H e à vibração de estiramento de C-H do anel aromático.

Segundo Ramakrishnan *et al.* (2016) a banda observada em 840 cm⁻¹ ocorre principalmente devido ao anel benzênico substituído, e este fato confirma que a polimerização está ocorrendo através de grupos de vinilcarbazol.



Figura 32: Espectro de FTIR do PVK₃.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 33 está sendo representada uma comparação entre os espectros do PVK₃, do óxido de grafite e do nanocompósito sintetizado. Não é possível observar picos característicos do GO, pois não há fortes absorções no espectro deste óxido, como observado anteriormente.

Já na Figura 34, onde estão sendo representados os espectros para os nanocompósitos contendo ZnO e os híbridos, podem ser observados claramente os picos característicos do PVK₃ e do ZnO. A banda correspondente à vibração do grupo hidroxila em cerca de 3300 cm⁻¹ aumentou, mesmo com um teor muito baixo de ZnO adicionado (0,1% m/m). Isso ocorreu porque as partículas de ZnO contém

aparentemente uma grande quantidade desses grupos em sua superfície. O híbrido, por sua vez, possui espectro muito próximo ao do ZnO, se diferenciando apenas em baixos números de onda.

Figura 33: Comparação dos espectros de FTIR do nanocompósito sintetizado apenas com nanopartícula de óxido de grafite.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 34: Comparação dos espectros de FTIR dos nanocompósitos obtidos com nanopartículas sintetizadas pelo método (a) hidrotérmico e (b) sol-gel.





Fonte: Elaborada pelo autor.

9. CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste trabalho pode-se concluir que a síntese via catiônica proposta para a obtenção do polivinilcarbazol foi muito eficiente. Além de resultar em cerca de 100% de rendimento, produziu um polímero com excelentes propriedades térmicas, como por exemplo alta Tg (cerca de 230 °C) e ausência de monômeros não reagidos e de oligômeros, fazendo com que o material só comece a degradar acima de 440 °C.

Outro fato que pode ser observado pelas análises de SEM, TEM, EDS e EDX, foi a eficácia da síntese dos nanopartículas. Além de ter sido observada a adesão das partículas de ZnO nas folhas de óxido de grafite, também pode-se comprovar o tamanho do cristalito em escala nanométrica.

A eficácia da síntese dos nanocompósitos pode também ser comprovada através das análises de XRD, FTIR e EDX. No XRD foram vistos os picos característicos do ZnO com estrutura wurtzita hexagonal. No FTIR não foi possível observar diferenças visíveis com a adição do GO, entretanto os picos característicos das vibrações Zn-O, que se encontram entre 430-477 cm⁻¹ foram observado em todos os nanocompósitos.

10.SUGESTÕES

- Analisar por espectrometria de ressonância magnética nuclear o PVK para determinar sua possível estereorregularidade;
- Sintetizar nanocompósitos com maiores concentrações de nanopartículas;
- Estudar a cristalização do PVK na ausência e presença das nanoparticulas;
- Preparar dispositivos fotovoltaicos e avaliar sua eficiência.

REFERÊNCIAS

AASHISH, A.; RAMAKRISHNAN, R.; SUDHA, J.D.; SANKARAN, M.; KRISHNAPRIYA, G. Self-assembled hybrid polyvinylcarbazole–titania nanotubes as an efficient photoanode for solar energy harvesting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Bangalore, v. 151, p.169-178, jul. 2016. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.007>. Acesso em: 9 mar. 2017.

ALWAN, R. M.; KADHIM, Q. A.; SAHAN, K. M.; ALI, R. A.; MAHDI, R. J.; KASSIM, N. A.; JASSIM, A. N.Synthesis of zinc oxide nanoparticles via Sol-Gel route and their characterization. **Nanoscience and Nanotechnology**, Iraque, v. 5, p.1-6, 2015. Scientific & Academic Publishing. Disponível em: . Acesso em: 21 mar. 2017.

ARAUJO, R.; MARQUES, M. F. V.; JONAS R.; GRAFOVA, I.; GRAFOV, A.Functionalization of Natural Graphite for Use as Reinforcement in Polymer Nanocomposites. **Journal of Nanoscience And Nanotechnology**, [S.I.], v. 15, n. 8, p.6176-6182, 1 ago. 2015. American Scientific Publishers. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2015.10033>. Acesso em: 6 jun. 2017.

AZARANG, M.;SHUHAIMI, A.; YOUSEFI, R.; SOOKHAKIAN, M. Effects of graphene oxide concentration on optical properties of ZnO/RGO nanocomposites and their application to photocurrent generation. **Journal of Applied Physics**, [S.I.], v. 116, n. 8, p.084307-1-084307-6, 28 ago. 2014. AIP Publishing. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1063/1.4894141. Acesso em: 18 mar. 2017.

BINDUMADHAVAN, K.; ROY, S.; SRIVASTAVA, S. K.; NAYAK, B. B. Synthesis and Characterization of Poly(N-vinylcarbazole)/Graphene Nanocomposites.**Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, [S.I.], v. 15, n. 5, p.3733-3742, maio de 2015. American Scientific Publishers. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2015.9485>. Acesso em: 14 fev. 2017.

BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; GUTIÉRREZ, M. D.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation– reduction of graphite oxide. **Carbon**, [S.I.], v. 52, p.476-485, fev. 2013. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>. Acesso em: 9 fev. 2017.

BOTTA, A.; VENDITTO, V.; RUBINO, A.; PRAGLIOLA, S. Highly Isotactic Poly(Nbutenyl-carbazole): Synthesis, Characterization, and Optical Properties. **Journal of Chemistry**, [S.I.], v. 2016, p.1-8, 2016. Hindawi Publishing Corporation. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1155/2016/1656459>. Acesso em: 4 jun. 2017. BRÉDAS, J.; NORTON, J. E.; CORNIL, J.; COROPCEANU, V. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. **Accounts of Chemical Research**, [S.I.], v. 42, n. 11, p.1691-1699, 17 nov. 2009. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/ar900099h). Acesso em: 4 mai. 2017.

CAO, J. WANG, Y.; ZHOU, Y.; OUYANG, J.-H.; JIA, D.; GUO, L. High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO2 and graphene electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S.I.], v. 689, p. 201-206, jan. 2013. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.024>. Acesso em: 24 mai. 2017.

CHEN, H.; LAN, S.; YANG, P.-C.; LIN, S.-H.; SUN, J.-Y.; LIN, C.-F. Poly(3-hexylthiophene): indene-C60 bisadduct morphology improvement by the use of polyvinylcarbazole as additive. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.I.], v. 113, p.90-95, jun. 2013. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.044>. Acesso em: 1 jun. 2017.

CHEN, J.; DUAN, M.; CHEN, G. Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill. **Journal of Materials Chemistry**, [S.I.], v. 22, n. 37, p. 19625-19628, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/c2jm33740a. Acesso em: 13 abr. 2017.

CHENG, X. L.; ZHAO, H.; HUO, L.H.; GAO, S.; ZHAO, J.G. ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. **Sensors And Actuators B: Chemical,** [S. I.], v. 102, n. 2, p.248-252, set. 2004. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.080>. Accesso em: 18 mar. 2017.

CHENG, Y.; YANG, S.; HSU, C. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 109, n. 11, p.5868-5923, 11 nov. 2009. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cr900182s>. Acesso em: 4 mai. 2017.

DHAND, V.; RHEE, K. Y.; KIM, H. J.; JUNG, D. H. A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends. **Journal of Nanomaterials**, [S.I.], v. 2013, p. 1-14, 2013. Hindawi Publishing Corporation. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1155/2013/763953. Acesso em: 9 mar. 2017.

DONG, X.; CAO, Y.; WANG, J.; CHAN-PARK, M. B.; WANG, L.; HUANGA, W.; CHEN, P. Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications.**Rsc Advances**, [S.I.], v. 2, n. 10, p. 4364, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c2ra01295b>. Acesso em: 27 abr. 2017. DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. Alternative energy technologies. **Nature**, [S.I.], v. 414, n. 6861, p.332-337, 15 nov. 2001. Springer Nature. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1038/35104599>. Acesso em: 25 mai. 2017.

ESQUINAZI, P.;HEIKKIL, T. T.; LYSOGORSKIY, Y. V.; TAYURSKII, D. A.; VOLOVIK, G. E. On the superconductivity of graphite interfaces. **JETP Letters**, [S.I.], v. 100, n. 5, p. 336-339, nov. 2014. Pleiades Publishing Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1134/s0021364014170056>. Acesso em: 13 abr. 2017.

GOVINDRAJU, S.; NTHOLENG, N.; RANGANATHAN, K.; MOLOTO, M. J.; SIKHWIVHILU, L. M.; MOLOTO, N. The Effect of Structural Properties of Cu2Se/Polyvinylcarbazole Nanocomposites on the Performance of Hybrid Solar Cells.**Journal Of Nanomaterials**, [S.I.], v. 2016, p.1-8, 2016. Hindawi Publishing Corporation. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1155/2016/9592189>. Acesso em: 8 mar. 2017.

GRABCHEV, I.; CHOVELON, J.; BOJINOV, V. New green fluorescent polyvinylcarbazole copolymer with 1,8-naphthalimide side chains as chemosensor for iron cations. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.I.], v. 15, n. 7, p.382-386, 29 jun. 2004. Wiley-Blackwell. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1002/pat.484>. Acesso em: 28 jun. 2017.

GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nature Photonics**, [S.I.], v. 8, n. 7, p.506-514, 27 jun. 2014. Springer Nature. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>. Acesso em: 13 jun. 2017.

GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 107, n. 4, p.1324-1338, abr. 2007. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cr050149z>. Acesso em: 13 jun. 2017.

HAU, S. K.; YIP, H.; JEN, A. K. A Review on the Development of the Inverted Polymer Solar Cell Architecture. **Polymer Reviews**, [S.I.], v. 50, n. 4, p.474-510, 28 out. 2010. Informa UK Limited. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2010.515764>. Acesso em: 29 mai. 2017.

HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic solar cells: An overview. **Journal of Materials Research**, [S.I.], v. 19, n. 07, p.1924-1945, jul. 2004. Cambridge University Press (CUP). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2004.0252>. Acesso em: 13 jun. 2017.

IVANOVA, T.; HARIZANOVA, A.; KOUTZAROVA, T.; VERTRUYEN, B. Sol-gel nanocrystalline ZnO: Ag films. **Superlattices And Microstructures**, [S.I.], v. 70, p.1-6, jun. 2014. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.03.007>. Acesso em: 18 mar. 2017.

KANG, Z.; GU, Y.; YAN. X.; BAI, Z.; LIU, Y.; LIU, S.; ZHANG, X.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Enhanced photoelectrochemical property of ZnO nanorods array synthesized on reduced graphene oxide for self-powered biosensing application. **Biosensors and Bioelectronics**, [S.I.], v. 64, p.499-504, fev. 2015. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.09.055>. Acesso em: 28 jun. 2017.

KAVITHA, M. K.; JOHN, H.; GOPINATH, P.; PHILIP, R. Synthesis of reduced graphene oxide–ZnO hybrid with enhanced optical limiting properties.**Journal of Materials Chemistry C**, [S.I.], v. 1, n. 23, p.3669, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/c3tc30323c>. Acesso em: 18 mar. 2017.

KHURANA, G.; SAHOO, S.; BARIK, S. K.; KATIYAR, R. S. Improved photovoltaic performance of dye sensitized solar cell using ZnO–graphene nanocomposites.**Journal of Alloys and Compounds**, [S.I.], v. 578, p. 257-260, nov. 2013. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.080>. Acesso em: 15 mar. 2017.

KIM, J.; KIM, G.; KIM, T. K.; KWON, S.; BACK, H.; LEE, J.; LEE, S. H.; KANG, H.; LEE, K. Efficient planar-heterojunction perovskite solar cells achieved via interfacial modification of a sol–gel ZnO electron collection layer. **J. Mater. Chem. A**, [S.I.], v. 2, n. 41, p.17291-17296, 1 set. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/c4ta03954h>. Acesso em: 13 abr. 2017.

KIOMARSIPOUR, N.; RAZAVI, R. S. Hydrothermal synthesis and optical property of scale- and spindle-like ZnO. **Ceramics International**, [S.I.], v. 39, n. 1, p.813-818, jan. 2013. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.002. Acesso em: 12 abr. 2017.

KOłODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, [S.I.], v. 7, n. 4, p.2833-2881, 9 abr. 2014. MDPI AG. Disponível em: http://dx.doi.org/10.3390/ma7042833>. Acesso em: 7 mar. 2017.

KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.I.], v. 93, n. 4, p.394-412, abr. 2009. Elsevier BV. Disponível em: . Acesso em: 29 mai. 2017.

LEE, H. W; OH, J. Y.; LEE, T. I.; JANG, W. S.; YOO, Y. B.; CHAE, S. S.; PARK, J. H.; MYOUNG, J. M.; SONG, K. M.; BAIK. H. K. Highly efficient inverted polymer solar cells with reduced graphene-oxide-zinc-oxide nanocomposites buffer layer. **Applied Physics Letters**, [S.I.], v. 102, n. 19, p. 193903, 2013. AIP Publishing. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1063/1.4804645>. Acesso em: 17 mai. 2017.

LI, N.; CHENA, Z.; RENA, W.; LIA, F.; CHENGA, H.-M. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates. Proceedings of The National Academy of Sciences, [S.I.], v. 109, n. 43, p. 17360-17365, 8 out. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1210072109>. Acesso em: 7 abr. 2017.

LI, Z.; ZHOU, Z.; YUN, G.; SHI, K.; LV, X.; YANG, B. High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites. Nanoscale Res Lett, [S.I.], v. 8, n. 1, p. 473, 2013. Springer Nature. Disponível em: <a>http://dx.doi.org/10.1186/1556-276x-8-473>. Acesso em: 18 mar. 2017.

LIANG, S.; ZHU, L; GAI, G.; YAO, Y.; HUANG, J.; JI, X.; ZHOU, X.; ZHANG, D.; ZHANG, P. Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property. Ultrasonics Sonochemistry, [S.I.], v. 21, n. 4, p. 1335-1342, jul. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.007>. Acesso em: 12 abr. 2017.

LU, J.; NG, K. M.; YANG, S. Efficient, One-Step Mechanochemical Process for the Synthesis of ZnO Nanoparticles. Industrial & Engineering Chemistry Research, [S.I.], v. 47, n. 4, p. 1095-1101, fev. 2008. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ie071034j>. Acesso em: 6 abr. 2017.

MA, J.;LIU, J.; BAO, Y.; ZHU, Z.; WANG, X.; ZHANG, J. Synthesis of large-scale uniform mulberry-like ZnO particles with microwave hydrothermal method and its antibacterial property. Ceramics International, [S.I.], v. 39, n. 3, p.2803-2810, abr. 2013. Elsevier BV. Disponível em:

<a>http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.049>. Acesso em: 12 abr. 2017.

MIAO, X.; TONGAY, S.; PETTERSON, M. K.; BERKE, K.; RINZLER, A. G.; APPLETON, B. R.; HEBARD, A. F. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. Nano Letters, [S.I.], v. 12, n. 6, p. 2745-2750, 13 jun. 2012. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/nl204414u>. Acesso em: 18 abr. 2017.

MOON, B. J.; LEE, K. S.; SHIM, J.; PARK, S.; KIMA, S. H.; BAE, S.; PARK, M.; LEE, S.-L.; CHOI, W.-K.; YI, Y.; HWANG, J. Y.; SON, D. I. Enhanced photovoltaic performance of inverted polymer solar cells utilizing versatile chemically functionalized ZnO@graphene guantum dot monolayer. Nano Energy, [S.I.], v. 20, p.221-232, fev. 2016. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.039>. Acesso em: 17 mai. 2016.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, [S.I.], v. 306, n. 5696, p. 666-669, 22 out. 2004. American Association for the Advancement of Science (AAAS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>. Acesso em: 15 mar. 2016.

PARK, H.; CHANG, S.; JEAN, J.; CHENG, J. J.; ARAUJO, P. T.; WANG, M.; BAWENDI, M. G.; DRESSELHAUS, M. S.; BULOVIĆ, V.; KONG, J.; GRADEČAK, S. Graphene Cathode-Based ZnO Nanowire Hybrid Solar Cells. **Nano Letters**, [S.I.], v. 13, n. 1, p. 233-239, 9 jan. 2013. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/nl303920b>. Acesso em: 29 jun. 2017.

PENWELL, R. C.; GANGULY, B. N.; SMITH, T. W. Poly(N-vinylcarbazole): A selective review of its polymerization, structure, properties, and electrical characteristics. **Journal Of Polymer Science: Macromolecular Reviews**, [S.I.], v. 13, n. 1, p.63-160, maio 1978. Wiley-Blackwell. Disponível em: . Acesso em: 28 jun.2017.

POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, [S.I.], v. 52, n. 1, p.5-25, jan. 2011. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>. Acesso em: 12 mar. 2016.

RAMAKRISHNAN, R.; Jinesh, K. B.; Devaki, S. J.; Varma, M. R. Facile strategy for the fabrication of efficient nonvolatile bistable memory devices based on polyvinylcarbazole-zinc oxide. **Physica Status Solidi (a)**, [S.I.], v. 213, n. 9, p.2414-2424, 18 abr. 2016. Wiley-Blackwell. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201600058>. Acesso em: 7 abr. 2017.

RAOUFI, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, [S.I.], v. 50, p. 932-937, fev. 2013. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.076>. Acesso em: 13 abr. 2017.

RAPPAPORT, P. The photovoltaic effect and its utilization. **Solar Energy**, [s.l.], v. 3, n. 4, p.8-18, dez. 1959. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/0038-092x(59)90002-7- Acesso em: 14 jun. 2017.

REINA, A.; JIA, X.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H.; BULOVIC, V.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. **Nano Letters**, [S.I.], v. 9, n. 1, p. 30-35, 14 jan. 2009. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/nl801827v>. Acesso em: 13 mai. 2017.

ROTHWARF, A.; BÖER, K.w. Direct conversion of solar energy through photovoltaic cells. **Progress In Solid State Chemistry,** [S.I.], v. 10, p.71-102, jan. 1975. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786(75)90007-2>. Acesso em: 13 jun. 2017

SAGA, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. **Npg Asia Materials**, [S.I.], v. 2, n. 3, p.96-102, jul. 2010. Springer Nature. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1038/asiamat.2010.82>. Acesso em: 29 mai. 2017.

SEPULVEDA-GUZMAN, S.; REEJA-JAYANC, B.; ROSAD, E. DE LA; TORRES-CASTROA, A.; GONZALEZ-GONZALEZA, V.; JOSE-YACAMANE, M. Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v. 115, n. 1, p. 172-178, maio 2009. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.030>. Acesso em: 13 abr. 2016.

SHARAFI, M.; ELMEKKAWY, T. Y. Multi-objective optimal design of hybrid renewable energy systems using PSO-simulation based approach. **Renewable Energy**, [S.I.], v. 68, p.67-79, ago. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.011>. Acesso em: 7 fev. 2017.

SHARMA, R.; ALAM, F.; SHARMA, A. K.; DUTTA, V.; DHAWAN, S. K. ZnO anchored graphene hydrophobic nanocomposite-based bulk heterojunction solar cells showing enhanced short-circuit current. **Journal of Materials Chemistry C**, [S.I.], v. 2, n. 38, p.8142-8151, 1 ago. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/c4tc01056f>. Acesso em: 17 mai. 2016.

SINGH, V.;JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, [S.I.], v. 56, n. 8, p. 1178-1271, out. 2011. Elsevier BV. Disponível em: . Acesso em: 9 mar. 2016.

SPANGE, S.;GRÄSER, A.; HUWE, A.; KREMER, F.; TINTEMANN, C.; BEHRENS, P. Synthesis of Inorganic/Organic Host–Guest Hybrid Materials by Cationic Vinyl Polymerization within Y Zeolites and MCM-41. **Chemistry of Materials**, [S.I.], v. 13, n. 10, p.3698-3708, out. 2001. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/cm011028s. Acesso em: 28 jun. 2017.

SU, T.-k. **Rheo-optical studies of poly(N)-vinyl carbazole**. 1975. 607. Tese (Doutorado) - University of Massachusetts Amherst, Massachusetts, 1975. Disponível em: http://scholarworks.umass.edu/dissertations_1/607>. Acesso em: 23 jun. 2017.

SUN, Y.; SEO, J. H.; TAKACS, C. J.; SEIFTER, J.; HEEGER, A. J. Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer. **Advanced Materials**, [S.I.], v. 23, n. 14, p. 1679-1683, 22 fev. 2011. Wiley-Blackwell. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201004301>. Acesso em: 13 abr. 2016.

TIAN, H.; ZHU, W.; ELSCHNER, A. Single-layer electroluminescence device made with novel copolymers containing electron- and hole-transporting moieties. **Synthetic Metals,** [S.I.], v. 111-112, p.481-483, jun. 2000. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/s0379-6779(99)00423-3. Acesso em: 20 mar. 2017.

TOSCANI, S.; HERNANDEZ, O.; APARICIO, C.; SPANHEL, L. Glass formation and confined melting in sol–gel derived nano-ZnO aggregates. **J Sol-gel Sci Technol**, [S.I.], v. 69, n. 2, p.457-463, 22 out. 2013. Springer Science + Business Media. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s10971-013-3184-5. Acesso em: 13 abr. 2016.

TURNER, J. A. A Realizable Renewable Energy Future. **Science**, [S.I.], v. 285, n. 5428, p.687-689, 30 jul. 1999. American Association for the Advancement of Science (AAAS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1126/science.285.5428.687>. Acesso em: 25 mai. 2017.

WANG, J. T.-W.; BALL, J. M.; BAREA, E. M.; ABATE, A.; ALEXANDER-WEBBER, J. A.; HUANG, J.; SALIBA, M.; MORA-SERO, I.; BISQUERT, J.; SNAITH, H. J.; NICHOLAS, R. J. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. **Nano Letters**, [S.I.], v. 14, n. 2, p. 724-730, 12 fev. 2014. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/nl403997a>. Acesso em: 18 abr. 2016.

WANG, M.; YAN, C.; Ma, L. Graphene Nanocomposites. **Composites And Their Properties,** [S.I.], p.17-36, 22 ago. 2012. InTech. Disponível em: http://dx.doi.org/10.5772/50840. Acesso em: 9 mar. 2016.

WATANABE, H.; KANAZAWA, A.; AOSHIMA, S. Stereospecific Living Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole through the Design of ZnCl2-Derived Counteranions. **Acs Macro Letters**, [S.I.], v. 6, n. 4, p.463-467, 7 abr. 2017. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00175>. Acesso em: 28 jun. 2017.

WEI, S.;WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHOU, M. Different morphologies of ZnO and their ethanol sensing property. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S.I.], v. 192, p.480-487, mar. 2014. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.034>. Acesso em: 12 abr. 2016.

WU, W.; JAUREGUI, L. A.; SU, Z.; LIU, Z.; BAO, J.; CHEN, Y. P.; YU, Q. Growth of Single Crystal Graphene Arrays by Locally Controlling Nucleation on Polycrystalline Cu Using Chemical Vapor Deposition. **Advanced Materials**, [S.I.], v. 23, n. 42, p. 4898-4903, 23 set. 2011. Wiley-Blackwell. Disponível em: . Acesso em: 13 abr. 2016.

XIONG, G.; Pal, U.; Serrano, J. G.; Ucer, K. B.;Williams, R. T. Photoluminesence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. **Physica Status Solidi(c)**, [S.I.], v. 3, n. 10, p.3577-3581, nov. 2006. Wiley-Blackwell. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200672164>. Acesso em: 10 fev. 2017.

XU, C.; DE, S.; BALU, A. M.; OJEDA, M.; LUQUE, R. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. **Chemical Communication**, [S.I.], v. 51, n. 31, p.6698-6713, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/c4cc09876e>. Acesso em: 6 abr. 2016.

YANG, H.; HERNANDEZ, Y.; SCHLIERF, A.; FELTEN, A.; ECKMANN, A.; JOHAL, S.; LOUETTE, P.; PIREAUX, J.-J.; FENG, X.; MÜELLEN, K.; PALERMO, V.; CASIRAGHI, C. A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt. **Carbon**, [S.I.], v. 53, p. 357-365, mar. 2013. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.022>. Acesso em: 24 mai. 2016.

YANG, Y.; CHEN, W.; DOU, L.; CHANG, W.-H.; DUAN, H.-S.; BOB, B.; LI, G.; YANG, Y. High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells. **Nature Photonics**, [S.I.], v. 9, n. 3, p.190-198, 9 fev. 2015. Springer Nature. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2015.9>. Acesso em: 31 mai. 2017.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.I.], v. 3, n. 22, p. 11700-11715, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/c5ta00252d>. Acesso em: 13 abr. 2016.

YIN, Z.; WU, S.; ZHOU, X.; HUANG, X.; ZHANG, Q.; BOEY, F.; ZHANG, H. Electrochemical Deposition of ZnO Nanorods on Transparent Reduced Graphene Oxide Electrodes for Hybrid Solar Cells. **Small**, [S.I.], v. 6, n. 2, p.307-312, 18 jan. 2010. Wiley-Blackwell. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1002/smll.200901968>. Acesso em: 18 mai. 2016.

ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. **Accounts of Chemical Research**, [S.I.], v. 46, n. 10, p. 2329-2339, 15 out. 2013. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/ar300203n. Acesso em: 13 abr. 2016.

ZHAO, G.; WEN, T.; CHEN, C.; WANG, X. Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas. **Rsc Advances**, [S.I.], v. 2, n. 25, p. 9286-9303, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/c2ra20990j>. Acesso em: 18 abr. 2016.

ZHONG, J. B.; LI, J.; XIAO, Z.; HU, W.; ZHOU, X.; ZHENG, X. Improved photocatalytic performance of ZnO prepared by sol–gel method with the assistance of CTAB. **Materials Letters**, [S.I.], v. 91, p. 301-303, jan. 2013. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.040>. Acesso em: 13 abr. 2016.

ZHOU, X.; SHI, T.; ZHOU, H. Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 258, n. 17, p.6204-6211, jun. 2012. Elsevier BV. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.131. Acesso em: 18 mar. 2017.