

**Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Curso de Engenharia de Energia**

**APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO NO  
DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES  
SENSIBILIZADAS POR CORANTES**

**Autor: Gabriel Rolim Moreira  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF  
2021**



**GABRIEL ROLIM MOREIRA**

**APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO NO  
DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES  
SENSIBILIZADAS POR CORANTES**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Del Pilar Hidalgo Falla.

**Brasília, DF  
2021**

## CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Moreira, Gabriel.

Aplicação de Nanoestruturas de Carbono no Desenvolvimento de Células Solares Sensibilizadas por Corantes / Gabriel Rolim Moreira. Brasília: UnB, 2021. 103 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Nome do Orientador.

1. Células Solares. 2. Nanoestruturas de Carbono. 3. Método Pechini I. Falla, Maria Del Pilar. II. PhD.

CDU Classificação



**APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO NO DESENVOLVIMENTO  
DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES**

**Gabriel Rolim Moreira**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 05/11/2021 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Prof. Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA**

Orientadora

---

**Eng. Eduardo Conceição Araújo, Técnico de Aplicação da Anton Paar**

Membro Convidado

---

**Lays Hurtado de Souza Kataoka, Doutoranda UnB/FT**

Membro Convidado

Brasília, DF

2021

## AGRADECIMENTOS

GRATIDÃO! Não há outra forma para começar os meus agradecimentos. Sou/serei sempre grato a todos que, direto e indiretamente, me incentivaram e contribuíram para que eu chegasse até presente momento;

Agradeço especialmente às duas pessoas que me trouxeram até aqui: minha mãe, Neulli Cordeiro Rolim Moreira, e meu padrinho, Vanques Moreira Cavalcante, por estarem presentes em minha vida, por todos os conselhos e incentivos, me ajudando a superar cada desafio que surge;

Ao meu pai, José Moreira de Deus (*in memoriam*), que zelou por mim até o último instante da sua vida. Saudade eterna;

Aos meus irmãos, Michelle Rolim Moreira e Rafael Rolim Moreira pelo apoio, união e companheirismo;

Aos meus avós, Deujames Peba Rolim e Helenice Cordeiro Rolim, por compartilhar experiências, dar apoio e carinho;

À minha querida tia, Maria Canuto Moreira de Deus, que sempre zelou e estimou o melhor para mim;

A um amigo muito especial, Matheus de Brito Brasileiro, que mesmo distante sempre acreditou em meu potencial, me sugerindo valiosos conselhos para que eu pudesse seguir adiante com meus sonhos;

Aos meus amigos de curso, Ana Carolina Amaro, Ângela Luíza, Breno Amadeus, Vanessa Menezes e outros, por compartilharem comigo tantos momentos bons e de aprendizado, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha orientadora Maria Del Pilar, pelos ensinamentos, paciência, excelente orientação e disponibilidade constante. Sua orientação pôde me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, na qual tive a oportunidade de compartilhar de suas experiências e sabedoria durante minha jornada. Ressalto que a senhora deveria ser exemplo para muitos, atuais e futuros orientadores;

À Universidade de Brasília (UnB), à Faculdade do Gama (FGA) e ao Laboratório de NanoTecnologia (NanoTec) tornando possível a realização deste trabalho, possibilitando a oportunidade de concretizar mais um sonho.

“A todos os estudantes da rede pública de ensino.”

## RESUMO

Devido à demanda crescente no setor de energia mundial, trabalhos de pesquisas estão sendo fundamentados na procura de novos recursos energéticos não poluentes. Observou-se então a necessidade da criação de novas tecnologias mais eficientes e de menor custo para a conversão de energia. Atualmente, o desafio na fabricação desses dispositivos é aumentar a eficiência. Considerando esses fatores, este trabalho de pesquisa apresenta a montagem de células solares sensibilizadas por corante (CSSCs), utilizando dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) sintetizado pelo método de Pechini. Os nanotubos de carbono foram funcionalizados em laboratório. A clorofila foi utilizada como corante natural para atuar como fotossensibilizador. Foi utilizado o dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente na extração do corante e diluição dos filmes finos contendo os semicondutores e nanoestruturas de carbono. Foram conformadas três células diferentes, uma com nanotubos de carbono de parede simples, uma com nanotubos de carbono de paredes simples funcionalizados e uma com grafeno. Cada célula tem área de  $6,25 \text{ cm}^2$ . Os resultados experimentais comprovam que a célula construída com grafeno com tensão média de  $371 \text{ mV}$  teve melhor rendimento entre as células construídas. Os materiais utilizados foram submetidos a análises por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV/VIS).

**Palavras-chave:** Células Solares, nanoestruturas de carbono, Método Pechini.

## ABSTRACT

Due to the growing demand in the global energy sector, research works are being based on the search for new non-polluting energy resources. The need to create new, more efficient and lower-cost technologies for energy conversion was then observed. The challenge in manufacturing these devices today is to increase efficiency. Considering these factors, this research work presents the assembly of dye-sensitized solar cells (CSSCs) using titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) synthesized by the Pechini method. Carbon nanotubes were functionalized in the laboratory. Chlorophyll was used as a natural dye to act as a photosensitizer. Dimethylsulfoxide (DMSO) was used as a solvent for dye extraction and thinning of thin films containing carbon semiconductors and nanostructures. Three different cells were formed, one with single-walled carbon nanotubes, one with functionalized single-walled carbon nanotubes and one with graphene. Each cell has an area of 6.25 cm<sup>2</sup>. The experimental results prove that the cell constructed with graphene with an average voltage of 371mV had better performance among the constructed cells. The materials used were subjected to analysis by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Absorption Spectroscopy in the Ultraviolet and Visible Region (UV/VIS).

**Keywords:** Solar Cells, Carbon Nanostructures, Pechini Method.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquemático funcionamento da célula. Adaptado de (LONGO, 2003). ....	15
Figura 2 - Esquemático da célula solar desenvolvida. ....	16
Figura 3 - Estrutura cristalina tipo rutilo da célula unitária de SnO <sub>2</sub> (SANTOS, 2018). .....	17
Figura 4 - Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> : Anatase (A), Rutilo (B) e Bruquita (C) (MOELLMANN et al., 2012).....	18
Figura 5 - Estrutura cristalina do grafeno. Adaptado de (NETO, 2014). ....	19
Figura 6 - Estrutura cristalina do nanotubo de carbono. Adaptado de (GUPTA et al., 2014). ....	20
Figura 7 - Nanotubos de carbono de parede simples (esquerda) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (direita). Adaptado de (GUPTA et al., 2014).....	20
Figura 8 - Imagem de um SWCNT funcionalizado (FALLA et al, 2013). ....	21
Figura 9 - Síntese de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , segundo Método Pechini (FALLA, 2005; COSTA, 2008). ....	28
Figura 10 - Cadinhos com resina na mufla. ....	28
Figura 11 - Amostra desaglomerada utilizando pistilo. ....	29
Figura 12 - Equipamento infravermelho Thermo Scientific Nicoletti S10 FT-IR.....	30
Figura 13 - Acessório DRIFT para amostras de TiO <sub>2</sub> . ....	30
Figura 14 - Equipamento de UV-VIS Thermo Scientific Evolution 220. ....	30
Figura 15 - Suporte de refletância difusa para análises de amostras solidas. ....	30
Figura 16 - Maceração da clorofila. ....	31
Figura 17 - Adição de DMSO às fibras maceradas de couve. ....	31
Figura 18 - Amostra após repouso. ....	31
Figura 19 - Filtragem da amostra. ....	31
Figura 20 - NTC de parede simples e HNO <sub>3</sub> 7M. ....	32
Figura 21 - Mistura dos NTC com HNO <sub>3</sub> 7M. ....	32
Figura 22 - Sistema de refluxo contínuo. ....	33
Figura 23 - Controle da temperatura. ....	33
Figura 24 - Processo de centrifugação para separação do material precipitado. ....	33
Figura 25 - Substratos de vidro com SnO <sub>2</sub> -F 5% depositado. ....	34
Figura 26 - Separação substratos com deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> -F 5%. ....	35
Figura 27 - Deposição de TiO <sub>2</sub> nos substratos de vidro e SnO <sub>2</sub> -F 5%. ....	35

Figura 28 - Deposição dos filmes finos com as respectivas estruturas de carbono. .	36
Figura 29 - Substratos com os filmes finos depositados. ....	36
Figura 30 – Células conformadas.....	37
Figura 31 - Medição da tensão das células.....	37
Figura 32 - Espectro FTIR da amostra de Grafeno obtida pelo método Hammer. ....	38
Figura 33 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho da amostra TiO <sub>2</sub> sintetizado pelo autor. ....	39
Figura 34 - Análise espectro UV-VIS amostra de TiO <sub>2</sub> sintetizado pelos autores. ....	40
Figura 35 - Análise espectro UV-VIS amostra de TiO <sub>2</sub> disponível em laboratório.....	40

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos utilizados para formar a resina.....	27
Tabela 2 - Valores de energia <i>gap</i> encontrados.....	40
Tabela 3 - Valores de tensão adquirida em cada célula.....	41

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

$C_{12}H_{28}O_4Ti$  - isopropóxido de titânio

$C_2H_6O_2$  - etilenoglicol

$C_6H_8O_7$  - ácido cítrico

CO – monóxido de carbono

$CO_2$  – dióxido de carbono

CSSC – células solares sensibilizadas por corante

DMSO - dimetilsulfóxido

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

MW - megawatt

MWh – megawatt hora

MWNT - *Multi-walled nanotube*

NTC – Nanotubos de carbono

PET - polietileno tereftalato

$SnO_2$  – dióxido de estanho

$TiO_2$  – dióxido de titânio

$WO_3$  - trióxido de tungsténio

ZnO – óxido de zinco

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>8</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
1.1. Objetivos .....	11
1.2. Estrutura do trabalho.....	11
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>12</b>
2.1. Células solares .....	12
2.2. Tipos de células solares.....	12
2.3. Princípio de Funcionamento da Célula Solar Sensibilizada por Corantes ..	14
2.4. Componentes da célula .....	16
2.5. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	24
2.6. Espectroscopia de UV-VIS.....	24
2.7. Método Pechini .....	25
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
3.1. Síntese Dióxido de Titânio .....	27
3.2. Extração da clorofila.....	31
3.3. Funcionalização Nanotubos de Carbono .....	32
3.4. Conformação da célula .....	34
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
4.1. Análise da amostra de grafeno .....	38
4.2. Caracterização do Dióxido de Titânio .....	39
4.3. Conformação da célula .....	40
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>43</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente o uso do petróleo e outros combustíveis fósseis, como carvão mineral e gás natural, está diretamente associado a riscos ambientais extremamente preocupantes. Bilhões de toneladas de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), entre outros gases, são liberados por ano na atmosfera pela queima desses combustíveis para transporte, geração de energia elétrica e refrigeração. A utilização desses combustíveis e o aumento da temperatura global estão relacionados e tem sido cada vez mais aparente (NOGUEIRA, 1998).

A demanda energética mundial depende aproximadamente 80% desses combustíveis e cresce de acordo com o crescimento econômico, tendo como destaque os países desenvolvidos (COUTINHO, 2014). Considerando aumento da população, e conseqüentemente do consumo de energia, essas fontes de energia não-renováveis irão se esgotar. Logo, torna-se mais viável a utilização de energias renováveis, produzida a partir dos ventos, biomassa e do sol.

O Brasil, como um país tropical, apresenta grande potencial de oferta dessa energia (COUTINHO, 2014). Entretanto muito pouco é feito para aproveitar essa energia, sendo que, a longo prazo, a energia solar poderia beneficiar o país como matriz energética contínua e renovável, além disso iria colaborar para minimizar a poluição em áreas urbanas e a dependência em relação ao petróleo. Foi estimado que 1km<sup>2</sup> de placas de células fotovoltaicas convencionais, considerando eficiência de 10-15%, possam produzir até 100 MW de energia elétrica, equivalente a um sétimo da potência de uma turbina da hidrelétrica de Itaipu (LIMA, 2013).

Contudo, a energia solar só será mesmo uma opção viável de substituição das fontes de energia convencionais quando alguns problemas forem resolvidos, como o custo de produção e baixo rendimento de energia por unidade de superfície.

Entre as chamadas células solares de terceira geração, destacam-se as células solares sensibilizadas por corante (CSSCs). Essas células são montadas com materiais nanoestruturados, conhecidas também por células solares fotovoltaicas ou células solares híbridas por utilizar materiais orgânicos e inorgânicos. Seus primeiros estudos foram no início da década de 90 pelo pesquisador Michael Gratzel (BAJANCA et al., 1996).

As células solares sensibilizadas por corante são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia solar em energia elétrica. Constituem basicamente de um arranjo tipo sanduiche composta por um corante sensibilizador, um material em escala nanométrica com propriedades semicondutoras na forma de filme fino, dois substratos (ânodo e contra-eletródo de vidro condutor) e eletrólito (COUTINHO, 2014).

Entre as características do filme semicondutor utilizado destaca-se a espessura, a área superficial e a porosidade, interferindo significativamente em seu desempenho. Tem sido muito pesquisado desde 1991, no entanto, os dispositivos ainda apresentam desafios a serem superados antes de sua fabricação e comercialização em grande escala. Dentre eles, pode-se destacar a reprodutibilidade na fabricação e a melhoria das propriedades do filme de óxido semicondutor (COUTINHO, 2014).

Dentre os materiais semicondutores na forma de filme mais apropriados para a sua utilização, destaca-se o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o qual tem sido alvo de muitas pesquisas durante as últimas décadas. Apresentam fotoatividade e estabilidade na maioria dos ambientes químicos (GUPTA e TRIPATHI, 2011), além de ser facilmente sintetizado por vários métodos de síntese química e possuir boa aderência que facilita a deposição no substrato condutor para a formação de filmes finos (MUNIZ, GOES, et al., 2011).

A vantagem de utilizar filmes finos de  $\text{TiO}_2$  nas células solares é a redução da quantidade de material necessária para a produção, e conseqüentemente, dos custos. A desvantagem está relacionada com a sua estrutura eletrônica de banda *gap* situado entre 3,0 e 3,2 eV, que é excelente catalisador na região do ultravioleta próxima, porém pode ser transparente na região do visível e apresenta baixas conversões de energia nesta região do espectro (TRIPATHI, MATHPAL, et al., 2014). Neste sentido, a sensibilização dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com os corantes, permite o aproveitamento de parte do espectro na região do visível.

A produção de células solares sensibilizadas por corantes naturais visa a diminuição de custos de produção e aumento de sua eficiência energética. Diversos fatores colaboraram, desde o substrato que será utilizado, ao corante. Neste estudo, serão analisados os materiais utilizados para a conformação da célula a fim de saber

qual tem melhor rendimento. Para isso foram feitas análises produzidas no Laboratório de Nanotecnologia (NanoTec – UnB/FGA) a partir da síntese do dióxido de titânio e conformação da célula.

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo estudar o rendimento de células solares sensibilizadas por corantes.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o TiO<sub>2</sub> utilizando método Pechini.
- Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples
- Conformação de 3 células solares sensibilizadas por corante utilizando para cada nanotubos de paredes simples, nanotubos de parede simples funcionalizados e grafeno.

## 1.2. Estrutura do trabalho

O presente trabalho é dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo é a introdução e contém a contextualização do problema.

O segundo capítulo aborda o referencial teórico do trabalho, será descrito então os tipos de células solares já existentes e a tecnologia estudada de filmes finos. Focando no objetivo do trabalho desenvolvido, será mostrado o funcionamento de uma célula solar fotoquímica e a descrição dos materiais utilizados em sua conformação.

O capítulo três apresenta os métodos utilizados na pesquisa. Foi descrito o tipo de pesquisa, descrição do método, os materiais utilizados para a realização da síntese e o procedimento experimental.

Os capítulos quatro e cinco apresentam os resultados e discussões da síntese do dióxido de titânio e da conformação das células, a análise dos dados e a conclusão da pesquisa, respectivamente.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os tipos de células solares existentes e o funcionamento das células sensibilizadas por corante. Será apresentado também uma breve explicação sobre os materiais utilizados na conformação da célula.

### 2.1. Células solares

Pesquisas vem sendo realizadas para a utilização de células solares, que são dispositivos que utilizam semicondutores e convertem energia solar em energia elétrica a partir da energia dos fótons provenientes da luz solar.

As células solares têm o propósito de tornar economicamente sustentável a produção de energia, utilizando novas fontes de matérias primas disponíveis, renováveis e de baixo custo. (COUTINHO, 2014).

Podem ser feitas de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada um contendo suas vantagens e desvantagens, de acordo com a forma em que os átomos do semicondutor estão estruturados (NOGUEIRA, 2001).

As células solares fotovoltaicas têm o seu funcionamento baseado no efeito fotovoltaico, o qual pode ser explicado como a absorção de fótons por um material semicondutor seguida da criação de pares elétron-buraco e de uma junção entre dois materiais diferentes (GRÄTZEL, 2001).

### 2.2. Tipos de células solares

De um modo geral as células fotovoltaicas podem ser divididas em três categorias de acordo com os materiais utilizados:

- Células solares de primeira geração;
- Células solares de segunda geração; e
- Células solares de terceira geração.

As células solares de primeira geração são as mais encontradas no mercado e são fundamentadas em pastilhas de silício monocristalino, onde átomos de fósforo são difundidos em sua superfície pelo aquecimento dos “*wafers*” (em português,

bolachas) em um forno contendo fósforo gasoso, originando uma camada de silício (AGNALDO, 2006).

O alto custo de produção das células solares de silício, juntamente com o objetivo de se aumentar a eficiência de conversão de energia solar das células em eletricidade, fez com que crescesse o interesse na preparação de células solares de filmes finos com outros materiais. Um semiconductor bastante estudado é o arseneto de gálio (GaAs), que tem registrado eficiência de conversão em torno de 30%. As aplicações têm sido limitadas, pois o gálio é mais raro que o ouro e o arsênico apresentam alta toxicidade. Além disso, as células deste material são caras e apresentam difícil manufatura em larga escala (COUTINHO, 2014).

A segunda geração de células solares é também conhecida como células de filmes finos inorgânicos (VASCONCELOS, 2013). As técnicas de preparação das células da segunda geração são inúmeras, mas normalmente baseadas na deposição por vapor e eletrodeposição (KALYANASUNDARAM, 2010). Embora o rendimento das células da segunda geração seja um pouco inferior ao das células de silício, tem uma modesta participação do mercado, competindo com a tecnologia do silício cristalino (GREEN, 2002).

As células solares de terceira geração são as células solares orgânicas e as células solares sensibilizadas por corante (CSSC). Elas surgem como uma inovação na área de células fotovoltaicas convencionais, especialmente pela possibilidade de redução de custos de fabricação (COUTINHO, 2014).

A célula solar na qual será tratada neste trabalho é uma célula solar sensibilizada por corante ou ainda, como conhecida na literatura, célula solar fotoquímica. Este dispositivo utiliza nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), de baixo custo em comparação com o silício, para a conversão de energia. A tecnologia baseada em sensibilização de semicondutores por corantes é uma das mais promissoras possibilidades de tornar a energia solar fotovoltaica atraente para geração de energia em bases competitivas com o custo atual da energia convencional (AGNALDO, 2006).

### 2.3. Princípio de Funcionamento da Célula Solar Sensibilizada por Corantes

Diferente das células convencionais que transformam luz solar em eletricidade por exploração do efeito fotovoltaico que existe na junção dos semicondutores, nas células solares sensibilizadas por corantes, a conversão ocorre devido a interação entre semicondutor e eletrólito (BAJANCA et al., 1996).

Nessas células, os semicondutores são responsáveis por absorver luz e transformá-la em energia elétrica ou química, essa absorção produz pares elétron-buraco que podem ser separados facilmente e promover as reações químicas com o eletrólito quando atingir a superfície do semicondutor. Enquanto o eletrólito é responsável por coletar pelo menos um dos pares elétron-buraco devido a reação redox (NOGUEIRA, 2001).

Quando o semicondutor absorve radiação maior ou igual a energia *gap*, ocorre a migração de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Na banda de valência fica um buraco no lugar do elétron. A corrente elétrica é produzida quando portadores de carga minoritários (elétrons no semicondutor p e buracos no semicondutor n) são separados pelo campo elétrico na região de carga espacial. Quando esses portadores se dirigem em direção à interface, os portadores de carga majoritários (elétrons no semicondutor n e buracos no semicondutor p) migram para o interior do semicondutor. Os portadores podem passar para o eletrólito e provocar uma reação de oxidação ou redução das espécies presentes no mesmo (NOGUEIRA, 2001).

Ou seja, quando o semicondutor é irradiado pela luz solar, elétrons migram para a interface e é gerada uma corrente elétrica ou fotocorrente. Os elétrons/buracos migram para o seio do material e então são coletados pelo circuito externo, atinge o contra eletrodo (cátodo) e reduzem a espécie que havia sido oxidada pelo elétron (NOGUEIRA, 2001).

Os primeiros semicondutores utilizados nessas células foram os óxidos ZnO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, porém por não possuírem uma absorção de energia da região ultravioleta começou-se a utilizar corantes que possam absorver nas regiões visível e infravermelho e assim poder aumentar a eficiência da célula (PATROCÍNIO, 2008).

Nas células fotoquímicas (Figura 1), a absorção de luz é feita pelo corante que após ser excitado por um fóton, pode transferir um elétron para a banda de condução ou um buraco para a banda de valência, agindo como um doador ou receptor de elétrons, respectivamente. Esse tipo de células permite um melhor aproveitamento do espectro solar, pois utiliza a radiação da região visível.

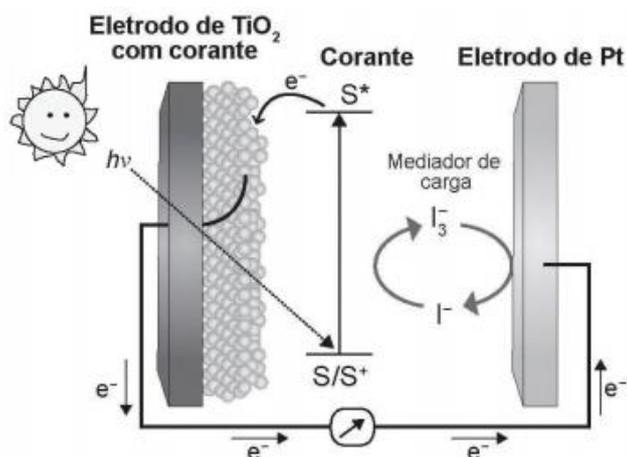


Figura 1 - Esquemático funcionamento da célula. Adaptado de (LONGO, 2003).

Na primeira equação, o corante (S) é responsável por absorver da energia luminosa ( $h\nu$ ):



Nesta segunda reação, o corante no estado excitado sofre oxidação, sendo capaz de transferir elétrons a banda de condução (BC) do  $\text{TiO}_2$  :



Na terceira reação o corante que estava no estado oxidado, é então regenerado através da redução dos íons iodeto ( $\text{I}^-$ ) que juntamente com os íons tri-iodeto ( $\text{I}_3^-$ ) formam o eletrólito:



Os elétrons fotogerados são então transportados pelo circuito externo, onde realizam trabalho e atingem o contra eletrodo, os íons tri-iodeto ( $\text{I}_3^-$ ) são reduzidos a iodeto ( $\text{I}^-$ ):



As equações de oxirredução também podem ser representadas de forma mais simplificada. No anodo, onde estão depositados os semicondutores, têm-se:

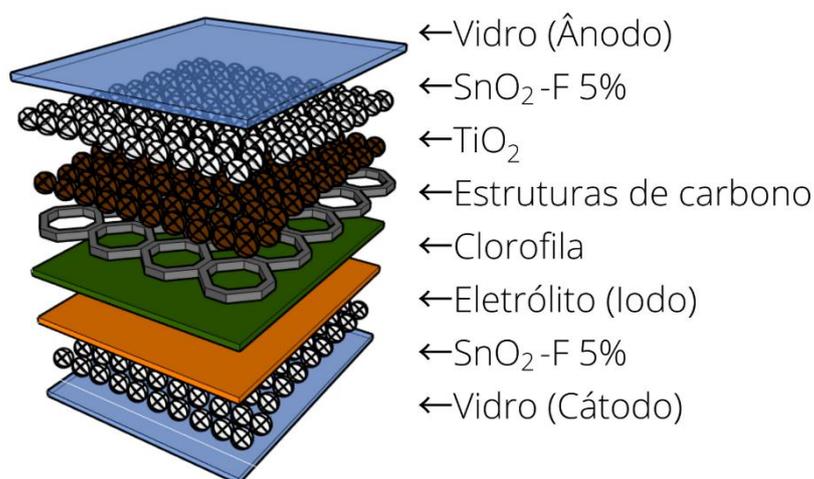


Já no eletrodo positivo (cátodo), tem-se a reação inversa:



## 2.4. Componentes da célula

Os semicondutores e o corante são os responsáveis pela geração de energia elétrica, assim os materiais utilizados na conformação da célula solar é de extrema importância para se alcançar uma eficiência satisfatória da mesma. A Figura 2 representa um esquemático dos componentes utilizados na célula solar desenvolvida neste trabalho.



**Figura 2 - Esquemático da célula solar desenvolvida.**

Serão descritos então os componentes necessários para a fabricação da célula solar, os semicondutores e solvente utilizados na mesma para este trabalho.

### 2.4.1. Substratos

O substrato deve possuir, nos comprimentos de onda em que o corante absorve, uma elevada transmissividade óptica e baixa resistividade elétrica que não deve variar com a temperatura. Pode ser realizado com lâminas de vidro ou PET, e ao utilizar as lâminas de vidro, é preciso de um tipo de óxido condutor transparente (OCT), que possui a função de catalisar a redução do mediador (NOGUEIRA, 2001).

### 2.4.2. Dióxido de Estanho

O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um semicondutor que apresenta uma estrutura cristalina tetragonal semelhante ao dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Possui aplicação em diversos campos devido às suas propriedades, tais como: alta condutividade elétrica, alta transparência na região visível e alta estabilidade térmica (FALLA, 2005).

Além disso, possui largo intervalo entre a banda de valência e a banda de condução, com  $E_{\text{gap}}$  em torno de 3,6 eV e alta refletividade na região do infravermelho. Mesmo na forma mais pura apresenta razoável condutividade elétrica, ideal para uso em células solares orgânicas (FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009). (Figura 3)

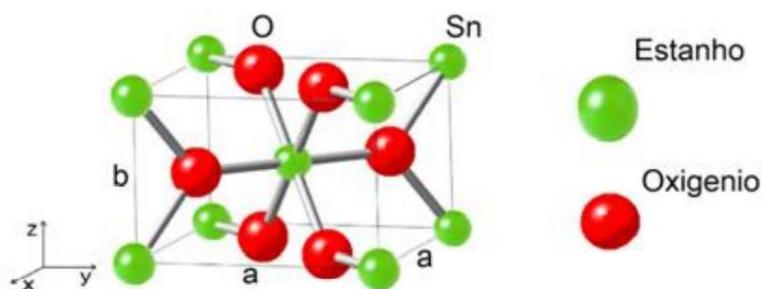


Figura 3 - Estrutura cristalina tipo rutilo da célula unitária de  $\text{SnO}_2$  (SANTOS, 2018).

Os átomos de estanho e oxigênio estão indicados nas cores vermelha e verde respectivamente e as barras de cor cinza representa as ligações químicas entre os átomos

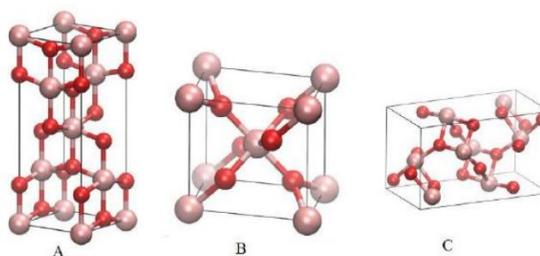
### 2.4.3. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem sido investigado extensivamente como um material semicondutor de banda larga proibida com uma vasta gama de aplicações, por conta de sua característica intrínseca semicondutora, da sua estabilidade a longo prazo e não toxicidade (ZAKI, 2012).

Segundo Feitosa, dióxido de titânio é utilizado por apresentar propriedades tais como transferência de carga muito rápida, alto fator de rugosidade e eficiente interface formada pelo óxido e as moléculas do corante adsorvidas na superfície.

O  $\text{TiO}_2$ , por ser branco, ele possui baixa absorção na região do espectro visível. Mas se adicionar a ele algum íon cromóforo, um dopante, este poderá obter cores variadas. Isso irá criar níveis de energia, estreitando a distância entre a banda de valência e a banda de condução, facilitando a transferência de elétrons para um nível de maior energia.

De acordo com a sua estrutura cristalina, o  $\text{TiO}_2$  pode ser obtido em três formas de cristalização (Figura 4): rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico), sendo que a obtenção de cada forma cristalina é função do pré-tratamento e método de preparação empregado (COSTA, 2006). Na fase bruquita, possui baixo valor de banda gap em torno de 2,96 eV (FREITAS, 2006).

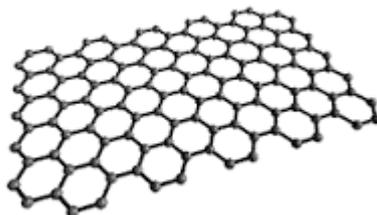


**Figura 4 - Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ : Anatase (A), Rutilo (B) e Bruquita (C) (MOELLMANN et al., 2012).**

A vantagem de utilizar filmes finos de  $\text{TiO}_2$  nas células solares é a redução da quantidade de material necessária para a produção e conseqüentemente, dos custos do sistema (ZAKI, 2012).

#### 2.4.4. Grafeno

O grafeno (Figura 5) é composto que possui formas cristalinas do carbono, pode ser considerado como uma monocamada isolada de grafite por ser composto somente por um átomo de espessura. Essa camada é formada por hexágonos de carbono unidos por ligações  $sp^2$  (NETO, 2014).

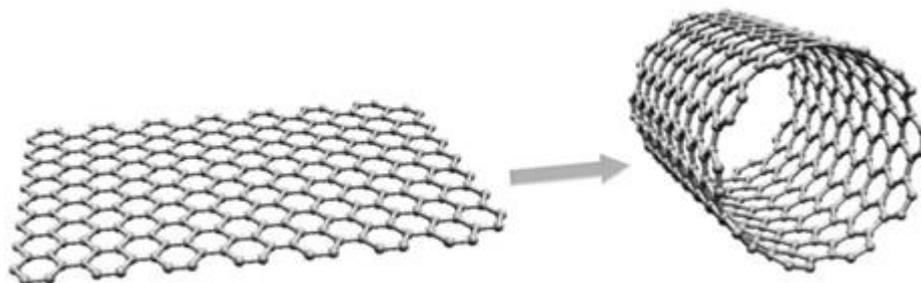


**Figura 5 - Estrutura cristalina do grafeno. Adaptado de (NETO, 2014).**

Pode ser utilizado em células solares devido às suas características de excelente condutividade elétrica e pode absorver 2% da radiação eletromagnética, luz ultravioleta ou infravermelha. Sua condutividade elétrica é de até  $2 \times 10^4 \frac{S}{cm}$  e a mobilidade eletrônica de  $2 \cdot 10^5 cm^2/V.s$ , o que é mais de 100 vezes superior à do silício (SEGUNDO e VILAR, 2016). Além disso, tem condutividade térmica superior à do diamante ( $5000 W/mK$ ), módulo de elasticidade de aproximadamente 1 TPa, resistência à fratura de 130 GPa. Pode ser utilizado em células solares devido às suas características de excelente condutividade elétrica e pode absorver 2% da radiação eletromagnética, luz ultravioleta ou infravermelha (SOUZA, 2017).

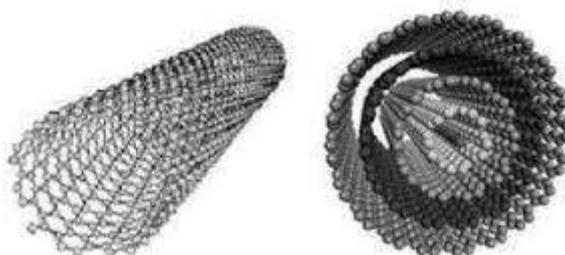
#### 2.4.5. Nanotubos de carbono

Um nanotubo de carbono (NTC) é conceitualmente construído como sendo formado a partir de uma folha de grafite (grafeno) enrolada em forma cilíndrica, com “um átomo de espessura” (GOMES e BINOTTO, 2014), conforme ilustrado na Figura 6.



**Figura 6 - Estrutura cristalina do nanotubo de carbono. Adaptado de (GUPTA et al., 2014).**

Os NTCs são formados de arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros. Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de NTC que podem apresentar alta perfeição: os nanotubos de carbono de parede simples ou SWNT (do inglês, *single-walled nanotube*), que podem ser considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de carbono de parede múltipla ou MWNT (do inglês, *multi-walled nanotube*) que compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos, conforme Figura 7 (FREITAS, 2006).



**Figura 7 - Nanotubos de carbono de parede simples (esquerda) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (direita). Adaptado de (GUPTA et al., 2014).**

Os NTCs preservam diversas propriedades do grafeno devido ao mesmo arranjo cristalino, apresentando igualmente elevadas condutividades ( $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ ), próximas ao valor encontrado em metais (FREITAS, 2006).

Existem diferentes métodos para se calcular as propriedades eletrônicas dos NTCs. O método mais simples é determinar as propriedades dos nanotubos considerando-se as propriedades do grafeno. O grafeno possui um *gap* (separação entre as bandas de valência e condução) de energia nulo nos pontos K da zona de Brillouin, ou seja, a banda de valência toca a banda de condução nestes pontos (SAILTO et al., 1998).

Já para os NTCs, os estados eletrônicos permitidos, comparados com o grafeno, são restritos, pois ao longo da circunferência do nanotubo existe uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons. Somente são permitidos comprimentos de onda com uma relação de número inteiro com o comprimento da circunferência do nanotubo. Como os nanotubos são bastante longos (comprimento micrométrico) os vetores de onda ao longo do eixo são contínuos (GUPTA et al., 2014).

Em particular, a sua banda *gap* pode variar de zero a cerca de 2 eV e sua condutividade elétrica pode apresentar um comportamento metálico ou de um semicondutor (FREITAS, 2006).

#### 2.4.5.1. Funcionalização Nanotubos de Carbono

A funcionalização de nanotubos de carbono através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento tem sido vista como uma forma de explorar o potencial dos NTCs na nanotecnologia. Os NTCs funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos NTCs não funcionalizados e este fenômeno é explorado para uso em vários dispositivos eletromecânicos em escala nanométrica, devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica (GOMES e BINOTTO, 2014).

A funcionalização dos NTCs é realizada através de um processo químico, com o objetivo de abertura das extremidades dos nanotubos, permitindo que moléculas reagentes adentrem ao seu interior, conforme Figura 8 (FALLA et al, 2013).

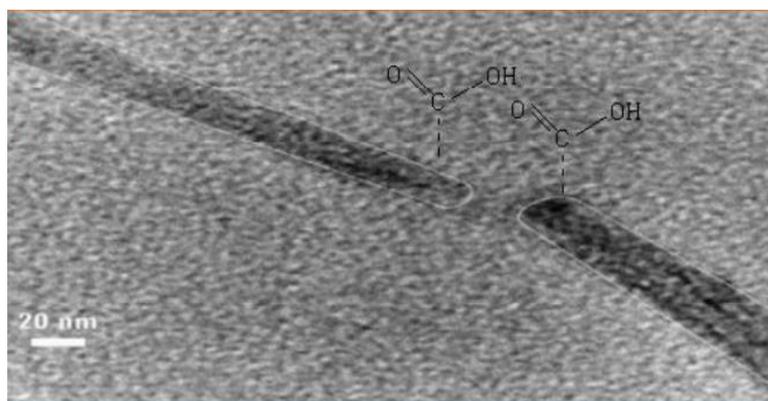


Figura 8 - Imagem de um SWCNT funcionalizado (FALLA et al, 2013).

Durante o processo ocorre a quebra das ligações destes materiais, alterando as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos. Os nanotubos de carbono funcionalizados passam a apresentar superfície de maior atividade, ou seja, átomos ou moléculas são adsorvidos ou ligados aos nanotubos de carbono e alteram suas propriedades, tornando-os interessantes à novas aplicações. (DINIZ et al., 2010; Falla et al., 2013).

As características únicas dos nanotubos aliadas ao desenvolvimento da química destes sistemas têm despontado com um número considerável de aplicações e promessas revolucionárias em diversas áreas de atividade humana, tais como medicina, farmacologia, eletrônica, computação, robótica, indústria química, petroquímica e meio ambiente (GOMES e BINOTTO, 2014).

#### 2.4.6. Corantes

Nos dispositivos fotovoltaicos, a presença do corante assegura a absorção de radiação eletromagnética na gama do visível, o que faz com que um elétron adquira energia suficiente para passar do estado fundamental do corante para o estado excitado e possa ser injetado na banda de condução do semicondutor (MELO, 2016)

As células fotoquímicas são conhecidas como células solares sensibilizadas por corante, justamente pelo fato de que o seu semicondutor tem uma fotossensibilidade, ou seja, tem a função de absorver fótons permitindo um fluxo de elétrons. Seu princípio básico é a excitação do corante por meio da incidência de fótons de luz, que quando excitado fica apto a transferir um elétron para a superfície condutora a qual é formada por dióxido de titânio e logo depois para a parte superior, onde é coletado o fluxo de elétrons na forma de corrente elétrica (NOGUEIRA, 1998).

A preparação de novos corantes visa estender o espectro de absorção do corante para a região do infravermelho, pois mais da metade da radiação solar que chega à superfície da Terra é composta deste tipo de radiação (FREITAS, 2006).

O corante ideal a ser utilizado deveria conter um espectro de absorção amplo na região visível, ter estabilidade ao ligar-se à superfície semicondutora e possuir

estabilidade suficiente para a realização de vários ciclos de oxirredução, gerando maior tempo de vida operacional possível (CARVALHO, 2014).

Para conformação das células desenvolvidas durante este trabalho, foi escolhido a clorofila, que é o pigmento mais abundante nas plantas (FEITOSA, 2014).

#### 2.4.7. Eletrólito

O eletrólito para ser utilizado na célula, deve conter as seguintes propriedades: alto grau de ionização, alta solubilidade e estabilidade tanto química como eletroquímica (NOGUEIRA, 2001).

O eletrólito utilizado é uma solução de iodeto/tri-iodeto. Este par redox pode ser otimizado através da escolha do solvente utilizado ou adicionando-lhe aditivos que melhorem as propriedades da célula (MUNIZ, GOES, et al., 2011).

Deve ter cautela ao escolher um eletrólito para o sistema, pois alguns podem modificar as propriedades das soluções e das interfaces semicondutor-eletrólito, interferindo diretamente na termodinâmica e cinética de processos de transferência de carga (NOGUEIRA, 2001).

#### 2.4.8. Solvente

O solvente utilizado é o DMSO, sigla para a substância chamada de dimetilsulfóxido ou sulfóxido de dimetilo, é um composto químico orgânico comumente utilizado como solvente é atrópico, bipolar (devido aos pares de elétrons disponíveis nos terminais enxofre e oxigênio). Sua fórmula é  $C_2H_6SO$ , em estado líquido tem densidade  $1.1004 \text{ g/cm}^3$ , peso molecular  $78 \text{ g/mol}$ , temperatura de ebulição à  $189^\circ\text{C}$  e de fusão  $18,5^\circ\text{C}$ . A elevada capacidade higroscópica decorre da sua intensa afinidade pelo hidrogênio, formando pontes mais fortes que as formadas entre moléculas de água (CARPENTER, 1994).

Quando combinado à agentes tóxicos, a toxicidade do DMSO (que é considerada baixa), aumenta significativamente. Ele não degrada os nanomateriais

utilizados na célula, já o etanol é mais volátil, assim perde eficiência quando comparado com o DMSO.

## 2.5. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem uma larga faixa de aplicações que vai desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos. Ela é uma das espectroscopias vibracionais e sofreu grandes avanços principalmente pela possibilidade de usar a amostra em estado sólido amorfo ou cristalino, soluções aquosas, solventes orgânicos, filmes, pastilhas de KBr e membranas. Assim como qualquer técnica espectroscópica, a espectroscopia no IR é devida à interação da radiação, no caso IR, com a matéria, e ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente. A faixa de radiação do infravermelho, no espectro eletromagnético, ocorre na faixa entre o visível e microondas, sendo que a faixa de maior interesse se encontra no IR-médio, que se estende na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Neste caso, espectros de absorção, reflexão e emissão são empregados tanto para análises qualitativa como quantitativa (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

A caracterização por espectroscopia de infravermelho registra a absorbância ou transmitância de uma determinada amostra pelo número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ) ou comprimento de onda (em  $\mu\text{m}$ ) (FALLA et al, 2013).

## 2.6. Espectroscopia de UV-VIS

A técnica consiste na emissão de ondas no comprimento visível e ultravioleta na amostra, a energia absorvida depende da diferença de energia entre os estados de mínimo de energia e o estado de excitação da molécula (SILVERSTEIN, 1991).

A energia gap é a quantidade de energia que separa duas bandas (valência e condução), ou seja, quando um elétron na banda de valência recebe uma energia igual ou superior ao valor de gap, o mesmo passa para a banda de condução. Isso faz com que a banda de valência passe a ser portador de cargas positivas, chamado de buracos (REZENDE, 2004). Assim, a energia gap então está ligada a condutividade

do material. Pode ser encontrada a partir da constante de Planck, da velocidade da luz e do comprimento de onda, como mostrado abaixo (PATIL; JAIN, 2011).

$$E_{gap} = h\nu \quad (3.1)$$

sendo que,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.2)$$

Considerando que  $h$  é a constante de Planck e igual a  $6,626 * 10^{34} \text{ kg}$  e que  $c$  é a velocidade da luz e igual a  $299.792.458 \text{ m/s}$ , temos que:

$$E_{gap} = \frac{hc}{\lambda_{min}} \quad (3.3)$$

$$E_{gap} = \frac{1240}{x} \quad (3.4)$$

Onde  $x$  é o comprimento de onda em  $nm$  e  $E_{gap}$  é a energia gap dada em eV.

Para se fazer o cálculo da energia *gap* é necessário encontrar o comprimento de onda mínimo, para isso foi traçado uma reta tangente à banda de maior absorção até encontrar o eixo X, esse valor deverá ser utilizado nos cálculos (PATIL; JAIN, 2011).

## 2.7. Método Pechini

O método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em solução aquosa) com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (etilenoglicol), visando uma distribuição melhor dos cátions a nível atômico, na estrutura polimérica (ARAÚJO, 2014; FALLA, 2005).

Em escala laboratorial vários métodos químicos a úmido vêm sendo utilizados para preparação de nanopartículas de  $TiO_2$  com o intuito de melhorar principalmente suas características morfológicas e a pureza. Entre os principais métodos existentes, pode-se citar: coprecipitação, reação de combustão, sol-gel, síntese química via solução aquosa e o método Pechini (COSTA, 2006). Dos vários métodos de síntese

química citados acima, pode-se destacar a síntese pelo método Pechini principalmente por ser um método simples, produzir pós nanométricos, elevada homogeneidade química, permite o controle do tamanho de partícula, por meio da temperatura de calcinação utilizada, formam aglomerados fracos e possibilitam a obtenção da fase desejada (RIBEIRO, 2007). Assim, neste contexto o trabalho propõe a sínteses do  $\text{TiO}_2$  segundo método de Pechini.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo irá apresentar os materiais e métodos utilizados para a síntese dióxido de titânio, extração da clorofila, funcionalização dos NTC e conformação das células. Os materiais grafeno, SnO<sub>2</sub>-F 5%, e solução Iodeto/ tri-iodeto inicialmente foram obtidos por outros colegas e disponibilizados no laboratório.

A metodologia utilizada para a construção das células solares fotovoltaicas consiste em duas partes: A primeira foi a obtenção das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> usando síntese química pelo método Pechini. Esse procedimento é necessário para formação dos filmes finos a serem depositados no substrato (FALLA, 2005; COSTA, 2008). A segunda parte será a junção das duas faces das células e adição dos eletrólitos, estando assim prontos os dispositivos fotovoltaicos para serem submetidos à caracterização elétrica em ambiente com incidência solar.

#### 3.1. Síntese Dióxido de Titânio

A parte experimental da pesquisa consistiu inicialmente na preparação das nanopartículas de dióxido de titânio foi utilizado o método Pechini (COSTA, 2006). As etapas para obtenção encontram-se descritas abaixo, conforme Figura 9.

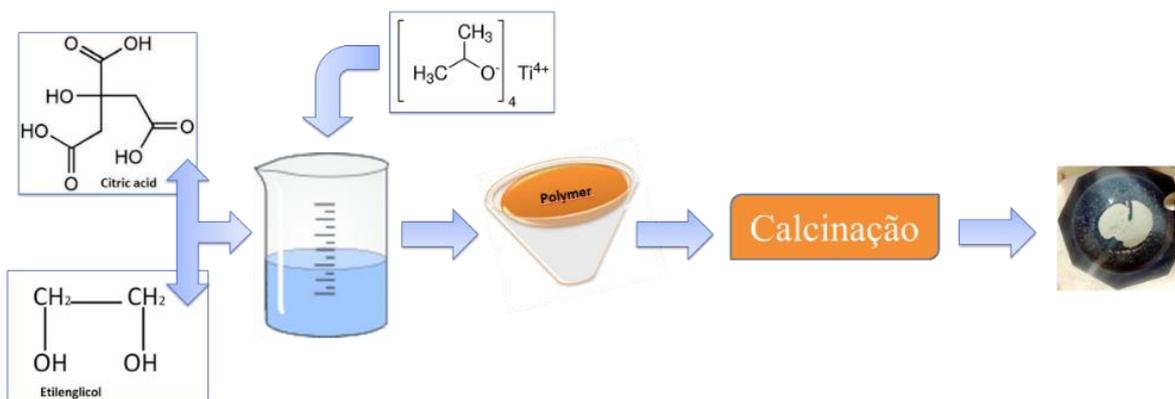
Os materiais utilizados para obtenção das nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> estão indicados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Produtos utilizados para formar a resina.**

<b>Produtos</b>	<b>Quantidade</b>
Ácido cítrico – [C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ] (Vetec 99,5%)	75,2g
Etilenoglicol – [C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] (Vetec 98%)	50g
Isopropóxido de titânio – [C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti] (Sigma Aldrich 99,9%)	32,5g

Foram sintetizados nanopartículas com a relação molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) de 3:1. A primeira etapa constituiu na preparação do citrato de titânio.

Inicialmente os reagentes foram misturados, adicionou-se 75,2 g de ácido cítrico em um béquer com 45 mL de etilenoglicol, sob agitação constante e aquecidos até 70°C. Lentamente foram adicionadas 34,7 mL de isopropóxido de titânio até que dissolvesse por completo. Para esse procedimento utilizou-se um agitador magnético com chapa de aquecimento



**Figura 9 - Síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , segundo Método Pechini (FALLA, 2005; COSTA, 2008).**

Após obter um sistema bem homogêneo, com coloração esbranquiçada, foi submetida à pirólise por 4 horas a 450 °C, com razão de aquecimento de 10°C/min, em forno (Figura 10).



**Figura 10 - Cadinhos com resina na mufla.**

Depois o primeiro tratamento térmico, a amostra foi desaglomerada em almofariz e pistilo até se transformar em um pó fino (Figura 11) e levada para calcinar à 800°C por dezoito horas.



**Figura 11 - Amostra desaglomerada utilizando pistilo.**

A amostra foi transferida para um frasco, identificado e armazenado em local limpo, seco, ventilado e sem luz.

### 3.1.1. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria FTIR utilizando acessório de refletância difusa (DRIFTS), é um meio eficaz de se obter diretamente espectros IR de amostras em pó com um mínimo de preparo de amostras. Além de poupar tempo no preparo da amostra (HOLLER et al., 2009).



**Figura 12 - Equipamento infravermelho Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR.**



**Figura 13 - Acessório DRIFT para amostras de TiO<sub>2</sub>.**

No Laboratório de Nanotecnologia na UnB-FGA foi utilizado o equipamento da *Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR* e acessório de refletância difusa (DRIFT) para análises de amostras solidas (Figuras 12 e 13).

### 3.1.2. Espectroscopia de UV-VIS

O espectrômetro utilizado foi o *Thermo Scientific Evolution 220* e suporte de refletância difusa para amostras solidas disponibilizado pelo Laboratório de NanoTec na UnB-FGA (Figuras 14 e 15).



**Figura 14 - Equipamento de UV-VIS Thermo Scientific Evolution 220.**



**Figura 15 - Suporte de refletância difusa para análises de amostras solidas.**

### 3.2. Extração da clorofila

Para síntese do corante, executou-se a pesagem de 50g da folha de couve previamente lavada e cortada (Figura 16). Foram maceradas em almofariz e pistilo. Posteriormente foi adicionado de 150mL de solução de DMSO e deixado em repouso por 15min (Figura 17).



Figura 16 - Maceração da clorofila.



Figura 17 - Adição de DMSO às fibras maceradas de couve.

A amostra (Figura 18) resultante do repouso foi filtrada utilizando um filtro de papel em um funil de büchner e um kitassato, com o auxílio de uma bomba a vácuo. (Figura 19).



Figura 18 - Amostra após repouso.



Figura 19 - Filtragem da amostra.

O corante foi transferido para um frasco âmbar, identificado e armazenado em local limpo, seco, ventilado e sem luz.

### 3.3. Funcionalização Nanotubos de Carbono

O processo consiste na mistura dos NTC de parede simples (SWCNT, Sigma Aldrich) com uma solução de ácido nítrico (7 M) ( $\text{HNO}_3$  – Vetec Brasil), na proporção de 0,5 mg de NTC para 1 mL de  $\text{HNO}_3$  (Figura 20). Para executar o refluxo foram colocados os reagentes em um balão de fundo redondo (Figura 21).



Figura 20 - NTC de parede simples e  $\text{HNO}_3$  7M.



Figura 21 - Mistura dos NTC com  $\text{HNO}_3$  7M.

Foi colocado o condensador na posição vertical, ligado ao balão de fundo redondo e duas mangueiras, ligadas à torneira e ao esgoto. Entrada de água por baixo e vazão por cima (Figura 22). A amostra foi aquecida em manta térmica, sob refluxo contínuo e temperatura de 110 °C (Figura 23). A temperatura ajustada para que os vapores condensem no máximo a meia altura do condensador.



Figura 22 - Sistema de refluxo contínuo.



Figura 23 - Controle da temperatura.

Em uma etapa posterior, os NTC foram centrifugados a 3000 rpm por 15 min e lavados com água destilada, para retirar as impurezas e excesso de ácido (Figura 24).



Figura 24 - Processo de centrifugação para separação do material precipitado.

A limpeza é repetida três vezes, até atingir pH 2, nesta etapa os carbonos amorfos são removidos e os NTCs funcionalizados apresentam grupos carboxílicos em suas extremidades.

### 3.4. Conformação da célula

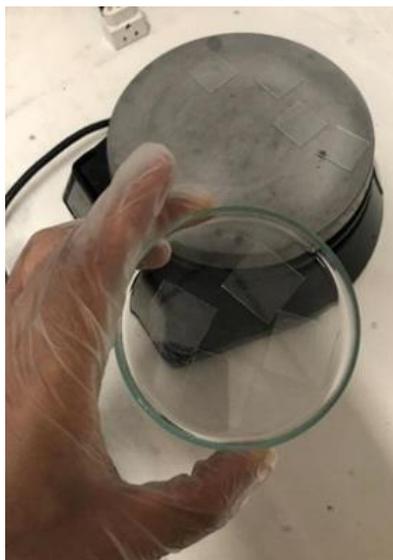
Para a montagem e caracterização da célula solar foram usados dois substratos de vidro (25mm x 25mm) como o ânodo e o cátodo. Foram montadas 3 células solares utilizando seis lâminas de vidro. Os materiais foram diluídos em DMSO com base na proporção de 1/3.

Os substratos foram limpos e colocados em cima de uma chapa de aquecimento para evaporação do solvente ser mais rápida. Em todos os substratos foi depositada uma primeira camada de dióxido de estanho dopado com 5% de Flúor ( $\text{SnO}_2\text{-F 5\%}$ ) e aquecidos até completar evaporação do solvente utilizado, o DMSO (Figura 25).



**Figura 25 - Substratos de vidro com  $\text{SnO}_2\text{-F 5\%}$  depositado.**

Após finalização o processo de deposição de filmes finos de  $\text{SnO}_2\text{-F 5\%}$ , foram separadas três lâminas para serem utilizadas como o cátodo em cada célula (Figura 26).



**Figura 26 - Separação substratos com deposição de filmes de SnO<sub>2</sub>-F 5%.**

Nos 3 substratos contendo vidro e SnO<sub>2</sub>-F 5% para conformação do ânodo, foi depositado uma camada de dióxido de titânio, conforme Figura 27.



**Figura 27 - Deposição de TiO<sub>2</sub> nos substratos de vidro e SnO<sub>2</sub>-F 5%.**

Em seguida foi adicionada uma camada de nanotubos de carbono, na seguinte uma camada de nanotubos de carbono funcionalizados e na seguinte uma camada grafeno. Logo adicionou-se uma camada de corante (clorofila) em todos os substratos (Figura 28).



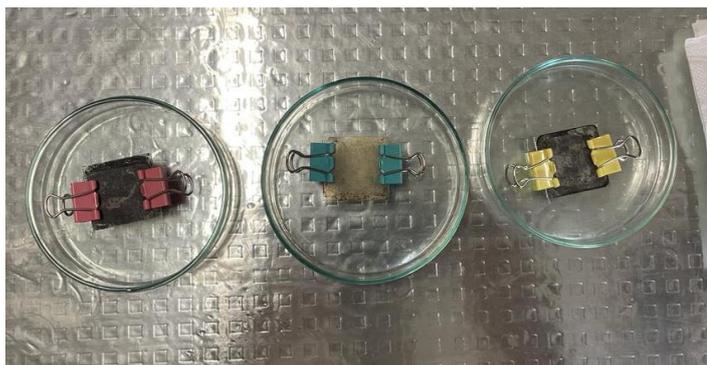
**Figura 28 - Deposição dos filmes finos com as respectivas estruturas de carbono.**

Quando terminado o processo de deposição nos substratos condutores, é adicionado então o corante clorofila (Figura 29) e a célula é fechada (Figura 30).



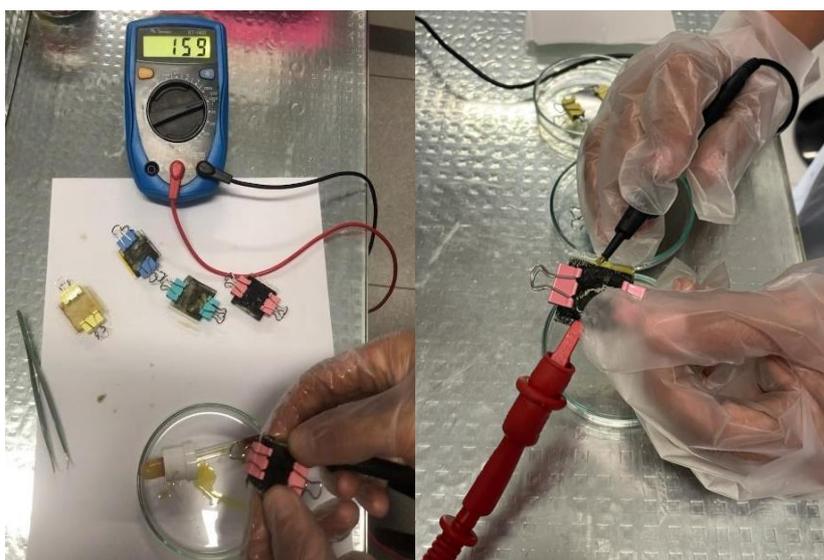
**Figura 29 - Substratos com os filmes finos depositados.**

Foram conformadas três células diferentes, uma com nanotubos de carbono de parede simples, uma com nanotubos de carbono de paredes simples funcionalizados e uma com grafeno, respectivamente conforme Figura 30.



**Figura 30 – Células conformadas.**

É adicionado o eletrólito condutor, que funciona como meio de condução das espécies iônicas para regeneração do corante. O eletrólito utilizado foi a solução de iodeto/tri-iodeto e com o auxílio de um multímetro é possível medir a tensão gerada pela célula quando submetida à iluminação (Figura 31).



**Figura 31 - Medição da tensão das células.**

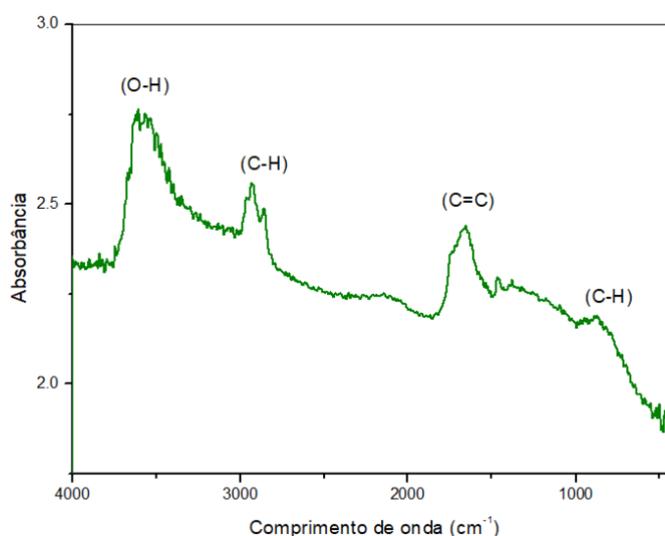
Os valores de tensão em circuito aberto serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados e discussões encontrados neste trabalho.

### 4.1. Análise da amostra de grafeno

Foi realizado a espectroscopia FTIR na amostra de grafeno obtida pelo método de Hammers, disponibilizada pelo Laboratório de Nanotecnologia. Observa-se nos espectros da Figura 32 que a banda intensa na região de  $3250\text{ cm}^{-1}$  (ligação O-H) característica da água, uma vez que o grafeno sólido está disperso em solução aquosa; observou-se também bandas nas regiões de  $2980\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  e  $870\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a ligação C-H, estes grupos funcionais só são possíveis devido a defeitos do grafeno que aparecem em contornos de grão (ROLIM, 2018).



**Figura 32 - Espectro FTIR da amostra de Grafeno obtida pelo método Hammer.**

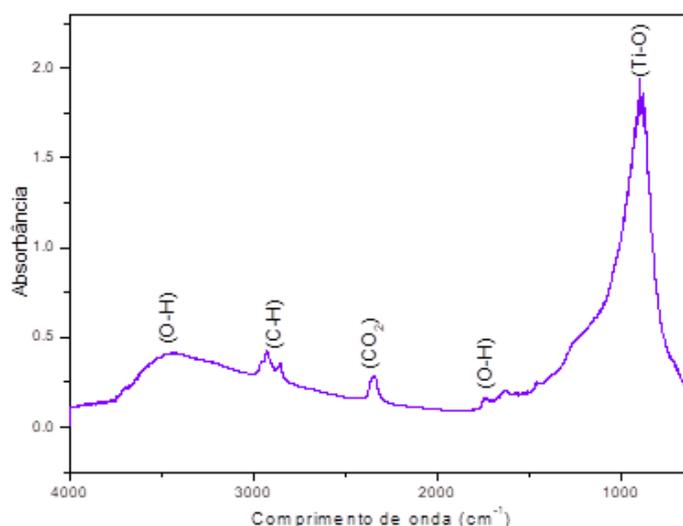
Além disso, foi identificada uma banda em  $1550\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação C=C (conjugado com anéis benzênicos respectivamente) típico de grafeno (ALVES, 2021).

## 4.2. Caracterização do Dióxido de Titânio

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises da amostra de TiO<sub>2</sub> sintetizada neste trabalho.

### 4.2.1. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizado a espectroscopia de infravermelho na amostra de TiO<sub>2</sub> sintetizada. A Figura 33 abaixo apresenta os resultados obtidos com a amostra.

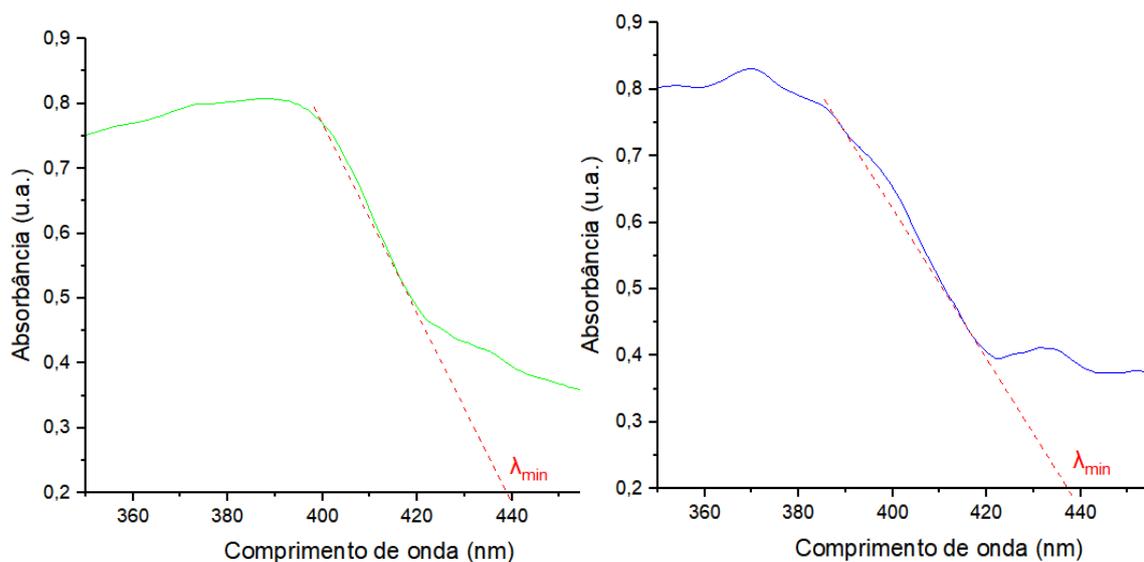


**Figura 33 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho da amostra TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo autor.**

Foi possível observar a presença de água na região de 3400 cm<sup>-1</sup> e 1640 cm<sup>-1</sup> (ligação O-H). A banda de intensidade forte característica de uma ligação Ti-O aparece a 970 cm<sup>-1</sup>. Observou-se duas bandas na região de 2900-2800 cm<sup>-1</sup> típicas da ligação C-H, devido a uma possível contaminação, e outra em 2300 cm<sup>-1</sup> devido à interferência de CO<sub>2</sub> durante a aquisição do espectro (FALLA et al, 2013).

### 4.2.2. Espectroscopia de UV-VIS

Nos espectros das Figuras 34 e 35, abaixo são apresentados os valores encontrados traçando a reta tangente na banda de maior absorção das amostras analisadas.



**Figura 34 - Análise espectro UV-VIS amostra de TiO<sub>2</sub> sintetizado pelos autores.** **Figura 35 - Análise espectro UV-VIS amostra de TiO<sub>2</sub> disponível em laboratório.**

A partir do valor  $\lambda_{min}$  encontrado nos gráficos das Figura 34 e 35, foi calculado a energia gap das duas amostras com base na Equação 4.4 e apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 2 - Valores de energia gap encontrados.**

<b>Produtos</b>	$\lambda_{min}$	<b>E<sub>gap</sub> (eV)</b>
TiO <sub>2</sub> sintetizado pelo autor	439	2,82
TiO <sub>2</sub> disponível em laboratório	437	2,83

Os resultados obtidos da banda de energia gap estão próximos aos encontrados na literatura (2,97 a 3,0 eV) que corresponderia a fase rutilo (ARAUJO, 2018). Com tudo, valores baixos de E<sub>gap</sub> são esperados em matérias semicondutores de tamanho nanométrico.

#### 4.3. Conformação da célula

Os valores de tensão obtidos nas células conformadas, são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3 - Valores de tensão adquirida em cada célula.**

<b>Célula</b>	<b>Tensão média (mV)</b>	<b>Tensão máxima (mV)</b>
Grafeno	371	440
Nanotubos de carbono funcionalizado	254	428
Nanotubos de carbono	191,5	187

Os dados coletados foram divididos entre a tensão média, que se manteve por maior tempo ao longo do experimento, e tensão máxima, maior tensão medida.

Os parâmetros de desempenho fotovoltaico nos permitiram entender que a células conformadas com grafeno apresentaram um potencial maior por ser mais condutor que os nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono funcionalizado apresentam superfícies de maior atividade, assim foi observada uma tensão maior que a obtida com a deposição de nanotubos de carbono.

Interferências externas como luz, umidade ou ventilação podem ter afetado o desempenho da célula.

## 5. CONCLUSÃO

A realização deste trabalho possibilitou um grande acréscimo de conhecimento na área de células solares fotoquímicas, sobretudo a respeito dos nanomateriais semicondutores.

Foram produzidas três células de terceira geração, utilizando  $\text{TiO}_2$ . As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizadas pelo método Pechini, que mostrou-se um método simples para realização em laboratório. Acredita-se que a diminuição de dimensões em nanoescala, não só tem ganho na área de superfície de forma significativa, mas também as propriedades elétricas podem mudar consideravelmente. Assim, a presença de poros e área específica maiores ajudam numa melhor absorção do corante e conseqüente melhora na transferência de elétrons para a superfície condutora.

O solvente DMSO mostrou-se bastante eficiente no desenvolvimento das células solares, tanto na dispersão dos nanomateriais utilizados:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ -F 5% e nanoestruturas de carbono, como na extração do corante da clorofila. Além disso, perdas por volatilidade foram minimizadas devido a seu alto ponto de ebulição (189 °C).

Caracterização utilizando a técnica FTIR permitiram identificar a ligação química Ti-O na região de  $970 \text{ cm}^{-1}$ . Empregando a técnica UV-Vis foi possível determinar a energia gap ( $E_{\text{gap}}$ ) com valor próximo ao encontrado na literatura (3,0 eV) que corresponderia a fase rutilo, que é a fase mais estável da estrutura cristalina de  $\text{TiO}_2$ .

O método de deposição por gotejamento foi satisfatório para a obtenção dos filmes aderentes para a formação dos fotoeletrodos das células.

A caracterização elétrica das células foi verificada experimentalmente a partir da medição de tensão de circuito aberto. Os melhores resultados foram apresentados pelas amostras de grafeno que é mais condutor que os NTC.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] AGNALDO, J. S., et al. Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizada por corante. Rev. Brasileira de Ensino de Física, v.28, n.1, p.77-84, 2006.
- [2] ALVES, V.A. Desenvolvimento de Nanoesponja na base de grafeno para adsorção de metais tóxicos em rejeitos de mineração. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2021.
- [3] ARAÚJO, E. C. Desenvolvimento de nanosensores para detecção de gases poluentes emitidos no distrito federal. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2014.
- [4] ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V.C.S; TORQUATO, R.A; COSTA, A.C.F. Avaliação gap óptico do TiO<sub>2</sub> obtido pelo método Pechini. Matéria (Rio J.) v. 23, n.1, 2018
- [5] BAJANCA, R.; LEITE, L.; LOBO, L.; CAPITÃO-MOR, M.; GRÄTZEL, M.; RUDOLF, M. Optimization of parameters of na electro chemical photovoltaicre generative solar cell. Rev. Solar e Energy Materialsand Solar Cells. Czech Republic, v. 43, n. 3, p 249-262. 1996.
- [6] BARROS, E. B.; JORIO, A.; SAMSONIDZE, G. G.; CAPAZ, R. B.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Physical Properties of Carbon Nanotubes, 431, 261, Reports, 2006.
- [7] BUHLER, A. J. Determinação de parâmetros fotovoltaicos a partir de ensaios de curvas características sem iluminação. Dissertação do Programa de Engenharia Mecânica, UFRGS. Porto Alegre. 2007.
- [8] CARPENTER, R.J., ANGEL, M.F., MORGAN, R.F. Dimethyl sulfoxide increases the survival of primarily ischemic island skin flaps. Otolaring. Head Neck Surg. v.110, p. 228-231, 1994.
- [9] CARVALHO, A. L. C. DE. Metodologia para análise caracterização e simulação de células fotovoltaicas. Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal de Minas Gerais, p. 97, 2014.
- [10] COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Revista Cerâmica, v. 52, p. 255-259, 2006.

- [11] COUTINHO, N.F. Células solares sensibilizadas por corante. 2014. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física. Universidade Estadual de Campinas. Campinas,
- [12] DA SILVA, L.H.X. Estudo de grafeno e aplicação em células fotovoltaicas para aumento da eficiência de condutividade elétrica. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2016.
- [13] Diniz, E. C; CASTRO, R.H.R; HIDALGO, P. Enhanced electrical conduction in aluminum wires coated with carbon nanotubes. *Materials Letters*, v. 65, p. 271-274, 2010.
- [14] FALLA, M. del Pilar H. Estudo nanoestrutural de pós à base de SnO<sub>2</sub> para a construção de sensores de gases seletivos ao SnO<sub>2</sub>. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 140, 2005.
- [15] FALLA, P. H.; DIAS, M.O.; VIEIRA, H.; JUNIOR, R.; SILVA, L.; NOGUEIRA, P. Optimizing the Efficiency of Photovoltaic Solar Cells Using Synthesized TiO<sub>2</sub> Semiconductor Nanomaterials and Functionalized Carbon Nanotubes. ISES Solar – World Congress, 2013.
- [16] FAROU, M. H., Método de Pechini para Preparação de Nanopartículas, IX Semana de Estudos de Física, Departamento de Física Unicentro, Guarapuava – PR, 2011.
- [17] FEITOSA, A. V. Estudos de novos corantes naturais fotoexcitáveis como sensibilizadores em células solares. 2011. p.113. Dissertação Mestrado acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas. Universidade Estadual do Ceará. Fortaleza, 2011.
- [18] FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO<sub>2</sub>, depositado via sol-gel, sobre quartzo.
- [19] FREITAS, F. E. Célula Solar de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> preparada por “*Spray*”-pirólise ativada com corante orgânico. Ilha Solteira (SP), 2006. p.106. Dissertação Pós-Graduação em Ciências dos Materiais. Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista.
- [20] GOMES, A.; BINOTTO, S. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. *Química Nova*, Vol. 30, No. 7, 1695-1703, 2007.

- [21] GRATZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, p. 3-14, 2004.
- [22] GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* 414, p. 338-344, 2001.
- [23] GUPTA, T; BHANU PRATAP SINGH, R.; MATHUR, R.; DHAKATE, S. Multi-walled carbon nanotube-graphene-polyaniline multiphase nanocomposite with superior electromagnetic shielding effectiveness. *Nanoscale* 6 (2), 842-5, 2014.
- [24] LIMA, F. M. Deposição de dióxido de estanho-flúor (SnO<sub>2</sub>) em substrato transparente para uso em células fotoeletroquímicas. Fortaleza, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, 2013.
- [25] LONGO, C; DE PAOLI, M-A. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 14, n. 6, p. 898-901, 2003.
- [26] MELO, Priscila Kadja Pontes. Montagem e caracterização de células fotovoltaicas de TiO<sub>2</sub>. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2016.
- [27] MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO<sub>2</sub> modifications. *Journal of physics: condensed matter*, v.24, p.424206, 2012.
- [28] MUNIZ, E. C. et al. Synthesis and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. *Ceramics International*, 2011.
- [29] NOGUEIRA, A. F. Células solares de "Grätzel" com eletrólito polimérico. Tese de Doutorado, Campinas-SP, 2001.
- [30] NOGUEIRA, A. F. Conversão de Energia luminosa em Eletricidade Utilizando TiO<sub>2</sub> / corante / Eletrólito Sólido Polimérico. 1998. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP, 1998.
- [31] PATIL, G. E.; JAIN, G. H. Thin films for solar cell applications. [S.l.]: Lambert Academic Publishing, 2011.

- [32] PATROCÍNIO, A.O.T., et al. XPS characterization os sensitized n-TiO<sub>2</sub> thin films for dye- sensitized solar cell applications. Applied Surface Science. v.254, p.1874-1879, 15 jan. 2008.
- [33] PECHINI, MP. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor US Patent 3.330.697, 1967.
- [34] REZENDE, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- [35] ROLIM, G.K. Processamento Térmico de Grafeno e sua Síntese pela Técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, p. 60, 2018.
- [36] RONCOLETA, C. R. Síntese e aplicação do Óxido de Estanho dopado com Flúor em células solares orgânicas. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2016.
- [37] SANTOS, O. W. Produção e caracterização de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:F por pirólise de spray, 2018. . Dissertação (Instituto de Física) Universidade Federal de Bahia, Salvador-Bahia, 2018.
- [38] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press: London, 1998.
- [39] SEGUNDO, J. E. D.Vieira. VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2 (2016) 54–57.
- [40] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. United States: John Wileyand Sons, 5 ed, 1991.
- [41] HOLLER, F.J; SKOOG, D.A.; CROUCH, S,R. Princípios de Analise Instrumental. Porto Alegre: Bookman, 6 ed, 2009.
- [42] SOUZA, C. Diego. Desenvolvimento de nanoesponja de grafeno e sua aplicação em vazamentos de petróleo. Trabalho de Conclusão de Curso. Brasília – DF, 2017.
- [43] ZAKI, T., KABEL, K. I., HASSAN, H. Using modified Pechini methodo

synthesize  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles of high surface area. *Ceramics International*, v. 38, n. 6, p. 4861–4866, 2012.