



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

**APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE DIÓXIDO
DE MANGANÊS EM CÉLULAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR CORANTES**

**Autora: Vanessa Lacerda de Menezes
Orientadora: Prof. Maria Del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF
2023**



VANESSA LACERDA DE MENEZES

**APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE DIÓXIDO DE MANGANÊS
EM 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.

Orientador: Prof.^a Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla.

**Brasília, DF
2023**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Menezes, Vanessa

Aplicação de Nanoestruturas de Dióxido de Manganês em Células Solares Sensibilizadas por Corantes / Vanessa Lacerda de Menezes. Brasília: UnB, 2023.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade de Brasília

Faculdade do Gama, Brasília, 2023. Orientação: Maria Del Pilar Hidalgo Falla.

1. Célula Solar. 2. Semicondutores. 3. Nanomateriais. Pilar, Maria Del. Nanoestruturas De Dióxido De Manganês Em Células Solares Sensibilizadas Por Corantes.

CDU Classificação



**APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE DIÓXIDO DE MANGANÊS EM
CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES**

Vanessa Lacerda de Menezes

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 26/04/2023 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA

Orientadora

Prof. Dr Félix Martin Gamarra, UnB/FGA

Membro Convidado

Diego Cardoso de Souza, UnB/FGA

Membro Convidado

Brasília, DF
2023

AGRADECIMENTOS

À minha família, principalmente à minha mãe, Cléia Lacerda Santana, pelo incentivo, apoio e paciência.

Ao meu pai, Edson Menezes, que me incentivou, apoiou e ajudou no decorrer da graduação cujas lembranças estarão na minha memória.

Sempre vou ser grata a todos que, direta ou indiretamente, me incentivaram e contribuíram para que eu chegasse até esse momento, como minhas primas Krishna Nathara Lacerda e Tainá Antunes.

Aos meus companheiros de faculdade pelo incentivo, em particular à Emanuela Campos, Katharinne Gomes, Gabriel Rolim e Wagner Viana que foram fundamentais durante o período da graduação e que sempre me ouviram e me ajudaram.

Aos professores que contribuíram para o desenvolvimento de minhas habilidades, em especial à professora e orientadora Dr^a Maria del Pilar pela oportunidade que me deu quando fui convidada para fazer parte do projeto de células solares no Laboratório de NanoTecnologia – N - Tec, agora situado na Faculdade do Gama.

Agradeço também aos meus parceiros de projeto, Icoana Lais, Diego Cardoso e Thiago Gomes, por todo o conhecimento passado de forma tão especial e pela paciência e suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

O agradecimento se direciona também ao apoio do Dr. Emerson, da Universidade de São Paulo – USP, por toda a paciência em realizar os testes e correções necessários a fim de concluir trabalhos para apresentações em congressos e o suporte para o entendimento dos mesmos, por ter acreditado e ajudado na realização da pesquisa.

Gostaria de agradecer à um colega de estágio, Daniel Vasco pelo companheirismo e parceria ao desenvolver esse trabalho. E agradecer ao meu colega engenheiro Aldenne Oliveira, que me ajudou bastante e também tive a felicidade de conhecer quando eu estava fazendo estágio.

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

RESUMO

As Células Solares Orgânicas são baseadas em materiais semicondutores como o TiO_2 , amplamente explorados na literatura. Atualmente, o desafio na fabricação desses dispositivos é aumentar o rendimento, reduzindo seus custos de produção. O óxido de manganês (MnO_2) é considerado um material semicondutor promissor, devido ao seu caráter ambientalmente favorável e baixo custo. O trabalho consiste na preparação e caracterização de nanopartículas de dióxido de manganês (MnO_2) no laboratório de nanotecnologia localizado na Universidade de Brasília no Campus Gama (FGA). Foi utilizado o dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente tanto na extração do corante natural, quanto na diluição dos nanomateriais contendo os semicondutores (TiO_2 e MnO_2), e as nanoestruturas de carbono (grafeno). A clorofila, foi extraída das folhas de espinafre, e utilizada como corante natural para atuar como fotossensibilizador. O MnO_2 sintetizado em laboratório foi submetido a análises estruturais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta e Visível (Uv-Vis), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Difração de Raio-X. Posteriormente, com os materiais obtidos foram conformadas cinco células solares distintas em substrato de vidro 30 mm X 30 mm. As células conformadas tiveram as tensões verificadas com o uso de um multímetro, e o maior potencial obtido foi de 0,43 V quando utilizado o MnO_2 no cátodo, e no ânodo TiO_2 . Verificou-se que a adição de grafeno aumenta a condutividade elétrica e a eficiência da célula solar.

Palavras-chave: célula solar, semicondutores, nanomateriais, dióxido de manganês.

ABSTRACT

Organic Solar Cells are based on semiconductor materials such as TiO_2 , widely explored in the literature. Currently, the challenge in the manufacture of these devices is to increase the yield, reducing their production costs. Manganese oxide (MnO_2) is considered a promising semiconductor material due to its environmentally friendly character and low cost. The work consists of the preparation and characterization of manganese dioxide (MnO_2) nanoparticles in the nanotechnology laboratory located at the University of Brasília at Campus Gama (FGA). Dimethylsulfoxide (DMSO) was used as a solvent both in the extraction of the natural dye and in the dilution of nanomaterials containing semiconductors (TiO_2 and MnO_2) and carbon nanostructures (graphene). Chlorophyll was extracted from spinach leaves and used as a natural dye to act as a photosensitizer. The MnO_2 synthesized in the laboratory was submitted to structural analyzes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Absorption Spectroscopy in the Ultraviolet and Visible region (Uv-Vis), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction. Subsequently, with the materials obtained, five different solar cells were formed on a 30 mm X 30 mm glass substrate. The conformal cells had voltages checked using a multimeter, and the highest potential obtained was 0.43 V when using MnO_2 on the cathode and TiO_2 on the anode. The addition of graphene was found to increase the electrical conductivity and efficiency of the solar cell.

Keywords: solar cell, semiconductor, nanomaterials, manganese dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula solar de silício policristalino e monocristalino.

Figura 2: Esquema de funcionamento de uma Célula solar sensibilizada por corante.

Figura 3: Bandas de Energia.

Figura 4: Banda proibida.

Figura 5: Estrutura cristalina tipo rutilo da célula unitária de SnO_2 .

Figura 6: Tabela com diferentes concentrações de F no SnO_2 .

Figura 7: Estrutura cristalina da grafite.

Figura 8: Estrutura cristalina do grafeno

Figura 9: Estrutura cristalina do nanotubo de carbono.

Figura 10: Nanotubos de carbono de parede simples à esquerda e nanotubos de carbono de paredes múltiplas à direita.

Figura 11: Diferentes estruturas de MnO_2 . Respectivamente: α , β , γ , δ e λ .

Figura 12: Fórmulas químicas dos solventes mais utilizados em células solares. Etanol e DMSO, respectivamente.

Figura 13: a) Sistema de refluxo para as misturas de KMnO_4 e MnSO_4 ,

b) Filtração do produto obtido MnO_2 .

Figura 14: Folhas de espinafre.

Figura 15: Dimetilsulfóxido.

Figura 16: DMSO com folhas de espinafre em descanso no almofariz.

Figura 17: Amostra de clorofila+DMSO sendo filtrada.

Figura 18: Equipamento de infravermelho *Thermo Scientific Nicolet*.

Figura 19: Equipamento de Uv-Vis *Thermo Scientific Evolution*.

Figura 20: Difração de Raio-X do MnO₂ sintetizado pela Naiza Bôas.

Figura 21: Lâminas para microscopia como substrato.

Figura 22: Substratos de vidro em solução.

Figura 23: Substratos de vidro na chapa aquecedora.

Figura 24: Soluções de MnO₂ e Grafeno com DMSO.

Figura 25: Solução de Iodeto/ tri-iodeto.

Figura 26: Deposição do MnO₂ na célula 5.

Figura 27: Medida da tensão de circuito aberto na célula 5.

Figura 28: FTIR do MnO₂ sintetizado em laboratório.

Figura 29: Uv-Vis de MnO₂ sintetizado em laboratório.

Figura 30: a) MEV

b) EDS das partículas de MnO₂ sintetizadas.

Figura 31: Difratoograma de Raio-X das nanopartículas de MnO₂.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre Etanol e Dimetilsulfóxido.

Tabela 2: Ânodo de células solares conformadas e seus nanomateriais.

Tabela 3: Cátodo de células solares conformadas e seus nanomateriais.

Tabela 4: Tensão de circuito aberto para cada célula conformada.

LISTA DE SIGLAS

UnB	Universidade de Brasília
FGA	Faculdade do Gama
N - Tec	Nanotecnologia
CSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
Uv-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
MnO ₂	Dióxido de manganês
OCT	Óxido Condutor Transparente
ITO	Indium Tin Oxide
SnO ₂ -F 5%	Dióxido de Estanho dopado com 5% de Flúor
TiO ₂	Dióxido de Titânio
IEA	International Energy Agency
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
NTC	Nanotubos de carbono
PET	Polietileno Tereftalato
SWNT	<i>Single-walled Nanotube</i>
MWNT	<i>Multi-walled Nanotube</i>

DR-X	Difração de Raio-X
KMnO ₄	Permanganato de Potássio
H ₂ O	Água
MnSO ₄	Sulfato de Manganês
HNO ₃	Ácido Nítrico
K ₂ SO ₄	Sulfato de Potássio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
1.2 Estrutura do trabalho.....	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1 Células solares.....	18
2.2. Funcionamento.....	18
2.2.1 Bandas de energia.....	19
2.3 Tipos de células solares.....	21
2.4 Componentes da célula.....	23
2.4.1 Substratos.....	23
2.4.2 Dióxido de Estanho.....	23
2.4.2.1 Dióxido de Estanho dopado com Flúor.....	24
2.4.3 Semicondutor.....	25
2.4.4 Corante.....	26
2.4.5 Estruturas de Carbono.....	26
2.4.6 Dióxido de Manganês.....	30
2.4.7 Eletrólito.....	32
2.5 Solvente.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Síntese do Dióxido de manganês.....	35
3.2 Extração da Clorofila.....	37
3.3 Caracterização de Nanopartículas de MnO ₂	39
3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho.....	40
3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível.....	40
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
3.3.4 Difração de Raio-X.....	41
3.4. Conformação das células.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

4.1 Caracterizações do MnO ₂	48
4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	48
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível.....	49
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
4.1.4 Difração de Raio-X.....	50
4.2 Conformação das células solares.....	51
5 CONCLUSÃO.....	52
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
ANEXOS.....	56

1 INTRODUÇÃO

Mesmo a energia solar sendo considerada como uma fonte de energia limpa, atualmente, essa geração não deixa de causar impactos ambientais nas regiões que contam com esse tipo de instalação. Assim, acaba se tornando fundamental para que ações possam vir a reduzir esses impactos ambientais (AZEVEDO et al., 2017).

A demanda por fornecimento de energia elétrica é crescente no mundo. E com o aumento da conta de energia em um certo período, o serviço de instalação de painéis solares é bastante procurado (SILVA, 2017).

A extração dos recursos naturais, passando pela geração, transporte, distribuição e uso final da energia útil são processos que, geram emissões gasosas, efluentes, calor, resíduos sólidos, que em contato com o solo, água e ar atmosférico alteram sua composição química e física (MIRANDA et al, 2019).

Logo, é certo que a poluição pode ser mais causada na fase de instalação e de descarte das placas solares. É possível afirmar também que essas geram energia elétrica sem emissão de gases efeito estufa (Portal Solar, 2014 – 2022).

A energia solar é uma opção viável de geração da eletricidade. O que deve ser discutido é sua fabricação e os materiais utilizados nessa fase (FREITAS, 2011).

Comparando com outros países, e reconhecendo o avanço brasileiro no uso da fonte solar, é importante ressaltar que diferentemente dos países que são líderes em produção da energia solar mundial, a matriz energética brasileira é predominantemente renovável, porém ainda tem uma forte presença hidráulica, o que possivelmente acaba diminuindo o apoio e incentivo à fonte solar (NASCIMENTO, 2017).

Uma barreira para essa fonte de energia ainda é o alto custo de implantação desta, mesmo ocorrendo uma redução significativa, por volta de 40% entre 1996 e 2006 (BENEDITO e ZILLES, 2010), e de 60% entre 2009 e 2011 (KOOT, 2011) (HEARPS e MCCONNELL, 2011). Porém, segundo um estudo da IEA, o valor das placas solares vem reduzindo com o passar dos anos (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014).

Houve uma redução significativa nos custos iniciais dos painéis fotovoltaicos e equipamentos utilizados na conversão de energia solar em energia elétrica (DANTAS, 2018).

Desse modo, as células solares podem ser divididas em categorias de acordo com os materiais utilizados em sua deposição sendo que as mais conhecidas são: Células solares de silício cristalino; Células solares de filmes finos e Células solares orgânicas (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017).

A produção de células solares orgânicas, focando nas células solares sensibilizadas por corantes naturais visa a diminuição de custos de produção e aumento da resistência da célula. Diversos nanomateriais que fazem parte da conformação dessa célula colaboraram (SHARMA; JAIN; SHARMA, 2015).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar nanoestruturas de MnO_2 para poder testá-lo como ânodo e como cátodo, aplicando estas na conformação de células solares sensibilizadas por corante.

1.1.2 Objetivo Específico

- Sintetizar nanopartículas de MnO_2 em laboratório a fim de aumentar a potência das células e barateá-las;
- Caracterizar as nanoestruturas de MnO_2 utilizando as técnicas FTIR, Uv-Vis, MEV e DR-X;
- Conformar as células solares aplicando as nanoestruturas de MnO_2 no cátodo ou no ânodo, a fim de verificar o potencial destas no modo como a nanoestrutura é situada em sua conformação.

1.2 Estrutura do trabalho

O seguinte trabalho é dividido em seis capítulos. O primeiro capítulo é a introdução e contém a contextualização do problema, também a definição do objetivo e a estrutura do trabalho.

O segundo capítulo aborda o desenvolvimento da teoria do trabalho, neste será abordado então os tipos de células solares já existentes. Será mostrado o funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante e a descrição de cada camada dos componentes utilizados.

O capítulo três apresenta os materiais e métodos. Onde são mostrados materiais utilizados e os métodos seguidos para sintetizar o MnO_2 e analisar a amostra sintetizada em laboratório. Materiais utilizados também nas conformações das células e a medição de sua resistência com a ajuda de um multímetro.

O capítulo quatro apresenta os resultados e as discussões realizadas das análises da amostra sintetizada e caracterizadas em laboratório, e os resultados das tensões de circuito aberto das células solares conformadas.

No capítulo cinco são exibidas as conclusões do trabalho, na base dos resultados experimentais.

O capítulo seis contém a revisão bibliográfica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Será apresentada a definição e o funcionamento de uma célula solar. Os tipos de células conhecidas popularmente com diferentes tipos de materiais em sua fabricação e também serão discutidos sobre os materiais utilizados na conformação da célula solar estudada, como e onde são feitos e além disso como atuam na célula (LIMA, 2019).

2.1 Células solares

É uma classe de dispositivos que geram energia elétrica partindo da radiação solar. As células utilizam materiais distintos, e possibilita a criação de tipos diferentes de células fotovoltaicas. Mas a mais utilizada pelos fabricantes de módulos é a de silício que na Figura 1 é mostrada as duas formas em que o silício pode ser fabricado pois tem maior eficiência e vida útil além de ser a mais conhecida no mercado e por todos (Minha Casa Solar, 2019).

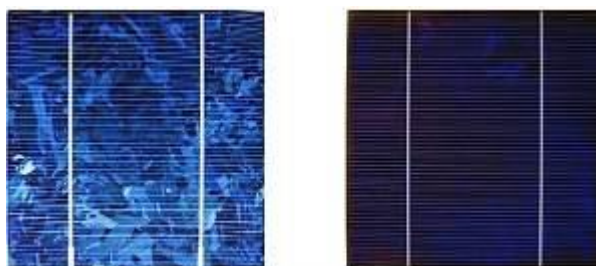


Figura 1: Célula solar de silício policristalino e monocristalino.
Fonte: ROSA, 2010.

Foi essa a inovação desenvolvida nos anos 50 e utilizada em satélites nos anos 60. Na maioria das usinas fotovoltaicas e das casas que utilizam esse tipo de energia, serão encontrados painéis solares com células de silício (Minha Casa Solar, 2019).

2.2 Funcionamento

As células solares vêm de um fenômeno definido como efeito fotovoltaico, esse tem origem em semicondutores, geralmente desenvolvidos com silício, é constituído na geração de pares de elétron-buraco utilizando luz. As características da célula solar, vem do material semicondutor utilizado e também na técnica de deposição e fabricação empregadas. São baseados na junção P-N, ou seja, positivo-negativo, tem

outras camadas e materiais também que tem funções específicas e vão ser citadas nesse trabalho (VITORETI, 2017). O esquema citado é demonstrado na Figura 2.

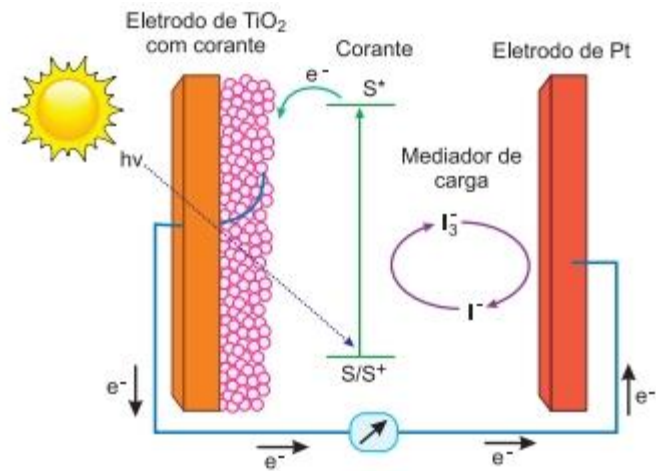


Figura 2: Esquema de funcionamento de uma Célula solar sensibilizada por corante
Fonte: LONGO, 2003 adaptado.

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

2.2.1 Bandas de energia:

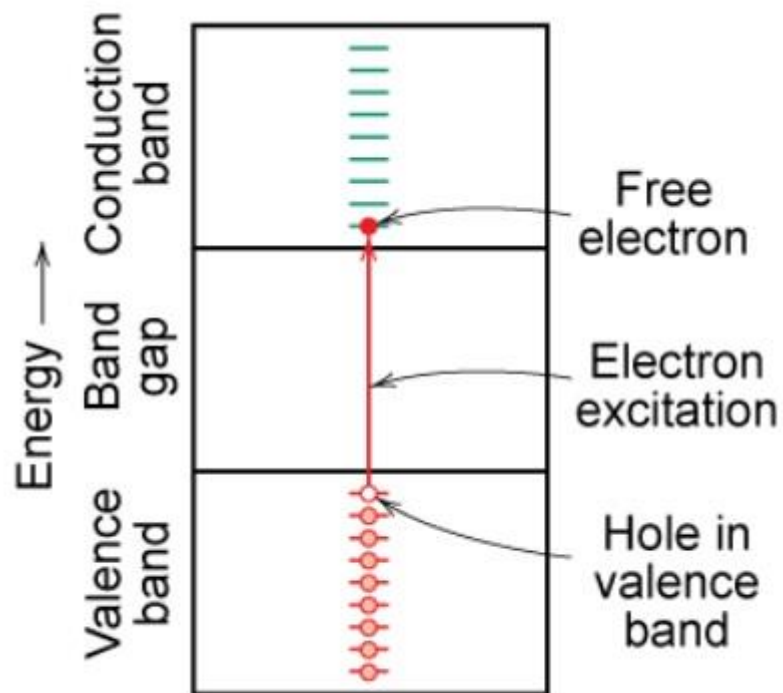


Figura 3: Bandas de Energia.
 Fonte: ATTUX, 2017.

Como na Figura 3, em um material isolante é necessário aplicar muita energia para passar os elétrons da banda de valência para a banda de condução já que a banda proibida é muito larga. Pelo contrário, num material condutor a passagem dos elétrons da banda de valência para a banda de condução faz-se facilmente já que não existe banda proibida. Os materiais semicondutores estão numa situação intermédia entre os materiais isoladores e condutores (ATTUX, 2017).

Para definir a diferença entre materiais condutores, semicondutores e isolantes elétricos, é preciso entender os seguintes termos da física do estado sólido:

- Banda de condução

Nos semicondutores, os elétrons podem atingir a banda de condução quando são excitados, por exemplo, por radiação ionizante.

Semicondutores comumente utilizados são aqueles que apresentam *band gap* (energia gap) entre 1,1 e 1,7 eV, com o intuito de respeitar o limite de Shockley-Queisser, que prevê máxima eficiência de 44%, onde E_{gap} é o valor da energia gap. Portanto, semicondutores com energia gap maiores também são utilizados (SHOCKLEY, 1961).

O diamante é um semicondutor de banda larga ($E_{\text{gap}} = 5,47$ eV) com alto potencial como material de dispositivo eletrônico. Por outro lado, o germânio possui uma pequena energia de gap ($E_{\text{gap}} = 0,67$ eV), que requer a operação do detector em temperaturas criogênicas (CONNOR, 2020).

- Banda de valência

Nos isolantes e semicondutores elétricos, a banda de valência é a faixa mais alta de energias eletrônicas na qual os elétrons estão normalmente presentes na temperatura zero absoluta. Por exemplo, um átomo de silício possui quatorze elétrons.

Nas bandas de valência e condução nos metais, a condução ocorre em uma ou mais bandas parcialmente cheias que assumem as propriedades das bandas de valência e condução (CONNOR, 2020).

- Banda proibida

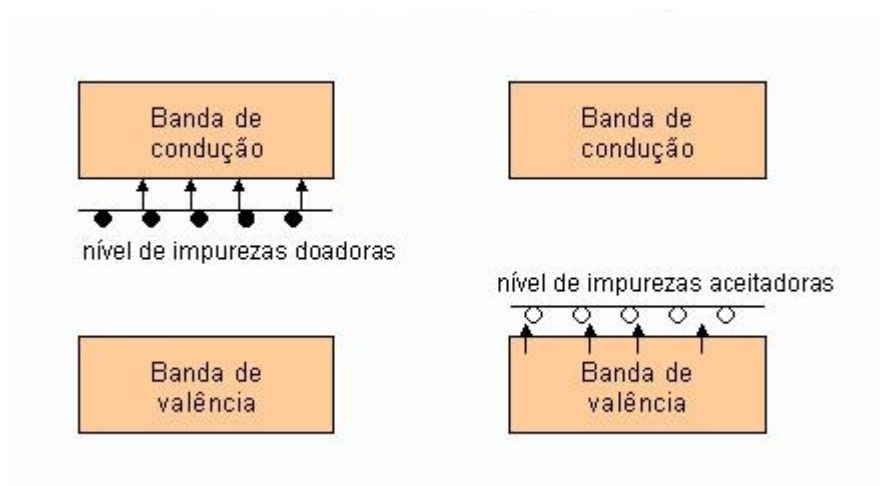


Figura 4: Banda proibida.
Fonte: EISBERG, 1994.

Como visto na Figura 4, ao incidir radiação luminosa no material, os elétrons na banda de valência absorvem os fótons dessa radiação e caso a energia dos fótons seja igual ou maior que a energia da banda proibida (ou *band gap*), as ligações covalentes serão quebradas e esse elétron irá para a banda de condução (EISBERG, 1994).

Segundo Shockley isso produz corrente elétrica, partindo da radiação luminosa que pode ser utilizada para alimentar uma carga resistiva.

Frequentemente, os materiais para a aplicação em células solares dependem de características como coeficiente de absorção, banda proibida, toxicidade, estabilidade e disponibilidade.

É necessário que os materiais adotados tenham bons coeficientes de absorção para que seja possível obter melhor eficiência na conversão de luz solar em energia elétrica (SAMPAIO, 2017).

2.3 Tipos de Células Solares

Podem ser divididas em três gerações de acordo com os materiais utilizados, processamento adotado e nível de maturidade comercial (SHARMA, 2015):

- Células solares de 1º geração (silício);
 - A primeira geração consiste em células solares baseadas em *wafers* de silício e são as mais comercializadas comumente, podendo representar 90% do mercado dos dispositivos fotovoltaicos, apresentam vantagens como boa eficiência e desempenho em longo prazo. Este grupo de células de silício podem ser divididas em duas categorias, monocristalinos e policristalinos. Esta geração é a tecnologia de fotovoltaicos mais antiga e mais popular devido a sua alta resistência (SHARMA,2015).
 - O silício é um material facilmente encontrado, sendo o segundo mais abundante na crosta terrestre, e em geral apresenta boa estabilidade e

não toxicidade, além de um *band gap* em torno de 1,12 eV, o que o torna ideal para utilização em células solares (SHARMA, 2015).

- Células solares de 2° geração (filmes finos);
 - A segunda geração se caracteriza por painéis confeccionados na forma de filmes finos, o que gera maior economia de material. Os dispositivos desta geração são reconhecidos por fornecerem flexibilidade, facilidade de instalação, tempo de vida médio de 25 anos e baixo custo de processamento, mas tipicamente apresentam resistências mais baixas (SHARMA, 2015).
- Células solares de 3° geração (novas tecnologias).
 - A terceira geração de painéis solares compreende as novas tecnologias, que estão sendo desenvolvidas, mas não necessariamente disponíveis em escala industrial. Entre a variedade de dispositivos desta geração, encontram-se células com nanocristais, polímeros, corantes e perovskitas (BAGHER et al., 2015). Por apresentarem materiais alternativos, configurações de dispositivos e técnicas de fabricação ainda em fase de desenvolvimento.
 - As células que pertencem a esta geração comumente exibem resistências mais baixas quando comparadas às tecnologias anteriores. No entanto, oferecem diversas vantagens, tais como baixo custo e facilidade de processamento (BAGHER et al., 2015).

2.4 Componentes da célula

Os semicondutores e o corante são os responsáveis pela geração de energia elétrica, assim os nanomateriais utilizados na conformação das células solares são de extrema importância para se alcançar uma resistência satisfatória da mesma.

Enquanto existe uma tecnologia baseada em filmes de aproximadamente um micrometro, enquanto as células convencionais possuem espessura entre 300 e 400 micrometros. Essa permite a fabricação de células e painéis solares em larga escala, fazendo com que haja a diminuição do custo de produção (OLIVEIRA, 2008).

Nesse trabalho, células solares foram conformadas para terem as suas resistências comparadas. Mesmo com as células sendo montadas diferentes umas das outras, serão descritos os componentes necessários para a sua fabricação pois os componentes continuam os mesmos, a ordem que foi alterada e alguns componentes foram retirados de células solares para ser feita a comparação.

2.4.1 Substratos

O substrato deve possuir, nos comprimentos de onda em que o corante absorve, uma elevada transmitância e baixa resistividade elétrica que não deve variar com a temperatura (NOGUEIRA, 2001).

Pode ser realizada com lâminas de vidro ou polietileno tereftalato (PET), e ao utilizar as lâminas de vidro, é preciso de um tipo diferente de óxido condutor transparente (OCT). Os OCTs normalmente têm a característica de obter uma alta transmitância na região do espectro visível e também alta condutividade elétrica (NOGUEIRA, 2001).

Já o PET contém uma camada de (ITO) Indium Tin Oxide em sua fabricação. Com as lâminas de vidro, foi utilizado o dióxido de estanho.

2.4.2 Dióxido de Estanho

O dióxido de estanho é um semicondutor que possui estrutura cristalina tetragonal semelhante ao dióxido de titânio. Apresenta uma aplicação em diferentes áreas pelas suas propriedades, como: alta condutividade elétrica, alta transparência na região visível e alta estabilidade térmica (FALLA, 2005).

Ainda possui um largo intervalo entre a banda de valência e a banda de condução, com E_{gap} em torno de 3,6 eV e alta refletividade na região do infravermelho. Mesmo na forma mais pura, este apresenta razoável condutividade elétrica, assim se torna ideal para uso em células solares (FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009).

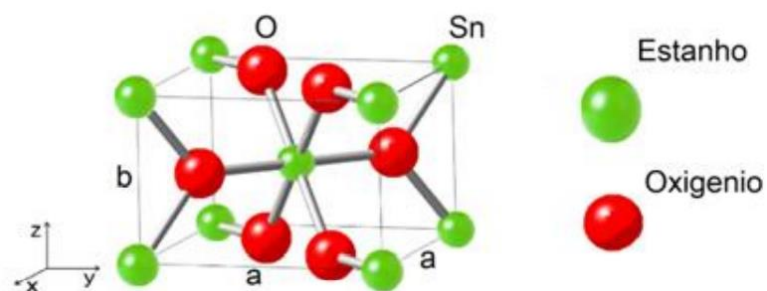


Figura 5: Estrutura cristalina tipo rutilo da célula unitária de SnO₂.
Fonte: SANTOS, 2018.

Na Figura 5, os átomos de estanho e oxigênio estão indicados nas cores verde e vermelho respectivamente e as barras de cor cinza representam as ligações químicas entre os átomos.

2.4.2.1 Dióxido de estanho dopado com Flúor

Uma alternativa de obter um substrato de baixo custo, é utilizar vidro recoberto com um filme de óxido condutor transparente, como o dióxido de estanho (SnO₂) dopado com Flúor (RONCOLETA, 2016).

Amostra	Tensão média (mV)	Tensão máxima (mV)
Sem SnO ₂	60	130
SnO ₂ puro	240	330
SnO ₂ -F 2,5%	265	
SnO ₂ -F 5%	527	530
SnO ₂ -F 6%	402	430
SnO ₂ -F 10%	320	370
SnO ₂ -F 15%	295	355
ITO	480	555

Figura 6: Tabela com diferentes concentrações de F no SnO₂.
Fonte: RONCOLETA, 2016.

Estudos foram realizados no laboratório de nanotecnologia FGA-UnB, a fim de determinar a concentração ideal de F ao SnO₂

para torná-lo tão resistente quanto o ITO, os resultados são apresentados na Figura 6. Conclui-se que o SnO₂ dopado com 5% de flúor é bastante resistente, apresentando potencial de tensão média e máxima próximas ao ITO comercial (RONCOLETA, 2016).

2.4.3 Semicondutor

O dióxido de titânio (TiO₂) foi investigado como um material semicondutor de banda proibida com variadas aplicações, por conta de sua característica, da sua estabilidade a longo prazo e não toxicidade (ZAKI, 2012).

É o mais empregado nas células solares de Grätzel. É um material barato que possui um alto índice de refração. A função do TiO₂ é de fornecer um maior aproveitamento da luz irradiada, coletar e conduzir as cargas (NOGUEIRA, 2001).

O TiO₂, por ser branco, ele possui baixa absorção na região do espectro visível quando sozinho. Mas se adicionar a ele algum íon cromóforo ou um dopante, 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 (ZAKI, 2012).

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

O benefício em utilizar filmes finos de TiO₂ é a redução da quantidade de material necessária na produção da célula solar e conseqüentemente, dos custos do sistema (ZAKI, 2012).

2.4.4 Corante

As células solares orgânicas nanocristalinas sensibilizadas por corante, utilizam o corante para absorver a luz do Sol. Esse corante tem a função de absorver os fótons e permitir a geração de um fluxo de elétrons. O princípio se baseia na excitação do corante pela incidência de fótons de luz, uma vez excitado fica energeticamente apto a transferir um elétron para a superfície condutora formada pelo óxido de titânio e em seguida para a parte superior da célula onde será coletado o fluxo de elétrons na forma de corrente elétrica (NOGUEIRA, 1998).

Nesse tipo de célula solar é possível utilizar corante sintético, o complexo de rutênio foi bastante estudado, utilizado em testes e possui as características ideais, porém, um dos problemas seria de origem financeira e por ter uma alta toxicidade (CARVALHO, 2016).

Também é possível obter corantes naturais, presentes nos frutos, vegetais, grãos, flores e plantas ou até mesmo extraí-los em laboratório utilizando o solvente ideal com a finalidade de evitar a rápida corrosão da célula solar e reduzir seu custo de produção.

Certos corantes já vêm sendo estudados a fim de melhorar o desempenho final do dispositivo, já foram empregados corante de amora, urucum e de folhas que contém clorofila como folhas de mamona, couve e espinafre (FALLA et al, 2018).

O corante ideal a ser utilizado deve 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).

2.4.5 Estruturas de carbono

Serão apresentadas as opções estudadas em estruturas de carbono utilizadas em células solares. E entre essas está a que mais se destacou.

- Grafite

A grafite é um mineral natural, que pode também ser preparado sinteticamente por meio de tratamentos térmicos em altas temperaturas de carbono amorfo ou outros precursores, como determinados tipos de polímeros. Possui ótimas propriedades físicas e químicas. Na figura 7 está representada a estrutura cristalina do grafite.

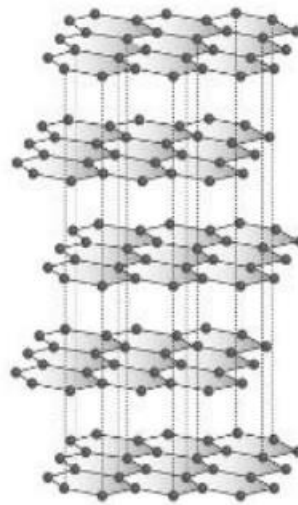


Figura 7: Estrutura cristalina da grafite.
Fonte: Adaptado de SOUZA, 2014.

A grafite e o diamante, são feitos da mesma essência: quimicamente, elementos nativos, constituídos por carbono. Na estrutura, possuem diferentes redes cristalinas, pois contém quantidades distintas de ligações, na grafite, cada carbono encontra-se ligado covalentemente a outros três átomos de carbono, em um arranjo planar de hexágonos fundidos. Já no diamante, cada átomo de carbono é ligado a outros quatro átomos de carbono, num arranjo tetraédrico (FERNANDES, 2021).

- Grafeno

O grafeno foi o que mais se destacou nos experimentos em que as estruturas de carbono foram comparadas no Trabalho de Conclusão de Curso 1 realizado pela autora juntamente com Gabriel Rolim.

Esse composto possui formas cristalinas do átomo de carbono, e pode ser considerado como uma monocamada da grafite por ser composto somente por uma camada na espessura. Essa é formada por hexágonos de carbono unidos (NETO, 2014). Como representado na Figura 8.

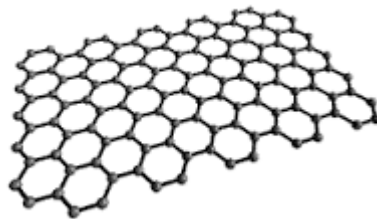


Figura 8: Estrutura cristalina do grafeno.
Fonte: Adaptado de NETO, 2014.

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).

E também possui condutividade térmica superior à do diamante, módulo de elasticidade de aproximadamente 1 TPa, resistência à fratura de 130 GPa. Pode ser utilizado em células solares devido às suas características excelentes de condutividade elétrica e pode absorver 2% da radiação eletromagnética, luz ultravioleta ou infravermelha (SOUZA, 2017).

- Nanotubos de carbono

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

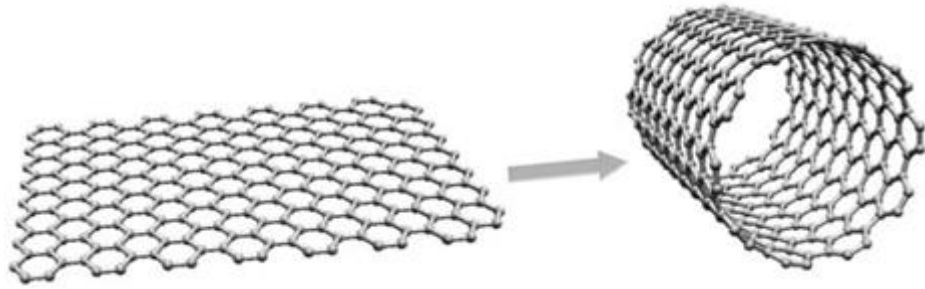


Figura 9: Estrutura cristalina do nanotubo de carbono.

Fonte:

Adaptado de GUPTA et al., 2014.

Os nanotubos de carbono são formados de arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros (SOUZA, 2014).

Os NTCs preservam diversas propriedades do grafeno devido ao mesmo arranjo cristalino, apresentando igualmente elevadas condutividades (FREITAS, 2006).

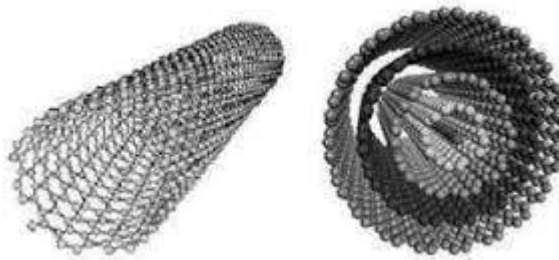


Figura 10: Nanotubos de carbono de parede simples à esquerda e nanotubos de carbono de paredes múltiplas à direita.

Fonte: Adaptado de GUPTA et al., 2014.

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 (FREITAS, 2006).

- Funcionalização de 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 (GOMES e BINOTTO, 2014).

No processo de funcionalização ocorre a quebra das ligações destes materiais, causando alterações nas propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos. Funcionalizados, os nanotubos passam a alterar suas propriedades, podendo ser utilizados em novas aplicações (DINIZ et al., 2010; FALLA et al., 2013).

2.4.6 Dióxido de manganês

Os nanomateriais provenientes do óxido de manganês apresentam notável importância devido às suas estruturas em formas de túneis, e de seus variados estados de oxidação, que lhes conferem possibilidades de aplicações como na melhoria de armazenamento de energia de baterias, na complementação de células a combustível, no desenvolvimento de supercapacitores, e como semicondutores em aplicação de células solares (ZHANG et al., 2022).

Devido ao seu caráter ambientalmente favorável e baixo custo de produção, o óxido de manganês é considerado um material promissor. Além de fornecer alta capacitância teórica, o MnO_2 mais especificamente, armazena cargas pela reação redox de superfície, é atóxico, baixo custo e facilmente encontrado na natureza (MA, 2018).

MnO_2 tem sido intensamente explorado como um potencial elemento ativo do eletrodo entre outros óxidos de metais de transição devido à sua disponibilidade abundante, respeito ao meio ambiente e capacitância teórica significativa (~1400 F/g). Além disso, o MnO_2 tem uma janela de potencial

operacional mais ampla do que outros óxidos de metais de transição, levando ao aumento da densidade de energia (HUANG et al., 2018).

Nanoestruturas porosas tridimensionais de MnO_2 estão ganhando popularidade devido à sua maior área de superfície e menor volume inativo. Essas propriedades são vantajosas para diminuir a resistência à difusão de íons e melhorar a cinética de transporte, o que pode garantir tanta densidade de energia significativa quanto capacidade de potência do MnO_2 . No caso de supercapacitores de MnO_2 , notáveis características foram observadas como segue: o desempenho pode ser drasticamente melhorado usando superfícies finas ou nanoestruturas, pois a reação farádica ocorre perto da superfície (YAN et al., 2019). Os problemas de expansão de volume e baixa condutividade do MnO_2 também podem ser resolvidos com a introdução de grafeno, nanotubos de carbono de parede simples e nanotubos de carbono de parede múltiplas com alta área de superfície específica (ZHU et al., 2018).

O MnO_2 é polimorfo e possui muitas estruturas cristalinas como: β , λ , γ e α , sendo que para as formas β , γ e α , as estruturas são constituídas na forma de túneis, enquanto λ possui uma estrutura do tipo espinélio (DEVARAJ, 2008). Assim como na figura 11.

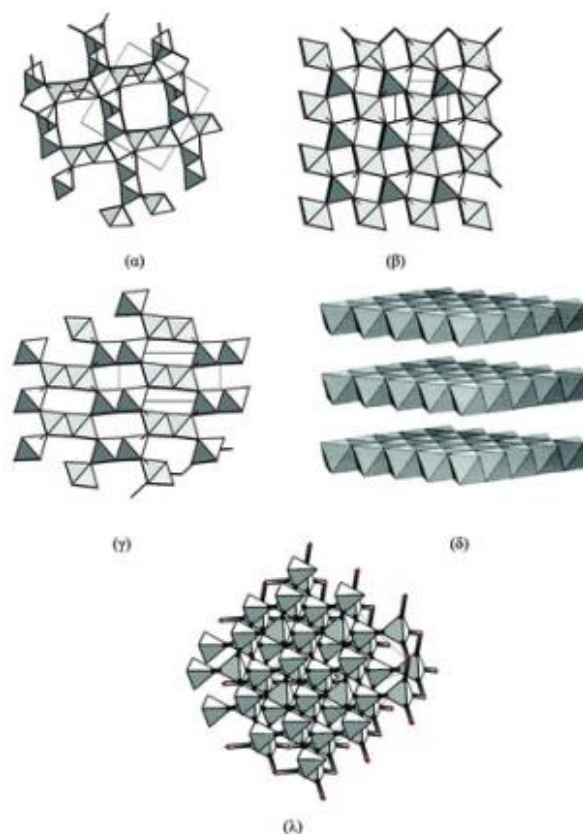


Figura 11: Diferentes estruturas de MnO_2 . Respectivamente: α , β , γ , δ e λ
 Fonte: BÔAS, 2017.

Uma das aplicações industriais mais importantes dos óxidos de manganês é a catálise de oxidação. Os óxidos de manganês em combinação com outros elementos de metais de transição servem como catalisadores termicamente estáveis altamente ativos para a oxidação de uma variedade de compostos orgânicos voláteis. Estes catalisadores podem operar a temperaturas significativamente menores que catalisadores comparáveis baseados em metais nobres (DIB NETO, 2022).

Existem fatores fundamentais para a compreensão dos mecanismos das reações eletroquímicas que influenciam no rendimento e na velocidade dos processos eletrocatalíticos, como a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e a reação de redução de oxigênio (RRO) (BOCKRIS e OTAGAWA, 1983).

A RDO desempenha um papel essencial em dispositivos tecnológicos eletroquímicos, como, em certos dispositivos de armazenamento de energia, como é o caso de baterias metal-ar recarregáveis, que envolvem a eletrólise da água na recarga (DAMJANOVIC, 1969).

A RRO, é considerada como uma das reações eletrocatalíticas mais importantes por causa da sua participação em conversores eletroquímicos de energia (células a combustível, bateria metal-ar, etc.), vários processos industriais. Há muitos anos a RRO vem sendo um desafio para os eletroquímicos devido à sua irreversibilidade e complexidade cinética e a consequente necessidade de melhores catalisadores (BÔAS, 2017).

Com base nos estudos feitos para baterias e células a combustível, de acordo com Bôas, comprovou-se que a RRO catalisada por MnO_2 pode ocorrer por duas rotas:

- I. A reação total por 4 elétrons;
- II. A redução parcial por 2 elétrons.

Diferentes estudos na literatura apontam que a redução completa por 4 elétrons é o mecanismo mais comum seguido na maioria das estruturas cristalográficas deste material (XING et al, 2010).

A aplicação de nanoestruturas de MnO_2 em células solares só foi referenciada (ZHANG et al., 2022). Não foram encontrados estudos aprofundados nas pesquisas bibliográficas.

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).

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).

Um dos eletrólitos mais utilizados 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).

2.5 Solvente

O solvente utilizado em todos os componentes da célula é o dimetilsulfóxido (DMSO), um composto químico orgânico comumente utilizado. Em estado líquido sua densidade é 1.1004 g/cm^3 . A elevada capacidade higroscópica deriva da sua intensa afinidade pelo hidrogênio, formando pontes mais fortes que as formadas entre moléculas de água (CARPENTER, 1994).

Já foram utilizados a acetona, etanol e dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente (MENEZES et al, 2018). Porém, os mais utilizados foram os da Figura 12.

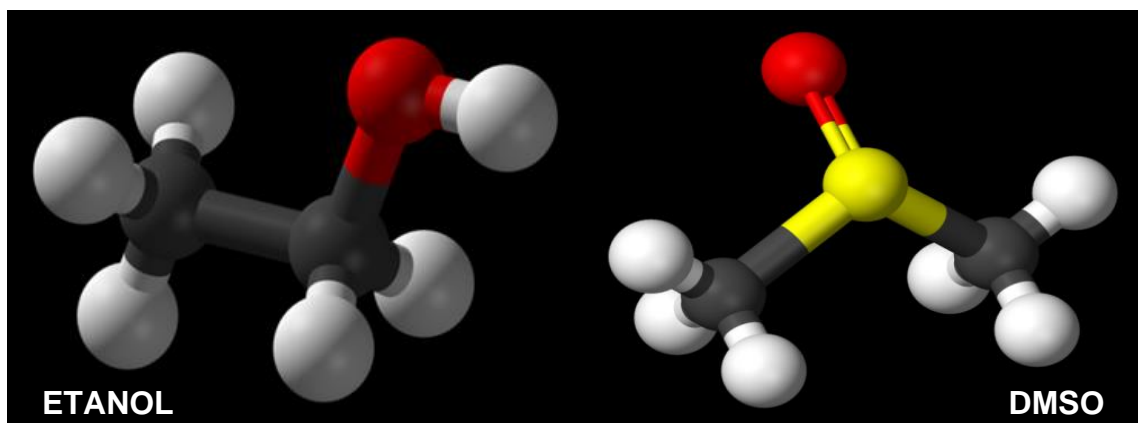


Figura 12: Fórmulas químicas dos solventes mais utilizados em células solares. Etanol e DMSO, respectivamente.

Estudos realizados em laboratório para escolha do solvente também tem influência na resistência da célula solar sensibilizada por corante, assim, foi feita a comparação entre o etanol e o dimetilsulfóxido (DMSO) para serem aplicados nas experiências, como mostra na Tabela 1 (MENEZES et al, 2018).

Tabela 1: Comparação entre Etanol e Dimetilsulfóxido.

	Fórmula	Degradação	Toxicidade	Ponto de fusão	Ponto de ebulição
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Degrada	Não tóxico	-114,1 °C	78,37 °C
Dimetil sulfóxido	C ₂ H ₆ SO	Não degrada	Não tóxico	18,5 °C	189 °C

Quando combinado à agentes tóxicos, a toxicidade do DMSO é considerada baixa. Ele não degrada os nanomateriais utilizados na célula, já o etanol evapora facilmente e assim perde a eficiência quando comparado com o DMSO. A água não se torna viável pois tratamentos térmicos são realizados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo vão ser apresentados os materiais e métodos utilizados para a síntese de dióxido de manganês, a extração da clorofila e conformação das células solares.

Os materiais utilizados na conformação das células foram SnO₂ – F 5%, TiO₂, Grafeno e solução Iodeto/ tri-iodeto alguns foram sintetizados por outros colegas em escala nanométrica e disponibilizados no laboratório de nanotecnologia.

3.1 Síntese do Dióxido de manganês

O Dióxido de Manganês foi sintetizado em laboratório, a fim de minimizar os custos. O MnO₂ foi preparado similarmente ao método usado por DeGuzman e colaboradores (DEGUZMAN,1994).

Materiais e reagentes utilizados na síntese:

- Balança Analítica Sartorius com precisão 220 g ± 0,1 mg.
- Béquer
- Pêra de sucção
- Pipeta graduada
- Suporte universal
- Garra
- Manta aquecedora
- Balão de fundo redondo de 500 mL
- Condensador de serpentina
- Termômetro
- Água destilada
- Papel filtro
- Funil de büchner
- Mangueira
- Kitassato para sistema de filtração a vácuo
- Bomba de vácuo

- Pinça
- Espátula
- Estufa
- Almofariz
- Pote com tampa
- Permanganato de potássio (KMnO₄) da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda
- Ácido nítrico (HNO₃) da marca êxodo científica
- Sulfato de manganês (MnSO₄) da marca Hades Química

O procedimento envolveu um sistema de refluxo com o controle da temperatura até os 100 °C na manta aquecedora, por um período de 24 horas, das soluções de KMnO₄ e MnSO₄, composta de 5,89g de KMnO₄ em 100 mL de H₂O (medido com o auxílio de uma proveta), e uma solução de 8,8g de MnSO₄.H₂O em 30 mL de HNO₃ concentrado, tal como mostrado na Figura 13a.

Perante estas condições, o produto de interesse, MnO₂, é produzido de acordo com a reação (1):



$$n \text{ mol KMnO}_4 = 5,89 \text{ g} / 158,034\text{g/mol} = 0,037 \text{ mol KMnO}_4 \rightarrow 0,037/0,037 = 1$$

$$n \text{ mol MnSO}_4 = 8,80 \text{ g} / 151,001 \text{ g/mol} = 0,059 \text{ mol MnSO}_4 \rightarrow 0,059/0,037 = 1,5$$

$$\text{mol MnO}_2 / \text{mol KMnO}_4 = x/0,037 = 2,5 \rightarrow x = 2,5 \times 0,037 = 0,0925 \text{ mol MnO}_2$$

$$0,0925 \text{ mol MnO}_2 \times 86,94 \text{ g} / 1 \text{ mol MnO}_2 = 8,0419 \text{ g MnO}_2$$

A massa obtida, a partir da balança usada no laboratório, de MnO₂ sintetizado no processo foi de 5,8037 g de MnO₂, e este foi armazenado em um pote fechado hermeticamente com tampa.

$$\text{O rendimento de MnO}_2 = (5,8037 \text{ g} / 8,0419 \text{ g}) * 100 = 72 \%$$

O produto final foi filtrado, lavado com água destilada, tal como apresentado na Figura 13b. Logo o papel filtro contendo o MnO_2 foi colocado na estufa para secar a $100^\circ C$ por 2 horas, e quando completamente seco, foi retirado com espátula. As nanopartículas foram desaglomeradas usando almofariz e pistilo disponível no laboratório.

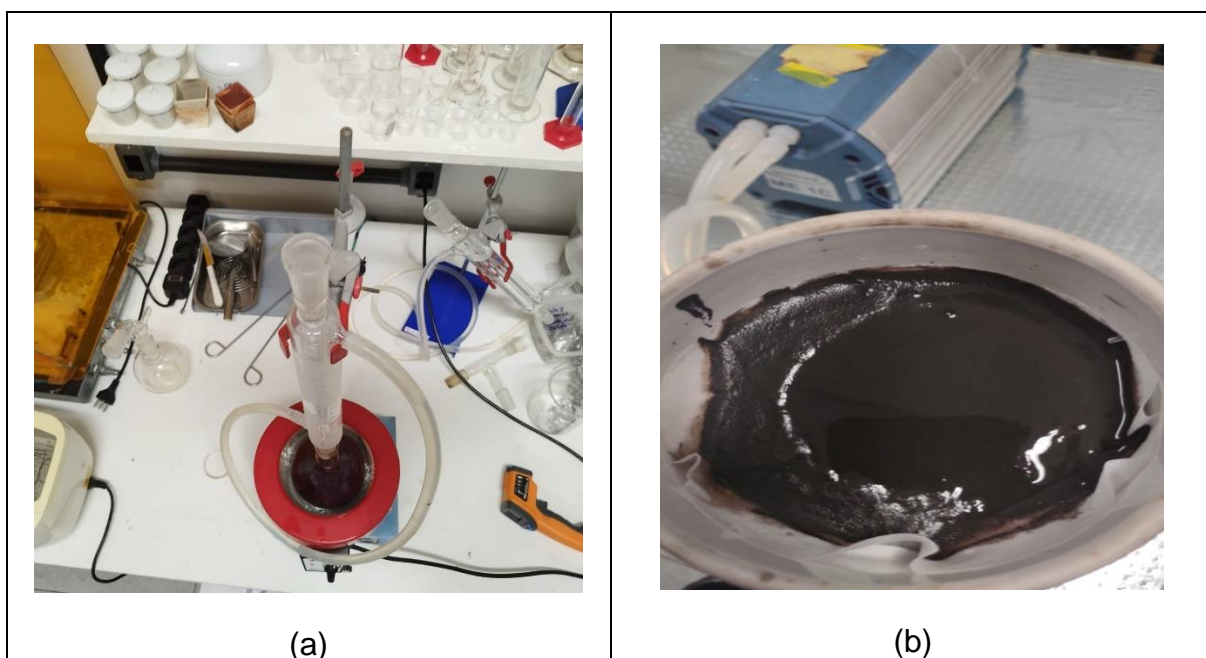


Figura 13: a) Sistema de refluxo para as misturas de $KMnO_4$ e $MnSO_4$,
b) Filtração do produto obtido MnO_2 .

3.2 Extração da clorofila

Materiais e reagentes utilizados na extração da clorofila:

- Folhas de espinafre
- Água destilada
- Dimetilsulfóxido
- Almofariz
- Papel filtro
- Funil de büchner
- Kitassato para sistema de filtração a vácuo
- Mangueira
- Bomba de vácuo
- Frascos escuros com tampas

Na conformação das células desenvolvidas neste trabalho, foi escolhida a clorofila, extraída em laboratório, das folhas de espinafre (FEITOSA, 2014).

O procedimento foi o seguinte:

Foram lavadas 25g de folhas de espinafre(Figura 14) com água destilada.



Figura 14: Folhas de espinafre.
Fonte: EMBRAPA, 2009.

O dimetilsulfóxido (Figura 15) foi inserido no almofariz, contendo 75mL, medido com o auxílio de uma proveta, juntamente com as folhas de espinafre e houve a maceração para a extração da clorofila.

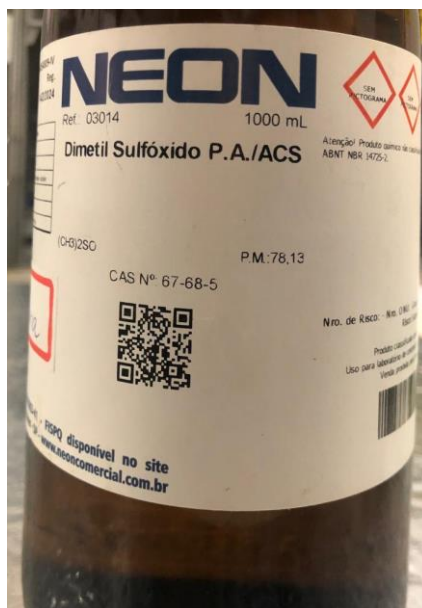


Figura 15: Dimetilsulfóxido.

Deixou-se 15 minutos para descanso da folha no dimetilsulfóxido até ocorrer a extração da clorofila (Figura 16).



Figura 16: DMSO com folhas de espinafre em descanso no almofariz.

Para filtrar, o sistema foi montado com a bomba de vácuo, kitassato para sistema de filtração a vácuo, a mangueira, o funil de büchner e o papel filtro de 12,5 cm de diâmetro (Figura 17).



Figura 17: Amostra de clorofila+DMSO sendo filtrada.

Assim foi realizada a filtragem e o líquido foi armazenado em frasco âmbar escuro.

3.3 Caracterização de Nanopartículas de MnO_2

Após obtermos as nanopartículas de dióxido de manganês (MnO_2) é necessário realizar a caracterização das mesmas. Essa caracterização tem o objetivo de fornecer informações químicas, físicas e elétricas do material. A seguir serão descritas quais as análises realizadas nas nanopartículas.

3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

A caracterização por espectroscopia de infravermelho registra a absorvância ou transmitância de uma determinada amostra pelo número de onda (em cm^{-1}) ou comprimento de onda (em μm).

Na análise, a amostra foi submetida à radiação infravermelha que é limitada à uma análise do número de ondas entre 4000 à 450 cm^{-1} . Essa caracterização é de maior uso para moléculas orgânicas (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991). O equipamento utilizado foi o FTIR *Thermo Scientific Nicolet iS10*, demonstrado na Figura 18, e o acessório de Refletância

Difusa (DRIFT) para análise de sólidos, disponibilizado pelo Laboratório N -Tec na UnB FGA.



Figura 18: Equipamento de infravermelho *Thermo Scientific Nicolet*.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

A técnica consiste na emissão de ondas no comprimento visível e ultravioleta da amostra na faixa entre 200 e 700 nm, a energia absorvida depende da diferença de energia entre os estados de mínima energia e o estado de excitação da molécula (SILVERSTEIN, 1991).



Figura 19: Equipamento de UV-VIS *Thermo Scientific Evolution*.

O espectrômetro utilizado foi o *Thermo Scientific Evolution 220*, como na Figura 19, disponibilizado pelo Laboratório N-Tec na UnB-FGA.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ou scanning electron microscopy (SEM), é a mais adequada para analisar microestrutura e morfologia de materiais. O micro volume do material analisado é irradiado por um feixe fino de elétrons. Este feixe interage com uma área da superfície da amostra e emite uma série de radiações que, quando captadas, fornecem informações da amostra como topografia, composição, cristalografia entre outras. Os elétrons secundários são os que mais interessam no caso desta análise, pois são responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (DIB NETO, 2022).

O equipamento utilizado foi o MEV-JEOL modelo JSM IT 300 kV, localizado no Laboratório do Centro Regional para Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) em Goiânia – GO.

3.3.4 Difração de Raio-X

A difração de raio-X é uma técnica de extrema importância, pois é utilizada para encontrar as posições relativas dos átomos em um sólido, o que contribui para o entendimento da estrutura e as suas propriedades. Nos difratogramas observam-se materiais altamente cristalinos.

Esse método consiste na emissão de raio-X na amostra que é difratado ao se chocar como um átomo. O difratograma de raio-X obtido possibilita a identificação de arranjos dos átomos na rede cristalina de um material e a identidade cristalográfica desse (GALVÃO, 2010).

O equipamento utilizado foi o R-X Bruker modelo D8 DISCOVER, localizado no Laboratório do Centro Regional para Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) em Goiânia – GO.

Na figura abaixo é indicada a difração de raio-X de MnO_2 conforme a referência (BÔAS, 2017).

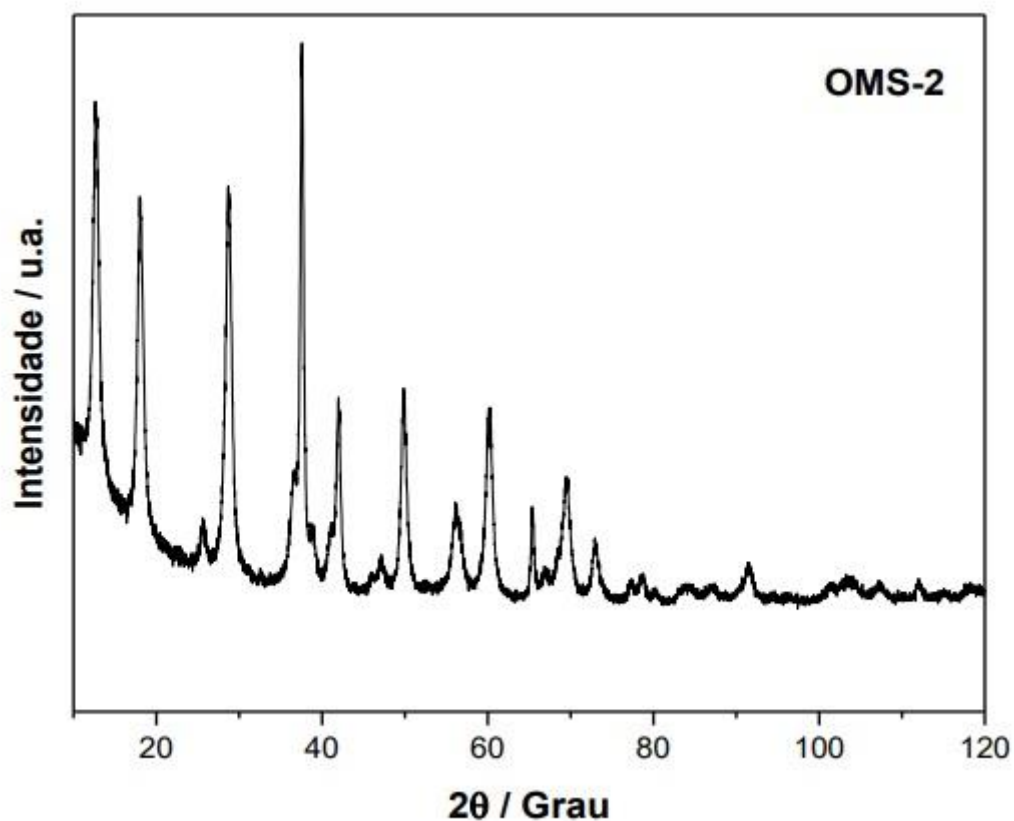


Figura 20: Difração de raio-X do MnO_2 sintetizado pela Naiza Bôas.

Fonte: BÔAS, 2017.

3.4 Conformação das células

Materiais e Reagentes:

- Lâminas de microscópio
- Régua
- Caneta para cortar vidro
- Vidro relógio

- Pinça
- Béquer
- Acetona
- Etanol
- Espátula
- Balança
- Proveta
- Digital Ultrasonic Cleaner
- Conta gotas
- Chapa aquecedora
- DMSO
- SnO₂-F5%
- TiO₂
- Corante
- Grafeno
- MnO₂
- Solução Iodeto/ tri-iodeto

O substrato utilizado como cátodo e como ânodo no experimento foi de lâminas de microscópio, indicado na Figura 21, ou seja, lâminas de vidro de 30 mm x 30 mm cortados e medidos usando a régua e caneta para cortar vidro.

De acordo com os testes, o PET é mais flexível que o vidro, porém, como é usada a chapa aquecedora para depositar os componentes na superfície do substrato, a temperatura da chapa aquecedora no PET o faz deformar e assim, é difícil de manuseá-lo.



Figura 21: Lâminas para microscopia, como substrato.

Os vidros de microscópio foram cortados para ficarem no padrão 30 X 30 mm.



Figura 22: Substratos de vidro em solução.

Depois de cortados, os vidros foram lavados com água destilada e submersos em um béquer com solução de acetona com álcool para limpar o substrato. Como na Figura 22.



Figura 23: Substratos de vidro na chapa aquecedora.

Os substratos de vidro foram colocados na chapa aquecedora a 160°C, para manter sempre abaixo do ponto de ebulição do DMSO. Feito assim na Figura 23.



Figura 24: Soluções de MnO₂ e Grafeno com DMSO.

Foi feita uma solução usando 4mL de DMSO, para cada material utilizado, usando sempre 0,2mg de cada material. E foi usado o ultrassom digital por 480s, em cada material, para misturar bem cada solução feita. A Figura 24 retrata duas dos nanomateriais utilizados.

Cinco células foram conformadas com diferentes posições dos materiais.

Na tabela 2 a seguir, mostra-se a conformação no ânodo de quatro células solares.

Tabela 2: Ânodo de células solares conformadas e seus materiais.

	SnO₂ – F5%	TiO₂	Clorofila	Grafeno
Célula 1	X	X	X	X
Célula 2	X	X	X	X
Célula 3	X	X	X	X
Célula 4	X		X	X

Em todas as células solares contêm eletrólito e esse é o último a ser colocado.



Figura 25: Solução de Iodeto/ tri-iodeto.

Na tabela 3 mostra-se a conformação no cátodo de quatro células solares.

Tabela 3: Cátodo de células solares conformadas e seus nanomateriais.

	SnO₂ – F5%	MnO₂
Célula 1	X	X
Célula 2	X	
Célula 3	X	X
Célula 4	X	X

Na célula 5 houve a substituição do TiO₂, no ânodo, pelo MnO₂.

A **célula 5** teve a seguinte configuração:

- Ânodo - SnO₂- F 5%+MnO₂+Clorofila+Grafeno
- Cátodo - SnO₂ - F 5%

A deposição de todos os materiais foi feita com gotejamento usando conta gotas. Como feito na Figura número 26.



Figura 26: Deposição do MnO_2 na célula 5.

Após conformá-las, foi medida a tensão de circuito aberto de cada uma, com o auxílio de um multímetro. Realizado dessa forma na Figura 27.



Figura 27: Medida da tensão de circuito aberto na célula 5.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados e discussões obtidos no desenvolver deste trabalho. Além disso, serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas no MnO_2 e na clorofila, também os resultados dos testes realizados nas conformações das células solares.

4.1 Caracterizações do MnO_2

Seguem os resultados e análises das caracterizações realizadas no dióxido de manganês sintetizado em laboratório.

4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 28 mostra o espectro FTIR da amostra de dióxido de manganês sintetizada no laboratório.

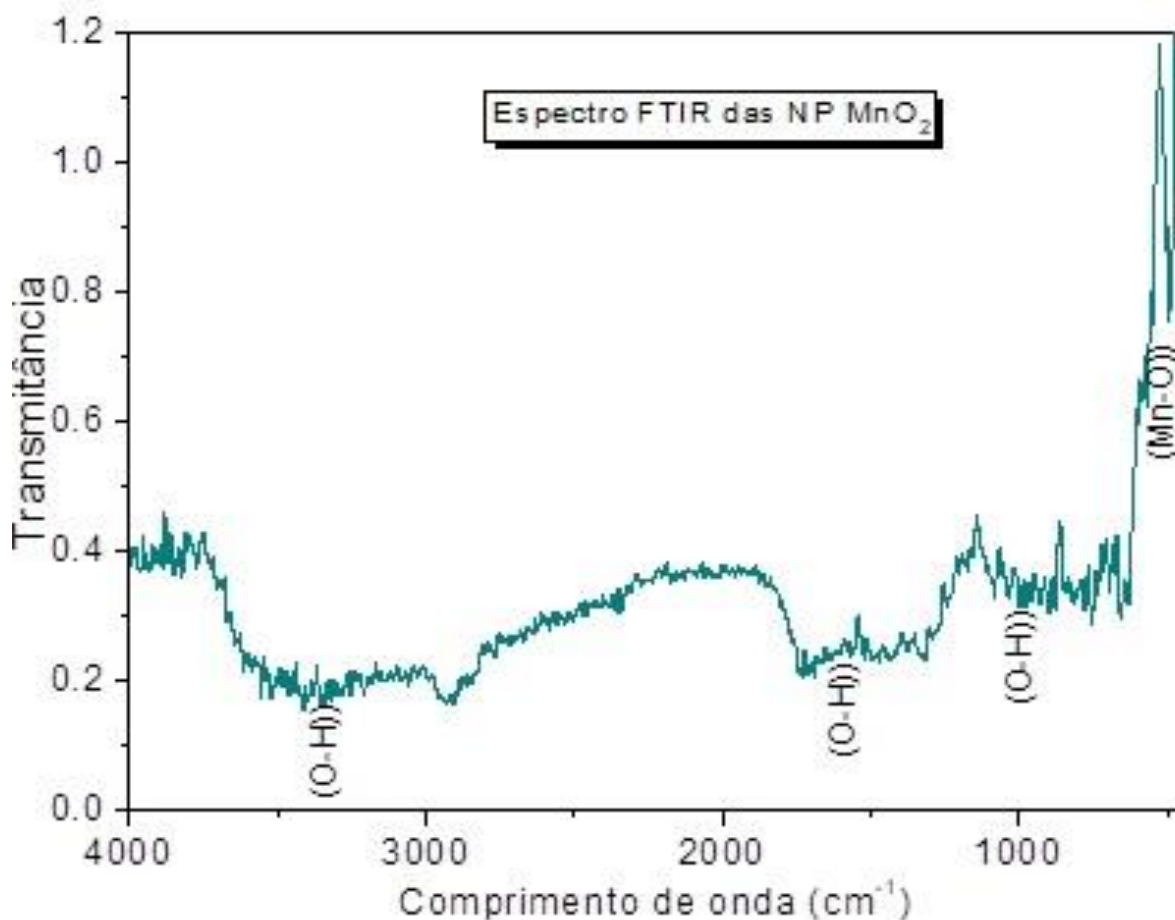


Figura 28: FTIR do MnO₂ sintetizado em laboratório.

Apesar do espectro apresentar ruído, são identificadas bandas em 3400 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ e 900 cm⁻¹ que correspondem às ligações O-H da água adsorvida na superfície. A banda mais característica que aparece a aproximadamente 520 cm⁻¹, corresponde a ligação Mn-O (VEEMAN, 2020).

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

A espectroscopia consiste na emissão de ondas no comprimento visível e ultravioleta, o espectro Uv-Vis obtido na análise de MnO₂ (Figura 29), na qual mostra que a maior absorbância 1,05 é observada na região visível de 400-700 cm⁻¹, este resultado se justifica devido a presença de orbitais *d* do Mn que facilita a transição eletrônica, e como resultado a máxima absorbância foi detectada na região visível, conforme com o resultado citado na referência (ROY, et.al., 2018).

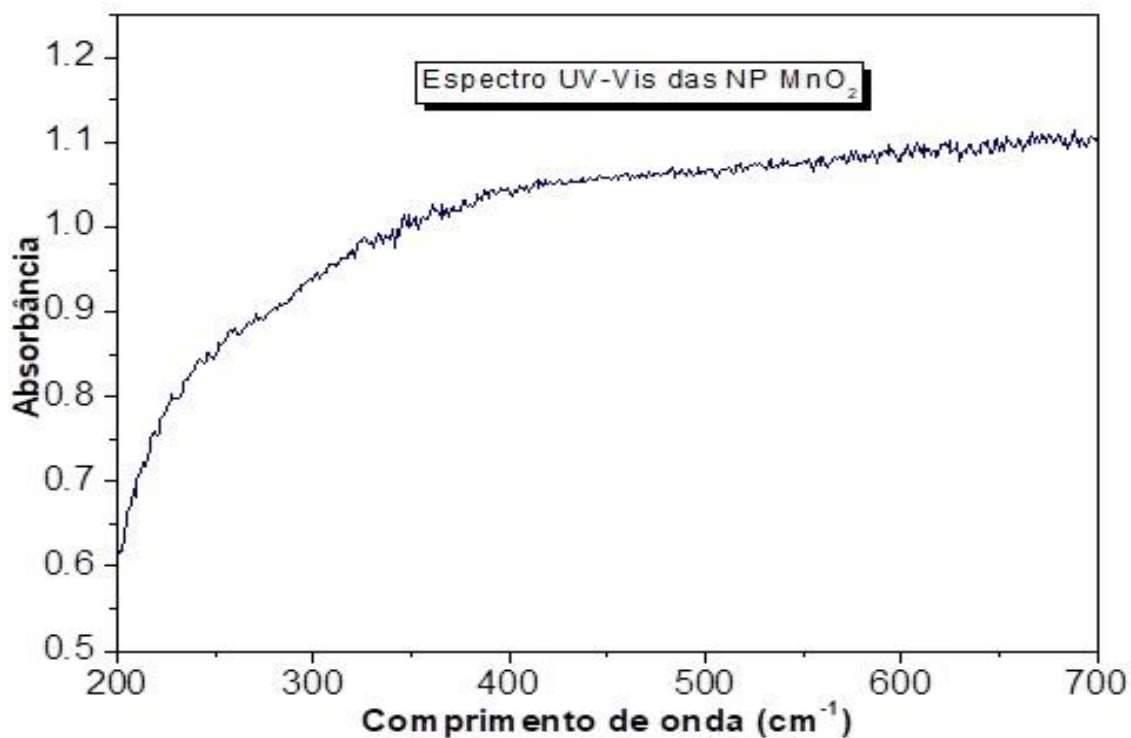


Figura 29: Uv-Vis do MnO₂ sintetizado em laboratório.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 30a corresponde à microscopia das partículas de MnO₂, é possível observar a morfologia destas na forma de agulhas alongadas, com diâmetro de tamanho manométrico, além de alta cristalinidade. Já na Figura 30b mostra-se os resultados do espectrograma obtido no MEV acoplado ao detector Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDE). Observa-se que a amostra obteve os picos que representam principalmente os elementos manganês (Mn) e oxigênio (O), e picos poucos intensos do elemento potássio (K) e enxofre (S) devido aos reagentes utilizados na síntese, conforme o esperado.

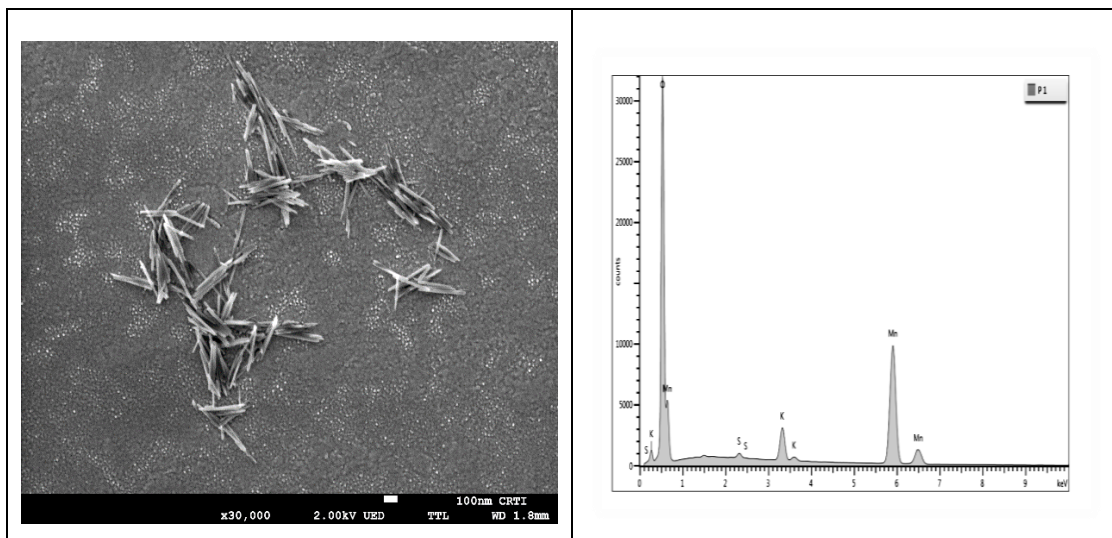


Figura 30: a) MEV e b) EDS das partículas de MnO_2 sintetizadas.

4.1.4. Difração de Raio-X

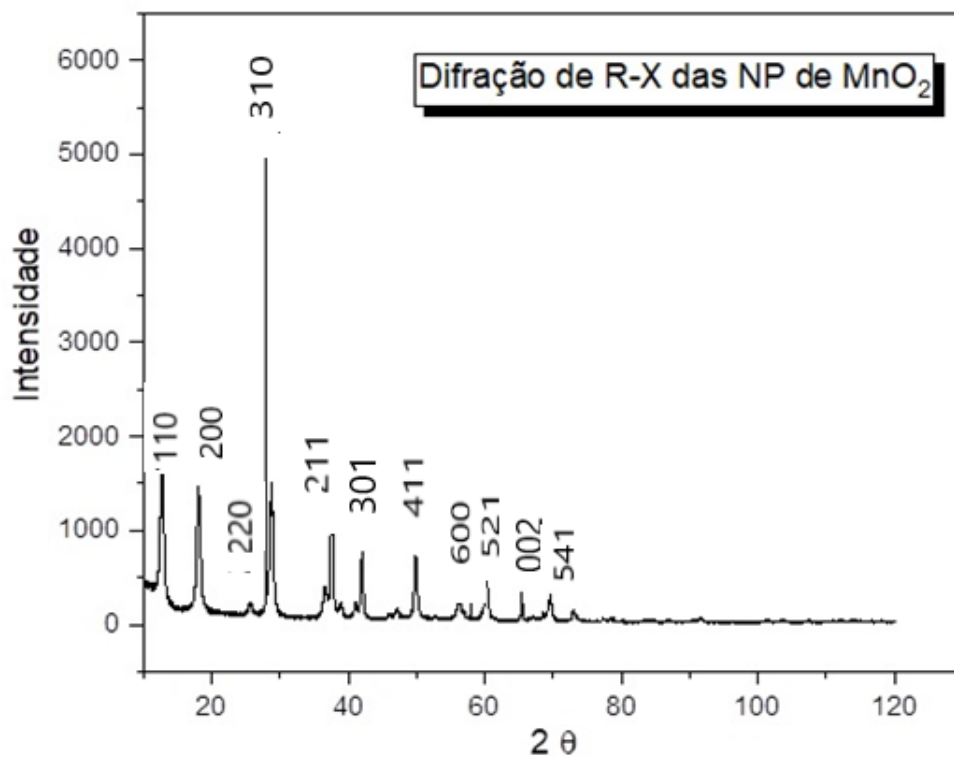


Figura 31: Difratoograma de raio-X das nanopartículas de MnO_2 .

O difratograma de raio-X da Figura 31, observa-se que os picos detectados correspondem aos planos característicos da estrutura $\alpha\text{-MnO}_2$, na

qual demonstra-se que o óxido de manganês sintetizado apresenta estrutura do tipo tetragonal de corpo centrado, conforme com os citados na literatura (BÔAS, 2017).

4.2 Conformação das células solares

Na tabela 4, são apresentados os resultados das medições das tensões de circuito aberto estabilizadas das células solares de um a cinco.

Tabela 4: Tensão de circuito aberto para cada célula conformada.

Células solares	Tensão (V)
Célula 1	0,43
Célula 2	0,26
Célula 3	0,13
Célula 4	0,04
Célula 5	0,05

As células 1 e 2 foram conformadas com os mesmos componentes no anodo, já o cátodo da célula 2 contém somente SnO₂-F5% (sem MnO₂), observando-se que a tensão diminui de 0,43 V para 0,26 V. Assim, a presença de MnO₂ no cátodo foi eficiente, pois a tensão da célula aumenta.

Na célula 4, onde não tem a presença de TiO₂, a tensão é visivelmente baixa. A célula solar precisa de um semicondutor, e como está claro na célula 5, o MnO₂ não é um bom substituto para o TiO₂ no anodo.

As células 1 e 3 só se diferenciam na presença e ausência do grafeno (respectivamente) e como observado na Tabela 4 foi notado uma diminuição da tensão em Volts da célula 1 para a célula 3 que teve 0,43V na e 0,13V respectivamente. Pode-se concluir que o grafeno aumenta a condutividade da célula.

5 CONCLUSÃO

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

A síntese do MnO_2 mostrou-se economicamente viável. As análises da amostra utilizando as técnicas de DR-X e FTIR demonstraram que a estrutura corresponde a $\alpha\text{-MnO}_2$.

O solvente DMSO mostrou-se bastante eficiente no desenvolvimento das células solares, tanto na dispersão dos nanomateriais utilizados, como na extração do corante. Além disso, as perdas por volatilidade foram minimizadas.

O método de deposição por gotejamento foi bastante satisfatório para a obtenção dos filmes com aderência e uniformidade do nanomaterial nos substratos.

As células conformadas tiveram as tensões de circuito aberto verificando-se que o maior potencial da célula conformada foi apresentado quando utilizado o MnO_2 no cátodo.

Verificou-se que o semicondutor TiO_2 é fundamental na conformação no ânodo das células. Também foi observado que a adição de grafeno no ânodo incrementa o potencial da célula por ser um material condutor.

E a massa de MnO_2 pesada em laboratório foi de 5,8037g, assim seu rendimento de 72%, como indicado na equação do capítulo 3.

Finalmente demonstrou-se que é possível o desenvolvimento das células solares de baixo custo com uma alta potência de aplicação no mercado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNALDO, J.S.; BASTOS, J.B.V.; CRESSONI, J.C. e VISWANATHAN, G.M. **Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante**. Maceió, AL, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 26, n.1, p.77-84, 2005.

ATTUX, R. **Bandas de energia**. DCA/ FEEC. Apresentação UNICAMP, 2017.

AZEVEDO, J. P. M.; NASCIMENTO, R. S.; SCHRAM, I. B. **Energia eólica e os impactos ambientais: um estudo de revisão**. Revista UNINGÁ, vol 51, 2017.

BAGHER, A.M.; VAHID, M.M.A.; MOHSEN, M. **Types of Solar Cells and Application**. American Journal of Optics and Photonics. v. 87, n.15, p. 2960–2971, 2015.

BENEDITO, R. S., ZILLES, R. **A expansão da oferta de energia elétrica nos centros urbanos brasileiros por meio de sistemas fotovoltaicos conectados à rede**. Revista Brasileira de Energia. vol. 16, n. 1, p.7-19, 2010.

BÔAS, N. V. **Síntese e caracterização de óxidos de manganês puros e dopados com cátions metálicos utilizados como materiais aplicados em dispositivos eletroquímicos de conversão de energia**. Dissertação de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2017.

BOCKRIS, J. O.; OTAGAWA, T. **Mechanism of oxygen evolution on perovskites**. The Journal of Physical Chemistry, vol.2, n.19, p. 2687-2694, 2012.

CAMPOS, D.; RODRIGUES, K. **Impactos e consequências ambientais causados pela instituição de mecanismos geradores de energia**. Disponível online em: <http://www.repositorio.animaeducacao.com.br/bitstream/ANIMA/24891/1/Impactos%20e%20Consequências%20Ambientais%20Causados%20pela%20Instituição%20de%20Mecanismos%20Geradores%20de%20Energia.pdf>. 2021

CARVALHO, G.B.L. **Corante natural de açaí em dispositivos fotovoltaicos**. Projeto de Graduação – Engenharia de Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

CONNOR, N. **O que é banda de condução e valência em semicondutores – Definição**. Disponível online em: <https://www.radiation-dosimetry.org/pt-br/o-que-e-radiacao-ionizante-definicao>. 2020.

DAMJANOVIC, A. **Mechanistic analysis of oxygen electrode reactions**. Modern Aspects of Electrochemistry. 1969.

DANTAS, S. G.; POMPERMAYER, F. M. **Viabilidade econômica de sistemas fotovoltaicos no Brasil e possíveis efeitos no setor elétrico**. IPEA. Rio de Janeiro, 2018.

DEGUZMAN, R. N.; SHEN, Y. F.; NETH, E. J.; SUIB, S. L.; O'YOUNG, C. L.; LEVINE, S.; NEWSAM, J. M. **Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure**. *Journal of Materials Chemistry*. v.6, n.6, p. 815–821, 1994.

DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N. **Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties**. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n.11, p. 4406–4417, 2008.

DIB NETO, R. G. **Comportamento Estrutural e Eletroquímico do MnO Sintetizado pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-Ondas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista – UNESP, Presidente Prudente –SP, 2022.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro. Editora Campus. 1994.

ESTEVES, M.; GOUVÊA, D.; SUMODJO, P. **Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders prepared via pechini's method**. *Applied Surface Science*, v.229, n.1, p.24-29,2004.

FALLA, M. P. H. **Estudo nanoestrutural de pós à base de SnO₂ para a construção de sensores de gases seletivos ao SO₂**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo. 2005.

FALLA, M. P. H.; MARTINS, I. L. L. M.; ALVES, V.; SILVEIRA, L. F.; BRITO, R. S.; CARNEIRO, I. S.; SOUZA, D. C.; XAVIER, L. H. **Solar Cell Sensitized by Natural Dye and Semiconductor Nanoparticles with DMSO and Ethanol**. *Advanced Material World Congress*. Singapore. 2018.

FERNANDES, J. M. **Da Grafite ao Diamante: a Expressão Alotrópica que Eleva**. Matemática e natureza. Disponível em: <https://www.matematicaparafilosofos.pt/da-grafite-ao-diamante-a-expressao-alotropica-que-eleva/>. 2021.

GALVÃO, S. B. **Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método de Pechini**. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN. 2010.

HEARPS, P., MCCONNELL, D. **Renewable Energy Technology Cost Review**. Paper Series. Melbourne: Melbourne Energy Institute – Technical. 2011.

HUANG, M.; LI, F.; DONG, F.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. **MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors**. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n. 43, p. 21380–21423, 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY [IEA]. Technology Roadmap: Solar photovoltaic energy, Paris, 2014.

KALYANASUNDARAM, K. **Dye Sensitized Solar Cells**. EPFL Press, Lausanne, 2010.

KOOT, E. **For How Long will Germany Remain the World's Largest PV Market?** Solar plaza. Disponível online em: <http://www.solarplaza.com/article/for-how-long-will-germany-remain-the-worlds-large>. 2011.

LIMA, A. A.; MENEZES, N. P.; SANTOS, S.; AMORIM, B.; THOMAZI, F.; ZANELLA, F.; HEILMANN, A.; BURKARTER, E.; DARTORA, C. A. **Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. An overview of photovoltaic energy conversion principles.** Revista Brasileira de Ensino de Física. vol. 42, p.1-16, 2020.

LONGO, C.; PAOLI, M. **A Successful Combination of Materials.** Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 14, n. 6, p. 889-901, 2003.

MA, N.; et. al. **High-performance hybrid supercapacitor of mixed-valence manganese oxide/N-doped graphene aerogel nanoflower using an ionic liquid with a redox additive as the electrolyte: In situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy.** Electrochimica Acta, v. 271, p. 110-119, 2018.

MACEDO, I. C. **Estado da arte e tendências tecnológicas para energia.** Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Secretaria Técnica do Fundo Setorial de Energia. 2003.

MENEZES, V. L.; MARTINS, I. L. L. M.; FALLA, P. H.; GOMES, T. F.; BRITO, R. S.; SILVEIRA, L. F. **Optimization Of The Efficiency Photovoltaic Solar Cell Using Semiconductor Nanomaterials, graphene and natural dyes.** ICC7 – International Congress on Ceramics. Foz de Iguaçu, 2018.

MIRANDA, B.; MORETTO, I.; MORETO, R. **Disciplina Sustentabilidade.** PUC - São Paulo. 2019.

NASCIMENTO, R. L. **Energia solar no Brasil: situação e perspectivas.** Estudo técnico – Câmara dos Deputados. 2017.

Portal Solar. **Energia Solar Fotovoltaica: Impactos Ambientais.** Disponível online em: <https://www.portalsolar.com.br/energia-solar-fotovoltaica-impactos-ambientais> 2014 – 2022.

RONCOLETA, R. C. **Síntese e aplicação do Óxido de Estanho dopado com Flúor em células solares orgânicas.** Trabalho de conclusão de curso, FGA-Universidade de Brasília. 2016.

ROSA, A. **Dois recordes mundiais e duas novas células solares.** Disponível em: <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=dois-recordes-mundiais-duas-novas-celulas-solares&id=010115100219#.ZEdCenaZM2w>. 2010.

ROY, S. H.; MOLLAH, M.Y.; Islam, Md. M.; Hasan Susan, Md. Hb.; ISLAM, Md. M.; HASAN SUSAN, Md. A.B. **Poly(vinyl alcohol)-MnO₂ nanocomposite flms as UV-shielding materials.** Polym. Bull. v. 75, p. 5629–5643, 2018.

SAMPAIO, P.G.V. e GONZÁLEZ, M.O.A. **Photovoltaic solar energy: Conceptual framework.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v 74, p.590-601, 2017.

SEGUNDO, J. E. D. V. VILAR, E. O. **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 11, n.2, 2016.

SHARMA, S.; JAIN, K.K.; SHARMA, A. **Solar Cells: In Research and Applications- A Review.** Materials Sciences and Applications, vol. 6, n.12, 2015.

SHOCKLEY, W. e QUEISSER, H.J. **Detailed Balance Limit of Efficiency of n Junction Solar Cells** Journal of Applied Physics. vol. 32, n. 510, 1961.

SILVA, N. H. G. S. **Desenvolvimento de projeto para aproveitamento de energia solar numa escola pública de Brasília.** Projeto de Pesquisa do PIC/PIBIT –UniCEUB, 2017.

VEEMAN, S.; KARUPPUCHAMY, S. **Influence of Moringa oleifera gum on two polymorphs synthesis of MnO_2 and evaluation of the pseudo-capacitance activity.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol.31, p.17120-17132, 2020.

VITORETI, A. B. F.; VAZ, R.; PENA, A. L.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. **Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares.** Revista Virtual de Química. 2017.

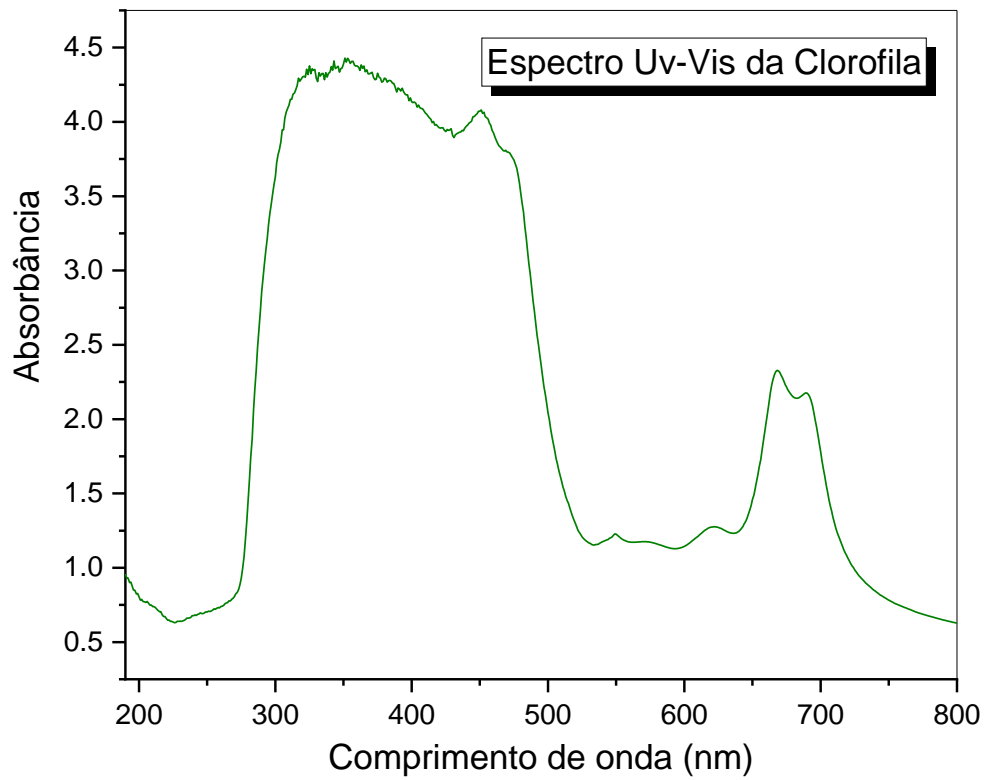
XING, Y. C.; DAI, Y.; VUKMIROVIC, M. B. ZHOU, W. P.; KARAN, H.; WANG, J. X.; ADZIC, R.R. **Enhancing oxygen reduction reaction activity via Pd– Au alloy sublayer mediation of Pt monolayer electrocatalysts.** The Journal of Physical Chemistry Letters. v.21, n.1, 2010.

YANG, G.; PARK, S. **Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review.** Materials, v. 12, n. 7, p. 1177, 11 abr. 2019.

ZHANG, Y.; Liu, L.; CAO, Z. **MnO_2 -based materials for supercapacitor electrodes: challenges, strategies and prospects.** Royal Society of Chemistry, v.12, p. 35556-35578, 2022.

ANEXOS

Gráfico do espectro Uv-Vis da clorofila extraída de folhas de espinafre pela autora.



Espectros IR de MnO₂

