

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

#### FELIPE SÁ ESMERALDO

DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA SOLAR FOTOELETROQUIMICA UTILIZANDO A MESOPORFIRINA COMO SENSIBILIZADOR ORGÂNICO

**FORTALEZA** 

#### FELIPE SÁ ESMERALDO

# DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA SOLAR FOTOELETROQUIMICA UTILIZANDO A MESOPORFIRINA COMO SENSIBILIZADOR ORGÂNICO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Fabiola Leite Almeida.

**FORTALEZA** 

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

#### E73d Esmeraldo, Felipe Sá.

Desenvolvimento de uma célula solar fotoeletroquímica utilizando a mesoporfirina como sensibilizador orgânico. / Felipe Sá Esmeraldo. – 2013

60 f.: il. color., enc.; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2013.

Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire. Coorientação: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida

1. Engenharia Mecânica. I. Título.

## FELIPE SÁ ESMERALDO

# DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA SOLAR FOTOELETROQUIMICA UTILIZANDO A MESOPORFIRINA COMO SENSIBILIZADOR ORGÂNICO

| Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica com área de concentração em Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis. |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|
| Aprovada em /  |  |  |  |  |
| BANCA EXAMINADORA  |  |  |  |  |
| Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (orientador) Universidade Federal do Ceará (UFC)   |  |  |  |  |
| Profa. Dra. Ana Fabiola Leite Almeida (co-orientadora)  Universidade Federal do Ceará (UFC)  |  |  |  |  |
| Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto  |  |  |  |  |

Universidade Federal do Ceará (UFC)

#### **AGRADECIMENTOS**

Aos professores Francisco Nivaldo e Ana Fabíola, pelo apoio, orientação e todas as experiência compartilhadas durante o período de mestrado.

A todos os professores do programa de pós-graduação em engenharia mecânica, pela contribuição no meu aperfeiçoamento profissional e acadêmico.

Aos auxiliares administrativos do programa de pós-graduação , Valdi e Juliana, pela amizade e ajuda nas demais atividades .

A professora Selma Mazzetto, pela parceria e contribuição com a mesoporfirina, e ao Claudenilson da Silva, pela disponibilidade em realizar algumas analises.

Ao professor Sergio Sombra, por prontamente nos ceder uma mufla para adaptação e uso como forno para realização dos experimentos.

A todos os colegas membros do laboratório de filmes finos em energias renováveis (LAFFER), em especial, Francisco Marcone, que contribuíram em várias etapas durante a realização da pesquisa.

"Penso noventa e nove vezes e nada descubro; deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio - e eis que a verdade se me revela."

Albert Einstein

#### **RESUMO**

O estudo envolvendo o desenvolvimento de células solares fotovoltaicas tem sido um tema bastante comentado nos últimos anos. A conversão de energia solar em energia elétrica, com a utilização de células solares fotovoltaicas, tem sido realizada em grande parte através de dispositivos de junção semicondutora. Porém, vem ocorrendo algumas modificações quanto ao uso dos materiais para o desenvolvimento destas células, dentre essas mudanças pode se destacar o uso de corantes fotoexcitáveis ou sensibilizadores. Neste trabalho utilizou-se a mesoporfirina, obtida a partir do Líquido da Casca da Castanha de Caju, como sensibilizador de uma célula solar fotoeletroquimica. Inicialmente uma lâmina de vidro para microscopia recebeu a aplicação de um filme fino de SnO<sub>2</sub>:F através da técnica de spray pirólise, passando a apresentar propriedades condutoras. Após isso, uma camada de TiO2:Ag foi aplicada sobre o vidro condutor para servir como suporte durante a imersão em solução de mesoporfirina. Após a adsorção do corante pela camada de TiO<sub>2</sub>:Ag, adicionou-se o eletrólito  $(\Gamma/I_3)$  e, por fim, a célula foi fechada utilizando como contra eletrodo, um vidro condutor contendo uma camada de carbono em sua superfície. As diferentes amostras de vidros condutores apresentaram resistência elétrica de 3,77 − 8,00 Ω/□ e transmitância em torno de 60% para comprimentos de onda de  $\lambda \ge 600$ nm. A camada de TiO<sub>2</sub>:Ag aplicada apresentou uma espessura de cerca de 30 µm. Com a exposição à luz solar foi verificado que ocorre na célula uma corrente elétrica de 60,5 μA e tensão de 20,7mV.

**Palavras-chave:** Mesoporfirina, Sensibilizador, Liquido da Casca da Castanha de Caju, Célula Solar.

#### **ABSTRACT**

The study involving the development of photovoltaic solar cells has been a much commented subject on the past few years. The conversion of solar energy into electrical energy, with use of photovoltaic solar cells, has been done mostly through the use of semi conductive junction devices. But there have been some modifications about the materials used for the development of these cells; amongst these changes we can highlight the use of photo excitable dyes or sensitizers. In this work was used mesoporfirin, obtained from the liquid of the cashew nut, as the sensitizer in a photoelectrochemic solar cell. Initially, a glass used in microscopy received the application of a SnO<sub>2</sub>:F thin film through spray pyrolysis technique, thus presenting conductive properties. After that, a layer of TiO2:Ag was applied over the conductive glass to act as a support during the immersion in mesoporfirin solution. After thee adsorption of the dye by the TiO<sub>2</sub>:Ag layer, an electrolyte ( $\Gamma/I_3$ ) was added and, in the end, the cell was closed using as counter electrode, a conductive glass containing a layer of carbon in its surface. The different samples of conductive glass presented electric resistance of 3,77 - 8,00  $\Omega$ / $\square$  and transmittance around 60% with wave lengths of  $\lambda \ge$ 600nm. The TiO<sub>2</sub>:Ag layer applied presented a 30 µm thickness. With the exposure to sun light an electric current of 60,5 µA and a tension of 20,7mV was verified.

**Key words:** Mesoporfirin, Sensitizer, Liquid of the Cashew Nut Shell, Solar Cell.

#### LISTA DE FIGURAS

| Figura 1  | Potencial de irradiação do território brasileiro1                                   |
|-----------|---|
| Figura 2  | Diagrama de bandas de energia para materiais isolantes, semicondutores e condutores |
|           | c conductores   |
| Figura 3  | Diagrama de bandas de energia para semicondutores intrínsecos e                     |
|           | extrínsecos (tipo n e tipo p)   |
| Figura 4  | Representação esquemática do efeito fotovoltaico em uma junção p-n10                |
| Figura 5  | Célula solar de Grätzel e seus elementos constituintes14                            |
| Figura 6  | Representação da estrutura base do anel porfirinico                                 |
| Figura 7  | Resistência infravermelho revestida por material cerâmico19                         |
| Figura 8  | Sistema de aquecimento montado (mufla e resistência infravermelho)19                |
| Figura 9  | Lâmina de vidro utilizada como substrato  |
| Figura 10 | Spray atomizador usado na deposição de SnO <sub>2</sub> 21                          |
| Figura 11 | Representação esquemática do Processo de deposição por spray-pirólise               |
|           | 21  |
| Figura 12 | Mistura resultante da adição dos componentes para a aplicação da                    |
|           | camada de TiO <sub>2</sub> após um período de 48 horas (mistura seca)23             |
| Figura 13 | Aplicação da camada de TiO <sub>2</sub> no vidro condutor utilizando um pincel      |
|           | 23  |
| Figura 14 | Aplicação da camada de TiO2 no vidro condutor utilizando um bastão de               |
|           | vidro24   |
| Figura 15 | Solução púrpura de mesoporfirina dissolvida em clorofórmio25                        |
| Figura 16 | Demonstração da aplicação por gotejamento, (a) vidro contendo camada                |
|           | de TiO <sub>2</sub> , (b) aplicação do corante através de gotas e (c) vidro após a  |
|           | volatilização do clorofórmio25  |
| Figura 17 | Demonstração da aplicação por imersão, (a) início da imobilização do                |
|           | corante, (b) vidro imerso em solução púrpura e (c) secagem do vidro                 |
|           | entre as aplicações26   |
| Figura 18 | Solução de eletrólito (par $\Gamma/I_3^-$ )   |

| Figura 19 | Contato traseiro (contra eletrodo de vidro condutor com camada de   |
|-----------|---|
|           | carbono na superfície), (a) Vidro condutor e (b) Vidro condutor após  |
|           | aplicação de carbono  |
| Figura 20 | Vidro após deposição da camada de SnO <sub>2</sub> :F31   |
| Figura 21 | Leitura da resistência elétrica nos vidros condutores, (a) medida   |
|           | convencional, (b) adaptação usando contatos de alumínio e (c) contatos  |
|           | de alumínio31   |
| Figura 22 | Transmitância e absorbância do vidro condutor   |
| Figura 23 | Difratograma de raios-x do vidro condutor   |
| Figura 24 | Amostra da lâmina de vidro para microscopia (branco) com ampliação de   |
|           | 200x35  |
| Figura 25 | Vidro condutor com ampliação de 200x  |
| Figura 26 | Vidro condutor com ampliação de 1000x   |
| Figura 27 | MEV da camada condutora de SnO <sub>2</sub> :F37  |
| Figura 28 | Camada de TiO <sub>2</sub> sobre o vidro condutor, (a) sem prata e (b) com prata  |
|           |   |
| Figura 29 | Resultado da aplicação do corante por gotejamento sobre a camada de   |
|           | óxido de titânio39  |
| Figura 30 | Resultado da aplicação do corante por gotejamento sobre a camada de   |
|           | óxido de titânio, (a) após duas aplicações, (b) após quatro aplicações e (c)  |
|           | após seis aplicações41  |
| Figura 31 | Reflexão na camada de TiO <sub>2</sub> :Ag42  |
| Figura 32 | Camada de óxido de titânio com ampliação de 200x, (a) interseção entra  |
|           | a camada de óxido de estanho e óxido de titânio e (b) região mais interna   |
|           | na amostra com óxido de titânio43   |
| Figura 33 | Camada de óxido de titânio após aplicação de solução contendo   |
|           | mesoporfirina, (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 500x43  |
| Figura 34 | MEV do Eletrodo de SnO <sub>2</sub> :F/TiO <sub>2</sub> :Ag, (a) Eletrodo de SnO <sub>2</sub> :F/TiO <sub>2</sub> :Ag e |
|           | (b) camada de TiO <sub>2</sub> :Ag44  |
| Figura 35 | MEV da espessura da camada de óxido de titânio45  |
| Figura 36 | Célula fotoeletroquimica  |
| Figura 37 | Teste da influência dos tipos de eletrodo e concentração de eletrólito47  |

#### LISTA DE TABELAS

| Tabela 1  | Solução de Fluoreto de Amônia em Água destilada                       | 18  |
|-----------|---|-----|
| Tabela 2  | Solução de Óxido de Estanho em Ácido Clorídrico                       | 18  |
| Tabela 3  | Esquema de aplicação da solução sobre o vidro                         | 20  |
| Tabela 4  | Combinações testadas na camada de TiO <sub>2</sub>                    | 22  |
| Tabela 5  | Composição das misturas para a camada de TiO <sub>2</sub>             | 22  |
| Tabela 6  | Composição da solução púrpura (mesoporfirina em solução)              | 24  |
| Tabela 7  | Resistência elétrica dos vidros condutores                            | 32  |
| Tabela 8  | Teste de condutividade para as misturas de TiO <sub>2</sub>           | 40  |
| Tabela 9  | Características elétricas da célula                                   | 46  |
| Tabela 10 | Teste da influência dos tipos de eletrodo e concentração de eletrólic | to, |
|           | usando 0,0420g de azul de metileno dissolvido em 20 mL de etano       | 46  |
| Tabela 11 | Branco, teste da influência dos tipos de eletrodo e concentração      | de  |
|           | eletrólito, usando apenas 20 mL de etanol (sem azul de metileno)      | 49  |

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LCC Liquido da casca da castanha de caju

J Joule

ITO Indium tin oxide

SnO<sub>2</sub> Dióxido de estanho

TiO<sub>2</sub> Dióxido de titânio

SnO<sub>2</sub>:F Dióxido de estanho dopado com flúor

TiO<sub>2</sub>:Ag Dióxido de titânio dopado com prata

Ga Gálio

In Indio

P Fósforo

As Arsênio

Ge Germânio

Cu Cobre

S Enxofre

Se Selênio

Cd Cádmio

Te Telúrio

CSNS Célula solar nanocristalina sensibilizada

BV Banda de valência

BC Banda condutora

BP Banda proibida

BG Banda gap

eV eletroVolt

Si Silício

cm Centímetro

P<sub>n</sub> Probabilidade

E<sub>n</sub> Energia

K<sub>B</sub> Constante de Boltzman

T Temperatura

E<sub>F</sub> Energia de Fermi

K Kelvin

MEB Molecular Beam Epitaxy

Al Alumínio

MOCVD Molecular Organical Chemical Vapour Depositation

Se Selênio

CVD Chemical Vapor Deposition

NH<sub>4</sub>F Fluoreto de Amônio

SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>0 Cloreto de Estanho dihidratado

HCl Ácido Clorídrico

g Grama

mL Mililitro

P.A. Para análise

C Celsius

W Watts

V Volts

mm Milímetro

EPI Equipamento de proteção individual

LPT Laboratório de Produtos e Tecnológica em processos

Hz Hertz

M Molar

KI Iodeto de potássio

I<sub>2</sub> Iodo molecular

I Iodeto

I<sub>3</sub> Tri-iodeto

LACAM Laboratório de Caracterização de Materiais

nm Nanômetro

u.a. Unidades arbitrárias

Sn Estanho

UV-vis Ultravioleta – visível

μA Micro ampere

mV Milivolt

Icc Corrente de curto circuito

Vca Voltagem de circuito aberto

### LISTA DE SÍMBOLOS

- % Por cento
- $\Omega$  Ohm
- μ Potencial químico do elétron
- o Graus
- *h* Constante de Planck
- c Velocidade da luz
- λ Comprimento de onda
- v Frequência
- Ω/□ Resistência por área
- x Ampliação (x vezes)
- ± Mais ou menos

## SUMÁRIO

| 1 – INTRODUÇÃO ·····  | 1  |
|---|----|
| 2 – OBJETIVOS ·····   | 4  |
| 2.1 – Objetivos específicos   | 4  |
| 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA   | 5  |
| 3.1 – Tipos de células solares  | 5  |
| 3.2 – Semicondutores e o efeito fotovoltaico em junções p-n                               | 6  |
| 3.3 – Filmes finos  | 10 |
| 3.3.1 - Técnicas de deposição de filmes semicondutores                                    | 11 |
| 3.4 – Células de Grätzel  | 13 |
| 3.5 – Porfirinas  | 15 |
| 4 - MATERIAS E MÉTODOS ·····  | 18 |
| 4.1 – Deposição da camada de óxido de estanho dopada com flúor                            |    |
| (SnO <sub>2</sub> :F)   | 18 |
| 4.1.1 – Preparo das soluções ·····  | 18 |
| 4.1.2 – Sistema de aquecimento ·····  | 18 |
| 4.1.3 – Processo de deposição por spray-pirólise ······                                   | 20 |
| 4.2 – Deposição da camada de óxido de titânio (TiO2) ···································· | 22 |
| 4.2.1 – Preparo da mistura de TiO <sub>2</sub> ······                                     | 22 |
| 4.2.2 – Aplicação da mistura de Ti $O_2$ no vidro condutor $\cdots$                       | 23 |
| 4.3 – Preparo e aplicação da solução púrpura ·····  | 24 |
| 4.3.1 – Aplicação do corante por gotejamento ·····  | 25 |
| 4.3.2 – Aplicação do corante por imersão ·····  | 25 |
| 4.3.3 – Adição de mesoporfirina na mistura de Ti $O_2$                                    | 26 |
| 4.4 – Eletrólito  | 26 |
| 4.5 – Contra eletrodo ·····   | 27 |
| 4.6 – Caracterização do material ······   | 28 |
| 4.6.1 – Características do vidro condutor e da camada de óxido                            | de |
| titânio   | 28 |
| 4.6.2 – Características da célula solar ······  | 28 |

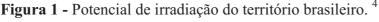
| 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO29   |  |  |
|--|--|--|
| 5.1 – Sistema de aquecimento 29  |  |  |
| 5.2 – Sistema de aplicação em spray ————————————————————————————————————       |  |  |
| 5.3 – Filmes finos de SnO <sub>2</sub> :F ···································· |  |  |
| 5.3.1 – Resistência elétrica ······ 31   |  |  |
| 5.3.2 – Espectrofotometria · · · · 32  |  |  |
| 5.3.3 – Analise em raio-x 34   |  |  |
| 5.3.4 – Microscopia ótica — 35   |  |  |
| 5.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)                              |  |  |
| 5.4 – Camada de TiO <sub>2</sub>   |  |  |
| 5.4.1 – Resistência elétrica ······ 39   |  |  |
| 5.4.2 – Aplicação da solução púrpura41   |  |  |
| 5.4.3 – Microscopia ótica 42   |  |  |
| 5.4.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 44                           |  |  |
| 5.5 – Célula fotoeletroquímica ————————————————————————————————————            |  |  |
| 6 - CONCLUSÃO 50   |  |  |
| 7 – SUGESTÕES PARA TRABLHOS FUTUROS 52   |  |  |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 53  |  |  |
| APÊNDICE A 56  |  |  |
| ANEXO A 57   |  |  |
| ANEXO B  |  |  |

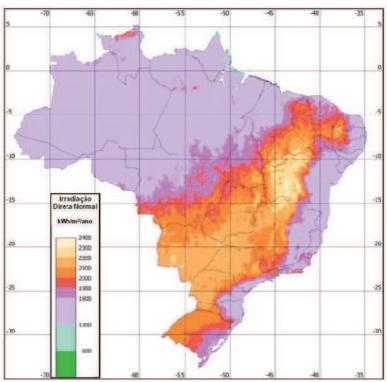
#### 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente as fontes primárias de energia em nosso planeta, isto é, os recursos do meio ambiente que são as fontes básicas de energia que utilizamos, são os combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural), assim como, a energia elétrica gerada em hidrelétricas e em usinas nucleares; sendo ainda minoritária a participação de fontes de energia como eólica e solar. <sup>1</sup>

Uma das metas para promover o desenvolvimento sustentável consiste em diversificar a matriz energética mundial e aumentar a contribuição das fontes renováveis de energia, como energia solar, eólica e biomassa. Dentre as energias renováveis, a energia solar se destaca pela enorme disponibilidade,  $3x10^{24}$  J por ano, o que supera o consumo mundial atual de  $4.1x10^{20}$  J. <sup>2</sup>

O aproveitamento do Sol tanto como fonte de calor quanto de luz, é uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentar os desafios do novo milênio. A energia solar possui características únicas como a disponibilidade, abundância e custo zero na fonte primária. Além disso, sua conversão é considerada limpa, ou seja, não polui na obtenção de energia, contribuindo para minimizar os atuais problemas do meio ambiente. No Brasil encontram-se bons índices de insolação em qualquer parte do território<sup>3</sup>, como mostra a figura 1.





Apesar de todas as vantagens mencionadas, podemos encontrar alguns problemas na implementação de um sistema de geração baseado em energia solar, como a descontinuidade da energia gerada e o custo bastante elevado das células de silício, que é a forma mais tradicional de conversão de energia solar em energia elétrica. <sup>5</sup>

Células solares mais baratas têm sido desenvolvidas com semicondutores orgânicos e óxidos condutores como eletrodos transparentes. Os óxidos condutores transparentes atualmente estão presentes em muitas aplicações tecnológicas além das células solares, como eletrodos em dispositivos óptico-eletrônicos, telas sensíveis ao toque (touch screens), displays de cristal líquido, barreiras eletromagnéticas, etc. Este tipo de material, que possui um alto valor de banda proibida, apresenta também boas características na parte infravermelha do espectro, sendo bons refletores nesta faixa, tornando possível seu uso em porta de fornos, em janelas de baixa emissividade em prédios ou como painel solar para aquecimento de água. 6 Em células orgânicas, o eletrodo mais comumente utilizado nesta proposta tem sido o óxido de estanho dopado com índio (ITO). Porém, estes filmes não são economicamente favoráveis, pois são compostos por aproximadamente 90% de índio e 10% de estanho, um problema relacionado ao elevado custo do índio (em torno de 1.000 dólares por quilograma) e, além disso, sua disponibilidade é limitada. O custo está associado principalmente à fabricação de painéis de displays em grandes áreas. O valor do índio hoje é da ordem de dez vezes maior do que em 2003. <sup>7</sup>

As células solares sensibilizadas por corantes têm sido estudadas na última década como uma promissora fonte de energia renovável capaz de substituir as células existentes, devido à sua tecnologia de fabricação de baixo custo em comparação com as células solares de silício. Essas são bastante complexas, sendo constituídas por um filme nano poroso de material semicondutor de alto *gap*, em geral o n-TiO<sub>2</sub>, um contraeletrodo de material catalítico (platina ou carvão ativado), um eletrólito com um par oxiredutor (em geral iodo/tri-iodeto) e um corante foto-excitável, que pode ser natural ou artificial e as interações entre eles são bastante estudadas. <sup>8,9</sup>

O corante pode ser sintético, como os complexos de Rutênio e Ósmio, e também pode ser natural (orgânico), contendo flavonóides, destacando-se as antocianinas. As antocianinas estão presentes nas folhas, frutos e flores das plantas e podem ser facilmente obtidas por processos extrativos convencionais, o que torna mais barato o custo de produção da célula solar, quando comparada com àquelas em que são usados corantes sintéticos. Além das antocianinas, outros pigmentos estão sendo investigados

como os carotenóides, as betalaínas, a clorofila e outros compostos orgânicos. O corante utilizado na célula é fator determinante para que se tenha uma boa conversão fotovoltaica, pois é a partir da excitação deste pela luz, que se dá a geração de eletricidade no foto-eletrodo. <sup>10</sup>

Em vista das grandes vantagens que este tipo de tecnologia pode trazer para nosso país, do nosso potencial solar e da grande variedade vegetal, optou-se por desenvolver uma célula solar sensibilizada por uma macromolécula de origem vegetal, de coloração púrpura intensa (corante orgânico natural), especificamente, a mesoporfirina, obtida do cardanol, componente majoritário do LCC, subproduto gerado da agro industrialização das amêndoas de castanha de caju, matéria prima encontrada em grande quantidade em nosso estado, utilizando a técnica de spray pirólise (que consiste no aquecimento do material para formação das camadas necessárias para o funcionamento do efeito fotoelétrico) e os óxidos de estanho e titânio como as camadas a serem compostas pela célula; visando uma saída economicamente viável para as demais técnicas e materiais que podem ser empregadas no desenvolvimento de dispositivos deste tipo.

#### 2 – OBJETIVOS

Desenvolvimento e caracterização de uma célula fotoeletroquimica utilizando uma mesoporfirina, obtida a partir do líquido da casca da castanha de caju, como elemento sensibilizador.

#### 2.1 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Montar um sistema de aquecimento, através do uso de uma resistência de infravermelho, protegida por um revestimento cerâmico, para utilização no processo de spray pirólise;
- Formar filmes de dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) através do uso da técnica de spray pirólise, para a obtenção de vidros condutores;
- Depositar os filmes de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), utilizando o sistema de aquecimento montado;
- Testar um protótipo da célula fotoeletroquímica.

#### 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 - Tipos de células solares

As células solares podem ser produzidas de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada qual com suas próprias vantagens e desvantagens e de acordo com a forma em que os átomos do semicondutor estão estruturados, as células podem ser classificadas em cristalinas (subdivididas em monocristalinas e policristalinas) e amorfas. <sup>11</sup>

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

- Células solares de silício cristalino (*Crystalline silicon cells*).
- Células solares de filmes finos (*Thin film solar cells*).
- Células solares orgânicas (Organic solar cells).
- Células solares nano cristalinas de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante (*Dye sensitized nanocrystalline solar cell*).

As células mais comuns encontradas no mercado são baseadas em pastilhas de silício monocristalino do tipo p, onde átomos de fósforo são difundidos em sua superfície pelo aquecimento das pastilhas em um forno contendo fósforo gasoso, originando uma camada de silício tipo n. <sup>12</sup>

A partir dos anos 80, novos materiais para a composição de células solares, bem como dispositivos inovadores tem evoluído para um estágio de produção em escalas maiores. Em laboratório, já foram produzidas células solares de silício monocristalino com rendimento de 24,7%<sup>13</sup> e células solares com até 40% de eficiência já foram obtidas usando multijunções de GaInP/GaInAs/Ge. <sup>14</sup>

Essas células de alta eficiência são um dispositivo que requer uma tecnologia muito complexa como, por exemplo, processos especiais de texturização da superfície, para reduzir a refletividade da célula, ou a criação de campos elétricos na parte posterior da célula para reduzir a recombinação (um dos responsáveis pela redução de eficiência na célula).

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 semicondutor 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 apresenta alta toxidade. Além disso, as células deste material são caras e apresentam difícil manufatura em larga escala. <sup>15</sup>

Uma variedade de semicondutores mais viáveis tem sido utilizada na produção de células solares de filmes finos. Pode-se citar, o exemplo das células de disseleneto de cobre-índio-gálio (CuInGaS<sub>2</sub>), CuInSe<sub>2</sub> e telureto de cádmio (CdTe) com eficiências práticas de 16% e 18%, respectivamente. <sup>16</sup>

Dentro deste contexto, as células solares orgânicas surgem como uma inovação na área de células fotovoltaicas convencionais, principalmente pela possibilidade de redução de custos de fabricação. Estes dispositivos têm sido montados com polímeros conjugados possibilitando muitos tipos de junções; heterojunções entre polímeros e semicondutores inorgânicos ou entre polímeros (dopado tipo p e dopado tipo n). O emprego de heteroestruturas tipo multicamadas envolvendo polímeros condutores tem gerado dispositivos com eficiências de aproximadamente 3%. Nestes, o princípio fotovoltaico é baseado na transferência de carga foto-ionizada de uma espécie doadora para uma espécie receptora. <sup>11</sup>

Outra forma de converter energia solar em energia elétrica é através de uma célula que usa nano partículas em sua fabricação, conhecida na literatura como célula de Grätzel, célula solar fotoquímica, ou ainda célula solar nano cristalina sensibilizada por corante (CSNS). Este dispositivo de conversão de energia utiliza nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), de baixo custo em comparação com o silício, que é usado em células convencionais. <sup>17</sup>

#### 3.2 - Semicondutores e o efeito fotovoltaico em junções p-n

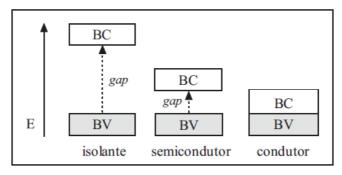
De forma geral, os semicondutores podem ser considerados como materiais que se situam entre os metais e os isolantes, ou seja, não são bons e nem maus condutores. A condutividade elétrica dos semicondutores pode ser explicada por meio das bandas de energia que são uma extensão do conceito de níveis de energia. Dentro de um átomo, os elétrons possuem orbitais bem definidos e localizados já que a energia é bem determinada, uma vez que eles só podem ter valores discretos de energia. Para se estudar átomos com vários elétrons, a mecânica quântica fornece a noção de estado quântico. Para um determinado nível de energia, o número de ocupação dos elétrons não pode ser superior ao número de estados quânticos. O princípio de exclusão de Pauli afirma que apenas um único elétron pode ocupar um dado estado quântico.

Considerando agora um sólido formado por N átomos de um elemento em rede cristalina, os níveis de energia dos átomos sofrerão influência pela proximidade dos níveis de todos os átomos vizinhos. O resultado é que cada nível passa a ter N níveis de energia em sua proximidade. Ocorre assim, o surgimento de bandas de energia.

Nos semicondutores, as bandas de energia de maior interesse são as de valência (BV) e a de condução (BC), originadas respectivamente pelas camadas de valência e pela camada superior a ela. Entre essas duas bandas existe a banda proibida (BP), na qual, não existe nenhum estado quântico, cuja largura da banda proibida se chama *banda gap* (BG). Nas condições ambiente de temperatura e pressão, os valores das BG de alguns condutores são conhecidos como: 0.66 eV para o Ge, 1.20 eV para o Si, 1.42 eV para o GaAs, 3.0 para o TiO<sub>2</sub> (rutilo) e 3.20 eV para o TiO<sub>2</sub> (anátase)<sup>18,19,20</sup>.

Uma forma de se classificar os materiais é através de suas condutividades. Materiais condutores possuem condutividade entre  $10^6$  e  $10^4$   $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup>. O modelo de bandas descreve o comportamento de três tipos de materiais através do preenchimento relativo dos estados de energia relacionados à estrutura eletrônica do material e a diferença de energia entre estados ocupados e livres. Nos isolantes a BG possui magnitude maior do que um semicondutor, já um material classificado como condutor não apresenta BG no diagrama de energia. A figura 2 mostra os diagramas de bandas de energia para os três casos<sup>21</sup>.

**Figura 2** – Diagrama de bandas de energia para materiais isolantes, semicondutores e condutores.

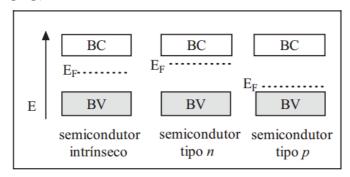


Fonte: Próprio autor.

Os semicondutores classificam-se em dois grupos: Os intrínsecos e os extrínsecos. Os intrínsecos são caracterizados por apresentar o nível de energia de Fermi no meio da BG, são semicondutores com formação cristalina natural, teoricamente sem imperfeições. Já os extrínsecos são os que são dopados por impurezas adicionadas em sua rede cristalina e podem ser do tipo p e do tipo n. O funcionamento de uma célula

solar baseia-se no efeito fotovoltaico que ocorre principalmente em semicondutores dopados.

**Figura 3 -** Diagrama de bandas de energia para semicondutores intrínsecos e extrínsecos (tipo n e tipo p).



Fonte: Próprio autor.

A distribuição eletrônica é descrita pela estatística de Fermi-Dirac que é representada por:

$$P_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_n - \mu}{K_B T}\right)}$$
(1)

onde  $P_n$  é a probabilidade que um elétron tem de ocupar um nível com energia  $E_n$ ,  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $\mu$  o potencial químico do elétron e T a temperatura absoluta. Para T=0,  $P_n$  vale 1 se  $E_n < \mu$  e vale 0 se  $E_n > \mu$ . Isto é justamente a definição da energia de Fermi ( $E_F$ ), ou seja  $E_F = \mu(T=0)$ . Para T $\neq 0$  a probabilidade do nível com  $E_n = \mu$  estar sendo ocupado por um elétron é  $P_n = 1/2$ . O nível de Fermi do semicondutor depende da concentração dos portadores de carga no material, ou seja, do seu grau de dopagem.

Na temperatura de zero Kelvin, a BV de um semicondutor fica preenchida completamente por elétrons e a BC fica vazia. Entre essas duas bandas está a BP que os elétrons não podem ocupar. Portanto, não há portadores de carga e o material é isolante para T=0 K. Uma quantidade mínima de energia é necessária para que um elétron passe da BV para a BC, que tem valor constante e característico para cada semicondutor.

A propriedade crucial para as células fotovoltaicas é a possibilidade de fótons com energia maior do que a energia da BG excitarem elétrons para a BC. Esse efeito pode ser observado em semicondutores intrínsecos, mas não garante por si só o funcionamento de células solares. Para obtê-las de forma eficiente, é necessário o uso de

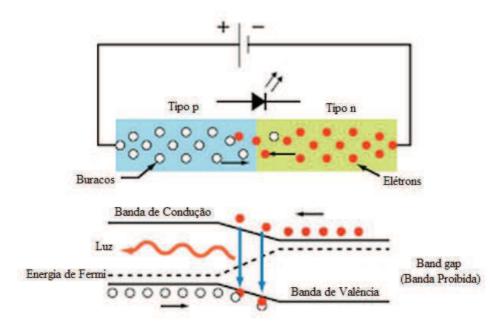
semicondutores dopados, para que os elétrons excitados possam ser coletados, gerando uma corrente útil. Os elementos químicos pertencentes ao grupo IV–A da tabela periódica, como o silício e o germânio, possuem como principal característica a presença de quatro elétrons de valência que se acoplam aos vizinhos em ligações covalentes, formando uma rede cristalina. Adicionando–se átomos pertencentes ao grupo V–A ou pentavalentes, como o fósforo e o arsênio, haverá um elétron em excesso nas ligações covalentes, ficando fracamente ligado a seu átomo de origem. Nesse caso, uma pequena quantidade de energia pode liberar este elétron para a BC, algo em torno de 0,02 eV. O fósforo é um dopante doador de elétrons. Esses semicondutores dopados chamam-se tipo n<sup>22</sup>.

Se, por outro lado, forem introduzidos elementos do grupo III–A da tabela periódica, como índio e o boro, haverá falta de um elétron nas ligações covalentes com os átomos da rede. Essa falta de elétron é denominada buraco. Semicondutores dopados, desta forma, são chamados tipo p. O boro é considerado um aceitador de elétrons ou um dopante p<sup>23</sup>.

Nas células solares convencionais o semicondutor mais usado é o silício, um elemento tetravalente em rede cristalina. Ao se adicionar átomos dopantes com três elétrons de valência, aparecem buracos (níveis vazios na BV) para equilibrar os átomos da rede. A presença de buracos caracteriza o silício semicondutor tipo p, onde a BV não é completamente preenchida. Se por outro lado se adicionar átomos dopantes com cinco elétrons de valência, haverá elétrons em excesso que vão para a BC. A presença de elétron na BC caracteriza o silício semicondutor tipo n.

A energia de Fermi do semicondutor tipo n é maior do que a do semicondutor tipo p. Na construção de uma célula solar de silício, ambos os tipos de semicondutores são empregados, formando uma junção p-n. Nessa junção, os elétrons livres do lado n passam para o lado p, onde encontram os buracos. Os dois se aniquilam ocorrendo assim, um acúmulo de elétrons no lado p, que passa a ficar negativamente carregado. O processo inverso ocorre no lado n, que se torna positivo. Este acúmulo de cargas aprisionadas na interface de contato cria um campo elétrico que eventualmente leva a um equilíbrio da passagem de cargas de um lado para o outro, como mostra a figura 4.

**Figura 4** – Representação esquemática do efeito fotovoltaico em uma junção p-n.



Fonte: Próprio autor.

#### 3.3 – Filmes finos

Filmes finos são películas extremamente finas da ordem de alguns nanômetros e que tem grande destaque nos campos emergentes da tecnologia. Foi o desenvolvimento de técnicas aplicado à ciência dos materiais, na fabricação desses filmes que, sem dúvida, ocorreu o grande avanço tecnológico que se experimenta atualmente. Dependendo da aplicação desejada, eles podem ser feitos de metais isolantes, semicondutores ou supercondutores<sup>24</sup>. Inúmeras aplicações tecnológicas que utilizam filmes finos estão os dispositivos fotoluminescentes, dispositivos optoeletrônicos e sensores.

Diversas são as técnicas descritas na preparação de filmes, todas elas envolvem uma fonte de material chamado substrato, que pode ser o próprio material a ser depositado ou um precursor que será posteriormente convertido no material de interesse. As propriedades superficiais do substrato tais como tipo de superfície, composição, condutividade térmica, estabilidade térmica e porosidade são de grande importância no resultado final do processo, pois é onde se cria uma interface com o filme que terá um papel fundamental em sua adesão. Os filmes são crescidos em temperaturas relativamente baixas no interior de câmaras a vácuo <sup>25</sup>.

Atualmente, é possível evacuar câmaras com volumes tão baixos, que possibilita fabricar filmes finos através da deposição de camadas individuais de átomos ou moléculas. As técnicas utilizadas no processo são feitas em três etapas. Na primeira, os materiais que servem de matéria-prima são fragmentados em átomos neutros, íons ou moléculas, isso pode ser feito através da ação de fontes térmicas, plasma, laser ou por bombardeio com elétrons ou íons acelerados. A segunda etapa consiste em transportar na direção do substrato o vapor formado pelos fragmentos da matéria-prima. Na última etapa, os fragmentos depositados no substrato interagem química e fisicamente, resultando no filme desejado<sup>25</sup>.

Uma das técnicas mais sofisticadas é a epitaxia de feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) que consiste de uma câmara de alto vácuo, onde dentro dela estão fontes individuais com substâncias dos elementos que formaram o material desejado. Ao ser aquecida, a substância cria um vapor sob pressão no interior da fonte e através de um orifício, é ejetado no vácuo produzindo um feixe atômico ou molecular que incide sobre o substrato. Tendo um controle preciso sobre o movimento das fontes e da taxa de evaporação, consegue-se construir filmes cristalinos de alta qualidade. Neste método é possível fabricar cristais com mudanças abruptas de composição formando multicamadas, super-redes ou poços quânticos.

O sistema GaAs e (GaAl)As, de grande importância na optoeletrônica, é construído através da MBE, com ele é possível depositar epitaxialmente camadas As sobre um substrato cristalino de GaAs, com concentrações x exatas. O método MBE é mais utilizado no meio acadêmico. Um método alternativo é a deposição química por vapores organometálicos (*Molecular Organical Chemical Vapour Depositation* – MOCVD), com fontes líquidas, que apresenta uma maior flexibilidade e custo reduzido com relação ao MBE. Este último é mais utilizado na indústria por permitir o crescimento de várias e grandes amostras simultaneamente<sup>25</sup>.

#### 3.3.1 – Técnicas de deposição de filmes semicondutores

1. Técnicas cerâmicas (Silk Screen e Painting)

O *Painting* envolve a diluição do pó semicondutor em um solvente. Em seguida é feita a pintura no substrato com o pó dissolvido, de tal forma que o semicondutor diluído seja espalhado sob a superfície do substrato. A seguir deve-se utilizar alguma técnica de secagem para que o solvente evapore e o filme sólido fique depositado no substrato.

O método *Silk-Screen* é largamente utilizado na pintura de tecidos, e pode também ser empregado para a deposição de filmes. A técnica consiste em formar um colóide onde o pó do semicondutor é diluído em algum solvente e em seguida essa dispersão coloidal é espalhada sobre uma tela com pequenos furos que está posta sob o substrato onde se deseja depositar o filme. A solução passa pelos furos e atinge o substrato formando uma superfície relativamente homogênea, melhor inclusive do que a obtida com o *Painting*<sup>26</sup>.

#### 2. Técnicas Químicas (Deposição Química e Spray Pirólise)

A deposição química é usada principalmente na preparação de calcogenetos de chumbo e semicondutores do tipo II-IV e IV-VI. Os filmes são formados pelas reações entre os íons metálicos, sulfetos e selenetos<sup>26</sup>. Estes estão presentes, por exemplo, na solução proveniente da hidrólise da tiuréia (para o CdS) ou selenosulfatos (para CdSe).

A técnica Spray pirólise consiste na deposição de uma solução líquida no substrato através de um dispositivo de spray, sob aquecimento<sup>23</sup>. A 'solução líquida' no caso dos semicondutores, pode ser obtida da mesma forma que nas técnicas cerâmicas, o diferencial é que geralmente os filmes depositados dessa forma necessitam de tratamento térmico ou de uma forma rápida para a evaporação do solvente.

#### 3. Deposição de vapores químicos (CVD e MOCVD)

A deposição de vapores químicos (CVD *Chemical Vapor Deposition*) e a deposição de vapores químicos organometálicos (MOCVD *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) são técnicas em que os gases que contém os elementos que formarão o filme são transportados para o substrato por um fluxo de gás inerte purificado. Na superfície aquecida do substrato ocorrem reações que formam o semicondutor. A diferença entre as técnicas está no tipo de gás que contém os elementos do semicondutor a ser formado. Enquanto a técnica CVD usa gases inorgânicos, a técnica MOCVD usa gases organometálicos <sup>26</sup>.

#### 4. Técnicas de vácuo (Evaporação, Sputering e MBE)

A evaporação é a técnica de vácuo mais comum, e usa o próprio semicondutor ou seus elementos componentes para a preparação do filme.

Na técnica *Sputering*, um alvo do material a formar o filme é atingido continuamente por íons de um gás contido em uma câmara de vácuo. A colisão dos íons

com átomos da superfície do alvo faz com que esses últimos ganhem energia suficiente para superar a energia de ligação e sejam ejetados em direção ao substrato, onde formam o filme.

Na Epitaxia de Feixe Molecular (MBE *Molecular Beam Epitaxy*) os materiais são evaporados de diferentes fornos em cima de um substrato aquecido. Portas (*shutters*) na frente desses fornos controlam qual material atinge o substrato, e a temperatura dos fornos controla a razão de deposição. A máquina de MBE permite que sejam utilizadas técnicas para monitorar o crescimento do filme<sup>26</sup>.

#### 5. Técnicas eletrolíticas (Eletrodeposição Catódica e Anodização)

Nas técnicas eletrolíticas, os elementos dos filmes a serem formados se encontram no substrato ou dissolvidos em soluções líquidas (eletrólito). Na eletrodeposição catódica, a deposição do filme no substrato ocorre após uma ou mais reduções nos componentes do semicondutor, contidos no eletrólito<sup>26</sup>. Na anodização, o componente mais eletropositivo (metálico) do semicondutor é anodizado em um eletrólito que contenha o elemento mais eletronegativo na forma reduzida.

#### 3.4 – Células de Grätzel

É uma célula que usa nanopartículas em sua fabricação, também conhecida como célula solar fotoquímica ou ainda célula solar nanocristalina sensibilizada por corante, originalmente desenvolvida pelo grupo de Grätzel em Lausanne, Suíça.

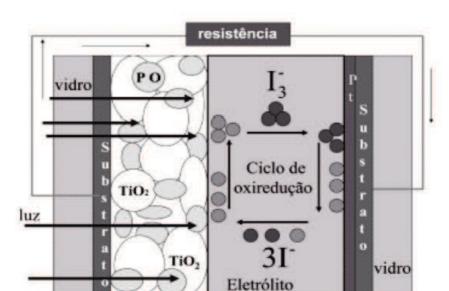
A primeira vantagem deste tipo de célula é que seu principal componente é o TiO<sub>2</sub>, o qual é barato e fácil de ser obtido, tornando os custos de fabricação mais baixos quando comparados com o silício, que é usado em células convencionais <sup>12,27,28</sup>. Porém, algumas desvantagens podem ser observadas como a durabilidade reduzida, apresentando uma vida útil de 3 a 5 anos e eficiência limitada em torno de 5%<sup>29</sup>.

A célula opera por um processo semelhante em muitos aspectos a fotossíntese, processo pelas quais as plantas verdes geram energia química a partir da luz solar. A célula opera usando um corante orgânico para absorver a luz em diferentes regiões do espectro eletromagnético. Este corante então "injeta" elétrons no semicondutor de TiO<sub>2</sub> que realça a foto voltagem e foto corrente características da célula solar.

Uma célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (CNSC) é composta de duas pequenas placas de vidro, recobertas por óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) ou material

similar. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são depositadas sobre o lado condutor de um desses vidros e são então sinterizadas, adquirindo características de um semicondutor nano poroso de elevada área superficial. Essa superfície é dopada com um corante sensibilizador. Na outra placa de vidro, formando o eletrodo positivo da célula, é depositada sobre a face condutora uma fina camada catalisadora de platina ou grafite. As faces condutoras e semicondutoras são colocadas em contato através de um eletrólito líquido não aquoso contendo o par iodo/tri-iodeto. No final da fabricação, a célula é selada para evitar vazamento do eletrólito<sup>27</sup>.

A figura 5 mostra um esboço de uma CSNS dando ênfase aos elementos constituintes e ao ciclo do iodo no eletrólito. Este processo eletroquímico é regenerativo, com perda de parte da energia produzida através de recombinação de cargas<sup>27</sup>.



**Figura 5** – Célula solar de Grätzel e seus elementos constituintes <sup>27</sup>.

Uma vez que a luz incide sobre a célula, esta é absorvida por uma monocamada do corante adsorvido quimicamente na superfície do material semicondutor em contato com o eletrólito. Após o corante ter sido excitado por um fóton, este está apto a transferir um elétron para a BC (semicondutor tipo n) ou um buraco para a BV (semicondutor tipo p). O primeiro processo é denominado injeção de elétrons e o corante age como um doador de elétrons. O segundo processo é denominado injeção de buracos e o corante age como um receptor de elétrons<sup>11</sup>.

Quando a luz solar atinge a superfície nanoporosa de uma CSNS, ela encontra uma grande área de absorção. A área das nanoparticulas de TiO<sub>2</sub> e da ordem de

68m²/cm³ . O que faz com que se obtenha uma alta eficiência na injeção de elétrons do corante, que estão na superfície, para a BC do TiO<sub>2</sub>. O elétron e então separada da carga positiva no corante orgânico.

A quantidade de energia necessária para injetar um elétron diretamente da BV do TiO<sub>2</sub> para a sua BC e de 3 eV, que é o limite que diferencia um semicondutor de um isolante<sup>27</sup>. A energia em função do comprimento de onda e calculada pela equação 2:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{2}$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz ,  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado e v é a frequência. Para que o elétron ultrapasse os 3.0 eV da banda proibida, é necessário um comprimento de onda máximo  $\lambda_m = 415$ nm.

Essa quantidade de energia está muito próxima da região de luz ultravioleta, o que significa que se torna difícil fazer com que o elétron seja ejetado e ultrapasse uma banda proibida tão extensa. Por isso, e introduzido um corante no semicondutor, ele absorve fótons visíveis, pois contem níveis de energia na banda proibida, entre a BC e a BV do TiO<sub>2</sub>.

Desta forma, um elétron do corante pode ser injetado na BC com uma quantidade de energia menor que a banda proibida do  $TiO_2$ . A injeção ocorre na escala de tempo de pico segundos. Ao saltar para a BC, cada elétron deixa um buraco no corante que e preenchido muito rapidamente pelos elétrons que estão no eletrólito. Com isso os íons de iodo  $\Gamma$  doam elétrons para o corante, oxidando-se para  $I_3^-$ , e no contra eletrodo, os elétrons depois de percorrerem um circuito externo onde liberam energia, provocam a redução em sentido inverso. O  $I_3^-$  e convertido em  $3\Gamma$ , completando assim o ciclo de oxi-redução do eletrólito e o ciclo do elétron na célula.

#### 3.5 - Porfirinas

A palavra Porfirina teve origem na Grécia antiga, e designa pigmentos de colorido intenso. Este termo por sua vez, deriva da palavra grega *porphura*, usada para descrever sua cor púrpura<sup>30</sup>.

As porfirinas têm em comum a subestrutura macrocíclica, denominada anel porfirinico, que consiste de quatro anéis pirrólicos unidos por ligações metínicas, é constituída por 20 átomos de carbono e 4 átomos de nitrogênio, como mostra a figura 6. As diferenças estruturais na série de porfirinas decorrem do grau de insaturação dos

anéis, na composição das cadeias laterais anexadas aos anéis pirrólicos e nas posições axiais do macrociclo<sup>30,31,32</sup>.

**Figura 6** – Representação da estrutura base do anel porfirinico<sup>33</sup>.

A diferenciação estrutural e química se deve aos substituintes nas posições meso e/ou β-pirrólica dependendo da posição dos grupos incorporados a molécula<sup>30</sup>.

Moléculas de porfirinas podem formar complexos com íons metálicos por coordenação através dos quatro átomos de nitrogênio pirrólicos, no entanto, muitas existem naturalmente sob a forma não metalada, possuindo uma alta hidrofobicidade<sup>30</sup>. Quando se produz a substituição dos dois átomos de hidrogênio centrais por um átomo metálico passamos a ter uma porfirina metalada. Este tipo de modificação do anel porfirinico leva a alterações radicais do comportamento da porfirina a todos os níveis, alterações essas que por sua vez são fortemente dependentes do próprio metal introduzido<sup>32</sup>.

A presença de um metal no centro porfirinico, afeta as suas características, devido ao fato de haver um rearranjo de orbitais moleculares, o que provoca uma mudança de simetria do anel da porfirina<sup>30</sup>.

Esta classe de compostos possui um sistema eletrônico altamente conjugado, formado por 22 elétrons  $\pi$ . Devido a esta alta conjugação, as transições eletrônicas encontram-se na faixa do visível e UV próximo, apresentando propriedades ópticas não lineares, tais como a absorção de dois fótons e refração não linear<sup>30</sup>.

As porfirinas e seus derivados apresentam propriedades fotoquímicas, eletroquímicas e catalíticas de grande interesse, com aplicação relevante em diversas áreas como na medicina e em química 30,31,32.

O estudo das propriedades fotofísicas e fotoquímicas desses compostos despertou o interesse científico, devido principalmente a forte absorção de luz na região

do visível, assim como as suas propriedades ópticas dos estados excitados, permitindo sua aplicação em dispositivos que envolvem a captação da luz solar <sup>30,32,33</sup>.

#### 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 – Deposição da camada de óxido de estanho dopada com flúor (SnO2:F)

#### 4.1.1 – Preparo das soluções

Para o crescimento do filme fino de  $SnO_2$  dopado com flúor, foram usadas duas soluções:

Tabela 1 – Solução de Fluoreto de Amônia em Água destilada.

| Solução A      |            |  |
|----------------|------------|--|
| Componentes    | Composição |  |
| Água destilada | 25 mL      |  |
| NH4F           | 1,65 g     |  |

Fonte: próprio autor.

Tabela 2 – Solução de Cloreto de Estanho em Ácido Clorídrico.

| Solução B   |            |  |
|-------------|------------|--|
| Componentes | Composição |  |
| SnCl2.2H2O  | 11 g       |  |
| HC1         | 25 mL      |  |

Fonte: próprio autor.

A solução de cloreto de estanho (marca Dinâmica) em ácido clorídrico P.A. (marca Vetec), apresenta uma coloração amarelada quando seus componentes são misturados, e assim, deve ser levada para aquecimento (150°C) sob agitação magnética até que a solução se torne límpida, o que leva cerca de 20 minutos. Uma vez límpida, a solução B pode ser misturada com a solução A. A solução resultante da mistura (A+B) é a que será usada durante a aplicação no substrato (solução precursora).

#### 4.1.2 – Sistema de aquecimento

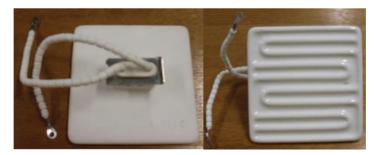
Em vista dos componentes de alto grau corrosivo e grande poder de oxidação, não foi possível o uso de sistemas de aquecimento baseados em elementos resistivos

tradicionais, uma vez que o uso recorrente do equipamento operando em elevada temperatura e sofrendo influência de atmosfera tão agressiva iria destruir as resistências.

Dessa forma, foi necessário o arranjo de um sistema que fosse capaz de resistir à atmosfera corrosiva e oxidante gerada pelos reagentes utilizados nas soluções, mas que fosse capaz de chegar e manter a temperatura de operação requerida para a deposição dos filmes de SnO<sub>2</sub>.

A solução encontrada foi a remoção das resistências de uma mufla e a conexão de um elemento baseado em aquecimento infravermelho (marca Higer, 500W, 220V) protegido por um material cerâmico, como mostra a figura 7. Assim, foi possível manter as características essências para o funcionamento do sistema, representado pela figura 8, como: o aquecimento em temperaturas elevadas (resistência infravermelho), capacidade de manter a temperatura do sistema (material isolante de revestimento da mufla), controle da temperatura pelo sistema da própria mufla (não forem necessárias modificações) e proteção das resistências (material cerâmico que as reveste).

**Figura** 7 – Resistência infravermelha revestida por material cerâmico.



Fonte: próprio autor.

Figura 8 – Sistema de aquecimento montado (mufla e resistência infravermelha).



Fonte: próprio autor.

### 4.1.3 – Processo de deposição por spray-pirólise

Os substratos usados foram lâminas de vidro (marca Precision, dimensões 20mm x 76mm x 1.1mm) para microscopia, exibidas na figura 9, que não possuem características condutoras. As lâminas passaram por um processo de limpeza, onde foram lavadas com bastante água e detergente (para remoção de gordura e sujeira), com água destilada e, em seguida, foram mergulhados em álcool isopropílico. Uma vez secos, os vidros foram colocados sobre uma cerâmica para serem levados ao sistema de aquecimento.



Figura 9 – Lâmina de vidro utilizada como substrato.

Fonte: próprio autor.

Quando a temperatura no interior do forno se encontrava em torno de 400°C, os vidros foram colocados em seu interior para passarem por um pré-aquecimento. Na temperatura de 600°C iniciou-se a aplicação da solução precursora (A+B) mencionada anteriormente.

Uma vez que a temperatura de 600°C foi registrada, removeu-se o suporte cerâmico contendo os vidros do interior do forno que foram levados para capela. Lá ocorreu a aplicação da solução nos vidros através de um atomizador (marca Arprex, modelo alfa 4 com mistura interna e bico de 3mm), operando com pressão de sete bar. Após a aplicação, o suporte retornou ao forno para aquecimento por dois minutos na temperatura de 600°C, esse processo se repetiu até o uso de todo o volume da solução (50mL) que correspondeu a 4 ciclos de aplicação, totalizando 16 aplicações (tabela 3).

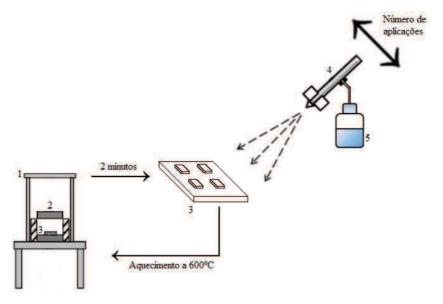
**Tabela 3** – Esquema de aplicação da solução sobre o vidro.

| Ciclo de aplicação | 1° | 1  | 2° |    |    |    |    | 3° |    |     |     |     |     | 4°  |     |     |
|--------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Nº da aplicação    | 1ª | 2ª | 3ª | 4ª | 5ª | 6ª | 7ª | 8ª | 9ª | 10ª | 11ª | 12ª | 13ª | 14ª | 15ª | 16ª |
| Aplicações         | 3  | 6  | 6  | 9  | 9  | 9  | 9  | 9  | 9  | 9   | 9   | 12  | 12  | 12  | 12  | 12  |

Figura 10 – Spray atomizador usado na deposição de SnO<sub>2</sub>.



Figura 11 – Representação esquemática do Processo de deposição por spray pirólise.



Onde: 1 – Forno (sistema de aquecimento), 2 – Resistência de infravermelho, 3 – Suporte contendo os vidros, 4 – Spray atomizador e 5 – Solução precursora (solução A + solução B).

Fonte: próprio autor.

Após o término das aplicações, como mostrado na figura 11, o suporte cerâmico contendo os vidros foi levado para o interior da capela onde passou a ser resfriado em temperatura ambiente, mas com o sistema de exaustão da capela ainda ligado.

Vale ressaltar a necessidade do uso de todos os equipamentos de proteção individual (EPI), como jalecos, luvas, óculos de proteção e máscara de vapor químico, apesar do uso da capela, uma vez que o material usado é tóxico e durante a aplicação da solução no vidro aquecido pôde-se observar a formação de uma névoa densa, de odor forte e irritante aos olhos e garganta.

# 4.2 – Deposição da camada de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

O óxido de titânio na forma de pó (marca Dinâmica), para seu uso foi necessário manipulá-lo para que ficasse em solução ou sob a forma pastosa. Foram testadas diferentes combinações de componentes para a camada de TiO<sub>2</sub> e diferentes formas de aplicação.

## 4.2.1 – Preparo da mistura de TiO<sub>2</sub>

Para o utilização da camada de TiO<sub>2</sub> foram testados diferentes combinações dos componentes em sua constituição, exibidos na tabela 4, porém, com a massa e volume fixados para cada uma das misturas, mostradas na tabela 5, sendo elas:

**Tabela 4** – Combinações testadas na camada de TiO<sub>2</sub>.

| Componentes            | Óxido de Titânio | Triton X | Vinagre | Ácido Acético | Prata | Corante | Mistura |
|------------------------|------------------|----------|---------|---------------|-------|---------|---------|
| Constituinte da camada | +                | +        | +       | -             | -     | -       | A       |
|                        | +                | +        | +       | -             | +     | =       | В       |
|                        | +                | +        | +       | 192           | -     | +       | C       |
|                        | +                | +        | +       | _             | +     | +       | D       |
|                        | +                | +        | -       | +             | +     |         | E       |
|                        | +                | +        | -       | +             | -     | +       | E       |
|                        | +                | +        | -       | +             | +     | +       | G       |
|                        | +                | +        | -       | +             | _     | _       | н       |

Fonte: próprio autor.

**Tabela 5** – Composição das misturas para a camada de TiO<sub>2</sub>.

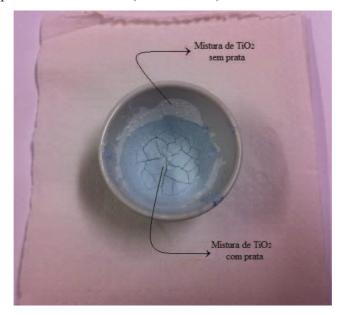
| Componentes      | Quantidade       |
|------------------|------------------|
| Óxido de Titânio | 0,6 g            |
| Triton X         | 250 μL           |
| Vinagre          | 250 μL           |
| Ácido Acético    | 250 μL           |
| Prata            | 0,06 g (10% m/m) |
| Corante          | 250 μL           |

Fonte: próprio autor.

Dependendo da espessura da camada de óxido desejada, pode-se aumentar ou diminuir a quantidade de solvente (vinagre ou ácido acético), alterando a consistência da mistura resultante, a figura 12 representa a mistura preparada após 48 horas. Nos testes realizados foram utilizados os vinagres de álcool (marca Regina, 500mL) e de

vinho branco (marca Minhoto, 500mL). Quando se desejava uma mistura menos consistente, ou seja, mais liquida, utilizou-se o dobro de solvente.

**Figura 12** – Mistura resultante da adição dos componentes para a aplicação da camada de TiO<sub>2</sub> após um período de 48 horas (mistura seca).

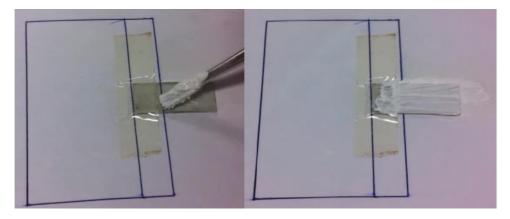


Fonte: próprio autor.

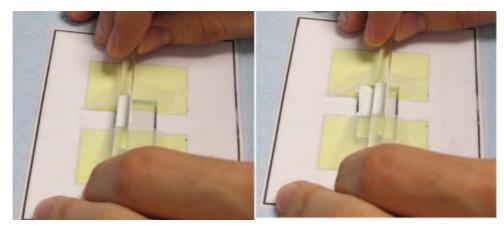
#### 4.2.2 – Aplicação da mistura de TiO<sub>2</sub> no vidro condutor

Uma vez que as misturas encontravam-se preparadas foi necessário que a área de aplicação fosse demarcada, para isso foi utilizada uma fita adesiva ao redor da região desejada, então foram usados dois instrumentos para espalhar a mistura sobre a superfície do vidro condutor, um pincel (figura 13) e um bastão de vidro (figura 14).

**Figura 13** – Aplicação da camada de TiO<sub>2</sub> no vidro condutor utilizando um pincel.



**Figura 14** – Aplicação da camada de TiO<sub>2</sub> no vidro condutor utilizando um bastão de vidro.



Após aplicação da camada, as amostras ficaram em repouso por meia hora, e levadas para aquecimento por mais meia hora a temperatura de 400°C.

# 4.3 - Preparo e aplicação da solução púrpura

A mesoporfirina, corante utilizado, foi cedida pelo Laboratório de Produtos e Tecnológica em processos (LPT) na forma de pó. Para que fosse possível manuseá-la mais facilmente, a mesma foi dissolvida em clorofórmio, e a solução, com composição de acordo com a tabela 6, contendo o corante dissolvido foi utilizada em diferentes técnicas de aplicação. Pôde se observar que a mesoporfirina dissolveu com bastante facilidade em pequenas quantidades de clorofórmio, mas era necessária uma quantidade mínima de solução para haver imersão das amostras, assim, optou-se pelo uso de um volume maior de solvente (15mL).

**Tabela 6** – Composição da solução púrpura (mesoporfirina em solução).

| Solução púrpura |            |  |  |  |  |  |
|-----------------|------------|--|--|--|--|--|
| Componentes     | Composição |  |  |  |  |  |
| Clorofórmio     | 15 mL      |  |  |  |  |  |
| Mesoporfirina   | 0,0341 g   |  |  |  |  |  |

A solução de mesoporfirina, representada pela figura 15, foi mantida em recipiente vedado para minimizar a evaporação do clorofórmio e em ambiente escuro para evitar a reação com a luz.

Figura 15 – Solução púrpura de mesoporfirina dissolvida em clorofórmio.

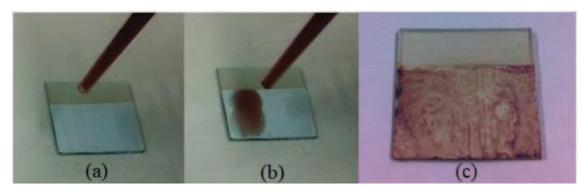


Fonte: próprio autor.

# 4.3.1 – Aplicação do corante por gotejamento

Foram realizadas seis aplicações da solução de clorofórmio contendo mesoporfirina dissolvida. Em cada aplicação foram utilizadas 250 µL da solução de tonalidade púrpura, com o intervalo de tempo suficiente entre as aplicações para que a solução aplicada sobre a superfície de óxido de titânio secasse. A figura 16 ilustra a aplicação da solução por gotejamento.

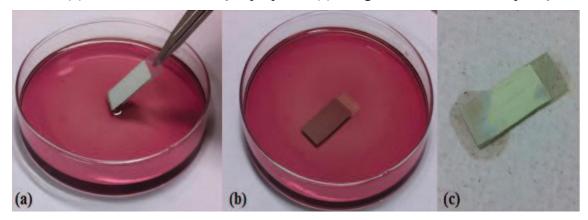
**Figura 16** – Demonstração da aplicação por gotejamento, (a) vidro contendo camada de TiO<sub>2</sub>, (b) aplicação do corante através de gotas e (c) vidro após a volatilização do clorofórmio.



#### 4.3.2 – Aplicação do corante por imersão

Foi utilizado um volume de 15 mL da solução de mesoporfirina para imersão do vidro condutor contendo a camada de óxido de titânio. O vidro ficou imerso por trinta segundos e, após esse tempo o vidro foi retirado da solução e permaneceu em repouso por dois minutos para garantir que o solvente evaporasse. Esse processo de imersão e secagem foi realizado num total de seis vezes. A figura 17 ilustra a aplicação da solução por imersão.

**Figura 17** – Demonstração da aplicação por imersão, (a) início da imobilização do corante, (b) vidro imerso em solução púrpura e (c) secagem do vidro entre as aplicações.



Fonte: próprio autor.

# 4.3.3 – Adição de mesoporfirina na mistura de TiO<sub>2</sub>

Como descrito na subseção 4.2.1, uma mistura de óxido de titânio foi preparada, seguindo a descrição de reagentes da tabela 4 (mistura D) e com composição de acordo com a tabela 5. A mistura resultante foi aplicada sobre a superfície de um vidro condutor (vidro com uma camada de SnO<sub>2</sub>:F).

Após aplicação, o vidro foi aquecido por 24 horas em temperatura de 50°C em uma chapa de aquecimento (marca Fisatom, modelo 752A, série 1247820, 650W, 60Hz e 230V).

#### 4.4 – Eletrólito

O eletrólito foi obtido a partir do preparo de duas soluções: Solução 0,5 M de KI (iodeto de potássio) e solução 0,05 M de I<sub>2</sub> (iodo) em água destilada. Para isso, foram

pesadas as massas de 266,006g KI e 3,17g de I<sub>2</sub>, que foram adicionadas em um balão volumétrico de 250 mL. A solução foi guardada em ambiente escuro para evitar a degradação pela luz, a figura 18 ilustra o eletrólito preparado.

**Figura 18** – Solução de eletrólito (par I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>).

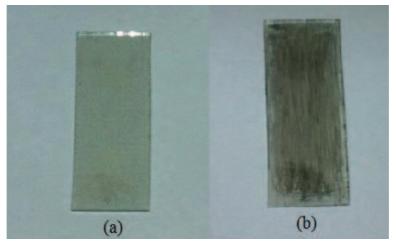


Fonte: próprio autor.

### 4.5 – Contra eletrodo

Como contra eletrodo foi utilizado um vidro condutor (vidro com camada de SnO<sub>2</sub>:F depositada) com uma camada de carbono aplicada sobre a superfície do vidro, isto se faz necessário, visto que, o óxido de estanho tem condução tipo n e aplicando o grafite, ele passa a ter condução tipo p. Logo na montagem final tem-se uma junção do tipo p-n. A aplicação de carbono ocorreu pelo atrito de grafite na superfície do vidro condutor. A figura 19 ilustra o vidro condutor antes e após a aplicação de carbono na sua superfície.

**Figura 19** – Contra eletrodo (vidro condutor com camada de carbono na superfície), (a) Vidro condutor e (b) Vidro condutor após aplicação de carbono.



#### 4.6 – Caracterização do material

#### 4.6.1 – Características do vidro condutor e da camada de óxido de titânio

Amostras contendo as camadas aplicadas sobre a lâmina de vidro foram analisadas para determinação de suas características quanto a:

- Resistência elétrica: As medidas de resistência elétrica foram feitas com multímetro digital, modelo VA-18B da PC Link, com adaptações de alumínio para a região de contato com o vidro.
- Transmitância e absorbância: As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro de marca Ocean optics USB 2000+. As analises foram feitas pelo Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT). A medição no aparelho é realizada através do posicionamento do vidro na vertical e, perpendicularmente ao mesmo, um feixe de luz passa pelo compartimento contendo a amostra. Uma lâmina de vidro para microscopia serviu como amostra padrão (branco).
- Superfície condutora: Para análise da superfície condutora foi usado um difratômetro, modelo XPert Pro MPD Panalytical da X'Pert HighScore com tubo de cobalto, pertencente ao Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará, para comprovação da formação de um filme fino de SnO<sub>2</sub>:F. Foi usado também um microscópio ótico, marca Olympus modelo BX51M, e um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, pertencentes ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), para visualização dos filmes e demais camadas da célula solar.

#### 4.6.2 – Características da célula solar

Após a união de todas as partes, a célula é fechada com grampos de pressão e exposta a luz, artificial ou natural, para realização da medição de corrente e tensão gerada, para isso, o equipamento usado foi o multímetro digital, modelo VA-18B da PC Link (precisão de  $\pm 0.5\%$  para Icc e  $\pm 1.0\%$  para Vca).

# 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 5.1 – Sistema de aquecimento

A adaptação realizada no sistema de aquecimento (substituição das resistências tradicionais por uma resistência infravermelha protegida por uma cerâmica) se mostrou capaz de atingir a temperatura requerida de operação (600°C). Como esperado, a cerâmica que recobre a resistência cumpriu seu papel na proteção do elemento resistivo em seu interior durante as sucessivas aplicações realizadas em temperatura elevada e em atmosfera corrosiva e altamente oxidante.

Após a conexão da resistência foi realizado uma avaliação da temperatura no interior do forno para garantir que o sistema de aquecimento se comportava adequadamente junto ao sistema de controle da mufla. Para esse teste, o forno foi ligado e mantido na temperatura de 600°C (leitura fornecida pelo painel de controle do equipamento) enquanto um termopar conectado a um multímetro foi inserido em um orifício na parte inferior interna do forno na mesma altura em que as amostras ficariam. Foi observada uma pequena variação na leitura da temperatura fornecida entre os dois aparelhos, de aproximadamente 3°C, indicando que o sistema de controle da mufla se comportou de maneira adequada em relação à variação da temperatura no interior do forno.

Como o forno foi adaptado para o uso exclusivo na obtenção dos vidros com camada condutora, o mesmo ficou limitado quanto ao tempo de uso e temperatura, o tempo necessário para atingir a temperatura de operação de 600°C foi de 2 horas e meia. Então, como procedimento, o uso do forno ficou limitado a apenas um período do dia (manhã ou tarde).

#### 5.2 – Sistema de aplicação em spray

Inicialmente, duas formas de preparo para a solução precursora foram testadas, mas não houve diferença significativa quanto à resistência dos vidros condutores obtidos, assim, optou-se por utilizar um menor volume de solução precursora (oriunda da solução B mais diluída), Desta forma, menos agressiva aos equipamentos usados no procedimento mencionado na subseção 4.1.3.

Durante as primeiras aplicações foi utilizada uma bomba de flit, porém os vidros resultantes da aplicação se mostraram pouco homogêneos e com formação de bolhas e

manchas na superfície, além de apresentarem elevada resistência elétrica. O manuseio da bomba, apesar de ter como vantagem a simplicidade, não se adequou ao processo.

Durante as várias aplicações realizadas para formação do filme de SnO<sub>2</sub>:F sobre a lâmina de vidro, observou-se que a melhor posição para deposição não acontecia de forma horizontal, mas sim, com uma leve inclinação do suporte das amostras e uma pequena inclinação do dispositivo de aplicação da solução.

Foi também através de várias tentativas que se conseguiu identificar quantas aplicações por ciclo o vidro aquecido seria capaz de aguentar, uma vez que a aplicação da solução e o fluxo do ar resfriavam-no, muitas vezes ocasionando muitas vezes o escurecimento ou a formação de trincas.

O atomizador usado também precisou ser regulado para garantir uma maior vazão de líquido do que de ar, pois durante os primeiros experimentos realizados pouca solução precursora era usada. Como resultado, os vidros condutores apresentavam resistências bastante elevadas, além de algumas vezes, a vazão de ar arrastar as amostras do suporte.

Foi essencial a lavagem todo o material em contato com a solução precursora (o atomizador em especial), uma vez que a mesma tem características corrosivas e altamente oxidantes, garantindo assim, uma maior vida útil do equipamento.

#### 5.3 – Filme de SnO<sub>2</sub>:F

Após a deposição e o resfriamento do vidro, algumas mudanças características podem ser facilmente notadas, como o aspecto um pouco áspero na superfície em que houve a deposição do filme de óxido de estanho, quando comparada a superfície não exposta à solução precursora. Outra mudança observada foi que a superfície passou a apresentar uma coloração muito parecida com as cores de um arco-íris, como na figura 20.

**Figura 20** – Vidro após deposição da camada de SnO<sub>2</sub>:F.



O filme fino depositado sobre o vidro também se mostrou bastante resistente a riscos e choques mecânicos, além de não sofrer alterações visíveis após sucessivas lavagens com diferentes solventes (água, álcool e clorofórmio) e outras substâncias químicas.

#### 5.3.1 – Resistência elétrica

Foram analisadas onze amostras de vidro condutor com dimensões de 1,0 cm x 2,6 cm (largura x comprimento). Durante as medidas se observou uma grande variação de leitura da resistência quando a medição era realizada apenas com as pontas dos contatos do multímetro, assim, uma adaptação nos contatos, usando papel alumínio para aumentar a área de contato da superfície, foi utilizada para obtenção das medidas. A figura 21 ilustra a realização das medidas e dos contatos utilizados.

**Figura 21** – Leitura da resistência elétrica nos vidros condutores, (a) medida convencional, (b) adaptação usando contatos de alumínio e (c) contatos de alumínio.



Fonte: próprio autor.

Usando os contatos de alumínio não houve mais oscilação da leitura das amostras, e assim, as medidas foram obtidas sem outras adaptações, representadas pela tabela 7.

**Tabela 7** – Resistência elétrica dos vidros condutores.

| Amostra | Resistência (Ω) | Resistência (Ω/□) |
|---------|-----------------|-------------------|
| 1       | 9,8             | 3,77              |
| 2       | 18,7            | 7,19              |
| 3       | 20,8            | 8,00              |
| 4       | 20,0            | 7,69              |
| 5       | 15,8            | 6,08              |
| 6       | 15,3            | 5,88              |
| 7       | 15,4            | 5,92              |
| 8       | 16,4            | 6,31              |
| 9       | 14,3            | 5,5               |
| 10      | 12,6            | 4,85              |
| 11      | 15,2            | 5,85              |

Pode-se observar, pela tabela acima, que a resistência elétrica de filme das diferentes amostras variou entre  $3,77-8,00~\Omega/\Box$  (resistência por área de superfície). Uma possível explicação para essa variação é justificada pelo fato da aplicação da solução precursora ocorrer de forma manual, e com isso, regiões da lâmina de vidro podem receber diferentes quantidades de solução e, consequentemente, favorecendo o aparecimento de regiões com maior ou menor homogeneidade de deposição do filme, afetando diretamente a resistência elétrica medida. Os resultados obtidos de resistência dos vidros são compatíveis com os encontrados no mercado, que apresentam valores de  $7~\Omega/\Box$ ,  $8~\Omega/\Box$  e  $15~\Omega/\Box^{34}$ .

# 5.3.2 – Espectrofotometria

A figura 22 mostra a transmitância e absorbância do vidro condutor na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e infravermelho próximo (300nm-900nm).

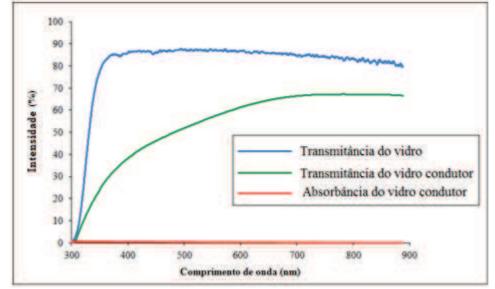


Figura 22 – Transmitância e absorbância do vidro condutor.

Através do gráfico acima se observa que há uma diferença significativa em relação a transmitância dos vidros antes e após a aplicação do filme fino de SnO<sub>2</sub>. Comparando a transmitância nos dois casos, para comprimentos de ondas superiores a 600nm, pode-se verificar uma transmitância em torno de 85% para a lâmina de vidro normal e em torno de 60% para o vidro condutor.

Como o maior percentual de transmissão de luz no vidro condutor ocorre a partir de comprimentos de onda superiores a 600nm, o ideal seria utilizar corantes que absorvam nessa mesma faixa de comprimento de onda (> 600nm), uma vez que se forem usados corantes que absorvam comprimentos de onda menores, na faixa de 400nm-500nm, por exemplo, o percentual de transmissão de luz iria variar entre 35% e 50%, limitando o processo de conversão de energia devido a uma menor transmissão de luz.

Pode se verificar também que no vidro condutor não ocorre absorção de luz ao longo de todo o espectro analisado, o que permite estimar a refletância do vidro condutor, já que a redução da transmitância no vidro só pode ter ocorrido por reflexão. Para o intervalo que apresenta um comportamento constante, como a faixa de 700nm-900nm, fica mais fácil visualizar que cerca de 60% da luz é transmitida pelo corpo, nada é absorvido, e assim, estima-se que 40% da luz é refletida.

Pode-se ainda inferir que a aplicação da camada de óxido inicialmente reduz a transmitância do vidro em baixos comprimentos de onda, mas à medida que os comprimentos aumentam há um aumento da transmitância e redução da refletância.

Os resultados obtidos de transmitância dos vidros são compatíveis com os encontrados no mercado, que apresentam valores superiores a 65% e 80% de transmissão de luz na faixa de 400-700nm<sup>34</sup>.

#### 5.3.3 – Análise em raio-x

A figura 23 mostra o resultado da análise do vidro condutor, depositado por spray pirólise, em difratômetro cuja fonte de radiação era o cobalto, o que acarreta um deslocamento de 5º no eixo horizontal.

(en) 30 40 50 60 70 80 90 Posição [\*2Theta]

**Figura 23** – Difratograma de raio-x do vidro condutor.

Fonte: próprio autor

O difratograma possui nove picos, respectivamente, nas posições de 30.83°, 39.35°, 44.11°, 60.65°, 64.25°, 72.94°, 77.97°, 94.45° e 97.50°. Para a visualização de todos os dados da amostra, ver APÊNDICE A. Com o resultado da analise do vidro condutor pôde se comparar seus dados com os dados contidos na biblioteca do programa *X'Pert HighScore plus*.

A figura 24 representa os picos da amostra do vidro condutor quando comparados com os picos padrões dos componentes referenciados no programa. Para verificação das informações completas sobre esses padrões utilizados para comparação, com códigos de referência 03-065-0297 (Sn) e 01-077-0452 (SnO<sub>2</sub>), ver ANEXO A e ANEXO B, respectivamente.

SnO2

SnO2

Posição [°2Theta]

**Figura 24** – Comparação entre os picos do vidro condutor e os picos padrões de compostos presentes na biblioteca do programa.

Fonte: Próprio autor.

Através da figura 24 observou-se que de um total de nove picos da amostra de vidro condutor (de cor laranja), todos os picos do padrão para o SnO<sub>2</sub> (cor azul) coincidem, porém apenas o quinto pico do padrão de Sn (cor vermelha) bate com o analisado. É possível que as intensidades dos picos na amostra do vidro condutor tenham sido influenciadas pela presença do flúor, justificando as diferenças entre as intensidades medidas experimentalmente e as intensidades dos picos padrões de Sn e SnO<sub>2</sub><sup>7</sup>; porém a presença de flúor não pôde ser confirmada através da análise em raio-x, uma vez que os picos padrões de todos os compostos (que apresentem uma combinação de Sn, O e F em sua fórmula) da biblioteca não coincidiram com os picos do vidro condutor.

A partir desses dados pode se inferir que a camada aplicada sobre a lâmina de vidro tem como constituintes o estanho metálico e o dióxido de estanho. De acordo com os dados fornecidos pelo programa, o SnO<sub>2</sub> depositado apresenta um sistema tetragonal.

#### 5.3.4 – Microscopia ótica

Uma amostra da lâmina de vidro para microscopia (branco) e uma amostra do vidro condutor foram analisados em um microscópio ótico para comparação dos vidros antes e após a deposição da camada condutora de óxido de estanho, ilustrados pelas figuras 25 e 26 respectivamente.

**Figura 25** – Amostra da lâmina de vidro para microscopia (branco) com ampliação de 200x.

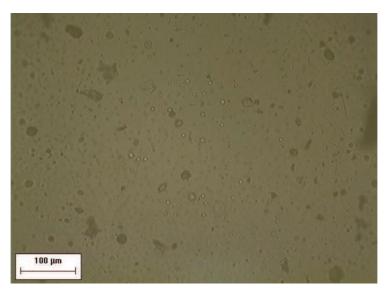
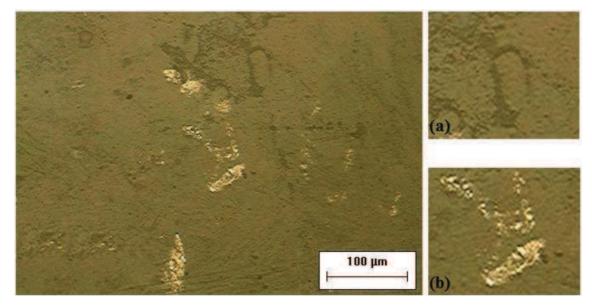


Figura 26 – Vidro condutor com ampliação de 200x.



Fonte: próprio autor.

Pode-se observar claramente que há uma diferença na coloração dos vidros, onde aquele sem a camada condutora apresentou cor branca e o vidro condutor apresentou uma tonalidade marrom.

Na figura 26, visualizam-se duas regiões bem distintas, que se destacam do cenário geral da imagem, a região (a) apresenta um aspecto em que a camada formada parece ser menos espessa e, a região (b) onde parece ter ocorrido um acumulo de material depositado, facilmente verificado pelo brilho de maior intensidade. A formação

desses tipos de regiões favorece o caminho preferencial de corrente elétrica através do vidro condutor, explicando assim o comportamento oscilatório observado na medição da resistência elétrica quando apenas a ponta dos contatos toca o vidro.

Com o aparecimento dessas regiões de possível acumulo ou pouca deposição de óxido na superfície do vidro, pode-se observar certa rugosidade na formação da camada.

A figura 27 ilustra a mesma amostra de vidro condutor, mas agora com uma ampliação de 1000x.

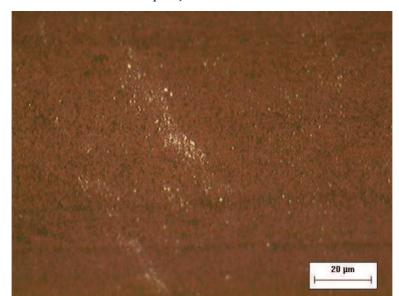


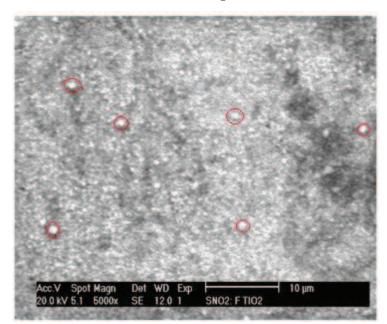
Figura 27 – Vidro condutor com ampliação de 1000x.

Fonte: próprio autor.

Com uma ampliação de 1000x pode-se verificar que a região de maior intensidade luminosa apresenta aspecto granular, mas não se observa a formação de uma rede porosa nessa escala. Pelo que foi visualizado no difratograma do vidro condutor, através da identificação de picos característicos, e seu brilho intenso semelhante ao comportamento em metais, tem-se fortes indicações de que esse granulado seja estanho metálico.

#### 5.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O vidro condutor também foi analisado em MEV, sem recobrimento, permitindo a visualização da camada de SnO<sub>2</sub>:F depositada. A figura 28 mostra a imagem da camada condutora.



**Figura 28** – MEV da camada condutora de SnO<sub>2</sub>:F.

A imagem obtida pelo MEV reforça a ideia de que a camada de óxido depositada tem um caráter rugoso, nela verifica-se a presença aglomerados esféricos de diferentes tamanhos em algumas partes do filme, provavelmente estanho metálico proveniente da aplicação manual empregada.

O MEV também foi usado para tentar estimar a espessura da camada condutora, mas o equipamento não foi capaz de registrar os dados, talvez isso tenha ocorrido devido à espessura delgada da camada formada ou devido a uma necessidade de maior condutividade da amostra analisada para formação das imagens.

Mesmo com uma ampliação de 5000x, não se pode visualizar a formação de nenhuma matriz porosa.

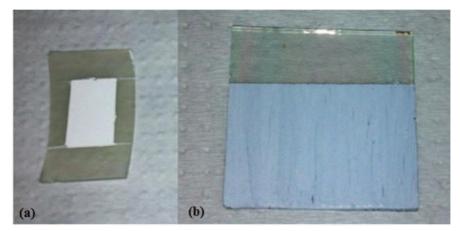
# 5.4 – Camada de TiO<sub>2</sub>

Após o preparo das diferentes misturas de TiO<sub>2</sub>, de acordo com as tabelas 4 e 5, e as aplicações nos vidros condutores como demonstradas nas figuras 16 e 17, verificou-se que a camada de óxido de titânio tem pouca aderência no vidro condutor, mas isso pode ser contornado se a camada permanecer em repouso sobre o vidro por um período de sete dias, conferindo a camada uma boa aderência, não saindo facilmente nem mesmo quando lavada.

Dentre as duas formas de aplicação da camada de óxido de titânio, a que se mostrou mais adequada foi a que utilizou o pincel, uma vez que suas cerdas permitiam um espalhamento mais homogêneo da mistura sobre a superfície do vidro, e assim, um maior controle sobre a espessura final. Além da utilização do pincel, durante os experimentos, verificou-se que a utilização de misturas mais pastosas favorecem a formação de camadas de óxido de titânio mais espessas.

Ao utilizar-se os dois tipos diferentes de vinagre (de álcool e de vinho branco) verificou-se que apenas o vinagre de álcool foi capaz de fazer com que as misturas de TiO<sub>2</sub> preparadas apresentassem condutividade. Uma possível explicação para esse fato pode ser a presença de impurezas presentes no vinagre oriundas do processo de fabricação do produto, e assim, optou-se por não mais utilizar o vinagre de vinho branco.

A figura 29 mostra a camada de óxido de titânio sobre a superfície do vidro condutor após o processo de aplicação e secagem. A camada de óxido sem a presença de prata tem cor branca (coloração do próprio pó de TiO<sub>2</sub>), enquanto que a camada contendo prata tem uma coloração mais acinzentada.



**Figura 29** – Camada de TiO<sub>2</sub> sobre o vidro condutor, (a) sem prata e (b) com prata.

Fonte: próprio autor.

#### 5.4.1 – Resistência elétrica

A tabela 8 mostra o resultado dos testes de condutividade realizados para os diferentes componentes usados no preparo das misturas de TiO<sub>2</sub>.

| <b>Tabela 8</b> – Teste de condutividade | para as misturas | de $TiO_2$ . |
|--|------------------|--------------|
|--|------------------|--------------|

| Mistura | Condutividade | Ordem de grandeza |
|---------|---------------|-------------------|
| A       | _             | _                 |
| В       | +             | kΩ                |
| C       | _             | -                 |
| D       | +             | kΩ                |
| E       | _             | -                 |
| F       | +             | $M\Omega$         |
| G       | +             | kΩ                |
| Н       | _             | -                 |

Com base nos resultados da tabela verificou-se que as misturas A, C, E e H não foram capazes de fazer com que o multímetro acusasse valores de resistência.

Comparando as quatro primeiras misturas preparadas (A, B, C e D) que utilizam vinagre de álcool, observou-se que as misturas que registram condutividade são aquelas que apresentam prata em sua composição (B e D). Ao comparar as quatro últimas misturas (E, F, G e H) que utilizam ácido acético, observou-se um comportamento fora do esperado, onde a mistura F (sem prata) registrou condutividade, apesar da ordem de  $M\Omega$ ; e a mistura E (com prata) não registrou condutividade.

Em um dos testes para o preparo das misturas B e D foi utilizado a mesoporfirina como sensibilizador, após a aplicação da mistura B (sem corante) foi observada a resistência de aproximadamente  $50k\Omega$  e após a aplicação da mistura D (contendo mesoporfirina) a resistência medida foi em torno de  $30k\Omega$ .

Ao comparar a mistura F com a mistura G, cuja única diferença é a presença de prata, observou-se que houve uma redução significativa na resistência da amostra preparada com a mistura G.

Agora comparando a mistura F (com corante) com a mistura H (sem corante), em que não há presença de prata em ambas as composições, pode-se verificar uma pequena condutividade. Isso pode ser explicado devido à presença do corante e sua facilidade de transmissão de elétrons (comportamento esperando em compostos foto excitáveis) contribuindo para uma maior condutividade da camada, como verificado na medida das resistências das misturas B e D. É possível que a mistura H esteja com resistência acima da escala reconhecida pelo multímetro e com a adição do corante haja

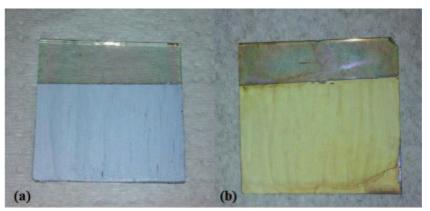
uma redução da resistência para uma escala cujo equipamento seja capaz de medir  $(M\Omega)$ , apesar de ainda muito alta.

Os melhores resultados registrados, em termos de condução, foram através do uso das misturas que utilizaram vinagre de álcool e prata em sua composição.

# 5.4.2 – Aplicação da solução púrpura

A aplicação do corante na camada de TiO<sub>2</sub> ocorreu por meio de duas técnicas, gotejamento e *dip coating* (imersão). Durante a aplicação por imersão foi observada a adsorção do corante através da superfície porosa da camada de óxido, fazendo com que a camada assumisse uma tonalidade esverdeada. A figura 30 mostra o resultado após a aplicação por imersão.

**Figura 30** – Resultado da aplicação do corante por imersão sobre a camada de óxido de titânio, (a) sem corante e (b) com corante.



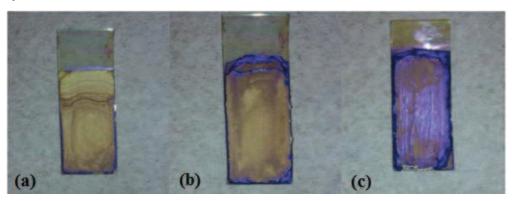
Fonte: próprio autor.

Como pode se observar, ocorreu uma mudança nítida na coloração da camada após a adsorção da solução contendo mesoporfirina dissolvida. Durante as aplicações por imersão houve pouco acumulo de corante na superfície do óxido, podendo ser verificado pela presença de algumas regiões mais escuras de tonalidade púrpura.

Durante a aplicação por gotejamento também pôde ser observada a adsorção do da solução através da superfície do óxido, assumindo a mesma tonalidade esverdeada da fígura 30, mas durante as etapas de gotejamento (total de seis aplicações de 250 μL cada) observou-se a formação de uma camada púrpura sobre a superfície do óxido.

A figura 31 ilustra o resultado após a aplicação da mesoporfirina por gotejamento no vidro condutor contendo uma camada de TiO<sub>2</sub>:Ag.

**Figura 31** – Resultado da aplicação do corante por gotejamento sobre a camada de óxido de titânio, (a) após duas aplicações, (b) após quatro aplicações e (c) após seis aplicações.



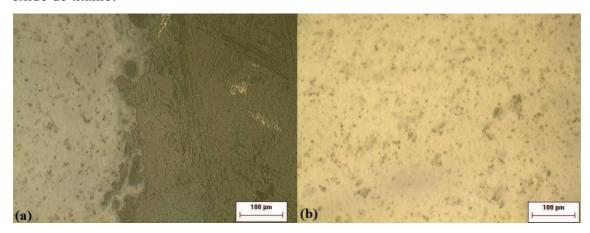
A figura 31 mostra um acumulo de mesoporfirina na superfície do óxido de titânio a medida que é adicionada, ocasionando o aparecimento de uma camada púrpura ao fim do processo de aplicação. Após a aplicação, a lâmina de solução secava da região central do vidro para as bordas, e por isso, um maior acumulo de corante nas partes laterais do vidro.

Uma terceira tentativa de aplicação de corante foi o preparo da mistura de TiO<sub>2</sub> com a adição de mesoporfirina diretamente na pasta formada, diferente das técnicas citadas anteriormente, como descrito na subseção *4.3.3*. Após o preparo da mistura, aplicação sobre o vidro condutor e ao fim do tempo definido para a secagem, a camada ainda continuou úmida, apresentando pouca aderência ao vidro. Por fim, optou-se por não mais utilizar essa metodologia, visto que seria necessária uma temperatura maior para secagem da mistura, podendo ocasionar a degradação dos compostos orgânicos presentes no corante.

#### 5.4.3 – Microscopia ótica

Após a aplicação da camada de TiO<sub>2</sub> e adsorção do solvente contendo corante, as amostras foram levadas para analise em um microscópio ótico. A figura 32 mostrou a imagem da camada de óxido de titânio fornecida pelo equipamento com uma ampliação de 200x.

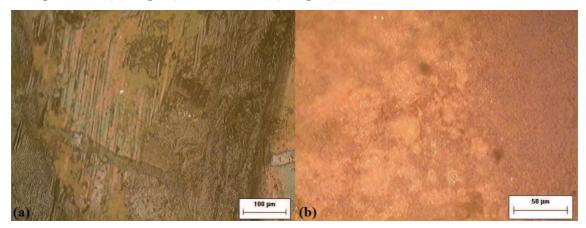
**Figura 32** – Camada de óxido de titânio com ampliação de 200x, (a) interseção entra a camada de óxido de estanho e óxido de titânio e (b) região mais interna na amostra com óxido de titânio.



De acordo com a figura 32(a), observou-se uma diferença entre as duas camadas aplicadas na lâmina de vidro. A camada de titânio com coloração branca (lado esquerdo), e a camada de estanho (coloração mais escura) pode ser visualizada no lado direito da mesma figura. Em ambas as figuras, (a) e (b), pode-se verificar a presença de poros na camada de óxido de titânio, porém era esperado que a camada presente fosse mais porosa, de forma a permitir a adsorção de uma maior quantidade de corante.

A figura 33 mostra a imagem da camada de óxido de titânio após a aplicação e adsorção da solução contendo corante dissolvido. As imagens foram obtidas a partir de ampliação das amostras em 200x e 500x.

**Figura 33** – Camada de óxido de titânio após aplicação de solução contendo mesoporfirina, (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 500x.

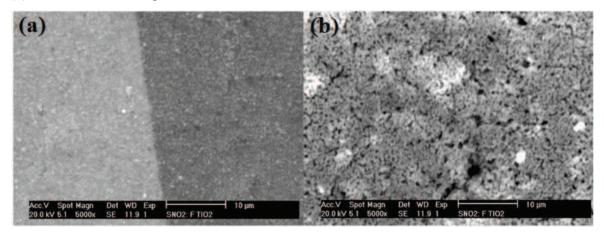


Em ambas as imagens pode-se observar que houve a adsorção do corante através da superfície da camada de óxido de titânio, uma vez que a mudança da coloração (antes branca) para uma tonalidade roxa é característica da mesoporfirina. Na figura 33(b) com ampliação de 500x essa mudança na coloração da camada se torna mais evidente. Assim, pode-se afirmar que a adsorção e imobilização do corante pela camada porosa de óxido de titânio ocorreram de maneira apropriada.

#### 5.4.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma vez aplicada a camada de óxido de titânio sobre o vidro condutor, a amostra também foi analisada em microscópio eletrônico de varredura. A figura 34 mostra a imagem do eletrodo de SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub>:Ag, sem recobrimento do material.

**Figura 34** – MEV do Eletrodo de SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub>:Ag, (a) Eletrodo de SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub>:Ag e (b) camada de TiO<sub>2</sub>:Ag.



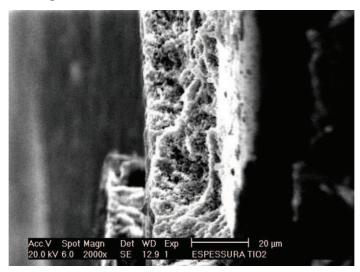
Fonte: próprio autor.

A figura 34(a) mostra o eletrodo de SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub>:Ag, onde o lado esquerdo, de coloração mais clara, representa a camada de óxido de titânio. O lado direito da mesma figura, com tonalidade mais escura, representa a camada condutora de óxido de estanho aplicada por spray pirólise. Em ambas as camadas pode-se verificar a presença de aglomerados esféricos de diferentes tamanhos, o que indica um acumulo de TiO<sub>2</sub>:Ag e SnO<sub>2</sub>:F em suas respectivas regiões.

A figura 34(b) permite uma visualização mais detalhada da camada de TiO<sub>2</sub>. Nela, podem-se observar pontos brancos que provavelmente representam uma região com maior presença de prata (usada como dopante para melhorar a condutividade da camada).

A figura 35 representa a imagem da mesma amostra (eletrodo de SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub>:Ag), porém através de uma vista lateral da camada.

Figura 35 – MEV da espessura da camada de óxido de titânio.



Fonte: próprio autor.

A imagem permitiu a visualização da espessura da camada de óxido de titânio aplicada sobre a superfície do vidro condutor. Utilizando uma ferramenta do software do equipamento pôde-se estimar que essa espessura seja de aproximadamente 30μm. Através dessa imagem observa-se também que a camada aplicada apresenta um aspecto esponjoso, indicando a presença de poros.

# 5.5 – Célula fotoeletroquímica

Após o preparo de todas as partes que compõem a célula, os eletrodos foram unidos e presos com grampos de pressão, como ilustra a figura 36. A união dos dois eletrodos foi feita de forma que a área do vidro condutor contendo óxido de titânio e mesoporfirina (foto eletrodo) se sobrepusesse a área do vidro condutor com a camada de carbono (contra eletrodo).

Uma pequena região do vidro condutor em ambos os eletrodos permaneceu sem aplicação de nenhuma camada em sua superfície, de forma a permitir uma área mínima livre para conexão de quaisquer contatos de equipamentos.

Figura 36 – Célula fotoeletroquimica.



Quando pronta, a resistência da célula foi medida através do uso de um multímetro, que registrou uma leitura de  $20,0\Omega$ . Logo após, a célula foi testada para obtenção de suas demais características. A tabela 9 mostra os valores registrados pelo multímetro durante os experimentos com a célula solar.

Tabela 9 – Características elétricas da célula.

| Condições | Dia/Hora            | Icc     | Vca     |
|-----------|---------------------|---------|---------|
| Luz solar | 14/01/2013 as 14:00 | 60,5µA  | 20,7mV  |
| Luz solar | 15/01/2013 as 14:30 | 59,7 µA | 21,6 mV |
| Escuro    | 14 e 15/01/2013     | -3-2    | 2,6 mV  |

Fonte: Próprio autor.

Durante os experimentos realizados para verificação das características elétricas da célula observou-se que a luz solar realmente influenciou nas medidas registradas pelo aparelho, uma vez que na sombra, os valores lidos de corrente e tensão decaíram e quando novamente exposta à luz solar, voltaram a aumentar. Assim, verificando a existência do efeito fotoelétrico devido à presença da mesoporfirina agindo como doador de elétrons.

Na ausência da luz solar e luz artificial não pode ser registrado valores de corrente elétrica, mas foi possível verificar uma tensão de 2,6mV, indicando que apesar da ausência da luz, havia a influência de outros elementos. Assim, outros experimentos foram realizados, na tentativa de explicar os valores registrados.

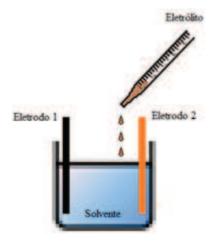
Inicialmente considerou-se que a leitura realizada pelo multímetro tenha ocorrido devido à presença das diferentes camadas e substâncias presentes na célula,

então os testes realizados tiveram como objetivo a verificação da influência de cada parte que compunha a célula. Foi avaliada a influência de diferentes tipos de eletrodos (cobre, carbono, SnO<sub>2</sub>:F, TiO<sub>2</sub>:Ag) e a concentração do eletrólito. Para a realização desse teste foram usados eletrodos de materiais citados anteriormente, imersos em 20 mL de solvente (etanol) com adição de eletrólito e uso de azul de metileno como corante, expostos a luz de um retroprojetor (marca TES modelo 2015BBJ, lâmpada halógena FCS, 150W), uma vez que esse teste não poderia ser realizado com exposição a luz solar devido a variação constante das medidas ocasionada por nuvens, poeira atmosférica e outros elementos.

Os eletrodos contendo  $SnO_2$ :F e  $TiO_2$ :Ag são os mesmo eletrodos citados anteriormente ao longo do trabalho, mantendo todas as suas características. Já o eletrodo de cobre é uma fina chapa do mesmo material com as mesmas dimensões dos eletrodos já citados (1,0 cm x 2,0 cm) e o eletrodo de carbono utilizado foi um grafite de 0,1 cm de diâmetro e 4,5 cm de comprimento com resistência elétrica de 20  $\Omega$ .

O teste consiste em testar as combinações possíveis entre os eletrodos e a variação da quantidade de eletrólito em solução, tendo como resultado, diferentes valores de corrente e tensão para cada par de eletrodos e para diferentes quantidades de eletrólito na solução.

**Figura 37** – Teste da influência dos tipos de eletrodo e concentração de eletrólito.



Fonte: Próprio autor.

Uma vez preparado o experimento, o eletrólito era adicionado e esperava-se até que a leitura realizada pelo multímetro estabilizasse, então, mais eletrólito era adicionado, esse processo se repetiu quatro vezes e então um novo arranjo de eletrodos era testado, como mostra a tabela 10.

**Tabela 10** – Teste da influência dos tipos de eletrodo e concentração de eletrólito, usando 0,0420g de azul de metileno dissolvido em 20 mL de etanol.

| Volume           | Cobre/0              | Carbono | SnO2:F      | /Cobre      | SnO2:F/Carbono                     |         |  |
|------------------|----------------------|---------|-------------|-------------|------------------------------------|---------|--|
| de<br>Eletrólito | Ice (µA)             | Vea (V) | Ice (µA)    | Vca (V)     | Ice (µA)                           | Vea (V) |  |
| <del>- 2-8</del> | 2.8                  | 0,217   | 0.5         | 0.171       | 0,0                                | 0,027   |  |
| 250 µL           | 3.7                  | 0,370   | 0,7         | 0.335       | 0,0                                | 0,006   |  |
| 500 µL           | 25.0                 | 0.471   | 6.0         | 0.282       | 0.6                                | 0,230   |  |
| 750 µL           | 48.1                 | 0.480   | 10.5        | 0.217       | 2.5                                | 0.258   |  |
| 1000 µL          | 42.0                 | 0,477   | 12,4        | 0.282       | 0.0                                | 0.0     |  |
| Volume<br>de     | SnO::F-TiO::Ag/Cobre |         | SnO::F-TiO: | :Ag/Carbono | SnO::F-TiO::Ag<br>SnO::F-TiO::Ag:C |         |  |
| Eletrólito       | Icc (µA)             | Vea (V) | Ice (μA)    | Vca (V)     | lee (μA)                           | Vea (V) |  |
| -                | 2                    | 0.121   | 0.5         | 0.127       | 0.3                                | 0.025   |  |
| 250 µL           | 3.8                  | 0,287   | 0.5         | 0.070       | 0.0                                | 0.027   |  |
| 500 µL           | 16.4                 | 0.287   | 2.3         | 0,200       | 0.7                                | 0.089   |  |
| 750 µL           | 26,4                 | 0.338   | 4.3         | 0.197       | 1.9                                | 0,130   |  |
| 1000 µL          | 20.8                 | 0.301   | 3.4         | 0.187       | 1.4                                | 0.116   |  |

Como pode se observar, os dados da tabela 10 indicam que a adição do eletrólito acarreta um aumento de corrente e tensão independente do par de eletrodos testados, mesmo nos três primeiros casos (sistemas de cobre/carbono, SnO<sub>2</sub>:F/cobre e SnO<sub>2</sub>:F/carbono) que não possuem corante, indicando a existência do efeito eletroquímico, fato esperado, uma vez que a principal função do eletrólito é doar elétrons e realizar a regeneração do corante.

Ainda de acordo com a tabela 10, verifica-se uma tendência de redução nas medidas de corrente e tensão quando se compara os valores que correspondem a uma adição de 750 μL e 1000 μL de eletrólito, indicando que há uma concentração ideal para um efeito positivo na célula (maiores valores de Icc e Vca) e que, se ultrapassado, pode atuar como um "inibidor" de corrente e tensão (menores valores de Icc e Vca). Assim, é possível que o efeito eletroquímico, ocasionado pelo excesso de eletrólito, seja maior e esteja interferindo no efeito fotovoltaico, ocasionado pelo corante.

A tabela 11 mostra a realização do mesmo teste, mas para verificar a influência do efeito eletroquímico, não foi utilizado o corante azul de metileno.

**Tabela 11** – Branco, teste da influência dos tipos de eletrodo e concentração de eletrólito, usando apenas 20 mL de etanol (sem azul de metileno).

| Volume           | Cobre/C    | Carbono   | SnO2:F     | /Cobre      | SnO2:F/Carbono                     |         |  |
|------------------|------------|-----------|------------|-------------|------------------------------------|---------|--|
| de<br>Eletrólito | Ice (mA)   | Vea (V)   | Icc (µA)   | Vca (V)     | Ice (µA)                           | Vea (V  |  |
| _                | 0,006      | 0.144     | 0.1        | 0.073       | 0.1                                | 0,100   |  |
| 250 µL           | 0.02       | 0.458     | 3.6        | 0.420       | 0.1                                | 0.075   |  |
| 500 µL           | 0.04       | 0.510     | 10.0       | 0.453       | 0.2                                | 0.116   |  |
| 750 µL           | 0.06       | 0,513     | 12.5       | 0.393       | 0.3                                | 0,130   |  |
| 1000 µL          | 0.09       | 0.508     | 19.5       | 0.475       | 0.5                                | 0.139   |  |
| Volume           | SnO::F-TiO | :Ag/Cobre | SnO2:F-TiO | :Ag/Carbono | SnO::F-TiO::Ag<br>SnO::F-TiO::Ag:C |         |  |
| Eletrólito       | Ice (µA)   | Vea (V)   | Ice (µA)   | Vca (V)     | Ice (µA)                           | Vca (V) |  |
| <del></del>      | 0.1        | 0.048     | 0.0        | 0,171       | 0,0                                | 0,023   |  |
| 250 µL           | 5.7        | 0.360     | 0.0        | 0.106       | 0.0                                | 0.030   |  |
| 500 µL           | 7.4        | 0.343     | 0.0        | 0.117       | 0.0                                | 0.060   |  |
| 750 µL           | 8.2        | 0,340     | 0.0        | 0.059       | 0.0                                | 0,009   |  |
| 1000 µL          | 9.6        | 0.270     | 0.3        | 0.057       | 0.0                                | 0.034   |  |

De acordo com a tabela 11 verificou-se novamente que o aumento de eletrólito em solução faz com que os valores de corrente e tensão aumentem, apesar da ausência do corante azul de metileno. Comparando os valores de Icc e Vca da tabela 10 com os valores da tabela 11, verificou-se que a tendência de redução na corrente e tensão observada na presença do corante, não ocorre mais, indicando que a interferência ocasionada pelo excesso de eletrólito seja realmente uma possibilidade.

Levando em consideração apenas os eletrodos, pode se comparar o arranjo inicial com os demais pares de eletrodos, por exemplo, sistema cobre/carbono e sistema SnO<sub>2</sub>:F/cobre, sistema SnO<sub>2</sub>:F/cobre e sistema SnO<sub>2</sub>:F-TiO<sub>2</sub>:Ag/cobre , sistema SnO<sub>2</sub>:F-TiO<sub>2</sub>:Ag/cobre e sistema SnO<sub>2</sub>:F-TiO<sub>2</sub>:Ag/SnO<sub>2</sub>:F-TiO<sub>2</sub>:Ag:C; nota-se que há uma redução nos valores a medida que substituimos o sistema cobre/carbono por sistemas que possuem mais camadas, ocasionado pela maior resistência elétrica das camadas adicioanais.

# 6 – CONCLUSÃO

O equipamento utilizado a partir da adaptação realizada na mufla, substituição das resistências elétricas tradicionais por resistências de infravermelho, provou ser uma boa alternativa no que diz respeito ao uso de soluções ácidas e oxidantes junto a um sistema de aquecimento, uma vez que todos os experimentos foram realizados sem haver qualquer tipo de desgaste na cerâmica que protege o elemento resistivo ou qualquer problema de compatibilidade devido à substituição do mesmo.

A técnica de spray pirólise empregada mostrou-se capaz de produzir vidros condutores com baixa resistência elétrica  $(3,77-8,00~\Omega/\Box)$ , superfícies homogêneas e sem absorção de luz no espectro de luz analisado (300~a~900nm), além de valores de transmitância semelhantes a 60% (600-900nm), características comparáveis a vidros condutores já a venda no mercado. Indicando assim, que os vidros produzidos tem uma possível aplicação no desenvolvimento de células solares comerciais, devido a sua boa condutividade e baixo custo. Porém deve se ressaltar que os valores de transmitância ainda não são os ideais (transmitância  $\sim 80\%$ , para vidros condutores comerciais), exigindo um estudo mais detalhado para obtenção de melhores resultados.

Utilizando um microscópio ótico e um microscópio eletrônico de varredura foi possível visualizar a camada de SnO<sub>2</sub>:F aplicada sobre o vidro e verificar a presença de micro regiões contendo menor quantidade de material de depositado, foi também possível observar a presença de regiões aparentemente mais espessas e de diferente intensidade luminosas, com o auxilio de um difratômetro concluiu-se que é essa região seja estanho metálico que se formou na superfície do vidro durante a aplicação manual da solução precursora.

Dentre as composições testadas para a formação da mistura de  $TiO_2$ , aquelas que apresentaram melhor resultados foram as que utilizavam a prata como dopante e vinagre como solvente, mais especificamente a mistura B e D, apresentando menores valores de resistência elétrica, na ordem de  $k\Omega$ . A forma de aplicação da pasta de  $TiO_2$ :Ag sobre o vidro condutor que se mostrou mais adequada, foi a que utilizou um pincel, uma vez que as cerdas permitiram um espalhamento mais homogênio e maior controle em relação a espessura na superfície. As imagens da camada obtidas em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura mostraram que ela é porosa, própria para imobilização de corantes, e que possuía uma espessura de cerca de  $30\mu m$ .

A técnica mais apropriada para adsorção da mesoporfirina na camada porosa de TiO<sub>2</sub>:Ag foi a imersão, já que dessa forma ocorre a imobilização do corante com uma

menor quantidade acumulada na superfície da camada, como mostraram as figuras 30 e 31, havendo pouco ou nenhum desperdício de corante.

A partir dos eletrodos desenvolvidos e uso da mesoporfirina como corante a célula foi montada e testada, sendo capaz de gerar valores de corrente e tensão quando exposta a luz solar. Durante os experimentos de medição concluiu-se que o efeito fotoelétrico ocorria na célula, uma vez que exposta à luz, os valores registrados eram maiores e, na sombra, esses valores diminuíram. Os dados registrados pelo multímetro durante os testes da célula foram de Icc=60,5μA e Vca=20,7mV no dia 14/01/2013 as 14:00, de Icc=59,75μA e Vca=21,6mV no dia 15/01/2013 as 14:30, e no escuro, o multímetro registrou os valores de Icc=0,0μA e Vca=2,6mV.

Os experimentos, de caráter qualitativo, realizados para verificar a influência do par de eletrodos e da concentração de eletrólito nas características da célula, evidenciaram a existência do efeito eletroquímico, uma vez que foi verificada a geração de corrente e tensão na ausência de corante, além disso, indicaram que existe uma quantidade ideal de eletrólito que deve ser adicionada para potencializar o efeito fotoelétrico, já que os testes mostraram uma redução nos valores de corrente e tensão gerados, possivelmente devido à interferência no efeito fotoelétrico, ocasionada pelo excesso de eletrólito na solução.

# 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimização do processo de aplicação da solução percussora, minimizando os efeitos da aplicação manual, na tentativa de se melhorar a transmitância através do vidro condutor;
- Buscar uma forma de tratamento mecânico, térmico ou químico para o aumento dos poros da camada de TiO<sub>2</sub>, consequentemente aumentando a área disponível para imobilização de corantes;
- Otimizar o processo de aplicação da mistura de TiO<sub>2</sub>, buscando uma maior homogeneização e controle da espessura da camada.
- Testar diferentes tipos de corantes e seus efeitos nas características elétricas da célula solar;
- Substituir a forma de aplicação de carbono no contra eletrodo por uma técnica mais apropriada.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Time-Life Books Inc., **Biblioteca da Natureza Life O Universo**. Rio de Janeiro, Brasil. Livraria José Olympio Editora S.A., 1982.
- 2. PATROCÍNIO, Antonio Otávio T. e IHA, Neyde Y. Murakami. Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais. *Quim. Nova,* Vol. 33, No. 3, 574-578, 2010.
- 3. FILHO, J. A., Matriz energética brasileira. Janeiro: Mauad, 2003. 188 p. 79.
- 4. SOUZA, T. V., RÜTHER, R., RAMOS, F. M., BUENO, E. P. Potencial de geração fotovoltaica com concentração no Brasil. III Congresso Brasileiro de Energia Solar, Belém, 2010.
- 5. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3ª ed. Brasília, 236 p. 2009.
- 6. Rode, V., HYDE,S. T., GAMALY, E. G., ELLIMAN, R. G., MCKENZIE, BULCOCK, D. R., S., *Appl. Phys. A* 69 (1999) S755.
- 7. TERRONES, M., Anu. Ver. Mater. Res. 33 (2003) 419.
- 8. ROBERTSON, N. **Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells**. Angewante Chemie International Edition, v. 45, n. 15, p. 2338-2345, 2006.
- 9. WONGCHAREE, K.; MEEYOO, V; CHAVADEJ, S. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91,p. 566-571, 2007.
- 10. OLIVEIRA, S. A., LIMA, I. V. M., FEITOSA, A. V., JULIÃO, J. F. Caracterização de Corantes Naturais para serem aplicados em Células Solares Eletroquímicas. 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- 11. NOGUEIRA, A. F. **Células Solares de Grätzel com Eletrólito Polimérico.** 2001. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- 12. HECKTHEUR, L.; KREZRENZINGER, A.; PRIEB, C. W. M. Methodology forphotovoltaic modules characterization and shading effects analysis. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences**, v. 24, n. 1, 2002.
- 13. ZHAO, J.; WANG, A.; GREEN, M. A.; FERRAZZA, F. Novel 19.8% efficient honeycomb textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cell. **Review Applied Physics Letters**, Sydney-Austrália, v. 73, n. 14, p. 1991-1993, 1998.
- 14. KING, R. R.; LAW, D. C.; EDMONDSON, K. M.; FETZER, C. M.; KINSEY, G. S.; YOON, H.; SHERIF, R. A.; KARAM, N. H. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 90, 2007.

- 15. MATSUBARA, H.; TANABE, T.; MOTO, A.; MINE, Y.; TAKAGISHI, S. Over 27% efficiency GaAs/InGaAs mechanically stacked solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 50, p.177-184, 1998.
- 16. MARCO, A. P. Plásticos inteligentes. Cadernos temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial. Campinas, v. 6, p. 2-4, 2001.
- 17. DEB, S. K.; FERRERE, S.; FRANK, A. J.; GEEGG, B. A.; HUANG, S. Y.; NOZIK, A.J.; SCHLICHÄORL, Z.; ZABAN, A. Photochemical Solar Cells Based on Dye- Sensitization of Nonocrystalline TiO2. **Review Materials Science**, Vienna, Austria, v. 590, p. 1-5, 1998.
- 18. SZE, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, 2<sup>a</sup> edição, J. Wiley & Sons, Nova York, 1981.
- 19. MUNNIX, S. e SCHEMEITS, M., Phys. Rev. B, 31, 3369, 1985.
- 20. NOGUEIRA, A. F., Dissertação de Mestrado, **Conversão de Energia Luminosa em Eletricidade Utilizando TiO2/corante/Eletróito sólido Polimérico**, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo, 30, 1998.
- 21. MARTINI, M., Tese de Doutorado, **Propriedades fotoeletroquímicas do Polipirrol–Dodecilsulfato**, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas SP, 1998.
- 22. NEAMEN D. A. **Semiconductor physics and devices**, third edition. McGraw-Hill. New York, NY, 2003.
- 23. FREITAS F. E. **Célula solar de SnO2/TiO2 preparada por "spray" pirólise ativada com corante orgânico.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais) Departamento de Física e Química Universidade Estadual Paulista, 2006.
- 24. ALVES, O. L.; RONCONI, C. M.; GALEMBECK, A. **Decomposição de precursores metalorgânicos: Uma técnica de obtenção de filmes finos**. Química Nova, v.25, n.1, fev. 2002.
- 25. REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. 2.ed. São Paulo: UFPe, 2004.
- 26. CHAGAS, F. C. M. Células solares: Estrutura Semicondutor Isolante Semicondutor. 1984. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.
- 27. AGNALDO, J. S.; BASTOS, J.B.V.; CRESSONI, J.C. and VISWANATHAN, G. M..Células Solares de TiO2 Sensibilizado por corante. Rev. Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 1, p. 77-84. 2006.
- 28. DEB, S. K.; FERRERE, S.; FRANK, A. J.; GEEGG, B. A.; HUANG, S. Y.; NOZIK, A.J.; SCHLICHÄORL, Z.; ZABAN, A. **Photochemical Solar Cells Based**

- **on Dye- Sensitization of Nonocrystalline TiO2**. Review Materials Science, Vienna, Austria, v. 590, p. 1-5, 1998.
- 29. GESTHUIZEN, J. On the final straight? **Sun & Wind Energy**. Disponível em: < http://www.qssolar.com>. Acessado em: Janeiro de 2013.
- 30. MILGROM, L. R., The Coulours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. Oxford University Press Inc: New York, 1997.
- 31. VIEIRA, A. R., Fundamentos em processos de energias renováveis. Editora Academic Press, 2ª Edição, 2009.
- 32. HAGFELDT, A., BOSCHLOO, G., SUN, L., KLOO, L., PETTERSSON, H. Dyesensitized solar cells. Chem. Rev., v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.
- 33. SZACIŁOWSKI, K., MACYK, W., DRZEWIECKA-MATUSZEK, A., BRINDELL, M., STOCHEL, G. Bioinorganic Photochemistry: Frontiers and Mechanisms. Chemical Reviews, 2005, V. 105, N. 6, P. 2647-2694, 2005.
- 34. Solaronix, catalogo de venda da empresa para download. Disponível em: < http://www.solaronix.com/news/catalog/ >. Acesso em: Fevereiro de 2013.

# **APÊNDICES**

# $\mathbf{AP\hat{E}NDICE}\;\mathbf{A}-\mathbf{Dados}\;\mathbf{do}\;\mathbf{vidro}\;\mathbf{condutor}\;\mathbf{por}\;\mathbf{analise}\;\mathbf{em}\;\mathbf{raio-x}$

| Pico | Position  | FWHM   | Área                    | Background | d-spacing | Height | Rel. Int. |
|------|-----------|--------|-------------------------|------------|-----------|--------|-----------|
|      | [°2Theta] | [°2Th] | [cts <sup>xo</sup> 2TH] | [cts]      | [Å]       | [cts]  | [%]       |
| 1    | 30,8320   | 0,1535 | 52,43                   | 32,00      | 3,36745   | 346,25 | 93,79     |
| 2    | 39,3501   | 0,2047 | 11,66                   | 22,00      | 2,65872   | 57,77  | 15,65     |
| 3    | 44,1107   | 0,1791 | 65,22                   | 17,00      | 2,38388   | 369,18 | 100,00    |
| 4    | 60,6525   | 0,2303 | 58,60                   | 14,00      | 1,77285   | 258,00 | 69,89     |
| 5    | 64,2577   | 0,2047 | 7,53                    | 14,00      | 1,68317   | 37,30  | 10,10     |
| 6    | 72,9462   | 0,1535 | 13,94                   | 15,00      | 1,50586   | 92,05  | 24,93     |
| 7    | 77,9799   | 0,1279 | 23,44                   | 16,00      | 1,42272   | 185,80 | 50,33     |
| 8    | 94,4558   | 0,3070 | 7,55                    | 12,00      | 1,21945   | 24,93  | 6,75      |
| 9    | 97,5034   | 03744  | 12,92                   | 12,00      | 1,18972   | 25,89  | 7,01      |

#### **ANEXOS**

# ANEXO A - Informações referentes ao Sn padrão

# Name and formula

Reference code: 03-065-0297

ICSD name: Tin

Empirical formula: Sn Chemical formula: Sn

# **Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal Space group: I4/mmm Space group number: 139

a (Å): 3,5190 b (Å): 3,5190 c (Å): 3,2710 Alpha (°): 90,0000 Beta (°): 90,0000 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 40,51 2,00

RIR: 15,45

# **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic

Alloy, metal or intermetalic

NIST Pattern

Quality: Calculated (C)

#### Comments

# References

Primary reference: Calculated from NIST using POWD-12++

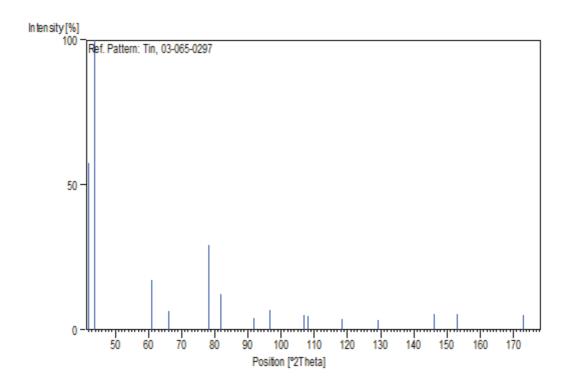
Structure: M.Liu & L.-G.Liu, High Temp. High Pressures, 18, 79-85,

(1986)

# Peak list

| No. | h | k | 1 | d [A]            | 2Theta[deg]     | I [%]         |
|-----|---|---|---|------------------|-----------------|---------------|
| 1   | 1 | 1 | 0 | 2,48831          | 42,137          | 57 <b>,</b> 8 |
| 2   | 1 | 0 | 1 | 2,39583          | 43,846          | 100,0         |
| 3   | 2 | 0 | 0 | 1,75950          | 61,113          | 17,3          |
| 4   | 0 | 0 | 2 | 1,63550          | 66,313          | 6,6           |
| 5   | 2 | 1 | 1 | 1,41815          | 78 <b>,</b> 212 | 29,3          |
| 6   | 1 | 1 | 2 | 1,36671          | 81,763          | 12,2          |
| 7   | 2 | 2 | 0 | 1,24415          | 91,939          | 4,1           |
| 8   | 2 | 0 | 2 | 1,19791          | 96,614          | 7,0           |
| 9   | 3 | 1 | 0 | 1,11281          | 106,994         | 5,0           |
| 10  | 3 | 0 | 1 | 1,10415          | 108,217         | 4,9           |
| 11  | 1 | 0 | 3 | 1,04149          | 118,380         | 3,9           |
| 12  | 2 | 2 | 2 | 0,99021          | 129,205         | 3,3           |
| 13  | 3 | 2 | 1 | 0,93525          | 146,051         | 5,5           |
| 14  | 3 | 1 | 2 | 0,92003          | 152,942         | 5,3           |
| 15  | 2 | 1 | 3 | 0,89625          | 172,856         | 5,1           |
| 16  | 4 | 0 | 0 | 0 <b>,</b> 87975 |                 | 1,2           |
| 17  | 3 | 3 | 0 | 0,82944          |                 | 1,1           |
| 18  | 4 | 1 | 1 | 0,82583          |                 | 4,4           |
| 19  | 0 | 0 | 4 | 0,81775          |                 | 0,5           |
| 20  | 3 | 0 | 3 | 0,79861          |                 | 2,2           |

# **Stick Pattern**



#### ANEXO B – Informações referentes ao SnO2 padrão

Reference code: 01-077-0452

Mineral name: Cassiterite, syn ICSD name: Tin Oxide

# **Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal Space group: P42/mnm Space group number: 136

a (Å): 4,7552 b (Å): 4,7552 c (Å): 3,1992 Alpha (°): 90,0000 Beta (°): 90,0000 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm^3): 6,92 Volume of cell (10^6 pm^3): 72,34 Z: 2,00

**RIR**: 9,52

# Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at high or low temperature

Subfiles: Inorganic Mineral

Alloy, metal or intermetalic

Corrosion ICSD Pattern Calculated (C)

**Comments** 

Quality:

Additional pattern: See PDF 77-0448, PDF 77-0449, PDF 77-0450 and PDF 77-

0451.

ICSD collection code: 039178

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Structure: Seki, H., Ishizawa, N., Mizutani, N., Kato, M., Yogyo

Kyokaishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.), 92, 219, (1984)

# Peak list

| No. | h | k | 1 | d [A]   | 2Theta[deg]     | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-----------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 0 | 3,36243 | 30,856          | 100,0 |
| 2   | 1 | 0 | 1 | 2,65438 | 39,387          | 75,8  |
| 3   | 2 | 0 | 0 | 2,37760 | 44,200          | 20,7  |
| 4   | 1 | 1 | 1 | 2,31773 | 45,404          | 3,3   |
| 5   | 2 | 1 | 0 | 2,12659 | 49,749          | 1,2   |
| 6   | 2 | 1 | 1 | 1,77101 | 60,674          | 51,6  |
| 7   | 2 | 2 | 0 | 1,68122 | 64,289          | 11,6  |
| 8   | 0 | 0 | 2 | 1,59960 | 68 <b>,</b> 002 | 5,8   |
| 9   | 3 | 1 | 0 | 1,50373 | 73,005          | 10,4  |
| 10  | 2 | 2 | 1 | 1,48823 | 73,891          | 0,1   |
| 11  | 1 | 1 | 2 | 1,44448 | 76,524          | 10,6  |
| 12  | 3 | 0 | 1 | 1,42030 | 78,071          | 12,7  |
| 13  | 3 | 1 | 1 | 1,36089 | 82,188          | 0,1   |
| 14  | 2 | 0 | 2 | 1,32719 | 84,751          | 5,1   |
| 15  | 2 | 1 | 2 | 1,27833 | 88,813          | 0,2   |
| 16  | 3 | 2 | 1 | 1,21931 | 94,381          | 7,3   |
| 17  | 4 | 0 | 0 | 1,18880 | 97 <b>,</b> 605 | 2,2   |
| 18  | 2 | 2 | 2 | 1,15887 | 101,045         | 4,7   |
| 19  | 4 | 1 | 0 | 1,15331 | 101,719         | 0,2   |
| 20  | 3 | 3 | 0 | 1,12081 | 105,896         | 2,1   |
| 21  | 3 | 1 | 2 | 1,09562 | 109,459         | 5,6   |

# **Stick Pattern**

