



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS NA CONSTRUÇÃO DE CÉLULAS
SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES**

JOSÉ EDUARDO DA SILVA OLEGARIO

Florianópolis
Julho/2022

José Eduardo da Silva Olegario

**APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS
NA CONSTRUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR
CORANTES**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Daniela Zambelli Mezalira

Florianópolis
Julho/2022

Agradecimentos

Gostaria de começar agradecendo aos meus pais, Edson e Neli, e meus irmãos, Natasha e Marcos, pelo imenso apoio e carinho recebido ao longo dessa jornada. Tenho total ciência que cada um deles precisou fazer algum tipo de sacrifício para poder me proporcionar a oportunidade de chegar onde cheguei. Isso sempre foi e sempre será uma das minhas maiores fontes de motivação.

Um agradecimento especial também à minha orientadora e amiga, Prof.^a Daniela Mezalira, pelo acolhimento e orientação desde o segundo semestre de 2018. A oportunidade de integrar o Labocath/LaSiNC me agregou amigos e experiências das quais certamente guardarei com muito carinho. Momentos de aprendizado, aperfeiçoamento pessoal e profissional, risadas, confraternizações, inúmeras as ocasiões que foram imprescindíveis para que eu me tornasse quem sou. E não posso me esquecer dos colegas de laboratório que tive desde então, em especial o Heitor e o Renan, de quem tive apoio em momentos essenciais. Meu mais sincero obrigado.

Aos colegas que fiz ao longo do curso, Mendes, Damasceno, Gabriel, Marie, Luan, Brena, Douglas, Nathalia e Claudiana, e minha companheira, Thalia. Ao longo desses 4 anos, tive um grande apoio de todos vocês, e de vocês o maior aprendizado que levo é que é possível que mesmo os momentos mais difíceis podem ser levados com leveza e tranquilidade

Aos meus colegas do LACESQ, Felipe Cassini, Livia Martignago, Liege e Alexsander, que me acompanharam durante meu estágio na CASAN, momento fundamental para meu período de amadurecimento profissional.

À Universidade Federal de Santa Catarina e seu corpo docente e técnico, por me proporcionar todo o aprendizado e conhecimento que obtive ao longo da graduação.

À Central de Análises do departamento de química da UFSC, Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX), e aos grupos GPM₃ e POLIMAT, por permitir a realização das caracterizações.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1 Problemática energética.....	12
2.2 Células Solares sensibilizadas por corantes (CSSC).....	13
2.3 Efeito fotovoltaico.....	15
2.4 Contra eletrodo (cátodo).....	16
2.5 Nanotubos de carbono.....	17
3. OBJETIVOS.....	20
3.1 Objetivo geral.....	20
3.2 Objetivos específicos.....	20
4. METODOLOGIA.....	21
4.1 Tratamentos dos CNT.....	21
4.1.1 Purificação dos CNT.....	21
4.1.2 Funcionalização ácida dos CNT.....	22
4.1.3 Inserção de nitrogênio nos CNT.....	23
4.2 Caracterização dos Nanotubos de Carbono.....	23
4.2.1 Difração de Raios X.....	23
4.2.2 Análise elementar (CHN).....	24
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	24
4.2.4 Análise termogravimétrica.....	24
4.3 Preparo do substrato condutor.....	24
4.4 Estudo de estabilidade.....	25
4.5 Preparo e caracterização da célula solar sensibilizada por corante.....	26
4.5.1 Preparo do cátodo.....	26
4.5.2 Preparo do ânodo.....	26
4.5.3 Montagem do dispositivo.....	27

4.5.4 Testes com o dispositivo.....	27
4.6 Segurança de laboratório e tratamento de resíduos.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Caracterizações dos CNT.....	28
5.1.1 Difração de Raios X.....	28
5.1.2 Análise Elementar.....	29
5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	31
5.1.4 Análise termogravimétrica.....	32
5.2 Estudo de estabilidade das dispersões de CNT.....	33
5.3 Preparo dos eletrodos da célula solar sensibilizada por corante.....	33
5.3.1 Preparo do cátodo.....	33
5.3.2 Preparo do ânodo.....	34
5.3.3 Montagem e teste da eficiência da célula solar sensibilizada por corante.....	37
6. CONCLUSÃO.....	42
7. REFERÊNCIAS.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Sistema simplificado para a CSSC proposta por O'Regan e Grätzel.....	14
Figura 2 : Espectro de irradiância do sol.....	15
Figura 3 : Representação esquemática do funcionamento simplificado de uma célula solar sensibilizada por corante.....	16
Figura 4 : Diferentes funcionalizações utilizadas em nanotubos de carbono.....	18
Figura 5 : Esquema simplificado utilizado para a purificação do nanotubo de carbono comercial.....	22
Figura 6 : Esquema simplificado da metodologia utilizada para a oxidação do nanotubo de carbono purificado.....	22
Figura 7 : Esquema simplificado da metodologia utilizada para o preparo do ânodo.....	27
Figura 8 : Difractogramas de raios X para as amostras de nanotubos de carbono: comercial (linha magenta), purificado (linha preta), funcionalizado com oxigênio (linha vermelha) e funcionalizado com nitrogênio (linha azul claro).....	29
Figura 9 : Espectro de infravermelho para as amostras de nanotubos de carbono: comercial (linha magenta), purificado (linha preta), funcionalizado com oxigênio (linha vermelha) e funcionalizado com nitrogênio (linha azul).....	31
Figura 10 : Curvas de perda de massa para as amostras de nanotubos de carbono.....	32
Figura 11 : Imagem fotográfica da dispersão de c-CNT depositada no substrato de vidro recoberto com ITO.	34
Figura 12 : Imagem fotográfica dos filmes após secagem de 24 horas das dispersões contendo: a) p-CNT; b) c-CNT; c) O-CNT e d) N-CNT.....	34
Figura 13 : Imagem fotográfica dos filmes de TiO ₂ após sinterização nas temperaturas de 200 °C e 300 °C, para dispersões a) sem surfactante e b) com surfactante.	35
Figura 14 : Imagem fotográfica dos filmes de TiO ₂ após sinterização na temperatura de 200 °C para dispersão a) sem surfactante e b) com surfactante.....	36
Figura 15 : Imagem fotográfica dos filmes de TiO ₂ , a direita, e TiO ₂ -TX, esquerda, sinterizados a 200°C, após sensibilização pelo corante alaranjado de metila.....	37
Figura 16 : Fotografia do dispositivo montado.....	38
Figura 17 : Representação da medida de corrente de uma célula exposta à luz.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados da análise elementar dos nanotubos de carbono.	30
Tabela 2: Valores de temperatura e porcentagem de massa obtidos a partir da análise termogravimétrica dos materiais analisados.	33
Tabela 3: Valores de tensão elétrica obtidos pelos dispositivos montados com os diferentes filmes preparados a partir de 50 uL da dispersão de TiO ₂ .	39
Tabela 4: Comparação entre as diferentes espessuras para o filme de TiO ₂ .	41

LISTA DE ABREVIATURAS

c-CNT – Nanotubos de Carbono comerciais

CNT – Nanotubos de Carbono, do inglês, Carbon Nanotubes

CSSC – Célula Solar Sensibilizada por Corante

DMF – Dimetilformamida

f-CNT – Nanotubos de Carbono funcionalizados

FTO – Óxido de Flúor e Estanho, do inglês, Fluorine-doped Tin Oxide

ITO – Óxido de Índio e Estanho, do inglês, Indium-doped Tin Oxide

LED – Diodo Emissor de Luz, do inglês, Light Emitting Diode

MWCNT – Nanotubos de carbono de parede múltipla do inglês, multiwalled carbon nanotubes

N-CNT – Nanotubos de Carbono nitrogenados

O-CNT – Nanotubos de Carbono oxigenados

p-CNT – Nanotubos de Carbono purificados

SWCNT – Nanotubos de carbono de parede única, do inglês, Singlewalled Carbono Nanotubes

THF – Tetrahidrofurano

RESUMO

A necessidade de diminuir a dependência de fontes de energias poluentes levou a um grande interesse em desenvolver sistemas alternativos, em especial, baseados em fontes de energias renováveis, como eólica, hidráulica e solar. Nos últimos anos, as pesquisas envolvendo energia solar vêm recebendo grandes investimentos, objetivando o aumento da eficiência das células solares, além de encontrar materiais alternativos ao silício, que normalmente compõe esses dispositivos comerciais e possui um custo muito elevado. Dentre os tipos de células solares que vêm recebendo maior atenção atualmente, as células sensibilizadas por corantes demonstram ser bastante atrativas devido seu baixo custo e eficiência relativamente alta. A aplicação de nanotubos de carbono (CNT) no cátodo destas células tem demonstrado ser uma alternativa promissora, pois esses materiais apresentam elevada capacidade de transporte de carga (band gap entre 0,5 eV e 1,72 eV). Desta forma, nesse trabalho foram montados dispositivos solares contendo no ânodo o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) sensibilizado com o corante alaranjado de metila e no cátodo nanotubos de carbono funcionalizados, ou não. Além do estudo da temperatura de sinterização dos filmes de TiO_2 , avaliou-se o uso do surfactante Triton X-100 à essas dispersões. O funcionamento dos dispositivos foi avaliado através da medida da corrente gerada quando o ânodo foi exposto à luz branca, utilizando um multímetro. Os resultados obtidos mostraram que os dispositivos preparados com o filme de TiO_2 sinterizado a 300 °C proporcionaram maiores valores de tensão para as células construídas. Porém, devido a degradação do substrato de ITO a essas temperaturas, escolheu-se trabalhar com a sinterização a 200 °C. Destes testes, os dispositivos que geraram maior tensão para as células foram os que utilizaram como cátodo os CNT funcionalizados com nitrogênio (14,2 mV) e os CNT sem funcionalização (24,3 mV), na presença e na ausência de surfactante nos filmes de TiO_2 , respectivamente. Além disso, os nanotubos oxigenados apresentaram os menores valores de tensão em ambos dispositivos, preparados com TiO_2 nos ânodos.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono Funcionalizados; Energia Renovável; Células Solares Sensibilizadas por Corantes, Alaranjado de Metila.

1. INTRODUÇÃO

Apesar da crescente preocupação mundial relacionada a questões ambientais, o consumo de energia ainda se baseia no uso de fontes não renováveis de energia. Uma vez que o aumento populacional implica em um maior consumo energético, faz-se necessário a busca por novas fontes de energia mais limpas e, na medida do possível, mais eficientes.

Atualmente, o uso de painéis solares como fonte de energia encontra-se em um patamar onde esta tecnologia já se demonstrou capaz de atender certas demandas de maneira satisfatória, apresentando um impacto ambiental consideravelmente baixo. Uma vez que cerca de 90% dos dispositivos fotovoltaicos mundialmente comercializados são dispositivos a base de silício, também chamados de células solares de primeira geração, a comercialização de painéis solares encontra uma barreira quanto ao seu custo, pois o gasto financeiro envolvido para a confecção e manutenção de uma célula solar a base de silício é consideravelmente alto. Estudos mostram que a conversão de energia solar em energia elétrica para uma célula solar sensibilizada por corante (CSSC), dispositivos de menor custo, apresentam um valor de eficiência competitivo em relação aos painéis solares a base de silício.

Nesse sentido, as CSSC aparecem como uma classe de células fotovoltaicas emergente, pois são dispositivos mais baratos e que demonstram elevado potencial. As CSSC são compostas basicamente por um ânodo, um cátodo e uma solução eletrolítica unindo o cátodo com o ânodo. No ânodo geralmente se utiliza uma camada de nanopartículas de dióxido de titânio depositada sobre um substrato condutor e um corante adsorvido nas cavidades presentes na camada de TiO_2 . O cátodo normalmente é composto de uma lâmina de platina. Contudo, a platina trata-se de um metal raro, e, portanto, caro, o que acaba por elevar consideravelmente o preço da produção desse tipo de célula.

Como alternativa para contornar este problema, a aplicação de nanotubos de carbono (CNT) para substituir a platina tem se mostrado atrativa devido sua capacidade em melhorar a coleta de carga e o desempenho fotovoltaico das CSSC. Os CNT apresentam uma rede hexagonal e uma boa sobreposição de seus orbitais sp^2 , fazendo com que os elétrons fluam facilmente ao longo do material, o que indica

que os nanotubos apresentam um baixo *band gap*, essencial para o funcionamento de uma CSSC.

Sendo assim, o uso de metodologias que busquem modificar a superfície dos CNT permite ampliar ainda mais as possibilidades de aplicações deste material. A funcionalização dos CNT permite uma melhor dispersão e estabilidade em meio líquido, favorecendo a formação de filmes mais homogêneos, o que é de fundamental importância na aplicação desses materiais no contra eletrodo (cátodo) de uma CSSC.

Diante disto, a presente pesquisa teve como principal objetivo avaliar o preparo e a eficiência de filmes finos de nanotubos de carbono, funcionalizados ou não, para aplicação como cátodo em células solares sensibilizadas pelo corante alaranjado de metila. O preparo dos filmes de dióxido de titânio no ânodo do dispositivo também foi avaliado pela presença de surfactante e temperatura de sinterização. O estudo da eficiência desses dispositivos foi realizado através de medidas de tensão elétrica, utilizando um multímetro.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Problemática energética

De acordo com a agência internacional de energia (IEA), atualmente, a matriz energética mundial tem como principal base as fontes de energias não renováveis, como gás natural e carvão¹. Estima-se que aproximadamente 50% de todo material proveniente da queima de combustíveis fósseis tenha sido gerado pelo consumo apenas dos últimos 30 anos. Esta porcentagem sobe para 90% quando se considera a queima de combustíveis fósseis a partir de 1940². Por consequência da queima desta fonte de energia, a quantidade de dióxido de carbono, principal produto da queima de combustíveis fósseis, aumentou exponencialmente. Apenas em 1997, quando o consumo médio anual de combustíveis fósseis foi 40% menor que o do ano de 2021, a humanidade já gerava 422 vezes mais carbono pela queima de combustíveis fósseis do que a quantidade consumida globalmente pelo processo de fotossíntese³. Uma vez que se entende que o uso de tais fontes de energia representa um problema que impacta fortemente a esfera ambiental, e por consequência uma gama de outras esferas, surge a necessidade da aplicação de fontes de energias mais ecologicamente viáveis.

Considerando o panorama nacional, tendo como base o Balanço Energético Nacional (BEN) do ano de 2019, a geração de energia elétrica a partir de fontes não renováveis foi de 17,7%, enquanto que a oferta de energia por fontes renováveis representou 83%, se considerar o consumo de fontes renováveis de energia pela produção nacional mais importações⁴. Apesar disso, a energia solar representa apenas 0,2% da produção nacional de energia elétrica, sendo que o consumo de energia vindo dessa fonte representa 1,0% do montante⁴.

Neste contexto de busca por fontes de energia mais limpas, dispositivos fotovoltaicos tem se mostrado como uma excelente alternativa como fonte de energia a partir da conversão da luz solar em energia elétrica. Os dispositivos mais comumente encontrados no mercado são dispositivos a base de silício monocristalino e, ocasionalmente, silício policristalino, que possuem uma estimativa de vida útil de aproximadamente 20 anos⁵. Contudo, dispositivos a base de silício ainda encontram um obstáculo quanto à sua popularização: seu alto custo. Mesmo sendo o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, o processo de

cristalização do silício para emprego em painéis solares torna o material extremamente caro.

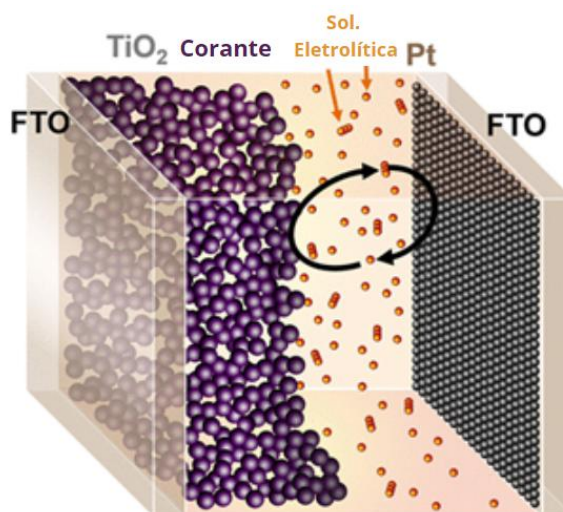
Atualmente, os painéis solares podem ser considerados um investimento de retorno (financeiro) à longo prazo, pois para sua aquisição é necessário um grande investimento inicial. Como contorno à este empecilho, as células solares sensibilizadas por corantes, que vem sido alvo de vários estudos ao longo dos últimos anos, se mostram como excelentes alternativas de similar eficiência, com um menor custo envolvido^{6,7}.

2.2 Células Solares sensibilizadas por corantes (CSSC)

As células solares, também chamadas de células fotovoltaicas, podem ser classificadas em três grandes categorias⁸: células solares de primeira geração, que são atualmente as células mais utilizadas comercialmente e são construídas à base de silício poli e/ou monocristalino, que atingem uma considerável eficiência, mas têm como principal desvantagem o alto custo de aquisição, fabricação e instalação; células solares de segunda geração, também chamadas de células à base de filmes finos, que apresentam um custo consideravelmente baixo, mas apresentam, no geral, uma baixa eficiência; células solares de terceira geração, que são as denominadas células solares sensibilizadas por corantes, que mostram-se significativamente promissoras pois são simples e baratas de serem confeccionadas e são capazes de apresentar eficiência considerável.

As células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs) passaram a chamar grande atenção a partir dos estudos publicados por O'Regan e Grätzel⁹, em 1991. O dispositivo proposto por esses pesquisadores consistiu de um semicondutor nanoestruturado de dióxido de titânio (fase anatase) com um corante adsorvido em sua superfície, aderidos à um material condutor, uma solução eletrolítica de perclorato de lítio e um contra eletrodo de platina (figura 1).

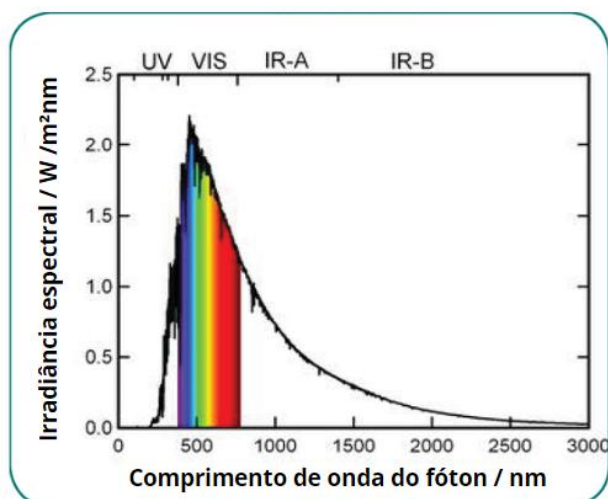
Figura 1: Sistema simplificado para a CSSC proposta por O'Regan e Grätzel.



Fonte: Adaptado de Roy-Mayhew, 2014.¹⁰

Uma das principais diferenças das CSSC para as células solares de segunda geração é o uso de um corante adsorvido à superfície do semicondutor. Sabe-se que o band-gap apresentado pelo semicondutor, no caso o dióxido de titânio, é grande o suficiente (cerca de 3,4 eV¹¹) para fazer com que apenas a região do espectro de maior energia (região do UV) seja capaz de causar a excitação dos seus elétrons.

Isso faz com que uma ampla faixa do espectro eletromagnético não seja aproveitada, uma vez que o espectro de emissão do sol apresenta máximo de emissão na região do visível (figura 2). Desta forma, o processo de sensibilização faz com que o corante utilizado sirva como injetor de elétrons ao absorver fótons de comprimentos de onda maiores (visível) e transferir elétrons excitados ao semicondutor.

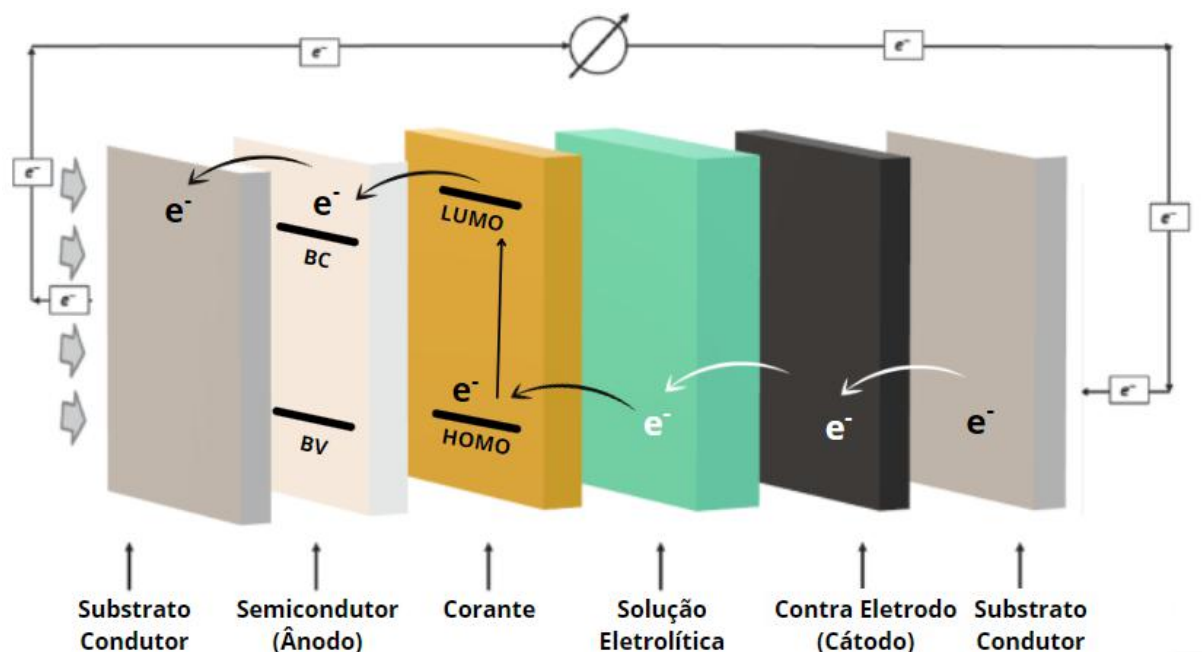
Figura 2: Espectro de irradiância do sol.

Fonte: Adaptado de Serge, 2020¹².

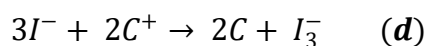
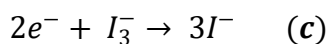
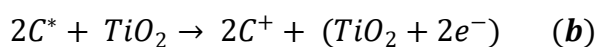
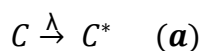
2.3 Efeito fotovoltaico

O princípio de funcionamento de uma CSSC já é atualmente bem entendido⁸ (figura 3 e equações “a”, “b”, “c” e “d”). Para que ocorra a geração de energia, é necessário que haja a absorção de um fóton pelo material sensibilizante, neste caso o corante. O fóton absorvido resulta em uma excitação dos elétrons do corante. Este elétron excitado é então conduzido do seu HOMO para seu LUMO (equação a), e em seguida é transferido para a banda de condução (BC) do eletrodo semiconductor (equação b), no caso as nanopartículas de TiO_2 . Em seguida, o elétron passa para o substrato condutor e é liberado em um circuito elétrico, onde passa pelo outro substrato condutor, mas desta vez ocorre um contato com o cátodo. Tal contato permite a transferência do elétron para a solução eletrolítica (equação c) de modo a restaurar o corante (equação d).

Figura 3: Representação esquemática do funcionamento simplificado de uma célula solar sensibilizada por corante.



Fonte: Adaptado de Shapter, et Al., 2015.⁸



2.4 Contra eletrodo (cátodo)

Sendo um tipo de célula fotovoltaica emergente, as CSSC possuem um potencial atrativo como fonte renovável de energia por ser amigável ao meio ambiente, de fácil fabricação e boa relação custo-benefício. Contudo, dentre os seus constituintes, a dependência de um componente raro e de elevado custo no cátodo torna a busca por um material substituinte de menor custo extremamente importante. Diversos materiais vêm sendo estudados visando a substituição da platina no contra eletrodo desse dispositivo.

A aplicação de CNT no contra eletrodo das CSSC são fortes candidatos como material alternativo devido às propriedades elétricas, químicas, físicas e catalíticas únicas que os CNT apresentam. Em estudos realizados por Shaista e colaboradores¹³, realizou-se a deposição de f-CNT com cobre sobre um substrato condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês fluoride tin oxide).

Nessa pesquisa, foi observado que os dispositivos preparados obtiveram uma eficiência de 7,1%, um resultado maior que o obtido para a célula utilizando platina como contra eletrodo, que teve eficiência de 6,5%. Indo além, Fei Yu e colaboradores¹⁴ foram capazes de melhorar significativamente a eficiência obtida a partir das células preparadas pela deposição de SWCNT em um substrato condutor de FTO, obtendo uma eficiência máxima de 10,56%, resultado superior ao obtido pela célula que fez uso de platina, que teve uma eficiência de 7,64%.

2.5 Nanotubos de carbono

Desde sua síntese e identificação em 1991 por Iijima, os nanotubos de carbono vem ganhando enorme destaque e interesse no meio científico e industrial. Os CNT são uma forma ordenada de carbono, em que pode-se fazer analogia à uma folha de grafeno “enrolada”, onde esta folha possui espessura de apenas um átomo¹⁵.

A conformação dos CNT confere a este material propriedades magnéticas, mecânicas e elétricas consideravelmente diferentes das formas de carbono já vista até então, de modo a tornar a aplicação dos CNT promissora em um grande leque de atividades¹⁶. Quando o CNT se encontra enrolado como uma única folha de grafeno, o material é denominado nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT, do inglês Single-Walled Carbon Nanotubes). Caso apresente-se como duas ou mais folhas de grafeno, o material pode ser denominado como nanotubo de carbono de parede múltiplas (MWCNT, do inglês, Multi-Walled Carbon Nanotubes)¹⁶.

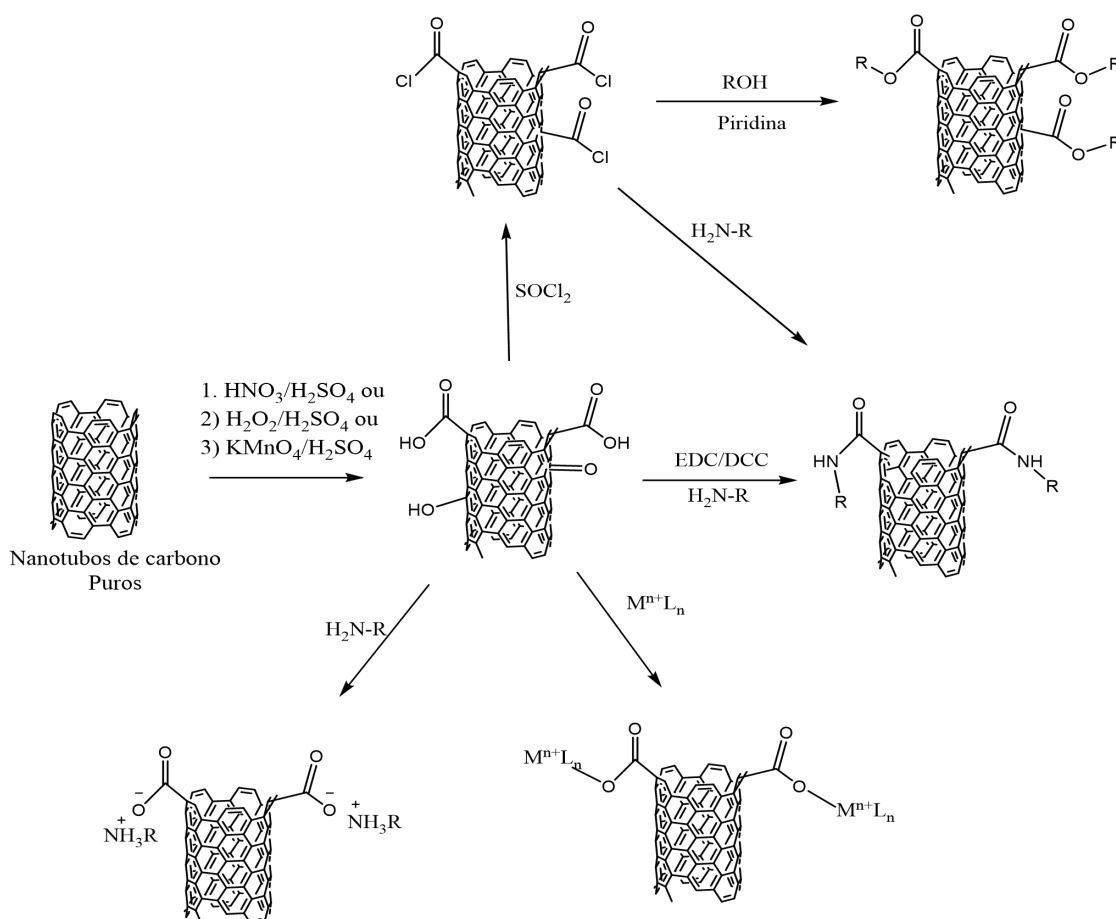
Apesar dos CNT se mostrar um material promissor, sua aplicação em grande escala ainda não é exatamente viável. A aplicação dos CNT é dificultosa pois a interação do tipo van der Waals presente entre os tubos faz com que o material apresente uma alta hidrofobicidade, solubilidade muito baixa na maioria dos solventes, além da alta tendência de aglomeração. Isto acontece porque o CNT é um tipo de estrutura de carbono de hibridização sp^2 em arranjos hexagonais que, por apresentarem estruturas de ressonância, se tornam extremamente estáveis¹⁷, e por isso quase não interativo a outros materiais.

Apesar disso, sabe-se que a modificação da superfície dos CNT, buscando uma maior reatividade com outras substâncias, normalmente está associada a

impurezas e/ou falhas na estrutura do material. Assim, o uso de metodologias que busquem explorar essas falhas presentes ao longo da estrutura demonstra uma viabilização da sua aplicação. A funcionalização dessa superfície, seja por funcionalização covalente (inserção de grupos funcionais) ou funcionalização não covalente (uso de agentes dispersantes) tem demonstrado sucesso no aumento da estabilidade das dispersões formadas a partir do material funcionalizado^{18,19}. Isto está diretamente relacionado com uma facilitação da manipulação dos CNT.

Dentre as metodologias de funcionalização covalente dos CNT, muitos tipos de reações são explorados, como reações de oxidação, hidrogenação, fluorinação e diazotação²⁰. Porém, uma das reações mais exploradas é a reação de oxidação, utilizando tratamento com ácido forte, como ácido sulfúrico ou nítrico, e aquecimento ou banho ultrassônico. Tal reação resulta na inserção de grupos oxigenados, como -COOH, -C=O e -OH. O interesse neste tipo de reação acontece pois ela pode facilmente servir de ponto de partida para posteriores reações, isto é, os grupos funcionais de oxigênio inseridos servem como sítio para inserção de outros grupos funcionais e moléculas (figura 4).

Figura 4: Diferentes funcionalizações utilizadas em nanotubos de carbono.



Fonte: Adaptado de Barnejee, 2005²⁰.

A caracterização dos CNT geralmente é realizada usando técnicas que permitam avaliar as propriedades estruturais com base nos grupos funcionais inseridos. Este controle é de suma importância, como por exemplo na nanomedicina, em que a carga de moléculas bioativas entregue precisa ser rigorosamente controlada no uso de nanotubos como agente encapsulador²¹.

As técnicas normalmente utilizadas para caracterizar CNT são microscopia eletrônica (de varredura e de transmissão), análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho com transformada de fourrier e espectroscopia Raman, dentre algumas outras^{22,23}. Além disso, um estudo recente quantificou os grupos funcionais na superfície dos CNT funcionalizados utilizando titulação potenciométrica²⁴. Através da análise do conjunto de dados obtidos de diferentes técnicas, foi possível avaliar quantitativamente a funcionalização dos CNT.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar o preparo e a eficiência de filmes finos de nanotubos de carbono, funcionalizados ou não, para aplicação como cátodo em células solares sensibilizadas pelo corante alaranjado de metila.

3.2 Objetivos específicos

- Estudar a estabilidade das dispersões dos nanotubos de carbono funcionalizados no solvente orgânico selecionado para esse estudo (DMF).
- Avaliar o emprego do surfactante Triton X-100 nas dispersões de TiO_2 utilizadas no preparo do ânodo das células solares sensibilizadas por corante, bem como a temperatura de sinterização dos filmes formados.
- Construir e avaliar a eficiência dos dispositivos pelos valores de tensão elétrica de um multímetro sendo as medidas realizadas durante a irradiação de luz branca (lâmpada LED).

4. METODOLOGIA

4.1 Tratamentos dos CNT

Nesse trabalho foram utilizados nanotubos de carbono comercial (c-CNT) ROT26270813 adquiridos do Laboratório de Nanomateriais da UFMG. A fim de remover as impurezas provenientes do processo de síntese desses materiais, foi realizada a purificação dos nanotubos de carbono (p-CNT), descrito no item 4.1.1, bem como sua funcionalização com oxigênio (O-CNT), descrito no item 4.1.2 e com nitrogênio (N-CNT), descrito no item 4.1.3.

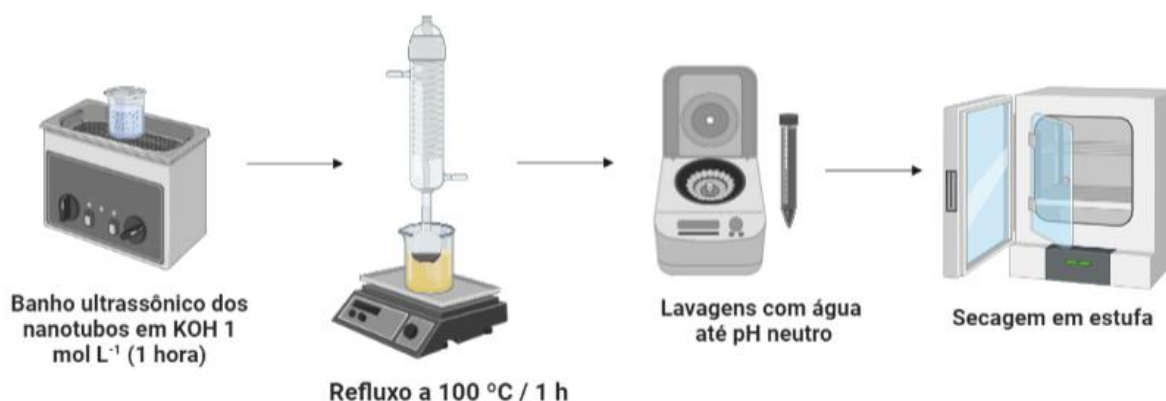
4.1.1 Purificação dos CNT

Com o objetivo de reduzir a quantidade de óxido metálico remanescente do catalisador utilizado pelo fabricante na produção dos CNT, essencialmente óxido de alumínio ou alumina, um tratamento básico com hidróxido de potássio foi empregado. Para isso, aproximadamente 0,2 g de c-CNT foram adicionados a um balão de fundo redondo, juntamente com 200 mL de uma solução de KOH de concentração 1,0 mol L⁻¹.

Em seguida, o balão foi levado para um banho de ultrassom, onde permaneceu por 1 hora. Então, o balão foi levado para refluxo a 100 °C, onde permaneceu por mais 1 hora. Após isso, o balão foi deixado em repouso para decantação dos CNT. Quando a maior parte do material estava decantada, os nanotubos foram removidos, utilizando uma pipeta de pasteur, e transferidos para tubos Falcon, onde foi feita a adição de água destilada.

O material foi centrifugado por 15 minutos a 3000 rpm e então a porção aquosa foi removida e mais água destilada foi adicionada. O procedimento de lavagem foi repetido, até se observar que o pH da água estava em aproximadamente 7. Quando o pH estava próximo da neutralidade, os p-CNT foram levados à estufa para secagem a 70 °C, até se observar a ausência de água no material. Um esquema simplificado do processo de purificação está apresentado na figura 5.

Figura 5: Esquema simplificado utilizado para a purificação do nanotubo de carbono comercial.

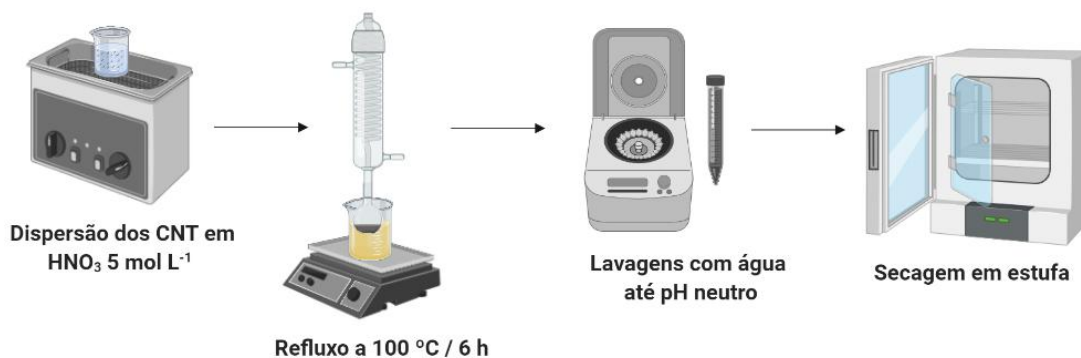


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Funcionalização ácida dos CNT

Com o objetivo de oxidar os nanotubos de carbono inserindo grupos como -COOH, -OH e -C=O, ao longo da superfície dos CNT, foi realizado o refluxo dos CNT com uma solução de ácido nítrico. Um esquema ilustrando o processo de oxidação está apresentado na figura 6.

Figura 6: Esquema simplificado da metodologia utilizada para a oxidação do nanotubo de carbono purificado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Cerca de 50 mg de p-CNT foram pesados e transferidos a um balão de 125 mL, contendo 100 mL de uma solução de ácido nítrico 5,0 mol L⁻¹. A mistura foi levada para um banho ultrassônico pelo tempo de 1 hora. Em seguida, a dispersão foi refluxada, sob agitação constante, numa temperatura de 100 °C pelo tempo de 6 horas.

Encerrado o refluxo, o balão foi mantido em repouso por cerca de 1 hora, de modo a favorecer a decantação dos nanotubos de carbono. Em seguida, um processo de lavagem foi realizado utilizando uma centrífuga a 3000 rpm, por 15 minutos. O material foi lavado utilizando água destilada até pH aproximadamente neutro. Após as lavagens, o O-CNT foi levado para estufa a 70 °C, até se observar a secagem do material.

4.1.3 Inserção de nitrogênio nos CNT

A funcionalização dos CNT para inserção do heteroátomo nitrogênio foi realizada partindo dos nanotubos de carbono funcionalizados com oxigênio. Para isso, foi realizada uma mistura de O-CNT (0,2 g) e nitrato de amônia, na proporção de 1:1 (m/m). Esta mistura foi macerada até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Após, foi feita a adição de 40 mL de etanol absoluto, e o sistema foi deixado sob agitação magnética por 1 hora. Em seguida, ligou-se aquecimento brando e esse foi mantido até total evaporação do solvente. O sólido obtido foi seco em estufa, a 100 °C, por 1 hora, e em seguida foi calcinado utilizando um forno horizontal. A calcinação foi realizada sob fluxo de N₂ (40 mL min⁻¹), por 1 hora, na temperatura de 350 °C.

Após a calcinação, foram realizadas lavagens do produto obtido, de modo a remover eventuais resquícios de nitrato de amônio que não tenham reagido. Para isso, utilizou-se uma lavagem com etanol absoluto e duas lavagens com água destilada. Após agitação manual, o material foi centrifugado a 3000 rpm, por 15 minutos.

4.2 Caracterização dos Nanotubos de Carbono

4.2.1 Difração de Raios X

A análise de Difração de Raios X foi realizada utilizando um difratômetro de raios X para pó, localizado no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX, Departamento de Física – UFSC). O equipamento é da marca Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) e a análise foi feita utilizando ângulo de varredura 2θ de 5° a 75°. As análises foram feitas para os materiais c-CNT, p-CNT, O-CNT e N-CNT.

4.2.2 Análise elementar (CHN)

A análise elementar foi feita na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, utilizando um analisador elementar CHNS/O da marca PerkinElmer modelo 2400 Séries II. As medidas foram realizadas para verificar a variação da composição elementar dos nanotubos de carbono antes e após o processo de purificação e funcionalização. As análises foram feitas para os materiais c-CNT, p-CNT, O-CNT e N-CNT.

4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada no laboratório do Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos (POLIMAT) do Departamento de Química da UFSC, pelo próprio aluno, utilizando um espectrofotômetro IRPrestige-21 da marca Shimadzu. Pastilhas de KBr foram preparadas através da maceração do sal juntamente com uma pequena quantidade dos nanotubos de carbono. As análises foram feitas para os materiais c-CNT, p-CNT, O-CNT e N-CNT.

4.2.4 Análise termogravimétrica

A termogravimetria foi realizada pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos, (GPM₃) do Departamento de Química da UFSC, utilizando um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50. Para as medidas foi utilizado ar sintético (50 mL min⁻¹), uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e temperatura inicial e final igual a 25 °C e 900 °C, respectivamente. As análises foram feitas para os materiais c-CNT, p-CNT, O-CNT e N-CNT.

4.3 Preparo do substrato condutor

Como substrato para deposição dos filmes, e consequente utilização na CSSC desenvolvida, foram utilizadas lâminas de vidro recobertas com ITO, que foram cortadas no diâmetro de 2,5 cm x 1,0 cm. Após o corte dos substratos, foi adotado um procedimento de limpeza baseado em um ciclo de banho ultrassônico de uma mistura de água destilada com detergente neutro por 15 minutos, um ciclo de banho ultrassônico de água destilada por 15 minutos e um ciclo de banho ultrassônico com isopropanol por 15 minutos. Cessado o tempo de limpeza, as

lâminas foram dispostas em uma placa de Petri e levadas para secagem em estufa a 60 °C, até total secagem.

Antes do preparo de cada filme, foi realizada uma demarcação do substrato nas dimensões de 1,0 cm x 1,0 cm, totalizando uma área de 1,0 cm², utilizando uma fita a base de teflon (politetrafluoretileno). Ambas as dispersões, de TiO₂ e dos CNT, foram depositadas, com o auxílio de uma micropipeta, sobre o substrato, respeitando essa demarcação.

Após o uso do substrato o processo de limpeza era repetido e, caso o valor da resistência do lado condutor permanecesse igual a resistência original (entre 30 Ω e 40 Ω, medido com um multímetro), a lâmina de vidro recoberta com ITO era reutilizada.

4.4 Estudo de estabilidade

Partindo de resultados prévios obtidos durante pesquisas feitas no período de iniciação científica, foi observado que dentre os solventes dimetilformamida (DMF), clorofórmio, tetrahidrofurano (THF) e tolueno, o DMF se mostrou capaz de formar as dispersões de CNT mais estáveis e filmes mais homogêneos. Ainda nesses estudos prévios, observou-se que a concentração de 0,1 mg mL⁻¹ fornece um máximo de dispersão sem a formação de quantidades significativas de aglomerados. Sendo então essa concentração de nanotubos de carbono em DMF adotada para esse trabalho.

Foi preparada uma dispersão de cada um dos materiais utilizados (c-CNT, p-CNT, O-CNT e N-CNT) em DMF através da pesagem de aproximadamente 0,0015 g do nanotubo de carbono, sendo transferido para um tubo de ensaio com tampa. Em seguida, 15 mL do solvente foram adicionados ao tubo, que foi disperso utilizando um ultrassom de banho, em 4 ciclos de 15 minutos cada. Em cada intervalo de ciclo foi realizada uma homogeneização manual da dispersão, uma vez que o tubo não se encontrava totalmente imerso no banho, totalizando um tempo sonicação de 1 hora.

Após, os tubos foram fechados e deixados em repouso para avaliar a estabilidade da dispersão. Para isso, foram feitos registros fotográficos dos tubos ao longo do período de 1 hora. Tal período foi escolhido para os registros pois os testes realizados ao longo da iniciação científica mostraram que não há aumento

significativo na formação de aglomerados após esse período de tempo, sendo o tempo de 60 minutos suficiente para avaliar a estabilidade da dispersão.

4.5 Preparo e caracterização da célula solar sensibilizada por corante

4.5.1 Preparo do cátodo

Após o período de 1 hora no ultrassom de banho, realizou-se a deposição de 100 μL de cada uma das dispersões no lado condutor do substrato, utilizando a técnica de drop casting. A identificação do lado condutor do substrato ocorreu previamente através da medida da resistência do material com um multímetro, sabendo que resistência do ITO fornecida pelo fabricante é de 20 Ω .

A formação dos filmes se deu através da evaporação do solvente a temperatura ambiente num período de aproximadamente 24 horas. Após a evaporação total do solvente, o substrato contendo o filme de nanotubos de carbono foi utilizado como cátodo do dispositivo montado.

4.5.2 Preparo do ânodo

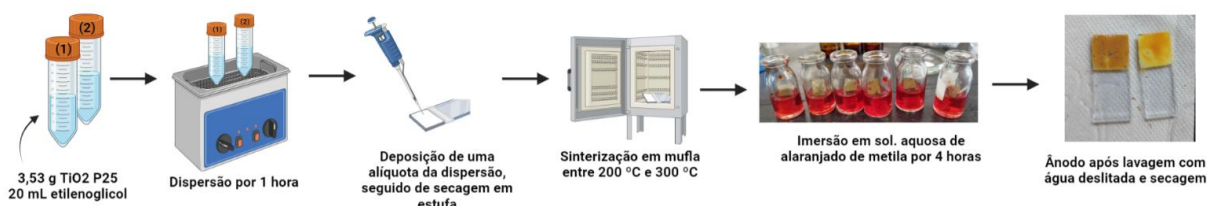
O ânodo do dispositivo foi montado a partir do preparo de uma dispersão de dióxido de titânio em etilenoglicol. Em dois tubos Falcon de 50 mL, foram adicionados aproximadamente 3,50 g de TiO_2 AEROXIDE P 25 (Evonik industries) e 20 mL de etilenoglicol. Em seguida, a mistura foi homogeneizada manualmente por cerca de 1 minuto e então dispersas utilizando um banho ultrassônico por 60 minutos. Após esse tempo, na dispersão identificada como TiO_2 -TX, foi adicionado 0,4 mL do surfactante Triton X-100. O tubo que não recebeu a alíquota de surfactante foi denominado apenas como TiO_2 . Em seguida, ambos os tubos foram deixados dispersando por mais 15 min.

Após o preparo das dispersões, foi depositado sobre o substrato alíquotas de 25 μL ou 50 μL , pela técnica de drop casting sob a área de 1,0 cm x 1,0 cm, demarcada previamente. O espalhamento da dispersão, que possuía viscosidade relativamente alta, foi feita utilizando a própria ponteira do micropipetador empregado para depositar o material. Em seguida, o substrato contendo a dispersão foi seco em estufa a 60 $^\circ\text{C}$, por 24 horas.

Após a secagem, o filme passou por um tratamento térmico denominado sinterização que confere maior estabilidade e adesão ao filme, que consiste na conversão de fase do TiO_2 , que é majoritariamente anatase, para a fase rutilo. A sinterização foi realizada em uma mufla da marca Jung, utilizando a rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\text{ minutos}^{-1}$, durante o tempo de 60 minutos e temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ ou $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Após resfriados, os substratos foram removidos da mufla e a região contendo o filme de TiO_2 foi imersa em uma solução aquosa de corante alaranjado de metila 0,5% pelo período de 4 horas. Após, foram realizadas lavagens com água destilada para remover o excesso de corante, seguido de uma secagem suave utilizando papel. Um esquema simplificado para o preparo do ânodo está apresentado na figura 7.

Figura 7: Esquema simplificado da metodologia utilizada para o preparo do ânodo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.3 Montagem do dispositivo

A montagem do dispositivo se deu através da junção do filme formado do cátodo e o filme do ânodo. Com o auxílio de uma ponteira de micropipetador, foi adicionada uma pequena alíquota de solução eletrolítica, preparada a partir da mistura de 0,2 g de polietilenoglicol, 2,1 g de iodeto de potássio, 5,0 mL de acetonitrila e 0,2 g de iodo. A junção do cátodo e do ânodo foi mantida fixa com o auxílio de um prendedor de papel.

4.5.4 Testes com o dispositivo

Os testes de eficiência da CSSC montada foram realizados utilizando um multímetro onde mediu-se a tensão gerada pelo dispositivo exposto à luz. Para isso, utilizou-se uma câmara branca contendo diodos emissores de luz (LED) brancos. Após a lâmpada ser acesa esperou-se a estabilização do valor lido no aparelho, entre 1 e 2 minutos, após a montagem do mesmo. Para auxiliar a manter a célula

fixa, foram utilizados grampos do tipo jacaré, que foram presos às extremidades das células preparadas. As medidas foram feitas considerando a exposição do ânodo à luz, sendo que a conexão do cátodo foi feita com o polo negativo (conector preto), enquanto que o ânodo foi conectado com o polo positivo (conector vermelho).

4.6 Segurança de laboratório e tratamento de resíduos

Todos os procedimentos realizados seguiram os protocolos de segurança através do uso de jaleco, calça, sapatos fechados, luvas e óculos de proteção. Dentre os resíduos gerados, a solução de alaranjado de metila, após utilizada, foi descartada juntamente a um frasco de resíduo aquoso, e as dispersões de CNT foram dispostas em um frasco identificado como resíduo orgânico não clorado.

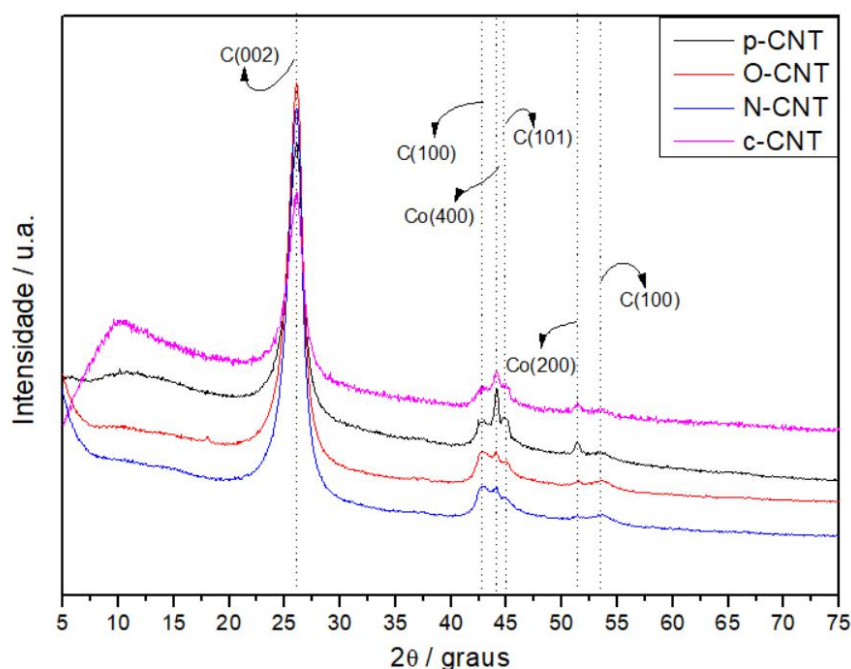
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações dos CNT

5.1.1 Difração de Raios X

Os resultados obtidos para a técnica de difração de raios X para os nanotubos de carbono funcionalizados estão disponíveis na figura 8. Os difratogramas mostram, além dos sinais característicos de carbono grafitico, outros picos referentes a presença de catalisador residual proveniente da síntese dos nanotubos de carbono.

Figura 8: Difratogramas de raios X para as amostras de nanotubos de carbono: comercial (linha magenta), purificado (linha preta), funcionalizado com oxigênio (linha vermelha) e funcionalizado com nitrogênio (linha azul claro).



Nos difratogramas dos materiais c-CNT e p-CNT é possível observar, na região com 2θ aproximadamente a 44° , um sinal característico do $\text{Co}(400)^{25}$ e/ou $\text{Fe}(110)^{26}$, bem como um sinal na região de 2θ aproximadamente em 52° relacionado ao cobalto $(200)^{27}$. Esses sinais praticamente desaparecem após a funcionalização indicando que o tratamento ácido utilizado foi capaz de remover, mesmo que parcialmente, o resíduo de catalisador metálico presente no material. A presença dos picos em 2θ igual a 26° , $42,1^\circ$, $44,6^\circ$ e $54,5^\circ$ são referentes, respectivamente, ao carbono (002) , (100) , (101) e $(004)^{28}$. Isso indica que a purificação do material foi possível sem que ocorresse alterações significativas nas reflexões características para materiais carbonáceos.

5.1.2 Análise Elementar

A técnica de análise elementar foi realizada em todas as amostras obtidas, de modo a avaliar a variação da composição do material. Os resultados obtidos estão disponíveis na tabela 1.

Tabela 1: Resultados da análise elementar dos nanotubos de carbono.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	Outros (%)
c-CNT	94,48	0,00	0,00	5,52
p-CNT	95,30	0,13	0,00	4,57
O-CNT	93,08	0,48	0,01	6,43
N-CNT	92,98	0,23	0,43	6,36

O resultado obtido para “outros” presente na amostra dos c-CNT e p-CNT é condizente com o esperado, visto que nos dados fornecidos pelo fabricante, é previsto aproximadamente 5% de impurezas provenientes de catalisador residual, como Co, Fe e Al_2O_3 , uma vez que o material não sofre qualquer purificação. Para o material p-CNT, a purificação realizada com KOH pode ter removido parte ou totalmente o Al_2O_3 , apresentando então uma porcentagem menor de resíduos não decompostos.

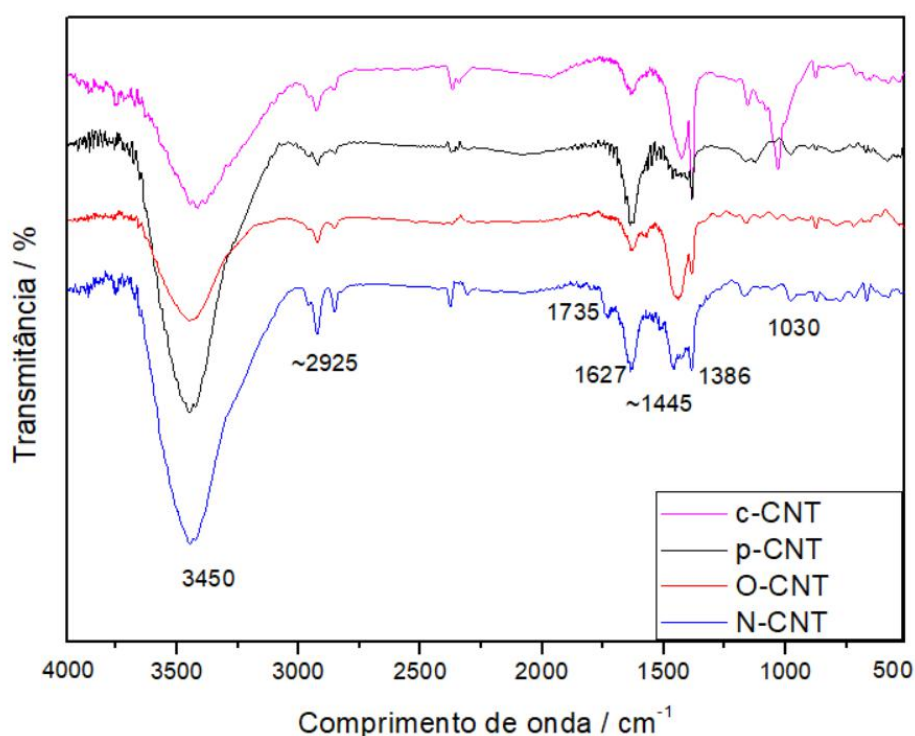
Para as amostras de O-CNT, observou-se que foi possível inserir os grupos funcionais oxigenados à estrutura dos CNT. Tal resultado é evidenciado pelo aumento da porcentagem de hidrogênio (presente nos grupamentos –OH, –COOH, etc.) e aumento na porcentagem de “outros”, que se pode considerar como sendo oxigênio. É importante ressaltar que tratamentos com oxidantes fortes como HNO_3 e H_2SO_4 podem ser utilizados para remover partículas metálicas de catalisadores presentes nos nanotubos do carbono além de carbono amorfo.²⁹ Contudo, o tratamento mais indicado para a remoção de catalisador residual é a purificação com HCl, uma vez que também é possível que o tratamento com oxidantes ácidos cause um processo chamado de passivação³⁰, onde é formada uma camada de óxido metálico que impede a remoção do metal.

Para o N-CNT, foi observado um aumento da quantidade de nitrogênio presente no material, o que pode ser um indicativo que o tratamento utilizado foi capaz de inserir grupos nitrogenados na estrutura dos nanotubos de carbono.

5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é geralmente utilizada de maneira qualitativa para avaliar a presença de alguns grupos funcionais. Na figura 9, podemos observar os espectros de infravermelho obtidos para as amostras de CNT.

Figura 9: Espectro de infravermelho para as amostras de nanotubos de carbono: comercial (linha magenta), purificado (linha preta), funcionalizado com oxigênio (linha vermelha) e funcionalizado com nitrogênio (linha azul).

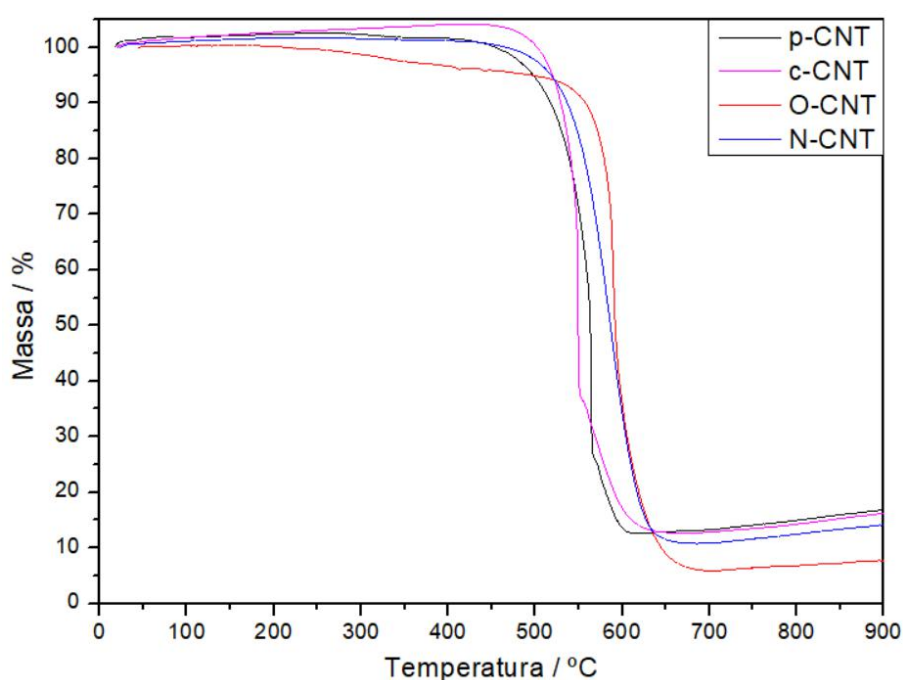


Graficamente, é possível observar a presença de uma banda na região de 3450 cm⁻¹, referente a banda de hidroxila de grupos carboxílicos ou -OH de água³¹, para todos os materiais analisados, até mesmo para c-CNT e p-CNT. A presença deste sinal possivelmente está associada à absorção de umidade pelo KBr durante o preparo da pastilha ou mesmo pela presença de moléculas de água adsorvidas na superfície dos CNT. Além disso, também foi observada a presença de uma banda em aproximadamente 2860 cm⁻¹, característica do estiramento assimétrico de grupos -CH₃, e bandas de estiramento simétrico/assimétrico para grupos CH₂=CH₂ em aproximadamente 2925 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹, respectivamente. Normalmente, tais grupos são observados em sítios defeituosos da estrutura dos nanotubos de carbono³².

5.1.4 Análise termogravimétrica

As curvas de perda de massa, apresentadas na figura 10, mostram as temperaturas de decomposição dos materiais analisados. Através do gráfico, é possível observar que a amostra de O-CNT começou a apresentar uma pequena perda de massa a partir de 200 °C, que está associado a perda de grupos oxigenados na forma de CO₂ e H₂O, provenientes da funcionalização. Porém, também é possível observar que a amostra de O-CNT apresentou maior estabilidade térmica, uma vez que a decomposição do material ocorreu em maior temperatura que os demais materiais. Isso corrobora com a teoria da purificação do material ter acontecido pela funcionalização com o ácido nítrico pois impurezas metálicas proporcionam uma menor estabilidade térmica para os materiais.

Figura 10: Curvas de perda de massa para as amostras de nanotubos de carbono.



A tabela 2 mostra a temperatura de decomposição para cada um dos materiais, obtidos através da curva de primeira derivada. Com esses resultados é possível observar que os materiais p-CNT, O-CNT e N-CNT apresentaram estabilidade térmica maior que o c-CNT. Tal observação pode ser explicada pelo fato de que o tratamento com KOH, junto da funcionalização ácida, atua na remoção de partículas de catalisador residual presentes nos nanotubos que geram imperfeições ao longo da estrutura do material. Desta forma, a remoção destas partículas, bem

como remoção de qualquer possível resquício de carbono amorfo, aumenta a estabilidade térmica do nanotubo de carbono pois aumenta sua pureza.

Tabela 2: Valores de temperatura e porcentagem de massa obtidos a partir da análise termogravimétrica dos materiais analisados.

Material	Pico (1ª derivada) T / °C	Massa (%) em 600 °C
c-CNT	548	17,1
p-CNT	563	13,6
O-CNT	590	35,8
N-CNT	587	34,1

5.2 Estudo de estabilidade das dispersões de CNT

Foram realizados registros fotográficos das dispersões feitas logo após o banho ultrassônico (0 minutos) e após 60 minutos. Contudo, não foi possível observar diferenças entre os tubos após esse tempo, indicando que o DMF foi capaz de dispersar de maneira satisfatória os nanotubos na concentração de trabalho (0,1 mg mL⁻¹).

Contudo, ao observar os tubos contra a luz, foi possível observar a presença de aglomerados no fundo do tubo. Foi observado que a quantidade (visual) de aglomerados ao fundo foi na seguinte ordem: c-CNT>N-CNT>p-CNT>>O-CNT, onde para c-CNT foi observado uma quantidade mais significativa de aglomerados, enquanto que para o O-CNT, a quantidade de aglomerados foi consideravelmente pequena, indicando uma boa estabilidade da dispersão.

5.3 Preparo dos eletrodos da célula solar sensibilizada por corante

5.3.1 Preparo do cátodo

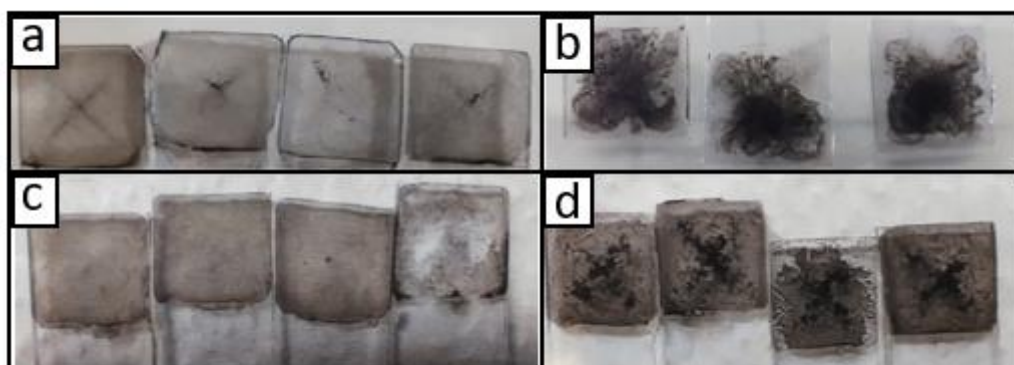
Logo após o preparo das dispersões dos nanotubos de carbono em DMF, foi realizado a formação do filme sobre o substrato de vidro recoberto com ITO. Para isso, 100 µL da dispersão foi depositada sobre a área de 1 cm x 1 cm, previamente demarcada no substrato, conforme pode ser visto na figura 11.

Figura 11: Imagem fotográfica da dispersão de c-CNT depositada no substrato de vidro recoberto com ITO.



Após um período de aproximadamente 24 horas, foi observado que os filmes se encontravam totalmente secos. Neste momento, a fita de teflon foi removida. Foi observado que devido à aglomeração dos materiais, alguns filmes não seguiram uniformidade do tamanho do filme.

Figura 12: Imagem fotográfica dos filmes após secagem de 24 horas das dispersões contendo: a) p-CNT; b) c-CNT; c) O-CNT e d) N-CNT.



Conforme é possível observar na figura 12, a dispersão preparada com o material O-CNT formou filmes mais homogêneos, enquanto que a dispersão de c-CNT formou os filmes com maior quantidade de aglomerados e menor homogeneidade. Tal observação vai de encontro com o resultado obtido a partir das dispersões, onde se observou maior estabilidade para a dispersão de O-CNT e menor estabilidade para a dispersão de c-CNT após os 60 minutos.

5.3.2 Preparo do ânodo

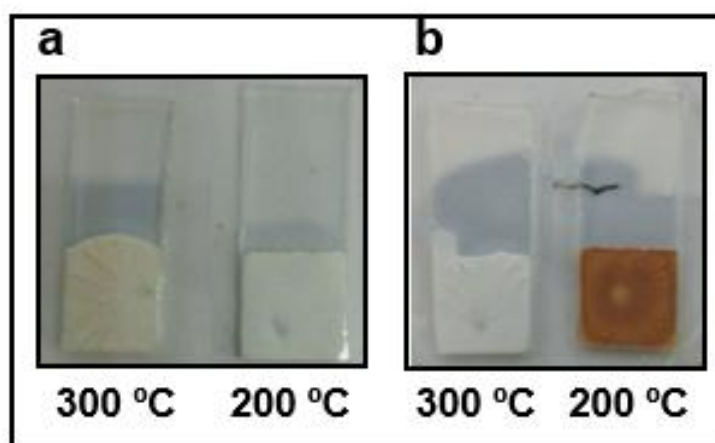
O estudo da temperatura de sinterização foi realizado para a dispersão de TiO_2 . Para isso, após a secagem dos filmes em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, foi realizado o tratamento térmico dos filmes (sinterização) nas temperaturas de $200\text{ }^\circ\text{C}$

e 300 °C, por 1 hora. Contudo, percebeu-se que após a limpeza dos substratos, aquele onde ocorreu o tratamento térmico na temperatura de 300 °C, apresentou um aumento na resistência do lado condutor do substrato. A medida de tensão realizada nos substratos antes do tratamento térmico, apresentou valores entre 30 Ω e 40 Ω . Após a sinterização, os substratos que tiveram seu tratamento térmico a 200 °C continuaram apresentando a mesma medida de resistência, enquanto aqueles tratados a 300 °C passaram a medir entre 50 Ω e 80 Ω . Isso indica que provavelmente houve algum tipo de degradação na camada condutora do ITO.

De fato, existem estudos na literatura que mostram que, apesar de a temperatura máxima suportada pelo ITO ser de até 600 °C, em temperaturas entre 150 °C e 200 °C, já é observado um aumento na resistência apresentada pela camada condutora³³. Esse aumento na resistência se dá pela mudança de fase que ocorre na camada depositada de ITO, onde se observa que a camada depositada, que inicialmente apresenta estrutura amorfa, sofre um alinhamento e passa a apresentar estrutura cristalina conforme há a exposição ao calor³⁴. Contudo, a tolerância térmica da camada de ITO depende principalmente do método de deposição utilizado.

Dessa forma, optou-se por utilizar a temperatura de 200 °C para a sinterização dos filmes de TiO₂. Na figura 13, está apresentada a fotografia dos filmes obtidos para o TiO₂ e TiO₂-TX nas temperaturas de 200 °C e 300 °C.

Figura 13: Imagem fotográfica dos filmes de TiO₂ após sinterização nas temperaturas de 200 °C e 300 °C, para dispersões a) sem surfactante e b) com surfactante.

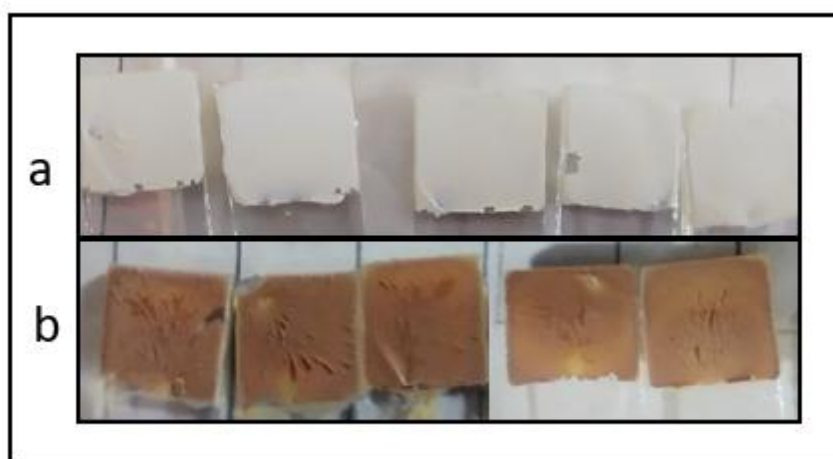


É possível observar um escurecimento considerável do filme formado a partir da dispersão de $\text{TiO}_2\text{-TX}$ após a sinterização na temperatura de 200 °C. Na literatura é descrito que a formação de vacâncias de oxigênio que ocorre durante a transição de fase anatase em rutilo do TiO_2 confere a coloração escurecida ao material.³⁵ Contudo, como pode ser observado, a mudança na coloração ocorre apenas na presença do surfactante, sendo esse então o responsável por proporcionar o escurecimento do filme.

Entretanto, observa-se que ao aumentar a temperatura para 300 °C, o filme formado a partir de $\text{TiO}_2\text{-TX}$ se torna branco novamente, indicando que a temperatura de 200 °C não é suficiente para gerar a sinterização do $\text{TiO}_2\text{-TX}$. De fato, um trabalho feito que estudou diferentes temperaturas de sinterização, mostrou que apenas a partir de 300 °C é possível observar uma pequena redução da proporção de fase anatase e um aumento na fase rutilo, o que quer dizer que a temperatura de 200 °C não gera mudanças significativas em termos de alteração de fase para o TiO_2 . Apesar disso, esta temperatura foi adotada para a formação dos filmes a serem utilizados no ânodo dos dispositivos testados.

Na figura 14, é possível observar alguns filmes formados após a sinterização a 200 °C, onde se observa a coloração escura para os filmes de $\text{TiO}_2\text{-TX}$ e não para os de TiO_2 , além de que os filmes de TiO_2 apresentam maior homogeneidade e menor formação de craquelamento que os filmes de $\text{TiO}_2\text{-TX}$.

Figura 14: Imagem fotográfica dos filmes de TiO_2 após sinterização na temperatura de 200 °C para dispersão a) sem surfactante e b) com surfactante



Após a sinterização, os substratos contendo os filmes de TiO_2 foram imersos na solução de alaranjado de metila 0,5% durante 4 horas e a fotografia dos filmes após imersão pode ser visualizada na figura 15.

Figura 15: Imagem fotográfica dos filmes de TiO_2 , a direita, e TiO_2 -TX, esquerda, sinterizados a 200°C , após sensibilização pelo corante alaranjado de metila.



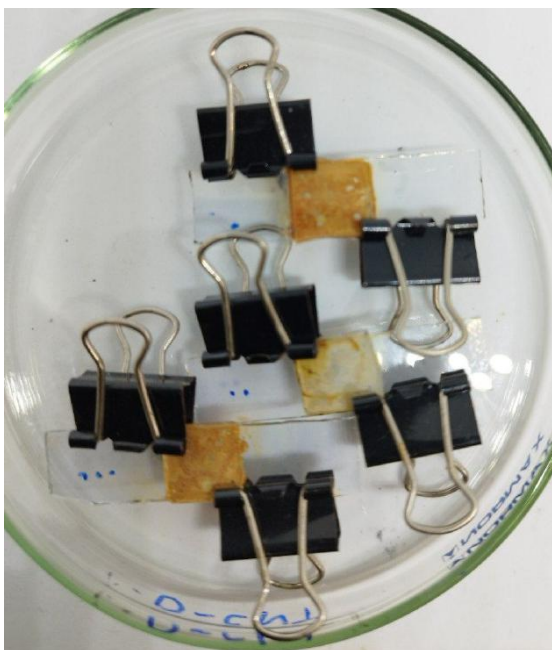
Ressalta-se que durante o processo de sensibilização, foi observado que enquanto o substrato permanecia imerso, ocorria o desprendimento do filme na região craquelada, o que possivelmente resulta num impacto negativo para o funcionamento da célula. Tal observação mostra que é necessário otimizar o processo de formação dos filmes de TiO_2 , de modo a melhorar a aderência e uniformidade do mesmo.

Além disso, foi observado que a formação de craquelados foi maior para os filmes que fizeram uso do surfactante, diferente do esperado, em que o uso do surfactante deveria melhorar a qualidade do filme. Tal observação provavelmente está relacionada com a decomposição do surfactante durante a sinterização. O aquecimento utilizado durante o processo acaba por oxidar a molécula do surfactante, gerando vacâncias ao longo do filme do semicondutor, que acabam se tornando pontos de fragilidade. Estes pontos de fragilidade podem estar associados com os craquelamentos observados nos filmes de TiO_2 que fizeram uso do surfactante. Um teste com uma menor concentração de surfactante pode ser feito para melhor avaliar a influência do mesmo.

5.3.3 Montagem e teste da eficiência da célula solar sensibilizada por corante

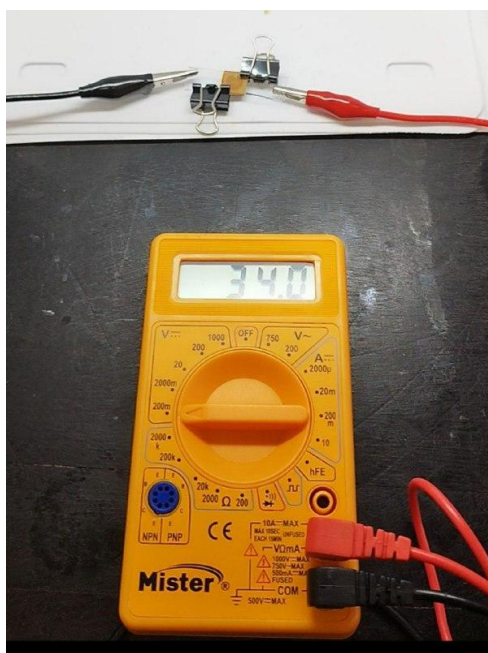
Os eletrodos (cátodo e ânodo) preparados foram unidos pela sobreposição de seus filmes e fixados utilizando um grampo de papel conforme pode ser visualizado na imagem fotográfica da figura 16.

Figura 16: Fotografia do dispositivo montado.



A solução eletrolítica foi inserida entre os dois substratos, de forma que o espalhamento da solução eletrolítica se deu por capilaridade. Os dispositivos foram iluminados com luz branca proveniente de uma lâmpada LED e após estabilização do sinal, foram registrados os valores de tensão marcados pelo multímetro (figura 17).

Figura 17: Representação da medida de corrente de uma célula exposta à luz.



Os valores foram coletados em triplicata e estão apresentados na tabela 3, enquanto que o quarto valor para a sinterização a 200 °C é referente às células em que o ânodo não foi sensibilizado com alaranjado de metila.

Tabela 3: Valores de tensão elétrica obtidos pelos dispositivos montados com os diferentes filmes preparados a partir de 50 uL da dispersão de TiO₂.

Tensão gerada (mV)											
TiO ₂ -TX				TiO ₂							
				200 °C				300 °C			
c-CNT	p-CNT	O-CNT	N-CNT	c-CNT	p-CNT	O-CNT	N-CNT	c-CNT	p-CNT	O-CNT	N-CNT
9,8	9,6	9,1	14,2	24,3	4,1	7,1	8,9	31,5	25,6	27,2	19,9
17,4	13,5	5,7	11,9	19,7	16,1	9,8	11,3	54,2	22,9	53,9	40,2
1,3*	12,3	4,2	12,8	10,4	11,2	2,9*	5,3	**	47,3	25,3	36,3
31,3	37,4	32,5	30,7	43,1	41,2	40,1	35,8				

* Filme de nanotubo estava menos homogêneo que o padrão.

** Célula montada incorretamente (não gerou tensão)

É importante ressaltar que houve uma variação relativamente alta para os resultados obtidos, apesar de haver um certo padrão. Foi constatado que, para as células preparadas de com o ânodo de TiO₂ sem surfactante, o processo de sinterização a 300 °C gerou resultados melhores em comparação às células montadas a partir dos filmes sinterizados a 200 °C. Já para os ânodos sintetizados a 200 °C, apesar dos filmes de TiO₂ com surfactante terem se apresentado menos homogêneos, os valores de tensão para esses dispositivos foram ligeiramente maiores, sendo que o c-CNT apresentou melhores resultados para o TiO₂ enquanto o N-CNT apresentou melhores resultados para o TiO₂-TX.

Além disso, também foi possível observar que os dispositivos montados utilizando no ânodo o TiO₂ sinterizado a 200 °C e no cátodo o O-CNT apresentaram os menores valores de tensão. Isso pode ser justificado pois sabe-se que no processo de funcionalização ácida embora ocorra a inserção de grupos funcionais ao longo dos sítios defeituosos do material, também ocorre a formação de novos defeitos, podendo esses prejudicar o comportamento do material.

Para avaliar o efeito da sensibilização dos ânodos com o alaranjado de metila, realizou-se as medidas de tensão em dispositivos montados com filmes de TiO₂ sem

terem sido imersos nas soluções do corante. Os dispositivos preparados sem o corante alaranjado de metila apresentaram valor de corrente ligeiramente maiores que os dispositivos sensibilizados. Não é claro o motivo de o uso do corante diminuir a tensão gerada pela célula, uma vez que há relatos na literatura de células sensibilizadas por este corante que geraram valores de tensão consideráveis^{36,37}. Maiores estudos a respeito do efeito causado pela adição do corante são necessários para gerar alguma conclusão sobre o que causou a diminuição da tensão, contudo suspeita-se que houve um excesso de alaranjado de metila adsorvido pelo TiO₂. Este excesso acabaria por prejudicar o efeito fotovoltaico, diminuindo a tensão gerada pelo dispositivo.

Uma observação que corrobora com esta hipótese é que foi observado um clareamento da célula com o passar do tempo, após exposição à luz. Este fenômeno é conhecido como fotobranqueamento, onde ocorre uma degradação do corante pela exposição à luz. O corante alaranjado de metila pertence à família dos azo-corantes, e neste grupo de moléculas, ocorre uma degradação da molécula devido ao rompimento da ligação azo, provocado pela exposição à luz UV. Conforme houve um aumento do tempo de exposição, e por consequência o aumento da degradação do corante, foi observado um aumento no valor de tensão da célula construída, indicando que uma menor concentração do corante possivelmente resultaria em um melhor desempenho da célula construída.

Para permitir avaliar a eficiência da célula montada, é necessário o uso de um equipamento como um simulador solar, que é capaz de calcular a eficiência do dispositivo com base na tensão gerada conhecendo a intensidade de luz incidente na célula e o seu tamanho, parâmetros que não puderam ser bem controlados durante os testes realizados.

Além disso, considerando que as células que não fizeram uso do surfactante geraram melhores resultados, foi avaliada a influência da espessura do filme formado a partir do TiO₂, onde variou-se o volume de TiO₂ depositado. Os resultados estão disponíveis na tabela 4.

Tabela 4: Comparação entre as diferentes espessuras para o filme de TiO₂.

p-CNT (200 °C)	
TiO ₂	
25 µL	50 µL
14,9 mV	4,1 mV
26,0 mV	16,1 mV
26,4 mV	11,2 mV

Com base nos resultados, é possível observar uma ligeira melhora na resposta da célula montada a partir da deposição de 25 µL. Tal resultado vai ao encontro com diversos estudos na literatura que mostram a influência da espessura do filme de TiO₂ na eficiência da célula montada^{38,39}. A espessura do filme está diretamente relacionada com o método utilizado para deposição do semicondutor, sendo a técnica “doctor blade” a mais utilizada para o preparo do filme pois é a técnica que permite melhor controle da espessura do filme formado, permitindo um filme extremamente fino e homogêneo⁴⁰.

Dentre os vários fatores que podem influenciar a eficácia da célula gerada, além da qualidade e espessura dos filmes, tanto de TiO₂ quanto de nanotubos, têm-se a temperatura do ambiente no momento das medidas⁴¹, já que as medidas não foram realizadas no mesmo dia; transparência e resistência do substrato condutor, além do fato de que durante as medidas, haviam oscilações nos valores de tensão de acordo com a posição em que o prendedor do tipo jacaré estava preso ao substrato.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que foi possível realizar a aplicação dos diferentes tipos de nanotubos de carbono nos cátodos das células solares sensibilizadas por corantes. A avaliação da funcionalização revelou que, considerando o uso do surfactante Triton X-100, o N-CNT apresentou valores de tensão ligeiramente maiores, enquanto que considerando a célula construída sem o uso do surfactante, o c-CNT apresentou valores de tensão ligeiramente maiores.

Também foi observado que a presença do surfactante Triton X-100 piorou a qualidade do filme formado de TiO_2 , resultando em células que geraram menor valor de tensão. Além disso, também foi observado que o uso do corante alaranjado de metila, para as células montadas pela sinterização à 200 °C, resultou na diminuição da tensão da célula montada.

Em contra partida, a sinterização a 300 °C resultou em valores de tensão mais satisfatórios, sendo necessário maior estudo do comportamento das células utilizando a sinterização do TiO_2 nesta temperatura para avaliar, por exemplo, a influência do uso do surfactante ou do corante alaranjado de metila. Uma alternativa para possibilitar estudo da sinterização em temperaturas mais elevadas seria o uso de um substrato condutor que suporte maiores temperaturas, como o vidro recoberto com FTO.

7. REFERÊNCIAS

1. IEA, International Energy Agency. Balanço energético mundial, 2020, [S.I].
2. BP: Statistical Review of World Energy, 67th ed.; BP: Londres, Reino Unido (2018).
3. Dukes, J.S. Burning Buried Sunshine: Human Consumption of Ancient Solar Energy. **Climatic Change** **61**, 31–44, 2003. doi:10.1023/A:1026391317686.
4. Balanço Energético Nacional 2020: Ano base 2019. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2020.
5. Zarmai, M. T., *et al.* A review of interconnection technologies for improved crystalline silicon solar cell photovoltaic module assembly. *Applied Energy* **154**, 173–182 (2015).
6. Kumavat, P. P., Sonar, P. & Dalal, D. S. An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** **78**, 1262–1287, 2017.
7. Gnaldo, J. S., *et al.* Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física, Alagoas**, v. **28**, n. **1**, p.77-84, 2006.
8. Batmunkh, M., Biggs, M. J. & Shapter, J. G. Carbon Nanotubes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Small** **11**, 2963–2989, 2015.
9. O'Regan, B., Graetzel, M. & Fitzmaurice, D. Optical electrochemistry. 2. Real-time spectroscopy of conduction band electrons in a metal oxide semiconductor electrode. **J. Phys. Chem.** **95**, 10525–10528, 1991.
10. Roy-Mayhew, J. D. & Aksay, I. A. Graphene Materials and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells. **Chem. Rev.** **114**, 6323–6348, 2014.
11. Brito, R. da C. Estudo e caracterização de células solares sensibilizadas por corantes. 2013.
12. Alex, S. What to consider when building a stand-alone (off-grid) photovoltaic system, 2020. doi:10.13140/RG.2.2.10826.18884.42.

13. Suzuki, K., *et al.* Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells. **Chem. Lett.** **32**, 28–29, 2003.
14. Lee, W. J., *et al.* Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Catalytic Multiwall Carbon Nanotube Counter Electrodes. **ACS Appl. Mater. Interfaces** **1**, 1145–1149, 2009.
15. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature** **354**, 56–58, 1991.
16. Mathur, R. B., Carbon nanomaterials: Synthesis, structure, properties and applications, [s.l.: s.n.], 2016.
17. Lukovits, I. *et al.* Nanotubes: Number of Kekulé Structures and Aromaticity. **J. Chem. Inf. Comput. Sci.** **43**, 609–614, 2003.
18. Tasis, D., *et al.* Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chem. Rev.** **106**, 1105–1136, 2006.
19. Singh, P. *et al.* Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes. **Chem. Soc. Rev.** **38**, 2214, 2009.
20. Banerjee, S., Hemraj-Benny, T. & Wong, S. S. Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Adv. Mater.** **17**, 17–29, 2005.
21. Kostarelos, K., Bianco, A. & Prato, M. Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics. **Nature Nanotech** **4**, 627–633, 2009.
22. Zhu, H., *et al.* A strategy to control the chirality of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Crystal Growth** **310**, 5473–5476 2008.
23. Saito, T. *et al.* Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis. **Journal of nanoscience and nanotechnology** **8**, 6153–6157, 2008.
24. Samorì, C. *et al.* Potentiometric titration as a straightforward method to assess the number of functional groups on shortened carbon nanotubes. **Carbon** **48**, 2447–2454, 2010.

25. Zhang, H. *et al.* The nature of cobalt species in carbon nanotubes and their catalytic performance in Fischer–Tropsch reaction. **J. Mater. Chem.** 19, 9241–9249, 2009.
26. Vieira, D. A. *et al.* Processamento e caracterização de núcleo de ferro puro obtido por metalurgia do pó para aplicação como captador em energy harvesting. **HOLOS** 3, 74–81, 2015.
27. Shashikala, A. R., Sharma, A. K. & Bhandari, D. R. Solar selective black nickel–cobalt coatings on aluminum alloys. **Solar Energy Materials and Solar Cells** 91, 629–635, 2007.
28. Wang, P. *et al.* Carbon Nanotube-Supported Copper-Cobalt Catalyst for the Production of Higher Carbon Number Alcohols through Carbon Monoxide Hydrogenation. **J. Braz. Chem. Soc.** 29, 1373–1381, 2018.
29. Maria, D. A. Funcionalização de Nanotubos de Carbono com Grupos contendo Nitrogênio e Enxofre. 167.
30. Domagała, K., *et al.* Purification and functionalisation of multi-walled carbon nanotubes. *Materials Letters* 253, 272–275 (2019).
31. L. Stobinski, *et al.* Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. **Journal of Alloys and Compounds.** Volume 501, Issue 1, Pages 77-84, 2010 doi:10.1016/j.jallcom.2010.04.032.
32. Scheibe, B., Borowiak-Palen, E. & Kalenczuk, R. J. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes — preparation and characterization. **Materials Characterization** 61, 185–191, 2010.
33. Li, H. *et al.* High Temperature Conductive Stability of Indium Tin Oxide Films. **Frontiers in Materials** 7, 2020.

34. Yang, C.-H., *et al.* The effect of annealing treatment on microstructure and properties of indium tin oxides films. **Materials Science and Engineering: B** 129, 154– 160 2006.
35. Wang, L., *et al.* A facile synthesis of brown anatase TiO₂ rich in oxygen vacancies and its visible light photocatalytic property. **Solid State Ionics**, Volume 361, 2021. doi:10.1016/j.ssi.2021.115564.44
36. El-Agez, *et al.* Dye-sensitized solar cells using some organic dyes as photosensitizers. **OPTICA APPLICATA**; 2/2014; ISSN 1429-7507. doi:10.5277/OA140215.
37. Qurratulain, H. S., *et al.* Effect of different dyes on TiO₂ based dye sensitized solar cell. in *2015 Annual IEEE India Conference (INDICON)* 1–6, 2015. doi:10.1109/INDICON.2015.7443767.
38. M. Fitra, I. Daut, M. Irwanto, N. Gomesh, Y.M. Irwan, Effect of TiO₂ Thickness Dye Solar Cell on Charge Generation. **Energy Procedia**, Volume 36, 2013. Pages 278-286. doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.032.
39. Mohamed M. Abdel-Galeil, Rajesh Kumar, Atsunori Matsuda, Reda E. El-Shater, Investigation on influence of thickness variation effect of TiO₂ film, spacer and counter electrode for improved dye-sensitized solar cells performance, **Optik**, Volume 227, 2021. doi: 10.1016/j.ijleo.2020.166108
40. Anupam Agrawal, Shahbaz A. Siddiqui, Amit Soni, Kanupriya Khandelwal, Ganesh D. Sharma, Performance analysis of TiO₂ based dye sensitized solar cell prepared by screen printing and doctor blade deposition techniques. **Solar Energy**. Volume 226, pag. 9-19, 2021. doi:10.1016/j.solener.2021.08.001.
41. Kim, J. H., Moon, K. J., Kim, J. M., Lee, D. & Kim, S. H. Effects of various light-intensity and temperature environments on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. **Solar Energy** 113, 251–257, 2015.

