

Universidade de São Paulo

Escola Politécnica

Departamento de Engenharia

Metalúrgica e de Materiais

MELINA YURIE MITUO

**Obtenção de compósitos de poli(metacrilato de metila) para
aplicações fotovoltaicas**

São Paulo

2023

MELINA YURIE MITUO

**Obtenção de compósitos de poli(metacrilato de metila) para
aplicações fotovoltaicas**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do título
de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elizabeth Grillo Fernandes

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de Fevereiro de 2023

Assinatura do autor: Melina Y. Mituo

Assinatura do orientador: Elizabeth Gillo Fernandes

Catálogo-na-publicação

Mituo, Melina Yurie

Obtenção de compósitos de poli(metacrilato de metila) para aplicações fotovoltaicas / M. Y. Mituo – versão corr. -- São Paulo, 2023.

126 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Células fotovoltaicas 2.Polímeros (Materiais) 3.Nanotecnologia
4.Corantes I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: MITUO, Melina Yurie

Título: Obtenção de compósitos de poli(metacrilato de metila) para aplicações fotovoltaicas

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em 15 de Dezembro de 2022

Banca Examinadora

Prof.^a Dr^a Elizabeth Grillo Fernandes

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr Roberto Koji Onmori

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr Waldeir Amaral Vilela

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Julgamento: Aprovada

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ezio e Eunice, pelo apoio incondicional;

Ao Lucas, por ter sido fortaleza em momentos difíceis;

À Prof^a. Dr^a. Elizabeth Grillo Fernandes pela orientação, paciência, ensinamentos e dedicação a este projeto;

À Prof^a. Dr^a. Inés Pereyra e ao Prof. Dr. Marcelo Carreño (LME-EP-USP) pela disponibilidade de seu laboratório e uso de seus equipamentos;

Ao Prof. Dr. Roberto Koji Onmori (LME-EP-USP) e ao Prof. Dr. Waldeir Amaral Vilela (INPE) pela participação na banca de defesa desta dissertação de mestrado;

Ao Alexandre Tavares Lopes, Carlos Alberto Santos Ramos e Igor Yamamoto Abe (LME-EP-USP), por todo auxílio prestado nesses anos;

Ao João de Campos Coelho Camilher Gomes (PMT-EP-USP), por todo auxílio na realização de experimentos e caracterização dos compósitos;

Ao Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli (FEQ/UNICAMP), pelo apoio desde a graduação;

Ao Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzelini (IQ-USP);

Ao Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci (IF-USP);

À Prof^a. Dr^a. Wang Hui, Prof. Dr. Hercilio Gomes de Melo, Prof. Dr. Douglas Gouvêa e Dr. Daniel Luiz Rodrigues Junior (PMT-EP-USP);

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani, Felipe Barbosa e Nayara Cavalcante (IQ-USP);

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica e a todos seus funcionários pelo apoio e oportunidade da realização do mestrado em uma das melhores universidades do Brasil.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

MITUO, M. Y. **Obtenção de compósitos de poli(metacrilato de metila) para aplicações fotovoltaicas**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo).

Atualmente, a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos comerciais de uso terrestre fica em torno de 15%, o que se torna um limitante em comparação a outras fontes de geração de energia como a hidráulica, presente em vários países. Uma das soluções consiste no desenvolvimento de dispositivos a partir da formulação de material transparente com um luminóforo. Tal dispositivo ao ser conectado à célula fotovoltaica (CF), promoveria a conversão da luz solar em fótons de comprimentos de onda (λ) mais adequados, reduzindo perdas de energia. A presente pesquisa propôs avaliar duas categorias de luminóforos, o nanoponto de carbono nitrogenado (NPCN) e o complexo de rutênio com o ligante bipyridina (Ru(bpy)), no desenvolvimento de materiais a base de poli(metacrilato de metila) (PMMA). Avaliações preliminares foram realizadas quanto à solubilidade, usando o método da contribuição de grupo, entre os luminóforos e o PMMA. Além disso, avaliou-se a estabilidade do NPCN no processo de mistura usando sonda ultrassônica, ferramenta clássica na dispersão de nanopartículas em solução polimérica. Por ser uma nova molécula, poderia haver a formação de aglomerados de NPCN na solução, causando a autoextinção de sua luminescência. Os resultados mostraram que as condições do processo não alteraram as propriedades do NPCN. Dois métodos de deposição de filmes foram avaliados: o revestimento por centrifugação e por vazamento. Devido à formação de filmes com figuras de orvalho no primeiro método, ele não foi continuado; o segundo método foi utilizado na preparação de filmes e no revestimento das CFs. As formulações dos sistemas PMMA/luminóforo seguiram planejamentos de experimento (DoE). As caracterizações realizadas focaram na morfologia dos filmes através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas medidas de absorção e emissão dos luminóforos, e dos correspondentes filmes à base de PMMA, e na análise elétrica do sistema fotovoltaico. Na avaliação do efeito dos revestimentos de PMMA/luminóforo como guias de luz luminescentes utilizou-se CFs de 20 mm x 20 mm. Filmes com maiores concentrações de NPCN ficaram

rugosos na superfície. A banda de emissão de fluorescência (FL) aparecem entre 400 a 420 nm. Na análise estatística dos dados das medidas elétricas das CFs revestidas, obteve-se o modelo para a eficiência, o qual não foi significativo a 95% de confiança; por outro lado, para o fator de forma (FF), ele foi significativo, porém, houve falta de ajuste do modelo. As respostas espectrais das CFs revestidas ou não com PMMA/NPCN foram semelhantes onde apresentaram aumento com o aumento do λ entre a região de 300 nm a 1000 nm seguindo-se uma diminuição. Em relação ao luminóforo Ru(bpy), a seção transversal do filme, obtido por fratura criogênica, apresentou dois perfis: I) o segmento mais próximo a superfície superior apresentou-se plano, e II) aquele inferior mostrou uma topologia rugosa, provavelmente, devido ao efeito do não-solvente (etanol) na formação do filme. Quanto à espectroscopia de fluorescência, a emissão foi a 590 nm após a excitação de 450 nm. Na análise das respostas das medidas elétricas, verificou-se que o modelo para explicar a eficiência não foi significativo a 95% de confiança. Por outro lado, no caso do FF, o modelo foi significativo e houve ajuste, ou seja, ele foi adequado. A resposta espectral das CFs com ou sem o revestimento de PMMA/Ru(bpy) foram equivalentes sendo observado o seu aumento com o aumento de λ na faixa de 300 nm a 900 nm.

Palavras-chave: células fotovoltaicas, polímeros (materiais), nanotecnologia, corantes

ABSTRACT

MITUO, M. Y. **Obtaining poly(methyl methacrylate) composites for photovoltaic applications**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo).

Currently, the efficiency of commercial photovoltaic devices for land use is around 15%, which becomes a limiting factor compared to other sources of energy generation such as hydraulics, present in several countries. One of the solutions consists in the development of devices based on the formulation of transparent material with a luminophore. Such a device, when connected to the photovoltaic cell (PC), would promote the conversion of sunlight into photons of more suitable wavelengths (λ), reducing energy losses. The present research proposed to evaluate two categories of luminophores, the nitrogenous carbon nanodot (NPCN) and the ruthenium complex with the bipyridine ligand (Ru(bpy)), in the development of materials based on poly(methyl methacrylate) (PMMA). Preliminary evaluations were carried out for solubility, using group contribution method, between the luminophores and PMMA. Furthermore, the stability of NPCN in the mixing process was evaluated using an ultrasonic probe, a classic tool for dispersing nanoparticles in polymeric solution. As it is a new molecule, NPCN clusters could form in the solution, causing self-extinction of its luminescence. The results showed that the process conditions did not change the properties of the NPCN. Two film deposition methods were evaluated: spin coating and casting. Due to the formation of films with breath figures in the first method, it was not continued; the second method was used in the preparation of films and in the coating of PCs. The formulations of the PMMA/luminophore systems followed design of experiment (DoE). The characterizations carried out focused on the morphology of the films through scanning electron microscopy (SEM), on the measurements of absorption and emission of the luminophores and the corresponding PMMA-based films and on the electrical analysis of the photovoltaic system. In evaluating the effect of PMMA/luminophore films as luminescent light guides, 20 mm x 20 mm PCs were used. Films with higher concentrations of NPCN were rough on the surface. The fluorescence emission band appears between 400 to 420 nm. In the statistical analysis of the data from electrical measurements of coated PCs, the model for

efficiency was obtained, which was not significant at with 95% confidence; on the other hand, for the form factor (FF) it was significant, however, there was a lack of model adjustment. The spectral responses of PCs coated or not with PMMA/NPCN were similar where they showed an increase with an increase in λ between the region of 300 nm to 1000 nm followed by a decrease. Regarding the Ru(bpy) luminophore, the cross section of the film, obtained by cryogenic fracturing, presented two profiles: I) the segment closest to the upper surface was flat, II) the lower one showed a rough topology, probably due to the effect of the non-solvent (ethanol) on the film formation. As for the fluorescence spectroscopy, the emission was at 590 nm after the 450 nm excitation. In the analysis of the response of the electrical measurements, it was verified that the model to explain the efficiency, was not significant at 95% confidence. On the other hand, in the case of the FF, the model was significant and there was an adjustment, that is, it was adequate. The spectral response of the PCs with or without the coating of PMMA/Ru(bpy) were equivalent, being observed its increase with the increase of λ in the range from 300 nm to 900 nm.

Keywords: photovoltaic cells, polymers (materials), nanotechnology, dyes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de uma junção P-N padrão na célula fotovoltaica de silício.....	23
Figura 2 - Progresso de pesquisas em células solares e suas eficiências.	25
Figura 3 - Curvas características I-V (a) e P-V (b) de uma célula fotovoltaica.	27
Figura 4 - Curvas características das relações I-V em diferentes temperaturas.	28
Figura 5 - Exemplo de resposta espectral de uma célula fotovoltaica c-Si.....	28
Figura 6 - EQE de células de c-Si, GaAs e mc-Si.....	29
Figura 7 - Espectro a) UV-vis e b) fluorescência dos NPCN em água.	34
Figura 8 - Espectro absorção (a) e emissão (b) dos Ru(bpy).....	35
Figura 9 - Absorção do espectro solar em uma célula de silício.	36
Figura 10 - Exemplo de CSLs.....	39
Figura 11 - Princípio de funcionamento de um CSL.....	39
Figura 12 - Principais perdas de eficiência no CSL.....	40
Figura 13 - Exemplo de CLs.	41
Figura 14 - Fenômenos dentro um CL.....	41
Figura 15 - Desenvolvimento dos filmes de PMMA por vazamento	50
Figura 16 - Gráfico de Hansen relacionando os parâmetros de solubilidade para o PMMA e NPCN em diferentes solventes no raio de 5 (MJ/m ³) ^{1/2}	60
Figura 17 - Espectro de FL da amostra NP00-00 excitada na faixa de 300 nm a 370 nm.	62
Figura 18 - Espectro de absorção na região do UV das amostras NP de 200 a 800 nm.	63
Figura 19 - Espectro de FL de NP15-50 na excitação de 300 nm a 370 nm.	63
Figura 20 - Comparação dos espectros de FL a 300 nm de soluções de NPCN em MeOH.	64
Figura 21 - MEV da fratura do filme V-M15-C85 a) 400 x b) 1500 x.	66
Figura 22 - MEV da superfície V-M15-C85 a 10.000 x.....	67
Figura 23 - MEV da superfície V-M15-C85 em PMMA 1000 x (a) e 2000 x (b).....	68

Figura 24 - MEV da superfície CE-PMMA15-85 em vidro 1000 x (a) e 5000 x (b).	68
Figura 25 - MEV da superfície CE-PMMA15-85 em SiO ₂ 1000 x (a) e 2500 x (b).	69
Figura 26 - MEV da superfície da amostra P25N10 sobre vidro 10.000 x (a) e 25.000 x (b).	71
Figura 27 - MEV da superfície da amostra P75N50 sobre vidro 10.000 x (a) e 25.000 x (b).	72
Figura 28 - Espectros de FL dos filmes P75N10 (a) e P50N30-1 (b).	74
Figura 29 - Curva I-V da CF revestida com a formulação P75N10 e cortada no LME... 75	
Figura 30 - Curvas I-V das CFs revestidas com as formulações P25N50 e P50N30-1 cortadas no LME (a-b, respectivamente) e na empresa externa (c-d, respectivamente).	80
Figura 31 - Resposta espectral das CFs pré e pós revestimento com o filme P75N10. 82	
Figura 32 - Respostas espectrais da amostra P25N50 (a) e P50N30-1 (b) nas células cortadas no LME.	83
Figura 33 - MEV da fratura da seção transversal da amostra P100R15; amplificação de 1.000 X.....	84
Figura 34 - Espectro de FL dos filmes formulados com PMMA/Ru(bpy) após a excitação em 450 nm.	86
Figura 35 - Curva I-V da CF revestida com a formulação P150R15.	87
Figura 36 - Resposta espectral das CFs pré e pós revestimento com o filme P150R15.	92
Figura 37 - Espectro de FL da NP15-26 excitada de 300 nm a 370 nm.....	103
Figura 38 - Espectro de FL da NP05-26 excitada de 300 nm a 370 nm.....	103
Figura 39 - Espectro de FL da NP05-50 excitada de 300 nm a 370 nm.....	104
Figura 40 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M20-C80.....	105
Figura 41 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M10-C90.....	105
Figura 42 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M20-C80r.....	105
Figura 43 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M30-C70.....	106
Figura 44 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M25-C75.....	106
Figura 45 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M00-C100.....	106

Figura 46 - MEV da superfície da amostra C-M15-C85 sobre PMMA.	107
Figura 47 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80 sobre PMMA.	107
Figura 48 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80r sobre PMMA.	107
Figura 49 - MEV da superfície da amostra C-M30-C70 sobre PMMA.	108
Figura 50 - MEV da superfície da amostra C-M25-C75 sobre PMMA.	108
Figura 51 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80 sobre vidro.	108
Figura 52 - MEV da superfície da amostra C-M10-C90 sobre vidro.	109
Figura 53 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80r sobre vidro.	109
Figura 54 - MEV da superfície da amostra C-M30-C70 sobre vidro.	109
Figura 55 - MEV da superfície da amostra C-M25-C75 sobre vidro.	110
Figura 56 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80 sobre SiO ₂	110
Figura 57 - MEV da superfície da amostra C-M10-C90 sobre SiO ₂	110
Figura 58 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80r sobre SiO ₂	111
Figura 59 - MEV da superfície da amostra C-M30-C70 sobre SiO ₂	111
Figura 60 - MEV da superfície da amostra C-M25-C75 sobre SiO ₂	111
Figura 61 - MEV da superfície da amostra P75N10 sobre vidro.	112
Figura 62 - MEV da superfície da amostra P50N30-1 sobre vidro.	112
Figura 63 - MEV da superfície da amostra P50N30-2 sobre vidro.	113
Figura 64 - MEV da superfície da amostra P50N30-3 sobre vidro.	113
Figura 65 - MEV da superfície da amostra P25N50 sobre vidro.	113
Figura 66 - Curva I-V da amostra P25N10.	114
Figura 67 - Curva I-V da amostra P25N50.	114
Figura 68 - Curva I-V da amostra P50N30-1.	114
Figura 69 - Curva I-V da amostra P50N30-2.	115
Figura 70 - Curva I-V da amostra P50N30-3.	115
Figura 71 - Curva I-V da amostra P75N50.	115
Figura 72 - Resposta espectral da amostra P25N10.	116

Figura 73 - Resposta espectral da amostra P75N10.	116
Figura 74 - Resposta espectral da amostra P75N50.	116
Figura 75 - Resposta espectral da amostra P50N30-1.	117
Figura 76 - Resposta espectral da amostra P50N30-2.	117
Figura 77 - Resposta espectral da amostra P50N30-3.	117
Figura 78 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P150R05.	118
Figura 79 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P150R15.	118
Figura 80 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P125R10-1.	119
Figura 81 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P125R10-2.	119
Figura 82 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P125R10-3.	119
Figura 83 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P100R05.	120
Figura 89 - Curva I-V da amostra P150R05.....	121
Figura 90 - Curva I-V da amostra P100R15.....	121
Figura 91 - Curva I-V da amostra P100R05.....	121
Figura 92 - Curva I-V da amostra P125R10-1.....	122
Figura 93 - Curva I-V da amostra P125R10-2.....	122
Figura 94 - Curva I-V da amostra P125R10-3.....	122
Figura 95 - Resposta espectral da amostra P100R15.	123
Figura 96 - Resposta espectral da amostra P150R05.	123
Figura 97 - Resposta espectral da amostra P100R05.	123
Figura 98 - Resposta espectral da amostra P125R10-1.	124
Figura 99 - Resposta espectral da amostra P125R10-2	124
Figura 100 - Resposta espectral da amostra P125R10-3.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Eficiência, desempenho e custo de vários tipos de células solares.....	24
Tabela 2 - Principais perdas intrínsecas das células solares.	30
Tabela 3 - Propriedades físicas do PMMA.	31
Tabela 4 - Resistência a solventes em 30 dias em T = 20 °C e 50 °C.....	31
Tabela 5 - Fluoróforos e seus rendimentos quânticos, λ de absorção e λ de emissão. .	38
Tabela 6 - Comparação do desempenho dos CSLs e CLs.....	42
Tabela 7 - Características das células comerciais.....	44
Tabela 8 - Planejamento do estudo de degradação dos NPCN.	48
Tabela 9 - Planejamento de mistura binária de solventes com restrição para os filmes de PMMA obtidos por vazamento.....	49
Tabela 10 - Planejamento de mistura binária de solventes com restrição para os filmes de PMMA obtidos por revestimento por centrifugação	51
Tabela 11 - Planejamento fatorial 2^2 para as soluções de PMMA/NPCN.	51
Tabela 12 - Volume depositado nas células solares c-Si de 2 cm x 2 cm.	52
Tabela 13 - Planejamento fatorial 2^2 para as soluções de PMMA/Ru(bpy).....	53
Tabela 14 - Planejamento dos experimentos com Ru(bpy) para vazamento na célula fotovoltaica.....	53
Tabela 15 - Volume depositadas em células solares c-Si de 2 x 2 cm (continua).	54
Tabela 16 - Grupos, quantidade e V_i do PMMA.	57
Tabela 17 - Grupo, quantidade na molécula e volume molar do NPCN.	58
Tabela 18 - Parâmetros de solubilidade determinados para o PMMA e NPCN.	58
Tabela 19 - Solventes e seus parâmetros de solubilidade $(MJ/m^3)^{1/2}$	59
Tabela 20 - Resultados da solubilidade do PMMA e NPCN em um líquido orgânico $(MJ/m^3)^{1/2}$	59
Tabela 21 - n_r dos filmes por evaporação.	70
Tabela 22 - n_r dos filmes por revestimento por rotação sobre PMMA.....	70
Tabela 23 - I_{sc} , V_{oc} , FF e η das células pré e pós-revestimento em filmes NPCN.....	76
Tabela 24 - Aumento de eficiência e FF em função do teor de PMMA e NPCN na solução.....	77
Tabela 25 - Coeficientes do modelo dos filmes NPCN para a eficiência.	77

Tabela 26 - Análise de variância para o modelo obtido com filmes NPCN para a eficiência.	78
Tabela 27 - Coeficientes do modelo dos filmes NPCN para o FF.....	78
Tabela 28 - Análise de variância para o modelo obtido com filmes NPCN para o FF....	79
Tabela 29 - I_{sc} , V_{oc} , FF e η das células pré e pós-revestimento em filmes NPCN em células cortadas em diferentes lugares.	81
Tabela 30 - Aumento de eficiência e FF em função do teor de PMMA e NPCN na solução.....	85
Tabela 31 - I_{sc} , V_{oc} , FF e η das células pré e pós-revestimento em filmes PMMA e Ru(bpy).	88
Tabela 32 - Eficiência e FF em função do teor de PMMA e Ru(bpy) na solução.....	88
Tabela 33 - Coeficientes do modelo dos filmes Ru(bpy) para a eficiência.....	89
Tabela 34 - Análise de variância para o modelo com filmes Ru(bpy) para a eficiência.	90
Tabela 35 - Coeficientes do modelo dos filmes Ru(bpy) para o FF.	90
Tabela 36 - Análise de variância para o modelo com filmes Ru(bpy) para o FF.....	91
Tabela 37 - Parâmetros para determinação da solubilidade e volume molar... ..	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CF	Célula fotovoltaica
CL	Conversor luminescente
CSL	Concentrador solar luminescente
EQE	Eficiência quântica externa
FF	Fator de forma
FL	Fluorescência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NPC	Nanoponto de carbono
NPCN	Nanoponto de carbono nitrogenado
PMMA	Poli (metilmetacrilato de metila)
c-Si	Silício monocristalino
mc-Si	Silício multicristalino
Ru(bpy)	Complexo de rutênio com o ligante bipyridina
PQ	Ponto quântico
PQC	Ponto quântico de carbono
RE	Resposta espectral
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Parâmetro de solubilidade	$(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$
T	Temperatura	(°C)
n_r	Índice de refração	—
t	Tempo	(s)
λ	Comprimento de onda	(nm)
J_{sc}	Densidade de corrente	(mA/cm^2)
I_{sc}	Corrente de curto circuito	(mA)
V_{oc}	Tensão em circuito aberto	(mV)
η	Eficiência da célula fotovoltaica	(%)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	20
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
1.1 Células fotovoltaicas.....	22
1.1.1 Semicondutores	22
1.1.2 Tipos de células	23
1.1.2.1 Silício cristalino (primeira geração).....	24
1.1.2.2 Filmes finos (segunda geração)	26
1.1.2.3 Terceira geração	26
1.1.2.4 Perovskita.....	26
1.1.3 Curva característica.....	27
1.1.4 Resposta espectral e eficiência quântica externa	28
1.1.5 Perdas fundamentais.....	29
1.2 Poli(metacrilato de metila)	30
1.2.1 Características	30
1.2.2 Aplicações fotovoltaicas	31
1.3 Nanoponto de Carbono Nitrogenado.....	32
1.3.1 Nanoponto de Carbono	32
1.3.2 Dopagem com Nitrogênio.....	33
1.4 Complexo de Rutênio com ligante bipyridínico.....	34
1.5 Dispositivos Fotovoltaicos Luminescentes	36
1.5.1 Matriz dos dispositivos fotovoltaicos luminescentes.....	37
1.5.2 Substâncias Fluorescentes	37
1.5.3 Concentrador Solar Luminescente	38
1.5.4 Conversor ou redutor luminescente.....	40
1.5.5 Comparação entre concentradores e conversores solares	42

METODOLOGIA.....	43
1.6 Materiais.....	43
1.7 Métodos.....	44
1.7.1 Parâmetro de solubilidade de Hansen.....	44
1.7.2 Efeito da energia ultrassônica na estabilidade dos NPCN	47
1.7.3 Preparação das soluções PMMA/luminóforo.....	48
1.7.3.1 Obtenção de filmes de PMMA em mistura binária de solventes produzidos por vazamento (<i>casting</i>).....	49
1.7.3.2 Obtenção de filmes de PMMA em mistura binária de solventes produzidos via revestimento por centrifugação (<i>spin coating</i>)	50
1.7.3.3 Revestimento de células solares com soluções de PMMA/luminóforo	51
1.7.4 Caracterização	54
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
1.8 Estudo da qualidade dos solventes para o sistema PMMA/NPCN.....	57
1.9 Efeito da energia ultrassônica na emissão de fluorescência dos NPCN	61
1.10 Efeito da mistura solvente/não solvente nos filmes a base de PMMA	65
1.10.1 Morfologia de filmes de PMMA a partir de soluções contendo solvente/não solvente.	65
1.10.2 Índice de Refração Aparente por Elipsometria	69
1.11 Sistema PMMA/NPCN para CF.....	71
1.11.1 Morfologia dos filmes.....	71
1.11.2 Espectroscopia de Fluorescência.....	73
1.11.3 Caracterização elétrica das células fotovoltaicas revestidas com o sistema PMMA/NPCN.....	75

1.11.4 Respostas espectrais das CFs revestidas ou não com filmes de PMM/NPCN	81
1.12 Sistema PMMA/Ru(bpy) para revestimento de CF	84
1.12.1 Análise da morfologia dos filmes	84
1.12.2 Espectroscopia de Fluorescência	85
1.12.3 Caracterização elétrica das células fotovoltaicas revestidas com o sistema PMMA/Ru(bpy)	86
1.12.4 1.11.4 Respostas espectrais das CFs revestidas ou não com filmes de PMM/Ru(bpy)	91
CONCLUSÕES.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
APÊNDICE A: Pâmetros de Hansen	101
APÊNDICE B: Determinação da espessura do filme teórica.....	102
APÊNDICE C: Espectros da fluorimetria das amostras sonicadas	103
APÊNDICE D: MEV dos filmes por vazamento	105
APÊNDICE E: MEV dos filmes por centrifugação	107
APÊNDICE F: MEV da superfície das amostras PMMA/NPCN	112
APÊNDICE G: Curva I-V das amostras de células fotovoltaicas revestidas com o sistema PMMA/ NPCN	114
APÊNDICE H: Resposta espectral das amostras PMMA + NPCN.....	116
APÊNDICE I: MEV da fratura das amostras PMMA + Ru(bpy)	118
APÊNDICE J: Curva I-V das amostras PMMA + Ru(bpy)	121
APÊNDICE K: Resposta espectral das PMMA + Ru(bpy)	123

INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica ainda é bastante dependente da queima de combustíveis fósseis, sendo que a participação desta fonte na produção foi de 63,1% em 2019. [1]

A expectativa de duração das reservas fósseis é próxima de 50, 49 e 140 anos para o petróleo, o gás natural e o carvão, respectivamente. [2] Isso desencadeia discussões sobre investimentos em geração de energia que não dependa desses recursos.

As energias renováveis são consideradas limpas por não terem impacto ambiental durante seu processo de transformação dos potenciais da natureza. Entretanto, ao longo de sua instalação, alguns tipos podem apresentar consequências negativas para o meio ambiente. Por exemplo, a introdução de dispositivos e construções necessários para conversão de potencial hidráulico pode causar efeitos adversos no ecossistema e na sociedade ao redor: desapropriação da população ribeirinha; perda de vegetação e da oxigenação da água devido à decomposição da flora inundada e liberação de gases como dióxido de carbono e metano. [3]

As células fotovoltaicas (CF) são dispositivos chave para o desenvolvimento de uma economia sustentável que preserve seus recursos naturais. Uma hora de energia proveniente do sol poderia suprir toda a demanda anual da população mundial, que consome cerca de 23 TWh. [4] A energia solar proporciona maior independência energética, diversificação do suprimento de energia e aceleração da eletrificação das áreas rurais. Além disso, há a redução da emissão de precursores do efeito estufa, a prevenção de gases tóxicos como o dióxido de enxofre e a diminuição das linhas de transmissão de energia requeridas.

Pesquisadores têm estudado formas de tornar os painéis solares mais populares, visto que ainda são caros perto de outras fontes de energia. Uma das maneiras é a substituição do material dessas células ou a criação de dispositivos auxiliares ao sistema. Alguns autores mostram que há caminhos a serem explorados para que essa tecnologia seja mais democratizada. [5] [6] [7] [8]

Para o desenvolvimento destes dispositivos, estudos de materiais promissores para serem protagonistas dessa inovação estão sendo desenvolvidos.

Nanopontos de carbono (NPC) com propriedades luminescentes dispersos em uma matriz polimérica têm sido avaliados para melhorar a eficiência das CFs. [9], [10] Assim como, olhando da perspectiva da dopagem com corantes orgânicos, estudos mostram que o sistema com essas substâncias apresenta bom rendimento quântico, foto-estabilidade na radiação ultravioleta (UV) e bom deslocamento entre as bandas de absorção e emissão. [11], [12], [13]

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de novos agentes luminescentes na produção de compósitos poliméricos à base de poli-(metacrilato de metila) (PMMA), visando o aumento da eficiência das CFs. Duas moléculas foram estudadas: 1) o nanoponto de carbono nitrogenado (NPCN); e, 2) o complexo de rutênio com ligante bipyridínico (Ru(bpy)). O conjunto de ações para atingir tal objetivo compreende os estudos:

- a) Preparar duas famílias de compósitos a base de PMMA: com NPCN ou com Ru(bpy) a partir da mistura das soluções de cada componente;
- b) Caracterizar os filmes obtidos em termos das propriedades ópticas e morfológicas;
- c) Realizar a montagem dos dispositivos conversores solares luminescentes revestindo células solares comerciais com filmes ópticos dos compósitos;
- d) Caracterizar as propriedades fotovoltaicas das células solares com os dispositivos luminescentes em função comprimento de onda da luz na faixa do ultravioleta ao visível.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Células fotovoltaicas

Uma célula fotovoltaica proporciona a ocorrência do efeito fotovoltaico, permitindo a conversão direta da luz em eletricidade; esse fenômeno ocorre devido à incidência da radiação solar sobre um material semiconductor com propriedades específicas. [14] Atualmente, cerca de 95% dos sistemas fotovoltaicos são de semicondutores como o silício multicristalino (mc-Si) (60%) ou monocristalino (c-Si) (35%), enquanto tecnologias de filmes finos correspondem a 5%. [15]

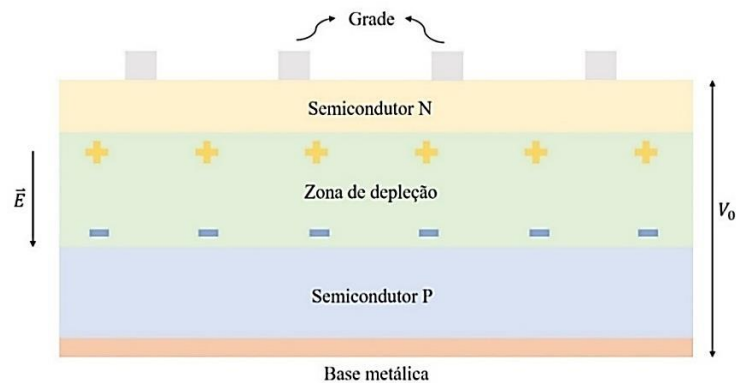
1.1.1 Semicondutores

Um átomo é constituído de prótons, elétrons e nêutrons, tendo níveis de energia bem definidos e um número máximo de elétrons que pode ficar em cada camada eletrônica. A última órbita define sua valência, onde os elétrons têm maior facilidade de se desconectar do átomo, pois a força de atração eletrostática com o núcleo é menor. Assim, quando a energia é suficiente para que deixem o átomo, eles vão para a banda de condução que, sob a ação de um campo elétrico, podem gerar uma corrente elétrica. [16]

Em alguns materiais, para que um elétron saia de sua banda de valência e vá para a de condução, é preciso superar uma barreira de potencial denominada banda proibida. O tamanho dela define o comportamento elétrico do material: isolante, quando ela requer grandes energias para ser vencida (> 2 eV); condutores, onde há facilidade de se chegar à valência, ou seja, ela é pequena; e, semicondutores (< 2 eV), que possui um salto necessário entre as duas últimas categorias. [16]

Na estrutura molecular do silício, não há elétrons livres para a formação de uma corrente elétrica contínua. [17] Para que o fenômeno fotovoltaico aconteça, é preciso que haja a junção de dois tipos de semicondutores. Normalmente, o silício é dopado com boro para a formação do tipo P e com fósforo para a formação do tipo N. Dessa maneira, o tipo N fica com excedente de elétrons e o tipo P com falta deles (excesso de buracos eletrônicos). A estrutura dessa junção pode ser vista na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura de uma junção P-N padrão na célula fotovoltaica de silício.



Fonte: Elaborada pela própria autora.

Quando há o contato entre os dois tipos de semicondutores, há a migração de elétrons para o tipo P e migração de buracos eletrônicos para o tipo N. Isso forma uma zona neutra, onde há a combinação de elétrons e buracos eletrônicos e o desenvolvimento de uma barreira potencial, que previne futuros movimentos de elétrons e buracos, chamada zona de depleção. Quando há incidência de luz, há a geração de pares elétron-buraco na zona de depleção, gerando uma diferença de potencial elétrico (V_0) entre os terminais e, conseqüentemente, uma corrente elétrica. [16]

1.1.2 Tipos de células

Existem vários tipos de materiais para a produção de CFs. Dentre eles, encontram-se o silício cristalino (primeira geração), os filmes finos (segunda geração), os de terceira geração e a peroviskita, os quais serão descritos brevemente a seguir.

Na Tabela 1, são comparadas as eficiências e custos para várias células. O progresso das pesquisas com materiais empregados nas células solares é visto no gráfico do National Renewable Energy Laboratory (NREL), de 1975 até o presente (Figura 2).

Tabela 1 - Eficiência, desempenho e custo de vários tipos de células solares.

Tipo	Subtipo	Eficiência	Para altas T	Custo
Silício cristalino	c-Si	27.6	Não é adequada	2 x mais caro que os filmes finos
	mc-Si	23.3	Não é adequada	
Filmes finos	a-Si	14.0	Adequada	50% mais barato que as de silício convencional
	CdTe	22.1	Adequada	
	CIGS	23.4	Adequada	
Terceira geração	Corantes	13.0	Não é adequada	50% mais barato que as de silício convencional
	Polímeros	18.2	Não é adequada	
Peroviskita	Peroviskita	25.7	Alta estabilidade	50% mais barato que as de silício convencional

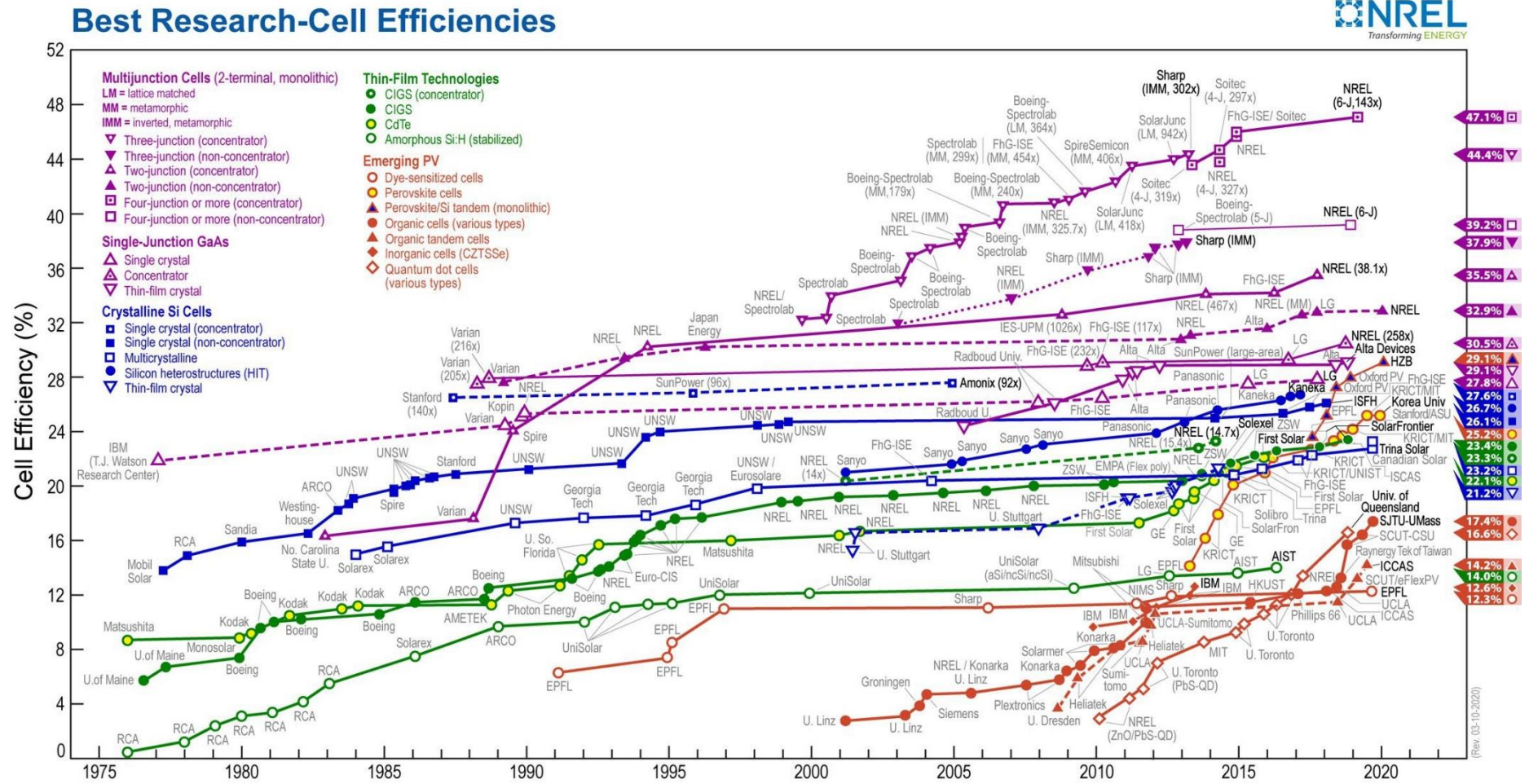
Fonte: [18], [19]

1.1.2.1 Silício cristalino (primeira geração)

O silício cristalino é o material encontrado na maioria das células presentes no mercado. Elas representam a tecnologia mais antiga, possuindo as maiores taxas de conversão e eficiência no aspecto comercial (Tabela 1) e durabilidade superior (acima de 20 anos). [20] É comumente achado em duas formas estruturais: c-Si e mc-Si.

A c-Si é proveniente de discos de silício obtidos de um cilindro do mesmo material cortado com lâminas de diamante. [20] Esses lingotes são constituídos de uma única estrutura cristalina e sua organização molecular é homogênea, conferindo-lhe um aspecto brilhante e uniforme. [14] A mc-Si veio como uma opção em relação ao preço do processo de fabricação da anterior, porém uma das suas desvantagens é sua menor eficiência. [21]

Figura 2 - Progresso de pesquisas em células solares e suas eficiências.



Fonte: [19]

1.1.2.2 Filmes finos (segunda geração)

Essa tecnologia apareceu nos anos 70 e se baseia na de camadas finas de materiais (geralmente, óxidos ternários) em um substrato rígido ou flexível. Uma das vantagens é o menor desperdício de matérias-primas em comparação com o corte dos discos cristalinos de silício, diminuindo o custo desse tipo de célula fotovoltaica. Outros benefícios são: sua processabilidade fácil; e, sua sensibilidade menor ao sombreamento parcial, resultando em menor perda de produção de energia. Entretanto, os materiais utilizados ainda possuem menor eficiência que o silício, necessitando de uma maior área para produzir a mesma quantidade que a tecnologia cristalina. Além disso, eles possuem baixa resistência devido à degradação mais acelerada. [14]

1.1.2.3 Terceira geração

As células de terceira geração são tecnologias que estão sendo estudadas até hoje, porém ainda não são comercializadas. [18] São soluções para uma melhor processabilidade das CFs com potencial para geração de eletricidade em larga escala. [22]

Essas células solares são construídas a partir de materiais orgânicos e nanomateriais. Ainda que apresentem eficiências de conversão energética mais baixas (Tabela 1) que as atuais, elas são promissoras considerando os menores custos de fabricação. Existem duas tecnologias em desenvolvimento, as células solares sensibilizadas por corante (CSSCs) e as células solares orgânicas (CSOs).

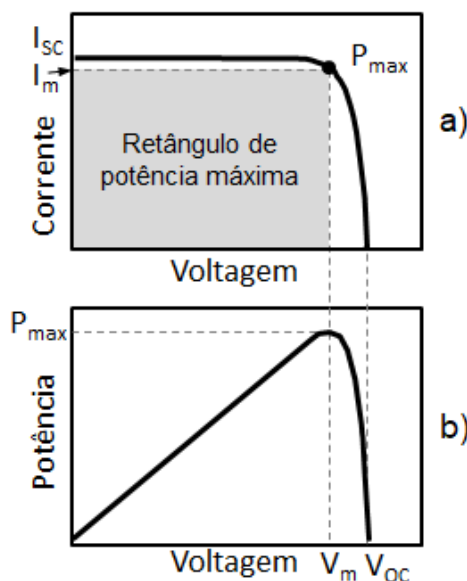
1.1.2.4 Perovskita

A Perovskita é definida pela fórmula ABX_3 , onde X representa um halogênio (ânion) e A e B são cátions de tamanhos diferentes. [18] Essas substâncias possuem ótimas propriedades elétricas e banda proibida estreita, favorecendo sua aplicação nas CFs. [23] Elas têm apresentado eficiências na faixa de 20%, podendo ser preparadas com materiais e técnicas de baixo custo, o que tem despertado a atenção da comunidade científica. [24] Um dos principais problemas relacionado a células de perovskita é sua baixa estabilidade e durabilidade devido a presença de umidade, comprometendo sua eficiência. [18]; [25]

1.1.3 Curva característica

A relação entre tensão e corrente ($I \times V$) típica é mostrada na Figura 3a. Há três medidas importantes: 1) a corrente de curto circuito (I_{sc}); 2) a tensão de circuito aberto (V_{oc}); e, 3) a potência máxima (P_{max}). [14]

Figura 3 - Curvas características I-V (a) e P-V (b) de uma célula fotovoltaica.

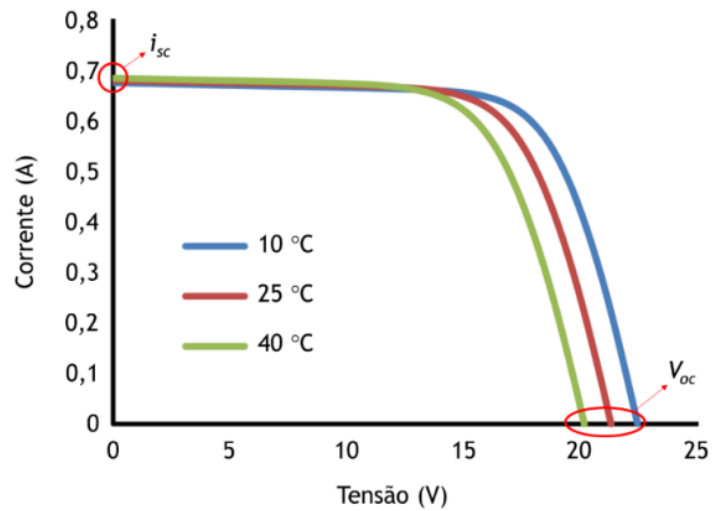


Fonte: [26]

A I_{sc} é a corrente máxima que um dispositivo pode entregar e V_{oc} é a tensão máxima fornecida pelo sistema. Idealmente, a célula deve operar no ponto onde a potência é máxima (a produção de energia é maior) – (Figura 3b). Assim, tem-se a I_m e V_m , corrente e tensão de máxima potência, respectivamente (ou nominais). [14]

A curva característica da célula fotovoltaica pode ser influenciada por vários fatores externos como, por exemplo, a radiação solar e a temperatura. Normalmente, quanto maior a irradiância, maior a potência e a corrente que o módulo pode fornecer. Em relação à temperatura, quando altas, as tensões são menores, entretanto a corrente do módulo não se altera, diminuindo sua potência, conforme Figura 4. [14]

Figura 4 - Curvas características das relações I-V em diferentes temperaturas.

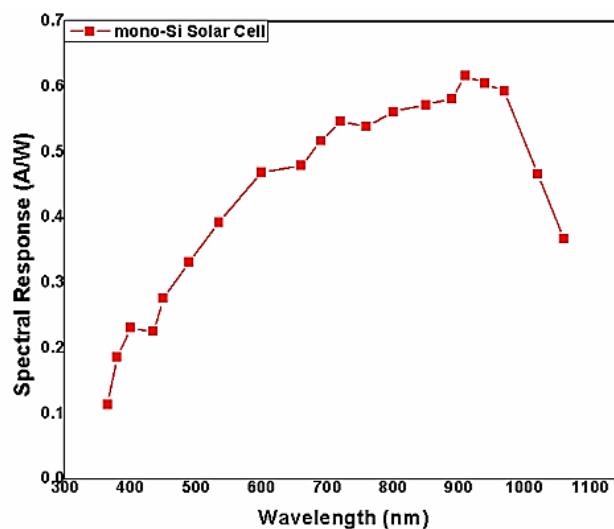


Fonte: [27]

1.1.4 Resposta espectral e eficiência quântica externa

As células solares são sensíveis a muitos comprimentos de onda, desde o UV até o IR. Para verificar essa sensibilidade, são obtidas respostas espectrais (RE) (A/W que corresponde: a razão entre a corrente elétrica gerada (A) pela potência incidente no dispositivo (W)). Um exemplo para células c-Si pode ser visto na Figura 5.

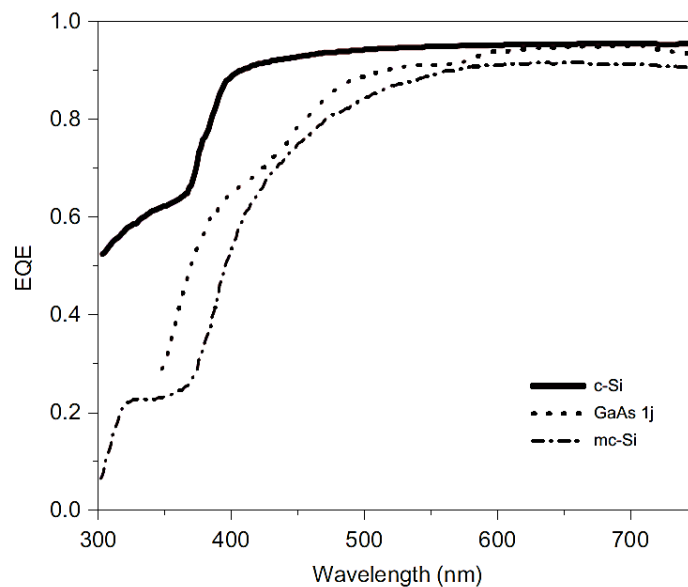
Figura 5 - Exemplo de resposta espectral de uma célula fotovoltaica c-Si.



Fonte: [28]

A resposta espectral melhora conforme o comprimento de onda (λ) aumenta (menor energia); porém, em λ maiores há a barreira do semiconductor absorver fótons com energias abaixo da banda proibida. A dependência da resposta de um dispositivo fotovoltaico em relação ao λ pode ser descrita também pelo eficiência quântica externa (EQE), razão entre o número de elétrons gerados pela célula fotovoltaica e a quantidade de fótons incidentes no dispositivo. [29] A Figura 6 mostra alguns comportamentos de EQE em função do λ para alguns tipos de CF.

Figura 6 - EQE de células de c-Si, GaAs e mc-Si.



Fonte: [29]

Nota-se que em todos os casos, em comprimentos de onda menores (regiões de UV e azul), há pouca EQE; ou seja, poucos pares elétron-buraco são formados, devido aos mecanismos de perda adicionais nas camadas mais superficiais. [29] As principais perdas em comprimentos de onda menores são a recombinação das emissões, a alta refletância, e a absorção da camada antirrefletora. [29]

1.1.5 Perdas fundamentais

Grande parte da diminuição da eficiência das células solares se deve a perdas no próprio dispositivo optoeletrônico. As principais perdas nas células solares são divididas em extrínsecas e intrínsecas. As extrínsecas têm como

principais fatores o sombreamento das células solares e a recombinação não radioativa. As intrínsecas estão elencadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais perdas intrínsecas das células solares.

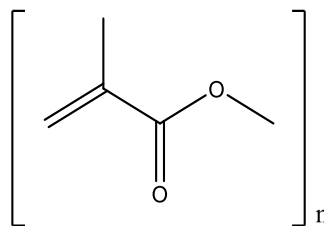
Perda	Mecanismo físico	Diminuição
Baixa energia de fótons	Fótons com menor energia que a banda proibida não são absorvidos pelo material semiconductor	Corrente
Termalização	Fótons com maior energia que a banda proibida, sendo a energia excedente perdida por relaxação na forma de calor	Tensão
Emissão	Recombinação radioativa de fótons	Corrente
Carnot	A conversão de radiação solar em energia elétrica também resulta em calor	Tensão
Boltzmann	Diferença entre ângulos de emissão e absorção causam a geração de entropia	Tensão

Fonte: [30]

1.2 Poli(metacrilato de metila)

O PMMA é um dos termoplásticos mais utilizados, tendo ótimas características para aplicações ópticas, sensores e dispositivos condutores. [31] O Esquema 1 mostra sua estrutura química.

Esquema 1 - Estrutura química do PMMA.



Fonte: Elaborado pela autora.

1.2.1 Características

O PMMA é um polímero termoplástico de alta viscosidade quando sujeito à ação do calor, de moldagem fácil, transparente e de um modo geral é amorfo. Este polímero é utilizado na substituição de vidros devido às suas características ópticas. Algumas de suas propriedades físicas são elencadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físicas do PMMA.

Propriedades	Valores
Densidade (g/cm ³)	1,18
Temperatura vítrea (°C)	110 – 120
Temperatura de fusão (°C)	220 – 240
Índice de refração ($\lambda = 600 \text{ nm}$ e $T = 20,1 \text{ °C}$)	1,4920
Higroscopia (%)	0,3
Módulo de tensão (GPa)	3,10
Alongamento máximo (%)	5
Transmitância (%)	92

Fonte: [31], [32]

O PMMA possui alta resistência a soluções aquosas, porém tem baixa tolerância a compostos clorados, aromáticos, ésteres e cetonas, conforme indicado na Tabela 4.

Tabela 4 - Resistência a solventes em 30 dias em $T = 20 \text{ °C}$ e 50 °C .

Substância	30 dias a 20 °C	30 dias a 50 °C
Acetato de etila	Fortemente atacado	Fortemente atacado
Acetona	Fortemente atacado	Fortemente atacado
Ácido acético (10%)	Não atacado	Ligeiramente atacado
Ácido láctico	Não atacado	Não atacado
Benzeno	Fortemente atacado	Fortemente atacado
Clorofórmio	Fortemente atacado	Fortemente atacado
Etileno glicol	Não atacado	Ligeiramente atacado
Hidróxido de sódio (conc.)	Ligeiramente atacado	Fortemente atacado
Tolueno	Fortemente atacado	Fortemente atacado

Fonte: [31]

1.2.2 Aplicações fotovoltaicas

Na última década, o PMMA vem sendo muito utilizado em aplicações ópticas, em especial, no setor das CFs, apresentando ainda um grande potencial

de exploração. Os destaques vão desde sistemas para a substituição do óxido de índio-estanho (ITO) em eletrodos de dispositivos opto-eletrônicos até a integração das células solares no ambiente urbano através de concentradores solares luminescentes (CSLs) feitos de lantanídeos inseridos em fachadas e janelas. [33] [34] Além disso, são encontrados no desenvolvimento de compósitos para filme protetor de células e módulos fotovoltaicos como matriz para NPCN em concentradores solares e conversores luminescentes. [35] [36] [9] [37] [38] [39] [40]

1.3 Nanoponto de Carbono Nitrogenado

1.3.1 Nanoponto de Carbono

Similar aos alótropos de carbono, fulereno, nanotubos e grafeno, atualmente, os NPCs são uma das grandes promessas na substituição de pontos quânticos (PQs), os quais apresentam alta toxicidade e difícil processamento. Os NPCs possuem características similares aos PQs: tamanho, dependência com o λ na emissão de luminescência e resistência ao foto-branqueamento. [41] Por isso, vários autores vêm estudando a aplicabilidade dos NPC's em células solares ou dispositivos auxiliares. [10] [42]

As pesquisas vêm utilizando precursores de baixo custo para a obtenção de NPCs via tratamento hidrotérmal: ácido cítrico a baixa temperatura, onde a maioria dos componentes do fluido são carbonizados; glicose na presença de fosfato de potássio, onde a emissão dos NPC's foi ajustada pela dosagem dessa última substância; e, suco de banana através do aquecimento no forno a 150 °C por 4 h. [43] [44] [45] [46]

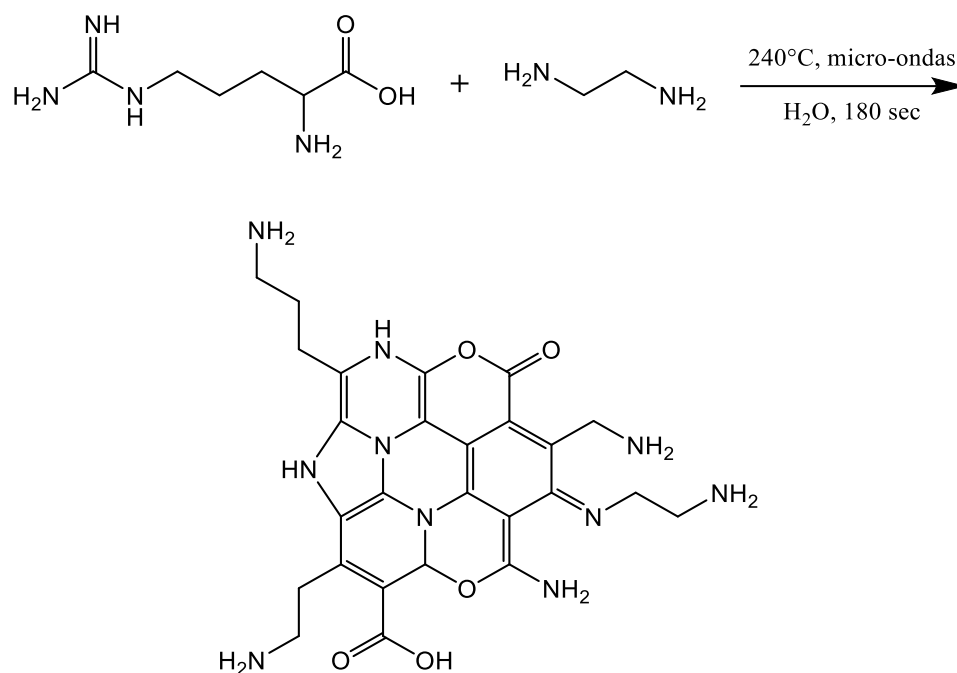
Ainda que haja inúmeros métodos para a obtenção dessas nanopartículas, todos possuem tamanhos menores que 10 nm e grupos polares (ácido carboxílicos, hidróxidos, carbonilas, amins) em sua superfície, o que garante boa solubilidade em água e possível funcionalização com espécies orgânicas e inorgânicas. [47] Os distintos grupos funcionais ligados na superfície do núcleo dos NPCs lhes conferem propriedades de fluoróforos. Deste modo, ao absorver energia a um dado λ (geralmente, na região do UV-Vis), respondem, especificamente, emitindo fluorescência a menores níveis de energia (*down shift*).

Outras propriedades importantes dos NPCs são: alta estabilidade, fácil fabricação, baixo custo e baixa toxicidade. A banda proibida e a densidade eletrônica dos NPCs podem ser melhoradas através da dopagem com um heteroátomo com o intuito de aumentar o rendimento quântico. [36]

1.3.2 Dopagem com Nitrogênio

A fluorescência é uma das principais características dos NPCs. Para que sua eficiência seja melhorada, duas rotas podem ser utilizadas: dopagem com heteroátomo ou modificação da superfície. A dopagem com nitrogênio traz ótimas propriedades ópticas, tendo sua fluorescência na faixa do azul do espectro visível, como observado por Arcudi *et al.* [41] O tipo de NPC dopado com nitrogênio (NPCN), em geral, tem como principal fonte de carbono e nitrogênio, os aminoácidos que foi o caminho utilizado pelos autores. Assim, a partir da arginina e etilendiamina e usando um método de baixo para cima com o auxílio de micro-ondas a 240 °C por 180 segundos eles obtiveram o NPCN através da reação descrita no Esquema 2.

Esquema 2 - Reação de síntese de NPCN a partir de L-arginina e etilenodiamina (adaptada).

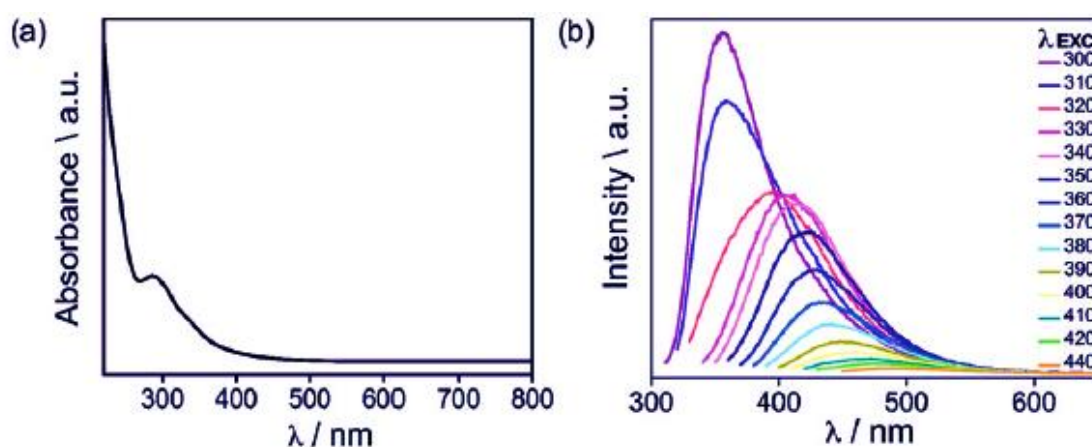


Fonte: [41]

A determinação da quantidade de excítons ligados à superfície está ligada à energia observada em análises de fluorimetria. Por outro lado, o tamanho influencia a intensidade das energias: quanto menor, mais intensa a fluorescência. [41]

O espectro de absorção e emissão da nanopartícula desenvolvida em solução aquosa está representado na Figura 7. Nele uma grande absorção em λ menor que 350 nm (na faixa do UV) e uma emissão maior que 350 nm é observada. [41]

Figura 7 - Espectro a) UV-vis e b) fluorescência dos NPCN em água.



Fonte: [41]

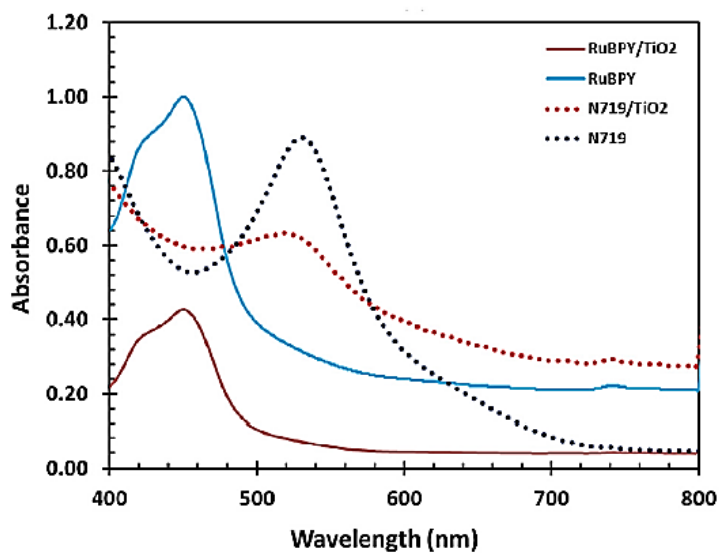
Os NPCNs que serão usados nesse projeto possuem tamanho médio de $2,47 \pm 0,84$ nm com um rendimento quântico que pode atingir até 0,46. Além disso, essas partículas possuem boa solubilidade em água e solventes orgânicos polares. [41]

1.4 Complexo de Rutênio com ligante bipyridínico

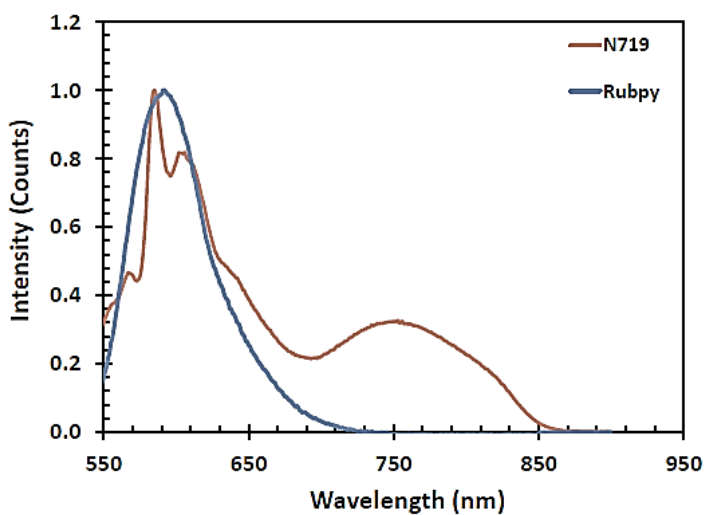
Complexos de coordenação (compostos metálicos formados através de interações ácido-base de Lewis) estão sendo altamente estudados por conta de suas propriedades fotoquímicas/fotofísicas e suas possíveis aplicações em conversão de energia. [13] Vários metais podem ser utilizados, mas os complexos de rutênio, principalmente com os ligantes polipiridínicos, estão sendo investigados por conta de sua estabilidade e propriedades fotoquímicas. [48] [49]

Pesquisadores vêm estudando esse tipo de molécula principalmente em células com corantes orgânicos sensíveis (DSSCs). [49] [50] Na Figura 8 são apresentados dois exemplos de complexos de rutênio, cujas absorções são observadas por volta dos 450 nm e suas emissões na faixa dos 590 nm, tornando-se uma característica interessante em compostos fluorescentes utilizados em dispositivos auxiliares fotovoltaicos. [13]

Figura 8 - Espectro absorção (a) e emissão (b) dos Ru(bpy).



a)



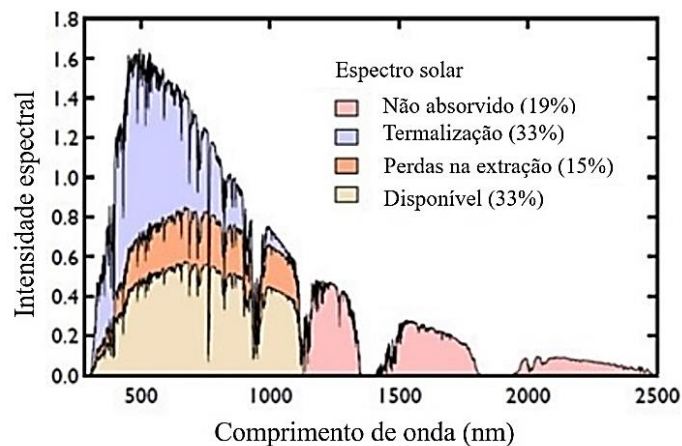
b)

Fonte: [51]

1.5 Dispositivos Fotovoltaicos Luminescentes

Uma das principais questões da utilização de células solares é sua eficiência (η). A estimativa de seu valor máximo teórico, supondo uma junção p-n e uma banda proibida por volta de 1,3 eV, é por volta dos 33% (Figura 9) que significa o quanto da energia solar incidente será convertida em energia elétrica.

Figura 9 - Absorção do espectro solar em uma célula de silício.



Fonte: adaptado de [52]

No espectro apresentado, observa-se que a maior parte da energia é perdida por termalização, pois um fóton de alta energia gera o mesmo par elétron-buraco que um de baixa energia e o excesso dessa energia é relaxado na forma de calor. Além disso, outros fatores são relevantes: fótons não são absorvidos e perdas na conversão de energia.

Neste contexto, um projeto de dispositivos fotovoltaicos luminescentes têm como principal função diminuir as perdas indicadas na Figura 9. Uma das principais ideias é conseguir transformar os fótons de alta energia (baixo λ) para aqueles de menor energia, idealmente próximo do λ de maior absorção da célula. Para que isso se torne factível, substâncias fluorescentes são empregadas para que os fótons sejam absorvidos e emitidos em um λ maior (menor energia).

Aspectos como a escolha da matriz hospedeira das partículas, tipo de dispositivo, e partículas são essenciais no desenvolvimento dessa tecnologia. Esses aspectos serão abordados nos tópicos subsequentes.

1.5.1 Matriz dos dispositivos fotovoltaicos luminescentes

É fundamental que a matriz utilizada em dispositivos fotovoltaicos possua propriedades intrínsecas que permitam a ocorrência do fenômeno de absorção e emissão de luz pelas espécies luminescentes. Assim, deve possuir baixo índice de refração (n_r) para minimizar a reflexão na superfície superior (n_r entre 1,5 e 2) e um parâmetro de solubilidade em conformidade com a espécie fluorescente escolhida para conseguir a dissolução completa e evitar aglomerados (boa dispersão das partículas na matriz). Além disso, é essencial ter alta transparência na luz visível e infravermelho próximo (IV-próximo). [53]

O vidro possui ótimas propriedades ópticas, resistência química, estabilidade, porém a temperatura de processo é muito alta em comparação com os materiais orgânicos. Um polímero como o PMMA é uma melhor alternativa, pois possui transparência no visível e IV-próximo, índice de refração dentro das expectativas, alta solubilidade em compostos orgânicos e fácil processabilidade. [53]

1.5.2 Substâncias Fluorescentes

Uma das grandes questões dos dispositivos fotovoltaicos é a espécie luminescente introduzida na matriz. Uma das características desejáveis é que seja possível coletar a maior quantidade de fótons possíveis, tendo amplo espectro e alta eficiência de absorção. É necessário que seu rendimento quântico seja alto a fim de evitar perdas, assim como um deslocamento de Stokes amplo para assegurar a mínima reabsorção dos fótons emitidos. Outro fator a ser considerado é a fotoestabilidade das partículas, a qual deve ser de longa duração. [54]

Alguns compostos foram estudados na fabricação de dispositivos como os íons de terras raras. Esses materiais possuem algumas características interessantes no funcionamento do dispositivo como: grande deslocamento de Stokes, boa foto-estabilidade, alto rendimento quântico e espectro de emissão bem definido. [55] Porém, eles são suscetíveis à fotodegradação quando exposto à luz UV e sua estabilidade fotoquímica e térmica não são tão boas. [56]

Os PQs são uma alternativa hoje em dia para aplicações fotovoltaicas. São semicondutores cristalinos que possuem alta luminescência, além de melhor

estabilidade e menor degradação. [57] Suas propriedades são dependentes do seu tamanho, como, por exemplo, sua emissão variável. [29] Contudo, sua alta toxicidade e uso de metais pesados limitam sua aplicação industrial. [36]

NPCs estão sendo utilizados para a fabricação de CSLs e CLs, pois possuem alta estabilidade e custo baixo. Sua banda proibida e densidade eletrônica podem ser melhoradas com o intuito de aumentar o rendimento quântico através da dopagem com um heteroátomo como o nitrogênio. [36]

Corantes orgânicos foram um dos primeiros na aplicação em CSLs devido a seu alto rendimento quântico e boa solubilidade em polímeros. Além disso, mostram-se como uma alternativa econômica para os dispositivos. [58]

Tabela 5 - Fluoróforos e seus rendimentos quânticos, λ de absorção e λ de emissão.

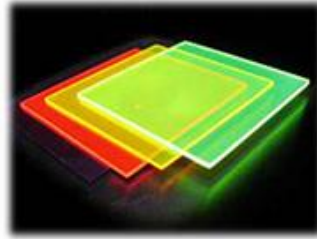
Tipo	Substâncias utilizadas	Rendimento quântico (%)	λ Absorção (nm)	λ Emissão (nm)	Ref.
NPC	Ácido cítrico e fenilalanina	65	350	413	[59]
	Ácido trans-aconitato e Dietilenotriamina	81	350	435	[60]
	m-fenilenodiamina e l-cisteína	64	440	510	[61]
Corantes orgânicos	fenoxi-benzotiadiazol	67	401	547	[62]
	Derivativos de 2,2'-bipiridina substituído por ciano	60	350	540	[63]
	Azlactona	89	365	530	[64]

Fonte: Elaborada pela própria autora.

1.5.3 Concentrador Solar Luminescente

CSLs são dispositivos compostos de uma matriz transparente dopada com corantes ou partículas semicondutoras que absorvem radiação solar, servindo como guias de onda da radiação solar para suas bordas: quando a emissão não cai na zona de escape, esta fica presa dentro do material do guia de onda, sofrendo reflexão interna total, sendo guiada para as laterais do material, onde pode ser convertida em energia elétrica pelo acoplamento de CFs. [39] [56] Exemplo de CSL é apresentado na Figura 10.

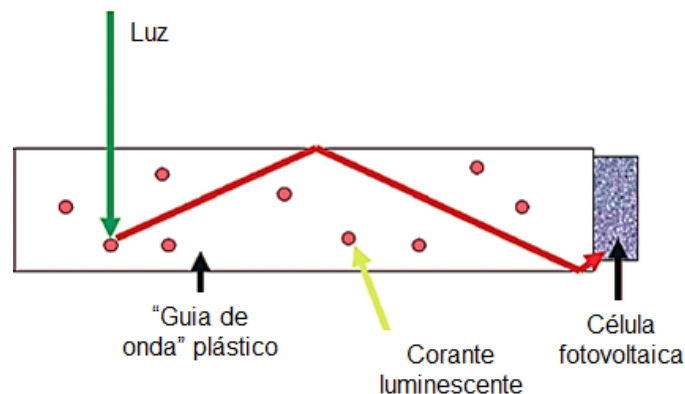
Figura 10 - Exemplo de CSLs.



Fonte: [65]

Os principais desafios desse mecanismo é criar uma estrutura que trabalhe perto da eficiência máxima teórica, pois um CSL ideal deve ter uma banda de absorção larga, um alto deslocamento entre absorção e emissão (deslocamento de Stokes) e boa estabilidade a longo prazo. [65] O princípio de funcionamento mencionado é mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Princípio de funcionamento de um CSL.



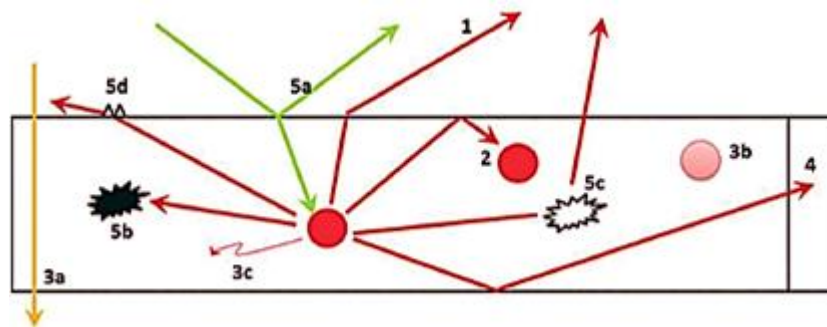
Fonte: adaptado de [56]

Há dois processos de perda importantes para este dispositivo: 1) quando os fótons emitidos pela espécie fluorescente entram na zona de escape; e, 2) quando os fótons absorvidos pela espécie fluorescente não são necessariamente emitidos (ou seja, rendimento quântico menor do que 1, que significa número de fótons emitidos maior do que número de fótons absorvidos). Há uma dependência do λ da luz incidente na resposta do dispositivo fotovoltaico (EQE), cujo significado é a razão do número de pares elétron-buraco formado em relação ao número de fótons incidentes na superfície da célula. Uma tendência é que o EQE seja

reduzido em pequenos comprimentos de onda ($\lambda < 400$ nm), ou seja, mais energéticos. [66]

Esses fenômenos são agravados pela reabsorção, que é causado pela sobreposição dos espectros de absorção e emissão da espécie fluorescente. Outra perda importante a ser considerada é a banda de absorção da espécie fluorescente ser estreita, o que resulta na não absorção de grande parte do espectro solar. [39] Na Figura 12, pode-se observar com mais detalhes os principais fenômenos de perda de fótons no concentrador solar luminescente que são: 1) a luz é emitida fora da área do cone de captura pela espécie luminescente; 2) há a reabsorção da luz emitida por outro luminóforo; 3a) a luz proveniente do ambiente não é absorvida; 3b) nota-se que uma parte da espécie luminescente possui estabilidade limitada; 3c) a EQE não é unitária; 4) ocorre perda de eficiência nas células solares; 5a) acontece o fenômeno de reflexão pelo guia de onda, que também pode absorver a luz emitida pelas espécie luminescente (5b), e espalhar a luz internamente (5c); 5d) pode ocorrer o espalhamento da luz na superfície do guia de onda. [56]

Figura 12 - Principais perdas de eficiência no CSL.



Fonte: [56]

1.5.4 Conversor ou redutor luminescente

Os primeiros conversores luminescentes são datados na década de 70, onde os resultados se mostraram promissores. [67] O princípio de funcionamento do CL é a absorção de fótons de λ de maior energia (próximo ao UV) e reemissão em um λ maior de menor energia; isto é, há uma redução para níveis de energia mais favoráveis à célula fotovoltaica. O que o diferencia do CSL é a localização das CFs: no CL, o material é depositado sobre a célula, enquanto no CSL, as

células se situam nas bordas do dispositivo. Um exemplo de CL pode ser visto abaixo, na Figura 13.

Figura 13 - Exemplo de CLs.

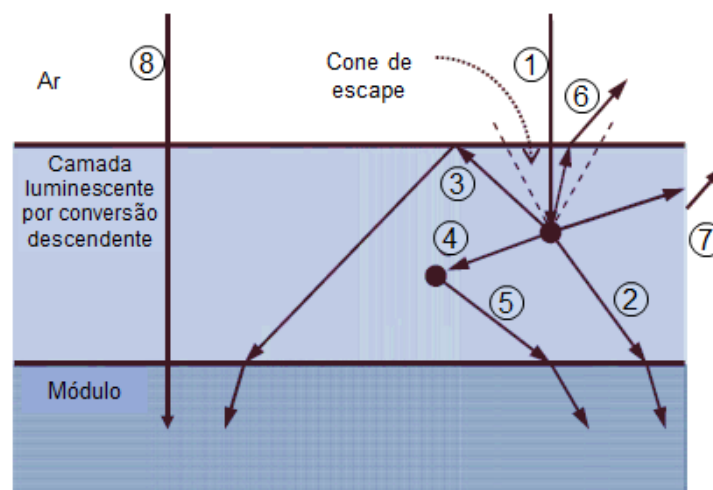


Fonte: [68]

Na Figura 14, é possível ver que em (1), as espécies luminescentes absorverão e emitirão os fótons em um λ maior e a partir disso, haverá 5 destinos: a emissão irá diretamente para a célula fotovoltaica (2); haverá reflexão interna antes de chegar na camada desejada (3); ocorrerá a reabsorção por outro luminescente (4) e reemissão (5); a luz será emitida para fora do módulo pela zona de escape (6) ou pelas laterais dessa camada (7). [29]

Além dos mecanismos e perdas descritos na Figura 14, existe a possibilidade de benefícios secundários com a introdução da camada de CL: a absorção de fótons UV pelo material luminescente poderia reduzir ou até eliminar a necessidade de estabilizadores UV (evitam fotodegradação), e também reduzirá as perdas de termoestatização do par elétron-buraco, que ocorrerá na camada, diminuindo a temperatura da célula, e aumentando o seu desempenho. [29]

Figura 14 - Fenômenos dentro um CL.



Fonte: [29]

1.5.5 Comparação entre concentradores e conversores solares

Li *et al* (2017) foi pioneira na introdução de NPCNs como partículas luminescentes em CSLs. [36] Membros de seu grupo de trabalho também estudaram essas nanopartículas, porém em diferentes matrizes como placas de PMMA e filmes de poli(vinil pirrolidona) PVP sobre placas de PMMA com o corante orgânico TPFE-rodamina. [9] [69] Apesar de sua eficiência (η) (próximos de 3 a 4%) não serem tão altas, suas aplicações são interessantes como, por exemplo, em vidros de janelas. Outra abordagem é o CL, onde os pontos quânticos de carbono ou não são depositados na própria célula fotovoltaica, apresentando eficiências superiores a 13% e fator de forma (FF) perto de 0,7. [40] [70] Na Tabela 6, compara-se parâmetros densidade de corrente (J_{sc}), V_{oc} , FF e eficiência (η) dos dispositivos já acoplados com a célula fotovoltaica.

Tabela 6 - Comparação do desempenho dos CSLs e CLs.^{a)}

Tipo	Partícula	Composição	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)	Ref.
CSL	NPCN	Placas de PMMA com NPCN	9,3	470,0	60,7	2,7	[9]
CL	PQ	PQs sobre as células solares	37,0	545,9	67,0	13,5	[40]
CSL	NPCN	PMMA/NPCN sobre vidro	13,7	460,0	63,9	3,9	[36]
CSL	NPCN	Filmes de NPCN/PVP	—	—	—	4,1	[69]
CL	PQC	Somente PQCs	33,9	610,0	69,0	14,2	[70]

^{a)} I_{sc} = corrente de curto-circuito; V_{oc} = tensão de circuito aberto; FF= fator de forma; η = eficiência da CF

Fonte: Elaborada pela própria autora.

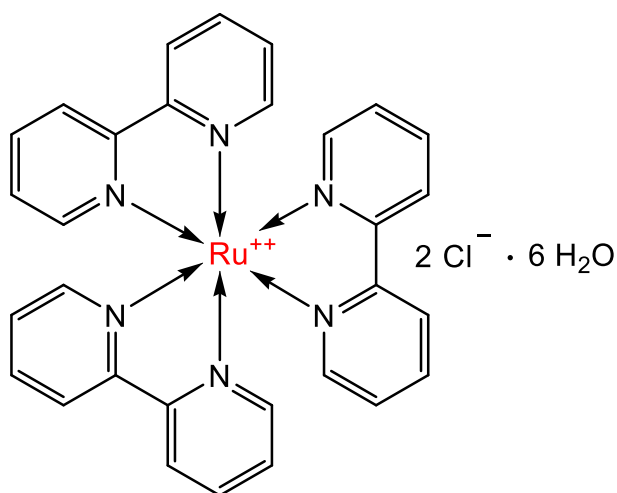
METODOLOGIA

1.6 Materiais

Os materiais para o desenvolvimento dos compósitos foram:

- 1) Poli(metacrilato de metila) (PMMA) (Esquema 1) da marca Pexiglas® V052 da Arkema;
- 2) Nanoponto de carbono nitrogenado (NPCN) (Esquema 2) doado pelo professor Maurizio Prato do Departamento de Ciência Química e Farmacêutica - INSTM UdR Trieste – Universidade de Trieste, Itália;
- 3) Complexo de rutênio com ligante bipyridínico $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ru}(\text{bpy})$), da G. Frederick Smith, Chemical Co., Columbus, OH, doado pelo prof. Gianluca Camillo Azzellini do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Esquema 3).
- 4) Os solventes clorofórmio (CHCl_3), metanol (MeOH) e etanol (EtOH), todos com grau PA, são provenientes da Química Moderna e foram utilizados como recebidos.

Esquema 3 - Complexo de rutênio com ligante bipyridínico



Fonte: Da autora usando o programa Chemdraw.

A célula fotovoltaica utilizada foi o modelo TSS65TN da marca Esunpower. As características dela são elencadas abaixo (Tabela 7).

Tabela 7 - Características das células comerciais.

Característica*	Valor
Material	c-Si
Dimensão	156,75 mm x 156,75 mm \pm 0,25 mm
Espessura	180 μ m \pm 30 μ m
Camada antirrefletora	Nitreto de silício
η	20.20%
P_{max}	4,94 W
I_m	8,85 A
V_m	0,56 V
I_{sc}	9,36 A
V_{oc}	0,65 V

* η – eficiência da célula fotovoltaica; P_{max} – potência máxima; I_m – corrente máxima; V_m – tensão máxima de potência; I_{sc} – corrente em curto circuito; V_{oc} – tensão em circuito aberto.

Fonte: Elaborada pela própria autora.

1.7 Métodos

Nesta seção são apresentados os métodos de avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hansen e de produção dos filmes, o planejamento de experimentos (*Design of Experiments*, DoE) e as técnicas de caracterização.

1.7.1 Parâmetro de solubilidade de Hansen

Os solventes selecionados para a preparação das soluções de PMMA, NPCN e Ru(bpy) foram CHCl_3 , MeOH, e EtOH, respectivamente. O PMMA é o componente em maior proporção nas formulações em relação aos agentes luminescentes. Além disso, as soluções envolvem misturas binárias de solventes em que um deles é solvente do polímero e o outro um não-solvente dele. Por outro lado, a qualidade dos filmes está relacionada não apenas ao processo de sua obtenção, mas também à solubilidade dos componentes no meio. Tais circunstâncias levaram à avaliação das misturas binárias através do recurso de contribuição de grupo proposto por van Krevelen;[71] a hipótese é que esse estudo teórico possa orientar nos resultados observados e se as proporções entre os solventes levariam a co-solvência do PMMA.

No desenvolvimento das teorias de solubilidade dos polímeros, Hildebrand definiu o parâmetro de solubilidade (δ), o qual quantifica a densidade de energia coesiva conforme a Equação (1). [71]

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_v}{V_m} \right)^2 \quad (1)$$

Onde, ΔE_v é a energia de vaporização e V_m o volume molar de mistura.

Quando duas substâncias tendem a ser solúveis entre si, Hildebrand mostrou que a energia livre de mistura (E_m) deve ser mínima conforme a Equação (2).

$$E_m = \Delta H - V_m \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

Onde ΔH é o calor de mistura e φ_1 e φ_2 são as frações molares dos componentes da mistura. Da Equação (2) observa-se que E_m tende a ser menor à medida que os valores de δ_1 e δ_2 se aproximam.

Na evolução das teorias dos parâmetros de solubilidade, aqueles atribuídos a Hansen, têm sido estudados e aperfeiçoados, chegando ao conceito de co-solvência. A co-solvência seria verificada quando os componentes da mistura solvente preferencialmente (e separadamente) venham solvatar diferentes pontos na cadeia polimérica.

Para Hansen δ pode ser dividido em três parcelas, δ_d , δ_p , e δ_h , as quais correspondem às contribuições das forças de Van der Waals, das interações dipolo-dipolo e das pontes de hidrogênio, respectivamente. Assim, os parâmetros de solubilidade de Hansen se relacionam segundo a Equação (3).

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (3)$$

Hansen determinou experimentalmente os parâmetros de solubilidade δ_d (não-polares), δ_p (polares) e δ_h (efeitos de ligação de hidrogênio) para vários solventes e se limitou a um determinado número de combinações. Entretanto, há um método que permite prever tais parâmetros. É esperado que δ_p esteja intimamente relacionado ao momento dipolo (μ); δ_h , ao número de

ligações de hidrogênio; e δ_d , às forças de Van de Waals. [72] Logo, o método de previsão é baseado na estrutura molecular do solvente.

Para o cálculo de δ_d , δ_p , e δ_h , foi utilizado o método de Hoftyzer e Van Krevelen, que considera as contribuições de grupo, uma ferramenta semi-empírica que calcula uma dada propriedade a partir do princípio da aditividade.[71] No presente estudo, as propriedades focadas são as forças de interação e a densidade de energia coesiva, a partir das quais são calculados os parâmetros de solubilidade de Hansen através das Equações (4) – (6):

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (4)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (5)$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad (6)$$

Onde F_{di} corresponde às contribuições de grupo para a componente de dispersão; F_{pi} , para a componente polar; E_{hi} é a energia da ligação de hidrogênio por grupo estrutural e V é o volume molar, calculado segundo a Equação (7)

$$V = \frac{MM}{\rho} \quad (7)$$

Onde, MM é a massa molar da molécula e ρ a densidade.

Os parâmetros relacionados a cada tipo de força dentro de cada grupo de contribuição são apresentados na Tabela 38 do Apêndice A. A diferença entre o parâmetro de solubilidade do polímero (p) e do solvente (s), pode ser determinada pelo fator $\Delta\delta$ conforme a Equação (8); um solvente é considerado bom quando $\Delta\delta$ está num raio de ≤ 5 (MJ/m³)^{1/2}; porém, para os materiais poliméricos, este valor pode variar de 4 a 15 (MJ/m³)^{1/2}.

$$\Delta\delta = \left[(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

A Equação (9) é usada para a construção de um gráfico bidimensional δ_h x δ_v , envolvendo coordenadas do parâmetro de solubilidade de um solvente para estimar quais substâncias serão dissolvidas. Se as coordenadas de δ de um soluto estiver contida no círculo de raio de $5 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$, os parâmetros são próximos entre si e, provavelmente, haverá solubilidade; se estiver fora do círculo, se supõe que não há solubilidade.

$$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2} \quad (9)$$

Para a mistura de solventes, os valores de δ_d , δ_p , e δ_h , dela são calculados conforme a Equação (10).

$$\delta_{mis} = \alpha\delta_1 + (1 - \alpha)\delta_2 \quad (10)$$

Onde α é a fração volumétrica na mistura binária dos solventes e δ_1 e δ_2 representam os seus parâmetros de solubilidade de Hansen.

1.7.2 Efeito da energia ultrassônica na estabilidade dos NPCN

O processo de dispersão de nanopartículas em solventes, apresentados na literatura, utilizam processadores ultrassônicos ou ultrassom de ponteira (US). O objetivo é evitar sua agregação e garantir que elas se apresentem dispersas uniformemente no sistema da solução que participar.[73] [74]

Para avaliar o efeito da energia deste processo no NPCN utilizou-se os espectros de absorção e emissão, tendo em vista a sua boa absorção entre 290 – 300 nm. Quando ele é excitado no intervalo de 300 nm-400nm a sua emissão varia apresentando um deslocamento do espectro de fluorescência de 350 nm a 450 nm (Figura 7).

A hipótese a ser testada é se o uso do US influencia dispersão das partículas, a qual tem efeito no processo de reabsorção da fluorescência e, conseqüentemente, na intensidade de emissão. Por outro lado, também é objetivo do estudo avaliar se os NPCN em solução metanólica se mantêm estáveis quando submetidos a energia ultrassônica, verificando a intensidade da fluorescência da sua solução como resposta.

Para este estudo foi realizado um planejamento fatorial 2^2 (Tabela 8), cujas variáveis foram o tempo de exposição (t) e amplitude usada (A). A resposta avaliada é a intensidade do pico de emissão, após a excitação a 300 nm, os quais são comparados com aquele da solução original.

Tabela 8 - Planejamento fatorial 2^2 da avaliação do efeito do US na propriedade de fluorescência do NPCN.

Código da Amostra*	t (min)	A (%)
NP00-00	-	-
NP15-26	15	26
NP15-50	15	50
NP05-26	5	26
NP05-50	5	50

*Os dois primeiros números são relativos ao tempo em minutos e os dois últimos à amplitude do US.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na preparação das soluções dissolveu-se 40 mg de NPCN em 40 mL de MeOH, a qual foi dividida igualmente em 4 tubos Falcon de 15 mL devidamente identificados com o código da amostra. Antes de seguir com os experimentos, colocou-se a sonda em um béquer contendo MeOH, por 5 minutos, a fim de evitar contaminação por parte do equipamento.

Após a preparação das amostras de cada um dos experimentos previstos, as análises espectrométricas foram realizadas.

1.7.3 Preparação das soluções PMMA/luminóforo

As soluções preparadas para os diversos planejamentos seguiram uma mesma metodologia com as seguintes etapas:

- 1) Preparação das soluções de PMMA em clorofórmio nas quantidades conforme o planejamento, usando agitação mecânica por 1h à temperatura aproximada de 40°C (ou até não se perceber a presença de seus grânulos). Seguiu-se um repouso de no mínimo 24h;
- 2) Obtenção das soluções mães dos luminóforos conforme as características de cada um. A solubilidade do Ru(bpy) em EtOH foi de 0,00384%

m/V. Por outro lado, a concentração máxima de NPCN em MeOH foi definida para 0,01% m/V para evitar a auto-extinção;

3) Mistura da solução de PMMA com aquela do luminóforo usando agitação magnética à temperatura ambiente por cerca de 30 min, seguindo-se uma agitação em banho de ultrassom por 15 min para remoção de bolhas antes de seguir para o processo de produção dos filmes.

1.7.3.1 Obtenção de filmes de PMMA em mistura binária de solventes produzidos por vazamento (*casting*)

O planejamento utilizado foi o de mistura {2,5} com restrições: CHCl_3 pelo menos 70% e MeOH pelo menos 10%. Na Tabela 9 são apresentadas as proporções originais e dos pseudo-componentes. Além das amostras do planejamento, foi preparada a do PMMA usando apenas o CHCl_3 .

Tabela 9 - Planejamento de mistura binária de solventes com restrição para os filmes de PMMA obtidos por vazamento.

Código*	Posição original dos componentes		Posição dos pseudo-componentes	
	X_m	X_c	X'_m	X'_c
V-M15-C85	0,15	0,85	0,25	0,75
V-M20-C80	0,20	0,80	0,5	0,5
V-M10-C90	0,10	0,90	0	1
V-M20-C80r	0,20	0,80	0,5	0,5
V-M30-C70	0,30	0,70	1	0
V-M25-C75	0,25	0,75	0,15	0,85
V-M00-C100	0,00	1,00	-	-

* V corresponde ao método de confecção do filme: vazamento; M = metanol; C = clorofórmio; X_i = proporção do solvente. A amostra V-M00-C100 não faz parte do planejamento e foi utilizada para comparação

Fonte: elaborada pela autora

O volume total de solventes nas soluções foi mantido igual a 10 mL e a concentração do PMMA em solução foi de 10% m/V. Após a pesagem, o polímero foi transferido para um erlenmeyer de 120 mL com tampa. Com o auxílio de pipetas

volumétricas, os solventes foram adicionados conforme as proporções do planejamento (Tabela 9); a preparação das soluções seguiu a primeira etapa mencionada no tópico 3.2.3. Os filmes foram obtidos pelo método de vazamento em placas de Petri de 5 cm de diâmetro. Para manter uma uniformidade na espessura do filme, sem bolhas, a placa de Petri com o filme líquido foi mantida em atmosfera saturada de CHCl_3 de forma a ter um processo de evaporação mais lento até a secagem do filme, como representado pela Figura 15.

Figura 15 - Desenvolvimento dos filmes de PMMA por vazamento



Fonte: Elaborado pela prof.^a Elizabeth (EGF)

1.7.3.2 Obtenção de filmes de PMMA em mistura binária de solventes produzidos via revestimento por centrifugação (*spin coating*)

As preparações das soluções seguiram o mesmo procedimento descrito em 3.2.3, e o planejamento para os filmes produzidos por vazamento; ou seja, o planejamento de mistura {2,5} com restrições, o qual está descrito na Tabela 10.

Cada solução foi depositada em três substratos diferentes (vidro, PMMA e óxido de silício) para verificação da influência da tensão superficial de cada um. A velocidade utilizada no revestidor rotativo (*spin coater*) foi de 1500 rpm por 80 s. Para filmes sobre SiO_2 e PMMA, área = $4,00 \text{ cm}^2$, foram utilizados $120 \mu\text{L}$ e para aqueles sobre vidro, área = $6,25 \text{ cm}^2$, $190 \mu\text{L}$, considerando uma espessura teórica de $10 \mu\text{m}$.

Tabela 10 - Planejamento de mistura binária de solventes com restrição para os filmes de PMMA obtidos por revestimento por centrifugação

Código da amostra*	Posição original dos componentes		Posição dos pseudo-componentes	
	X_m	X_c	X'_m	X'_c
C-M15-C85	0,15	0,85	0,25	0,75
C-M20-C80	0,20	0,80	0,5	0,5
C-M10-C90	0,10	0,90	0	1
C-M20-C80r	0,20	0,80	0,5	0,5
C-M30-C70	0,30	0,70	1	0
C-M25-C75	0,25	0,75	0,15	0,85

* C corresponde ao método de confecção do filme: revestimento por centrifugação; M = metanol; C = clorofórmio; X_i = proporção do solvente.

Fonte: Elaborada pela autora

1.7.3.3 Revestimento de células solares com soluções de PMMA/luminóforo

Revestimentos com as soluções PMMA/NPCN

Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central, cujas variáveis foram a concentração do PMMA em clorofórmio (m/V) e aquela do NPCN em relação ao PMMA (m/m). Na Tabela 11, são apresentados os códigos das amostras e os respectivos níveis utilizados.

Tabela 11 - Planejamento fatorial 2^2 com ponto central para as soluções de PMMA/NPCN.

Código*	m PMMA/V CHCl_3	m NPCN/m PMMA	m PMMA/V CHCl_3	m NPCN/m PMMA
	(% g/ml)	(% g/g)	Código	Código
P25N10	2,5	0,10	-1	-1
P25N50	2,5	0,50	-1	1
P75N10	7,5	0,10	1	-1
P75N50	7,5	0,50	1	1
P50N30-1	5,0	0,30	0	0
P50N30-2	5,0	0,30	0	0
P50N30-3	5,0	0,30	0	0

* P corresponde ao PMMA e o número subsequente, à porcentagem de polímero utilizada; N corresponde ao NPCN e o número subsequente, à porcentagem da substância utilizada em relação ao PMMA.

Fonte: Elaborada pela autora

Inicialmente as células foram cortadas a laser com a dimensão 2 cm x 2 cm; os cortes foram realizados na empresa privada Lasertools.¹

A espessura dos filmes foi estimada por volta de 5 µm para todos os revestimentos, através do procedimento apresentado no Apêndice B. Com o auxílio de uma micropipeta, foram depositados os seguintes volumes em células solares de 4 cm² de área, conforme Tabela 12.

Tabela 12 - Volume depositado nas células solares c-Si de 2 cm x 2 cm.

Código*	V solução depositada (µL)
P25N10	95
P25N50	95
P75N10	32
P75N50	32
P50N30-1	48
P50N30-2	48
P50N30-3	48

* Mesma terminologia utilizada na Tabela 11

Fonte: Elaborado pela autora.

Após o revestimento, as células foram colocadas em ambiente saturado com CHCl₃ (Figura 15) até completa secagem.

Revestimento com as soluções de PMMA/Ru(bpy)

Seguiu-se o mesmo tipo de planejamento fatorial 2² com ponto central aplicado para o sistema PMMA/NPCN. Porém, os níveis das variáveis concentração do PMMA em clorofórmio (m/V) e aquela do Ru(bpy) em relação ao PMMA (m/m) foram diferentes como elencado na Tabela 13 para a obtenção de filmes, e na Tabela 14 para o revestimento da célula fotovoltaica. Ou seja, nas formulações do PMMA com o Ru(bpy), duas soluções foram preparadas para atender:

¹ LaserTools - Soluções em Laser. Rua Yosoji Yamaguti, 46 – Rio Pequeno, São Paulo, SP.

- a) As avaliações do efeito da mistura binária dos solventes na morfologia do seu filme e fluorescência através do método de vazamento em placa de Petri;
- b) As medidas elétricas das células solares revestidas pelo método de vazamento com o auxílio de uma micropipeta conforme a espessura estimada (Apêndice B).

Tabela 13 - Planejamento fatorial 2² para as soluções de PMMA/Ru(bpy).

Código*	m PMMA/V CHCl ₃ (% g/mL)	m Ru(bpy)/m PMMA (% g/g)	m PMMA/V CHCl ₃ Código	m Ru(bpy)/m PMMA Código
P100R15	10,0	0,015	-1	1
P150R05	15,0	0,005	1	-1
P100R05	10,0	0,005	-1	-1
P150R15	15,0	0,015	1	1
P125R10-1	12,5	0,010	0	0
P125R10-2	12,5	0,010	0	0
P125R10-3	12,5	0,010	0	0

* P corresponde ao PMMA e o número subsequente, o % de polímero utilizado; N corresponde ao Ru(bpy) e o número subsequente, o % da substância utilizada em relação ao PMMA.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 14 - Planejamento dos experimentos com Ru(bpy) para vazamento na célula fotovoltaica.

Código*	m PMMA (g)	V CHCl ₃ (mL)	V Solução Ru(bpy) (mL)
P100R15	1,00	10	3,4
P150R05	1,50	10	1,7
P100R05	1,00	10	1,1
P150R15	1,50	10	5,2
P125R10-1	1,25	10	2,9
P125R10-2	1,25	10	2,9
P125R10-3	1,25	10	2,9

* Mesma terminologia utilizada na Tabela 13

Fonte: Elaborado pela autora.

O volume depositado nas células de 4 cm² de área, as quais foram cortadas a laser no laboratório do LME-EP-USP, estão elencados na Tabela 15.

Tabela 15 - Volume depositadas em células solares c-Si de 2 x 2 cm (continua).

Código*	V solução depositada (µL)
P100R15	34
P150R05	21
P100R05	29
P150R15	26
P125R10-1	26
P125R10-2	26
P125R10-3	26

* Mesma terminologia utilizada na Tabela 13

Fonte: Elaborado pela autora.

1.7.4 Caracterização

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)²

Para a caracterização morfológica dos filmes, seja da superfície superior seja a sua fratura transversal, foi utilizado o equipamento da FEI Quanta 450 (200 V – 30 kV) com detector de elétrons secundários e retroespalhados.

As amostras foram fraturadas com o auxílio de nitrogênio líquido e metalizadas com ouro antes da sua observação. A amostragem do filme de PMMA foi no formato retangular de 1 cm x 3 cm usando um bisturi e feito um talho pequeno mais ou menos na metade de uma das laterais, para facilitar o início do processo. Em seguida, para a observação da seção transversal, ela foi submetida à fratura criogênica imergindo-o em nitrogênio líquido com o auxílio de duas pinças por algum tempo. Uma das partes foi utilizada para a análise da fratura e a outra para a análise da superfície.

² Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-PMT-USP).

Elipsometria³

A elipsometria é uma caracterização das propriedades ópticas como índice de refração (n_r) e coeficiente de extinção (k) de um material observados pela mudança na polarização da luz pela reflexão na superfície de filmes finos. Normalmente, é uma medida não invasiva e não destrutiva. [75]

A propagação da luz no interior da amostra pode sofrer desvios não só pela mudança de meio, mas devido a imperfeições, impurezas, que fazem com que a reflexão siga diferentes ângulos. Porém, nem todos os raios refletidos serão capturados pela elipse. Portanto, o objetivo da medida do índice de refração aparente é o da possibilidade de detectar imperfeições nos filmes de PMMA a partir das misturas solvente/não solvente. O elipsômetro utilizado foi o AutoEL IV modelo NIR-3/SS1/4D da Rudolph Research, no λ de 633 nm e ângulo de incidência de 70°.

Espectroscopia de absorção e emissão e de fluorescência

Foram utilizados dois equipamentos de laboratórios distintos para a obtenção dos espectros de absorção seja da solução do NPCN como dos filmes a base de PMMA. Inicialmente, utilizou-se o fluorímetro da marca Horiba modelo Fluorolog®-3⁴, no qual se variou o λ de 300 nm a 370 nm. Também foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vis da Agilent, modelo 8453.⁵ Os espectros de emissão foram realizados com o espectro fluorímetro Hitachi F-4500 com um suporte adaptado para filmes.

³ Agradecemos ao Engenheiro Nelson Ordonez do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos - Laboratório de Sistemas Integráveis – EP-USP, pelo acompanhamento nas medidas no elipsômetro.

⁴ Laboratório do Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

⁵ Laboratório do Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzellini do Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Caracterização elétrica das células fotovoltaicas⁶

A caracterização elétrica foi realizada utilizando um eletrômetro Keithley, modelo 6517A, na configuração I/V (corrente/tensão). As CFs foram caracterizadas pré e pós revestimento, utilizando a I_{sc} da célula padrão como medida da irradiância equivalente, AM1,5G e 100mW/cm² a 25 °C.

⁶ Laboratório da Prof^a. Dr^a. Inés Pereya e Prof. Dr. Marcelo Nelson Páez Carreño da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.8 Estudo da qualidade dos solventes para o sistema PMMA/NPCN

A qualidade dos solventes nas soluções poliméricas é determinante das conformações das suas cadeias moleculares e a morfologia do filme sólido formado. Conseqüentemente, as propriedades mecânicas e físicas podem apresentar valores distintos dos esperados. Desta forma, realizou-se estimativas do parâmetro de solubilidade para os sistemas envolvendo as soluções do PMMA e aquelas do NPCN.

A determinação do volume molar do PMMA e NPCN foi feita através da Equação (7) e dos parâmetros da literatura. [71] Os grupos do PMMA e seus volumes molares (V_i) estão elencados na Tabela 16, e aqueles do NPCN na Tabela 17.

Tabela 16 - Grupos, quantidade e V_i do PMMA.

Grupo	Quantidade	V_i (cm ³ /mol)
-CH ₃	2	33,5
-CH ₂ -	1	16,1
>C<	1	-19,2
-COO-	1	18,0

Fonte: [71]

Usando os valores da Tabela 16 na Equação (7), o volume molar do PMMA é:

$$V_{PMMA} = 81,9 \frac{cm^3}{mol} \quad (11)$$

Tabela 17 - Grupo, quantidade na molécula e volume molar do NPCN.

Grupo	Quantidade	Vi (cm ³ /mol)	Total (cm ³ /mol)
-CH ₂ -	8	16,1	128,8
-CH-	1	-1,0	-1,0
>C=	15	-5,5	-82,5
-O-	2	3,8	7,6
NH ₂	5	19,2	96,0
>N-	2	-9,0	-18,0
-N=	1	5,0	5,0
-NH-	2	4,5	9,0
-COOH	1	28,5	28,5
-CO-	1	10,8	10,8
Anel	7	16,0	112,0
Dupla conjugada	5	-2,2	-11,0

Fonte: [71]

Aplicando os valores na Equação (7), o volume molar do NPCN é:

$$V_{NCND} = 285,2 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (12)$$

A partir das Equações (3) – (6) e da Tabela 38 (Apêndice A), obteve-se os parâmetros mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros de solubilidade determinados para o PMMA e NPCN.

Parâmetro (MJ/m ³) ^{1/2}	PMMA	NPCN
δ_d	17,5	21,4
δ_p	6,0	6,2
δ_h	9,2	16,9
δ_v	18,5	22,2
δ	20,6	27,9

Fonte: a autora.

Os parâmetros δ_d , δ_p e δ_h dos solventes estão listados na Tabela 19.

Tabela 19 - Solventes e seus parâmetros de solubilidade $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$.

Solvente	δ_d	δ_p	δ_h	δ_v	δ	M/C*	δ_{mis}
Clorofórmio	17,8	3,1	5,7	18,1	18,9	0,10/0,90	19,97
THF	16,8	5,7	8,0	17,7	19,5	0,15/0,85	20,51
Acetona	15,5	10,4	7,0	18,7	19,9	0,20/0,80	21,04
Dioxano	18,1	6,6	9,3	19,3	21,4	0,25/0,75	21,58
Tolueno	18,0	1,4	2,0	18,1	18,2	0,30/0,70	22,11
MMA	15,8	6,5	5,4	17,1	17,9		
Metanol	15,1	12,3	22,3	19,5	29,6		
Etanol	15,8	8,8	19,4	18,1	26,5		
Água	15,1	20,4	16,5	25,4	30,3		

* M/C é a razão entre metanol e clorofórmio apresentada na Tabela 9 e δ_{mis} é o parâmetro de solubilidade conforme a eq. 10.

Fonte: [76]

A partir da Equação (9) e dos parâmetros das Tabela 18 e Tabela 19, foram obtidas as solubilidades dos componentes PMMA e NPCN em líquidos orgânicos ($\Delta\delta$) as quais são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Solubilidades do PMMA e NPCN em líquidos orgânicos medidos pelas respectivas diferenças dos parâmetros de solubilidade ($\Delta\delta$).

Solvente	PMMA $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$	NPCN $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$
PMMA	-	8,6
Clorofórmio	4,6	12,1
THF	1,4	10,0
Acetona	5,3	12,2
Dioxano	0,9	8,3
Tolueno	8,6	16,0
MMA	4,2	12,8
Metanol	14,7	10,3
Etanol	10,7	6,6
Água	16,3	15,5

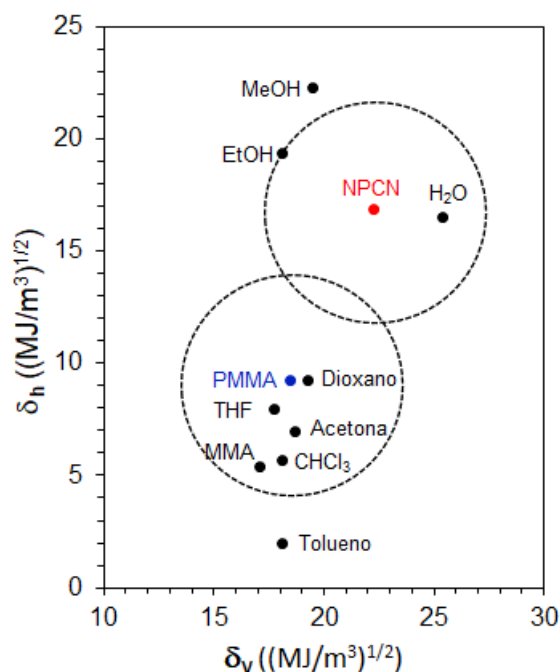
Fonte: a autora.

Conforme van Krevelen, quando o valor de $\Delta\delta$ for baixo como $5 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ ou menos pode-se dizer que há uma boa solubilidade entre o polímero e o solvente. Nota-se que o PMMA tem uma melhor afinidade com compostos orgânicos: dioxano, THF, MMA, clorofórmio e acetona. Ainda que o dioxano e o THF apresentem alta afinidade com o PMMA, são substâncias altamente inflamáveis e tornam-se instáveis em altas temperaturas e pressões. Já o clorofórmio é uma molécula mais estável e não inflamável sob condições típicas de armazenamento.

A molécula de NPCN apresenta maior afinidade com moléculas polares, em ordem decrescente: etanol, metanol e água; curiosamente é que embora o valor de $\Delta\delta$ do sistema NPCN/água seja $15,5 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$, ele apresenta boa solubilidade entre ambos

Com os dados da Tabela 18 e Tabela 19, é possível a construção de um gráfico bidimensional, onde há uma melhor abordagem e visualização dos resultados obtidos, conforme mostra Figura 16.

Figura 16 - Gráfico de Hansen relacionando os parâmetros de solubilidade para o PMMA e NPCN em diferentes solventes no raio de $5 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$.



Fonte: a autora e EGF.

Observa-se na Figura 16 que próximo ao PMMA, dentro do limite estabelecido, $5 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$, tem-se o dioxano, THF, acetona, clorofórmio e MMA,

sugerindo uma boa solubilidade do polímero nesses solventes; em relação ao NPCN, a água e o etanol podem ser considerados bons solventes.

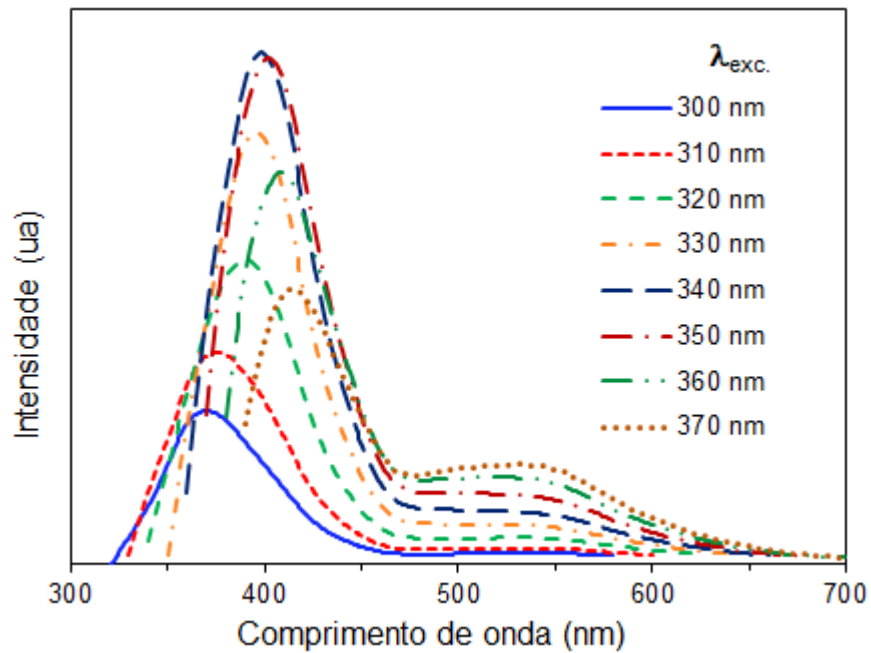
A disponibilidade dos solventes em laboratório também foi uma questão levada em consideração. Para o solvente do PMMA, escolheu-se o clorofórmio e para o NPCN, o metanol. Desta forma, os sistemas solventes precisam comportar-se como co-solventes para ambos PMMA e NPCN. Nas proporções utilizadas os valores de δ_{mis} (Tabela 19) variaram de 19,97 a 22,11 (MJ/m³)^{1/2}. Assim, estes valores estão próximos ao valor do parâmetro de solubilidade do componente PMMA (20,6 (MJ/m³)^{1/2}).

1.9 Efeito da energia ultrassônica na emissão de fluorescência dos NPCN

Conforme a qualidade do solvente o tamanho das partículas de NPCN podem aumentar pela agregação. Assim, para as partículas nanométricas costumam ser tratadas com energia ultrassônica para garantir que se tenha uma boa dispersão delas no meio líquido. Entretanto, a questão que surge é se tal energia pode alterar alguma característica estrutural que venha afetar a sua fluorescência.

Para efeito comparativo com a literatura foram obtidos espectros de emissão de FL da amostra NP00-00, sem sonicação e MeOH como solvente, após a excitação entre 300 a 370 nm (Figura 17). A tendência dos espectros corresponde aquela verificada na literatura (Figura 7), visto que a emissão muda e se desloca para a direita conforme o λ utilizado para a excitação.

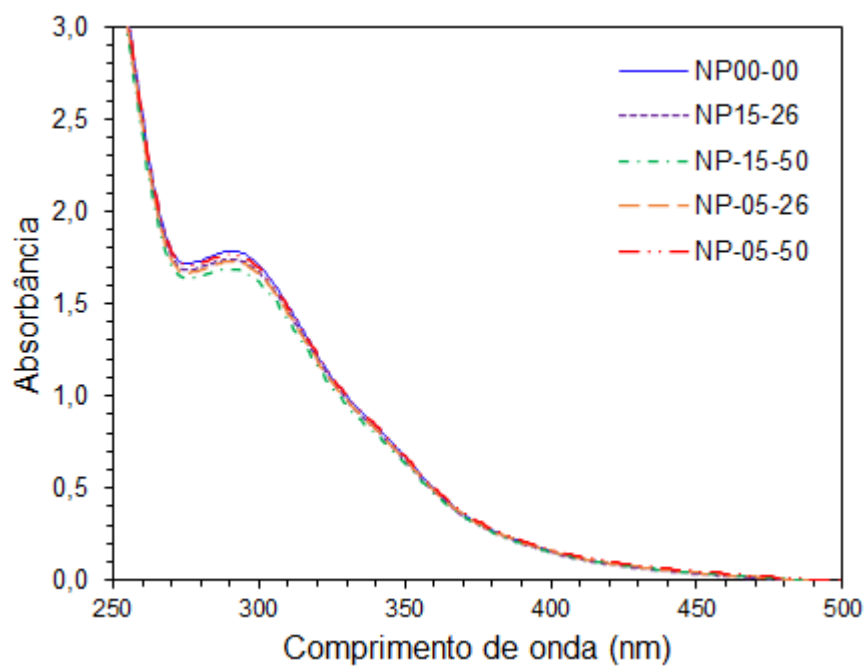
As emissões reportadas em torno de 550 nm, para excitações acima de 330 nm, podem não ser representativas do NPCNs, visto que sua luminescência se extingue próximo ao λ de 500 nm; lembrando que o meio do presente estudo foi MeOH que é diferente daquele da literatura (Fig. 7), o qual usou água. Um solvente pode modificar as propriedades de um soluto de várias formas, em especial na estabilidade conformacional de moléculas. [77] Logo, há a probabilidade de os comprimentos das ligações e suas forças mudarem com o solvente, alterando também os seus espectros.

Figura 17 - Espectro de FL da amostra NP00-00 excitada na faixa de 300 nm a 370 nm.

Fonte: a autora e EGF.

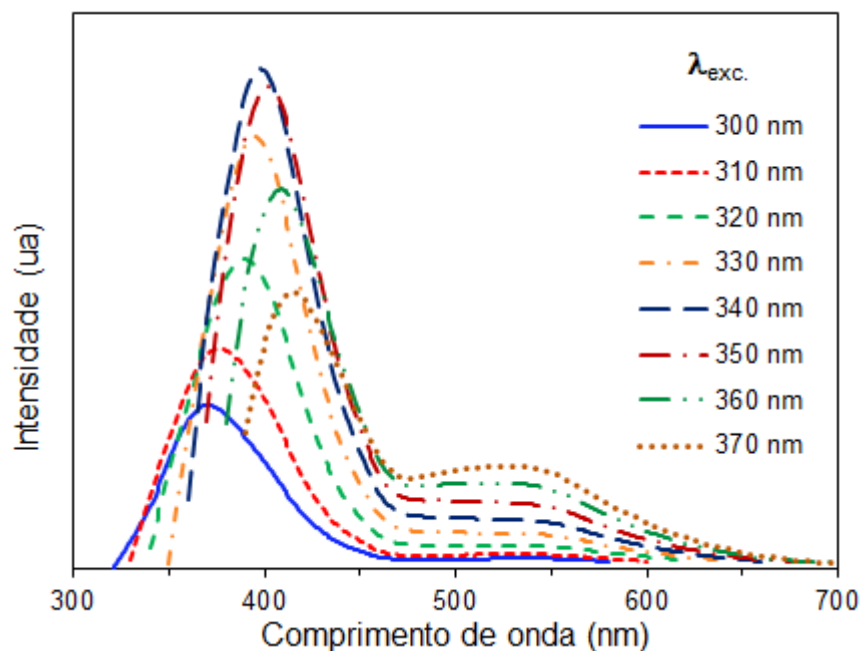
Na Figura 18, os espectros de absorção na região do UV das amostras tratadas conforme o planejamento apresentado na Tabela 8, comparado com aquela que não foi submetida à energia do ultrassom, mostram equivalência, apresentam um pico por volta dos 300 nm, reportado também na literatura.[41] Desta forma, selecionou-se a amostra NP15-50, a qual foi submetida à condição mais extrema do planejamento, para obter os espectros de emissão de FL (Figura 19), na mesma faixa de excitação aplicada à amostra sem o tratamento ultrassônico (Figura 17). Observa-se grande semelhança entre os espectros de ambas amostras (outros espectros de NPCN sonicados são apresentados no Apêndice B). Estes resultados sugerem que, nos limites de tempo e amplitude estudados, não há alterações na molécula do NPCN pelo processo de ultrassom.

Figura 18 - Espectro de absorção na região do UV das amostras NP de 200 a 800 nm.



Fonte: a autora e EGF.

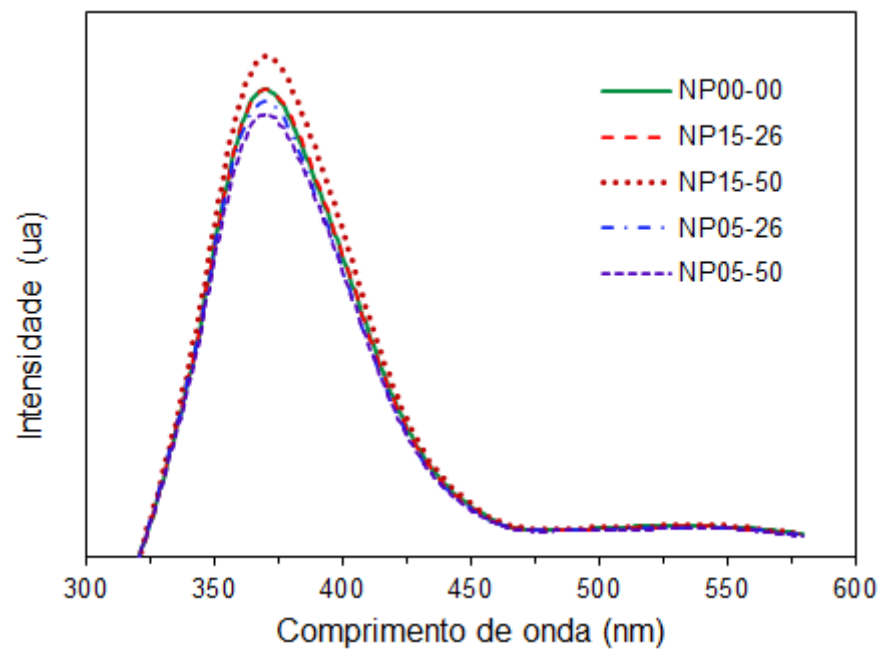
Figura 19 - Espectro de FL de NP15-50 na excitação de 300 nm a 370 nm.



Fonte: a autora.

Para confirmar que todas as amostras preparadas conforme o planejamento da Tabela 8 apresentaram comportamento semelhante, comparou-se os espectros de emissão de FL após a excitação à 300 nm (Figura 19). Como esperado os espectros apresentaram emissão por volta de 369 nm, o que resulta em um deslocamento de Stokes de aproximadamente 70 nm.

Figura 20 - Comparação dos espectros de FL a 300 nm de soluções de NPCN em MeOH.



Fonte: a autora e EGF.

Na literatura, relata-se que aumentando a concentração de NPCs em solução pode levar à agregação o que levaria ao fenômeno de autoextinção, diminuindo a emissão dessas partículas. [78] Logo, com uma melhor dispersão dos NPCN é possível melhorar a intensidade da fluorescência. A amostra NP15-50, que foi tratada com a maior amplitude e maior tempo no ultrassom, confirma as observações da literatura uma vez que a sua intensidade é ligeiramente superior do que as demais amostras.

1.10 Efeito da mistura solvente/não solvente nos filmes a base de PMMA

A qualidade dos filmes de PMMA formados a partir de soluções de mistura dos solventes metanol e clorofórmio foi avaliada segundo o planejamento de mistura com restrições descrito na Tabela 9. Dos resultados do parâmetro de solubilidade do sistema solvente ($\Delta\delta_{mis}$) (Tabela 19) supõe-se que o sistema que apresentaria co-solvência melhor seria o V-M15-C85 e aquele que seria o menos favorável seria V-M30-C70.

Com as soluções foram preparados filmes e revestimentos em distintos tipos de substratos, em termos de suas tensões superficiais: lâminas de vidro (250-500 mN/m) [79], silício oxidado (67 mN/m a 50% U.R) e PMMA (41 mN/m). [71]

1.10.1 Morfologia de filmes de PMMA a partir de soluções contendo solvente/não solvente.

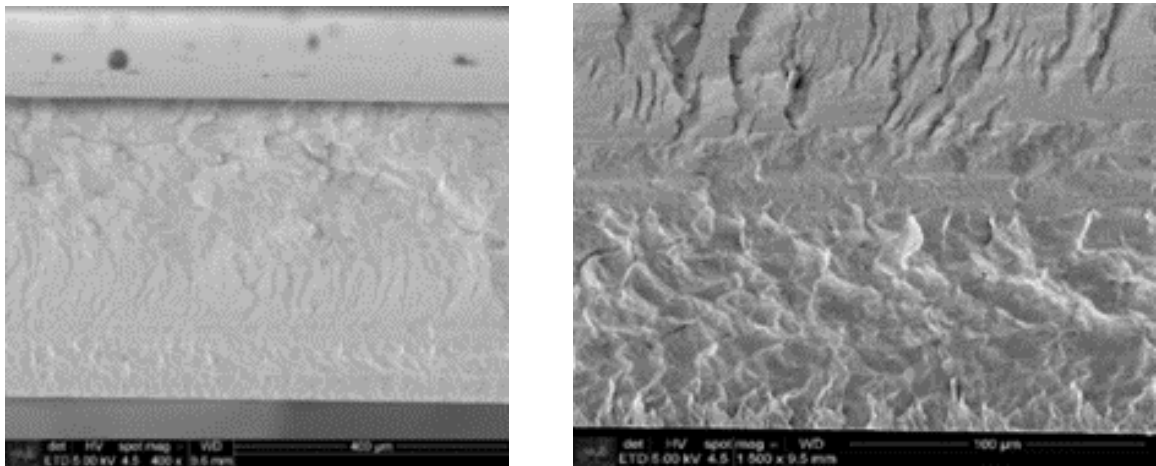
Filmes a base de PMMA por vazamento

A morfologia das fraturas criogênicas das seções transversais dos filmes a base de PMMA, obtidos a partir de soluções de misturas de solventes, foram analisadas a partir das fotomicrografias do MEV. O PMMA é um material mecanicamente frágil. Entretanto, dependendo da forma pela qual foi produzido o filme, as características das suas fraturas podem ser alteradas. Assim, supõe-se que elas possam apresentar variantes em relação à morfologia típica da fratura frágil. Essa hipótese baseia-se na taxa de volatilização dos solventes, e da sua qualidade. Ou seja, na formação dos filmes a taxa de evaporação pode levar a formação de vazios no seu interior se ela for muito rápida. Como indicado na Figura 15 foi usada uma atmosfera saturada com o solvente para a formação de um filme homogêneo. Outro fator que pode modificar a morfologia é a pressão de vapor (P_v) do solvente; assim, o metanol tem uma P_v (25°C) de 16,9 kPa enquanto que a do clorofórmio é de 26,2 kPa. [80]

A fratura da seção transversal da amostra V-M15-C85 (Figura 21), apresenta diferenças morfológicas do filme de PMMA entre uma superfície e outra. Aparentemente a fratura apresenta duas camadas ao longo da seção transversal que seriam o resultado do mecanismo de formação dos filmes a partir de uma

solução composta por mistura de solvente/não-solvente. Nele estão envolvidos processos difusivos, de transporte de massa, e interação, os quais podem ter momentos em que um prevaleça sobre o outro, ou haja concorrência entre eles.

Figura 21 - MEV da fratura do filme V-M15-C85 a) 400 x b) 1500 x.



a)

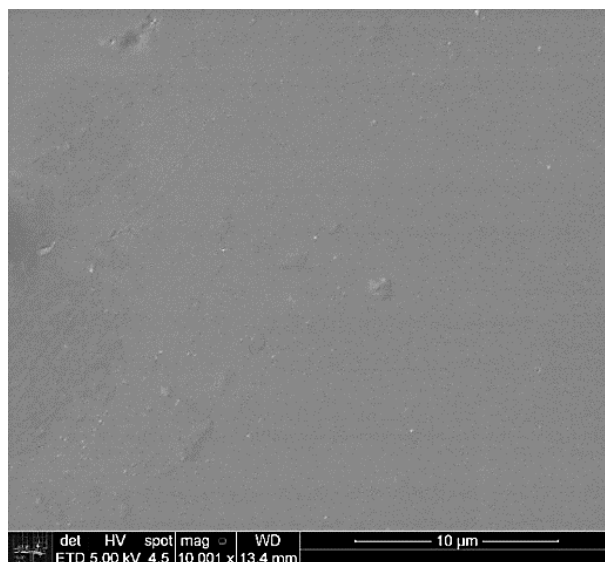
b)

Fonte: a autora.

O não solvente MeOH é menos volátil que o CHCl_3 . Assim, em um primeiro momento se forma uma pele com a evaporação do CHCl_3 , a qual se torna mais densa que as camadas inferiores que vão se enriquecendo em MeOH. Esta pele passa então a controlar a difusão dos solventes mudando a taxa de evaporação que também é controlada pela saturação do ambiente com o vapor de CHCl_3 no sistema coberto. No provável aumento do MeOH nas regiões inferiores do filme líquido, as cadeias poliméricas tendem a diminuir o seu volume hidrodinâmico, o qual formaria interfaces de fases de gel entremeadas pela fase MeOH. Assim, a medida que o filme seca, estariam sendo modificadas as conformações das cadeias poliméricas de novelo estatístico mais estendido para mais fechado. O modelo de mecanismo de secagem apresentado poderia explicar o aspecto morfológico da fratura criogênica dos filmes a base de PMMA. Morfologias dos demais filmes de PMMA a partir da mistura de solvente/não-solvente são apresentadas no Apêndice D.

Além das fraturas, foram observadas as superfícies dos filmes produzidos. Na Figura 22, observa-se que o filme de PMMA apresenta uma superfície lisa e sem poros, que é fundamental para aplicações óticas.

Figura 22 - MEV da superfície V-M15-C85 a 10.000 x.



Fonte: a autora.

Revestimentos a base de PMMA por centrifugação

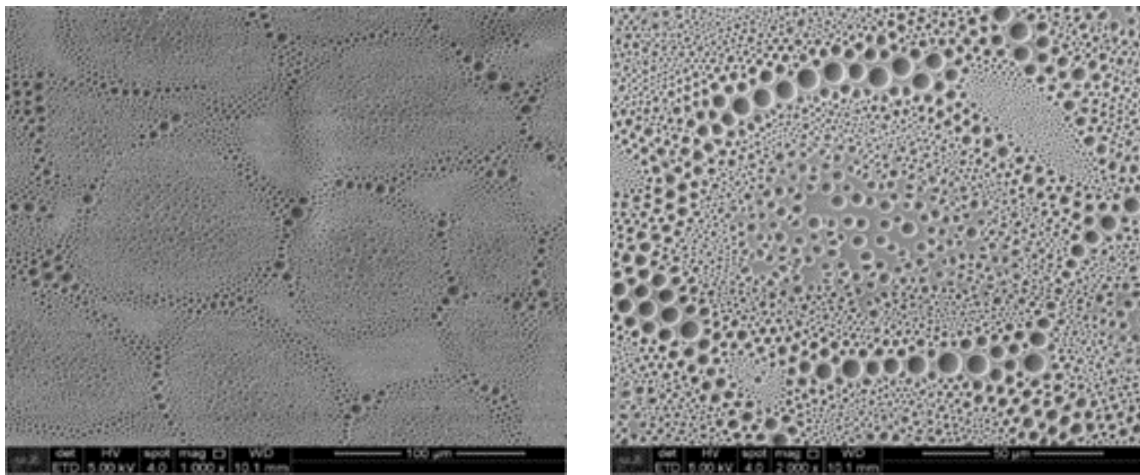
Os filmes formados a partir do revestimento por centrifugação, em diferentes suportes, as morfologias das superfícies foram totalmente diferentes. Neste método de produção de filmes a taxa de volatilização dos solventes passa a ser fundamental. Assim, o CHCl_3 sendo mais volátil do que o MeOH, combinado aos parâmetros de centrifugação utilizados, pode levar a morfologias do tipo figuras de orvalho como os apresentados nas Figuras 23 a 25, independentemente do tipo de suporte se PMMA, vidro ou SiO_2 , respectivamente.

Esta técnica de produção de filmes suportados forma espessuras de filmes líquidos mais finos. Portanto, não haverá os gradientes de concentrações como observado nos filmes mais espessos produzidos pelo vazamento da solução seguido da evaporação dos solventes. Como mencionado anteriormente, com a volatilização inicial predominante do clorofórmio (CHCl_3), vai ocorrendo um aumento local do não solvente metanol (MeOH). Esta mudança local da proporção

solvente/não solvente durante o processo começa a gerar a separação de fases. Assim, as regiões circulares, devidas a centrifugação, vão sendo formadas pela fase MeOH e as paredes dos círculos se formam da sua tensão superficial com a fase polímero-clorofórmio.

Outros substratos foram utilizados como o vidro (Figura 23) e SiO₂ (Figura 24) na deposição revestimento por centrifugação. Outras morfologias equivalentes são apresentadas das amostras pode ser visualizado no Apêndice E.

Figura 23 - MEV da superfície V-M15-C85 em PMMA 1000 x (a) e 2000 x (b).

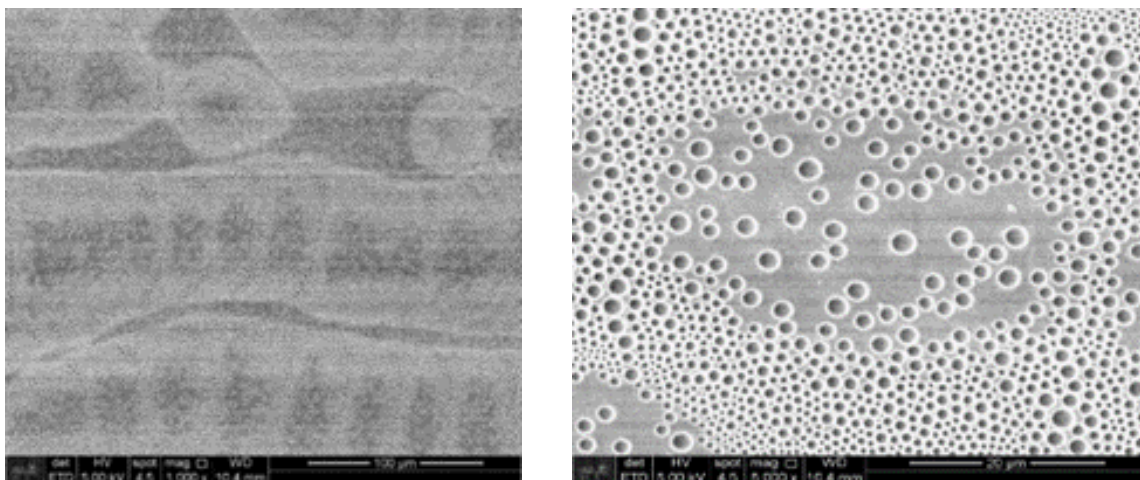


a)

b)

Fonte: a autora.

Figura 24 - MEV da superfície CE-PMMA15-85 em vidro 1000 x (a) e 5000 x (b).

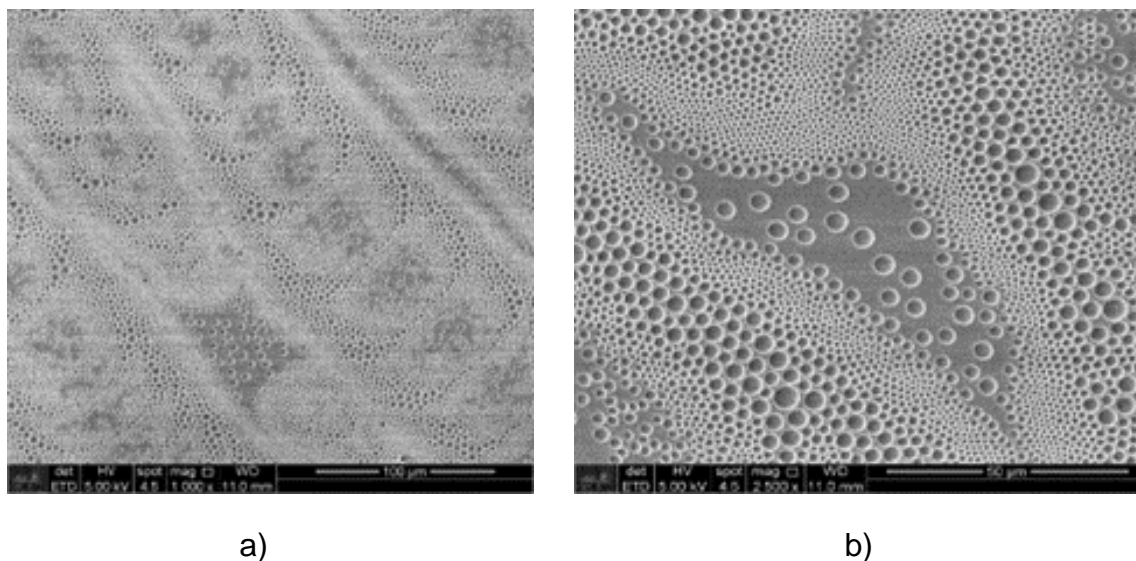


a)

b)

Fonte: a autora.

Figura 25 - MEV da superfície CE-PMMA15-85 em SiO₂ 1000 x (a) e 2500 x (b).



Fonte: a autora.

1.10.2 Índice de Refração Aparente por Elipsometria

A propagação da luz no interior da amostra pode sofrer desvios não só pela mudança do meio, mas devido a imperfeições, impurezas, que fazem com que a reflexão siga diferentes ângulos. Porém, nem todos os raios refletidos serão capturados pela elipse. Portanto, considerando que a presença do não solvente na confecção dos filmes possa trazer alguma irregularidade na sua textura, realizou-se estas medidas supondo que a dispersão dos seus resultados tenha alguma correlação com esta hipótese.

Nas imagens da microscopia eletrônica foi observado que os filmes de PMMA obtidos por evaporação do solvente não apresentaram uma fratura da seção transversal de uma superfície a outra homogênea. Além disso, próximo a uma das superfícies, aparentemente, tem uma textura mais densa do que o restante do volume. Essa mudança na densidade tem uma relação direta com o índice de refração através da Equação (13) de Lorentz-Lorenz a seguir [81]:

$$R \equiv \frac{n_R^2 - 1}{n_R^2 + 2} \frac{M_i}{\rho_i} \quad (13)$$

onde, R é a refração molar, n_r o índice de refração, ρ é a densidade e M é a massa molar.

Os filmes obtidos por vazamento (prefixo V) foram avaliados nas suas duas faces e o de revestimento por centrifugação somente aquela que esteve em contato com o ar. A partir do número total de 8 medidas, foram obtidos os resultados elencados na Tabela 21.

Tabela 21 – Índices de refração (n_r) dos filmes obtidos por vazamento.

Amostra	n_r
V-M15-C85	1,422 ± 0,110
V-M20-C80	1,422 ± 0,069
V-M10-C90	1,433 ± 0,045
V-M20-C80r	1,437 ± 0,091
V-M30-C70	1,410 ± 0,161
V-M25-C75	1,374 ± 0,087
V-M00-C100	1,487 ± 0,094

Fonte: a autora.

A maior dispersão dos resultados é observada para a amostra com maior teor de MeOH e vice-versa. Comparando os filmes preparados com apenas o solvente CHCl_3 , porém usando condições de preparação diferentes, observa-se uma ligeira diferença nos valores do índice de refração e entre as dispersões. O V-M00-C100 apresentou menor dispersão e o valor do índice de refração próximo ao da literatura de 1,49, no λ de 589 nm. Na Tabela 22 são apresentados os resultados para os filmes obtidos pelo revestimento por centrifugação.

Tabela 22 – Índice de refração (n_r) dos filmes obtidos através do revestimento por centrifugação sobre PMMA.

Amostra	n_r
C-M15-C85	1,289 ± 0,112
C-M20-C80	1,124 ± 0,009
C-M10-C90	1,427 ± 0,020
C-M20-C80r	1,227 ± 0,034
C-M30-C70	1,481 ± 0,013
C-M25-C75	1,507 ± 0,066

Fonte: a autora.

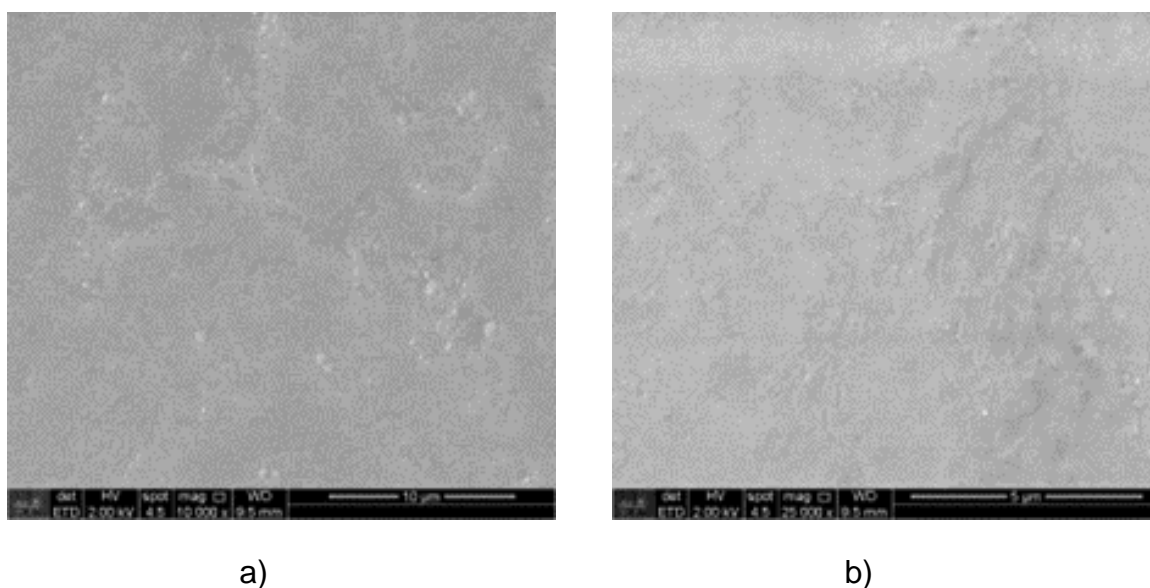
Como observado nas imagens do MEV, as superfícies dos filmes obtidos por revestimento de centrifugação não apresentaram um contínuo e sim figuras de orvalho. Este fato explicaria a dispersão dos resultados com valores baixos de índice de refração (C-M20-C80) e outros mais próximos ao valor teórico de 1,49 para a amostra proveniente de uma solução com maior teor de MeOH (C-M30-C70). Nas imagens do MEV a amostra com maior teor de MeOH foi aquela que apresentou a textura com círculos maiores, e, portanto, o valor do índice de refração poderia vir da contribuição do suporte de PMMA.

1.11 Sistema PMMA/NPCN para CF

1.11.1 Morfologia dos filmes

A qualidade dos filmes a base de PMMA, suportados em vidro, formados a partir das soluções preparadas conforme o planejamento da Tabela 11 foi avaliada por meio das fotomicrografias MEV da sua superfície. Tanto nos filmes com menor concentração de PMMA na solução contendo o NPCN (Figura 26) quanto naqueles com maior concentração (Figura 27), foi observado uma superfície com protuberâncias.

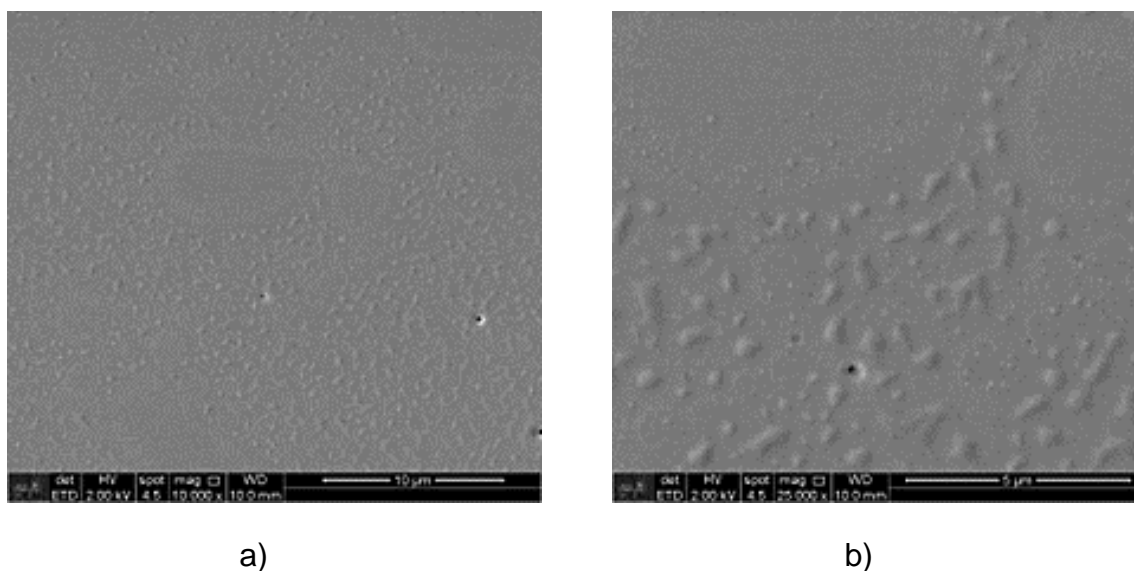
Figura 26 - MEV da superfície da amostra P25N10 sobre vidro 10.000 x (a) e 25.000 x (b).



Fonte: a autora.

Na Figura 27, é possível observar que as protuberâncias se destacam mais do que aquelas mostradas na Figura 26. Essa característica da superfície pode ter sido desenvolvida pelas condições da preparação do filme. Ou seja, antes de formar o sistema PMMA/NPCN, as soluções destes dois componentes foram preparadas individualmente onde a solubilização do PMMA em CHCl_3 foi por agitação magnética por 30 min e a do NPCN em MeOH agitação sônica por 15 min. Provavelmente, não houve tempo suficiente para que as cadeias poliméricas entrassem em equilíbrio e formando um sistema homogêneo. Desta forma, haveria a possibilidade do gel que se forma no início da solubilização do polímero estar presente juntamente com as cadeias que entraram em solução. Consequentemente, o filme partindo de um sistema em não equilíbrio seria o responsável pelas morfologias observadas tanto na superfície como no interior. Além disso, verifica-se que quanto maior a concentração do polímero utilizado, maior as irregularidades no filme; além das condições de solubilização do polímero, estaria concorrendo a viscosidade da solução. [82] [83] As Figuras do Apêndice F também suportam essa possibilidade.

Figura 27 - MEV da superfície da amostra P75N50 sobre vidro 10.000 x (a) e 25.000 x (b).

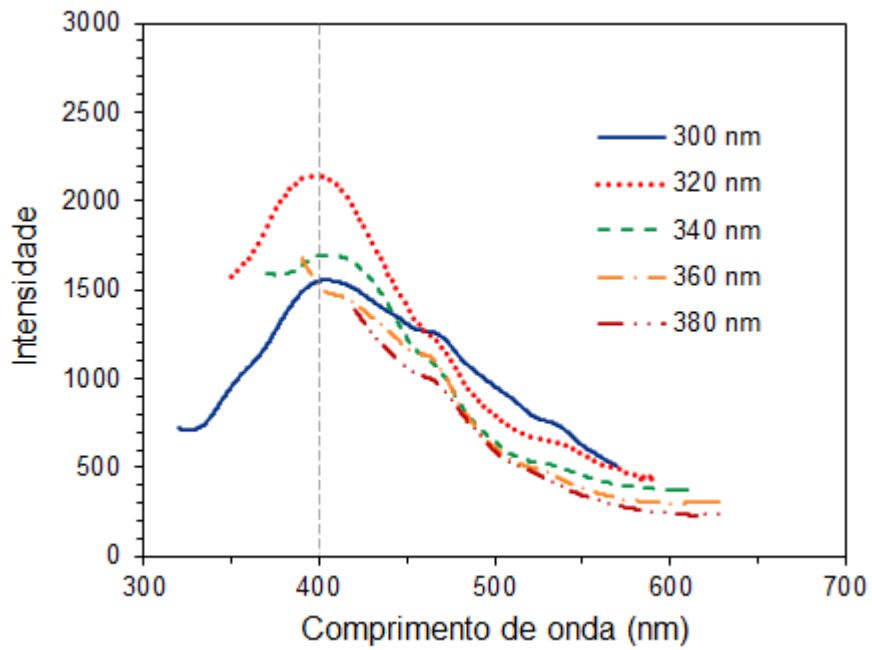


Fonte: a autora.

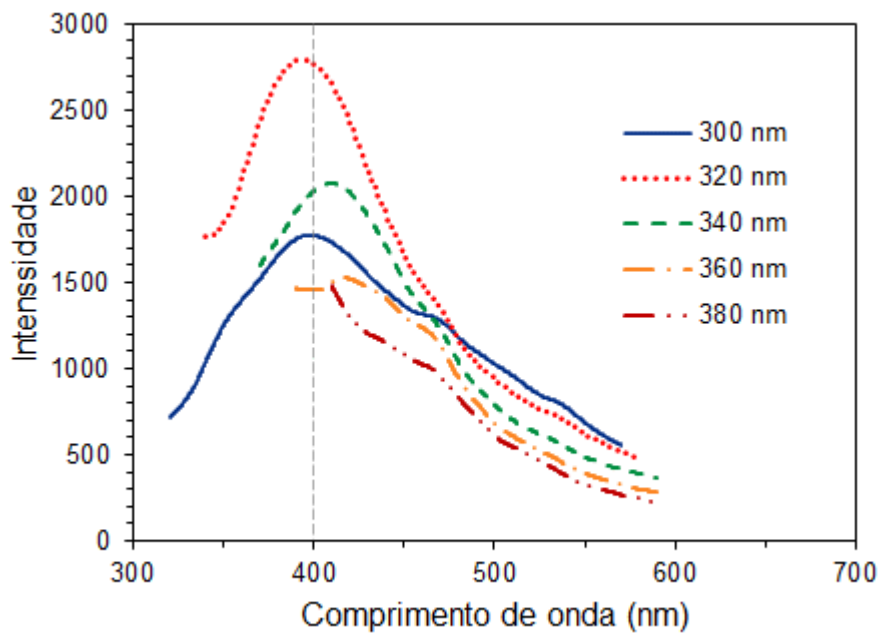
1.11.2 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros da intensidade das emissões de fluorescência *versus* comprimentos de onda (λ) em função da excitação entre 300 a 380 nm, com intervalos de 20 nm, são apresentados na Figura 28 para filmes representativos do sistema PMMA/NPCN. As diferenças entre os dois filmes é a concentração de PMMA em solução e a proporção de NPCN/PMMA onde a amostra de P75N10 (Fig. 28-a) originou-se da solução mais concentrada em polímero, porém com menor proporção de NPCN, e a de P50N30-1 (Fig. 28-b) foi mais diluída, porém com maior proporção de NPCN; em ambos os casos as espessuras dos filmes foram equivalentes.

Em ambos os casos as emissões observadas aumentam a sua intensidade com ligeiro deslocamento para o azul para o filme com menor concentração de NPCN (P75N10), e sem aparente deslocamento para P50N30-1, quando passa da excitação de 300 nm para 320 nm, e a partir de 340 nm ela diminui com ligeiro deslocamento para o vermelho; o máximo da intensidade foi por volta de 400 nm. Este resultado, é semelhante ao apresentado por Amato *et al.* [84] para o sistema PMMA/NPCN, porém, preparado com sistema solvente distinto.

Figura 28 - Espectros de FL dos filmes P75N10 (a) e P50N30-1 (b).

a)



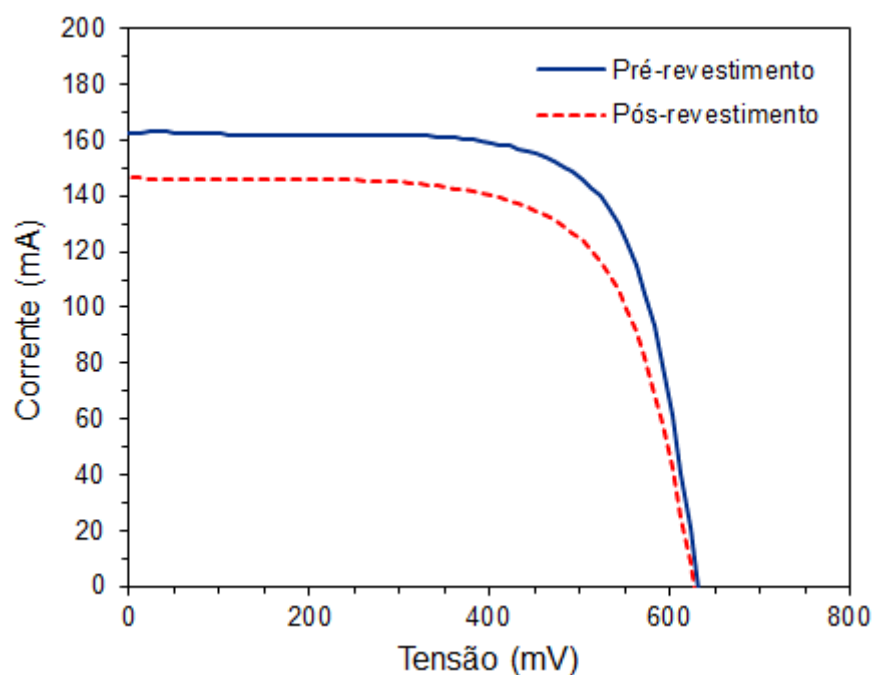
b)

Fonte: a autora e EGF.

1.11.3 Caracterização elétrica das células fotovoltaicas revestidas com o sistema PMMA/NPCN

Na Figura 29 é apresentada uma curva I-V típica da CF revestida com o sistema PMMA/NPCN; as medidas realizadas nas demais células revestidas encontram-se no Apêndice G.

Figura 29 - Curva I-V da CF revestida com a formulação P75N10 e cortada no LME.



Fonte: a autora e EGF.

Os parâmetros obtidos da curva I-V proveniente das CF, antes e depois do revestimento com o sistema PMMA/NPCN, são apresentados na Tabela 23.

As medidas nas células pré-revestimento podem ser consideradas como réplicas cuja variável afetando os seus valores seria o processo de corte das amostras. Assim, as médias observadas com seus desvios para I_{SC} , V_{OC} , FF, e η , são $140,4 \text{ mA} \pm 5,21$; $0,63 \text{ mV} \pm 0,01$; $0,53 \pm 0,07$; $11,7 \% \pm 1,97$, respectivamente. O desvio mais significativo observado foi para a I_{SC} e uma das causas pode ser a corrente *shunt* provavelmente devido a defeitos gerados durante o corte a laser.

Tabela 23 – Parâmetros das medidas elétricas das CF pré e pós-revestimento com filmes PMMA/NPCN.^{a)}

Amostra	Pré-revestimento				Pós-revestimento			
	I _{sc} (mA)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)	I _{sc} (mA)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
P25N10	137,1	0,61	0,52	10,9	156,4	0,63	0,67	16,6
P25N50	135,6	0,63	0,41	8,7	155,2	0,64	0,62	15,3
P75N10	139,4	0,64	0,54	11,9	155,6	0,63	0,63	15,3
P75N50	140,0	0,63	0,66	14,6	135,1	0,63	0,65	13,7
P50N30-1	131,8	0,63	0,42	8,6	152,4	0,63	0,54	13,1
P50N30-2	150,4	0,63	0,60	14,2	158,3	0,64	0,68	17,1
P50N30-3	148,7	0,62	0,57	13,0	150,2	0,63	0,64	15,1

^{a)} I_{sc}= corrente de curto-circuito; V_{oc}= tensão de circuito aberto; FF= fator de forma; η= eficiência da CF

Fonte: a autora.

Nas CF revestidas com o sistema PMMA/NPCN, a I_{sc} mostrou a tendência média de aumento em seu valor (151,9 mA ± 5,28) em comparação a CF original, mas mantendo o mesmo nível de desvio padrão. Por outro lado, a tensão de circuito aberto (V_{oc}) se manteve aparentemente invariável, enquanto que a eficiência (η) e o fator de forma (FF) apresentaram, de um modo geral, um aumento em seu valor em relação a CF original (Tabela 24), indicando que, de certa forma, o revestimento causou alguma melhoria na CF. Em linhas gerais, a maior proporção de NPCN em relação ao PMMA favorece a η e o FF, assim como a menor concentração de PMMA na solução. Estes resultados podem ser correlacionados com as morfologias das superfícies dos filmes uma vez que a amostra P25N10 (Figura 26), que aparentemente é mais homogênea, apresentou maior ganho de eficiência em relação à P75N50 (Figura 27). A hipótese é que uma superfície mais heterogênea gera maior reflexão da luz, que caracteriza uma fonte de perda relevante em um conversor solar, conforme discutido na Seção 2 deste trabalho.

Os resultados da eficiência foram selecionados como resposta para a análise do planejamento apresentado na Tabela 11.

Tabela 24 – Efeito da composição dos revestimentos das CF com o sistema PMMA/NPCN na sua eficiência (η) e fator de forma (FF).

Amostra	PMMA/CHCl ₃ (% m/v)	NPCN/PMMA (% m/m)	Variação relativa de η (%)	Variação relativa de FF (%)
P25N10	2,5	0,10	52,4	29,1
P25N50	2,5	0,50	77,0	52,5
P75N10	7,5	0,10	28,5	15,2
P75N50	7,5	0,50	-5,7	-2,0
P50N30-1	5,0	0,30	52,3	13,9
P50N30-2	5,0	0,30	20,6	12,5
P50N30-3	5,0	0,30	15,6	15,2

Fonte: a autora.

Os coeficientes do modelo de regressão para a resposta da variação da eficiência da CF revestida com PMMA/NPCN em relação àquela original estão elencados na Tabela 25.

Tabela 25 - Coeficientes do modelo para a variação da eficiência relativa das CF quando revestidas com PMMA/NPCN.^{a)}

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	p
Média	0,5085	0,4012	0,3325
X1	-0,0184	0,0718	0,8216
X2	1,3500	1,1126	0,3488
X1X2	-0,2940	0,1990	0,2777

^{a)} X1 = MA = variável codificada da % de PMMA em relação ao clorofórmio (m/v); X2 = NP = variável codificada da % de NPCN em relação ao PMMA (m/m)

Fonte: a autora.

Os valores de p para 95% de confiança não são significativos, uma vez que são maiores de 0,05 de significância ou muito próximo a ele. O modelo para a resposta da eficiência está representado pela Equação 14.

$$\text{Variação da } \eta = 0,508 - 0,018MA + 1,35NP - 0,294MA.NP \quad (14)$$

Da análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 26 verifica-se que todos os fatores não foram relevantes para os níveis observados e a curvatura não

foi importante, o que quer dizer que não há evidências de termos quadráticos. Além disso, o modelo explica 82,9% da variância.

Tabela 26 - ANOVA para o efeito do revestimento PMMA/NPCN na eficiência da CF.

Fonte de variação	SQ ^{a)}	GL	MQ	F	p
Curvatura	0,0125	1	0,0125	0,3164	0,6304
X1	0,2841	1	0,2841	7,1716	0,1157
X2	0,0023	1	0,0023	0,0582	0,8319
X1X2	0,0864	1	0,0864	2,1820	0,2777
Erro puro	0,0792	2	0,0396		
Total	0,4646	6			

^{a)} SQ = Soma dos quadrados; GL = Graus de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = estatística F; p= valor p

Fonte: a autora.

O fator de forma (FF) é uma variável que pode ser útil, também, para avaliar a qualidade das CFs, justificando a sua análise como resposta do planejamento do revestimento de PMMA/NPCN apresentado na Tabela 11. Os dados utilizados são aqueles apresentados na Tabela 24, na forma de variação relativa do FF da CF ao ser revestido. Na Tabela 27 estão elencados os coeficientes do modelo de regressão deste parâmetro.

Tabela 28 - Coeficientes do modelo para a variação relativa do fator de forma (FF) das CF quando revestidas com PMMA/ NPCN.^{a)}

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	p
Média	0,2512	0,0272	0,0115
X1	-0,0075	0,0049	0,2633
X2	1,0925	0,0755	0,0057
X1X2	-0,2030	0,0135	0,0044

^{a)} X1 = MA = variável codificada da % de PMMA em relação ao clorofórmio (m/v); X2 = NP = variável codificada da % de NPCN em relação ao PMMA (m/m).

Fonte: a autora.

Os resultados para o valor de p , apresentados para os coeficientes do modelo para a variação relativa do FF da CF revestida, indicam que os efeitos relativos à média, a razão entre NPCN/PMMA, e à interação entre a concentração de PMMA em solução e a razão NPCN/PMMA são significantes ao nível de 5%. O modelo para a resposta da variação relativa do FF da CF com o revestimento está representado pela Equação 15.

$$\text{Variação do FF} = 0,251 - 0,007MA + 1,092NP - 0,203MA.NP \quad (15)$$

Na ANOVA apresentada na Tabela 29 os valores de p mostram significância para os fatores curvatura, concentração do PMMA em solução, e a proporção NPCN/PMMA. A significância na curvatura sugere que o modelo explicando o comportamento do FF da CF ao ser revestido admite termos quadráticos. Para tal, o experimento deve ser realizado com mais pontos experimentais em um planejamento fatorial 23. Por outro, o modelo representado na Eq. 15 explica 99,8 % da variância.

Tabela 29 - ANOVA para o efeito do revestimento PMMA/NPCN no fator de forma da CF.

Fonte de variação	SQ ^{a)}	GL	MQ	F	p
Curvatura	0,0166	1	0,0166	90,911	0,0108
X1	0,1170	1	0,1170	641,484	0,0015
X2	0,0010	1	0,0010	5,271	0,1486
X1X2	0,0412	1	0,0412	226,009	0,0044
Erro puro	0,0004	2	0,0002		
Total	0,1761	6			

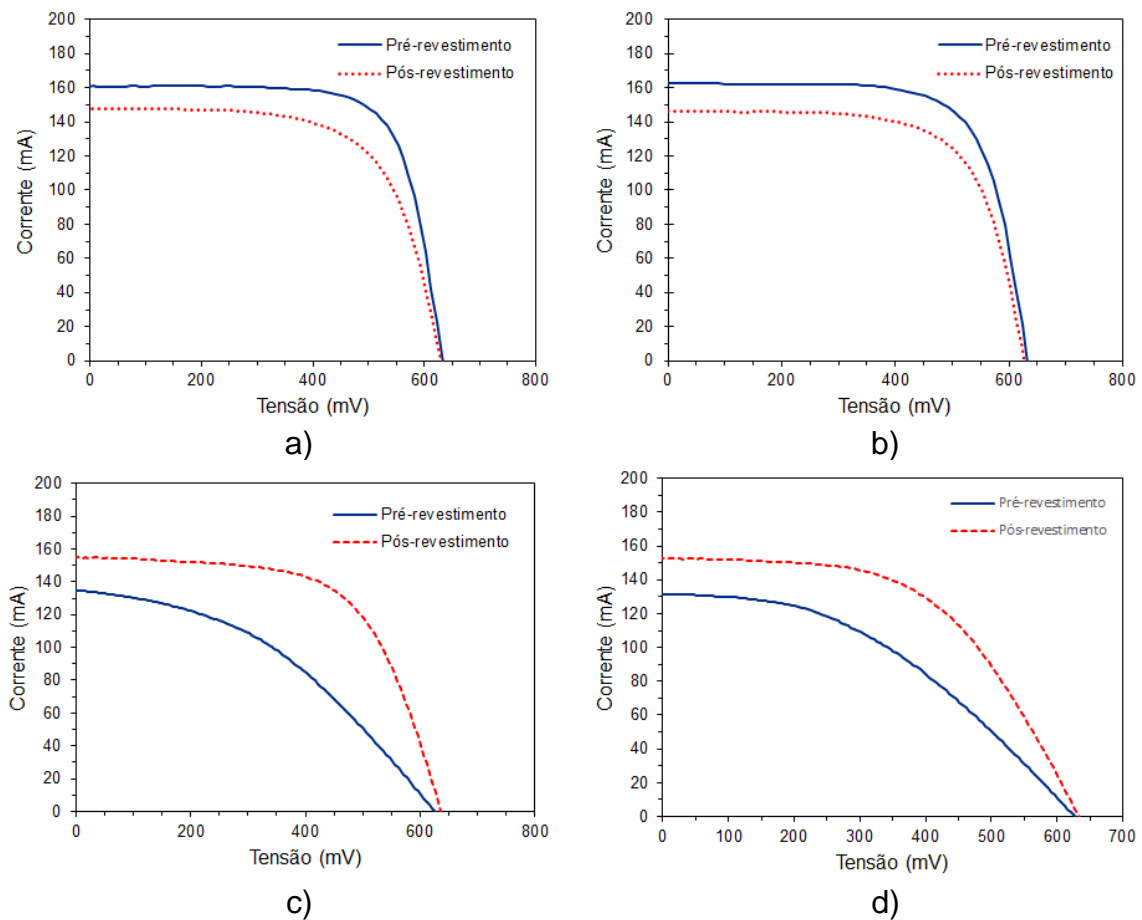
^{a)} SQ = Soma dos quadrados; GL = Graus de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = estatística F; p= valor p

Fonte: a autora.

Os resultados apresentados nas Tabelas 23 -28 foram para as CF cortadas em uma empresa externa. Aquelas que foram revestidas posteriormente com as formulações P25N50 e P50N30-1 indicaram desvios que se destacaram nas medidas da eficiência e do FF. Assim, esses revestimentos foram reavaliados em CFs cortadas no LME-EP-USP. Na Figura 30 são comparadas as CFs pré e pós-

revestimento que foram submetidas a cortes a Laser em locais distintos e na Tabela 29 são apresentados os valores das propriedades elétricas medidas. Parecem que dois fatores podem estar contribuindo para os resultados observados. No caso das amostras cortadas no LME (Fig. 30 a e b), parece que o revestimento diminuiu o valor da corrente de curto circuito (I_{sc}), porém, a curva I-V tem um formato mais retangular o que favorece o FF. Por outro lado, o corte realizado em empresa externa (Fig. 30 c e d) os revestimentos melhoraram a qualidade das CFs, já que além de apresentar um maior I_{sc} , também favoreceram o FF. Desta forma, o método e qualidade de corte das CF para testes devem ser os mais precisos. Uma metodologia não utilizada podendo trazer melhores resultados é o corte por ataque químico.

Figura 30 - Curvas I-V das CFs revestidas com as formulações P25N50 e P50N30-1 cortadas no LME (a-b, respectivamente) e na empresa externa (c-d, respectivamente).



Fonte: a autora e EGF.

Tabela 29 - I_{sc} , V_{oc} , FF e η das células pré e pós-revestimento em filmes NPCN em células cortadas em diferentes lugares.^{a)}

	P25N50				P50N30-1			
	PréEP	PóSEP	PréLME	PóSLME	PréEP	PóSEP	PréLME	PóSLME
I_{sc}	135,6	155,2	163,0	146,3	131,8	152,4	160,0	147,0
V_{oc}	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
FF	0,41	0,62	0,72	0,63	0,42	0,54	0,74	0,66
η	8,7	15,3	18,6	15,7	8,6	13,1	18,8	15,3

^{a)} EP se refere à empresa privada e LME ao laboratório de microeletrônica da Escola Politécnica da USP. I_{sc} = corrente de curto-circuito; V_{oc} = tensão de circuito aberto; FF= fator de forma; η = eficiência da CF.

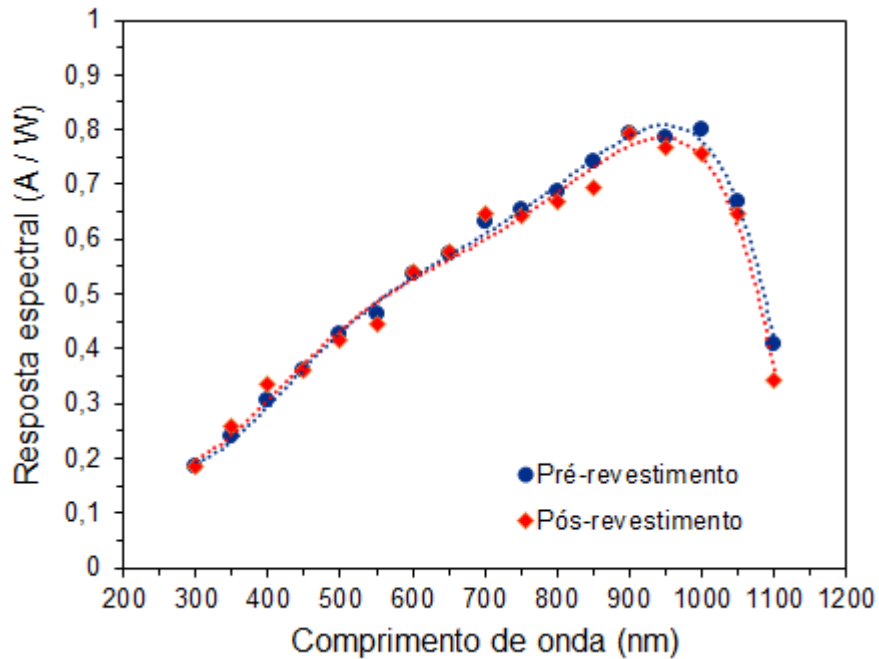
Fonte: a autora.

1.11.4 Respostas espectrais das CFs revestidas ou não com filmes de PMM/NPCN

A resposta espectral das CFs é um parâmetro importante para verificar como o dispositivo se comporta em função do comprimento de onda (λ) do espectro solar. Ela está relacionada às perdas se for limitada ao espectro de bandas mais largas. Desta forma, a aplicação de tecnologias que permitam o melhor uso da luz de comprimento de onda curto é um caminho para aumenta a eficiência da CF.

No presente estudo, foram realizadas medidas na faixa de comprimentos de onda de 300 a 1100 nm para avaliar RE tendo como exemplo representativo a CF pré e pós revestimento com a formulação P75N10, mostrada no gráfico da Figura 31; as demais CFs, pré e pós revestimento, conforme as formulações da Tabela 11, são apresentadas no Apêndice G.

A RE da CF pós-revestimento com a formulação P75N10, em relação ao pré-revestimento, são bem semelhantes. Porém, a curva de tendência sugere que a CF revestida teria um pouco mais de eficiência na região espectral de 300 a 400 nm. Essa região corresponde ao máximo de emissão do sistema P75N10 (Figura 28).

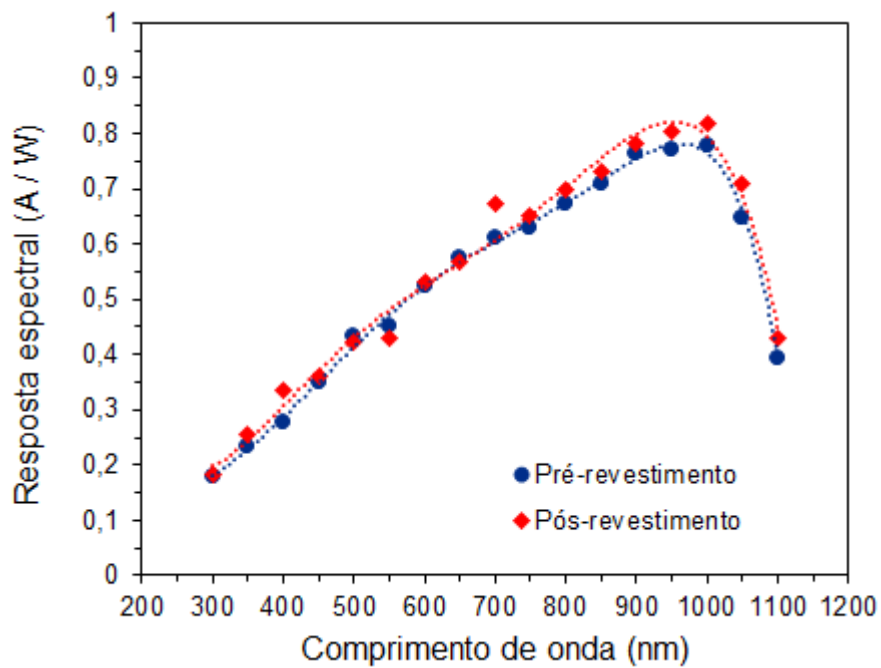
Figura 31 - Resposta espectral das CFs pré e pós revestimento com o filme P75N10.

Fonte: a autora e EGF.

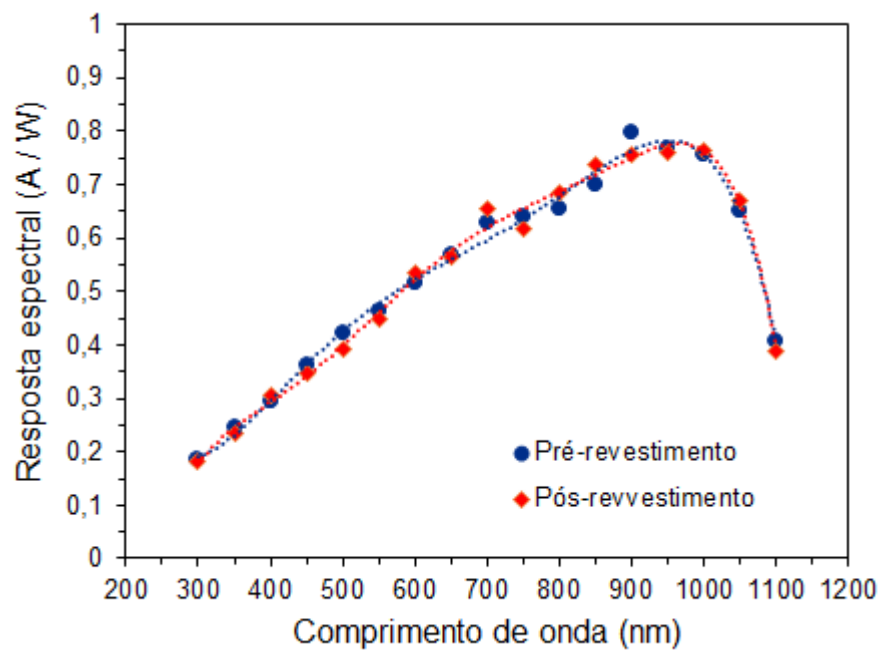
Para avaliar o efeito do modo de cortar as CFs, na Figura 31 a) e b) são apresentadas as suas REs pré e pós revestimento com as formulações P25N0 e P50N30-1, respectivamente, as quais foram cortadas no LME. Embora formulações distintas da apresentada na Figura 30, não se pode afirmar que somente o corte foi responsável pelos resultados obtidos. Da mesma forma como já observado anteriormente, não há diferenças nas REs significantes entre a CF pré e pós revestimento. Por outro lado, a formulação P25N50 está mais destacado o comportamento a baixos comprimentos de onda já observado antes.

Portanto, o luminóforo NPCN na matriz de PMMA tem possibilidades de melhorar o comportamento de uma CF. Para tanto, é necessário investir no aperfeiçoamento da formulação com nova estratégia de planejamento experimental e nas técnicas de seu corte e processo de revestimento.

Figura 32 - Respostas espectrais da amostra P25N50 (a) e P50N30-1 (b) nas células cortadas no LME.



a)



b)

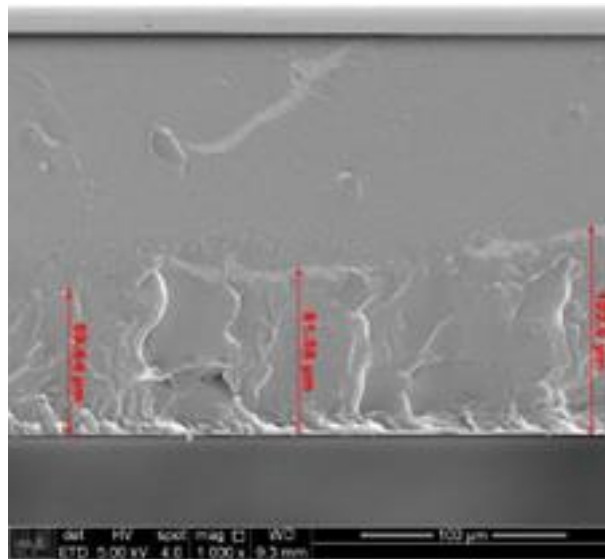
Fonte: a autora e EGF.

1.12 Sistema PMMA/Ru(bpy) para revestimento de CF

1.12.1 Análise da morfologia dos filmes

Os filmes obtidos conforme as formulações apresentadas na Tabela 14 apresentaram-se transparentes e coloridos que aumentando do teor de rutênio a cor alaranjada foi mais acentuada. Uma característica típica da fratura criogênica da seção transversal foi o de apresentar uma seção superior plana (aquela voltada para a atmosfera no processo de evaporação dos solventes), e a inferior com “protuberâncias” (em contato com a base da placa de Petri onde foi confeccionada). Esta questão de mudança do perfil morfológico ao longo da fratura da seção transversal do filme sugere que o não-solvente do PMMA, etanol, estaria na formação do filme. O filme com a formulação P00R50 exemplifica tal característica na Figura 33; para as demais formulações as MEVs são encontradas no Apêndice I deste trabalho.

Figura 33 - MEV da fratura da seção transversal da amostra P100R15; amplificação de 1.000 X.



Fonte: a autora.

A hipótese formulada para o perfil da seção transversal com duas seções distintas na fratura transversal é que com a evaporação do sistema solvente clorofórmio/etanol, usado nas formulações do PMMA/Ru(bpy), a proporção do

etanol no filme líquido/gel estaria aumentando ao longo do tempo (pressão de vapor menor que a do clorofórmio). Desta forma, as cadeias poliméricas estariam diminuindo o seu volume hidrodinâmico, e dessa forma criando interfaces onde o etanol ficaria em torno do PMMA bem concentrado em clorofórmio (gel). Em geral, os filmes apresentaram uma espessura de 200 μm , dentro do que tinha sido planejado (Apêndice B), e em média, 40% de cada filme correspondeu a seção inferior (Tabela 24).

Tabela 30 -Espessura dos filmes do sistema PMMA/Ru(bpy) e da camada inferior rugosa.

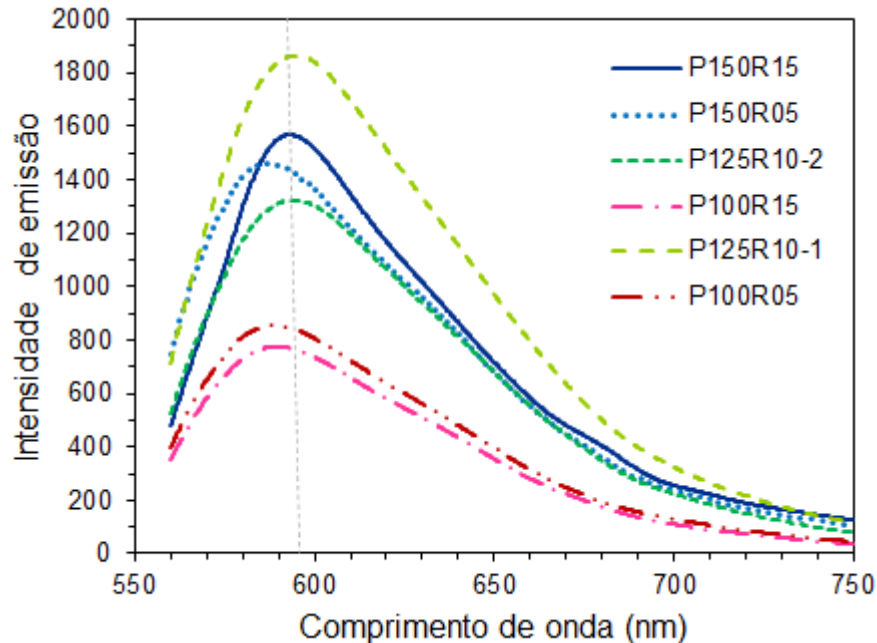
Amostra	Espessura (μm)	Camada inferior (μm)
P150R05	196,30 \pm 0,46	77,23 \pm 9.14
P150R15	203,50 \pm 1,14	21,47 \pm 1.02
P125R10-1	216,53 \pm 0,60	82,46 \pm 4,81
P125R10-2	216,10 \pm 0,46	75,48 \pm 6.59
P125R10-3	234,70 \pm 1,83	126,90 \pm 9,60
P100R05	119,20 \pm 0,30	59,74 \pm 2,87
P100R15	195,70 \pm 0,62	84,71 \pm 16,85

Fonte: a autora.

1.12.2 Espectroscopia de Fluorescência

As emissões dos filmes de PMMA/Ru(bpy), preparados por vazamento em placas de Petri, foram observadas após a excitação em 450 nm, cujo gráfico das formulações apresentadas na Tabela 14 é apresentado na Figura 34. Os máximos de emissão ficaram entre 587 nm e 596 nm. Observa-se que os filmes da formulação do ponto central, do planejamento fatorial, apresentaram a intensidade média de 1594 \pm 270. Assim, desconsiderando a formulação P125R10-1 (1864 de intensidade), parece que quanto maiores a concentração de PMMA em solução e o teor de Ru(bpy) maior a intensidade de emissão. Porém, observa-se um ligeiro deslocamento do máximo de emissão para comprimentos de onda menores a medida que diminui o teor de Ru(bpy) no filme.

Figura 34 - Espectro de FL dos filmes formulados com PMMA/Ru(bpy) após a excitação em 450 nm.



Fonte: a autora e EGF.

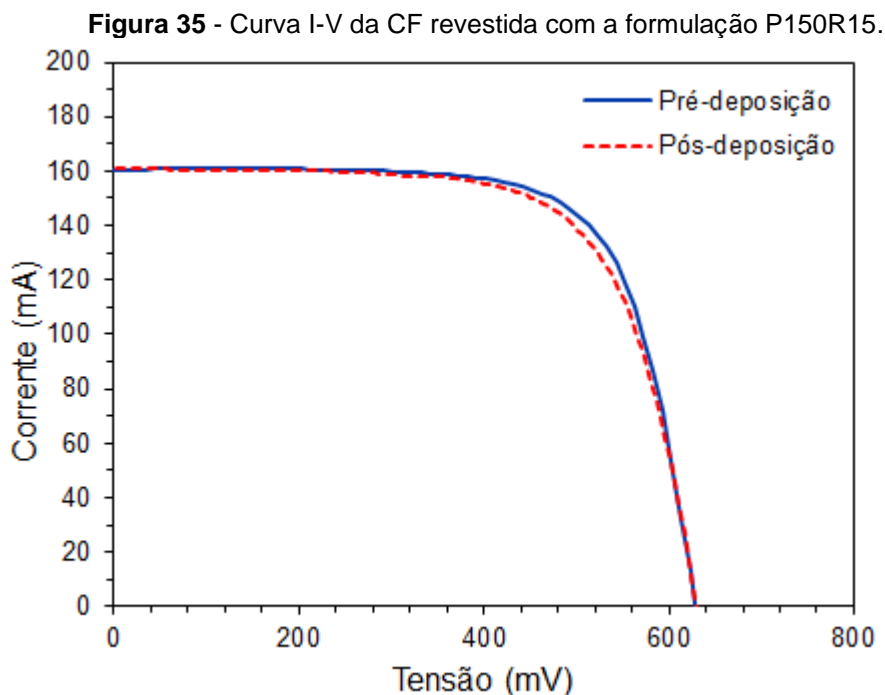
1.12.3 Caracterização elétrica das células fotovoltaicas revestidas com o sistema PMMA/Ru(bpy)

De um modo geral, as curvas I-V das CFs pré e pós revestimento com as formulações PMMA/Ru(bpy) (Apêndice J) não apresentaram diferenças como exemplificado pelo revestimento com a formulação P150R15 na Figura 35.

Comparando as CFs pré-revestimento dos dois sistemas estudados verifica-se diferenças nos seus valores médios como apresentado na Tabela 31 o que poderia ser explicado pela diferença de momentos e locais do corte das CFs, pois elas fazem parte de um mesmo lote. Considerando os valores de FF e η , parece que o corte das CFs utilizadas com o sistema PMMA/Ru(bpy) causou menos danos a elas, pois seus valores médios foram superiores e menor dispersão. Assim, os resultados relacionados aos dois sistemas não serão comparados.

Na Tabela 32 são elencados os parâmetros provenientes das curvas I-V das CFs, antes e depois do revestimento com o sistema PMMA/Ru(bpy) e na

Tabela 33 são destacadas as variações relativas percentuais dos parâmetros FF e η .



Fonte: a autora e EGF.

Tabela 31- Efeito dos cortes das CFs nos seus parâmetros elétricos

Corte no sistema NPCN					Corte no sistema Ru(bpy)			
I_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)		I_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
137,10	0,61	0,52	10,90		152,80	0,67	0,71	17,00
135,60	0,63	0,41	8,70		152,30	0,63	0,68	16,10
139,40	0,64	0,54	11,90		160,00	0,63	0,74	18,80
140,00	0,63	0,66	14,60		160,40	0,63	0,72	18,40
131,80	0,63	0,42	8,60		161,20	0,64	0,74	19,00
150,40	0,63	0,60	14,20		162,20	0,64	0,72	18,50
148,70	0,62	0,57	13,00		159,80	0,64	0,72	18,80
Média $\pm \sigma$	140,4 \pm 5,2	0,63 \pm 0,01	0,53 \pm 0,07	11,7 \pm 2	158,4 \pm 3,3	0,64 \pm 0,01	0,72 \pm 0,01	18,1 \pm 0,9

a) I_{sc} = corrente de curto-circuito; V_{oc} = tensão de circuito aberto; FF= fator de forma; η = eficiência da CF

Fonte: EGF

Tabela 32- Parâmetros das medidas elétricas das CF pré e pós-revestimento com filmes PMMA/Ru(bpy).^{a)}

Amostra	Pré-revestimento				Pós-revestimento			
	I _{sc} (mA)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)	I _{sc} (mA)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
P100R05	152,8	0,67	0,71	17,0	161,1	0,63	0,66	16,8
P150R05	152,3	0,63	0,68	16,1	161,6	0,63	0,70	17,7
P100R15	160,0	0,63	0,74	18,8	160,3	0,63	0,72	18,2
P150R15	160,4	0,63	0,72	18,4	161,0	0,63	0,69	17,5
P125R10-1	161,2	0,64	0,74	19,0	160,3	0,63	0,72	18,3
P125R10-2	162,2	0,64	0,72	18,5	161,9	0,63	0,69	17,6
P125R10-3	159,8	0,64	0,72	18,8	159,9	0,63	0,73	18,5

^{a)} I_{sc}= corrente de curto-circuito; V_{oc}= tensão de circuito aberto; FF= fator de forma; η= eficiência da CF

Fonte: a autora

De um modo geral, as I_{sc} das CFs pós-revestimento variaram dentro do erro experimental com exceção das amostras com menor quantidade de Ru(bpy), as quais tiveram uma variação positiva por volta de 9 mA. Por outro lado, a V_{oc} se manteve aparentemente independente da presença ou não de revestimento assim como do tipo de formulação.

Tabela 33 - Efeito da composição dos revestimentos das CFs com o sistema PMMA/Ru(bpy) na sua eficiência (η) e fator de forma (FF).

Amostra	PMMA/CHCl ₃ (% m/v)	Ru(bpy)/PMMA (% m/m)	Varição da η (%)	Varição do FF (%)
P100R05	10,0	0,005	-1,47	-6,48
P150R05	15,0	0,005	8,78	2,20
P100R15	10,0	0,015	-3,23	-3,10
P150R15	15,0	0,015	-4,85	-4,97
P125R10-1	12,5	0,010	-3,48	-2,56
P125R10-2	12,5	0,010	-4,54	-3,90
P125R10-3	12,5	0,010	-1,70	-1,48

Fonte: a autora.

Os parâmetros η e FF indicaram a tendência de redução dos seus valores para as CFs pós-revestimento (Tabela 33). Além disso, são variações menores de 10%. Contudo a análise estatística do planejamento apresentado na Tabela 13

será realizado de forma a entender se os resultados estariam somente relacionados à formulação ou poderia estar presente algum fator não presente no planejamento.

Os valores da variação da eficiência das CFs pós revestimento foram utilizados como resposta do planejamento e o resultado dos coeficientes do modelo estão elencados na Tabela 34 e expresso na Equação 16.

Tabela 34 - Coeficientes do modelo para a variação da eficiência relativa das CF quando revestidas com PMMA/Ru(bpy).^{a)}

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	p
Média	-0,330	0,082	0,0564
Curvatura	-0,030	0,011	0,1087
X1	0,032	0,006	0,0371
X2	21,98	7,318	0,0953
X1X2	-2,374	0,574	0,0538

X1 = MA = variável codificada do % de PMMA em relação ao clorofórmio (m/v)

X2= RU = variável codificada do % de Ru(bpy) em relação ao PMMA (m/m)

Fonte: a autora.

$$\text{Variação da } \eta = -0,015 + 0,022MA - 0,039RU - 0,0300MA.RU \quad (16)$$

O valor de p para a curvatura não é significativo a 5% o que leva a descartar um modelo com termos quadráticos. Também, os fatores teor de Ru(bpy) e a sua interação o de PMMA em solução também não são relevantes. Entretanto, pelo fato da concentração de PMMA em solução ser significativa a 95% de confiança e ter um coeficiente positivo, é possível que a questão da pouca eficiência das CFs revestidas tivesse falhas na sua cobertura; ou seja, filmes sem uma uniformidade e com orifícios, por exemplo.

Na Tabela 35 é apresentada a ANOVA para o efeito do revestimento das CFs com as formulações de PMMA/Ru(bpy). Desta análise o R^2 foi de 0,969 e mostrou que o ajuste do modelo explica 90,7% da variância. Nota-se que nos

níveis dos fatores do planejamento somente o teor de Ru(bpy) foi relevante a 5% de significância.

Tabela 35 - ANOVA para o efeito do revestimento PMMA/Ru(bpy) na eficiência da CF.

Fonte de variação	SQ ^{a)}	GL	MQ	F	p
Curvatura	0,0016	1	0,0016	7,730	0,1087
X1	0,0019	1	0,0019	9,040	0,0951
X2	0,0059	1	0,0059	28,750	0,0331
X1X2	0,0035	1	0,0035	17,102	0,0538
Erro puro	0,0004	2	0,0002		
Total	0,0133	6			

^{a)} SQ = Soma dos quadrados; GL = Graus de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = estatística F; p= valor p

Fonte: a autora.

Com relação à variação do FF das CFs pós revestimento com as formulações PMMA/Ru(bpy) foi obtido o modelo que expressa o seu comportamento apresentado na Equação 17 e os seus coeficientes e a estatística a eles relacionados estão elencados na Tabela 36.

Tabela 36 - Coeficientes do modelo para a variação relativa do fator de forma (FF) das CF quando revestidas com PMMA/Ru(bpy).

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	p
Média	-0,361	0,069	0,0348
Curvatura	0,004	0,009	0,6809
X1	0,028	0,005	0,0357
X2	24,480	6,182	0,0582
X1X2	-2,110	0,485	0,0490

X1 = MA = variável codificada da % de PMMA em relação ao clorofórmio (m/v)

X2 = RU = variável codificada da % de Ru(bpy) em relação ao PMMA (m/m)

Fonte: a autora.

$$\text{Variação da FF} = -0,361 + 0,028MA - 24,48RU - 2,11MA.RU \quad (17)$$

Apresentaram significância a 5% a média e a concentração de PMMA e marginalmente a sua interação com o teor de Ru(bpy). Por outro lado, a curvatura não apresentou relevância. Destaca-se que mais uma vez a concentração do PMMA em solução se destaca no seu efeito, no caso, no FF. Isso, corrobora na hipótese dos revestimentos não apresentarem boa qualidade superficial.

A ANOVA apresentada na Tabela 37 mostrou que o ajuste do modelo explica 80,9% da variância e que os fatores não foram relevantes de um modo geral embora a interação entre eles apareça marginalmente significativa a 5%, para os níveis observados. Além disso, a curvatura não foi importante, o que quer dizer que não há evidências de termos quadráticos.

Tabela 37 - ANOVA para o efeito do revestimento PMMA/Ru(bpy) no FF das CFs.

Fonte de variação	SQ ^{a)}	GL	MQ	F	p
Curvatura	0,000033	1	0,000033	0,227	0,6809
X1	0,001159	1	0,001159	7,888	0,1068
X2	0,000359	1	0,000359	2,443	0,2585
X1X2	0,002783	1	0,002783	18,932	0,0490
Erro puro	0,000294	2	0,000147		
Total	0,004628	6			

^{a)} SQ = Soma dos quadrados; GL = Graus de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = estatística F; p= valor p

Fonte: a autora.

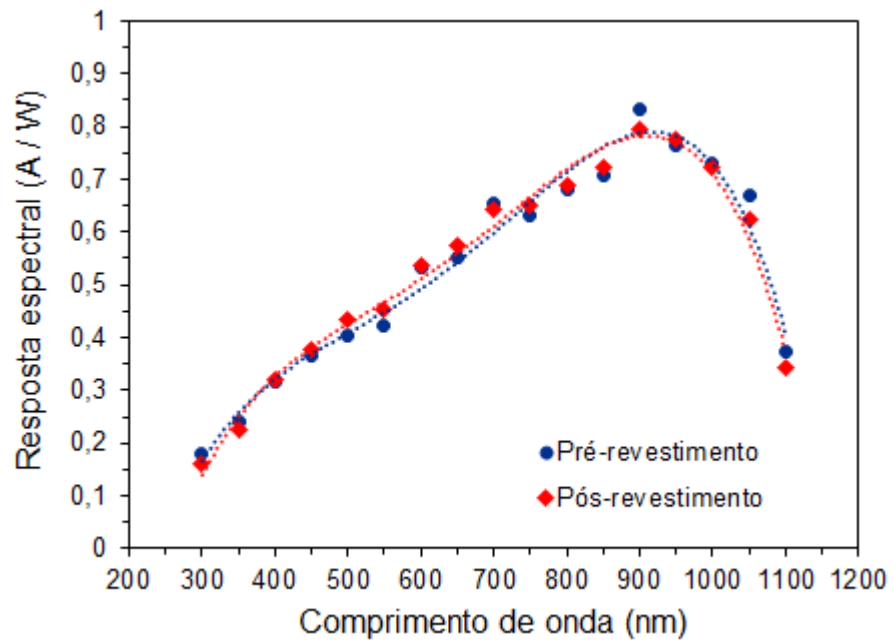
1.12.4 1.11.4 Respostas espectrais das CFs revestidas ou não com filmes de PMM/Ru(bpy)

As RE das CFs pré e pós revestimento das CFs foram realizadas na faixa de 300 a 1100 nm. Como exemplo representativo é mostrado na Figura 36 os resultados para a CF pré e pós revestida com a formulação P150R150; no Apêndice K são apresentados os gráficos das demais amostras do sistema.

A resposta espectral da CF pós-revestimento em relação à pré-revestimento se mostra semelhante em quase toda a faixa de comprimento de onda. Entretanto, observou-se que na região de máxima emissão do sistema

PMMA/Ru(bpy) há um ligeiro aumento. Provavelmente, com mudanças nos níveis dos fatores utilizados no planejamento ou mesmo utilizando variáveis de processo de preparação das CFs o luminóforo Ru(bpy) venha ser um candidato a resultados mais promissores para o aumento da eficiência das CFs.

Figura 36 - Resposta espectral das CFs pré e pós revestimento com o filme P150R15.



Fonte: a autora e EGF.

CONCLUSÕES

Durante este projeto de pesquisa a formulação de dois sistemas a base de PMMA e os luminóforos NPCN e Ru(bpy) foram desenvolvidas segundo um planejamento de experimento fatorial 2^2 , com ponto central, e caracterizadas, com o objetivo de melhorar a eficiência de células fotovoltaicas.

Com base nos resultados obtidos, algumas considerações conclusivas podem ser feitas, relatadas a seguir por pontos.

- Os filmes de PMMA foram produzidos a partir de duas técnicas: vazamento (*casting*) e revestimento por centrifugação (*spin coating*). Entretanto, por uma questão de qualidade dos filmes dentro dos parâmetros avaliados, somente o processo por vazamento foi aplicado no revestimento e caracterização das CFs.
- Análises morfológicas via MEV na seção transversal dos filmes de PMMA, fraturados criogenicamente, apresentaram duas seções provavelmente devido ao sistema solvente-não solvente do PMMA utilizado nas soluções. A seção mais uniforme foi próxima a superfície externa durante a evaporação dos solventes e aquela inferior mostrou-se com protuberâncias na sua morfologia, provavelmente pelo aumento do teor do não solvente menos volátil antes da secagem total dos filmes.
- Os filmes dos sistemas PMMA/NPCN e PMMA/Ru(bpy) foram avaliados pela espectroscopia de fluorescência mostrando máximos de emissão em 400-420 nm e 590 nm, respectivamente.
- Os parâmetros elétricos utilizados como resposta para a análise estatística foram a eficiência e o fator de forma. As CFs revestidas com o sistema PMMA/NPCN mostraram aumentos nos seus valores em relação as CFs nuas. Entretanto, no caso do sistema PMMA/Ru(bpy) a maioria das variações dos valores da eficiência e fator de forma antes e depois do revestimento, não apresentaram diferenças significativas. Em base ao valor p para 5% de significância e ANOVA os resultados aparentemente poucos promissores para a

melhoria do desempenho de uma CF possam estar relacionados a dois fatores: a forma do cortá-las e o processo de seu revestimento com sistemas PMMA/luminóforo.

- As respostas espectrais das CFs revestidas com ambos os sistemas PMMA/luminóforo não apresentaram mudanças relevantes em comparação com aquelas não revestidas. Entretanto, nos comprimentos de onda nas regiões onde os luminóforos apresentaram máximos de emissão um ligeiro aumento na RE foi verificado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] International Energy Agency, “Key World Energy Statistics 2021,” Paris, 2021.
- [2] BP, “Statistical Review of World Energy,” Londres, 2021.
- [3] P. Fearnside, *Hidrelétricas na Amazônia: impactos ambientais e sociais na tomada de decisões sobre grandes obras*, 1 ed., vol. I, Manaus: Inpa, 2015.
- [4] International Energy Agency, “Electricity Information: Overview,” Paris, 2021.
- [5] F. Mateen, Y. Li, M. A. Saeed, Y. Sun, Y. Zhang, S. Y. Lee and S.-K. Hong, “Large-area luminescent solar concentrator utilizing donor-acceptor luminophore with nearly zero reabsorption: Indoor/outdoor performance evaluation,” *Journal of Luminescence*, vol. 231, pp. 1-8, 2021.
- [6] Ç. Kurukav, T. Yılmaz, Ş. Çetin, M. M. Alqadasi, K. M. Al-Khawlanly and M. Kuşa, “Synthesis of boron-doped CQDs and its use as an additive in P3HT:PCBM layer for efficiency improvement of organic solar cell,” *Microelectronic Engineering*, vol. 235, pp. 1-8, 2021.
- [7] A. Pirashanthan, M. Thanishaichelvan, K. Mariappan, D. Velauthapillai, P. Ravirajan and Y. Shivatharsiny, “Synthesis of a carboxylic acid-based ruthenium sensitizer and its applicability towards Dye-Sensitized Solar Cells,” *Solar Energy*, vol. 225, pp. 399-406, 2021.
- [8] L. Jin, S. Shi, C. Zhao, X. Yu, J. Lu, Q. Wang and Y. Wei, “Y-shaped organic dyes with D2–π–A configuration as efficient co-sensitizers for ruthenium-based dye sensitized solar cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 481, pp. 1-8, 2021.
- [9] X. Gong, W. Ma, Y. Li, L. Zhong, W. Li and X. Zhao, “Fabrication of high-performance luminescent solar concentrators using N-doped carbon dots/PMMA mixed matrix slab,” *Organic Electronics*, no. 63, pp. 237-243, 2018.
- [10] W. Xie, X. Yu, T. Tian, C. Jiang, M. Yin, W. Wu, Y. Liu, S. Wang and D. Wu, “Synthesis and Photoluminescence Mechanism of Multicolored Nitrogen-Doped Carbon Nanodots and Their Application in Polymer Self-Assemblies,” *Applied Polymer Materials*, 2022.
- [11] Y. Zhang, S. Sun, R. Kang, J. Zhang, N. Zhang, W. Yan, W. Xie, J. Ding, J. Bao and C. Gao, “Polymethylmethacrylate-based luminescent solar concentrators with bottom-mounted solar cells,” *Energy Conversion and Management*, vol. 95, pp. 187-192, 2015.
- [12] S. Aghazada and M. K. Nazeeruddin, “Ruthenium Complexes as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells,” *Inorganics*, vol. 6, no. 52, 2018.
- [13] R. Machado and A. O. Patrocínio, “Estudo fotofísico de complexos de rutênio (II) em solução e em filmes poliméricos,” in *Congresso Brasileiro de Química*, Recife, 2012.
- [14] M. G. Villalva and J. R. Gazoli, *Energia Solar Fotovoltaica: Conceitos e Aplicações*, 1ª ed., São Paulo: Érica, 2012.
- [15] A. Louwen and W. van Sark, “Photovoltaic solar energy,” in *Technological Learning in the Transition to a Low-Carbon Energy System*, 1 ed., Academic Press, 2020, pp. 65-86.
- [16] A. E. B. Marques, S. Choueri Júnior and E. C. A. Cruz, *Dispositivos Semicondutores: Diodos e Transistores*, 4ª ed., São Paulo: Érica, 1998.

- [17] C. C. Hu, *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*, 1^a ed., Pearson, 2010.
- [18] S. Sharma, K. K. Jain and A. Shar, "Solar Cells: In Research and Applications - A Review," *Materials Sciences and Applications*, vol. 6, pp. 1145-1155, 2015.
- [19] National Renewable Energy Laboratory, "Photovoltaic Research," [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/>. [Accessed 13 Novembro 2019].
- [20] A. Goetzberger, C. Hebling and H.-W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook," *Materials Science and Engineering*, no. 40, pp. 1-46, 2002.
- [21] T. Saga, "Advances in crystalline silicon solar cells technology for industrial mass production," *Asia Materials*, no. 2, pp. 96-102, 2010.
- [22] J. Yan and B. R. Saunders, "Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells," *The Royal Society of Chemistry*, no. 4, pp. 43286-43314, 2014.
- [23] N.-G. Park, "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology," *Materials Today*, vol. 18, no. 2, pp. 65-72, 2015.
- [24] E. Raphael, M. Silva, R. Szostak, M. A. Schiavon and A. F. Nogueira, "Células Solares de Perovskitas: Uma Nova Tecnologia Emergente," *Química Nova*, vol. 41, no. 1, pp. 61-74, 2018.
- [25] I. Mesquita, L. Andrade and A. Mendes, "Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, no. 3, pp. 2471-2489, 2018.
- [26] T. Markvart and L. Castañer, *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation*, 1^a ed., Oxford: Elsevier, 2005.
- [27] T. Simioni, "O impacto da temperatura para o aproveitamento do potencial solar fotovoltaico do Brasil," Rio de Janeiro, 2017.
- [28] S. Chander, A. Purohit, A. Nehra, S. P. Nehra and M. S. Dhaka, "A Study on Spectral Response and External Quantum Efficiency of Mono-Crystalline Silicon Solar Cell," *International Journal of Renewable Energy Research*, vol. 5, no. 1, 2015.
- [29] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh and B. S. Richards, "Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: a review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 1182-1194, 2009.
- [30] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes, "Fundamental losses in solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. 3, pp. 286-293, 2011.
- [31] U. Ali, K. J. Karim and N. A. Buang, "A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA)," *Polymer Reviews*, no. 55, pp. 678-705, 2015.
- [32] G. Beadie, M. Brindza, R. A. Flynn, A. Rosenberg and J. S. Shirk, "Refractive index measurements of poly(methyl methacrylate) (PMMA) from 0.4–1.6 μm ," *Applied Optics*, vol. 54, no. 31, pp. 139-143, 2015.
- [33] J. M. Bressanin, "Síntese via polimerização in situ e caracterização de nanocompósitos condutores elétricos de poli (metacrilato de metila) em função do teor de nanotubos de carbono e da energia ultrassônica," Campinas, 2017.
- [34] A. R. Frias, M. A. Cardoso, A. Bastos, S. Correia, P. S. André, L. D. Carlos, V. d. Z. Bermudez and R. Ferreira, "Transparent Luminescent Solar Concentrators Using Ln³⁺ Based Ionosilicas Towards Photovoltaic Windows," *Energies*, vol. 12, no. 451, pp. 1-11, 2019.

- E. Pelayo, A. Zazueta, R. Lopez, E. Saucedo, R. Ruelas and A. Ayon, "Silicon solar cell efficiency improvement employing the photoluminescent, down-shifting effects of carbon and CdTe quantum dots," *Mater Renew Sustain Energy*, no. 5:5, 2016.
- [35] Y. Li, P. Miao, W. Zhou, X. Gong and X. Zhao, "N-doped carbon-dots for luminescent solar concentrators," *Journal of Materials Chemistry*, no. 5, pp. 21452-21459, 2017.
- [36] J. G. Lee and S. H. Kim, "Structure Development of PVDF/PMMA/TiO₂ Composite Film with Casting Conditions," *Macromolecular Research*, vol. 19, no. 1, pp. 72-78, 2011.
- [37] W. van Sark, K. Barnham, L. Atooff, A. Chatten, A. Büchtemann, A. Meyer, S. McCormack, R. Koole, D. Farrell, R. Bose, E. Bendle, A. Burgers, T. Budel, J. Quilitz, M. Kennedy, T. Meyer, C. Donegá, A. Meijerink and D. Vanmaekelbergh, "Luminescent Solar Concentrators - A review of recent results," *Optics Express*, vol. 16, no. 26, pp. 21773-21792, 2008.
- [38] C. Tummeltshammer, A. Taylor, A. J. Kenyon and I. Papakonstantinou, "Losses in luminescent solar concentrators unveiled," *Solar Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 40-47, 2016.
- [39] R. Lopez-Delgado, Y. Zhou, A. Zazueta-Raynaud, H. Zhao, J. E. Pelayo, A. Vomiero, M. E. Álvarez-Ramos, F. Rosei and A. Ayon, "Enhanced conversion efficiency in Si solar cells employing photoluminescent down-shifting CdSe/CdS core/shell quantum dots," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 14104, 2017.
- [40] F. Arcudi, L. Dordevic and M. Prato, "Synthesis, Separation and Characterization of Small and Highly Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon NanoDots," *Angewandte Chemie International Edition*, no. 55, pp. 2107-2112, 2016.
- [41] Y. Liu, S. Tang, X. Wu, N. Boulanger, E. Gracia-Espino, T. Wagberg, L. Edman and J. Wang, "Carbon nanodots: A metal-free, easy-to-synthesize, and benign emitter for light-emitting electrochemical cells," *Nanoresearch*, no. 15, pp. 5610-5618, 2022.
- [42] B. C. M. Martindale, G. A. M. Hutton, C. A. Caputo and E. Reisner, "Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and aMolecular Nickel Catalyst," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, pp. 6018-6025, 2015.
- [43] S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti and S. Mohapatra, "Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents," *The Royal Society of Chemistry*, vol. 48, pp. 8835-8837, 2012.
- [44] Z.-C. Yang, M. Wang, A. M. Yong, S. Y. Wong, X.-H. Zhang, H. Tan, A. Y. Chang, X. Li and J. Wang, "Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 42, pp. 11615-11617, 2011.
- [45] B. De and N. Karak, "A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice," *RSC Advances*, vol. 3, no. 22, pp. 8286-8290, 2013.
- [46] S. N. Baker and G. A. Baker, "Luminescent Carbon Nanodots: Emerging Nanolights," *Angewandte Chemie*, no. 49, pp. 6726-6744, 2010.
- [47] K. Araki and H. E. Toma, "Química de Sistemas Supramoleculares Constituídos por Porfirinas e Complexos Metálicos," *Química Nova*, vol. 25, no. 6, pp. 962-975, 2002.
- [48] Ç. Sahin, A. Apostolopoulou and E. Stathatos, "New bipyridine ruthenium dye complexes with amide based ancillary ligands as sensitizers in semitransparent quasi-solid-state dye sensitized solar cells," *Inorganica Chimica Acta*, no. 478, pp. 130-138, 2018.
- [49] J. Oh, W. Ghann, H. Kang, F. Nesbitt, S. Providence and J. Uddin, "Comparison of the performance of dye sensitized solar cells fabricated with ruthenium based dye sensitizers: N719 and tris(bipyridine)ruthenium(II) chlorid (Ru-BPY)," *Inorganica Chimica Acta*, no. 482, pp. 943-950, 2018.
- [50]

- J. Oh, W. Ghann, H. Kang, F. Nesbitt, S. Providence and J. Uddin, "Comparison of the performance of dye sensitized solar cells fabricated with ruthenium based dye sensitizers: N719 and Ru-BPY," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 482, pp. 943-950, 2018.
- Cavendish Laboratory, "Optoelectronics: Singlet Fission," [Online]. Available: <https://www.oe.phy.cam.ac.uk/research/photovoltaics/ultrasing>. [Accessed maio 2019].
- M. Zettl, O. Mayer, E. Klampaftis and B. S. Richards, "Investigation of Host Polymers for Luminescent Solar Concentrators," *Energy Technology*, vol. 5, pp. 1037-1044, 2017.
- P. Moraitis, R. E. I. Schropp and W. G. J. H. M. van Sark, "Nanoparticles for Luminescent Solar Concentrators," *Optical Materials*, vol. 84, pp. 636-645, 2018.
- M. M. Nolasco, P. M. Vaz, V. T. Freitas, P. P. Lima, P. S. André, R. A. S. Ferreira, P. D. Vaz, P. Ribeiro-Claro and L. D. Carlos, "Engineering highly efficient Eu(III)-based tri-ureasil hybrids toward luminescent solar concentrators," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 25, no. 7339, 2013.
- M. G. Debije and P. P. Verbunt, "Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment," *Advanced Energy Materials*, no. 2, pp. 2 - 35, 2012.
- C. Li, W. Chen, D. Wu, D. Quan, Z. Zhou, J. Hao, J. Qin, Y. Li, Z. He and K. Wang, "Large Stokes Shift and High Efficiency Luminescent Solar Concentrator Incorporated with CuInS₂/ZnS Quantum Dots," *Scientific Reports*, vol. 5, pp. 1-9, 2015.
- C.-P. Lee, C.-T. Li and K.-C. Ho, "Use of organic materials in dye-sensitized solar cells," *Materials Today*, vol. 20, no. 5, pp. 267-283, 2017.
- S. Chahal, N. Yousefi and N. Tukenkji, "Green Synthesis of High Quantum Yield Carbon Dots from Phenylalanine and Citric Acid: Role of Stoichiometry and Nitrogen Doping," *ACS Sustainable: Chemistry & Engineering*, pp. 5566-5575, 2020.
- Z. Yi, X. Li, H. Zhang, X. Ji, W. Sun, Y. Yu, Y. Liu, J. Huang, Z. Sarshar and M. Sain, "High quantum yield photoluminescent N-doped carbon dots for switch sensing and imaging," *Talanta*, pp. 1-10, 2021.
- Y. Wei, L. Chen, S. Zhao, X. Liu, Y. Yang, J. Du, Q. Li and S. Yu, "Green-emissive carbon quantum dots with high fluorescence quantum yield: Preparation and cell imaging," *Frontiers of Materials Science*, pp. 253-265, 2021.
- A. Pazini, L. Maqueira, H. Avila, F. Valente, R. Aderne, D. Back, R. Aucélio, M. Cremona and J. Limberger, "Phenoxy-benzothiadiazole dyes: Synthesis, photophysical properties and preliminary application in OLEDs," *Tetrahedron Letters*, pp. 2994-2999, 2018.
- M. Ilevlev, N. Mayorov, M. Shishlikova, M. Belikov, I. Bardasov and O. Ershov, "Synthesis and Luminescence Spectral Properties of New Cyano-Substituted 2,2'-Bipyridine Derivatives," *Russian Journal of Organic Chemistry*, pp. 1961-1967, 2021.
- M. Olutas and A. Sagırlı, "Solvatochromic and solid-state emissive azlactone-based AIEE-active organic dye: Synthesis, photophysical properties and color-conversion LED application," *Journal of Molecular Liquids*, pp. 1-10, 2020.
- Scottish Institute for Solar Energy Research, "Luminescent Solar Concentrators," [Online]. Available: <https://www.siser.ac.uk/research/concentrating-pv/luminescent-solar-concentrators-lscs>. [Accessed 12 Novembro 2019].
- C. K. Huang, Y. C. Chen, W. B. Hung, T. M. Chen, K. W. Sun and W. L. Chung, "Enhanced light harvesting of Si solar cells via luminescent down-shifting using YVO₄:Bi³⁺, Eu³⁺-nanophosphors," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, pp. 1507-1513, 2013.

- H. J. Hovel, R. T. Hodgson and J. M. Woodall, "The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response," *Solar Energy Materials*, vol. 2, no. 1, pp. 19-29, 1979.
- [67] Scottish Institute for Solar Energy Research, "Luminescent Down Shifting," [Online]. Available: <https://www.siser.ac.uk/research/next-generation/luminescent-down-shifting>. [Accessed 12 November 2019].
- [68] W. Ma, W. Li, R. Liu, M. Cao, X. Zhao and X. Gong, "Carbon dots and AIE molecules for highly efficient tandem luminescent solar concentrators," *Royal Society of Chemistry*, vol. 55, pp. 7486-7489, 2019.
- [69] Y. Choi, S. Jo, A. Chae, Y. K. Kim, J. E. Park, D. Lim, S. Y. Park and I. In, "Simple Microwave-Assisted Synthesis of Amphiphilic Carbon Quantum Dots from A3/B2 Polyamidation Monomer Set," *Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 27883-27893, 2017.
- [70] D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4^a ed., Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [71] C. M. Hansen, "The universality of the solubility parameter," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 8, no. 1, pp. 2-11, 1969.
- [72] S. A. Hwangbo, M. Kwak, J. Kim and T. G. Lee, "Novel Surfactant-Free Water Dispersion Technique of TiO₂ NPs Using Focused Ultrasound System," *Nanomaterials*, vol. 11, pp. 1-15, 2021.
- [73] P. Yang, B. Yang, N. Jia, Y. Yang, Y. Wang, N. Zhang, R. Xia, J. Qian, S. Wang, Y. Tu, Y. Shi and Y. Fang, "Polymethyl Methacrylate (PMMA) Nanocomposites Containing Graphene Nanoplatelets Decorated with Nickel Nanoparticles for Electromagnetic Interference (EMI) Shielding and Thermal Management Applications," *Macromolecular: Materials and Engineering*, vol. 307, no. 7, 2022.
- [74] J. Jung, J. Bork, T. Holmgaard and N. A. Kortbek, "Ellipsometry," Aalborg, 2004.
- [75] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2^a ed., Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [76] H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas, *Molecular Interactions*, Vols. I-III, John Wiley, 1981.
- [77] A. Sciortino, A. Cannizzo and F. Messina, "Carbon Nanodots: A Review - From the Current Understanding of the Fundamental Photophysics to the Full Control of the Optical Response," *Journal of Carbon Research*, vol. 4, no. 67, pp. 1-35, 2018.
- [78] G. P. De Gennes, B. F. Wyart and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer, 2004.
- [79] W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, 97^a ed., CRC, 2016-2017.
- [80] A. Adamson, *A Textbook of Physical Chemistry*, Elsevier Science, 1979.
- [81] L. N. Ismail, H. Zulkfle, S. H. Herman and M. R. Mahmood, "Influence of Doping Concentration on Dielectric, Optical, and Morphological Properties of PMMA Thin Films," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2012, pp. 1-5, 2012.
- [82] G. d. S. Padilha, V. M. Giaccon and J. R. Bartoli, "Effect of solvents on the morphology of PMMA films fabricated by spin-coating," *Polímeros*, vol. 27, no. 3, pp. 195-200, 2017.
- [83] F. Amato, M. Cacioppo, F. Arcudi, M. Prato, M. Mituo, E. Fernandes, M. Carreno, I. Pereyra and J. Bartoli, "Nitrogen-doped Nanodots/PMMA Nanocomposites for Solar
- [84]

Cells Applications,” *Chemical Engineering Transactions*, vol. 74, pp. 1105-1110, 2019.

[85] C. D. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed., New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.

[86] S. Aziz, O. Abdullah, M. Brza, A. Azawy and D. Tahir, “Effect of carbon nano-dots (CNDs) on structural and optical properties of PMMA polymer composite,” *Results in Physics*, vol. 15, pp. 1-11, 2019.

APÊNDICE A: Pâmetros de Hansen

Tabela 38 - Parâmetros para determinação da solubilidade e volume molar.

Grupo	F_{di} (MJ/m ³) ^{1/2} mol ⁻¹	F_{pi} (MJ/m ³) ^{1/2} mol ⁻¹	E_{hi} (J/mol)	V_i (cm ³ /mol)
-CH ₃	420	0	0	33,5
-CH ₂ -	270	0	0	16,1
>C<	-70	0	0	-19,2
>C=	70	0	0	-5,5
-CH<	80	0	0	-1,0
-COO-	390	490	7.000	18,0
-COOH	530	420	10.000	28,5
-CO-	290	770	2.000	10,8
-NH ₂	280	0	8.400	-
-NH-	160	210	3.100	4,5
>N-	20	800	5.000	-9,0
-N=	-	-	-	5,0

Fonte: [71]

Quando há um anel com mais de 5 carbonos, há uma adição de 16 unidades no volume molar e quando há conjugação de duplas, há uma diminuição de 2,2 unidades para cada dupla.

APÊNDICE B: Determinação da espessura do filme teórica

O valor esperado de espessura pode ser estimado pela densidade (1,18 g/cm³) e massa do PMMA (~1 g) e a área do filme (por exemplo, para o diâmetro da placa de Petri por volta de 5 cm).

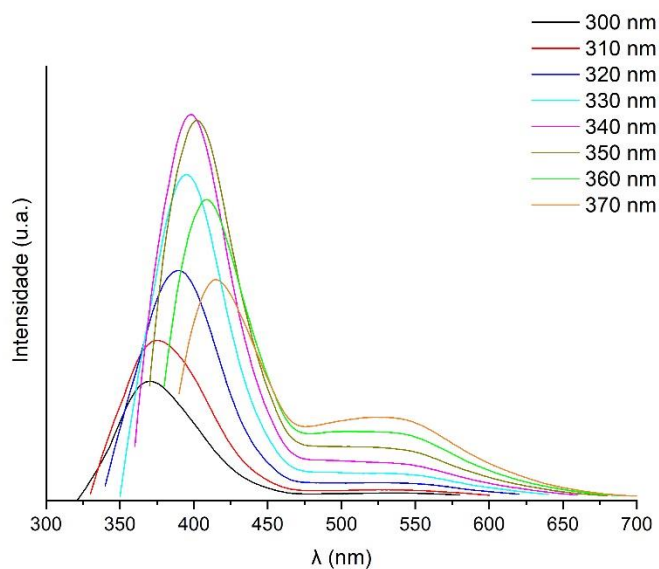
$$V_{PMMA} = \frac{m_{PMMA}}{\rho_{PMMA}} = \frac{1,00}{1,18} = 0,85 \text{ cm}^3$$

$$A_{placa} = \pi * \frac{D^2}{4} = \pi * \frac{5^2}{4} = 19,63 \text{ cm}^2$$

$$e_{filme} = \frac{V_{PMMA}}{A_{placa}} = \frac{0,85}{19,63} = 431 \text{ } \mu\text{m}$$

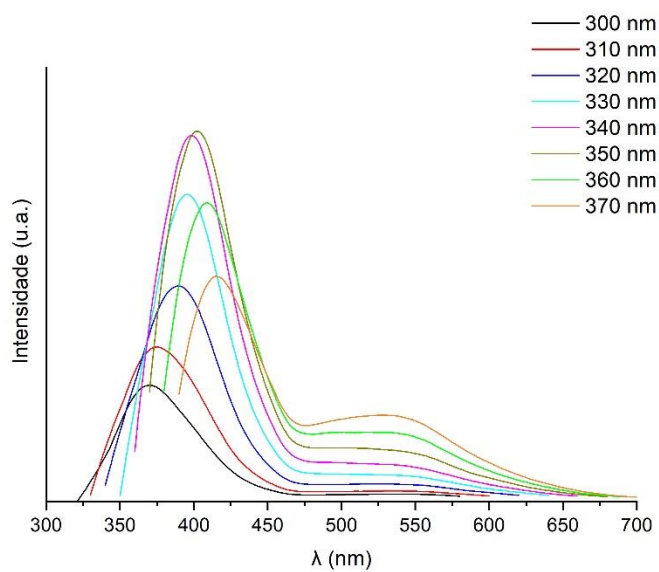
APÊNDICE C: Espectros da fluorimetria das amostras sonicadas

Figura 37 - Espectro de FL da NP15-26 excitada de 300 nm a 370 nm.

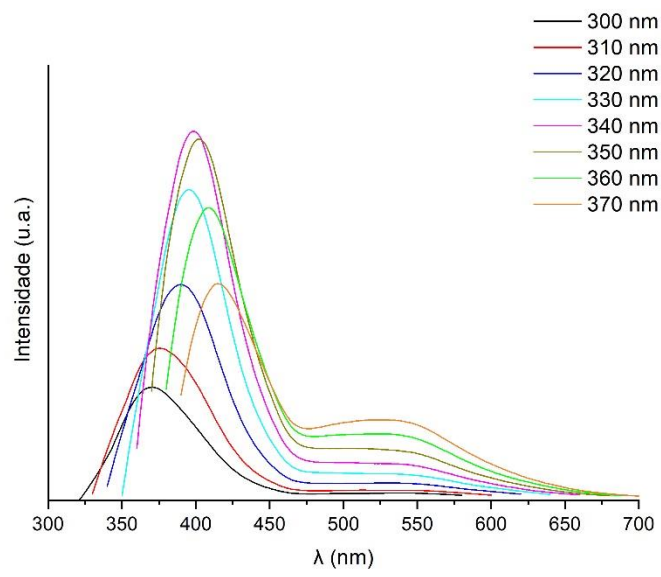


Fonte: a autora.

Figura 38 - Espectro de FL da NP05-26 excitada de 300 nm a 370 nm.



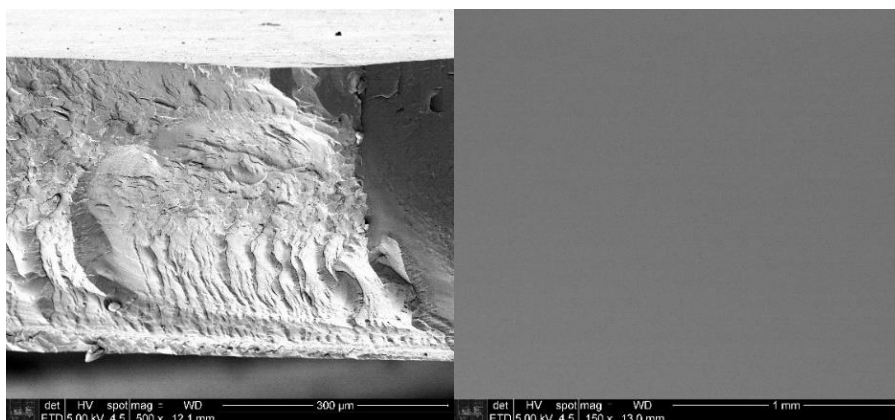
Fonte: a autora.

Figura 39 - Espectro de FL da NP05-50 excitada de 300 nm a 370 nm.

Fonte: a autora.

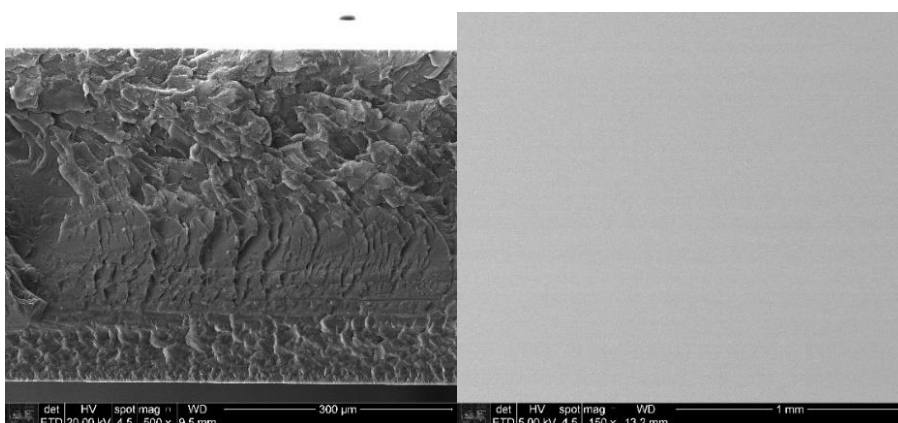
APÊNDICE D: MEV dos filmes por vazamento

Figura 40 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M20-C80.



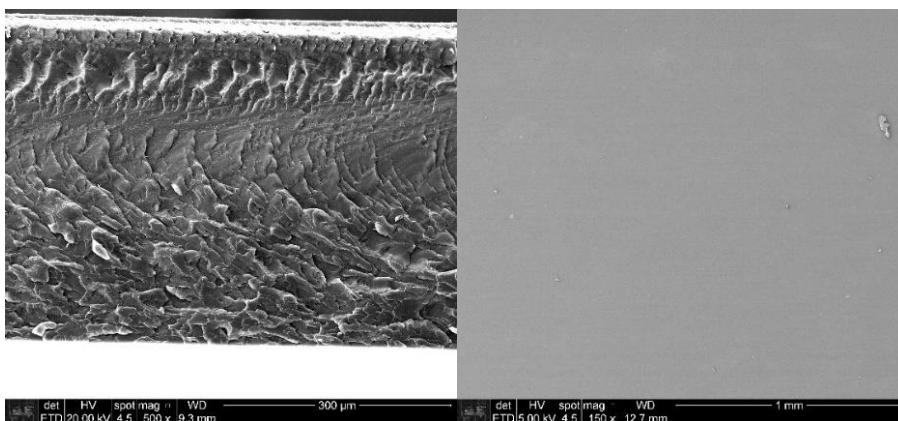
Fonte: a autora.

Figura 41 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M10-C90.



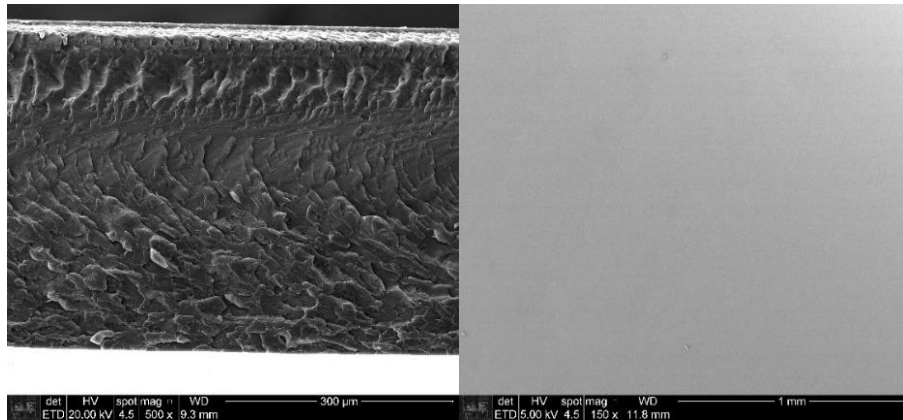
Fonte: a autora.

Figura 42 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M20-C80r.



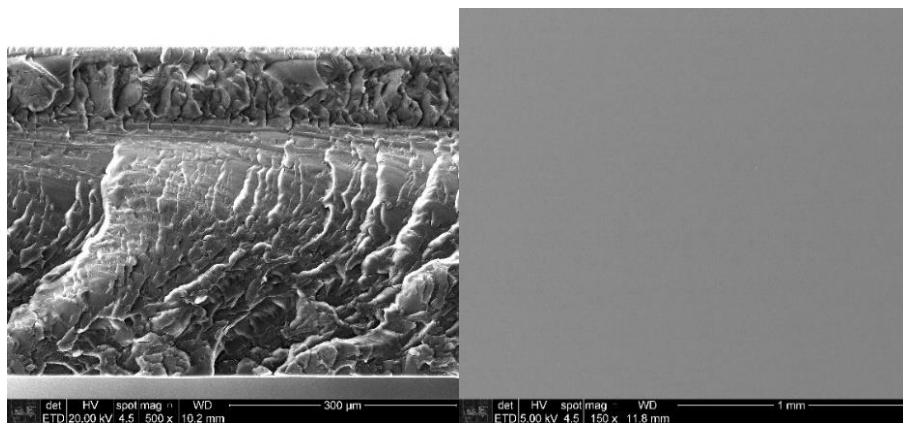
Fonte: a autora.

Figura 43 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M30-C70.



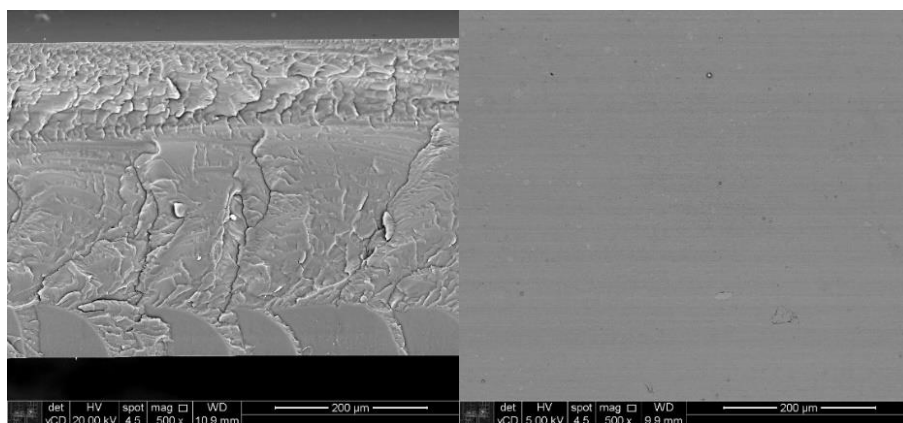
Fonte: a autora.

Figura 44 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M25-C75.



Fonte: a autora.

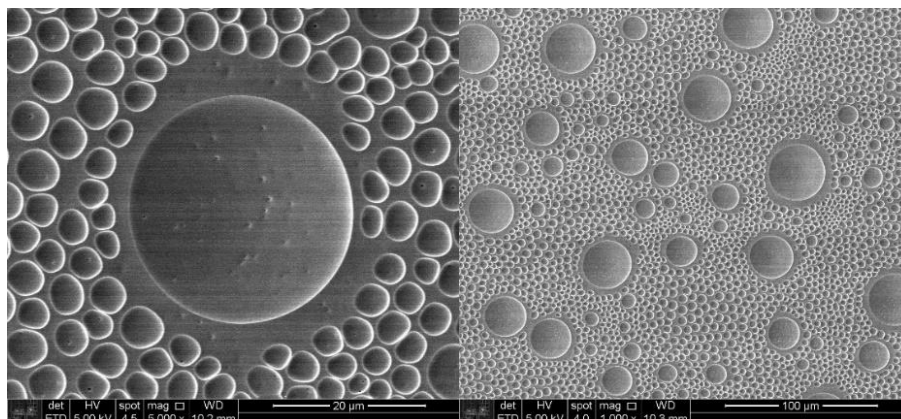
Figura 45 - MEV da fratura e da superfície do filme V-M00-C100.



Fonte: a autora.

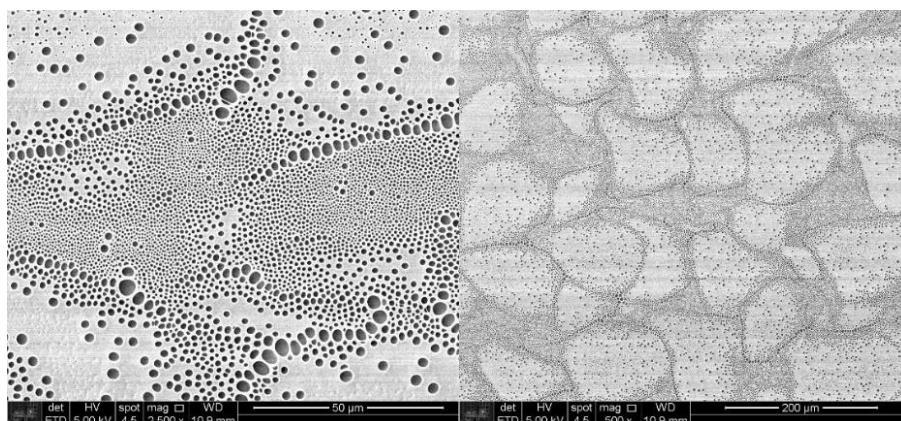
APÊNDICE E: MEV dos filmes por centrifugação

Figura 46 - MEV da superfície da amostra C-M15-C85 sobre PMMA.



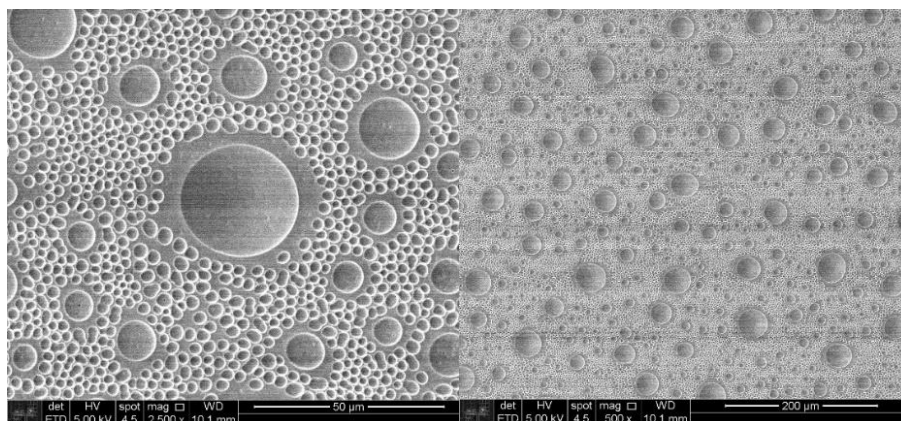
Fonte: a autora.

Figura 47 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80 sobre PMMA.



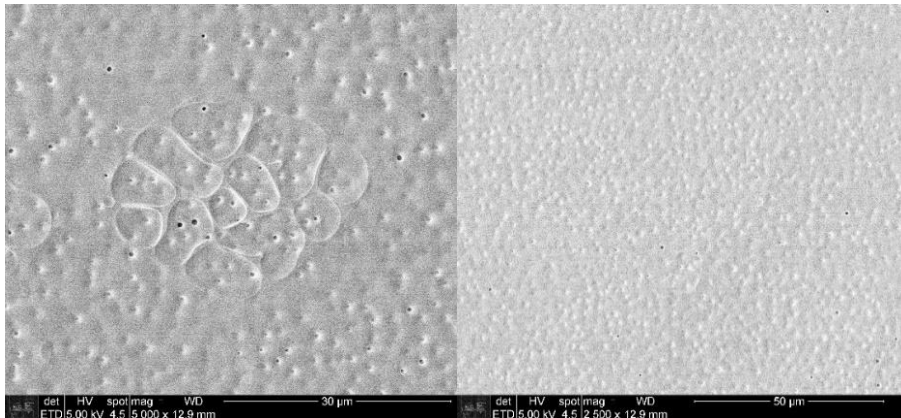
Fonte: a autora.

Figura 48 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80r sobre PMMA.



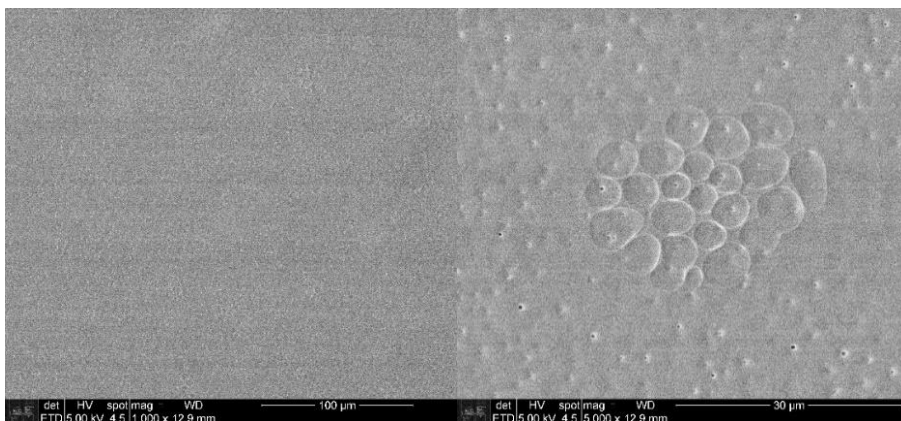
Fonte: a autora.

Figura 49 - MEV da superfície da amostra C-M30-C70 sobre PMMA.



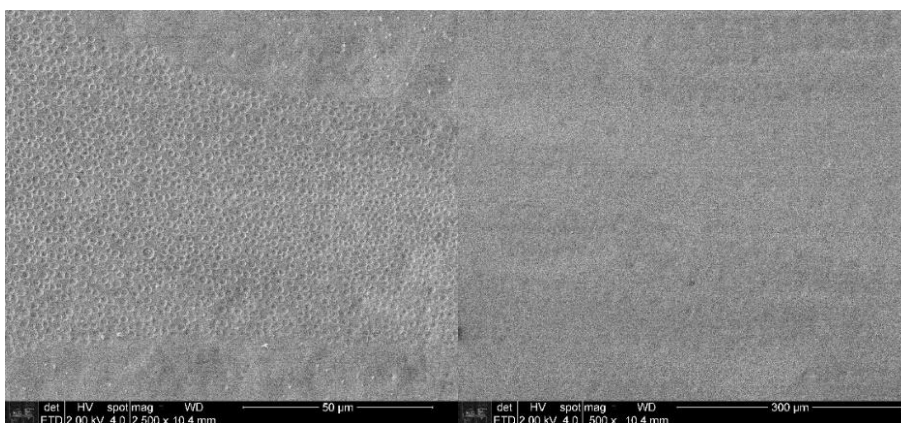
Fonte: a autora.

Figura 50 - MEV da superfície da amostra C-M25-C75 sobre PMMA.



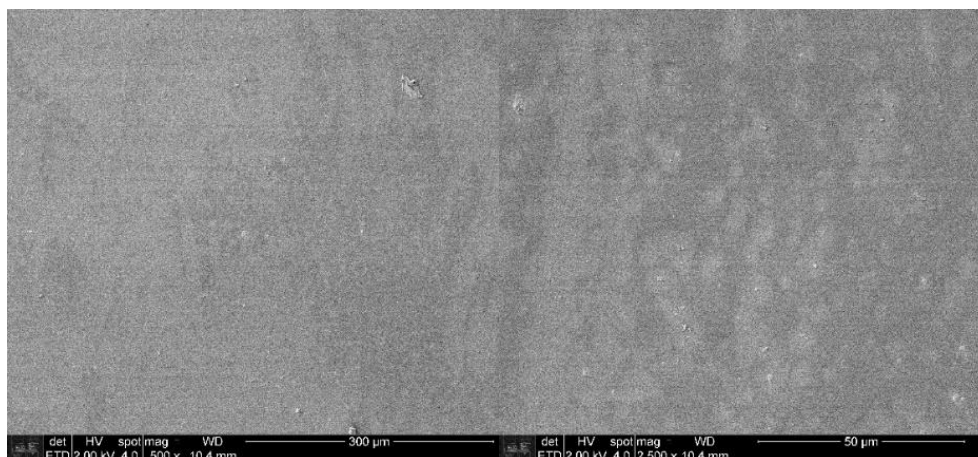
Fonte: a autora.

Figura 51 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80 sobre vidro.



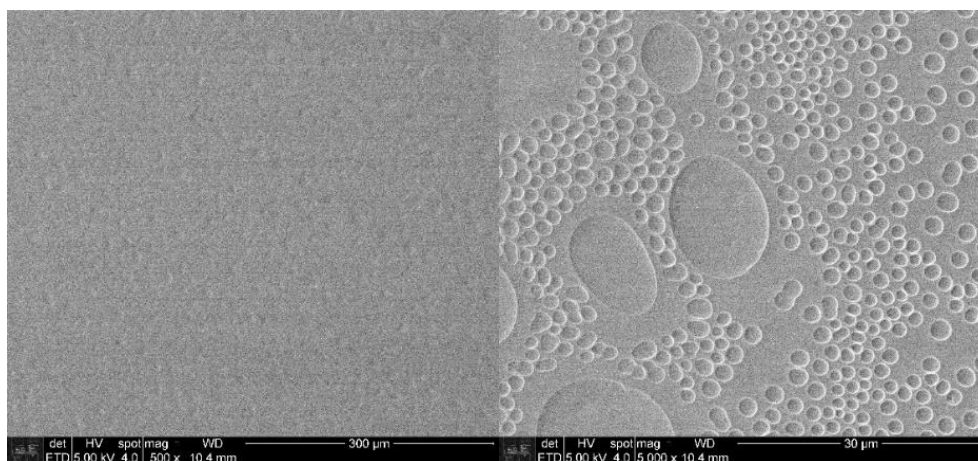
Fonte: a autora.

Figura 52 - MEV da superfície da amostra C-M10-C90 sobre vidro.



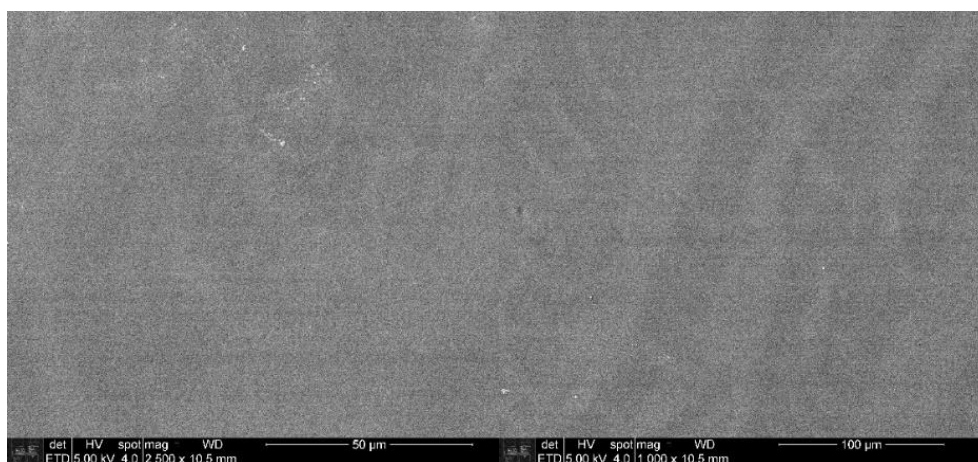
Fonte: a autora.

Figura 53 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80r sobre vidro.



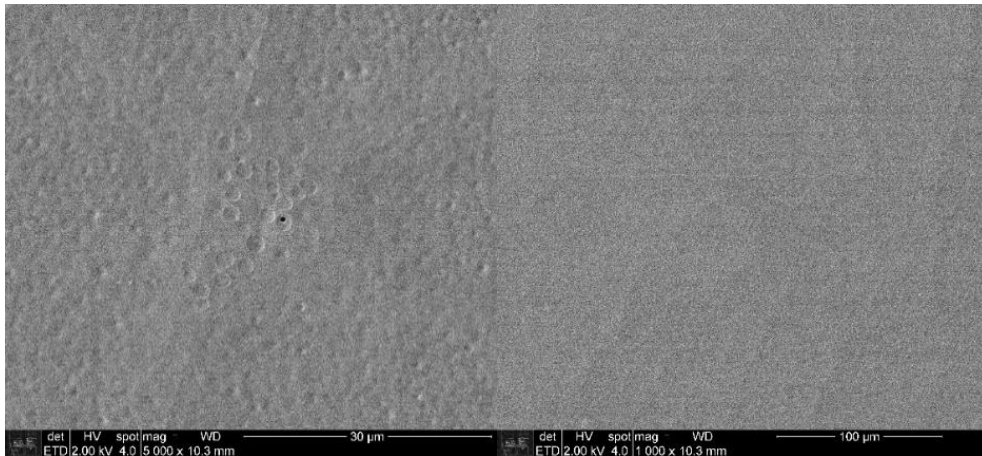
Fonte: a autora.

Figura 54 - MEV da superfície da amostra C-M30-C70 sobre vidro.



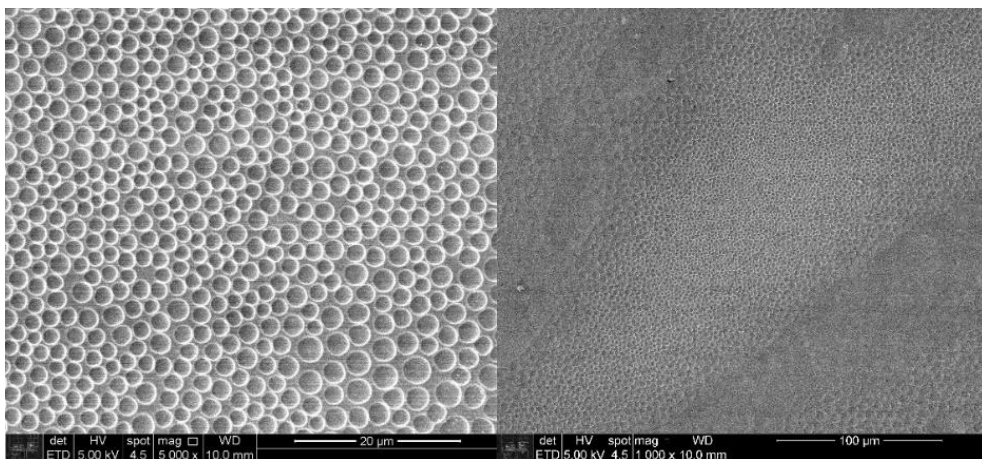
Fonte: a autora.

Figura 55 - MEV da superfície da amostra C-M25-C75 sobre vidro.



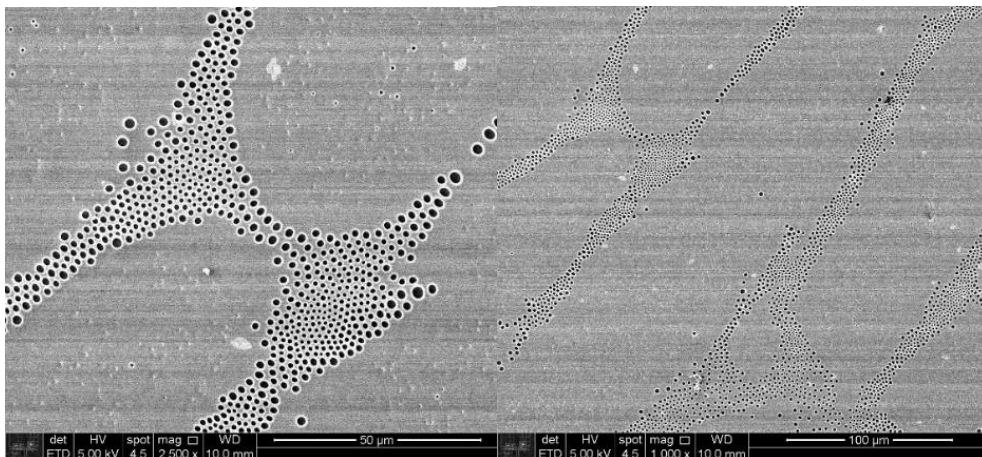
Fonte: a autora.

Figura 56 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80 sobre SiO₂.



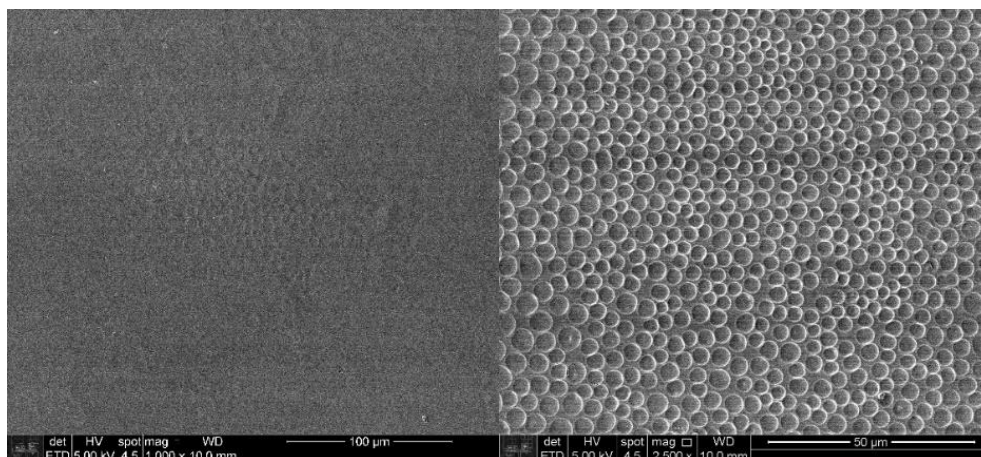
Fonte: a autora.

Figura 57 - MEV da superfície da amostra C-M10-C90 sobre SiO₂.



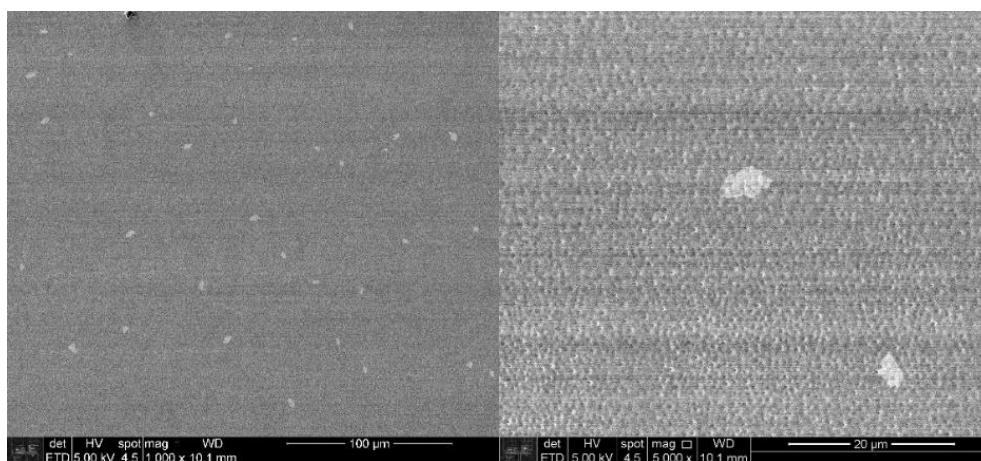
Fonte: a autora.

Figura 58 - MEV da superfície da amostra C-M20-C80r sobre SiO₂.



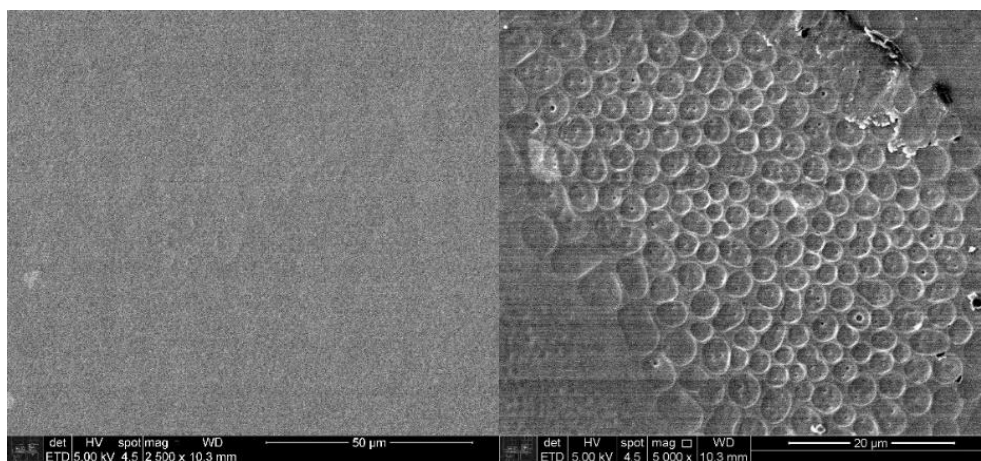
Fonte: a autora.

Figura 59 - MEV da superfície da amostra C-M30-C70 sobre SiO₂.

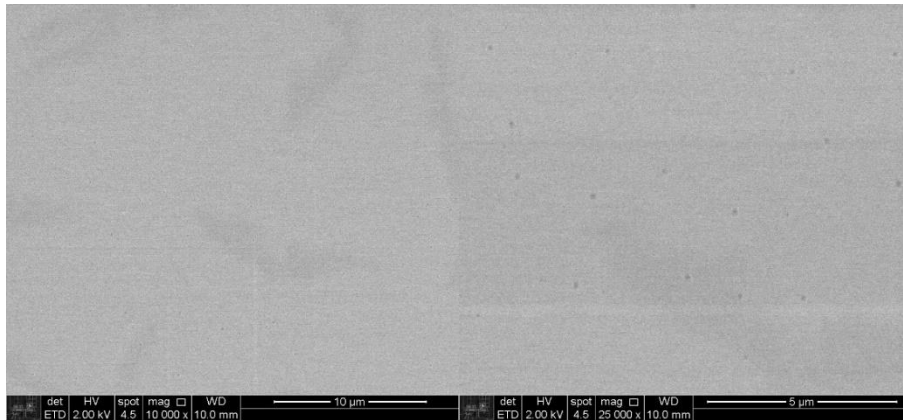


Fonte: a autora.

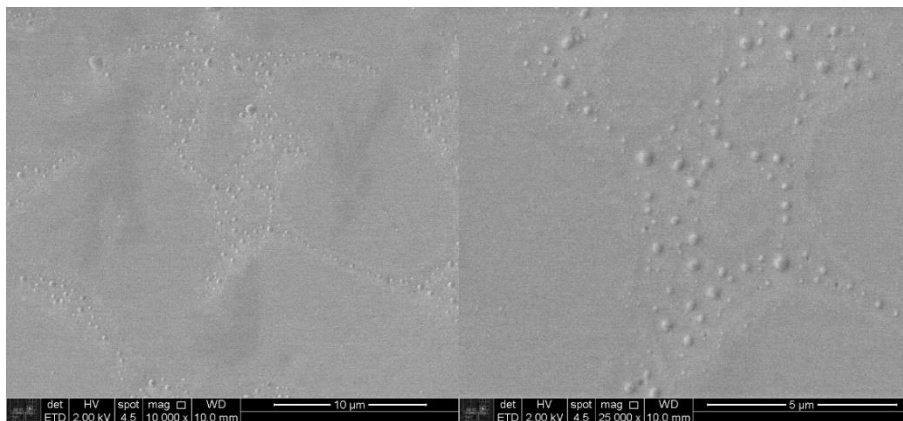
Figura 60 - MEV da superfície da amostra C-M25-C75 sobre SiO₂.



Fonte: a autora.

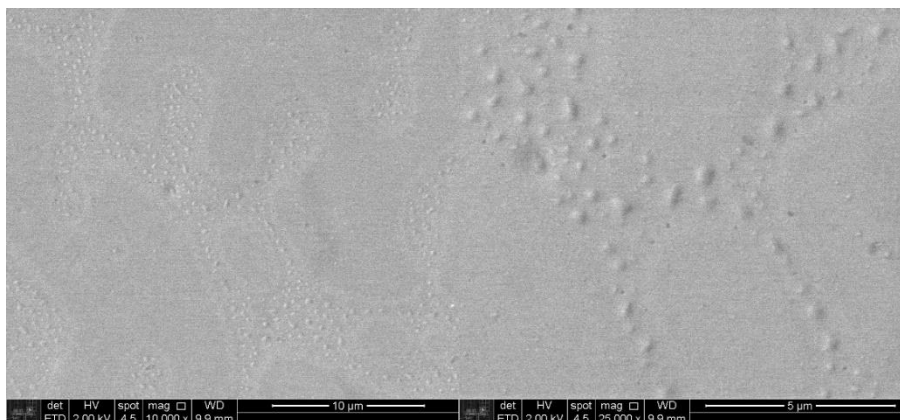
APÊNDICE F: MEV da superfície das amostras PMMA/NPCN**Figura 61** - MEV da superfície da amostra P75N10 sobre vidro.

Fonte: a autora.

Figura 62 - MEV da superfície da amostra P50N30-1 sobre vidro.

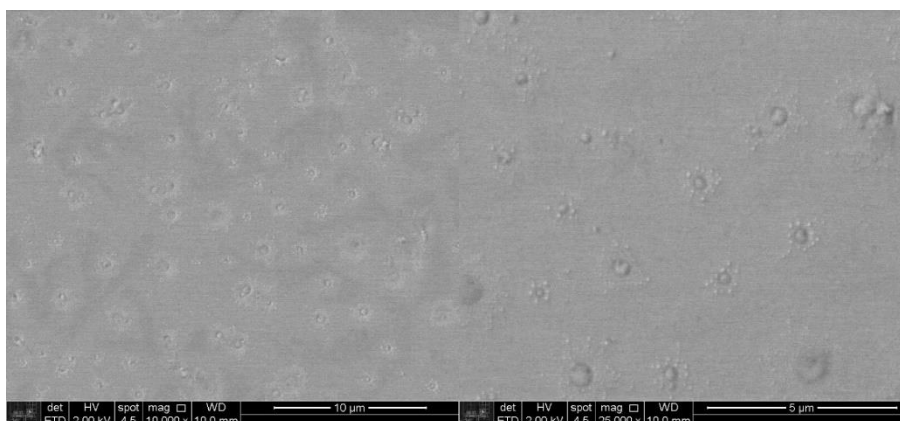
Fonte: a autora.

Figura 63 - MEV da superfície da amostra P50N30-2 sobre vidro.



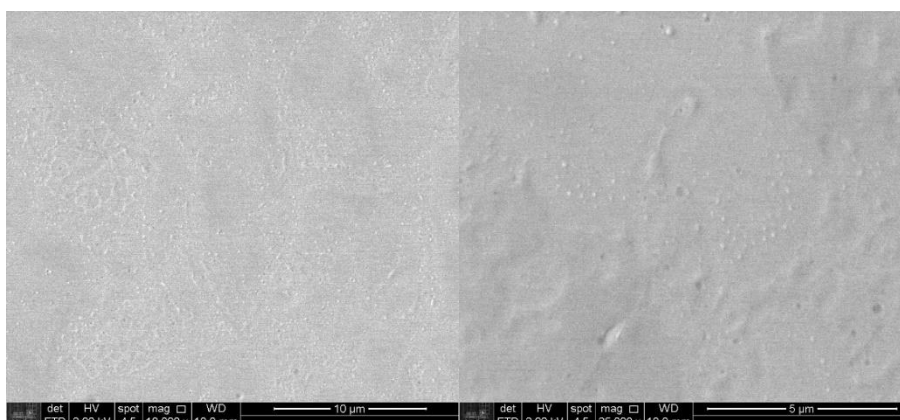
Fonte: a autora.

Figura 64 - MEV da superfície da amostra P50N30-3 sobre vidro.



Fonte: a autora.

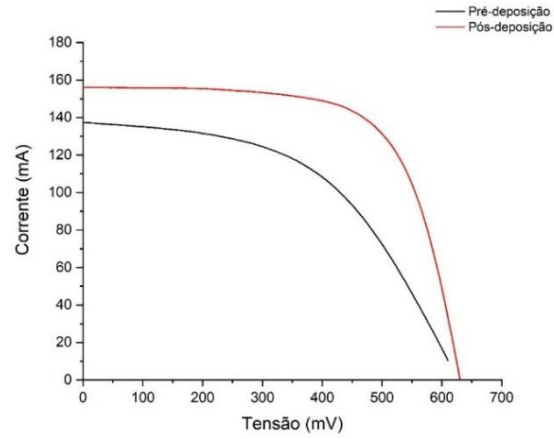
Figura 65 - MEV da superfície da amostra P25N50 sobre vidro.



Fonte: a autora.

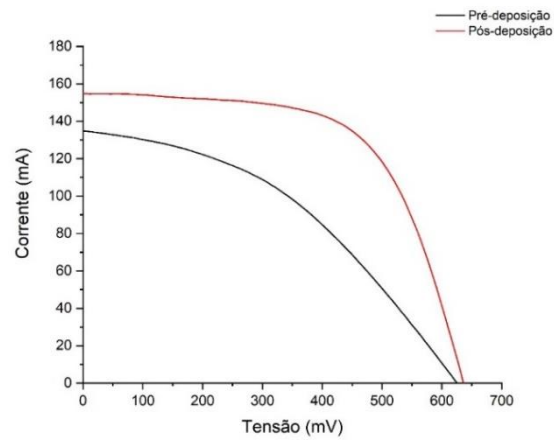
APÊNDICE G: Curva I-V das amostras de células fotovoltaicas revestidas com o sistema PMMA/ NPCN

Figura 66 - Curva I-V da amostra P25N10.



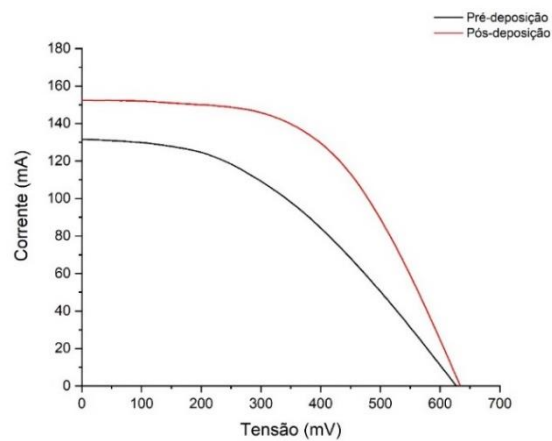
Fonte: a autora.

Figura 67 - Curva I-V da amostra P25N50.

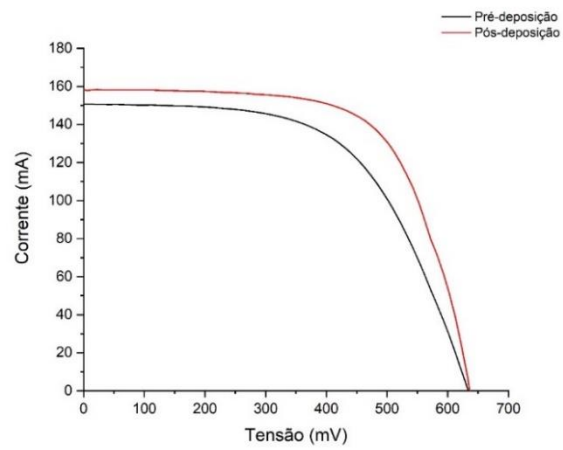


Fonte: a autora.

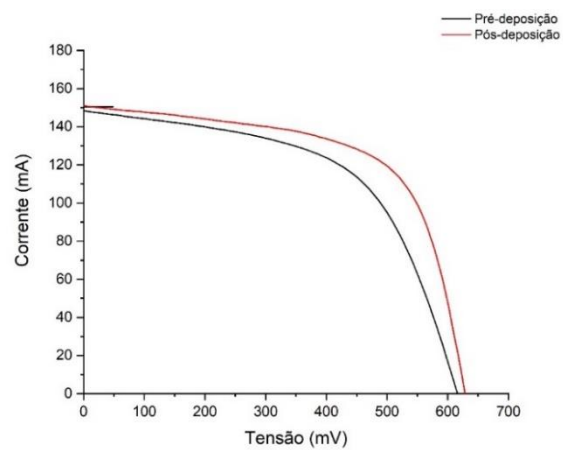
Figura 68 - Curva I-V da amostra P50N30-1.



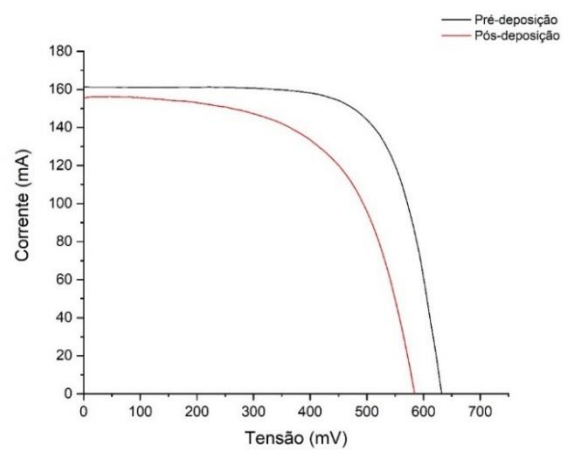
Fonte: a autora.

Figura 69 - Curva I-V da amostra P50N30-2.

Fonte: a autora.

Figura 70 - Curva I-V da amostra P50N30-3.

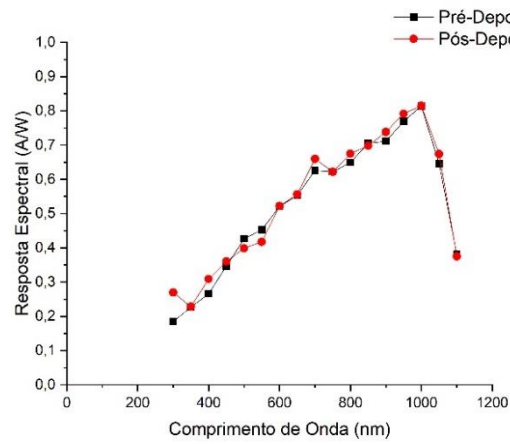
Fonte: a autora.

Figura 71 - Curva I-V da amostra P75N50.

Fonte: a autora.

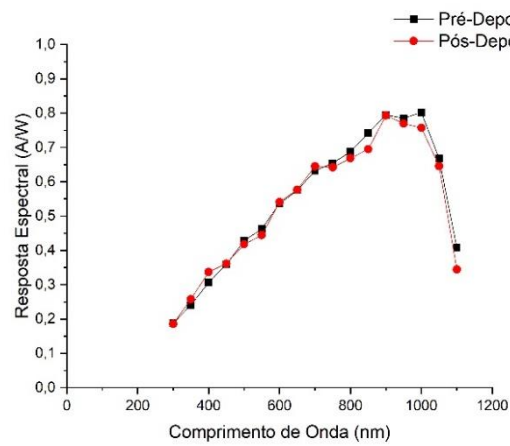
APÊNDICE H: Resposta espectral das amostras PMMA + NPCN

Figura 72 - Resposta espectral da amostra P25N10.



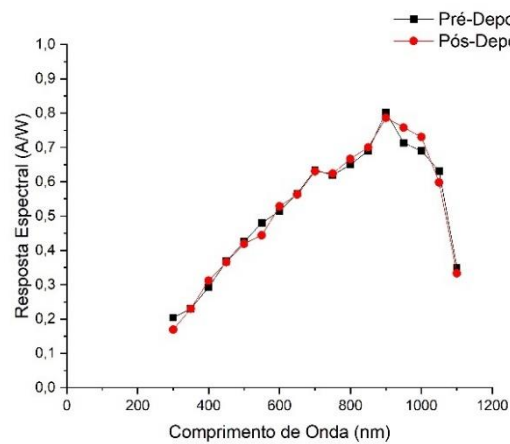
Fonte: a autora.

Figura 73 - Resposta espectral da amostra P75N10.

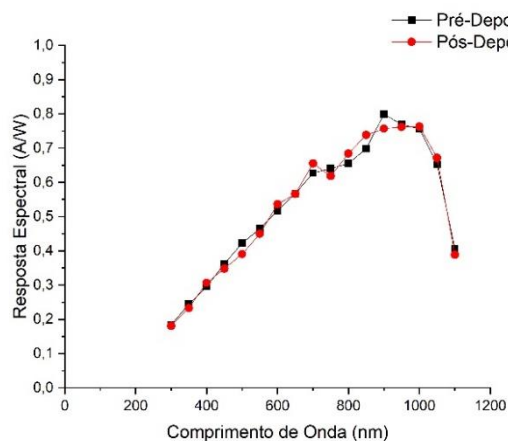


Fonte: a autora.

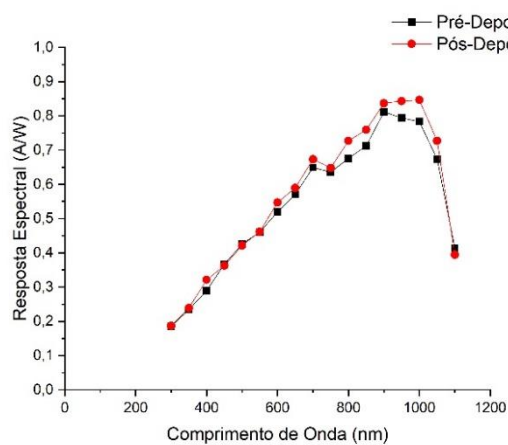
Figura 74 - Resposta espectral da amostra P75N50.



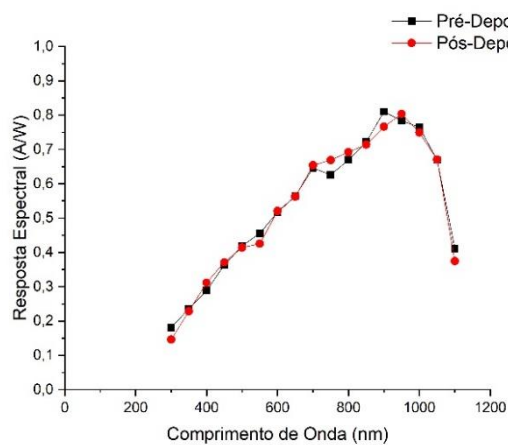
Fonte: a autora.

Figura 75 - Resposta espectral da amostra P50N30-1.

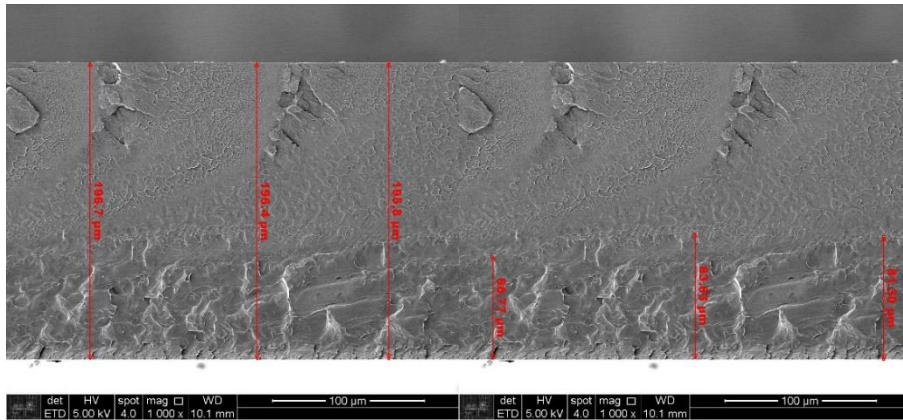
Fonte: a autora.

Figura 76 - Resposta espectral da amostra P50N30-2.

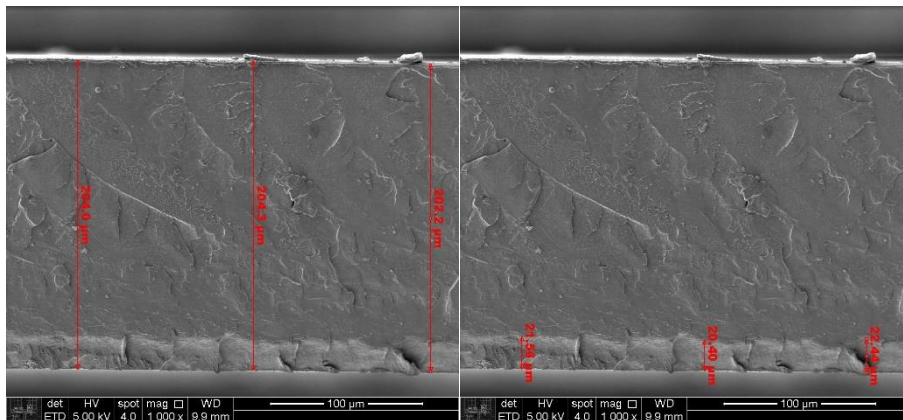
Fonte: a autora.

Figura 77 - Resposta espectral da amostra P50N30-3.

Fonte: a autora.

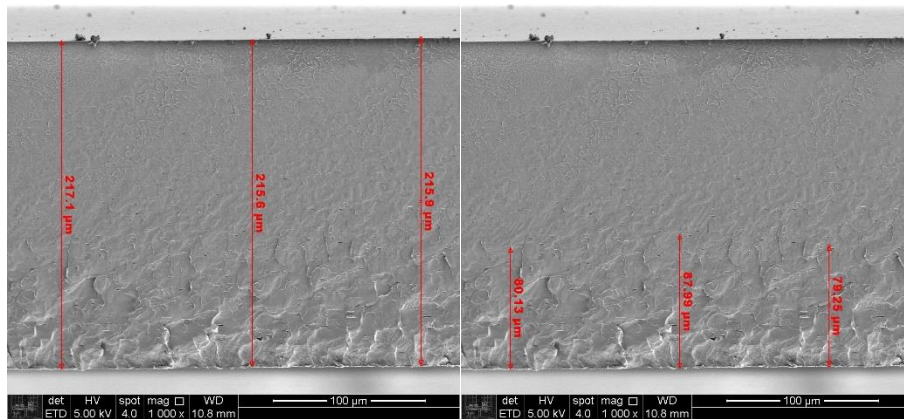
APÊNDICE I: MEV da fratura das amostras PMMA + Ru(bpy)**Figura 78 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P150R05.**

Fonte: a autora.

Figura 79 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P150R15.

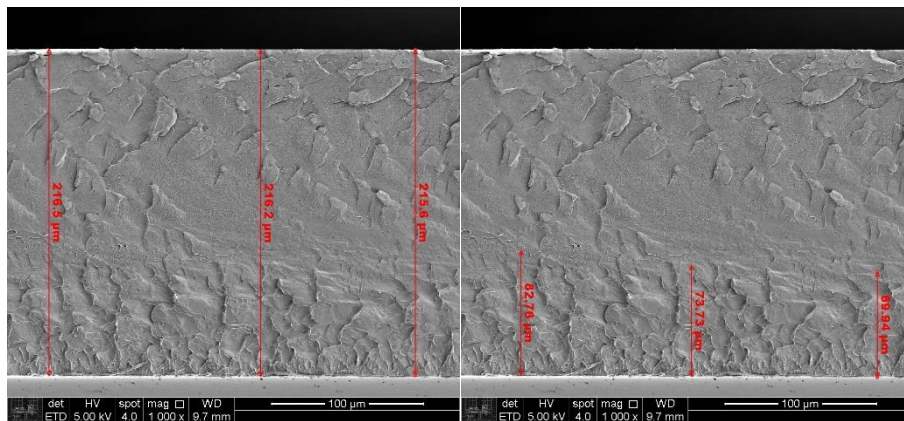
Fonte: a autora.

Figura 80 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P125R10-1.



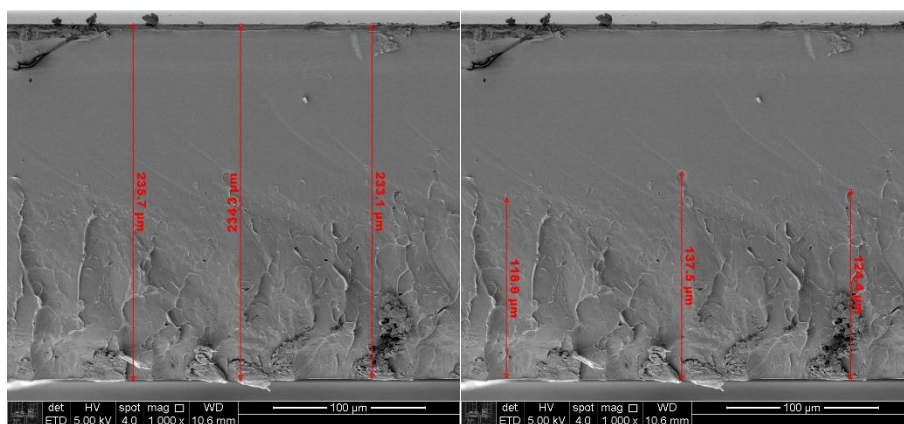
Fonte: a autora.

Figura 81 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P125R10-2.

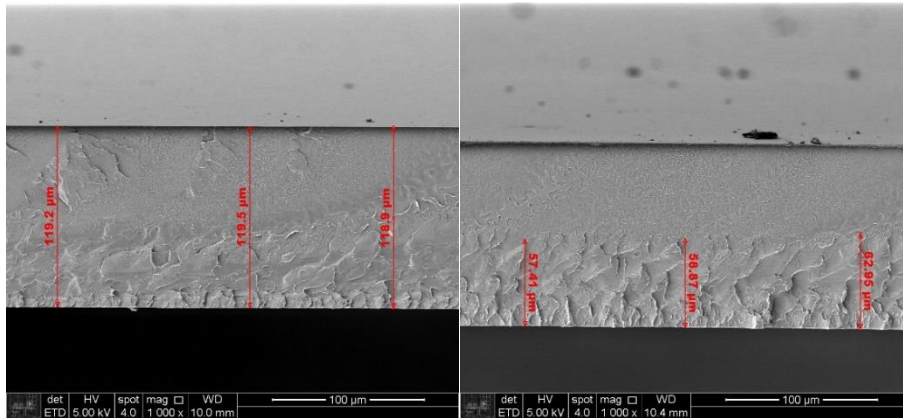


Fonte: a autora.

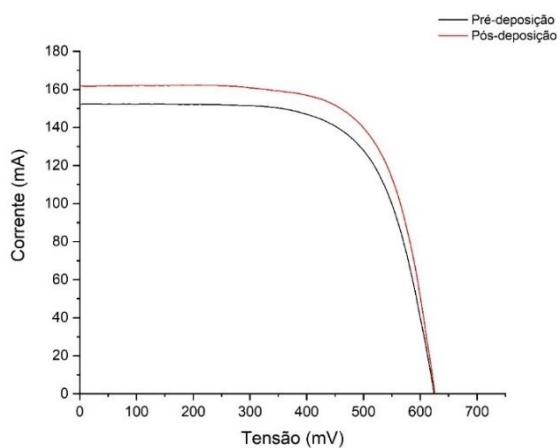
Figura 82 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P125R10-3.



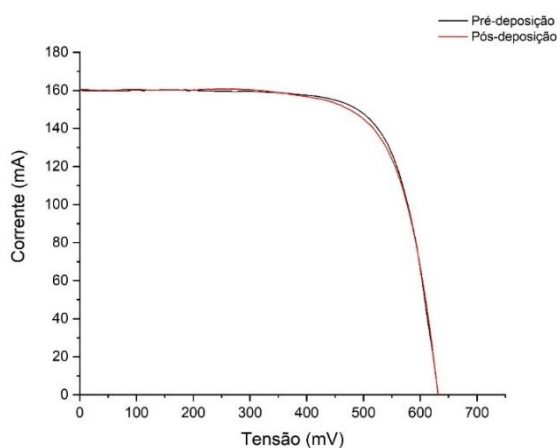
Fonte: a autora.

Figura 83 - MEV da fratura a 1.000 x da amostra P100R05.

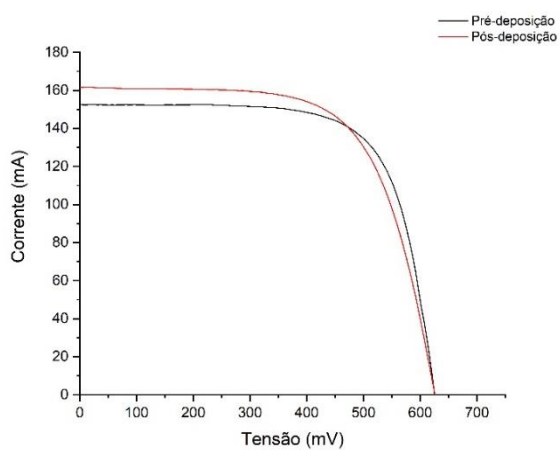
Fonte: a autora.

APÊNDICE J: Curva I-V das amostras PMMA + Ru(bpy)**Figura 84** - Curva I-V da amostra P150R05.

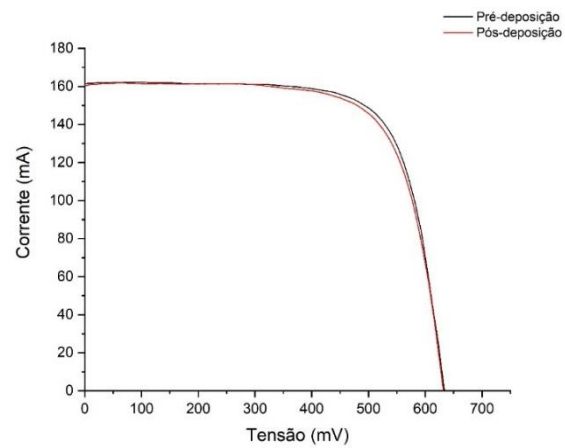
Fonte: a autora.

Figura 85 - Curva I-V da amostra P100R15.

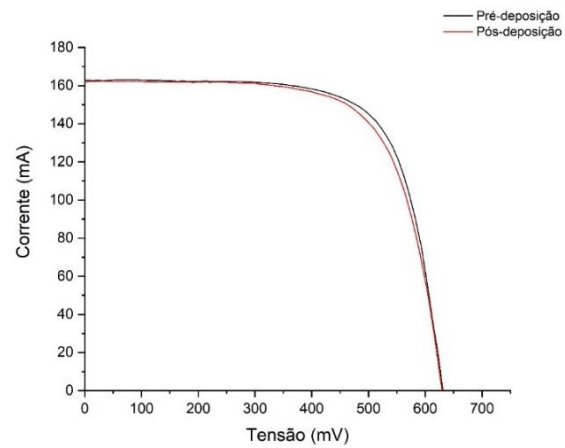
Fonte: a autora.

Figura 86 - Curva I-V da amostra P100R05.

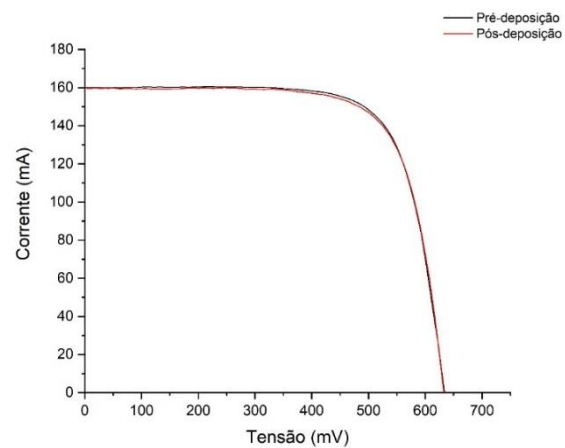
Fonte: a autora.

Figura 87 - Curva I-V da amostra P125R10-1.

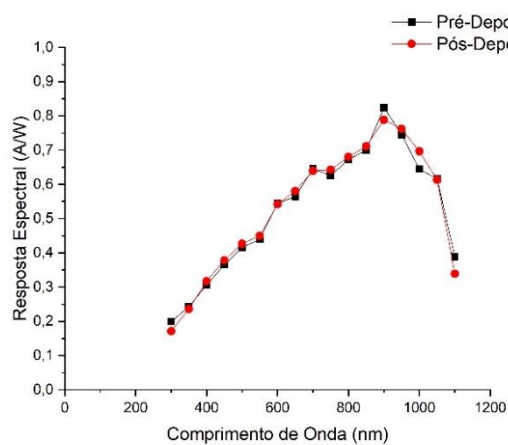
Fonte: a autora.

Figura 88 - Curva I-V da amostra P125R10-2.

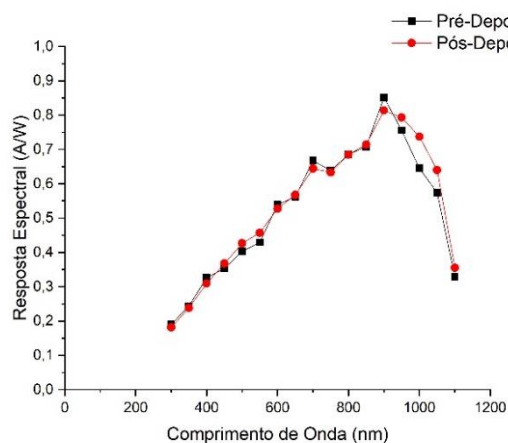
Fonte: a autora.

Figura 89 - Curva I-V da amostra P125R10-3.

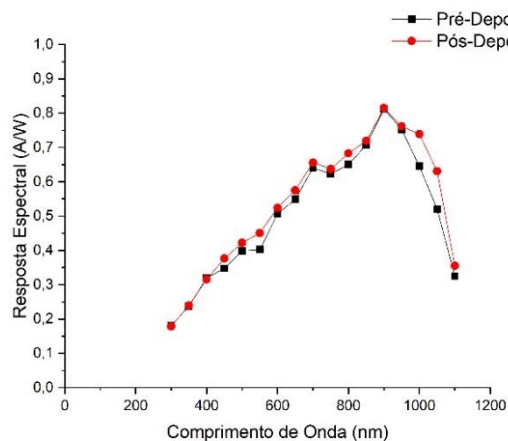
Fonte: a autora.

APÊNDICE K: Resposta espectral das PMMA + Ru(bpy)**Figura 90** - Resposta espectral da amostra P100R15.

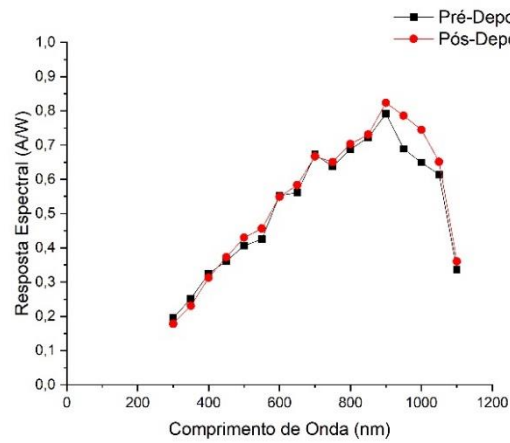
Fonte: a autora.

Figura 91 - Resposta espectral da amostra P150R05.

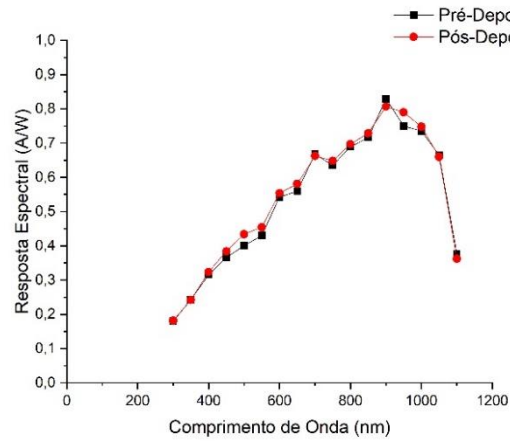
Fonte: a autora.

Figura 92 - Resposta espectral da amostra P100R05.

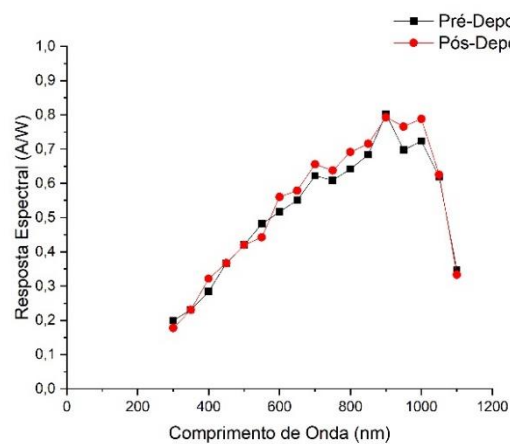
Fonte: a autora.

Figura 93 - Resposta espectral da amostra P125R10-1.

Fonte: a autora.

Figura 94 - Resposta espectral da amostra P125R10-2

Fonte: a autora.

Figura 95 - Resposta espectral da amostra P125R10-3.

Fonte: a autora.