



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

**SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE ESTRUTURAS DO
TIPO PEROVSKITA: CaTiO_3 E $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ PARA
APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES**

Autor: Icoana Laís Leitão Mascarenhas Martins

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla

**Brasília, DF
2020**



Icoana Laís Leitão Mascarenhas Martins

SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE ESTRUTURAS DO TIPO PEROVSKITA: CaTiO_3 E $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

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

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla

**Brasília, DF
2020**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Martins, Icoana Laís Leitão Mascarenhas.

Sínteses e Caracterizações de Estruturas do Tipo Perovskita: CaTiO_3 e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / Icoana Laís Leitão Mascarenhas Martins. Brasília: UnB, 2020. Colocar no final p.: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2020. Orientação: Maria del Pilar Hidalgo Falla

1. Células Solares. 2. Grafeno. 3. Perovskita I. Falla, Maria del Pilar Hidalgo. II. Título.

CDU Classificação

- A ficha catalográfica oficial deverá ser solicitada à Biblioteca pelo aluno após a apresentação.



SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE ESTRUTURAS DO TIPO PEROVSKITA: CaTiO_3 E $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

Icoana Laís Leitão Mascarenhas Martins

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 08/12/2020 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof.^a Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA
Orientadora

Prof.^a Dra. Jerusa Goes Aragão Santana, UFAL
Membro Convidado

Prof. Dr. Emerson Roberto Santos, EPUSP
Membro Convidado

Brasília, DF
2020

Dedico este trabalho aos meus pais (Lourenço e Eva) e meu irmão Ígor Pedro

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força e coragem durante a caminhada acadêmica. Aos meus pais por sempre estarem presentes e por me apoiarem durante essa jornada, por toda paciência e compreensão com relação à minha escolha no curso de Engenharia de Energia.

Ao meu irmão Igor Pedro que muitas vezes me ajudou e me deu apoio nas disciplinas que envolviam programação e durante o curso também. Aos meus irmãos Sônia e Paulo que desde a escolha do curso me apoiaram e incentivaram durante o curso. Ao meu namorado Benjamin pelo apoio nesta fase final de curso.

Aos meus amigos que inúmeras vezes me escutaram nos momentos alegres e triste nessa caminhada, além das palavras de apoio e incentivo, em especial ao meu amigo José Jimenes que contribuiu de certa forma na escolha do curso de Engenharia de Energia. Gostaria de agradecer também aos amigos, Pedro Augusto, Kesia Ramos, Ana Carolina, Eduardo Barbosa, Alan Pawlak, Maria Clara, Diego Hilarino, Caio Benevides, Josyane Alves, Lan Brandão, Kelly Curie e Daniel Garcia.

Aos meus colegas de curso em especial à Vanessa Lacerda e Diego Cardoso que me ajudaram para conclusão deste trabalho, principalmente à Vanessa por toda paciência e idas ao laboratório me ajudando na realização das sínteses.

Agradeço à Professora orientadora Dra. Pilar por toda orientação, paciência, incentivo e ensinamentos durante o período acadêmico, principalmente no período de iniciação científica.

Agradeço ao apoio do Daniel Garcia, do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), pela disposição e ajuda nas análises de raio-X, necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao apoio do André Luiz da Silva, do Laboratório de Processamento Cerâmico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela disposição e ajuda nas análises S_{BET} , necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas de sala e professores da Universidade de Brasília do Campus Darcy Ribeiro e Gama que forneceram bons ensinamentos durante cada etapa do curso.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), que a partir do projeto de Células Solares Orgânicas de ITI-A (Iniciação Tecnológica e Industrial), processos nº 408108/2013-4 e 184865/2014-0, pelo financiamento do projeto de pesquisa, possibilitando o estudo de novos materiais semicondutores para composição de células solares, resultando no desenvolvimento deste trabalho de Conclusão de Curso.

Agradeço ao Professor Ermir Brito, do Laboratório de Terras Raras do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por disponibilizar as Terras Raras utilizadas na parte experimental deste trabalho.

“Às vezes, são as pessoas que ninguém espera nada, que fazem as coisas que ninguém consegue imaginar”. (Alan Turing)

RESUMO

Células Solares Orgânicas são baseadas em materiais semicondutores, como ZnO e TiO₂ que são amplamente explorados na literatura, mas ainda precisa-se aumentar sua eficiência. Recentes estudos realizados na Universidade de Stanford-USA a respeito das estruturas do tipo Perovskita, como material semiconductor apresenta-se como promissores na aplicação de células solares, visto que a Perovskita consegue absorver luz de uma forma muito mais eficiente, além de diminuir custos no processo de fabricação quando comparada com as células convencionais policristalina e monocristalino. Amostras de Titanato de Cálcio (CaTiO₃) e Titanato de Bismuto (Bi₄Ti₃O₁₂) foram preparadas por diferentes rotas de obtenção, sendo: reação do estado sólido, co-precipitação, método *Pechini* e sol-gel. O objetivo é utilizar as amostras preparadas para substituir o silício na composição das células existentes nos painéis fotovoltaicos, de modo a diminuir o custo de fabricação da placa solar. Teste de caracterização morfológica foram realizadas como: espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia no ultravioleta (UV-Vis), difração de raio-X (DRX) e medição área superficial (S_{BET}). Os resultados obtidos para o Titanato de Cálcio (CaTiO₃) correspondem à estrutura do tipo Perovskita conforme difratograma de raios-X; enquanto as amostras sintetizadas para a obtenção de Titanato de Bismuto, as estruturas cristalinas correspondentes foram de Tetratitanato de Bismuto (Bi₂Ti₄O₁₁), rutila e anastase, não correspondendo a estrutura cristalina de perovskitas de acordo a literatura, mas apresentaram áreas superficiais melhores que os demais compostos. Finalmente foram conformadas 12 células solares com os materiais obtidos, observando-se que a maior tensão gerada entre as estruturas montadas: Vidro/SnO₂-F/CaTiO₃ (*Pechini*)/Grafeno/Bromocresol Green (corante sintético) e Vidro/FTO apresentou tensão elétrica de 700±0,15 mV, e na célula conformada por: Vidro/ SnO₂-F/CaTiO₃ (Sol-Gel) /Grafeno/Clorofila (corante natural) e Vidro/FTO apresentou tensão elétrica de 412±0,34 mV. Verificou-se que a adição da camada de grafeno na estrutura aumenta a condutividade elétrica e a eficiência da célula solar.

Palavras-chave: grafeno, células solares, Perovskita, CaTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂.

ABSTRACT

Organic solar cells are based on semiconductor materials such as ZnO and TiO₂ which are widely explored in the literature, but still need to increase their efficiency. Recent studies at Stanford-USA University regarding Perovskite type structures as a semiconductor material show promise in the application of solar cells, since Perovskite can absorb light in a much more efficient way, besides reducing costs in the manufacturing process when compared to conventional polycrystalline and monocrystalline cells. Samples of Calcium Titanate (CaTiO₃) and Bismuth Titanate (Bi₄Ti₃O₁₂) were prepared by different routes of obtaining, being solid state reaction, co-precipitation, *Pechini* method and sol-gel. The objective is to use the samples prepared to replace the silicon in the composition of the cells existing in the photovoltaic panels, to reduce the manufacturing cost of the solar panel. Morphological characterization tests were performed as: infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet spectroscopy (UV-Vis), X-ray diffraction (DRX) and surface area measurement (S_{BET}). The results obtained for Calcium Titanate (CaTiO₃) correspond to the Perovskite type structure according to X-ray diffractometer; while the samples synthesized to obtain Bismuth Titanate, the corresponding crystalline structures were Bismuth Tetratitanate (Bi₂Ti₄O₁₁), rutile and anatase, not corresponding to the perovskite crystalline structure according to the literature but showed better surface areas than the other compounds. Finally, 12 solar cells were conformed with the obtained materials, observing that the highest voltage generated among the assembled structures: Glass/SnO₂-F/CaTiO₃ (*Pechini*)/Grafeno/Bromocresol Green (synthetic dye) and Glass/FTO had an electrical voltage of 700±0,15 mV, and in the cell conformed by: Glass/ SnO₂-F/CaTiO₃ (Sol-Gel) /Grafeno/ Chlorophyll (natural dye) and Glass/FTO had an electrical voltage of 412±0,34 mV. It was verified that the addition of the graphene layer in the structure increases the electrical conductivity and the efficiency of the solar cell.

Keywords: graphene, solar cells, perovskite, CaTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- ESQUEMA BÁSICO DE UMA CÉLULA FOTOVOLTAICA.	12
FIGURA 2- DIAGRAMA DE ENERGIA DE UMA CSNS	13
FIGURA 3- (A) ESTRUTURA DA PEROVSKITA CÚBICA ABC ₃ ; (B) POSSÍVEL COMBINAÇÃO DE ELEMENTOS QUE PODEM OCUPAR SÍTIOS NA GRADE CRISTALINA DE PEROVSKITA.	15
FIGURA 4- (A) ESTRUTURA DA PEROVSKITA ABX ₃ MOSTRANDO O SÍTIO OCTAÉDRICO BX ₆ E O MAIOR CÁTION A OCUPANDO O SÍTIO CUBO-OCTAÉDRICO; (B) CÉLULA UNITÁRIA DA PEROVSKITA CÚBICA CH ₃ NH ₃ PbI ₃	15
FIGURA 5- FLUXOGRAMA REFERENTE ÀS PRINCIPAIS ETAPAS ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS SEGUNDO CESCONETO (2017).	17
FIGURA 6- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UM MATERIAL E MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DO GAP ÓPTICO.....	21
FIGURA 7- MÉTODOS UTILIZADO PARA A SÍNTESES DOS MATERIAIS	24
FIGURA 8- ESQUEMA PARA SÍNTESE POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	25
FIGURA 9- ESQUEMA SÍNTESE POR CO-PRECIPTAÇÃO UTILIZANDO NITRATO DE BISMUTO E DIÓXIDO DE TITÂNIO.	27
FIGURA 10- ESQUEMA SÍNTESE POR CO-PRECIPTAÇÃO UTILIZANDO ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO.	28
FIGURA 11- ESQUEMA MÉTODO PECHINI PARA OBTENÇÃO DE CATiO ₃	30
FIGURA 12- ESQUEMA MÉTODO SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DE CATiO ₃	31
FIGURA 13- (A) EQUIPAMENTO DE UV-VIS DO LABORATÓRIO DE NANOPARTÍCULAS (N-TEC) DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA- CAMPUS GAMA; (B) ACESSÓRIO PARA ANÁLISE DE SÓLIDO.	31
FIGURA 14- (A) EQUIPAMENTO FTIR DO LABORATÓRIO DE NANOPARTÍCULAS (N-TEC) DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA- CAMPUS GAMA; (B) ACESSÓRIO PARA ANÁLISE DE AMOSTRAS SÓLIDAS.....	32
FIGURA 15- EQUIPAMENTO UTILIZADO NA CARACTERIZAÇÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO LABORATÓRIO DE QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E NANOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.....	33
FIGURA 16- DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO NO LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO CERÂMICO (A) SISTEMA DE PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS VACPREP061 (B) ANALISADOR DE ÁREA DE SUPERFÍCIE <i>MICROMETRICS GEMINI III2375</i>	33
FIGURA 17- CONFORMAÇÃO DA CÉLULA SOLAR.	34
FIGURA 18- MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFORMAÇÃO DA CÉLULA SOLAR.....	35
FIGURA 19- (A) DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CATiO ₃ ; (B) ESTRUTURA CRISTALINA DO CATiO ₃	36
FIGURA 20- (A) DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CA _{0,99} ER _{0,005} TM _{0,005} TiO ₃ ; (B) ESTRUTURA CRISTALINA DO CA _{0,99} ER _{0,005} TM _{0,005} TiO ₃	37
FIGURA 21- (A) DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO Bi ₂ Tl ₄ O ₁₁ A 600 °C; (B) ESTRUTURA CRISTALINA DO Bi ₂ Tl ₄ O ₁₁ A 600 °C.	38
FIGURA 22- (A) DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ A 1100 °C; (B) ESTRUTURA CRISTALINA DA AMOSTRA DO Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ A 1100 °C.....	39
FIGURA 23- DIFRATOGRAMA DE RAIOS- X DO MÉTODO CO-PRECIPITAÇÃO (Bi/Ti); (B) ESTRUTURA CRISTALINA DO MÉTODO CO-PRECIPITAÇÃO (Bi/Ti).....	40
FIGURA 24- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X AMOSTRA 2 CO-PRECIPITAÇÃO.	40
FIGURA 25- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA A AMOSTRA CATiO ₃	41
FIGURA 26- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA A AMOSTRA CA _{0,99} ER _{0,005} TM _{0,005} TiO ₃	42

FIGURA 27- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA A AMOSTRA $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ A 600 °C.	42
FIGURA 28- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA A AMOSTRA $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ A 1100°C.	43
FIGURA 29-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA O TITANATO DE BISMUTO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO- Ti/Bi (1:1).	43
FIGURA 30-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA O TITANATO DE BISMUTO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO- Ti/Bi (1,4:1).	44
FIGURA 31-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA O TITANATO DE BISMUTO PELO MÉTODO PECHINI.	45
FIGURA 32-ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA O TITANATO DE BISMUTO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO.	45
FIGURA 33- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA O TITANATO CÁLCIO PELO MÉTODO <i>PECHINI</i>	46
FIGURA 34- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA O TITANATO CÁLCIO PELO MÉTODO SOL-GEL.	47
FIGURA 35-MEDIÇÃO DA TENSÃO EM CIRCUITO ABERTO.	49
FIGURA 36-CONFORMAÇÃO DA CÉLULA SOLAR UTILIZANDO TITANATO DE CÁLCIO OU TITANATO DE BISMUTO.	50
FIGURA 37- ESPECTRO DE UV-VIS.	56
FIGURA 38- ESPECTRO DE UV-VIS.	57
FIGURA 39- ESPECTRO DE UV-VIS.	57
FIGURA 40-- ESPECTRO DE UV-VIS.	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PREÇO DO SILÍCIO COM DIFERENTES GRAUS DE PUREZA	9
TABELA 2- MATERIAIS INICIAIS E ALGUMAS DE SUAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.	18
TABELA 3-- LISTA DE REAGENTES PARA OBTENÇÃO DAS SÍNTESES.	23
TABELA 4- DADOS DO PARÂMETRO DA CÉLULA, TAMANHO DA ARESTA E VOLUME DA CÉLULA CA _{0,99} ER _{0,005} TM _{0,005} TiO ₃	37
TABELA 5- DADOS DO PARÂMETRO DA CÉLULA, TAMANHO DA ARESTA E VOLUME DA CÉLULA Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁ A 600°C.	38
TABELA 6- DADOS DO PARÂMETRO DA CÉLULA, TAMANHO DA ARESTA E VOLUME DA CÉLULA Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ A 1100 °C.	39
TABELA 7- DADOS DO PARÂMETRO DA CÉLULA, TAMANHO DA ARESTA E VOLUME DO MÉTODO CO-PRECIPITAÇÃO (Bi/Ti).....	40
TABELA 8- VALORES DE ENERGIA DO BAND GAP E O COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.	48
TABELA 9- ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA SBET	48
TABELA 10- TENSÃO MENSURADA DAS CÉLULAS SOLARES	50

LISTA DE ABREVIATURAS

Bi- Bismuto

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - Titanato de Bismuto

BC- Banda de Condução

BV- Bande de Valência

CaTiO_3 - Titanato de Cálcio

CNPq- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CSNS- Células Solares Nanocristalinas Sensibilizadas

CSO- Células Solares Orgânicas

CTO- Titanato de Cálcio

DMA-Dimetilamina

DMF-Dimetilformamida

DMSO- Dimetilsufóxido

DRIFT- Difusa Refletância

DRX- Difração de Raio-X

Egap- Energia *gap*

FA-Formamidínio

FTIR- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier⁷

MA-Metilamônio

MAI- metilamônio

PV- Células Fotovoltaicas

SBET – Método *Brunauer-Emmett-Teller* para determinação de área superficial

SnO_2 - Dióxido de Estanho

Ti- Titânio

TiO_2 - Dióxido de Titânio

TR- Terras Raras

UV-Vis- Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	9
1.2 JUSTIFICATIVA	10
1.3 OBJETIVO	10
1.3.1 OBJETIVO GERAL.....	10
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	11
2.1 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	11
2.1 CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA	14
2.2 SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DE PEROVSKITA	16
2.2.1 SÍNTESE POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	16
2.2.2 SÍNTESE PECHINI PARA OBTENÇÃO DO TITANATO DE CÁLCIO.....	17
2.2.3 SÍNTESE SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO	18
2.2.4 SÍNTESE POR CO-PRECIPITAÇÃO TITANATO DE BISMUTO	19
2.2.5 SÍNTESE MÉTODO PECHINI PARA OBTENÇÃO DO TITANATO DE BISMUTO	19
2.3 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARATERIZAÇÃO	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 MATERIAIS	23
3.2 SÍNTESE TITANATO DE CÁLCIO E TITANATO DE BISMUTO POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO	24
3.3 SÍNTESE POR CO-PRECIPITAÇÃO	26
3.4 SÍNTESE PELO MÉTODO DE PECHINI	29
3.5 SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL.....	30
3.6 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS.....	31
3.6.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRA-VIOLETA (UV-Vis)	31
3.6.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (FTIR)	32
3.6.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	32
3.6.4 SOFTWARE VESTA.....	33
3.6.5 MÉTODO SBET	33
3.7 CONFORMAÇÃO DA CÉLULA DE PEROVSKITA	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	35

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 41	
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-Vis).....	47
4.4 MÉTODO S_{BET}	48
4.5 TESTES DAS CÉLULAS SOLARES	49
5. CONCLUSÃO.....	51
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
7. ANEXO A.....	56
8. ANEXO B.....	59

1. INTRODUÇÃO

1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Células solares orgânicas (CSCS), ou, também, conhecidas como células fotovoltaicas (OPV) tem a função de converter energia solar em energia elétrica, sendo que esta fonte de energia poderia compor e diversificar a matriz energética brasileira. Um dos desafios para que esta fonte de energia possa compor a matriz energética, de modo mais amplo, é competir o alto custo dos painéis fotovoltaicos com silício, principal material constituinte em uma célula solar inorgânica que devido ao seu grau de purificação para fabricação das células solares convencionais, impacta diretamente no preço final do produto, como pode ser observado na Tabela 1, a partir do tipo de silício é possível analisar o preço estimado em dólares por quilograma, sendo assim o preço do silício tipo lâmina que é o utilizado na fabricação dos painéis fotovoltaicos chega a ser mil vezes mais caro que o silício metalúrgico.

Tabela 1- Preço do silício com diferentes graus de pureza

Tipo de Silício	Pureza (% em massa)	Preço aprox. (dólares/kg)
Metalúrgico	98,00 a 99,99	1
Metalúrgico melhorado	99,00 a 99,99	2
Eletrônico multicristal	Acima de 99,9999	100
Eletrônico monocristal	Acima de 99,9999	500
Lâmina	Acima de 99,9999	1.000 a 4.000

Fonte:CGEE,2009

Segundo Gama (2014) o incentivo governamental para o aumento da produção de painéis solares, contribuiu para o crescimento de pesquisas em energia fotovoltaica nos próximos anos, dentre elas a CSO que é composta por uma estrutura em camadas finas empilhadas, onde a partir de polímeros condutores que absorvem a luz solar, transformam energia luminosa em elétrica, de forma mais econômica. Ao se estudar novos materiais, se percebeu que ao produzir uma CSO, a eficiência da mesma não chega próxima a eficiência das células de silício, desse modo se espera que ao adicionar novos materiais semicondutores como Perovskita, possa aumentar a eficiência da célula solar orgânica, de modo que se reduza o preço final de fabricação do painel fotovoltaico.

1.2 JUSTIFICATIVA

Para aumentar a eficiência das células solares orgânicas é necessário realizar um estudo de materiais semicondutores. O Laboratório de Nanotecnologia da Universidade de Brasília-Faculdade do Gama desenvolve Células Solares Orgânicas, Projeto financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo 408108/2013-4, para conversão de energia solar em energia elétrica. Essas células são conhecidas como células de terceira geração, pois visam encontrar materiais mais baratos e eficientes para substituição do silício nos painéis fotovoltaicos tradicionais.

No laboratório são desenvolvidas células solares orgânicas com corantes naturais, compostas por: Vidro/ SnO₂-F/ TiO₂/ Grafeno/ corante, sendo o corante extraído de couve-flor. A célula solar com a estrutura Vidro/ SnO₂-F /TiO₂/Grafeno/corante de couve-flor possui eficiência de 0,75% (Martins *et al*, 2018). Espera-se aumentar a eficiência desta célula adicionando entre as camadas de FTO e grafeno, o semicondutor de estrutura de tipo Perovskita, que possui capacidade de reabsorver fótons gerados dentro da própria célula.

Segundo Silva (2016), as estruturas do tipo Perovskita são baseadas em haletos orgânicos-inorgânicos, além de ter característica ferromagnética, ferroelétrica, luminescência e supercondutividade. A estrutura do tipo Perovskita consegue absorver melhor a luz gerando mais energia no interior do filme. Além do mais, as células de estrutura do tipo Perovskita possuem custo de fabricação menor, quando comparada com a célula solar de silício.

1.3 OBJETIVO

1.3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar estrutura do tipo Perovskita de Titanato de Cálcio (CaTiO₃) e Titanato de Bismuto (Bi₄Ti₃O₁₂) para aumentar a eficiência da Célula Solar de conformação Vidro/TiO₂/Grafeno/Clorofila, substituindo o TiO₂ pela estrutura do tipo Perovskita de CaTiO₃ ou Bi₄Ti₃O₁₂.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar Perovskita de CaTiO_3 e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ por reação no estado sólido e método *Pechini*;
- Sintetizar Perovskita $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pelo método de co-precipitação;
- Sintetizar Perovskita de CaTiO_3 pelo método sol-gel.
- Caracterizar as estruturas do tipo Perovskita obtida pelas técnicas: FTIR, UV-Vis, DRX e S_{BET} .

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

As células fotovoltaicas são baseadas no efeito fotovoltaico. O físico *Edmond Becquerel* em 1839 observou em laboratório que certos materiais quando expostos a luz solar produziam uma pequena quantidade de corrente elétrica, denominando como efeito fotovoltaico. Em 1883, *Charles Fritts* desenvolveu a primeira célula fotovoltaica que apresentou menos de 1% de eficiência, sendo esta aprimorada décadas depois. Em 1954, o Laboratório *Bells* fabricou sua primeira célula de silício com eficiência de 6%, sendo esta comercializada um ano depois. (Luque; Hegedus, 2003)

A capacidade das células solares converterem luz solar em energia elétrica se deve ao fato da junção que existe entre os semicondutores, ou seja, o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor-eletrólito. O funcionamento da célula (Figura 1) consiste na absorção da luz solar. Essa absorção excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução, havendo uma separação de cargas que gera um campo elétrico no interior da célula. As células são formadas por junções *p-n*, ou seja, íons positivos (*p*) e íons negativos (*n*), movendo os elétrons para o lado positivo e os buracos para o negativo. Esse fluxo de elétrons e buracos, faz com que as camadas do semicondutor se comportem como uma bateria, o que resulta em um campo elétrico. O campo elétrico é responsável pela movimentação dos elétrons do semicondutor que os deixa disponíveis para o circuito elétrico. Ao mesmo tempo que ocorre essa movimentação, as vacâncias migram para a direção oposta dos elétrons. (Luque; Hegedus, 2003)

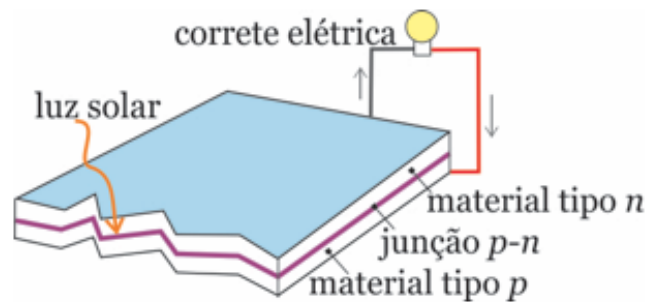


Figura 1- Esquema básico de uma célula fotovoltaica.
Fonte: Garuzzi; Romero,2017

Desse modo para que o efeito fotovoltaico ocorra é necessário um material semicondutor, para que haja uma difusão de elétrons da região *n* para a região *p*. Segundo *Juste* (2008) para a escolha do material semicondutor são analisadas duas faixas de níveis: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), pois entre essas duas faixas existe uma banda proibida ou *bandgap* (BG). O TiO_2 e o SnO_2 são materiais semicondutores utilizados para aumentar a eficiência da célula, devido possuírem absorção de energia também na região ultravioleta, além do mais se começou a utilizar corantes que absorvam energias nas regiões visível e infravermelho com o objetivo de aumentar a eficiência.

Segundo *Nogueira* (2001), as células solares podem ser montadas com diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, tendo suas vantagens e desvantagens para cada matéria usado. Além disso, as células solares podem ser divididas em 4 categorias:

- Células Solares de Silício Cristalino;
- Células Solares de Filmes Finos;
- Células Solares Orgânicas;
- Células Solares Nanocristalinas de TiO_2 sensibilizada por corante (CSNS).

As células solares de silício cristalino foram as primeiras a terem mercado comercial, além do mais, esta célula é formada por dois tipos diferentes de cristal, sendo uma constituída de silício monocristalino que tem alta eficiência e outra de silício policristalino de baixa eficiência.

As células solares de filmes finos surgiram com o objetivo de aumentar a eficiência das células de silício, pois ao se ter camadas finas com outros materiais se espera que a eficiência aumente. As células solares orgânicas surgiram com o objetivo de diminuir o custo de fabricação das células solares tradicionais de silício, além da possibilidade de montar com substrato plástico. (*Nogueira*,2001)

Nas células solares nano-cristalinas de TiO_2 sensibilizada por corante (Figura 2), se espera um melhor aproveitamento do espectro solar. *Aginaldo et al.* (2006) descreve as reações que

ocorrem dentro do eletrólito no processo de oxirredução da seguinte maneira: a luz que incide sobre a célula excita os elétrons do corante que, são, então injetados da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 . A quantidade de energia necessária para injetar um elétron na banda de condução do TiO_2 é de 3 eV. Dessa forma, o pigmento orgânico absorve fótons na banda proibida, entre a banda de valência e a banda de condução do TiO_2 . Assim, o corante permite que os elétrons sejam injetados no substrato contendo TiO_2 através da incidência de luz visível.

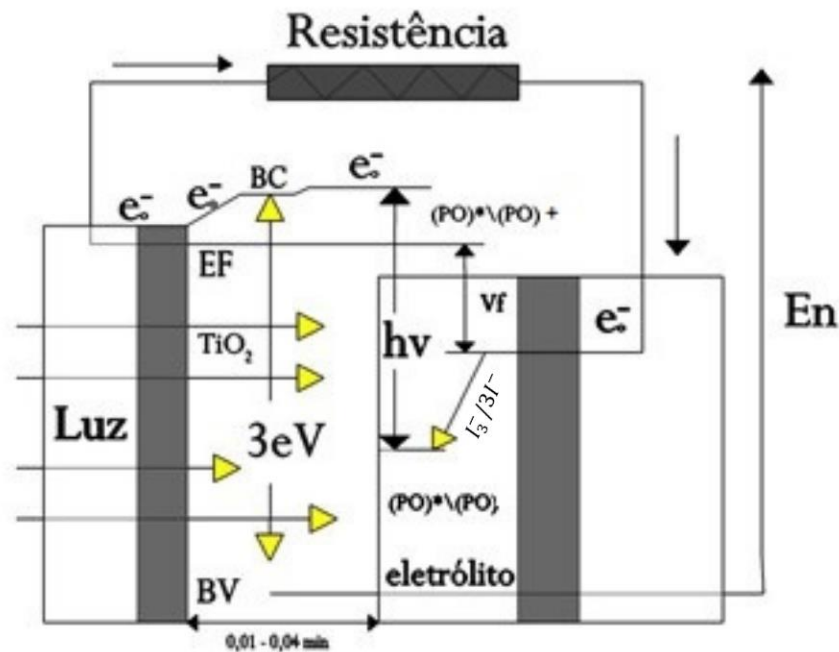
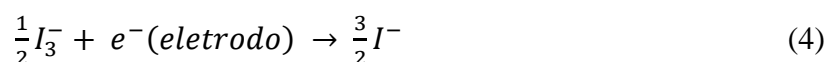
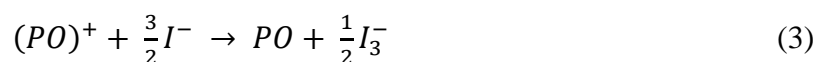
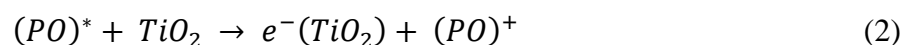
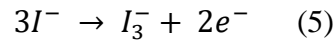


Figura 2- Diagrama de Energia de uma CSNS
Fonte: Elaborado pelo autor

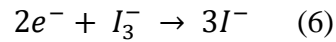
Quando um elétron salta para a banda de condução do TiO_2 , o mesmo deixa um buraco no pigmento orgânico (PO) que é preenchido pelos elétrons que estão no eletrólito $(PO)^+$. Desse modo, os íons de iodo (I^-) doam elétrons para o pigmento, oxidando-se para (I_3^-) . No eletrodo positivo, os elétrons percorrem um circuito externo provocando a redução em sentido inverso, isto é, o I_3^- é convertido para $3I^-$. Esse processo de oxirredução da célula pode ser representado pelas seguintes equações (Azevedo; Cunha, 2002):



Onde PO é utilizado para indicar o corante. Para o eletrodo negativo(cátodo) temos a reação:



No eletrodo positivo(ânodo), temos a reação inversa:



Um dos fatores limitadores na conversão de energia solar em energia elétrica em uma célula solar sensibilizada por corante é a separação de cargas. A recombinação de cargas ocorre no eletrodo negativo, inverso da equação (5), entre os elétrons que estão na superfície nanoporosa de TiO_2 e os íons de tri-iodeto, I_3^- , antes mesmo dos elétrons deixarem o semicondutor e caminharem para um circuito externo.

2.1 CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA

As células solares de Perovskita (CSPs) são baseadas em haletos orgânicos-inorgânicos sendo um material semicondutor promissor para aumentar a eficiência das células solares. O químico alemão *Gustav Rose* foi quem descobriu o minério Perovskita ($CaTiO_3$), mas em 1839 o mineralogista russo *Lev Alexeievitch Perovsky* conseguiu obter em laboratório uma estrutura sintética similar do minério natural, passando assim esse minério sendo chamado de perovskita. (Salman; Hussain; Bakr, 2016)

A fórmula geral da Perovskita é ABX_3 , em que A e B são cátions, e X é um ânion, podendo ser um íon óxido O^{2-} ou íons haletos (Cl^- , Br^- , F^-). A estrutura cristalina da perovskita é cúbica e apesar de sua estrutura ser simples as posições A e B pode acomodar diversos elementos da tabela periódica, como pode ser visto na Figura 3. Outro fator que pode influenciar na estrutura da perovskita é a temperatura de transição, podendo ocorrer de ortorrômbica a tetragonal. (Silva, 2016)

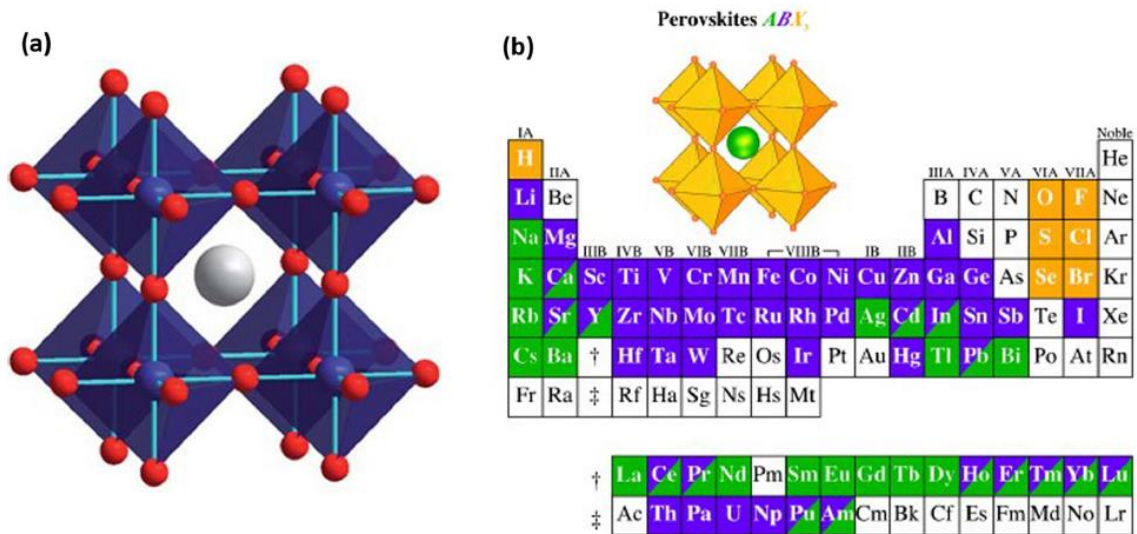


Figura 3- (a) estrutura da Perovskita cúbica ABC_3 ; (b) Possível combinação de elementos que podem ocupar sítios na grade cristalina de Perovskita.

Fonte: (Silva,2016).

Segundo Silva (2016), o tipo de perovskita que mais se utiliza para as células solares é a que tem a formulação ABX_3 , pois os cátions A ($CH_3NH_3^+$, $C_2H_5NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$) orgânicos são mais eletropositivos quando comparados aos cátions B, que são tipicamente íons metálicos bivalentes (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Eu^{2+} , Cu^{2+} , etc.). O cátion A ocupa um sítio cubo-octaédrico compartilhado com doze ânions X, localizado entre oito unidades octaédricas BX_6 , enquanto o cátion B está estabilizado em um sítio octaédrico compartilhado com seis ânions.

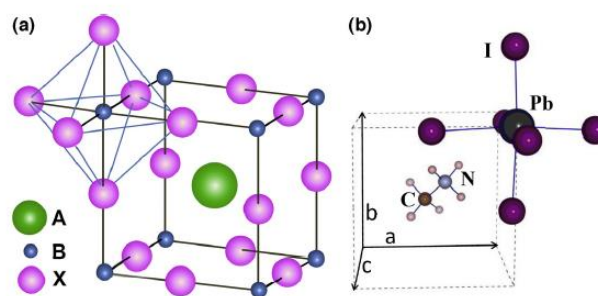


Figura 4- (a) Estrutura da Perovskita ABX_3 mostrando o sítio octaédrico BX_6 e o maior cátion A ocupando o sítio cubo-octaédrico; (b) célula unitária da Perovskita cúbica $CH_3NH_3PbI_3$.

Fonte: (Silva,2016).

Um dos fatores que influencia na eficiência da Perovskita em células solares é a qualidade do filme, ou seja, é necessário ter compreensão do mecanismo de formação do filme e no processamento de materiais para Perovskita. A deposição do material se baseia na

combinação de um composto orgânico, iodeto de metilamônio (MAI) com um componente inorgânico, como o iodeto ou cloreto de chumbo para poder formar a Perovskita. (Silva,2016)

Segundo *Carlorena* (2015) para a preparação da síntese da Perovskita de filme fino existe dois métodos:

1. Neste método se prepara uma dissolução precursora misturando BX_2 ($B = Pb, Sn; X = I, Br, Cl$) e AX ($A = MA, FA; X = I, Br, Cl$) em pó em um solvente polar (DMF, DMA, DMSO) a uma elevada temperatura, em agitação por algumas horas até conseguir uma dissolução cristalina, sendo depositada via *spin-coating* em um substrato com camada de TiO_2 .
2. O segundo método consiste na preparação de uma dissolução precursora de PbI_2 em DMF que é depositada por *spin-coating* em uma lâmina de TiO_2 e posteriormente transformada em Perovskita. Este tipo de deposição apresenta um melhor controle de reprodução e permite uma melhor infiltração da Perovskita nos poros do TiO_2 .

2.2 SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DE PEROVSKITA

Nesta seção será descrita os métodos encontrados na literatura para obtenção de estruturas do tipo perovskita, sendo eles reação de estado sólido, co-precipitação, sol-gel e método Pechini, estes métodos serão mostrados.

2.2.1 SÍNTESE POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Segundo Queiroz (2016) as reações químicas entre os materiais sólidos iniciais, geralmente sob a forma de pós, são comuns para a produção de óxidos complexos, tais como titanatos, ferritas e silicatos. Seguindo o tradicional método de síntese no estado sólido, a síntese e a dopagem da Perovskita CTO (titanato de cálcio), foi feita a partir dos materiais iniciais, $Ca(OH)_2$, TiO_2 , ErO_3 e Yb_2O_3 pesados e moídos em moinhos de bolas de alta energia, por 30 minutos a 250 rpm, o objetivo é que ocorra apenas a homogeneização dos materiais em adquirir estrutura cristalina.

Após esse processo, se faz a calcinação em forno tipo mufla, para tratamento térmico a $1100^\circ C$ por 6 h com patamar de $400^\circ C$ por 1 h e taxa de aquecimento $5^\circ C / min$. Fixou-se a concentração da terra rara ErO_3 em 1% e Yb_2O_3 na concentração de 1%, Z refere ao valor da quantidade de H_2O adquirida na reação abaixo:



O processo de sinterização ocorreu em meio atmosférico, procedeu-se primeiramente a preparação das pastilhas, onde o pó obtido após a etapa de calcinação, foi desagregado em um almofariz de Ágata. Em seguida, as amostras foram prensadas de forma manual em um almofariz para sinterização a uma temperatura de 1100 °C por 4 h e patamar de 400 °C por 1 h com taxa de 5 °C/min. (Queiroz, 2016).

2.2.2 SÍNTESE PECHINI PARA OBTENÇÃO DO TITANATO DE CÁLCIO

Cesconeto (2017) relata que o método consiste na formação de um complexo entre ácido hidrocarboxílico e cátions dissolvidos como sais em solução aquosa, a partir de um complexo que é misturado a um poliácido, sendo aquecido de 80 °C a 110 °C com obtenção de uma solução levemente transparente, sendo feito um controle da estequiometria, morfologia do pó e a pureza da fase, o que torna este método viável. O objetivo deste método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica, e a principal desvantagem é o fato de que o aquecimento necessário para a liberação de toda matéria orgânica, pode ocasionar o crescimento particulado, na Figura 5 é possível observar às principais etapas experimentais envolvidas na síntese das nanopartículas.

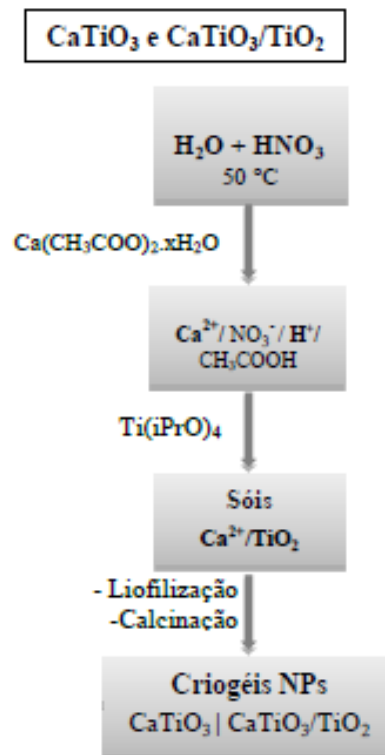


Figura 5- Fluxograma referente às principais etapas envolvidas na síntese de nanopartículas segundo Cesconeto (2017).

Fonte: Cesconeto (2017).

A partir do fluxograma, se preparou uma solução ácida de HNO_3 em um Erlenmeyer, sendo posto em um banho térmico de água a 50°C e agitação constante de aproximadamente 300 rpm, sendo adicionada os sós de $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ ao acetato de cálcio, após solubilização dos acetatos adicionou-se o isopropóxido de titânio (IV) lentamente à solução a temperatura de 50°C . Em seguida o Erlenmeyer foi vedado e colocado em um refrigerador, de modo a minimizar a agregação das partículas e manter a estabilidade ou evitar possível degradação. Além disso, foram preparados criogéis que foram obtidos a partir do congelamento dos sós com nitrogênio líquido, em um rotovapor seguido de liofilização por 24 h e calcinado em forno mufla com temperatura máxima de 1100°C para o estudo de fotocatalise (Cesconeto, 2017).

2.2.3 SÍNTESE SOL-GEL PARA OBTENÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO

Para obtenção do precursor polimérico de CaTiO_3 Carmo (2011) utilizou os materiais da Tabela 2, sendo dissolvidos em uma solução ácida, com a proporção utilizando 20 partes de água deionizada para 1 de HNO_3 sob forte agitação por aproximadamente 20 minutos. Após os materiais iniciais estarem totalmente dissolvidos, eles foram adicionados lentamente a uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol, com razão molar de 1 mol de metal para 3 moles de ácido cítrico e 6 moles de etilenoglicol, permanecendo sob agitação por 30 minutos aproximadamente. A solução foi aquecida em uma chapa aquecedora com agitador magnético para formação de uma solução em forma de polímero.

Tabela 2- Materiais iniciais e algumas de suas características físico-químicas.

Material	Fórmula	Cor	Estrutura cristalina	Densidade (g/cm^3)	Temperatura de fusão ($^\circ\text{C}$)
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	branca	ortorrômbica	3,70	1100
Óxido de titânio IV	TiO_2	branca	triclínica	4,95	1830
Carbonato de cálcio	CaCO_3	branca	romboédrica	2,93	800
Óxido de ferro III	Fe_2O_3	vermelha	romboédrica	5,20	1538
Isopropóxido de titânio IV	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	incolor	-	0,96	-
Nitrato de ferro III	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	vermelha	-	1,68	47,20

Fonte: Carmo (2011).

Após a obtenção do gel, formado por um termoplástico viscoso, a solução é colocada em um forno com os seguintes tratamentos térmicos 200 °C por 2 h + 250 °C por 2 h + 300 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 15 °C/min. A segunda queima, foi feita na temperatura de formação de fase de cada composto, sendo o tempo de patamar de 5 h e taxa de aquecimento de 5 °C/min.

2.2.4 SÍNTESE POR CO-PRECIPITAÇÃO TITANATO DE BISMUTO

Segundo *Noureldine* (2016), o pó de Titanato de Bismuto pode ser obtido pelo método da co-precipitação, dissolve-se 10 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 25 ml de ácido acético por 3 h à temperatura ambiente, até se obter uma solução limpa. O isopropóxido de titânio foi adicionado para ajustar a razão molar inicial Ti / Bi para valor 0,75 para obter estrutura semelhantes à perovskita. Depois de 5 minutos, adiciona-se 33 ml de hidróxido de amônio para obter pH com valor aproximado a 7, formando um precipitado de cor branca. Após formação do precipitado, a solução é lavada com água Milli-Q ($\sim 18\text{M}\Omega$) e filtrada a vácuo. Em seguida, o precipitado é aquecido à 90 °C por 24 h, sendo obtido um sólido, o qual é macerado em um almofariz e submetido a tratado térmico em um forno à temperatura 700 °C por 16 h de forma que se tenha uma estrutura tipo Perovskita.

2.2.5 SÍNTESE MÉTODO PECHINI PARA OBTENÇÃO DO TITANATO DE BISMUTO

Aguiar (2009) preparou o citrato metálico a partir do isopropóxido de titânio, nitrato de bismuto e óxido de nióbio, sendo estequiometricamente preparado a partir de 1 mol de metal (M), 4 mol de ácido cítrico (AC) e 16 mol de etilenoglicol (EG) e em seguida, os citratos dos metais foram estequiometricamente pesados em balança analítica.

Para obtenção do citrato de nióbio, Aguiar (2009) partiu do óxido de nióbio, dispersando o material em ácido fluorídrico formando uma solução leitosa, passando por decantação, seguida de várias lavagens com água destilada para eliminar o fluoreto, sendo a solução restante basificada formando um precipitado de hidróxido de nióbio, dissolvido em ácido cítrico e etilenoglicol. O citrato de titânio foi preparado pela dissolução de isopropóxido de titânio em etilenoglicol previamente aquecido. Obtendo-se a massa correspondente de ácido cítrico, sob agitação constante, até total dissolução e obtenção final da solução estoque. A solução do citrato de bismuto foi preparada dissolvendo-se nitrato de bismuto pentahidratado em uma quantidade mínima de ácido nítrico, seguida das adições de ácido cítrico e etilenoglicol.

Foi feita uma padronização do precursor polimérico através de uma análise gravimétrica em cadinho de platina, sendo as massas previamente determinadas, como, por exemplo, a massa (m_1), a massa da solução metal (m_2) foi calcinada a 800 °C por 4 h, obtendo um pó fino, que após pesagem passou a ser a massa (m). A partir da diferença da massa ($m-m_1$) resultante do tratamento foi possível calcular a concentração do citrato em termos da massa do metal/massa da solução (Aguiar,2009).

O autor neste método tinha como objetivo obter $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopado com nióbio em diferentes proporções para avaliar o efeito do nióbio como dopante nas propriedades elétrica, dielétricas, ferroelétricas e microestruturais, sendo a parte de interesse deste método somente a obtenção do titanato de bismuto para aplicação em células solares.

2.3 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARATERIZAÇÃO

As técnicas de caracterizações são importantes para fornecer informações vibracionais, cristalográficas, composições químicas, tamanhos, formas e as fases presentes em cada composto obtido durante a realização deste trabalho. Neste trabalho, as técnicas utilizadas para realizar caracterização morfológica foram: Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia de Ultravioleta-Visível, difração de raio-X e método *Brunauer-Emmett-Teller* para determinação da área superficial.

A caracterização por espectroscopia de infravermelho registra a absorbância ou transmitância de uma determinada amostra pelo número de onda (em cm^{-1}) ou comprimento de onda (em nm). Essa caracterização é de maior uso para moléculas orgânicas (Silverstein; Bassler; Morrill, 1991).

A espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) é utilizada para determinação de compostos orgânicos e inorgânicos, ou seja, medida na faixa de regiões onde os comprimentos de onda vão de 190 nm a 800 nm. Quando um determinado material é submetido a uma radiação, a mesma pode ser absorvida por este material, quando isso ocorre uma radiação residual produz um espectro com intervalos, como resultado da absorção de energia, os átomos ou moléculas de baixa energia (estado fundamental) passam para um estado de energia maior (estado excitado). (RSC, 2009) Além do mais, o UV-VIS pode ser utilizado para o cálculo da energia *gap* de um determinado material, pois o processo de absorção começa quando a luz atravessa a superfície do material. Para determinar o *gap* óptico (E_{gap}), se utiliza o acessório de Refletância Difusa (DR), a seguir se determina o comprimento de onda máximo, de forma tangencial, da absorção fundamental (“*edge*”) a partir do ponto de inflexão da curva

de absorvância ($\lambda_{\text{máx}}$), como pode ser observado no espectro da figura 6, e calculado segundo a equação:

$$E_{\text{gap}} = h\nu \quad (7)$$

Onde,

$$\nu = \frac{c}{\lambda_{\text{máx}}} \quad (8)$$

h =Constante de Planck= $6,626 \times 10^{-34}$ kg;

c =velocidade da luz= 3×10^8 m/s;

Substituindo a equação 8 na equação 7, temos que

$$E_{\text{gap}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{máx}}} \quad (9)$$

$$E_{\text{gap}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{máx}}} \quad (10)$$

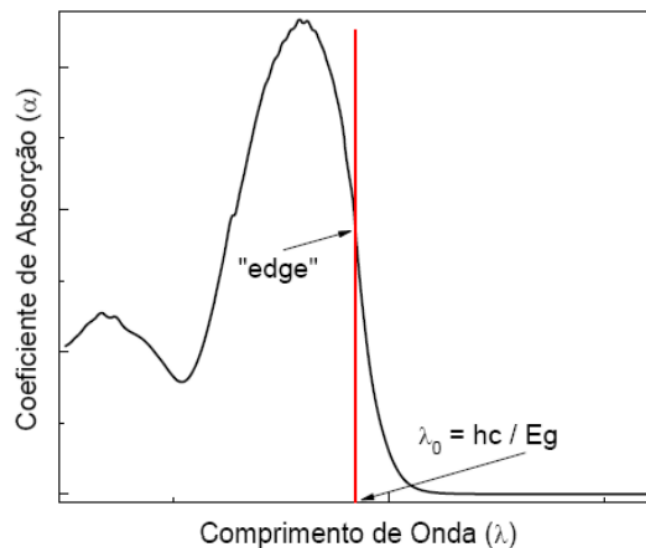


Figura 6- Espectro de absorção de um material e método para determinação do *gap* óptico

Fonte: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0721252_10_cap_03.pdf

Acesso em: 28/6/2018

Segundo Albers *et al* (2002) a técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isso acontece porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos. Desse modo ao incidir um feixe de raios X em um cristal, ele interage com os átomos, ocasionando a difração.

O método *Brunauer-Emmett-Teller* (S_{BET}) possui o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, e serve para medição de área superficial específica de um material.

Segundo *Hostert* (2013), o método S_{BET} é baseado na Teoria de *Langmuir*, a respeito da teoria para o fenômeno de adsorção. A partir dessa teoria foi possível admitir um equilíbrio dinâmico entre adsorção-dessorção, acrescentando algumas hipóteses simplificadoras:

- Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- O calor de adsorção é igual ao calor de condensação;
- Homogeneidade da superfície do sólido, não sendo considerado possíveis distorções no potencial da superfície gerado por defeitos;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para obtenção das estruturas tipo Perovskita (CaTiO_3 , $\text{Ca}_{0,99}\text{Er}_{0,005}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$ e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) foram utilizados os materiais listados na Tabela 3:

Tabela 3-- Lista de Reagentes para obtenção das sínteses.
Fonte: Elaborada pelo autor

REAGENTES PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS DO TIPO PEROVSKITA	
REAGENTES	FORNECEDOR
Hidróxido de Cálcio	Vetec
Dióxido de Titânio	Sigma-Aldrich
Nitrato de Érbio Pentahidratado	Lab. Terras Raras USP
Nitrato de Bismuto Pentahidratado	Educação Inova Ciência
Ácido Acético	Casa da Química
Hidróxido de Amônio	Vetec
Carbonato de Cálcio	ReaPur- Reagente Analítico
Isopropóxido de Titânio	Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	Casa da Química

Para obtenção das estruturas tipo Perovskita foram utilizados alguns métodos (Figura 7) como a de reação no estado sólido, método de co-precipitação, método *Pechini* e método sol-gel a partir de referências como, descritas na seção 2 deste trabalho de conclusão de curso, com algumas modificações adotadas pela infraestrutura e reagentes disponíveis no laboratório.



Figura 7-Métodos utilizado para a sínteses dos materiais
 Fonte: Elaborada pelo autor

3.2 SÍNTESE TITANATO DE CÁLCIO E TITANATO DE BISMUTO POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

a. Obtenção de Titanato de Cálcio

Para a síntese do Titanato de Cálcio (CaTiO_3) se usou o método (Figura 8) da síntese da Perovskita por reação no estado sólido descrito por Queiroz (2016) e feita algumas adaptações. Para obtenção das perovskitas foi feita a seguinte reação para o Titanato de Cálcio puro, considerando a concentração de 100% para 1 mol de cada reagente:



Primeiramente pesou-se 14,7g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 19,96 g TiO_2 em balança analítica, da marca *Adventurer Ohaus*, depois se misturou ambos os materiais em um almofariz para se obter uma melhor homogeneidade de todos os compostos, além de se colocar a mistura em um

recipiente fechado para que ele fosse colocado no ultrassom, da marca LojaLab, utilizando a frequência de 42 khz, à temperatura ambiente por 30 minutos.

Após esse processo foi feita a calcinação deste material em um forno para tratamento térmico a 1100 °C por 6 h com patamar de 1 h a 400 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min.

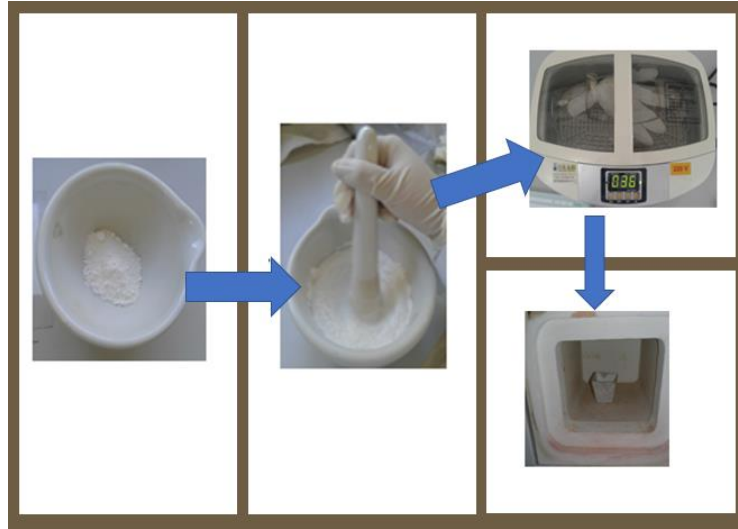
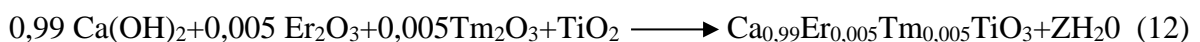


Figura 8- Esquema para Síntese por Reação no Estado Sólido
Fonte: Elaborada pelo autor

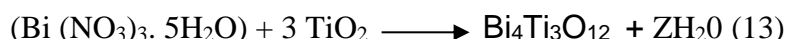
b. Obtenção de Titanato de Cálcio dopado com Érbio e Túlio

O mesmo método (Figura 8) foi adotado para a obtenção do Titanato de Cálcio dopado com Érbio e Túlio que são Terras Raras (TR), as quais foram cedidas pelo Laboratório de Terras Raras do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Primeiramente foram pesados 14,7g de Ca(OH)_2 , 19,96 g TiO_2 , 1,1g de Er_2O_3 e 0,27g de Tm_2O_3 em balança analítica, da marca *Adventurer Ohaus*. O objetivo da dopagem de TR no CaTiO_3 é para analisar a possibilidade de ganho energético na conformação da célula solar, visto que o resultado esperado é a obtenção de material cerâmico, mas foi necessário realizar esta primeira rota para poder conhecer a estrutura do tipo Perovskita. Para esta Perovskita a concentração das Terras Raras foi fixada em 0,005% mol para cada, como pode ser observado na reação abaixo, onde Z se refere ao valor da quantidade da água:



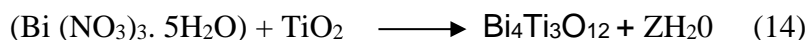
c. Obtenção de Titanato de Bismuto aquecido em 600°C

Para o Titanato de Bismuto foi feito o mesmo método de reação de estado sólido, macerou-se o Nitrato de Bismuto Pentahidratado em um almofariz juntamente com o dióxido de titânio, após maceração utilizou-se ultrassom, da marca LojaLab, com frequência de 42 kHz, à temperatura ambiente por 30 minutos e calcinado a 600 °C. A estequiometria para obtenção da estrutura tipo Perovskita pode ser observada na equação:



d. Obtenção de Titanato de Bismuto aquecido em 1100°C

Para o Titanato de Bismuto foi feito o mesmo método de reação de estado sólido macerou-se o Nitrato de Bismuto Pentahidratado em um almofariz juntamente com o dióxido de titânio. Após maceração se passou pelo ultrassom, da marca LojaLab, com frequência de 42 kHz, à temperatura ambiente por 30 minutos e calcinado a 1100 °C. A estequiometria para obtenção da estrutura tipo perovskita pode ser observada na equação:



3.3 SÍNTESE POR CO-PRECIPITAÇÃO

e. Obtenção de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando Dióxido de Titânio proporção Ti/Bi (1:1)

Para obtenção da nano Perovskita de Titanato de Bismuto foi utilizado o método de co-precipitação (Figura 9) com algumas adaptações. Seguindo a proporção Ti/Bi (1:1) pesou-se 0,48g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,45g de TiO_2 em balança analítica, da marca *Adventurer Ohaus*. Em seguida foram colocados em um béquer com 12,5 ml de ácido acético, sob agitação durante 15 minutos para total dissolução a temperatura de 50 °C. No experimento da referência a solução foi preparada sob agitação por 3 horas à temperatura ambiente. Após 15 minutos, utilizou-se fitas de pH, para mensurar o pH da solução o qual no momento apresentava valor igual a 3, para obter pH igual a 7 se adicionou 33 ml de hidróxido de amônio. Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada 2 vezes, sendo levada à estufa por 24h a 90 °C para evaporação da água e após esse período calcinada à 700 °C por 16 h.

f. Obtenção de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando Dióxido de Titânio proporção Ti/Bi (1,4:1)

Seguindo a proporção Ti/Bi (1,4:1), primeiramente se pesou 0,513g de TiO_2 e 0,48g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em balança analítica, da marca *Adventurer Ohaus*. Em seguida foram colocados em um béquer com 12,5 ml de ácido acético, sob agitação durante 15 minutos para total dissolução a temperatura de 50°C. No experimento da referência a solução foi preparada sob agitação por 3 horas à temperatura ambiente. Na Figura 9 se observa a rota do experimento. Após 15 minutos, se utilizou fitas de pH, para mensurar o pH da solução o qual no momento estava com valor igual a 3, então para obter pH desejado igual a 7 se adicionou 33 ml de hidróxido de amônio. Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada 2 vezes, sendo levada a estufa por 24 h a 90 °C para evaporação da água e após esse período calcinada à 700 °C por 16 h.



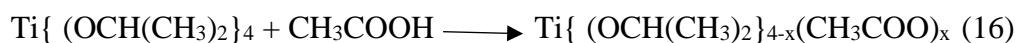
Figura 9-Esquema Síntese por Co-Precipitação utilizando Nitrato de Bismuto e Dióxido de Titânio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

g. Obtenção de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando Isopropóxido de Titânio

Para obtenção da nano Perovskita de Titanato de Bismuto foi utilizado o método de co-precipitação (Figura 10), na referência a solução foi preparada sob agitação por 3 horas à temperatura ambiente, para melhor dissolução do material a solução foi submetida a uma temperatura de 50 °C. Se pesou 2,91 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 1,278 g de isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) em balança analítica, da marca *Adventurer Ohaus*. Em seguida foram colocados em um béquer 2,91 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 25 ml de ácido acético, sob agitação durante 3 horas para total dissolução à temperatura de 50 °C.



+



Observa-se que o Bi^{3+} hidrolisa facilmente com a água formando um precipitado branco:



A fim de prevenir esta reação de hidrólise, adiciona-se hidróxido amônio para evitar esta decomposição. (Gu, H.; Dong C.; Chen, P.,1998). Após esse período se adicionou o $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ sendo agitado junto a solução por 5 minutos. Se utilizou fitas de pH, para mensurar o pH da solução o qual no momento estava com valor igual a 1, então para obter pH igual a 7, adicionou-se 13 ml de hidróxido de amônio. Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada 3 vezes, sendo levada à estufa por 24 h a 90°C para evaporação da água e após esse período calcinada à 700°C por 16 h.

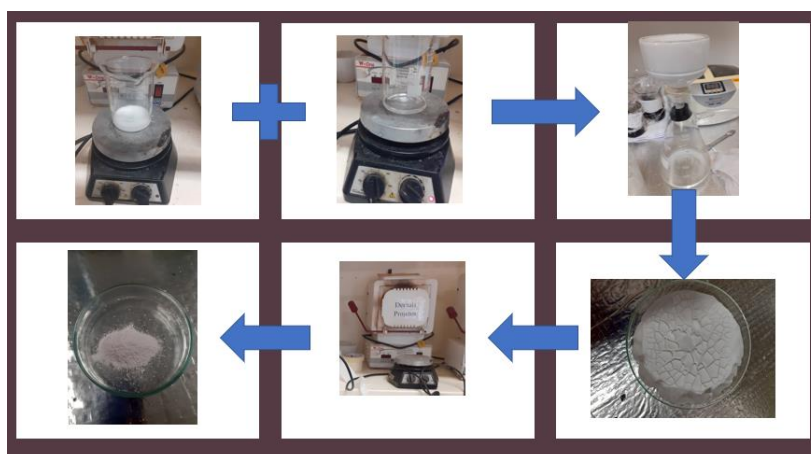
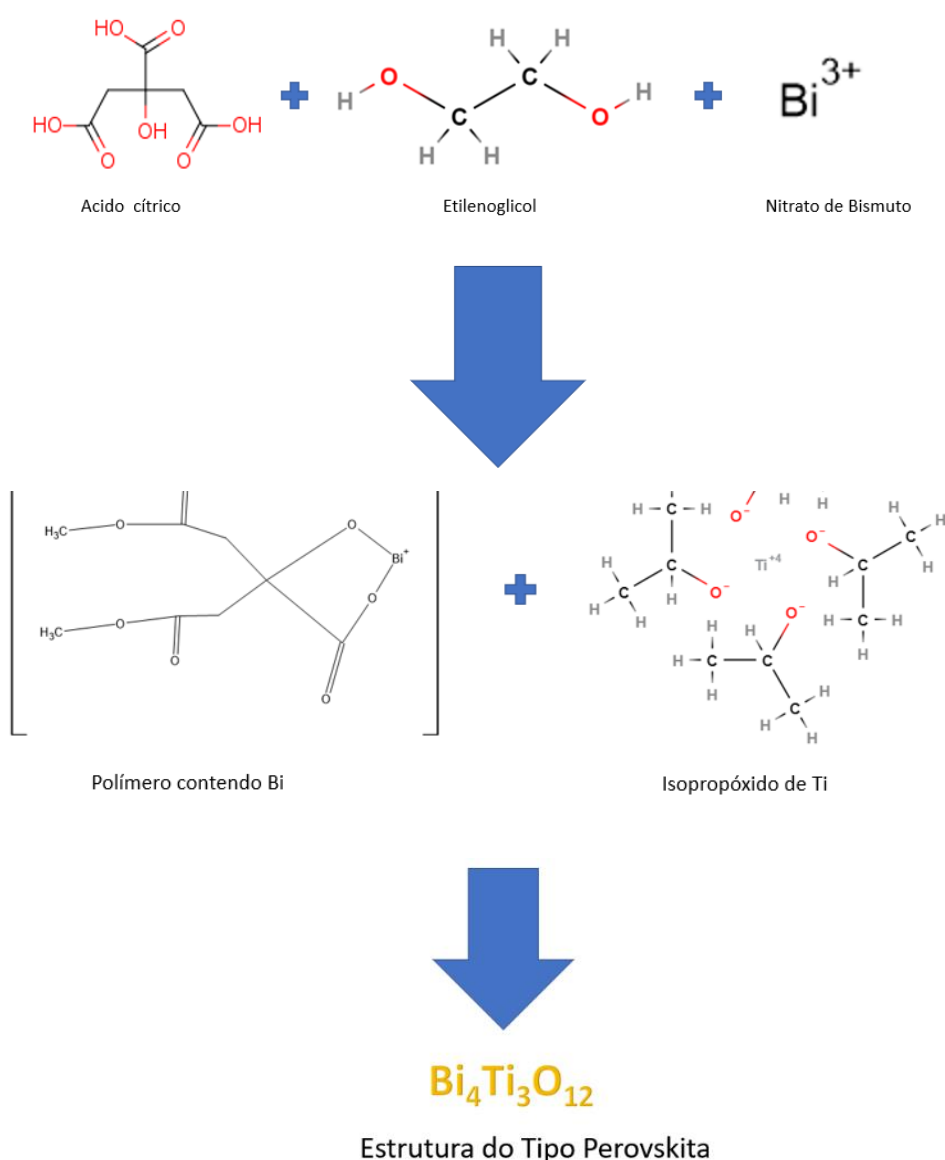


Figura 10-Esquema Síntese por Co-Precipitação utilizando Isopropóxido de Titânio.
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4 SÍNTESE PELO MÉTODO DE PECHINI

h. Obtenção de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Para obtenção de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, pelo método *Pechini* primeiramente se pesou 5 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2,2 g de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, 4,46 g de ácido cítrico e 2,68 ml de etilenoglicol. Sob uma chapa de aquecimento à temperatura de 90°C adicionou-se em um béquer etilenoglicol e ácido cítrico. Após total dissolução adicionou-se aos poucos o nitrato de bismuto, e a partir da solução formada se colocou o isopropóxido de titânio, a fim de obtenção de titanato de bismuto. A solução foi submetida a tratamento térmico de 400°C por 8 h e após esse período retirou-se o material do forno para desaglomerar as partículas, sendo colocado novamente no forno para segunda etapa de calcinação a 700°C por 3 h.



i. Obtenção de CaTiO_3

Para obtenção de CaTiO_3 , Figura 11, primeiramente se preparou uma solução pelo método *Pechini*, a partir de 25 g de carbonato de cálcio (CaCO_3), 71,05 g de isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), 288,18 g de ácido cítrico e 167,8 ml de etilenoglicol. Se colocou o béquer (1) com etilenoglicol, em chapa de aquecimento a 90°C sob agitação, adicionando aos poucos o ácido cítrico até total dissolução. Em outro béquer (2), em chapa de aquecimento a 90°C sob agitação, se adicionou 20 ml de água deionizada para dissolução do carbonato de cálcio. Após, dissolução por completa das soluções do béquer (1) e béquer (2), se adicionou aos poucos a solução do béquer (2) no béquer (1), de modo que ao final obtivesse uma mistura homogênea, sendo adicionado logo o isopropóxido de titânio, com a finalidade de obtenção do CaTiO_3 . A solução foi submetida a um tratamento térmico de 400°C por 8 h, sendo retirada do forno para desaglomerar as partículas e sendo colocada novamente no forno na temperatura de 1100°C por 3 h.

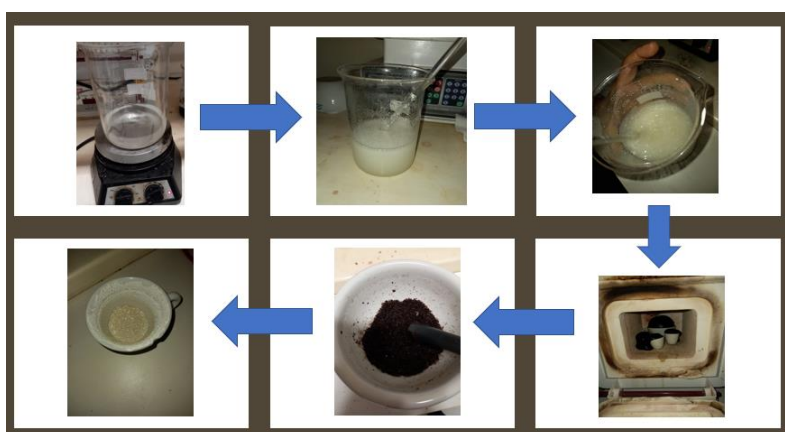


Figura 11-Esquema Método Pechini para obtenção de CaTiO_3 .
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5 SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL

Para obtenção de CaTiO_3 pelo método Sol-Gel, Figura 12, se utilizou carbonato de cálcio (CaCO_3) e isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$). Sob uma chapa de aquecimento a 50°C se colocou um béquer com 50 ml de água deionizada e 50 ml de ácido nítrico e em seguida adicionou-se 12,08 g de CaCO_3 , permanecendo sob agitação por 1 hora. Ao obter uma solução homogênea e totalmente dissolvida se adicionou 151 ml de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ formando um aspecto de gel, ou seja, um termoplástico viscoso.

A solução é submetida a um tratamento térmico de forma contínua com as seguintes temperaturas: 200°C por 2 h + 250°C por 2 h + 300°C por 2 h com taxa de aquecimento de

15°C/min. Ao finalizar a primeira etapa da calcinação se realizou um segundo aquecimento, com temperatura de 1100 °C por 5 horas.

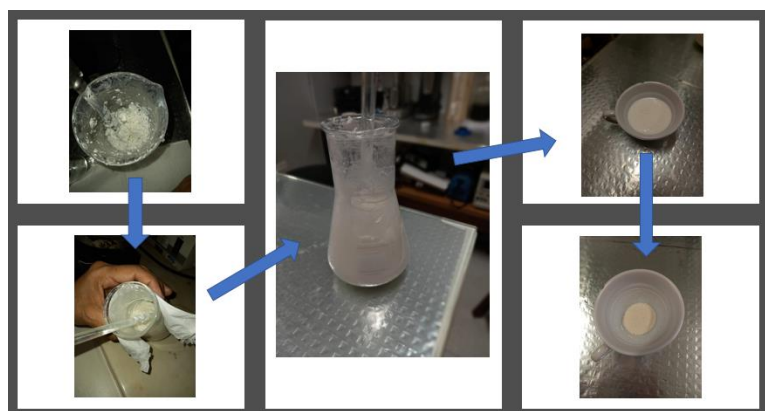


Figura 12-Esquema Método Sol-Gel para obtenção de CaTiO_3 .
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.6 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS

3.6.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRA-VIOLETA (UV-Vis)

O espectrômetro da marca *Thermo Scientific*, modelo Evolution 220, Figura 13 (a), foi disponibilizado pelo Laboratório de Nanotecnologia (N-Tec) da Universidade de Brasília-Campus Gama. Neste equipamento foi utilizado o acessório Refletância Difusa (DR) para análise de amostras sólidas, Figura 13(b). Primeiramente é feito o *background* utilizando um filtro de calibração. O acessório de amostra foi limpo com álcool e cotonete para remover qualquer impureza, colocando em seguida uma pequena amostra do material a ser analisado. Posteriormente, coloca-se o acessório no equipamento, e em seguida, adquire-se o espectro da amostra.

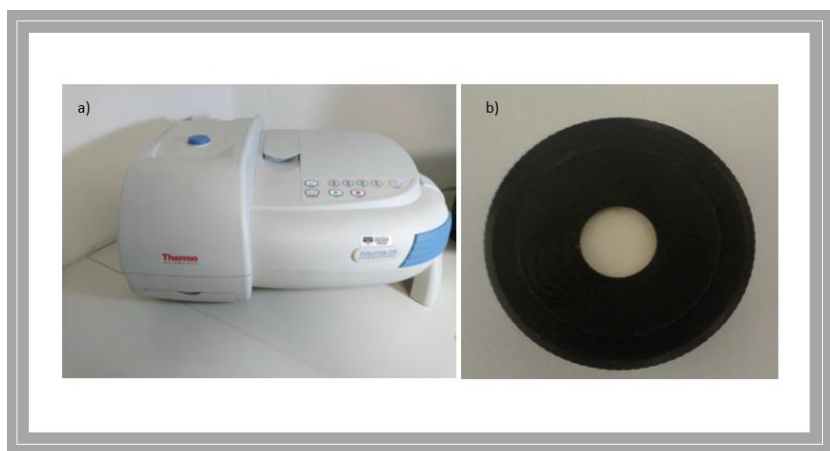


Figura 13- (a) Equipamento de UV-Vis do Laboratório de Nanopartículas (N-Tec) da Universidade de Brasília-Campus Gama;(b) Acessório para análise de sólido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.6.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (FTIR)

O equipamento da marca *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet ISTM10 FT-IR Spectrometer*, Figura 14(a), foi disponibilizado pelo Laboratório de Nanotecnologia (N-Tec) da Universidade de Brasília- Campus Gama. Neste equipamento foi utilizado o acessório de Refletância Difusa de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (DRIFT) para análise de amostras sólidas, Figura 14(b). Primeiramente é feito o *background* com um disco de ouro; o acessório de porta amostra foi limpo com álcool e cotonete para remover qualquer impureza, colocando em seguida uma pequena amostra do material que preencha o compartimento. Posteriormente coloca-se o acessório no equipamento, e em seguida, feita a aquisição do espectro.

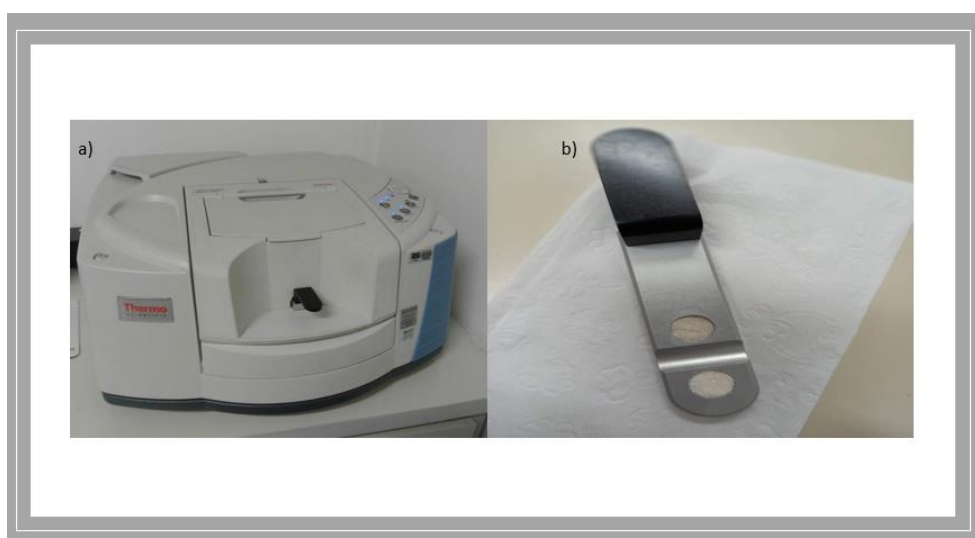


Figura 14- (a) Equipamento FTIR do Laboratório de Nanopartículas (N-Tec) da Universidade de Brasília- Campus Gama; (b) Acessório para análise de amostras sólidas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A caracterização por Difração de Raios -X foi realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia e o equipamento da marca *Bruker*, modelo *D2 Phaser* foi utilizado juntamente com o *software* DIFRAC.COMMANDER.

Para a caracterização se preparou um filme fino de cada amostra e em seguida colocado no difratômetro, com intervalo de 2θ de 20° a 80° , tensão de 30 KV e corrente elétrica de 10mA.



Figura 15- Equipamento utilizado na caracterização de Difração de Raios-X do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia da Universidade de São Paulo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.6.4 SOFTWARE VESTA

Para melhor visualização da estrutura cristalina de cada amostra se usou o *software* gratuito VESTA, sendo possível visualizar a estrutura em 2D e em 3D.

3.6.5 MÉTODO S_{BET}

A obtenção da área superficial de cada amostra foi calculada a partir do sistema de adsorção de nitrogênio, sendo as amostras degaseificadas a 400 °C por 24 h em Micrometrics VacPrep 061 e as medições realizadas no Analisador de Área de Superfície *Micrometrics Gemini III 2375*, Figura 16. Este método foi realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo no Laboratório de Processamento Cerâmico.



Figura 16- Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo no Laboratório de Processamento Cerâmico (a) Sistema de pré-tratamento das amostras VacPrep061 (b) Analisador de Área de Superfície *Micrometrics Gemini III2375*

3.7 CONFORMAÇÃO DA CÉLULA DE PEROVSKITA

Para a conformação da célula solar utilizou-se um substrato de vidro puro, juntamente com o estanho dopado com flúor (FTO) obtido, as estruturas tipo perovskita de titanato de cálcio ou de titanato de bismuto, ambos obtidos em laboratório, o grafeno foi disponibilizado pelo Laboratório de Nanotecnologia da UnB-Gama e corante sintético/natural, sendo o corante natural extraído de couve-flor, por apresentar melhor eficiência da célula segundo Martins *et al.* (2018), estrutura da conformação da célula pode ser observada na Figura 17:



Figura 17- Conformação da Célula Solar.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os substratos de vidro foram cortados em tamanho 2,5 cm x 2,5 cm, sendo submersos em álcool etílico para remover qualquer impureza, após a limpeza os substratos foram colocados sobre uma chapa de aquecimento à temperatura de 100 °C, para evaporação do solvente.

O método de deposição utilizado foi o de gotejamento. Neste método com o auxílio de uma pipeta, se gotejou cada material, Figura 18, utilizando-se o dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente de solubilidade para dissolver o estanho dopado com flúor, o titanato de cálcio/ titanato de bismuto e o corante sintético/natural. A dissolução do grafeno foi realizada em água deionizada.



Figura 18- Materiais utilizados na conformação da célula solar.
Fonte: Elaborada pelo autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

a) Titanato de Cálcio (CaTiO_3)

A formação de Titanato de Cálcio (CaTiO_3) pode ser confirmada pelos resultados de Difração de Raios- X, a partir de picos específicos dessa estrutura quando calcinados a 1100°C , observando-se a formação de picos finos e intensos em $33,07^\circ$; $47,44^\circ$; $59,30^\circ$. Os picos de menores intensidades ocorreram em $23,24^\circ$; $69,39^\circ$; $79,35^\circ$, sendo os mesmos característicos da fase de estrutura do tipo Perovskita. O difratograma pode ser observado na Figura 19 (a) e a estrutura cristalina do CaTiO_3 como pode ser visto na figura 19b. Com o auxílio do *software VESTA* foi possível obter os parâmetros, Tabela 4, de rede do CaTiO_3 . Segundo *Callister* (2012), o que define a geometria das células unitárias cristalina são as relações axiais e os ângulos interaxiais. A partir desses dados foi possível inferir que a geometria do CaTiO_3 possui sistema cristalino ortorrômbico.

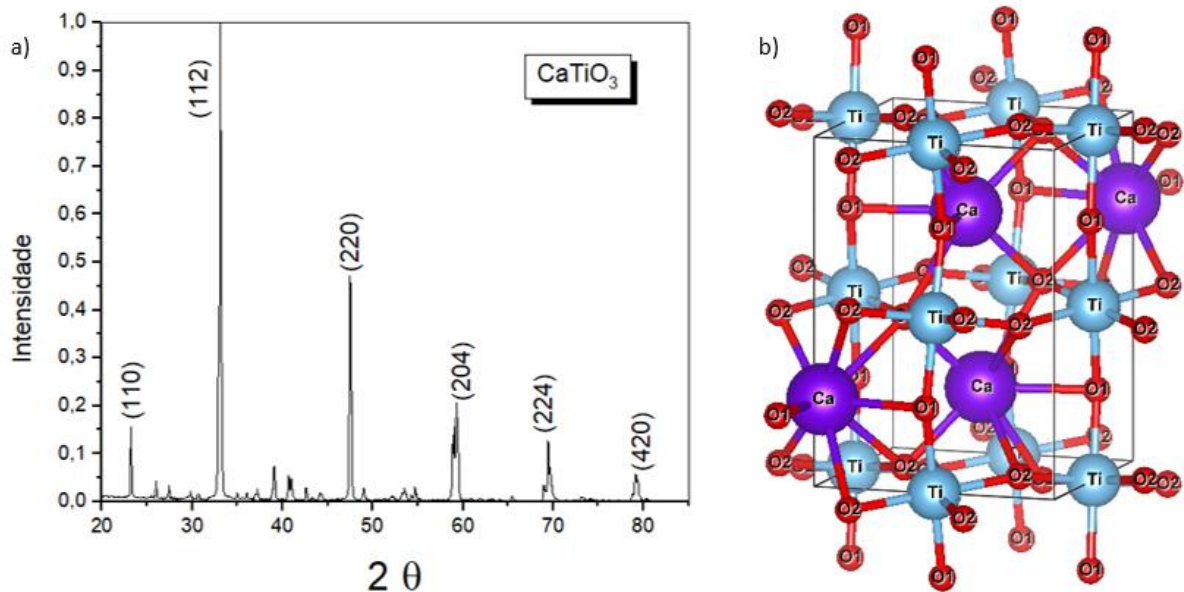


Figura 19-(a) Difratoograma de Raios-X do CaTiO₃; (b) Estrutura Cristalina do CaTiO₃.
Fonte: Elaborada pelo autor.

b) Titanato de Cálcio dopado com Érbio e Túlio

Na formação do titanato de cálcio dopado com érbio e túlio (Ca_{0,99}Er_{0,005}Tm_{0,005}TiO₃) não se observou muita diferença na relação de picos específicos para a dopagem, prevalecendo no difratograma, da Figura 20, os picos característicos apenas do titanato de cálcio, desse modo temos a formação de picos intensos em: 33,07°; 47,44°; 59, 30°. E os de menores intensidades sendo 23,24°; 69,39°; 79,35°.

Acredita-se que o túlio e o érbio possam ter migrado na superfície ou no bulk dentro da estrutura substituindo ora cálcio, ora titânio. No difratograma, não se observa mudança, permanecendo semelhante ao difratograma e a estrutura cristalina do titanato de cálcio puro, Figura 20.

Com o auxílio do *software VESTA* foi possível obter os parâmetros, Tabela 4, de rede do Ca_{0,99}Er_{0,005}Tm_{0,005}TiO₃, os quais se assemelham com o do CaTiO₃, Callister (2012) define a geometria das células unitárias cristalinas a partir das relações axiais e os ângulos interaxiais, desse modo, a partir desses dados foi possível inferir que a geometria do Ca_{0,99}Er_{0,005}Tm_{0,005}TiO₃ possui sistema cristalino ortorrômbico.

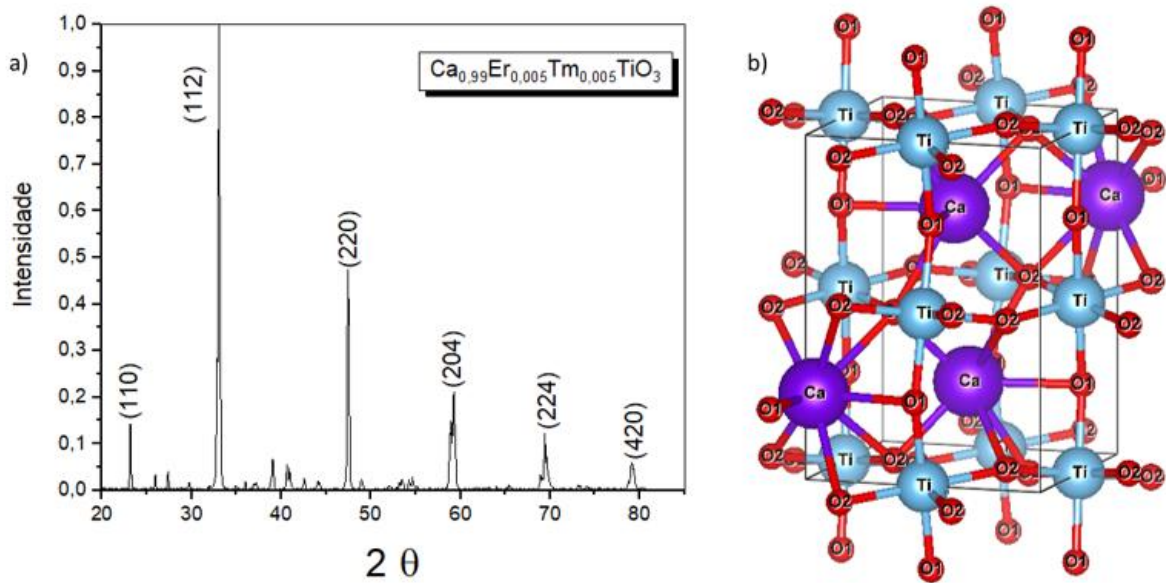


Figura 20- (a) Difratoograma de Raios-X do $\text{Ca}_{0,99}\text{Er}_{0,005}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$; (b) Estrutura Cristalina do $\text{Ca}_{0,99}\text{Er}_{0,005}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$
 Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 4- Dados do parâmetro da célula, tamanho da aresta e volume da célula CaTiO_3 e o $\text{Ca}_{0,99}\text{Er}_{0,005}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$.

Amostras	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	α	β	γ
CaTiO_3	5,37	5,44	7,64	223,61	90°	90°	90°
$\text{Ca}_{0,99}\text{Er}_{0,005}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$	5,37	5,44	7,64	223,61	90°	90°	90°

Fonte: Elaborada pelo autor.

c) Titanato de Bismuto a 600°C pelo Método de Reação de Estado Sólido

Para a amostra preparada para obtenção de titanato de bismuto pelo método de reação de estado-sólido calcinado a 600°C, se obteve o difratograma com picos característicos de tetratitanato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$), Figura 21. Picos intensos em 30,04°; 34,58°; 49,96°, e os de menores intensidades em 25,26°; 37,87°.

O tetratitanato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$) é uma fase de transição que ocorre de acordo com a temperatura de calcinação (Kahlenberg *et al.*, 1994). A partir dos parâmetros de rede obtidos do *software VESTA* e suas relações (Tabela 5), infere-se, de acordo com Callister (2012) que o sistema cristalino é o monoclinico.

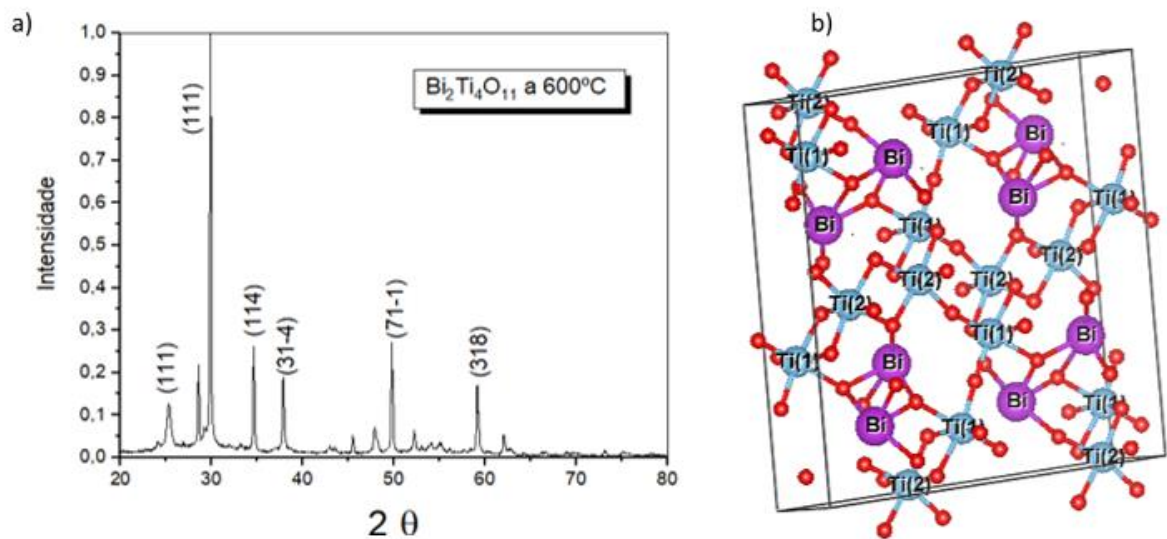


Figura 21- a) Difratoograma de Raios-X do $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a 600 °C; b) Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a 600 °C.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5- Dados do parâmetro da Célula, Tamanho da aresta e Volume da Célula $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a 600°C.

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	α	β	γ
$\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a 600°C	14,59	3,8	14,94	829,1	90°	93,1°	90°

Fonte: Elaborada pelo autor.

d) Titanato de Bismuto a 1100 °C pelo Método de Reação de Estado Sólido

A amostra preparada para obtenção de titanato de bismuto pelo método de reação de estado-sólido calcinado a 1100°C se obteve difratograma com picos característicos de fase rutila do dióxido de titânio, Figura 22, com a formação de picos intensos em 27,43° e 36,07° e os de menores intensidades sendo 39,18°; 44,04°. A partir dos parâmetros de rede obtidos pelo *software VESTA* que estão na Tabela 6 e das relações axiais e ângulos interaxiais foi possível identificar o sistema cristalino tetragonal (*Callister,2012*), Figura 22.

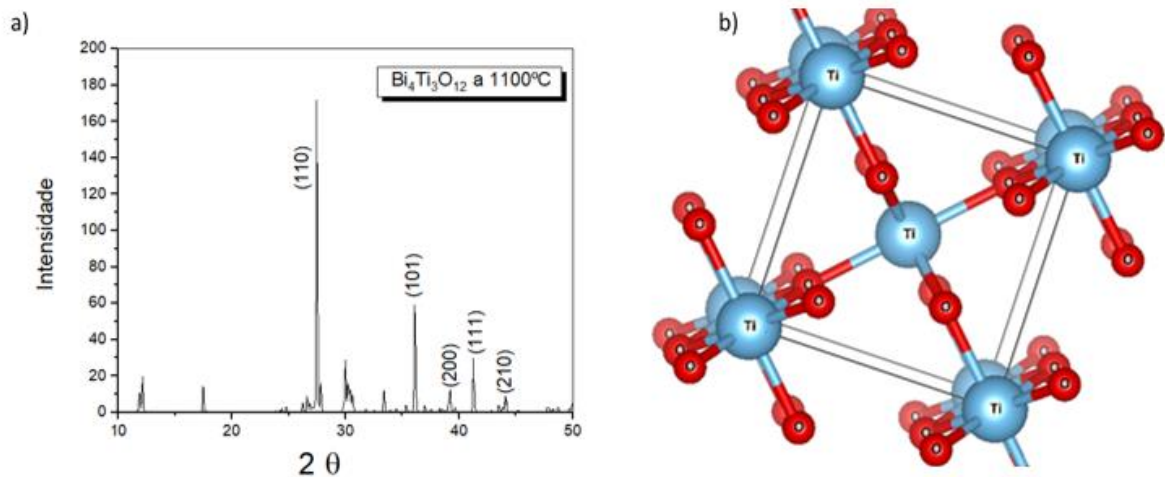


Figura 22-(a) Difratoograma de Raios-X da Amostra de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a 1100 °C; (b) Estrutura cristalina da amostra do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a 1100 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6- Dados do parâmetro da Célula, Tamanho da aresta e Volume da Célula $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a 1100 °C.

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	α	β	γ
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a 1100°C	4,59	4,59	2,98	62,43	90°	90°	90°

Fonte: Elaborada pelo autor.

e) Titanato de Bismuto proporção Ti/Bi (1:1)

Para a amostra preparada pelo método de co-precipitação com proporção Ti/Bi (1:1) se obteve o difratograma com picos característicos de estrutura anastase, prevalecendo neste método após a calcinação apenas o dióxido de titânio, Figura 23. Picos de menores intensidades foram observados em 25,30°; 38,56°; 48,03° e os de maiores intensidades 62,68°; 70,28°; 82,66°. A partir das relações axiais e os ângulos interaxiais dos parâmetros de rede (Tabela 7) foi possível identificar o sistema cristalino da estrutura sendo o tetragonal (*Callister, 2012*)

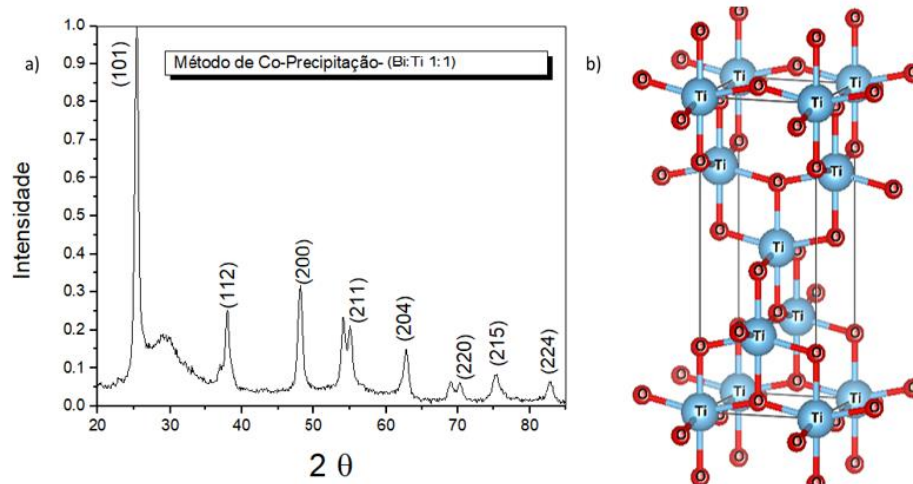


Figura 23- Difratoograma de Raios- X do Método Co-Precipitação (Bi/Ti); b) Estrutura Cristalina do Método Co-Precipitação (Bi/Ti).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7- Dados do parâmetro da Célula, tamanho da aresta e volume do método co-precipitação (Bi/Ti).

Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	α	β	γ
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -Amostra 1	3,78	3,78	9,51	136,29	90°	90°	90°

Fonte: Elaborada pelo autor.

f) Titanato de Bismuto proporção Ti/Bi (1,4:1)

Para a amostra obtida pelo método de co-precipitação com proporção Ti/Bi (1,4:1) se obteve o difratograma que pode ser observado na Figura 24, não sendo possível identificar picos característicos de uma determinada fase cristalina, presente na base de dados do difratograma utilizado para análises dessa amostra.

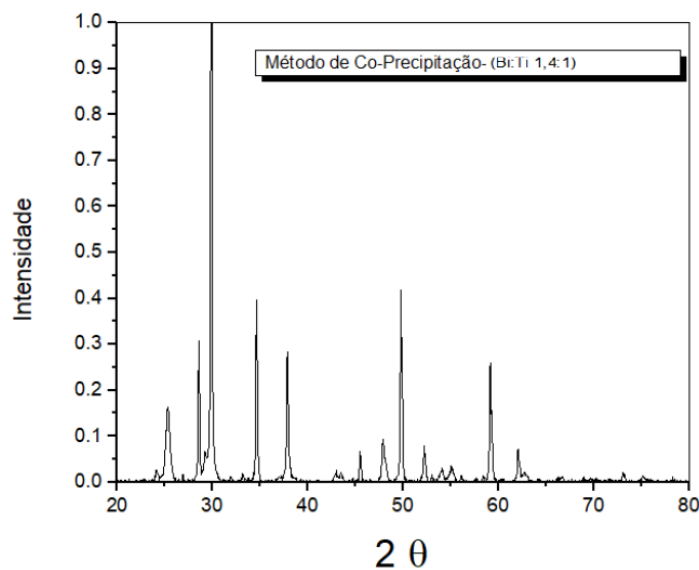


Figura 24-Difratoograma de raios-X amostra 2 co-precipitação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para cada amostra preparada se fez uma análise de espectroscopia de infravermelho para o titanato de cálcio e para o titanato de Bismuto.

a) Titanato de Cálcio Puro pelo Método de Reação de Estado Sólido

Na Figura 25 é apresentado a espectroscopia de infravermelho do CaTiO_3 pelo método de reação de estado sólido, onde é possível observar a presença de água na região de 3648 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} (ligação O-H). A banda com maior intensidade entre 879 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 593 cm^{-1} Ca-Ti é uma banda característica da formação titânio cálcio.

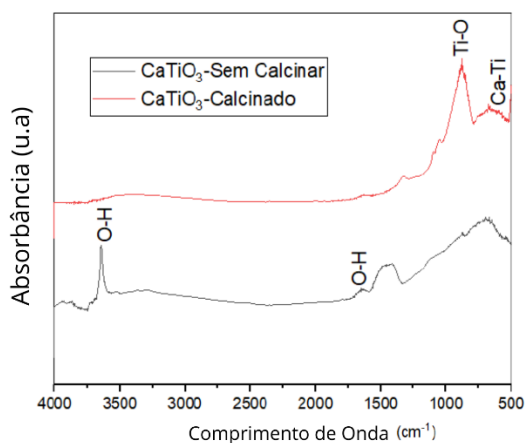


Figura 25-Espectroscopia de Infravermelho para a amostra CaTiO_3
Fonte: Elaborada pelo autor

b) Titanato de Cálcio dopado com Érbio e Túlio pelo Método de Reação de Estado Sólido

A espectroscopia de infravermelho do CaTiO_3 dopado com érbio e túlio pelo método de reação de estado sólido, é apresentado na Figura 26, sendo possível observar a presença de água na região de 3648 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} (ligação O-H). A banda de maior intensidade entre 879 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 593 cm^{-1} Ca-Ti é uma banda característica da formação titânio cálcio. Na região do espectro de $500\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, os pequenos deslocamentos das bandas para menores frequências podem estar relacionados com as mudanças, devido à incorporação das Terras Raras (Er e Tm) na estrutura do tipo Perovskita (Gonçalves, R. F. *et al.*, 2004).

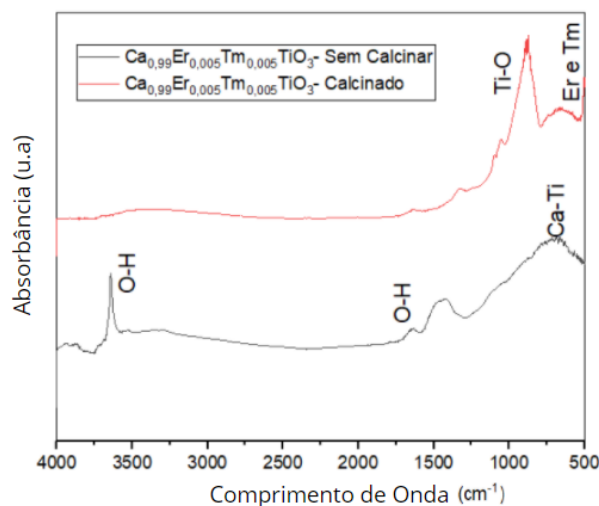


Figura 26-Espectroscopia de Infravermelho para a amostra $\text{Ca}_{0,99}\text{Er}_{0,005}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

c) Titanato de Bismuto a 600 °C pelo Método de Reação no Estado Sólido

Na Figura 27 é apresentada a espectroscopia de infravermelho do Titanato de Bismuto a 600 °C pelo método de reação de estado sólido, onde é possível observar a presença de água na região de 3663 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} (ligação O-H). A banda de maior intensidade entre 720 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 824 cm^{-1} Bi-O é uma banda característica da formação óxido bismuto.

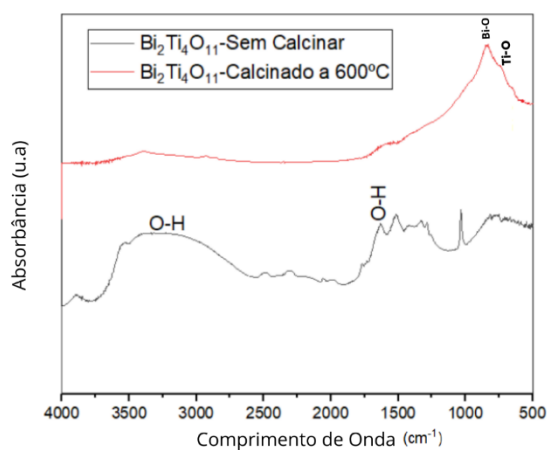


Figura 27- Espectroscopia de Infravermelho para a amostra $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a 600 °C.
Fonte: Elaborada pelo autor.

d) Titanato de Bismuto a 1100 °C pelo Método de Reação no Estado Sólido

A espectroscopia de infravermelho do Titanato de Bismuto a 1100 °C pelo método de reação de estado sólido, Figura 28, onde é possível observar a presença de água na região de 3663 cm^{-1}

¹ e 1632 cm^{-1} (ligação O-H). A banda de maior intensidade entre 720 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 824 cm^{-1} Bi-O é uma banda característica da formação óxido bismuto.

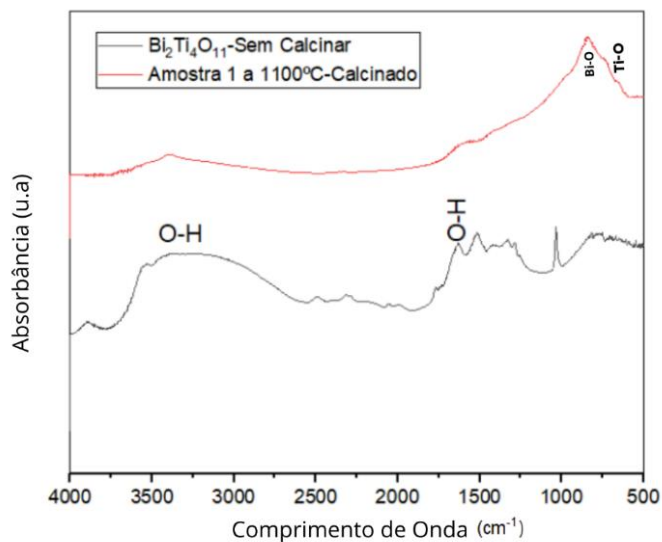


Figura 28- Espectroscopia de Infravermelho para a amostra $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a 1100°C .
Fonte: Elaborada pelo autor.

e) Titanato de Bismuto pelo Método de Co-Precipitação -Bi/Ti (1:1)

Na espectroscopia de infravermelho do Titanato de Bismuto pelo método de co-precipitação -Bi/Ti (1:1), Figura 29, onde é possível observar a presença de água na região de 3670 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} (ligação O-H). A banda de maior intensidade entre 720 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 824 cm^{-1} Bi-O é uma banda característica da formação óxido bismuto.

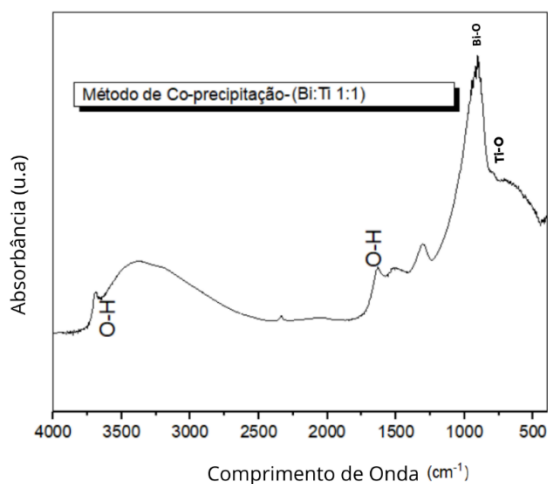


Figura 29-Espectroscopia de Infravermelho para o Titanato de Bismuto pelo método de co-precipitação- Ti/Bi (1:1).

Fonte: Elaborada pelo autor.

f) Titanato de Bismuto pelo Método de Co-Precipitação -Bi/Ti (1,4:1)

Na espectroscopia de infravermelho do Titanato de Bismuto pelo método de co-precipitação -Bi/Ti (1,4:1), Figura 30, é possível observar a presença de água na região de 3632 cm^{-1} e 1629 cm^{-1} (ligação O-H). A banda de maior intensidade entre 720 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 824 cm^{-1} Bi-O é uma banda característica da formação óxido bismuto.

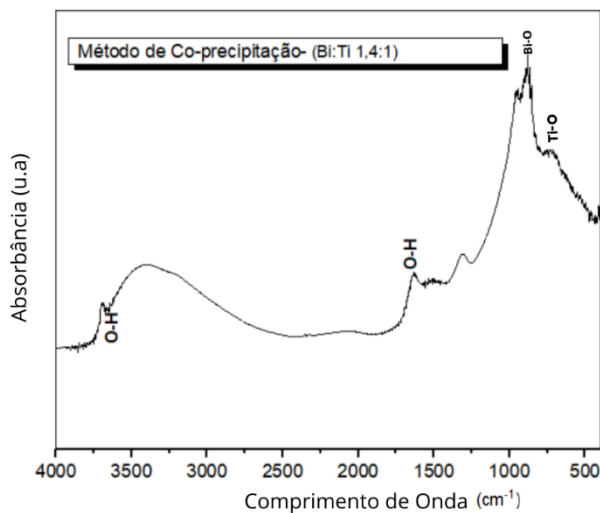


Figura 30-Espectroscopia de Infravermelho para o Titanato de Bismuto pelo Método de Co-Precipitação- Ti/Bi (1,4:1).

Fonte: Elaborada pelo autor.

g) Titanato de Bismuto Método *Pechini*

Na espectroscopia de infravermelho do Titanato de Bismuto pelo método *Pechini*, Figura 31, é possível observar a presença de água na região de 3387 cm^{-1} (ligação O-H), na faixa de 2924 cm^{-1} - 2857 cm^{-1} bandas do grupo funcional C-H, e em 2337 cm^{-1} a presença do CO_2 . A banda de maior intensidade entre 720 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 824 cm^{-1} Bi-O é uma banda característica da formação óxido bismuto.

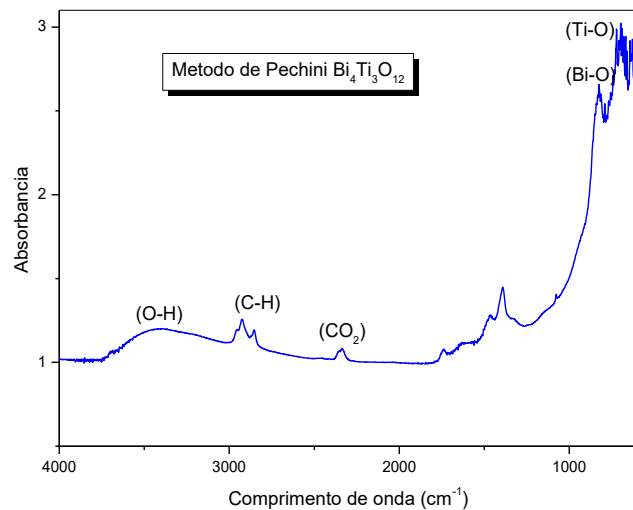


Figura 31-Espectroscopia de Infravermelho para o Titanato de Bismuto pelo Método Pechini
Fonte: Elaborada pelo autor

h) Titanato de Bismuto Método Co-Precipitação utilizando Isopropóxido

Na espectroscopia de infravermelho do Titanato de Bismuto pelo de co-precipitação, Figura 32, é possível observar a presença de água na região de 3400 cm^{-1} (ligação O-H), entre 2936 cm^{-1} uma ligação C-H. A banda de intensidade forte entre 729 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 833 cm^{-1} Bi-O é uma banda característica da formação óxido bismuto.

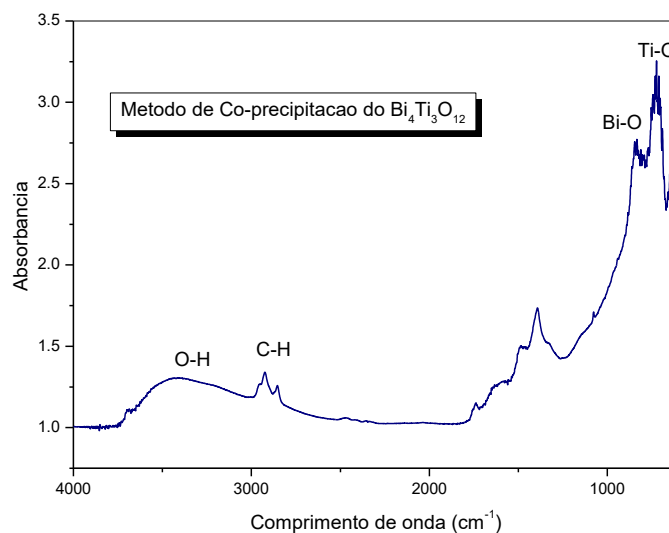


Figura 32-Espectroscopia de Infravermelho para o Titanato de Bismuto pelo método de co-precipitação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

i) Titanato de Cálcio pelo Método *Pechini*

Na espectroscopia de infravermelho do Titanato de Cálcio pelo Método *Pechini*, Figura 33, é possível observar a presença de água na região de 3400 cm^{-1} (ligação O-H), entre 2920 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} uma ligação C-H e uma ligação de CO_2 em 2344 cm^{-1} . A banda de maior intensidade entre 854 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 494 cm^{-1} Ca-Ti é uma banda característica da formação titânio cálcio.

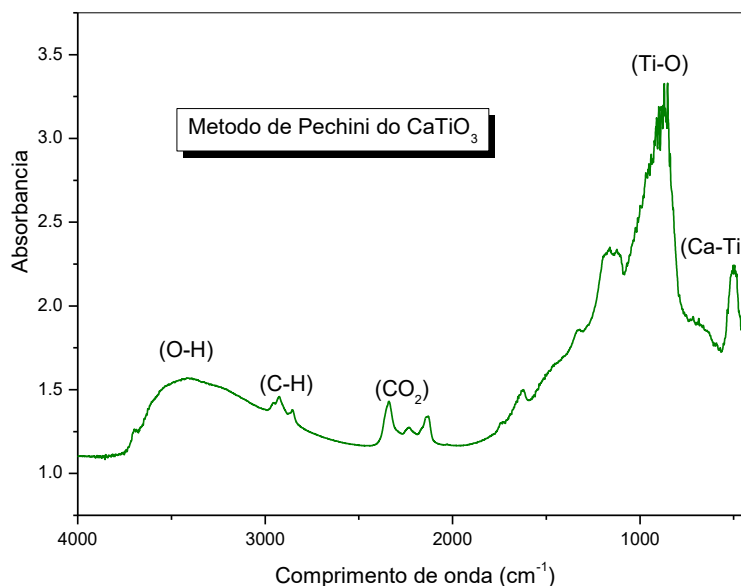


Figura 33- Espectroscopia de Infravermelho para o Titanato Cálcio pelo método *Pechini*.
Fonte: Elaborada pelo autor.

j) Titanato de Cálcio pelo Método Sol-Gel

Na espectroscopia de infravermelho do Titanato de Cálcio pelo Método Sol-Gel, Figura 34, onde é possível observar a presença de água na região de 3390 cm^{-1} (ligação O-H), entre 2925 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} uma ligação C-H e uma ligação de CO_2 a 2344 cm^{-1} . A banda de intensidade forte entre 898 cm^{-1} é característica de uma ligação Ti-O e a banda de 458 cm^{-1} Ca-Ti é uma banda característica da formação titânio cálcio.

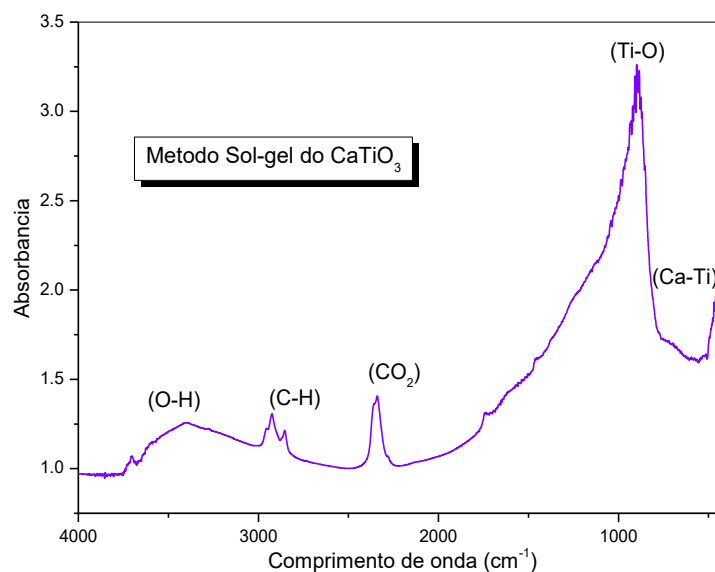


Figura 34- Espectroscopia de Infravermelho para o Titanato Cálcio pelo Método Sol-Gel
Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-Vis)

A energia da *band gap* (E_g) é um fator de muita relevância para caracterização de substâncias ou materiais isolantes ou semicondutores. Para o cálculo da banda proibida se utilizou a equação 19, a qual foi baseada no modelo de *Kubelka e Munk*:

$$E_g = hv_g = h \frac{c}{\lambda_g} = \frac{1240}{\lambda_g} \quad (19)$$

Onde,

$h=6,63 \times 10^{-34}$ J.s (constante de *Planck*);

v_g =frequência da transição (da banda de valência para a banda de condução);

c é a velocidade da luz no vácuo ($\sim 3 \times 10^8$ m/s).

A energia de *band gap* estimada para os materiais que apresentaram os melhores resultados é apresentada na Tabela 8. Para o titanato de cálcio obtido pelo método Sol-Gel, se obteve valores de *band gap* de 2,78 eV com $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 445 nm; para a amostra $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ obtida pelo método de co-precipitação o valor de *band gap* foi 2,66 eV com $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 466 nm. Para o tetratitanato de bismuto $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ aquecido em 600 °C a *band gap* foi de 2,34 eV com $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 528 nm. A amostra do Titanato de Bismuto pelo método de co-precipitação com a proporção Bi/Ti (1,4:1) a *band gap* foi de 2,17 eV com $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 455 nm. Os gráficos referentes às espectroscopias se encontram no Anexo A.

Tabela 8- Valores de Energia do Band gap e o comprimento de onda de absorção dos materiais sintetizados.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Materiais	Comprimento de Onda (nm)	Band gap (eV)
CaTiO ₃	373	3,32
Ca _{0,99} Er _{0,005} Tm _{0,005} TiO ₃	383	3,23
CaTiO ₃ -Sol Gel	445	2,78
CaTiO ₃ -Pechini	440,37	2,81
Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁ a 600°C	528	2,34
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ a 1100°C	443	2,79
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - Bi/Ti (1:1)	491	2,52
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - Bi/Ti (1,4:1)	455	2,17
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - Co-Precipitação	466	2,66
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - Método Pechini	460,75	2,69

4.4 MÉTODO S_{BET}

Na Tabela 9 pode ser observado os valores da área de superfície específica pelo método S_{BET}. Observa-se que as Perovskitas obtidas pelo método de reação de estado sólido, as áreas superficiais foram baixas para os compostos de CaTiO₃ na ordem de até 4,6 m²/g; nos Titanato de Bismuto a área aumenta até 9,8 m²/g. Destacam-se os valores de área superficial até a ordem de 56,1 m²/g nos materiais obtidos pelo método de co-precipitação, mas não foi possível identificar estes compostos como nano Perovskitas, conforme as análises dos difratogramas de raios-X

Tabela 9- Área de Superfície específica SBET
Fonte: Elaborada pelo autor

Materiais	Área (m ² /g)
CaTiO ₃	4,60
Ca _{0,99} Er _{0,005} Tm _{0,005} TiO ₃	1,54
Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁ a 600°C	6,53
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ a 1100°C	9,80
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -Bi/Ti (1:1)	56,10
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ - Bi/Ti (1,4:1)	27.20

4.5 TESTES DAS CÉLULAS SOLARES

Foi realizado um teste de circuito aberto, para saber a tensão máxima que pode ser gerada na célula solar quando exposta a irradiação. Os semicondutores foram sintetizados em laboratório, sendo o dióxido de estanho dopado com flúor, titanato de cálcio/titanato de bismuto, grafeno e a clorofila extraída da couve-flor, Figura 35, depositando um eletrólito, neste caso o Iodo/Iodeto, para melhor condução de cargas gerada no interior da célula solar, sendo obtido o resultado da tensão gerada, quando a célula é submetida a uma lâmpada de 25W a uma altura de 3,5 m. Para realização dos testes o corante utilizado foi o bromocresol green e a clorofila extraída da couve-flor.

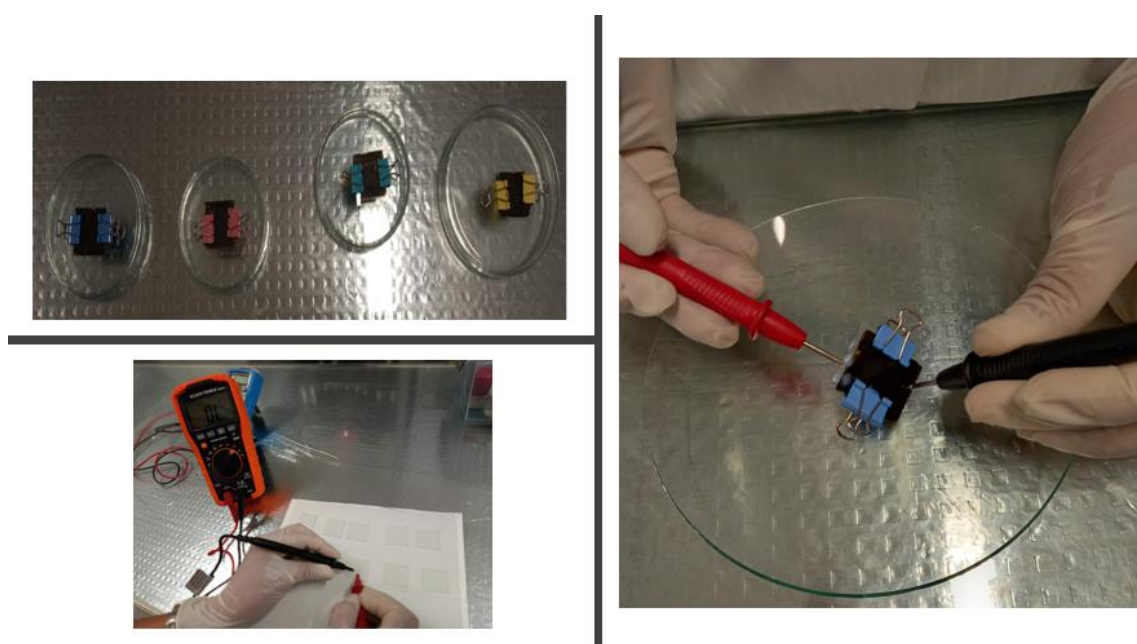


Figura 35-Medição da tensão em circuito aberto.
Fonte: Elaborado pelo próprio Autor.

Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 10. Observa-se que o grafeno auxiliou em manter a célula estável por mais tempo, uma vez que a medição foi feita em circuito aberto e considerando que o eletrólito utilizado oxida rapidamente. Quando comparados com células conformadas, Figura 36, no laboratório usando como estrutura: Vidro/SnO₂-F/TiO₂/Grafeno/Clorofila (Martins et al,2018) a tensão obtida foi de 530 mV, nota-se que a maior tensão gerada entre as células conformada com corante artificial foi a de Vidro/SnO₂-F/CaTiO₃ (Pechini)/Grafeno/ Bromocresol Green com 700 mV, e utilizando corante natural de clorofila na célula de Vidro/SnO₂-F/ CaTiO₃ (Sol-Gel) /Grafeno/ Clorofila com 412 mV.

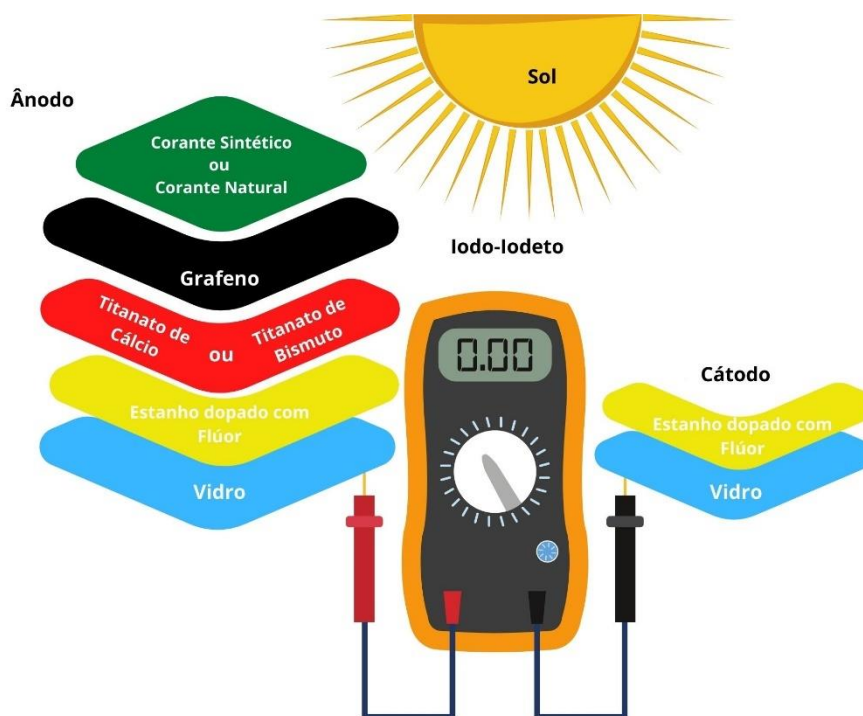


Figura 36-Conformação da Célula Solar utilizando Titanato de Cálcio ou Titanato de Bismuto.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10- Tensão mensurada das Células Solares
Fonte: Elaborada pelo autor

Amostra	Tensão média (mV)
Vidro/SnO ₂ -F/ CaTiO ₃ (Estado Sólido) /Grafeno/ Bromocresol Green	16,83±0,8
Vidro/SnO ₂ -F/Ca _{0,99} Er _{0,005} Tm _{0,005} TiO ₃ (Estado Sólido) /Grafeno/ Bromocresol Green	11,06±0,6
Vidro/SnO ₂ -F/ CaTiO ₃ (Pechini)/Grafeno/ Bromocresol Green	700±0,15
Vidro/SnO ₂ -F/ CaTiO ₃ (Sol-Gel) /Grafeno/ Bromocresol Green	311±0,41
Vidro/SnO ₂ -F/ Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (Pechini)/Grafeno/ Bromocresol Green	562±0,11
Vidro/SnO ₂ -F/ Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (Co-Precipitação Isopropóxido) /Grafeno/ Bromocresol Green	280±0,34
Vidro/SnO ₂ -F/ CaTiO ₃ (Estado Sólido) /Grafeno/ Clorofila	152,25±0,21
Vidro/SnO ₂ -F/Ca _{0,99} Er _{0,005} Tm _{0,005} TiO ₃ (Estado Sólido) /Grafeno/ Clorofila	117,18±0,9
Vidro/SnO ₂ -F/ CaTiO ₃ (Pechini)/Grafeno/ Clorofila	404±0,54
Vidro/SnO ₂ -F/ CaTiO ₃ (Sol-Gel) /Grafeno/ Clorofila	412±0,34
Vidro/SnO ₂ -F/ Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (Pechini)/Grafeno/ Clorofila	325±0,62
Vidro/SnO ₂ -F/ Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (Co-Precipitação Isopropóxido) /Grafeno/ Clorofila	212±0,12

5. CONCLUSÃO

As conclusões apontadas depois da análise dos resultados neste trabalho foram:

- As sínteses realizadas experimentalmente no Laboratório de Nanotecnologia (N-Tec) pelos métodos de reação no estado sólido, co-precipitação, Pechini e sol-gel para obtenção de Perovskitas de Titanato de Cálcio e Titanato de Bismuto foram importantes no desenvolvimento deste trabalho para conhecer as características deste semiconductor como potencial substituto do silício nos painéis fotovoltaicos, além dos estudos de caracterização morfológica utilizando as técnicas de DR-X, FTIR, UV-Vis E_{gap} e S_{BET} .
- As Perovskitas de Titanato de cálcio utilizando o método de mecanismo de reação por estado sólido, apresenta estrutura cristalina ortorrômbica correspondente a uma Perovskita cristalina $CaTiO_3$, conforme mostram os resultados na literatura. Esta mesma Perovskita quando dopada com TR: Er e Tm em baixíssimas concentrações (0,005%), apresenta a mesma estrutura cristalina conforme o difratograma de DR-X. No espectro FTIR é possível observar pequenos deslocamentos na faixa de 500 a 400 cm^{-1} devido à presença destas TR, além dos picos característicos Ca-Ti e Ti-O a 593 cm^{-1} e 879 cm^{-1} respectivamente. Os resultados de área superficial S_{BET} foram baixos ($< 5 m^2/g$), assim esperados por tratar-se de matérias de tamanho micrométrico. Os resultados médios de E_{gap} são condizentes com a literatura e na ordem de 3,0 eV típico de um material semiconductor orgânico.
- As Perovskitas de Titanato de Bismuto utilizando o método de mecanismo de reação por estado sólido, apresentam estrutura cristalina correspondente ao Tetratitanato de Bismuto ($Bi_2Ti_4O_{11}$) quando calcinado a 600 °C. Já, quando este material foi calcinado a 1100 °C, o difratograma de RX apresentou uma estrutura cristalina correspondente a fase rutilo (TiO_2). Por outro lado, os espectros FTIR apresentam picos característicos das ligações Ti-O e Bi-O a 729 cm^{-1} e 833 cm^{-1} , respectivamente. As áreas superficiais foram maiores que a Perovskitas de $CaTiO_3$, na ordem de até 10 m^2/g . Os resultados médios de E_{gap} foram tal como esperados na literatura na ordem de 2,52 eV, cujo valor está na faixa de um semiconductor orgânico.
- Utilizando o método co-precipitação foram obtidas nanopartículas de Titanato de Bismuto Ti/Bi (1:1), que apresentaram estrutura cristalina correspondente a fase anastase (TiO_2), além de apresentar picos que não foram possíveis de serem identificados pelo banco de dados do *software*. Além disto, no difratograma de raios-X

das nanopartículas de Titanato de Bismuto Ti/Bi (1,4:1) não foi possível identificar a estrutura cristalina correspondente a uma Perovskita e nem a um outro composto na base de dados. No entanto as áreas superficiais S_{BET} foram bem maiores que as obtidas pelo método mecânico chegando na ordem de $56 \text{ m}^2/\text{g}$, assim como os menores valores de E_{gap} (2,17 eV) quando comparados com os outros materiais, o que induz a predizer que o tamanho deste material é nanométrico de grande área superficial e excelente semicondutor.

- Neste trabalho de TCC-2 faltou realizar algumas análises morfológicas: raios-X, área superficial, pois estas análises eram realizadas em parceria com os Laboratórios da Escola Politécnica da USP, devido a restrição de utilização perante o Covid-19. Contudo as análises de FTIR e UV-Vis E_{gap} mostraram resultados conforme literatura.
- A célula de melhor resultado quando conformada com corante sintético de bromocresol green foi a que tem a seguinte estrutura Vidro/ $\text{SnO}_2\text{-F}$ / CaTiO_3 (*Pechini*)/Grafeno/ Bromocresol Green com corrente elétrica de $700 \pm 0,15 \text{ mV}$, mas não se pode dizer que grande certeza de que esta é célula de melhor tensão gerada devido não ter sido realizado o difratograma de raio-X, o qual pode afirmar que a estrutura obtida em laboratório pelo método *Pechini* tem melhor desempenho elétrico até o momento. O mesmo ocorre para a célula com corante de clorofila extraído da couve-flor com a estrutura Vidro/ $\text{SnO}_2\text{-F}$ / CaTiO_3 (Sol-Gel) /Grafeno/ Clorofila com corrente elétrica de $412 \pm 0,34 \text{ mV}$
- Espera-se que trabalhos futuros a partir desse estudo possa ser desenvolvido e analisado com a estrutura de titanato de cálcio ou titanato de bismuto possa a ser um potencial semicondutor para a substituição do silício de modo a diminuir os custos de fabricação de um painel fotovoltaico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. P. F. et al. **Um método simples de caracterização de argilominerías por difração de raios X**. Cerâmica, São Paulo, v.48, n.305, p.34-37, Mar. 2002 Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n305/a0848305.pdf> Acesso em: 15/12/2020.

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. C.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN. G. M. **Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante**. Revista Brasileira de Física, v.28, n.1, p.77-84, 2006.

AGUIAR, E. C. **Desenvolvimento de cerâmicas texturizadas de titanato de bismuto puro e dopado com nióbio**. Tese de doutorado- Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara-SP,2009.

AZEVEDO, M., CUNHA, A., **Fazer uma célula fotovoltaica**. Artigo Científico. Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Portugal, Aveiro, 2002. Disponível em: <http://www.cienciaviva.pt/docs/celulafotovoltaica.pdf> Acesso em: 12/07/2018

BURROWS, SE; MCAUGHEY, KL; EDWARDS, RS; DIXON, S. **Sol-gel prepared bismuth titanate for high temperature ultrasound transducers**. Journal the Royal Society of Chemistry, v.2, nº 9, p. 3678-3683, 2012.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de materiais: Uma introdução**. 8ª Edição. Rio de Janeiro-Editora LTC, 2012

CARLOSENA, D. P. **Síntesis y Caracterización de materiales fotovoltaicos para paneles solares de bajo coste y alta eficiência**. Facultad de Ciencias. Universidad da Coruña. 2015

CARMO, J. R. **Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro**. Tese de doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo- São Paulo, 2011.

CESCONETO, F. R. **Síntese e Caracterização de Compostos Nanoparticulados de CaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ para aplicações fotoinduzidas**. Tese de doutorado- Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós -Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis,2017.

CGEE. **Estudos Prospectivos em Energia Fotovoltaica**,2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.2009

GAMA, J. O. **Painel Fotovoltaico de Baixo Custo**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Elétrica. Rio de Janeiro, 2014

GU, H.; DONG C.; CHEN, P.; BAO, D.; KUANG, A; LI, X. **Growth of layered perovskite Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by sol-gel process.** Journal of Crystal Growth. Volume 186, nº 3,1998, p. 403-408,1998.

JUSTE, F. M. A. **Estudo sobre células solares fotovoltaicas, funcionamento, aplicação e pesquisas de desenvolvimento.** Monografia apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial de obtenção do título de licenciado em Física. 2008

HOSTERT, L. **Caracterização de Catalisadores Cu-K₂O/M_xO_y-Nb₂O₅ (m=ce, la e al): pela técnica de adsorção/dessorção de N₂.** Trabalho de Conclusão de Curso da Graduação em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia- DAQBI- da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UFTPR, Curitiba-2013

KAHLENBERG, V; BOHM, H. **The Structure of α - and β - Bi₂Ti₄O₁₁.** Institut für Geowissenschaften (Mineralogie), Johannes Gutenberg Universität, 55099 Mainz, Germany. Acta Crystallographica Section B.

LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.** [s.l.] John Wiley & Sons Ltd, 2003.

MARTINS, I. L. L. M; MENEZES, V. L.; SOUZA, D. C.; SILVEIRA, L.; BRITO, R; HIDALGO, M. P.; WANG, S.; SANTOS, E. **High Performance of Solar Cell Based on Brazilian Natural Dyes and nano semiconductors: TiO₂ and SnO₂-F using solar simulator.** In: 7º International Congress on Ceramics 2018, Foz do Iguaçu-Brazil, June 17-21, p. 128,2018.

MME. **Brasil lança Programa de Geração Distribuída com destaque para energia solar.** 2015. Disponível em :< http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/programa-de-geracao-distribuida-preve-movimentar-r-100-bi-em-investimentos-ate-2030> Acesso em: 25/06/2018

NASCIMENTO, C. A. **Princípio de Funcionamento da Célula Fotovoltaica**. Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras, curso de Pós-Graduação Latu-Sensu em Fontes alternativas de energia. Lavras-MG, 2004.

NOGUEIRA, A. F. **Células solares de "grätzel" com eletrólito polimérico**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas-SP, 2001.

NOGUEIRA, A. E; **Síntese e propriedades fotocatalíticas do titanato de bismuto obtido pela rota dos complexos oxidantes de peróxido**. Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em química. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Química. São Carlos-SP, 2014.

NOURELDINE, D. A. **Synthesis and Characterization of Sn²⁺ -based and Bi³⁺ - based metal oxides for photocatalytic applications**. King Abdullah University of Science and Technology. In partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Doctor of Philosophy. Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia, 2016.

QUEIROZ, A. R. S. **Síntese e Caracterização das Perovskita CaTiO₃ e Ca_{1-x}-yEr_xY_byTiO₃ .66f**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz-Ma, 2016.

RSC. **Introduction to Ultraviolet- Visible Spectroscopy (UV)**. Advancing the Chemical Sciences, 2009. Disponível em:< http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf> Acesso em: 28/06/2018

SALMAN, S. A; HUSSAIN, F. I; BAKR, N. A. **Structural Study of Ba_{1-x}CaxTiO₃ Ceramic Perovskite Material Using X-ray Diffraction Analysis**. J. Nano. Adv. Mat. V 4, No.1, p.1-7(2016)

SÁNCHEZ, L. M. L; LEE, S.; SEKINO, T; GONZÁLEZ, R. **Practical microwave-induced hydrothermal synthesis of rectangular-prism-like CaTiO₃**. Eletronic Supplemetary

Material (ESI) for CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry 2013. Disponível em:<
<http://www.rsc.org/suppdata/ce/c3/c3ce27040h/c3ce27040h.pdf>> Acesso em: 03/08/2018

SILVA, M. N. **Células Solares de Perovskita: Uma nova Tecnologia emergente**. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título Bacharel em Química. Universidade Federal de São João del-Rei- MG, 2016

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. United States: John Wiley and Sons, 5 ed., 1991.

7. ANEXO A

Gráficos referentes as análises de espectroscopia de ultravioleta visível com E_{gap} .

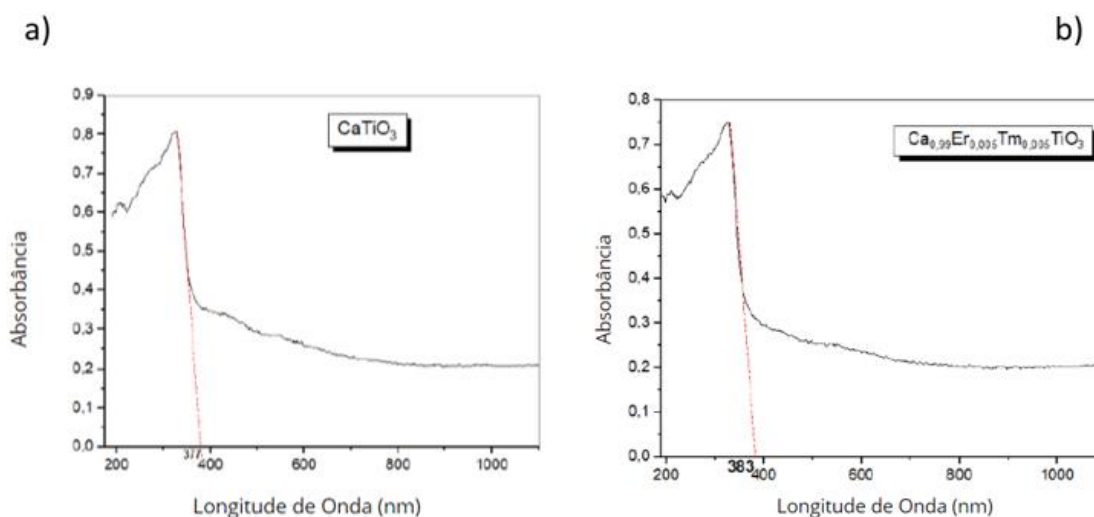


Figura 37- Espectro de UV-Vis

Fonte: Própria autoria

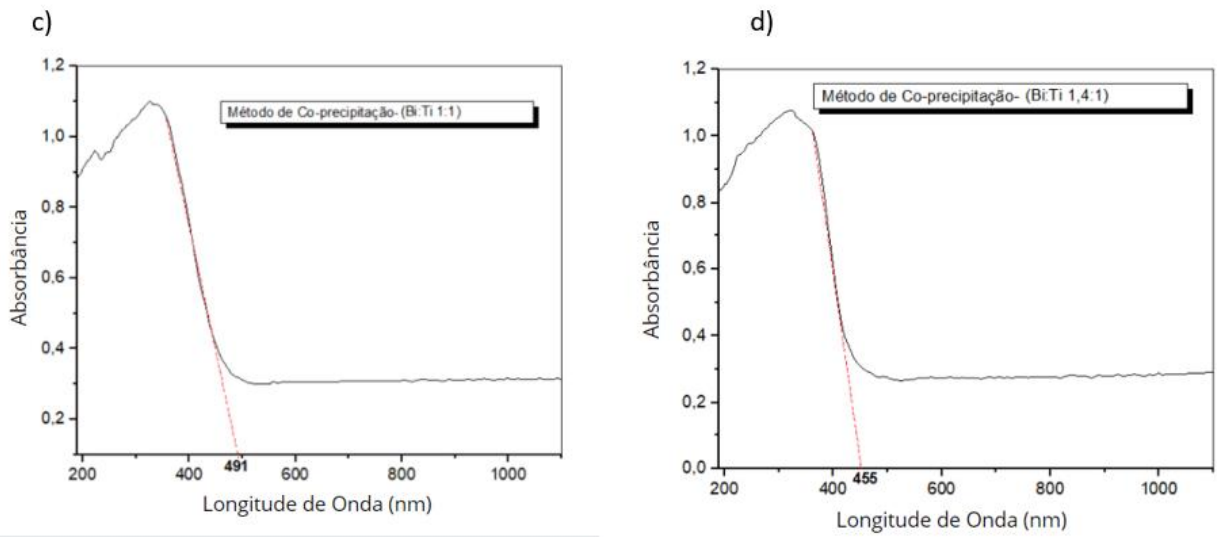


Figura 38- Espectro de UV-Vis

Fonte: Própria autoria

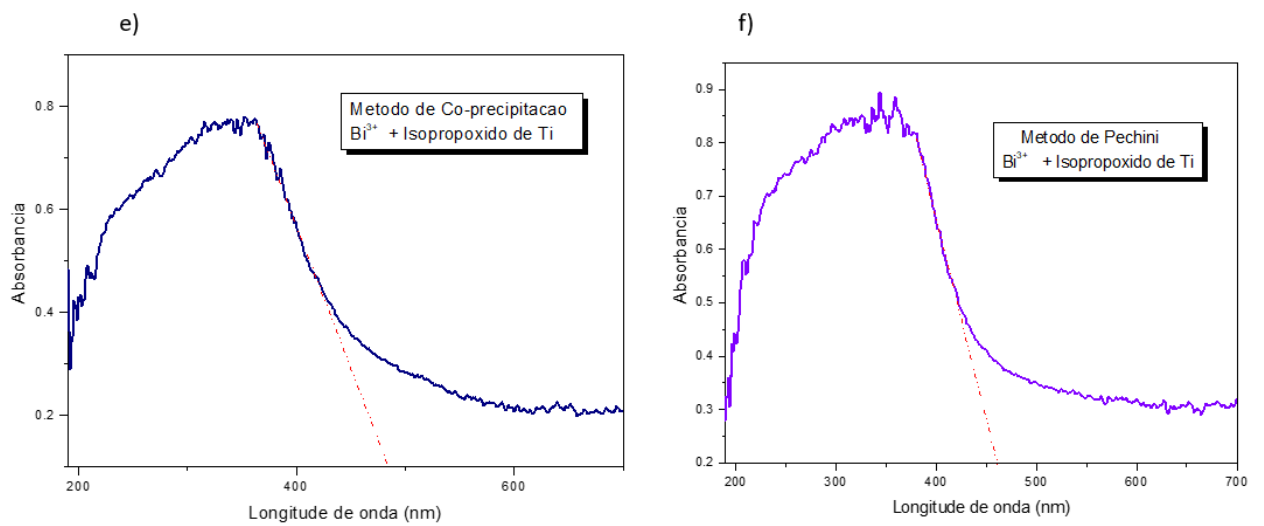


Figura 39- Espectro de UV-Vis

Fonte: Própria autoria

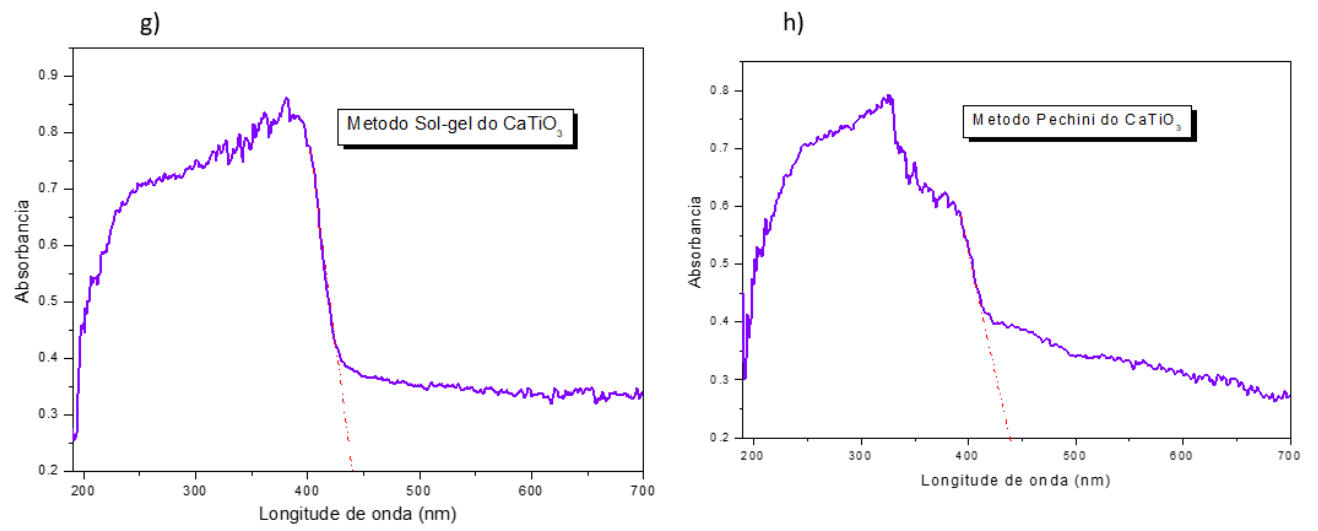



Figura 40-- Espectro de UV-Vis

Fonte: Própria autoria

8. ANEXO B


Trabalhos apresentados em congressos contribuindo para evolução da pesquisa na área de dispositivos semicondutores para células solares.




Sheet resistance for manual and spin coating deposition of TiO₂ films.

G. V. S. Luz^{1,2}, P. H. O. Nogueira¹, H. R. V. Júnior¹, R. C. Roncoleta¹, E. R. Santos², L. L. M. Martins¹, P. Hidalgo¹, W. S. Hui²

¹University of Brasília – Faculty of Gama, Brasília, DF, Brazil
²Escola Politécnica da USP, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, Brazil
e-mail: gleciav@s@yahoo.com.br






INTRODUCTION

There are many techniques used for manufacture thin films for the fabrication of OLEDs (organic light emitting diodes) and photovoltaic cell. Among the techniques can be applied directly by brush or bleeding on a spin coating to form thin films, in this case it is a non-commercial spin coating.

Thus, this work aims to study the deposition of TiO₂ nanoparticles (NPs), a material semiconductor, on Glass-ITO using a sustainable spin coating and a manual brush deposition, comparing the values

EXPERIMENTAL PROCEDURE



RESULTS AND DISCUSSION

The TiO₂ NPs was analyzed and the results, for example UV-visible, showed that the product contained TiO₂ broad absorption in wavelength associated with the transition between 200 and 450 nm with Band gap (E_g) equivalent to 2.9 eV at 433 nm. The sheet resistance and images of films obtained from the samples were described in the Table 1.

The best results were observed for TiO₂-methanol dispersion, using spin coating deposition and velocity V3. This means that the homogeneity of the TiO₂ film and ideal thickness were reached following these parameters: deposition method using spin coating at lower speed.

Samples with the TiO₂ resin precursor application followed by heating gave significantly higher resistance. This possibly indicates degradation of the ITO layer present in the sample.

REFERENCES

- [1] E. V. Guerra et al., Spinner utilizando motor de disco rígido. *Anais do 12º Simp. de Inic. Cient. e Tecnol.* (2010), 150.
- [2] P. C. Ribeiro et al., Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método pechini *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 5.3 (2010) 58-64.
- [3] Santos, E. R. et al. Spinner with Low Cost for Fabrication of Polymeric Thin Films Used in OLED Devices. XIV SLAP, 2014.
- [4] G. Liang, J. Xu, W. Xu, X. Shen, H. Zhang, M. Yao. *J. Optoelect. Adv. Mat.* Vol. 12, No. 8, August 2010, P. 1758 - 1764.
- [5] R. F. Bianchi et al., *Progress in Organic Coatings*, 57 (2006) 33-36.

CONCLUSIONS

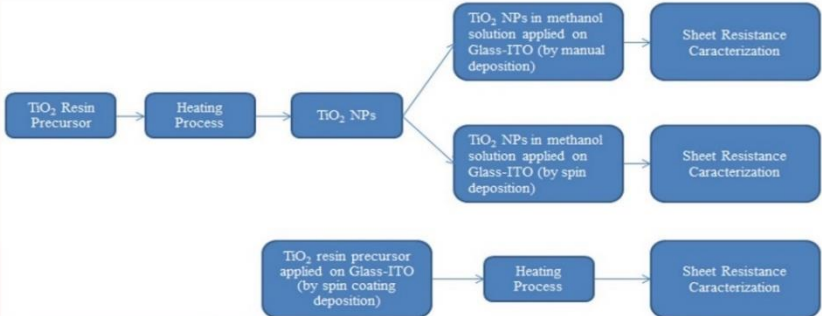
It was concluded that it is still must be improved the deposition technique, but clearly it was observed the formation of a more homogeneous solution of TiO₂ using the alternative spinner and the best results are obtained by applying the dispersions of TiO₂ and methanol.


Acknowledgments

This work was supported by CNPq Process **408108/2013-4**, in collaboration with University of Brasília/UnB and University of São Paulo/USP. We acknowledge the scholarships supported by CNPq and CAPES.

Table 1 - Sheet resistance of samples of TiO₂ films with different methods of deposition.

Spin Deposition		
Velocity	TiO ₂ +Methanol	TiO ₂ Resin Precursor
V1= 4512±2 rpm	116Ω/sq	370Ω/sq
V2=3146±66 rpm	82Ω/sq	440Ω/sq
V3=1202±50rpm	78Ω/sq	750Ω/sq
Manual Deposition		
98Ω/sq		





Dye-sensitized PET solar cells composed by TiO₂ or ZnO with different dyes.

Icoana L. L. M. Martins¹, G. V. S. Luz^{1,2}, P. H. O. Nogueira¹, H. R. V. Júnior¹, R. C. Roncoleta¹, E. R. Santos², P. Hidalgo¹, W. S. Hui²

¹University of Brasilia – Faculty of Gama, Brasilia, DF, Brasil

²Escola Politécnica da USP, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, Brazil
e-mail: icoanalais@gmail.com

INTRODUCTION

The dye-sensitized solar cell (DSSC), based on oxide semiconductors and organic or metal-organic complex dyes, is a prosperous type of solar cell for its low cost of production. Now researchers around the world are trying to enhance this efficiency by replacing the traditional assemble materials with other kinds of oxide semiconductors and dyes.

EXPERIMENTAL PROCEDURE



Table 1- Results for solar cells assembled.

	TiO ₂		ZnO	
	Sheet resistance (Ω/sq)	Open-circuit voltage (mV)	Sheet resistance (Ω/sq)	Open-circuit voltage (mV)
Without dye				
PET+ITO	45-50	NR	45-50	NR
PET+ITO+ (TiO ₂ or ZnO)	55	NR	70	NR
With dye				
Congo Red (CR)	64	94	118	64
Bromocresol Green (BG)	6900	87	69	54
Acridine Orange (AO)	68	1	66	73
Ruthenium Complex (RC)	106	82	69	55

RESULTS AND DISCUSSION

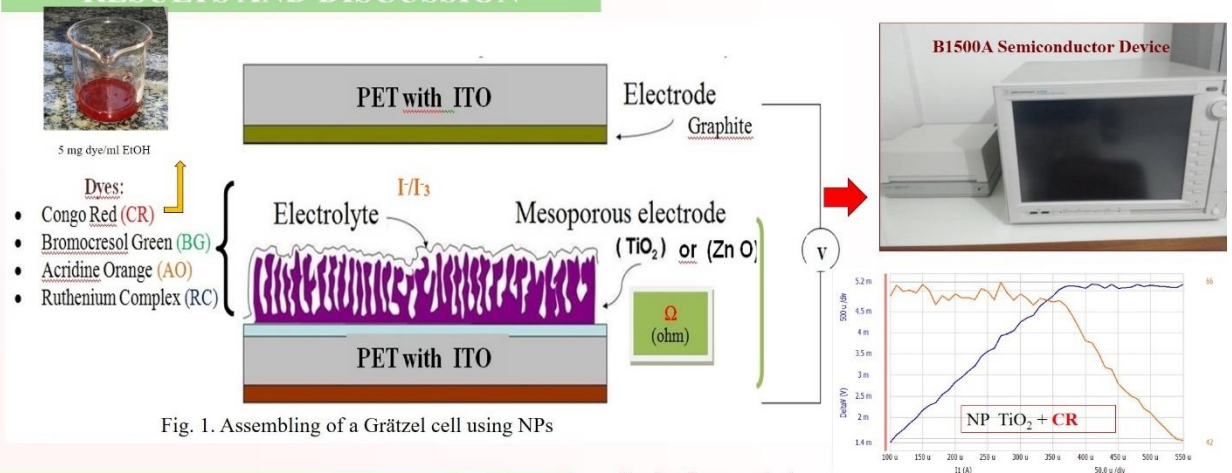


Fig. 1. Assembling of a Grätzel cell using NPs

CONCLUSIONS

- ✓ The best results were solar cells containing TiO₂+CR and ZnO+AO with 94mV and 73mV, respectively.
- ✓ It is noted that there is a different interaction between the dyes and nanoparticles of TiO₂ and ZnO, possibly related to the differences between the band gap and unexpected reactions. Thus, more tests should be performed to better characterize these interactions and confirm the promising use of Congo Red and Acridine Orange dyes in cells containing films of TiO₂ and ZnO, respectively.

REFERENCES

- [1] M. Pecchini, US Patent No 3330697,1967.
- [2] Zhang, Q., Dandaneau, C. S., Zhou, X. and Cao, G. (2009), ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. Adv. Mater., 21: 4087-4108. doi: 10.1002/adma.200803827.

Van Der Pauw method



Acknowledgments

Dye-sensitized PET solar cells composed by ZnO with different synthetic and natural dyes

Icoana L. L. M. M¹, R. C. Roncoleta¹, P. H. O. Nogueira, L.¹, G. V. S. Luz¹, P. Hidalgo Falla¹, C. C. A. Soares¹, F. A. Telles¹

¹University of Brasilia at Gama (UnB-FGA)/ Laboratory NTEC-FGA, Brasília, Brazil.
e-mail: icoanalais@gmail.com

INTRODUCTION

PV is also known as Grätzel cell, sensitized by natural or synthetic dyes using PET substrate (polyethylene terephthalate) containing a thin film of ITO (indium tin oxide). For the anode of the solar cell, were used nanoparticles of zinc oxide (ZnO).

EXPERIMENTAL PROCEDURE



Figura 1- Dye deposition

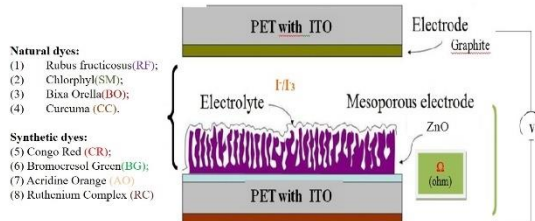


Fig. 2. Assembling of a Grätzel cell using NPs

RESULTS AND DISCUSSION



Fig. 3. B1500A Electrical Characterization equipment

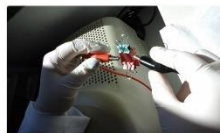


Fig. 4. Testing Solar Cells

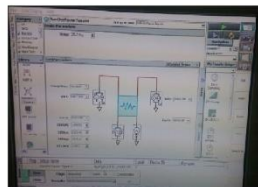
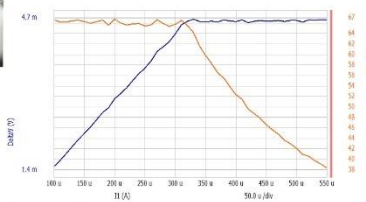
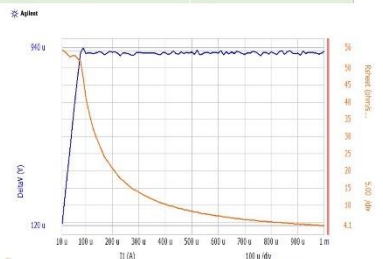


Fig. 5. Van Der Pauw method



Graphic 1. Resistance ZnO+AO



Graphic 2. Resistance ZnO+CC

Table 1- Results for Solar Cells

	Sheet resistance (Ω/sq)	Open-circuit voltage (mV)
Without dye		
PET+ITO	52	NR
PET+ITO+ZnO	73	NR
With dye		
PET + ITO + ZnO + RF	76	20
ITO PET + ZnO + SM	89	1,4
ITO PET + ZnO + BO	72	0,9
PET + ITO + ZnO + CC	55	23
PET + ITO-ZnO + CR	118	64
PET + ITO-ZnO + BG	69	54
PET + ITO-ZnO + AO	66	73
PET + ITO-ZnO + RC	69	55

* Ajunt

CONCLUSIONS

✓ The best result for natural dyes was using curcuma: PET + ITO + ZnO + CC = 23mV, in comparison with synthetic dyes was using acridine orange: PET+ ITO + ZnO + AO = 73mV.

REFERENCES

[1]M. Pecchini, US Patent No 3330697,1967.
[2] LUZ, G. V. S. ; NOGUEIRA, P. H. O. ; VIEIRA JR, H. R. ; RONCOLETA, R. C. ; FALLA, P. H. ; PEREIRA JUNIOR, R. S. ; HUI, W. S. ; MARTINS, I. L. L. M. . Dye-sensitized PET solar cells composed by TiO2 or ZnO with diferents dyes. 2014

Acknowledgments



SBPMat Brazilian Materials Research Society

Efficiency Optimization of Photovoltaic Solar Cells using ZnO Nanoparticles and Carbon Nanotubes

UnB Gama O novo endereço da Tecnologia.

Icoana L. Martins ¹, Renata C. Roncoleta¹, Pedro Nogueira, ¹, Glecia. Virgolino ^{1,2}, Thiago F Gomes¹, Pilar Hidalgo F.¹

¹ University of Brasília – Faculty of Gama, Brasília, 72444-240, Brazil

²Post-Graduate Program in Biomedical Engineering, Campus Gama-FGA, University of Brasília-UNB, Brasília, 72444-240, Brazil
icoanalais@gmail.com

INTRODUCTION

➢The dye-sensitized solar cell (DSSC), based on oxide semiconductors and organic or metal-organic complex dyes, is a prosperous type of solar cell for its low cost of production.

➢Now researchers around the world are trying to enhance this efficiency by replacing the traditional assembly materials with other kinds of oxide semiconductors and dyes.

➢This paper aims to assemble DSSCs using dye Acridine Orange (AO) with Nanoparticles of ZnO (Martins et al, 2015) and functionalized SWCNT and MWCNT (Single a Multiple Wall Carbon Nanotube).

➢The output voltage and sheet resistance were measured and compared for each sample.

CONCLUSIONS

✓The potential differential cell made with ITO + MWCNT + ZnO + AO + Iodine was 4.5 mV,

✓ and the cell made with ITO + SWCNT + ZnO + AO + Iodine was 10 mV,

✓ thereby the cell made with SWCNT We had a better potential than MWNTC.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the financial support of The National Council for Scientific and Technological Development (CNPq-Brazil/ Process 408108/2013-4).

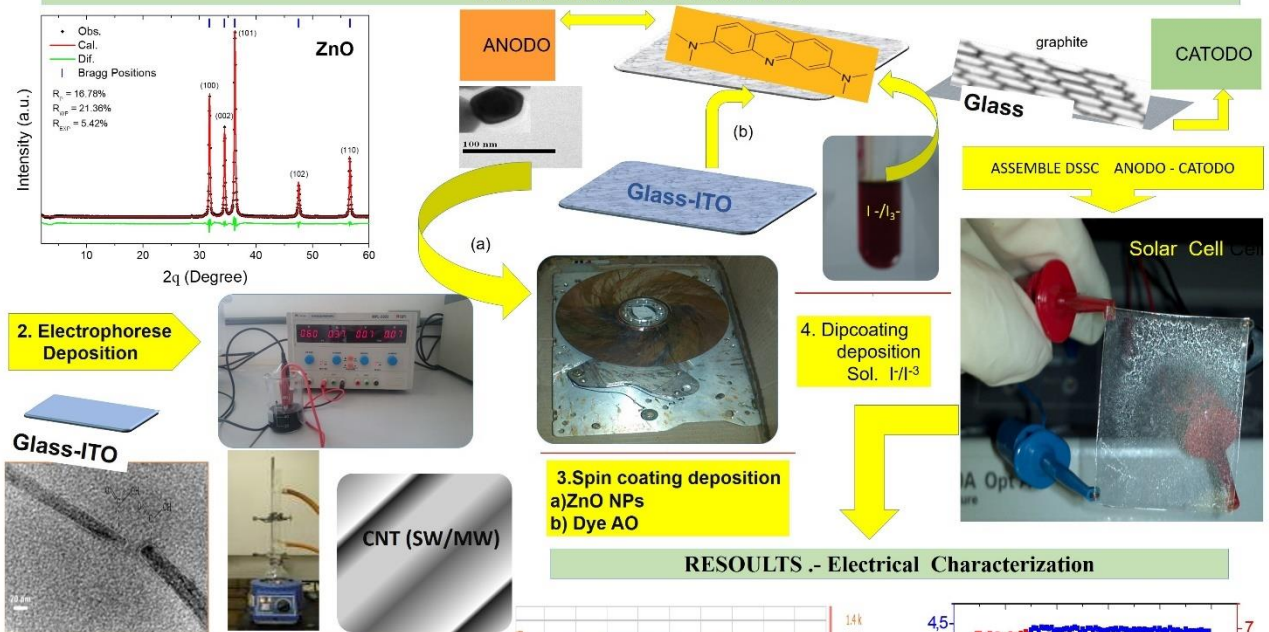


REFERENCES

DINIZ, E. CASTRO R.H., HIDALGO, P. Enhanced Electrical Conduction in Aluminum wires Coated With Carbon Nanotubes. Materials Letters 65,p.273-274,2010.

MARTINS, I. L. M. et al Dyensensitized PET solar cells composed by ZnO with different synthetic and natural dyes. In: XVI Encontro da SBPMAT, 2015, Rio de Janeiro. Anais do XVI do Encontro da SBPMAT. 2015.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

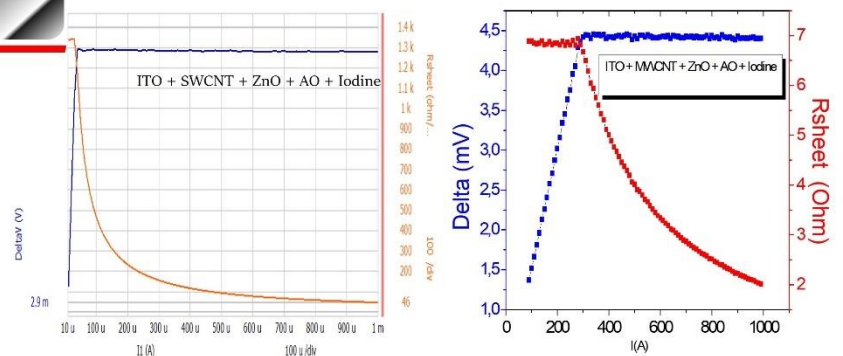


RESULTS - Electrical Characterization

1. Functionalized CNT



Semiconductor Device



IMPROVEMENTS IN PET SOLAR CELLS SENSITIZED BY NATURAL DYES AND TiO₂ NANOPARTICLES



Icoana Lais L. M. Martins, Renata R. Cardoso, Thiago F. Gomes, Vanessa L. Menezes, Mayara B. dos Santos, Leticia F. Silveira, Raquel S. Brito, Pilar Hidalgo

UnB – Universidade de Brasília – Faculdade do Gama, Brasília, 72444-240, Brazil

icoanalais@gmail.com

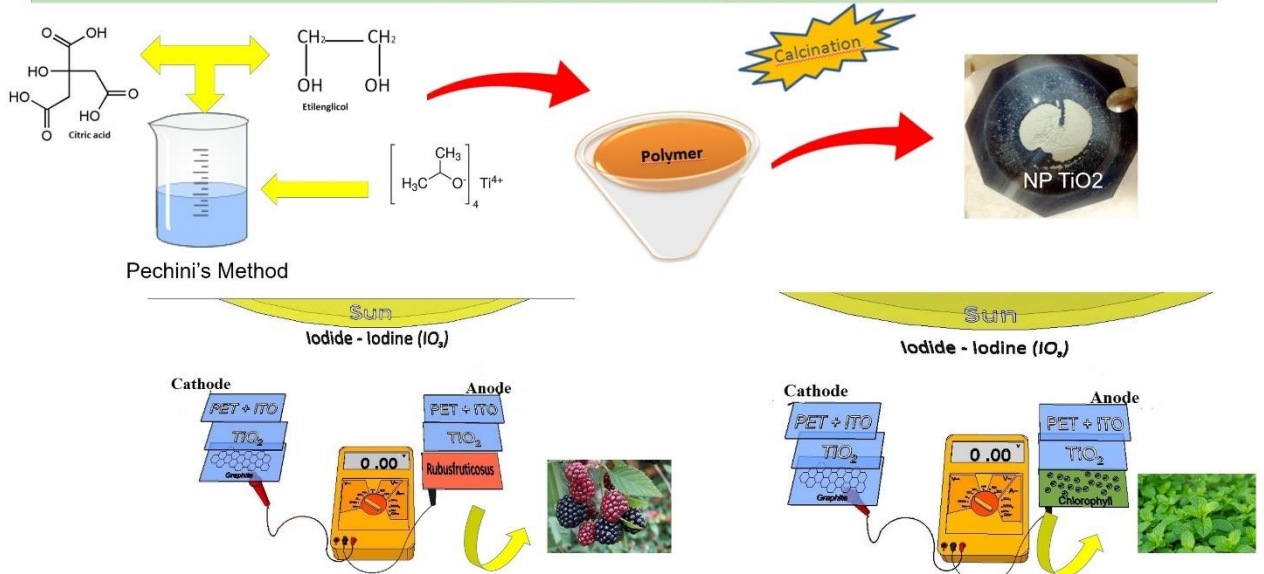
1 - INTRODUCTION

- The dye-sensitized solar cell (DSSC) based on oxide semiconductors and organic or metal-organic complex dyes is a prosperous type of solar cell for its low cost of production.
- This work consists of solar cell assembly sensitized by natural dyes extracted from the Brazilian Cerrado – Goiás Estate: chlorophyll and blackberry (*Rubusfruticosus*).
- One difficulty in assembling the solar cell is to find solvents that are not so volatile as example alcohol, thereby the dimethylsulfoxide (DMSO) was used to extract the dyes applied in the experiments.

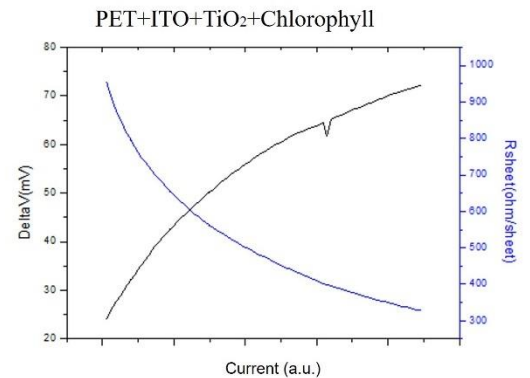
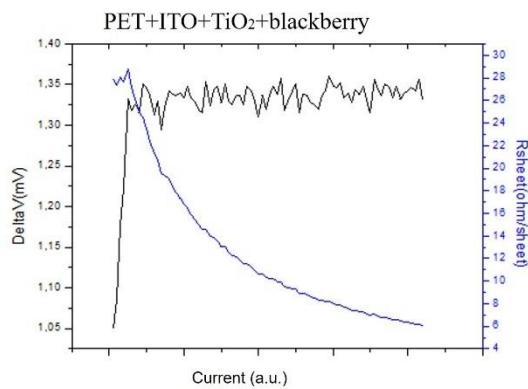
4 - CONCLUSION

- The potential differential cell mounted with: PET + ITO + TiO₂ + Chlorophyll generated 180 mV;
- while the cell mounted with: PET + ITO + TiO₂ + Blackberry generated 199 mV.

2 - EXPERIMENTAL PROCEDURE



3 - RESULTS





ICC7

"Ceramizing the Future for a Sustainable Society"
June 17 - 21, 2018 / Foz do Iguaçu - PR - Brazil

7th International Congress on Ceramics

& 62º Congresso Brasileiro de Cerâmica



HIGH PERFORMANCE OF SOLAR CELL BASED ON BRAZILIAN NATURAL DYES AND NANO SEMICONDUCTORS: TiO₂ AND SnO₂-F USING SOLAR SIMULATOR



Icoana Laís L M Martins¹, Vanessa L. Menezes¹, Diego Cardoso¹, Leticia F. Silveira¹, Raquel S Brito¹, Pilar Hidalgo Falla¹, Emerson R Santos²

1- Universidade de Brasília – Gama – DF
2- Politecnica da Universidade de São Paulo-SP
e-mail: icoanalais@gmail.com

Introduction

- ❖ The dye-sensitized solar cell (DSSC) based on oxide semiconductors and organic or metal-organic complex dyes is a prosperous type of solar cell for its low cost of production;
- ❖ This work consists of solar cell assembly sensitized by natural dyes extracted from the Brazilian Cerrado – Goiás Estate: cauliflowerer (oleracea extract), Blackberry (Rubus) and Urucum (Bixa orellana);
- ❖ Besides this natural dyes extracted with organic solvents are used as photosensitizer in a DSSCs instead the synthetic dyes with a promise to develop high performance DSSCs, low cost and environmentally benign.

Conclusions

- ❖ The potential differential cell assembly with:
 - ❖ glass+TiO₂+Graphene+Chlorophyll 0.30V (Voc) and 0.75% η (efficiency);
 - ❖ glass+TiO₂+Graphene+blackberry 0.35V and 0.58% η ;
 - ❖ glass+TiO₂+Graphene+Urucum 0,14 V and 0.25% η .

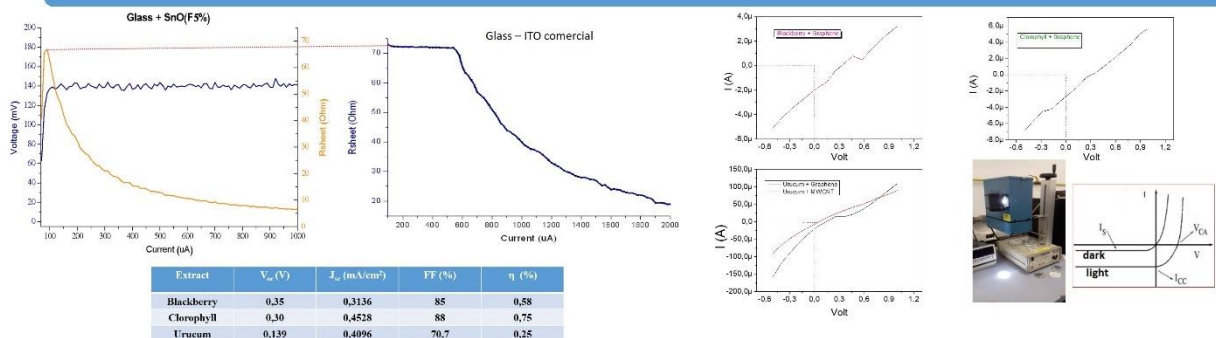
Acknowledgments



Materials and Methods



Results





Solar Cells Sensitized by Natural Dye using Perovskita(CaTiO₃)



Icoana L. L. M. Martins, Vanessa L. Menezes, Diego C. de Souza Pilar H. Falla

Universidade de Brasília – Faculdade do Gama, Brasília, DF, Brazil
e-mail: icoanalais@gmail.com

INTRODUCTION

- Perovskita (CaTiO₃) as a semiconductor material, presents itself as promising for its application in solar cells, these materials has a high sunlight absorption coefficient, due to its optical properties;
- Beside this, the solar cells with natural dyes development for our group into Nanotechnology Laboratories FGA- UnB still have low efficiency when compared with silicon cells;
- Intended to increase the performance this solar cell with addition of perovskita or nanoperoovskita semiconductor materials.

CONCLUSIONS

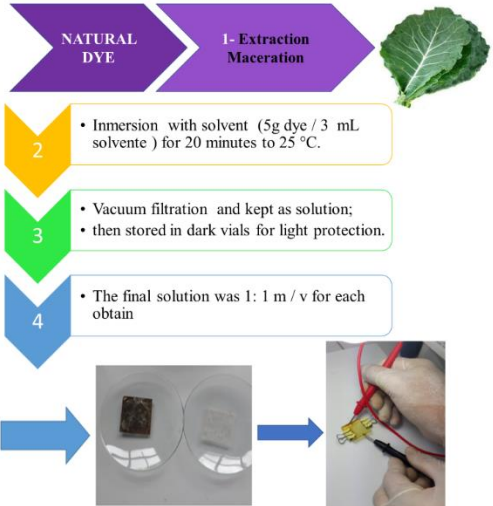
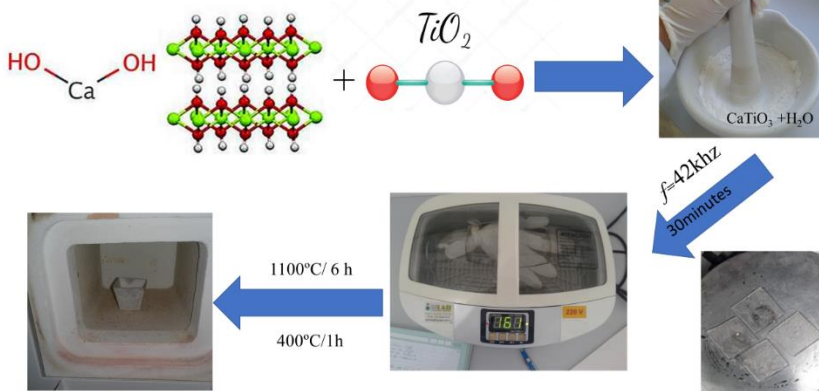
- The next step is to try to obtain nanoperoovskita in the laboratory and make a new application in the solar cells to improve the efficiency of the cell.

ACKNOWLEDGMENTS

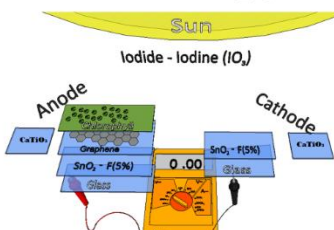
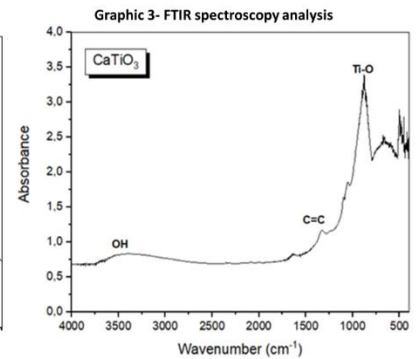
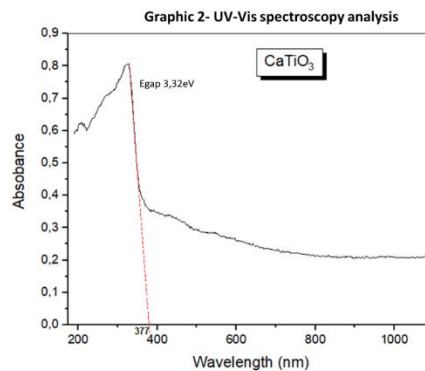
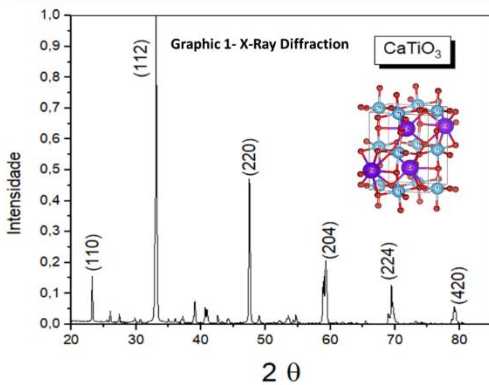


EXPERIMENTAL PROCESS

Perovskita Solid State Reaction



RESULTS



Sample	Voltage(mV)
Glass+ SnO ₂ -F+ CaTiO ₃ +Graphene+ Chlorophyll	152,25±21,40

Material	Area (m ² /g)
CaTiO ₃	4.6014

You are viewing Icoana Lais Leitão Mascarenhas' screen View Options

Jacques Shako EVEx Academy Paper Project Caio Cavalca... Natalia Moreno Icoana Lais Leitão Mateus Mira... Juliana Pacheco...

EVEx2020 Energy Virtual Experience

Universidade de Brasília Faculdade UnB Gama

$\text{SnO}_2\text{-F}$ em Células Solares composta por Perovskita (CaTiO_3) ou TiO_2 usando grafeno

Icoana Laís Leitão Mascarenhas Martins
Graduanda em Engenharia de Energia
Universidade de Brasília- Campus Gama

Autoras: Diego Cardoso de Souza, Icoana Laís Leitão

Video Participants 26 Chat 1 Share Screen Record Reactions