

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Dissertação de Mestrado

**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
COM CARACTERÍSTICAS JANUS PARA USO EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS**

THAÍSES BRUNELLE SANTANA DE LIMA

Recife – PE

2014

THAÍSES BRUNELLE SANTANA DE LIMA

**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM
CARACTERÍSTICAS JANUS PARA USO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
ORGÂNICOS**

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, Como Parte dos Requisitos Necessários Para Obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Profº. Drº. Celso Pinto de Melo

Recife – PE

2014

Catalogação na fonte

Bibliotecário Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Lima, ThaisesBrunelle Santana de.

Produção de nanopartículas de dióxido de titânio com características Janus para uso em dispositivos fotovoltaicos orgânicos / ThaisesBrunelle Santana de Lima. – Recife: O Autor, 2014.

69f.: fig., tab.

Orientador: Celso Pinto de Melo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2014.
Inclui referências.

1. Polímeros condutores. 2. Dióxido de titânio.
3. Dispositivos optoeletrônicos. I. Melo, Celso Pinto de (orientador). II. Título.

541.2254

(22. ed.)

FQ 2014-18

THAÍSES BRUNELLE SANTANA DE LIMA

**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM
CARACTERÍSTICAS JANUS PARA USO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
ORGÂNICOS**

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, Como Parte dos Requisitos Necessários Para Obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: **11/03/2014**

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Celso Pinto de Melo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra (Examinador Externo)
Universidade Federal do Ceará

Profº. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais Marcos e Rute Lima.

AGRADECIMENTOS

A Deus, razão da minha existência e só por Ele tudo é possível.

À minha família e amigos pelo apoio e motivação.

A Eliton, meu noivo, pela paciência e apoio incondicional.

Ao professor Celso Pinto de Melo pela orientação e ensinamentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Aos colegas do grupo Polímeros Não Convencionais (PNC) pela colaboração.

À Cristal Ibañez pela colaboração e fornecimento das amostras de nanotubos de carbono.

Aos amigos Poliana Silva e Felipe Elan pelo companheirismo no dia-a-dia.

À coordenação da Pós-Graduação em Ciência de Materiais por fornecer todo suporte necessário para realização deste trabalho.

“Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas;

Glória, pois, a Ele eternamente. Amém.”

(Romanos 11:36)

RESUMO

Partículas com caráter Janus são aquelas que apresentam características distintas em cada um de seus hemisférios. Esse tipo de partículas tem atraído muita atenção em áreas de pesquisas diversas. Neste trabalho preparamos nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) com característica Janus através de um método simples, chamado método de emulsão de Pickering. Estas partículas foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura. Como aplicação destas partículas, elas foram utilizadas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de heterojunção de volume, que consiste em uma camada ativa de materiais interpenetrados e colocados entre os eletrodos. A camada ativa era composta pelo polímero condutor Poli (1 - metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno) (MEHPPV), que funciona como doador de elétrons, e nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT) foram usados como aceitadores de elétrons. Os dispositivos preparados foram analisados através da caracterização elétrica, onde realizamos medidas de fotocondutividade com o intuito de comparar os sistemas com camada ativa pura, com adição de nanopartículas de TiO_2 e com adição das nanopartículas de TiO_2 com características Janus.

Palavras-chave: Partículas Janus. Dióxido de titânio. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

ABSTRACT

Particles with Janus features have distinct characteristics in each one of them hemispheres. This kind of particles has attracted much attention in several research areas. In this work we discuss the preparation of nanoparticles of titanium dioxide (TiO_2) with Janus features through a simple procedure, called Pickering emulsion method. These particles were fabricated and characterized by scanning electron microscopy. As the application of these particles, they were used in bulk heterojunction organic photovoltaic devices, which consist of an active layer with interpenetrating materials and placed between the electrodes. As active layer we have used the conductive polymer Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) as electron donor and multi-layered carbon nanotubes (MWCNT), as electron acceptor. The devices were analyzed by electrical characterization, through measurements of photoconductivity to compare the systems with pure active layer, with addition of TiO_2 nanoparticles and Janus TiO_2 nanoparticles.

Keywords: Janus nanoparticles. Titanium dioxide.Organicphotovoltaicdevices.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estruturas de alguns polímeros condutores..... | 17 |
| Figura 2 - Mecanismo de operação do dispositivo fotovoltaico..... | 18 |
| Figura3 - Gráfico Corrente x tensão para um dispositivo fotovoltaico orgânico..... | 19 |
| Figura 4 - Estrutura de dispositivos fotovoltaicos..... | 21 |
| Figura 5 – Alguns polímeros condutores usados em células fotovoltaicas..... | 23 |
| Figura 6 - Semicondutores orgânicos usados em dispositivos fotovoltaicos..... | 24 |
| Figura 7 - Estrutura química do PPV e do MEH-PPV..... | 25 |
| Figura 8 - Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e de múltiplas paredes (MWCNT)..... | 27 |
| Figura 9 - Diferentes formatos das partículas Janus..... | 28 |
| Figura 10 – Ilustração da produção de partículas Janus por Emulsão de Pickering..... | 29 |
| Figura 11 - Estrutura de dispositivo fotovoltaico com partículas Janus na interface entre os materiais aceitador e doador de elétrons..... | 30 |
| Figura 12 - Estrutura com principais componentes de um MEV..... | 32 |
| Figura 13 -Movimento do braço em relação à amostra em um MFA..... | 33 |
| Figura 14 - Microscópio de Força Atômica..... | 34 |
| Figura 15 -Fonte de tensão keithley 2400 (à esquerda). Interface do software LabTracer 2.0 (à direita)..... | 35 |
| Figura 16 - Etapas de deposição de filmes pelo método de Spin-coating..... | 36 |
| Figura17 - Ilustração das etapas para formação de micropartículas de cera recobertas de TiO ₂ pelo método de Emulsão de Pickering..... | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 18 - Molde para impressão no ITO..... | 40 |
| Figura 19 - Substrato formato dos eletrodos de ITO..... | 40 |
| Figura 20 - Equipamento para tratamento com plasma..... | 41 |
| Figura 21 - Spin Coater..... | 42 |
| Figura 22 - Simulador Solar Sun 2000..... | 46 |
| Figura 23 - MEV de partículas de dióxido de titânio aglomeradas..... | 47 |
| Figura 24 - Má formação das esferas de cera visualizadas pela microscopia eletrônica de varredura..... | 48 |
| Figura 25 - Formação das micropartículas de cera..... | 50 |
| Figura 26 - Micropartícula de cera recoberta com dióxido de titânio..... | 50 |
| Figura 27 - Superfície da cera coberta com nanopartículas de TiO ₂ | 51 |
| Figura 28 - Frascos com água e clorofórmio com TiO ₂ (esquerda) e TiO ₂ Janus (direita).... | 52 |
| Figura 29 - Design dos contatos de ouro (à esquerda). Configuração final dos dispositivos (à direita) | 53 |
| Figura 30 - Micrografia de nanotubos de carbono recobertos com TiO ₂ Janus..... | 54 |
| Figura 31 - Imagens de MFA dos filmes de nanotubos de carbono (esquerda) e nanotubos de carbono com nanopartículas de TiO ₂ Janus (direita)..... | 55 |
| Figura 32 - Imagens de MFA para os filmes de MEH-PPV (esquerda) e MEH-PPV com nanotubos de carbono e TiO ₂ Janus (direita)..... | 56 |
| Figura 33 - Gráfico corrente x tensão do experimento 3 – sistema 1..... | 58 |
| Figura 34 - Gráfico corrente x tensão do experimento 3 – sistema 2..... | 59 |
| Figura 35 - Gráfico corrente x tensão do experimento 3 – sistema 3..... | 59 |
| Figura 36 - Gráfico corrente x tensão – Comparaçāo entre o experimento 3 de cada sistema sob iluminação..... | 60 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Condições do plasma pra tratamento dos substratos..... | 41 |
| Tabela 2: Condições para deposição do filme de Pedot:Pss..... | 42 |
| Tabela 3: Variáveis envolvidas no planejamento fatorial..... | 45 |
| Tabela 4: Planejamento com 4 experimento feito para os três sistemas da camada ativa..... | 45 |
| Tabela 5: Concentrações dos materiais usados para formação de microparticulas de cera recobertas com TiO ₂ | 49 |
| Tabela 6: Planejamento fatorial para o sistema 1 da camada ativa..... | 57 |
| Tabela 7: Planejamento fatorial para o sistema 2 da camada ativa..... | 57 |
| Tabela 8: Planejamento fatorial para o sistema 3 da camada ativa..... | 58 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

4-AMB - ácido 4-mercaptobenzóico

CVD - deposição química a vapor

DTAB - brometo dodeciltrimetilamônio

DWCNT - nanotubos de carbono de paredes duplas

FF - do inglês *fill factor* (fator de preenchimento)

Isc - do inglês *short-circuit current* (corrente de curto-circuito)

ITO - óxido de índio-estanho

MEV - microscópio eletrônico de varredura

MFA - microscópio de força atômica

MTV - microscopia de tunelamento por varredura

MWCNT - nanotubos de carbono de múltiplas paredes

NTC - nanotubos de carbono

PCE - do inglês *power conversion efficiency* (eficiência na conversão de energia)

Pin - Do inglês *incident radiant power* (potência da radiação solar incidente)

SWCNT - nanotubos de carbono de paredes simples

Voc - do inglês *open-circuit voltage* (tensão de circuito aberto)

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| INTRODUÇÃO..... | 14 |
| Capítulo 1 | 16 |
| 1.1 Polímeros Condutores | 16 |
| 1.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos | 18 |
| 1.2.1 Arquitetura dos Dispositivos | 21 |
| 1.2.2 Materiais Doadores e Aceitadores de Elétrons..... | 23 |
| 1.2.2.1 MEH-PPV..... | 24 |
| 1.2.2.2 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas..... | 25 |
| Capítulo 2 | 28 |
| 2.1 Partículas Janus | 28 |
| 2.1.1 Obtenção de Partículas Janus por Emulsões de Pickering | 29 |
| Capítulo 3 | 31 |
| 3.1 Técnicas de Caracterização | 31 |
| 3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 31 |
| 3.1.2 Microscopia de Força Atômica..... | 33 |
| 3.1.3 Medidas Elétricas de Fotocondutividade..... | 35 |
| 3.2 <i>Spin-Coating</i> | 36 |
| Capítulo 4 | 38 |
| 4.1 Materiais e Métodos | 38 |
| 4.1.1 Síntese de Partículas Janus | 38 |
| 4.1.2 Preparação e Limpeza de Substratos | 40 |
| 4.1.3 Deposição dos Filmes | 42 |
| 4.1.4 Síntese e Funcionalização dos Nanotubos de Carbono | 44 |
| 4.1.5 Planejamento Fatorial | 45 |
| 4.1.6 Caracterização Elétrica dos Dispositivos | 46 |
| Capítulo 5 | 47 |
| 5.1 Resultados e Discussão..... | 47 |
| 5.1.1 Preparação de Partículas de Dióxido de Titânio com característica Janus..... | 47 |
| 5.1.3 Dispositivos Fotovoltaicos | 53 |

| | |
|--|----|
| 5.1.3.1 Deposição dos filmes..... | 53 |
| 5.1.3.2 Caracterização elétrica dos dispositivos | 57 |
| CONCLUSÕES | 62 |
| PERSPECTIVAS | 63 |
| REFERÊNCIAS | 64 |

INTRODUÇÃO

As energias renováveis têm atraído bastante atenção nos últimos anos. A necessidade de se obter energia a partir de uma fonte natural, inesgotável e que reduza os danos ao meio ambiente tem levado à busca de novas técnicas e dispositivos que venham a substituir os tradicionais métodos de obtenção e transformação de energia. Dessa forma, o desenvolvimento tecnológico tem sido dirigido para a produção de energias limpas e de baixo custo, o que levou vários países a investir em fontes alternativas de energia, como a energia eólica, solar e biocombustíveis. (Holm 2005)

A energia solar, um dos tipos de energia renovável, pode ser usada como fonte de energia térmica para aquecimento de ambientes e geração de potência mecânica, por exemplo. Alternativamente, a energia solar pode ser diretamente transformada em energia elétrica.

Para que haja a conversão de energia solar em elétrica é necessário que a radiação solar incida em algum tipo de material (normalmente um semicondutor) capaz de exibir o efeito fotovoltaico, que consiste na geração de uma corrente elétrica a partir da energia luminosa incidente.

Muitas das células solares fabricadas utilizam semicondutores inorgânicos, como o silício. (Bruschi, Moehlecke et al.) Os problemas principais para o uso desta tecnologia estão associados à necessidade de se obter eficiência significativa de conversão de energia solar em elétrica, além do custo da produção dos dispositivos. (ANEEL 2005)

Um conceito alternativo, que vem sendo bastante explorado, é a preparação de células solares com materiais orgânicos. Em geral, este novo tipo de dispositivo é preparado com polímeros condutores. Estes materiais têm recebido grande atenção nos últimos anos em diversos campos de pesquisa. Em especial, na área de dispositivos fotovoltaicos, os polímeros condutores têm se destacado devido à possibilidade de produção das células com baixo custo e com uma maior eficiência na produção. (Brito and Serra 2005)

Em 1991, Michael Gratzel deu um grande impulso no campo dos dispositivos orgânicos ao preparar células solares sensibilizadas por corante. (Brian and Michael 1991) Desde então, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos buscando melhorar a eficiência de células com materiais poliméricos, propondo novas formas de fabricação ou melhoria nas interações entre os materiais utilizados. (Carsten and Vladimir 2010, Wang, Kim et al. 2012)

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar a preparação de partículas com características Janus e a possível otimização do uso dessas partículas nas propriedades de fotocondutividade de dispositivos orgânicos.

Inicialmente, fazemos uma breve revisão dos conceitos envolvidos e que se mostram importantes para o bom desempenho dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Discutimos ainda, o processo de fabricação e caracterização dos dispositivos preparados.

Para isso, preparamos partículas de dióxido de titânio (TiO_2) com características Janus, levando em conta que essas partículas já são conhecidas devido suas atividades fotoativas e de melhoria na eficiência de células solares. (Diebold 2003)(Fujishima, Rao et al. 2000)

Abordamos ainda neste trabalho a interação entre os materiais usados num dispositivo com estrutura de heterojunção de volume, em que a inserção de partículas pode levar à melhoria na fotocondutividade do dispositivo fabricado. Para esse fim, foram obtidas microscopias de varredura, transmissão e de força atômica, considerando que a morfologia e a interação dos materiais nos filmes preparados são importantes para o desempenho do dispositivo. Por fim, foram realizadas medidas de fotocondutividade para a caracterização elétrica desses dispositivos visando analisar os efeitos causados pela inserção das nanopartículas no desempenho da condução elétrica dos dispositivos.

Capítulo 1

1.1 Polímeros Condutores

Desde o começo do século XX é conhecido o uso de polímeros como materiais isolantes. Entretanto, nos últimos anos muitos polímeros têm sido bastante estudados devido as suas propriedades elétricas.

Um dos precursores desta classe de polímeros foi o poliacetileno, cujo estudo foi iniciado quando Shirakawa e seus colaboradores (Shirakawa, Louis et al. 1977), acidentalmente prepararam esse material na forma de filme com condutividade elétrica. O cientista solicitou a um de seus estudantes para sintetizar o poliacetileno, este, cometeu um erro na concentração molar de uma mistura importante para a síntese e desta forma obteve uma película polimérica escura e brilhante que apresentou condutividade elétrica. Alguns anos depois, o Shirakawa juntamente com o professor Alan G. MacDiarmid começaram a estudar o poliacetileno e a partir desta interação surgiram os primeiros trabalhos nesta área, impulsionando pesquisas com polímeros que se apresentavam eletricamente ativos.

Os estudos que revelaram propriedades diferenciadas de alguns polímeros surgiram em meados de 1970, porém ainda com algumas limitações quanto à solubilidade em alguns solventes comuns e baixatermoplasticidade. Ao passar dos anos, diversos métodos de preparação, dopagem e proposta de utilidade foram sendo estudados. (Kumar and Sharma 1998)

Uma das principais características dos polímeros condutores é a presença de ligações conjugadas na cadeia do polímero, isto é, ligações simples e duplas, de maneira alternada. Vários polímeros condutores, além do poliacetileno, vêm sendo estudados. Dentre eles, os mais importantes são a polianilina, o politiofeno, o polipirrol, cujas estruturas são mostradas na Fig. 1.

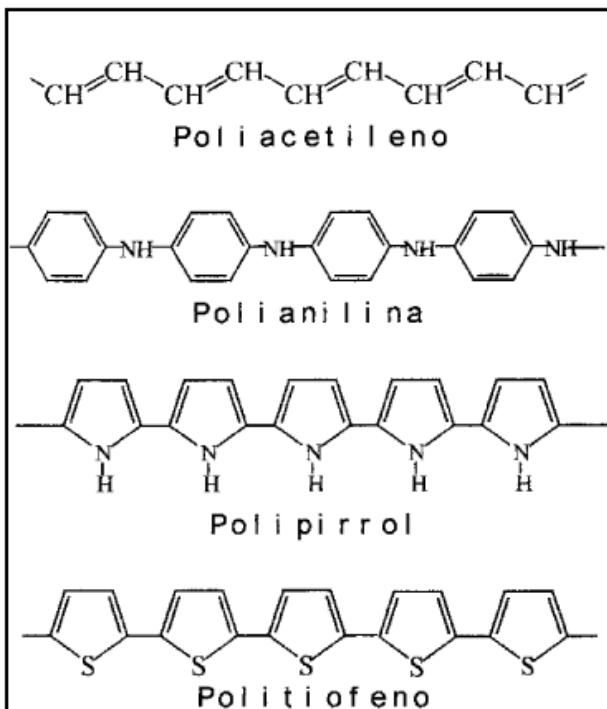


Figura 1 - Estruturas de alguns polímeros condutores. (Maia, De Paoli et al. 2000)

A condutividade elétrica nos polímeros condutores aumenta em muito quando são inseridos portadores de cargas móveis no sistema conjugado, através do processo de dopagem. No entanto, do mesmo modo que ocorre em materiais metálicos e nos semicondutores, esse tipo de polímeros pode ter sua condutividade elétrica limitada por imperfeições na estrutura do material. (Heeger, Kivelson et al. 1988)

O processo de dopagem dos polímeros permite que o material passe de um comportamento isolante para um comportamento condutor através de adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica. (Daltamir, Marco et al. 2000) Sendo assim, os polímeros condutores apresentam interessantes propriedades elétricas, como os materiais metálicos e semicondutores, e simultaneamente, possuem propriedades mecânicas dos polímeros convencionais. Com isso, esses materiais são bastante atraentes e vêm trazendo alternativas muito importantes para várias áreas de conhecimento. (Heeger 2001)

Uso de soluções de polímeros para a preparação de filmes constitui uma área de interesse devido ao vasto campo de aplicação tecnológica, com dispositivos eletrônicos, capacitores, supercapacitores, transistores, diodos e, dentre outros, o uso em dispositivos fotovoltaicos, que é o objeto de interesse deste trabalho. (Roth and Graupner 1993)

1.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos têm atraído bastante atenção devido à possibilidade de serem fabricados com baixo custo e representarem uma alternativa para a utilização de novos materiais em substituição aos materiais inorgânicos usados atualmente. (Wenham and Green 1996)

Os dispositivos inorgânicos geralmente necessitam de etapas de processamento que exigem altas temperaturas. Em contrapartida, os materiais orgânicos são preparados por processos de baixa temperatura, ou por impressão e revestimento à temperatura ambiente, a partir de soluções. O fato desses materiais usados nos dispositivos orgânicos serem solúveis na maioria dos solventes orgânicos comuns tem contribuído para torná-los ainda mais adequados para a fabricação dos dispositivos com várias tecnologias. (Cai, Gong et al. 2010)(Carsten and Vladimir 2010)

As células fotovoltaicas orgânicas têm sido foco de muitas pesquisas, com avanços promissores na utilização de novos materiais no processamento e arquitetura dos dispositivos, levando à obtenção, em laboratórios, de células com eficiência na conversão de energia acima de 8%. (Tsang, Chen et al. 2013)

Num dispositivo orgânico, a camada fotoativa consiste em dois componentes, um deles sendo um material doador de elétrons, e o outro, um aceitador de elétrons. Dessa forma, o dispositivo pode gerar a corrente elétrica, após uma etapa inicial em que ocorre a absorção de um fóton (normalmente pelo material doador de elétrons). Isto leva à formação de um estado excitado, ou seja, à criação dos pares elétrons-buracos, como ilustrado na Fig. 2.

A separação das cargas ocorre quando há a difusão do exciton para a interface entre o doador e o aceitador de elétrons, sendo essas cargas transportadas separadamente, através dos materiais, para seus respectivos eletrodos. (Cai, Gong et al. 2010)

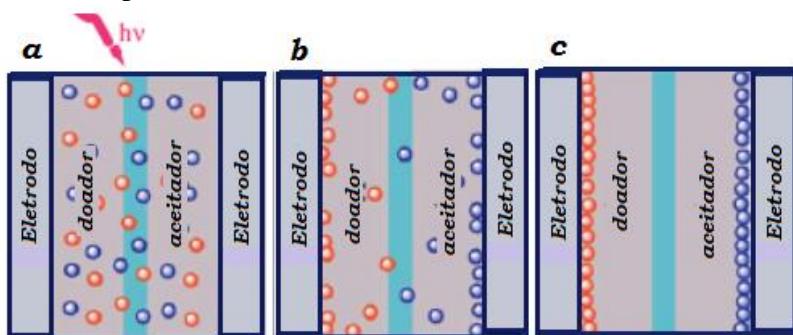


Figura 2 - Mecanismo de operação do dispositivo fotovoltaico. (a) Absorção de luz, (b) Separação das cargas e (c) Cargas coletadas pelos eletrodos. Adaptado de (Cai, Gong et al. 2010)

O desempenho de um dispositivo fotovoltaico orgânico é descrito pela eficiência de conversão de energia solar. Para conhecer esta eficiência é preciso compreender o comportamento de um dispositivo no escuro e na presença de luz, como mostra a Fig. 3, a partir de um gráfico de corrente *versus* tensão. Quando não há presença de luz solar, praticamente não flui corrente no dispositivo, mas quando há incidência da luz, o gráfico se desloca. Assim, onde se forma um retângulo entre o ponto (I_{MPP}, V_{MPP}) na curva $I \times U$ e os eixos do gráfico, encontra-se o ponto de máxima potência (mpp). (Benanti and Venkataraman 2006)(Günes, Neugebauer et al. 2007)

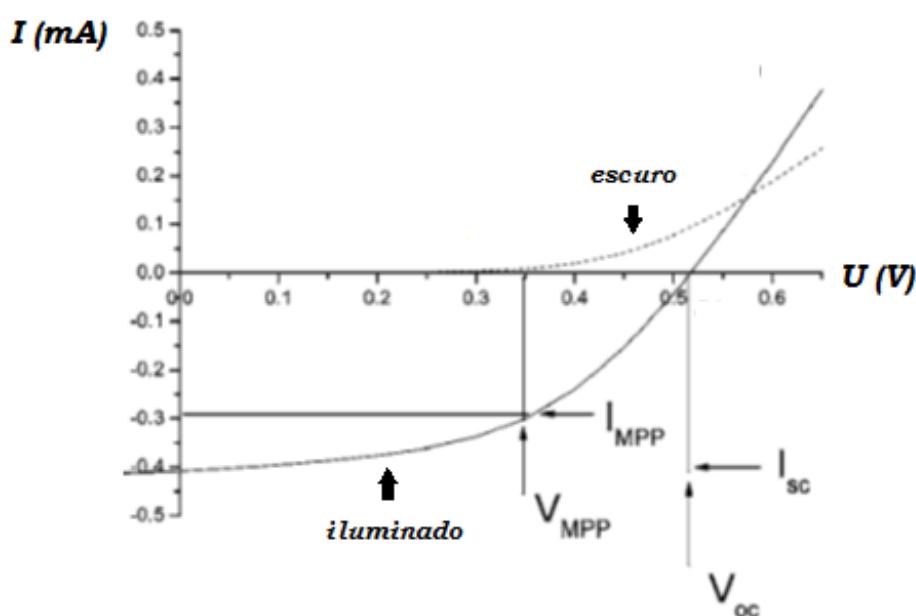


Figura 3 - Gráfico corrente x tensão para um dispositivo fotovoltaico orgânico.
Adaptado de (Günes, Neugebauer et al. 2007)

A tensão de circuito aberto (V_{oc}) consiste na tensão máxima que o dispositivo orgânico suporta. A corrente máxima que flui pelo dispositivo, quando está sob a luz solar e sem ação de um potencial externo, é a chamada corrente de curto-círcuito (I_{sc}). Quando esses dois parâmetros (I_{sc} e V_{oc}) são máximos, o dispositivo possui uma potência máxima teórica. O fator de preenchimento (FF), um parâmetro de relevância para estimar a eficiência da célula fotovoltaica, é determinado pela relação entre a potência máxima teórica e a potência máxima real da célula solar. (Benanti and Venkataraman 2006)

A eficiência na conversão de energia (PCE) de um dispositivo fotovoltaico orgânico é diretamente proporcional ao produto entre a corrente de curto-círcuito, a tensão de circuito

aberto (V_{oc}) e o fator de preenchimento (FF), e inversamente proporcional à potência da energia solar incidente (P_{in}), como descrito na equação 1. (Xugang, Nanjia et al. 2013)

$$PCE = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \text{(Equação 1)}$$

A busca na melhoria da eficiência de conversão de energia numa célula fotovoltaica tem levado a estudos para maximizar os parâmetros importantes para o aumento desta eficiência. Esses parâmetros são afetados por fatores como a escolha dos materiais utilizados, a arquitetura e o modo de fabricação da célula. (Carsten and Vladimir 2010)

1.2.1 Arquitetura dos Dispositivos

As primeiras células fotovoltaicas orgânicas consistiam em uma camada simples de um material semicondutor orgânico entre dois eletrodos que apresentavam funções trabalho diferentes. (Carsten and Vladimir 2010) Com esta configuração, os excitons formados não eram dissociados e se recombinação facilmente; uma das razões para isso estava na espessura da camada, que era muito maior do que o comprimento de difusão do exciton. Com isso, os dispositivos apresentavam eficiência abaixo de 1%, não se mostrando promissores quando comparados às células de materiais inorgânicos que por sua vez apresentam, atualmente, uma eficiência de aproximadamente 25%. (ANEEL 2005)

Por volta de 1986, Tang apresentou a primeira célula do tipo bicamada. (Tang 1986) Nessa célula é inserida uma segunda camada de semicondutor orgânico, com as camadas sendo colocadas uma sobre a outra, e dispostas entre os eletrodos, como em um sanduíche (Figura 4).

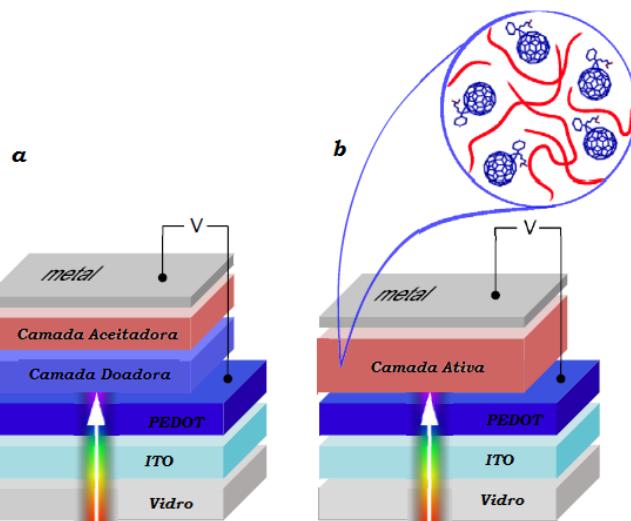


Figura 4 - Estrutura de dispositivos fotovoltaicos (a) bicamada e (b) heterojunção de volume. Adaptada de (Carsten and Vladimir 2010)

Na configuração bicamada, a luz é absorvida pelo material doador de elétrons e, em segundos, o exciton fotogerado é difundido até a interface entre o doador e o aceitador de elétrons. Normalmente o material aceitador é muito eletronegativo e precisa fornecer a energia necessária para que haja a separação das cargas. Estas, por sua vez, movem-se nos materiais até chegar aos respectivos eletrodos. Nessa configuração, a espessura da camada do

material absorvedor é de extrema importância, já que para uma completa absorção da luz incidente, ele deve ser da ordem de 100 nm. Todavia, em polímeros, o comprimento de difusão do exciton é da ordem de 10 nm, o que dificulta a chegada do exciton à interface, com a consequente perda pela dissociação prematura dos pares elétrons-buracos.

Em busca da melhoria no processo de difusão do exciton e visando encontrar a espessura adequada para absorção da luz incidente na célula fotovoltaica, o conceito de heterojunção de volume começou a ser explorado por volta de 1990. (Yu, Gao et al. 1995) Nessa concepção de dispositivos, os componentes da camada ativa são dispostos de modo interpenetrado, de maneira que não há mais uma interface planar entre eles (Figura 4).

Diversos trabalhos vêm ressaltando a importância da preparação dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos com estrutura de heterojunção de volume. (Tsang, Chen et al. 2013)(Cai, Gong et al. 2010) Com esta configuração tem-se uma dissociação de exciton mais eficiente, o que leva à geração de mais pares elétron-buraco. Assim, numa célula de heterojunção de volume, o controle da morfologia é de extrema importância para uma melhor eficiência do dispositivo. Aspectos como a escolha dos solventes são diferenciais para a melhoria da morfologia, assim como o aquecimento ideal para cada polímero usado na preparação dos filmes da camada ativa. (Carsten and Vladimir 2010)

1.2.2 Materiais Doadores e Aceitadores de Elétrons

No conceito de heterojunção de volume, os dispositivos fotovoltaicos são preparados, principalmente, a partir de soluções de blendas de polímeros-fulerenos ou pela coevaporação de pequenas moléculas conjugadas. (Carsten and Vladimir 2010)

Alguns polímeros condutores, como poli(1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno) (MEHPPV), poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) e poli (N-9-hepta-decanilo-2,7-carbazol)-alt-5,5-(4,7-di-tienil-2,1,3-benzothiadizaole) (PCDTBT) são conhecidos como polímeros doadores de elétrons e foram bastante utilizados em diversos trabalhos (Figura 5). Como aceitadores de elétrons têm-se os poli (1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)-cianovinileno-fenileno) (CN-MEH-PPV), poli (9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N, N'-(4-butilfenil) - bis-N, N'-fenil-1,4-fenilenodiamina (F8TB), fulereno (C₆₀) e alguns derivados dos fulerenos (PC60BM,PC70BM), cujas estruturas são mostradas na Fig. 6. (Puetz, Steiner et al. 2012)(Wang, Kim et al. 2012)(Malek, Sahdan et al. 2013)

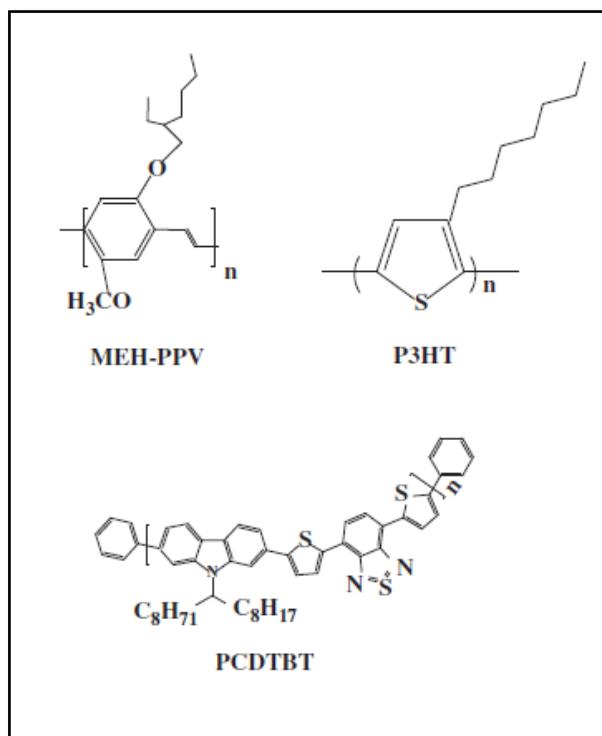


Figura 5 - Alguns polímeros condutores usados em células fotovoltaicas. Adaptado da (Cai, Gong et al. 2010)

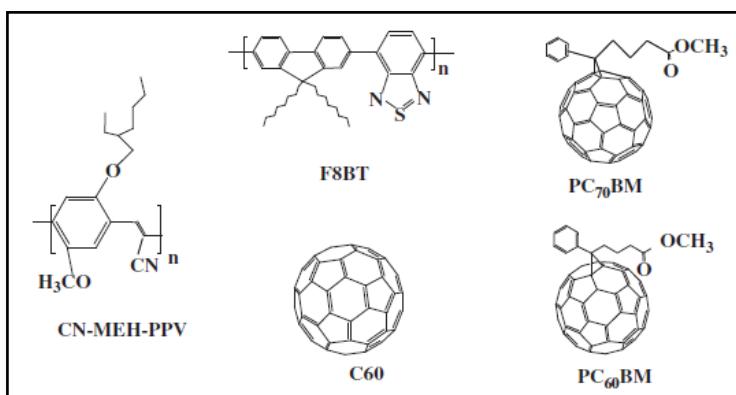


Figura 6 - Semicondutores orgânicos usados em dispositivos fotovoltaicos. Adaptado de (Cai, Gong et al. 2010)

Fulerenos e derivados são considerados os melhores aceitadores de elétrons devido tanto à rápida transferência de carga entre eles e os polímeros doadores, quanto pelo fato de exibirem alta mobilidade de seus portadores de carga. No presente, vários trabalhos estão sendo desenvolvidos com base no uso de derivados do fulereno e de nanotubos de carbono como materiais aceitadores de elétrons nos dispositivos fotovoltaicos. (Ferguson, Blackburn et al. 2013)(Itaief, Bouazizi et al. 2009)

Neste trabalho, exploramos o conceito de heterojunção de volume em dispositivos fotovoltaicos, utilizando o MEH-PPV e nanotubos de carbono como polímero doador e material aceitador de elétrons, respectivamente.

1.2.2.1 MEH-PPV

Os poli (p-fenilenovinileno)s (PPVs) são uns dos principais polímeros estudados para uso em diodos emissores de luz, transistores e dispositivos fotovoltaicos. Um dos PPVs mais usados é o poli (1 - metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno) (MEHPPV), que apresenta alta solubilidade em solventes orgânicos e cuja estrutura é mostrada na Fig. 7 (Neef and Ferraris 2000). Nos dispositivos fotovoltaicos o MEH-PPV atua como doador de elétrons.

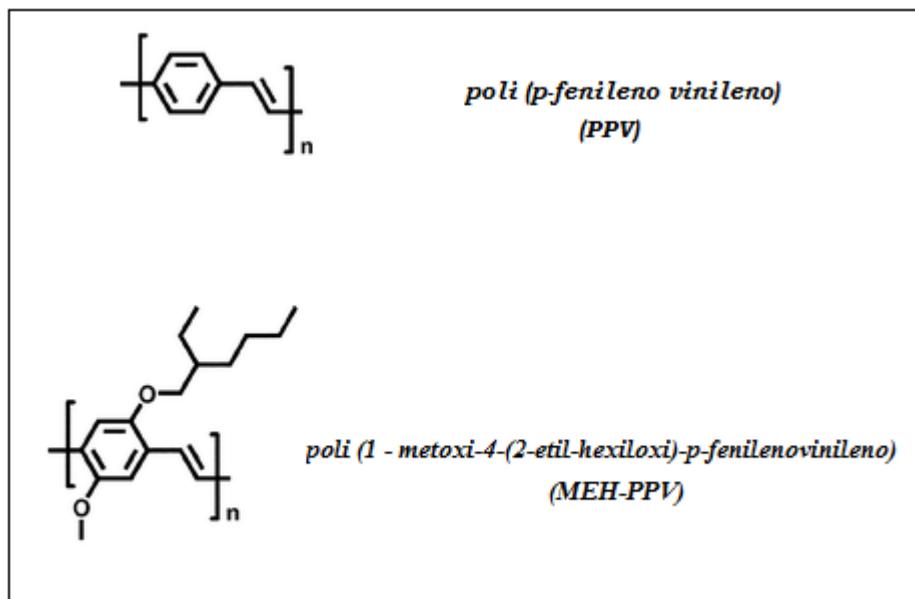


Figura 7 - Estrutura química do PPV e do MEH-PPV. Adaptado de ([Holder, Tessler et al. 2008](#))

O MEH-PPV possui ligações simples e duplas alternadas em sua estrutura da cadeia principal conjugada e exibe propriedades foto e eletroluminescentes muito interessantes.

Outro aspecto relevante é que a morfologia do polímero influencia nas propriedades fotofísicas e, por consequência, no desempenho dos dispositivos fotovoltaicos, deixando clara a importância quanto à forma de preparação dos filmes de MEH-PPV. (Truong, Truong et al. 2012)

1.2.2.2 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

Em 1991, Iijima descobriu uma nova estrutura de carbonos (Iijima 1991). Os nanotubos são alótropos do carbono que consistem em longas moléculas de carbono dispostas em forma de tubos. Existem estruturas de nanotubos de carbono com paredes simples (SWCNT), paredes duplas (DWCNT) e múltiplas paredes (MWCNT) (Figura 8).

Os nanotubos de carbonos têm sido foco de pesquisas promissoras nas áreas de nanotecnologia e em ciência de materiais. Isto se deve ao grande campo de aplicações deste material nas indústrias química, aeroespacial, de energia e automobilística (Baughman, Zakhidov et al. 2002) Esses materiais possuem baixa resistência elétrica por ter uma semelhança com a estrutura de uma folha de grafite, que é um semicondutor. As propriedades

elétricas dos nanotubos de carbono dependem do diâmetro dos tubos e da helicidade. (Lahiff, Lynam et al. 2010)

A forma como as folhas de grafite se unem para formar os nanotubos forma um ângulo de helicidade que junto com o diâmetro do nanotubo criado determinam os parâmetros que implicarão nos tipos de nanotubos formados. Assim, dependendo da estrutura do nanotubo, este irá apresentar ou não, boa condutividade elétrica.

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) consistem numa classe dos nanotubos com estrutura de várias camadas de grafite sobrepostas e enroladas na forma cilíndrica. Os MWCNT normalmente possuem diâmetros que variam entre 2 a 25 nm e a distância entre as paredes é de aproximadamente 0,34 nm. O primeiro método de produção de nanotubos com paredes múltiplas foi por meio de crescimento de arco. Métodos químicos também são usados para a obtenção dos nanotubos, porém o método mais utilizado comercialmente é a síntese por deposição química a vapor (CVD). (Paradise and Goswami 2007)

Devido suas propriedades, os diferentes tipos de NTC têm aplicações potenciais na fabricação de nova classe de materiais multifuncionais. Quando NTC são introduzidos no interior da matriz polimérica, há uma mudança considerável nas propriedades mecânicas e elétricas (Curran, Ajayan et al. 1998, Ago, Petritsch et al. 1999, Woo, Czerw et al. 2001). A formação de redes polímero-NTC leva a materiais avançados para utilização em capacitores eletroquímicos, sensores, biosensores, células fotovoltaicas e fotodiodos, dispositivos de armazenamento, dissipação eletrostática, transistores, entre outras aplicações (Baibarac and Gomez-Romero 2006). Merece destaque o uso de MWCNT com polímeros condutores na preparação de compósitos para aplicações no campo da eletrônica (Qian, Greenhalgh et al. 2010).

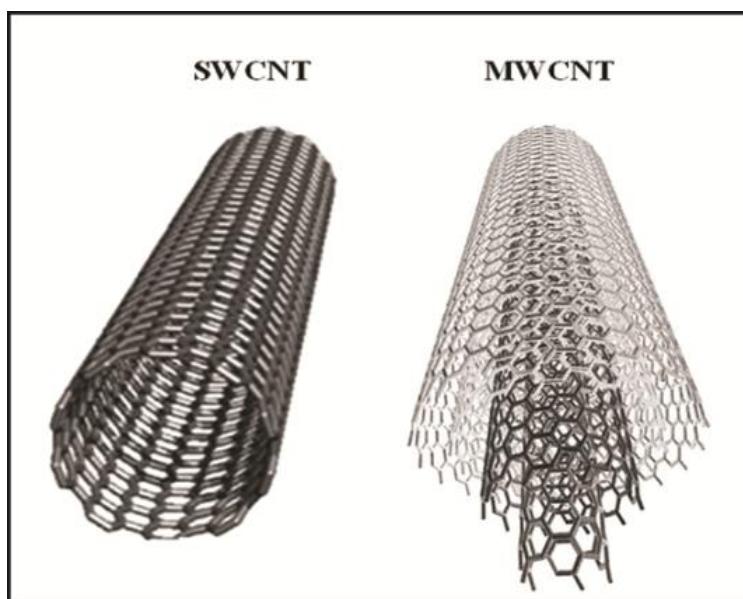


Figura 8 - Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e de múltiplas paredes (MWCNT). (Choudhary and Gupta 2011)

Em relação ao uso de nanotubos de carbono nas células fotovoltaicas, alguns trabalhos foram desenvolvidos visando compreender, inicialmente, as propriedades fundamentais do carbono em compósitos com polímeros, e o funcionamento desse tipo de dispositivo (Ferguson, Blackburn et al. 2013)(Ltaief, Bouazizi et al. 2009) Os nanotubos de carbono podem exibir alta mobilidade de portadores de cargas e ainda têm a capacidade de absorver na região do infravermelho, o que pode contribuir para o aumento da absorção de fótons nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Capítulo 2

2.1 Partículas Janus

Pierre-Gilles de Gennes foi o primeiro cientista a sugerir o termo Janus para descrever partículas que apresentavam composições químicas diferentes na superfície de cada hemisfério (de Gennes 1992). O termo Janus é uma alusão ao deus romano Janus, que possuiria duas faces opostas. Isso lhe permitiria enxergar ao mesmo tempo o passado e o presente, ou seja, o início e o fim. Na natureza é possível encontrar exemplos de moléculas que possuem a ambivalência simbolizada pela característica Janus. Por exemplo, as moléculas fosfolipídicas são bem conhecidas por possuírem uma cabeça polar ligada a caldas hidrofóbicas. (Sharon and Michael 2007)

Devido a sua vasta área de aplicação, as partículas Janus têm sido o foco de estudo em diversos campos, como física, química, biologia, e outros. (Walther and Müller 2013) Estas partículas podem ser divididas em classes diferentes, de acordo com sua arquitetura e/ou dimensionalidade. Elas podem ser encontradas nas formas esférica, cilíndrica ou achatada. (Figura 9)

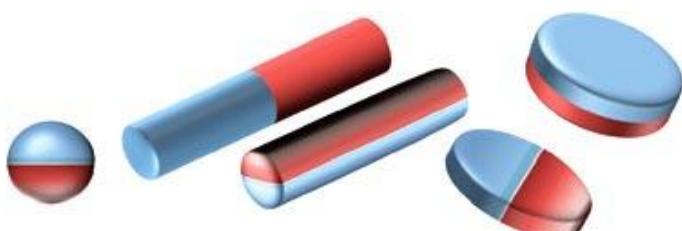


Figura 9 - Diferentes formatos das partículas Janus.
(Walther and Muller 2008)

São várias as formas de produção de partículas com características Janus. Um dos métodos de obtenção consiste em unir dois materiais diferentes para formar uma partícula que exiba anisotropia na superfície. Outra maneira consiste em blindar uma parte de uma partícula, e em seguida modificar a parte não protegida com agentes químicos ou físicos. Esta última etapa pode ser feita por *Sputtering*, *StampCoating*, *Langmuir-Blodgett*, emulsões de Pickering. (Perro, Reculusa et al. 2005)

Neste trabalho, nosso enfoque consistiu na produção de partículas Janus através do método das emulsões de Pickering. (Perro, Meunier et al. 2009) Os campos de aplicação dessas partículas são numerosos, podendo ser de interesse no campo de displays (pois seriam

capazes de reagir a um campo elétrico aplicado), como também em ambientes biológicos poderiam exibir um comportamento sensível ao gradiente de propriedades físico-químicas (força iônica, pH). Elas ainda podem encontrar uso em dispositivos fotovoltaicos, que é o interesse de aplicação neste trabalho.

2.1.1 Obtenção de Partículas Janus por Emulsões de Pickering

Spencer Pickering descobriu que partículas sólidas situadas na interface óleo-água podiam estabilizar emulsões, (Pickering 1907) que passaram a ser chamadas de emulsões de Pickering. Essas emulsões têm atraído grande atenção nos últimos anos. (Pardhy and Budhlall 2010)

Nas emulsões de Pickering, as partículas sólidas são adsorvidas na interface óleo-água, o que impede que duas gotas, ao se aproximarem, coalesçam. Uma das vantagens de usar este método para a produção das partículas Janus é que a síntese é realizada à temperatura em que a fase óleo é fundida, e só depois é que são inseridas as partículas que se quer modificar quimicamente. Em seguida, há um resfriamento, o que evita a rotação das partículas na superfície cera-água, possibilitando a modificação da superfície de um dos hemisférios das partículas. (Perro, Meunier et al. 2009)(Hong, Jiang et al. 2006) Esse processo é mostrado na Fig. 10.

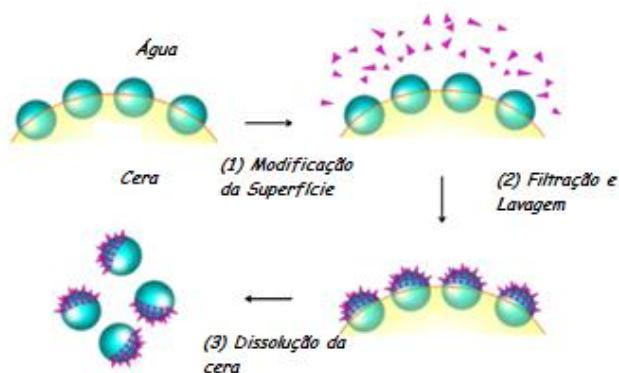


Figura 10 - Ilustração da produção de partículas Janus por Emulsão de Pickering. Adaptado de ([Perro, Meunier et al. 2009](#))

Perro et al. (Perro, Meunier et al. 2009) examinaram a produção de partículas Janus por emulsões de Pickering utilizando parafina como a fase óleo. Eles mostraram que com este

caminho há uma limitação no processo de coalescência, com as partículas que são inseridas sendo adsorvidas na interface óleo-água. Com isso, é possível obter partículas com diâmetros de até 100 nm.

Outros estudos mostram as vantagens adicionais do uso do método de emulsão de Pickering. (Pardhy and Budhlall 2010) Granick e colaboradores ressaltam em seu trabalho a possibilidade de produção em larga escala de partículas Janus, segundo um método que é simples e rápido. (Hong, Jiang et al. 2006)

A obtenção de partículas que possam ser inseridas nos dispositivos fotovoltaicos de modo a levar a uma maior contribuição no processo de separação de cargas e difusão das cargas pela camada ativa é de grande importância para a melhoria da eficiência do dispositivo. Se essas partículas apresentam características Janus, ou seja, cada um de seus hemisférios possui características distintas (uma hidrofílica e outra hidrofóbica, por exemplo), possibilita-se que tais partículas busquem permanecer na interface entre os materiais que compõem a camada ativa do dispositivo preparado. Este processo é ilustrado na Fig. 11.

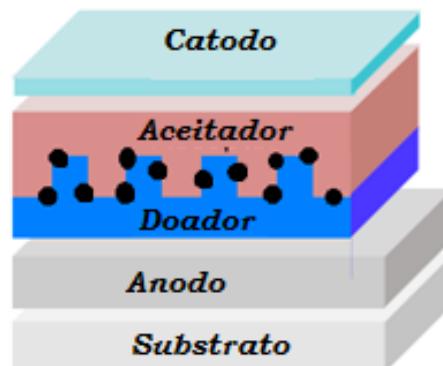


Figura 11 - Estrutura de dispositivo fotovoltaico com partículas Janus na interface entre os materiais aceitador e doador de elétrons.

Neste trabalho discutimos a fabricação de partículas com características Janus quando iniciamos o estudo de como obter a melhor interação dessas partículas com os materiais usados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Para esse estudo foram feitas algumas caracterizações com diferentes tipos de microscopias tanto nas partículas quanto nos filmes preparados para fabricação dos dispositivos, além de realizarmos caracterização elétrica dos dispositivos fotovoltaicos produzidos.

Capítulo 3

3.1 Técnicas de Caracterização

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O conhecimento das microestruturas dos materiais é muito importante para compreensão de sua morfologia e de suas propriedades. Com isto a necessidade de desenvolvimento de técnicas que facilitem e melhorem esta visualização com ótimas resoluções levou ao uso e ao aprimoramento de técnicas como as de microscopia.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é instrumento de extrema importância para a identificação e reconhecimento de estruturas com dimensões manométricas, o que torna esta técnica necessária para diversas áreas de pesquisas. O MEV possibilita conhecer a morfologia e obter excelente resolução espacial das imagens, além da facilidade de interpretar as micrografias obtidas. (Amelinckx, Van Dyck et al. 2007) Por estes motivos, o MEV é um dos equipamentos mais utilizados nas áreas de biologia, química, física, farmácia, entre outras.

Em 1942, Zworykin utilizou o primeiro MEV para analisar amostras espessas e explicou os princípios físicos que levaram à obtenção das imagens (Bogner, Jouneau et al. 2007). Na microscopia eletrônica de varredura, ao invés de fôtons incidentes como em um microscópio ótico, é utilizado um feixe de elétrons, cujo menor comprimento de onda permite melhor percepção dos detalhes microestruturais das amostras.

Na maioria dos MEVs, um filamento de tungstênio é utilizado como fonte de elétrons. O feixe de elétrons que varre a amostra ponto a ponto possui um pequeno diâmetro e transmite o sinal do detector para uma tela catódica. A Fig. 12 mostra os componentes básicos de um MEV. No processo de formação da imagem no MET, a amostra é estimulada pelo feixe de elétrons incidente e emite radiações que são detectadas e amplificadas. Essas radiações, que partem da amostra, são utilizadas para modular o brilho do visor, permitindo a visualização da imagem. (Amelinckx, Van Dyck et al. 2007)

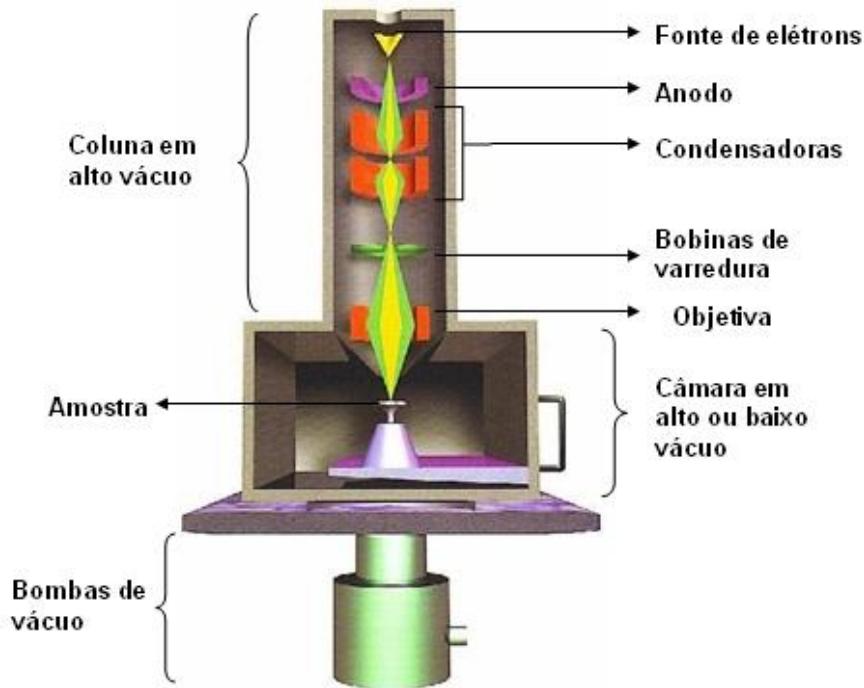


Figura 12 - Estrutura com principais componentes de um MEV. Extraído de <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>

Alguns parâmetros influenciam numa melhor resolução das imagens neste tipo de microscopia. A distância entre a amostra e a lente objetiva é um aspecto relevante, pois quanto menor essa distância, melhor será a resolução. O diâmetro por onde passa o feixe de elétrons determina a resolução no MEV. Sendo assim, detalhes inferiores a esse diâmetro não podem ser observados. (Dedavid, Gomes et al. 2007)

Para a análise, as amostras fixadas sobre lâminas são colocadas em suportes especiais. Desta forma, é necessário garantir que esta amostra seja condutora para que ocorra a interação do feixe de elétrons com a amostra. Uma das formas de fazer isto é pelo recobrimento das amostras com camadas de íons metálicos. Um dos processos mais comum é por *Sputtering*, utilizando ouro, platina e outros metais.

Dependendo do material a ser observado, alguns cuidados devem ser tomados para se obter melhores resultados. Ao usar materiais poliméricos, por exemplo, os parâmetros de preparação da amostra são muito relevantes. O MEV é muito utilizado e recomendado na observação de polímeros, pois requer uma preparação simples do material e proporciona o estudo e observação da superfície e estrutura do material polimérico, como filmes e compósitos. (Dedavid, Gomes et al. 2007, Pennycook, Lupini et al. 2007)

3.1.2 Microscopia de Força Atômica

Em 1981 um grupo de pesquisadores da IBM introduziu a microscopia de tunelamento por varredura (MTV), técnica que pela primeira vez permitiu a análise de amostras a nível atômico (Giessibl 2003). Com esse instrumento se tornou possível visualizar os átomos individuais da superfície das amostras. Logo em seguida, o microscópio de força atômica (MFA) surgiu da necessidade de superar as limitações encontradas no uso do microscópio de tunelamento por varredura. (Giessibl 2003, Andrea and Paolo 2005)

O microscópio de força atômica, que foi inventado em 1986, por Binning(Binnig, Quate et al. 1986), permite fazer a varredura das amostras através de uma sonda (ou ponta). Essa ponta tem o formato de uma pirâmide com tamanho entre 15 e 40 nm, e que está acoplada a um pequeno braço flexível.

O princípio fundamental de um MFA é medir as deflexões causadas pelas forças entre a sonda e a amostra. Essas forças podem ser atrativas ou repulsivas. Os modos como as imagens são obtidas depende da distância entre a sonda e a amostra durante a varredura. Assim, esses modos são classificados em dois tipos: o modo de contato, quando o aparelho opera na região de forças repulsivas, e o modo não-contato quando tem-se forças atrativas.

Nas regiões de forças atrativas, o braço do MFA se inclina em direção à amostra, enquanto que nas repulsivas o braço se afasta da amostra (Giessibl 2003). Este fenômeno é ilustrado na Fig. 13.

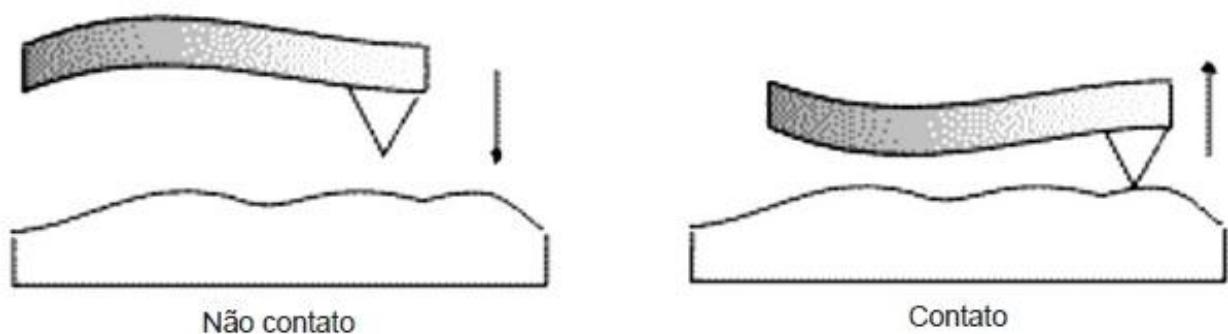


Figura 13 - Movimento do braço em relação à amostra em um MFA. Adaptada de ([Fernandes, Filho et al. 2011](#))

O movimento do braço no MFA é realizado com uma precisão de sub-Angstrom através de um atuador piezoelétrico. O braço sofre deflexões ao interagir com a amostra e as interações ponta-amostra são monitoradas com um feixe de laser que incide na parte de trás do braço, e é refletido para um fotodetector. O sinal coletado forma a topografia da amostra (Andrea and Paolo 2005). Muitos dos componentes presentes no MFA são iguais aos usados inicialmente no microscópio de tunelamento, como mostrado na Fig. 14.

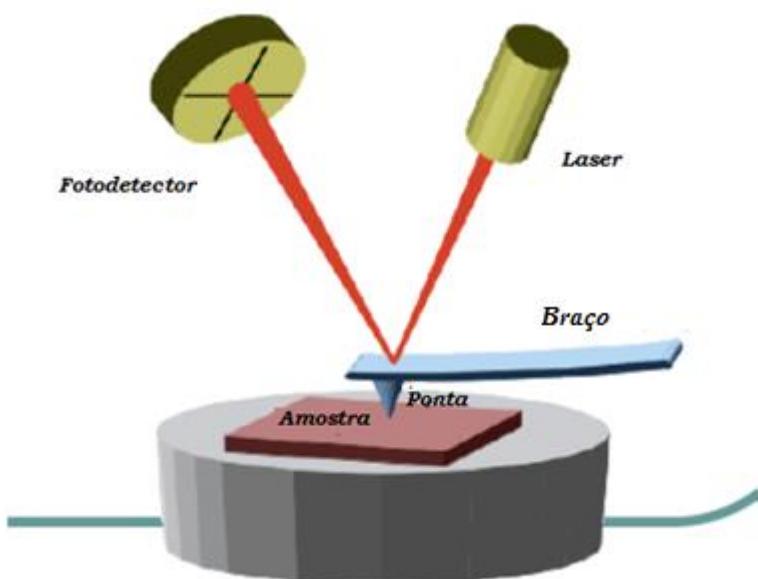


Figura 14 - Microscópio de Força Atômica. Extraído e adaptado de <http://www3.physik.uni-greifswald.de/method/afm/eafm.htm>

Esse equipamento é usado em muitas áreas de pesquisa, como biologia, física e química, pois permite a análise de materiais isolantes e condutores, fornecendo imagens de boa resolução. Com o MFA ainda é possível analisar amostras caráter diversificado (como amostras biológicas) em diferentes ambientes e sem alterar suas propriedades.

3.1.3 Medidas Elétricas de Fotocondutividade

Alguns materiais podem se tornar bons condutores elétricos ao serem submetidos a incidência da luz. Para conhecer o comportamento elétrico dos dispositivos fotovoltaicos, as medidas de fotocondutividade são muito importantes, pois possibilitam verificar o comportamento dos dispositivos na ausência e na presença de iluminação solar.

Com este intuito, as medidas podem ser feitas utilizando um equipamento que simula o espectro solar conectado a uma fonte de tensão (Figura 15) e a um software que mostra a resposta do dispositivo quando está sob iluminação ou sem luz solar.

Neste trabalho os eletrodos dos dispositivos foram ligados a conectores fixados numa câmara escura para realização das medidas sem iluminação solar. Para medir a resposta dos dispositivos sob luz, a câmara, sem sua tampa, era colocada abaixo do Simulador Solar. Este simulador, por sua vez, ficava conectado a uma fonte de tensão ajustada para operar nos intervalos de -3 a 3 V.

Dessa forma era possível obter curvas de corrente *versus* tensão para os dispositivos fotovoltaicos nas duas situações propostas. Estas curvas eram tratadas através do Software LabTracer (Figura 15) que permitia a verificação no comportamento I x V dos dispositivos na presença e ausência de luz.

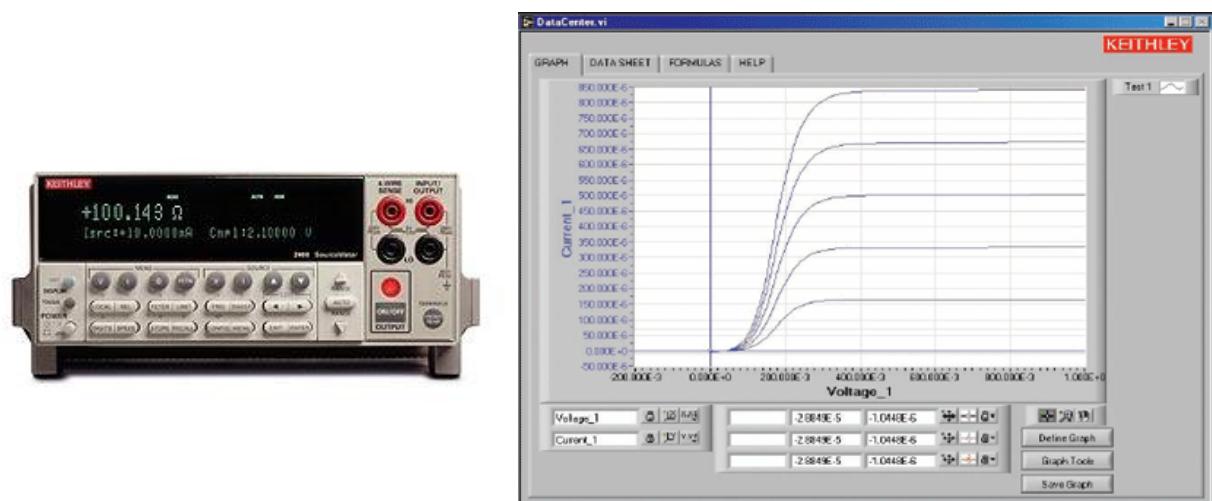


Figura 15 - Fonte de tensão keithley 2400 (à esquerda). Interface do software LabTracer 2.0 (à direita). Extraído de <http://www.keithley.com/>

3.2 Spin-Coating

O processo de *Spin-coating* é rápido e simples para a deposição de filmes finos a partir de soluções. Esta técnica, que foi descrita por Emslie et al. por volta de 1950, é bastante utilizada para a preparação de filmes, em especial, de materiais poliméricos. (Emslie, Bonner et al. 1958)

De forma geral, o método de *Spin-coating* consiste na realização de algumas etapas sucessivas como ilustrado na Fig. 16. Inicialmente, o material em solução é depositado no substrato. Em seguida, o substrato é colocado para girar em movimento acelerado até alcançar a velocidade de rotação desejada. Neste momento, o substrato passa a girar em velocidade constante, para que ocorra a completa evaporação do solvente. Depois que o solvente é evaporado, resta sobre o substrato um filme sólido e fino do material de interesse.

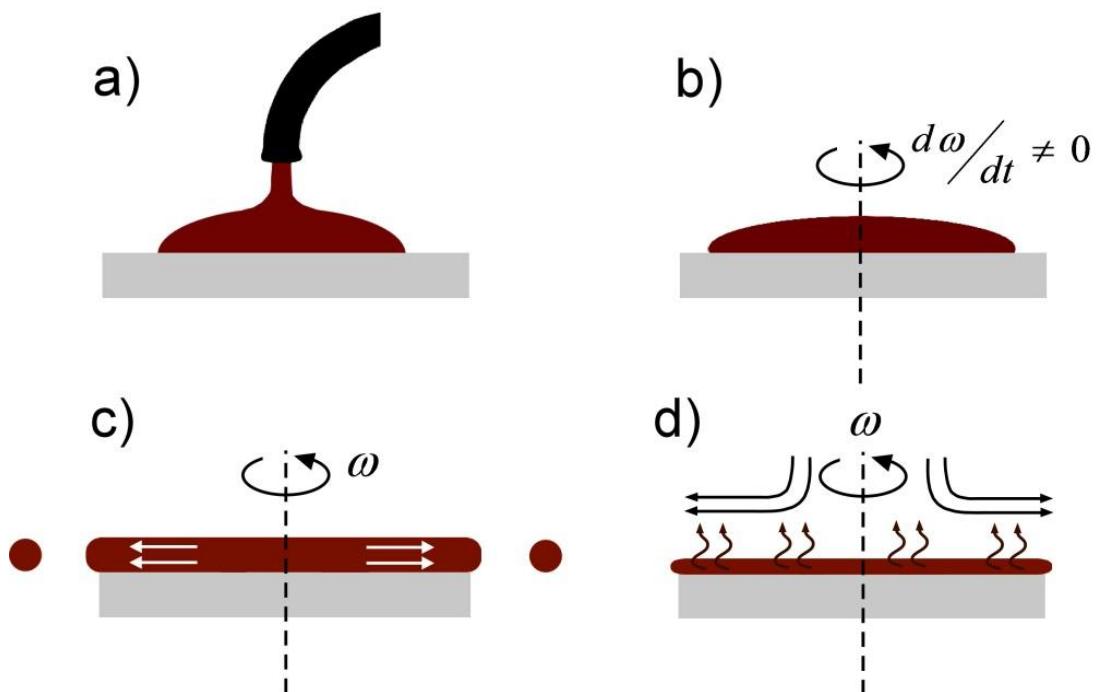


Figura 16 - Etapas de deposição de filmes pelo método de Spin-coating. Extraído de <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>.

A técnica de *spin-coating* permite a obtenção de filmes finos e homogêneos cuja espessura é dependente da rotação e também das propriedades específicas do material utilizado. Para uma melhor deposição dos filmes deve-se observar a forma como a evaporação do solvente ocorre, a viscosidade e concentração da solução e ainda, a velocidade e o tempo de rotação do substrato. (Norrmann, Ghanbari-Siahkali et al. 2005)

A velocidade de rotação, assim como a viscosidade do fluido, é muito relevante nesse processo, pois afeta a espessura final do filme depositado. Outro aspecto que deve ser observado é o tamanho do substrato utilizado, uma vez que quanto maior o substrato, menor o rendimento do processo de *spin-coating*, pois se os substratos são muito grandes não se pode aumentar a velocidade de forma suficiente para o recobrimento mais completo desses substratos, com obtenção de um filme fino.

Assim, o método *spin-coating* representa uma técnica relativamente simples que possibilita alterações na espessura ou homogeneidade a partir de mudanças em parâmetros que podem ser facilmente controlados, como a velocidade de rotação. Uma das grandes vantagens de usar esse método consiste em se obter, progressivamente, filmes cada vez mais homogêneos.

De uma forma particular, o método de *spin-coating* é um dos mais usados para deposição de filmes em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Isto se deve à boa uniformidade obtida na deposição dos filmes e à simplicidade do processo além de ser um bom método para obter filmes finos, que é um requisito importante para o bom desempenho das células fotovoltaicas. (Kang, Lim et al. 2012)

Capítulo 4

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Síntese de Partículas Janus

Partículas de dióxido de titânio (TiO_2), com diâmetro de aproximadamente 40 nm, foram adquiridas da Sigma Aldrich e utilizadas para a produção de partículas com características Janus. Através do método de emulsão de Pickering. Realizamos um estudo dos fatores (temperatura, velocidade de agitação, quantidade de surfactante e de dióxido de titânio) que influenciam na produção e qualidade das partículas Janus.

Baseado em procedimentos descritos por Granicket al e Perro et al, preparamos uma solução de 15 mL com etanol (C_2H_6O – Merk, Brasil) e água a 6,7% (w/w) com $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L do surfactante brometo dodeciltrimetilamônio (DTAB – Sigma Aldrich, EUA). Esta solução foi colocada num balão de fundo redondo de 100 mL com 0,05 g de TiO_2 , imerso num banho de óleo de silicone, visando um aquecimento mais uniforme e para evitar perdas do solvente. A solução foi submetida à agitação magnética (IKA Werke, EUA), sendo aquecida até 75° C a 600 rpm. Ao atingir a temperatura desejada, 1 g de parafina foi inserida na solução. Assim que a parafina derreteu, a solução foi retirada do agitador e colocada em repouso, à temperatura ambiente, até que a parafina voltasse a se solidificar.

Com um funil e papel filtro qualitativo, a solução resultante foi filtrada e lavada várias vezes com água deionizada. O material sólido foi colocado em uma dessecadora sob vácuo para secagem e evaporação do solvente. Com isso, obtivemos micropartículas de cera recobertas com dióxido de titânio. Esse processo é ilustrado na Fig. 17.

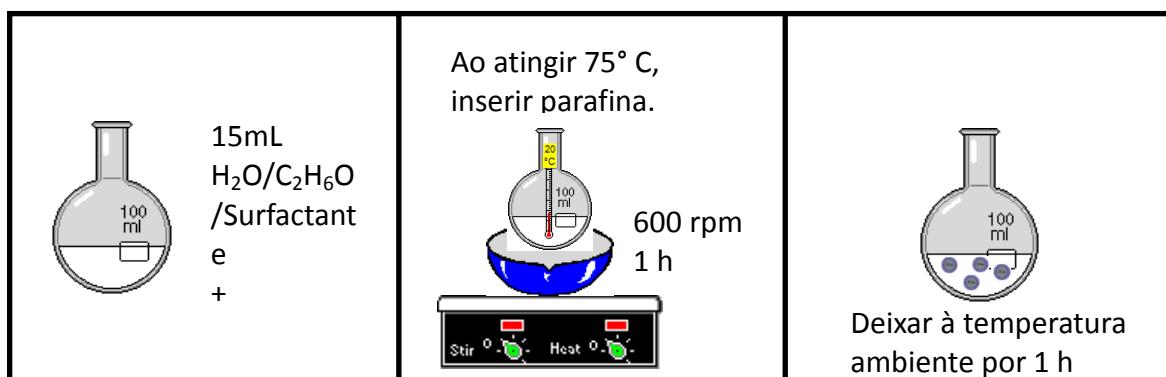


Figura 17 - Ilustração das etapas para formação de micropartículas de cera recobertas de TiO_2 pelo método de Emulsão de Pickering.

Essas micropartículas de cera, após secagem, foram levadas para análise de microscopia eletrônica de varredura, realizada num microscópio JSM 5900 (Jeol, Japão) operando a 7 kV do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (DF-UFPE), a fim de verificar que as partículas de TiO₂ estivessem fixadas na superfície da parafina, de modo que um de seus hemisférios estivesse preso na cera e o outro livre para futura modificação da superfície.

A parte da funcionalização das nanopartículas de dióxido de titânio foi realizada com uma solução de 50 mL de metanol (CH₄O – Neon, Brasil) com ácido 4-mercaptopbenzoico (4-AMB – Sigma Aldrich, EUA) com uma concentração de 5mM. Esta solução foi preparada num balão de fundo redondo e a ela acrescentamos 100 mg das micropartículas de cera obtidas anteriormente. A mistura foi colocada sob agitação magnética por 2 h, depois levada para a centrífuga Z300 (Hermle, Alemanha) a 4250 rpm durante 10 minutos para separar as partículas do solvente. Em seguida, o material foi lavado com metanol e centrifugado mais uma vez, com as mesmas condições. Por fim, colocamos o material resultante na dessecadora com vácuo para secagem.

Após a secagem do solvente, a amostra resultante foi colocada em 60 mL de clorofórmio e deixada em agitação magnética por 12 h; dessa forma, a parafina existente no material foi dissolvida. Em seguida, a amostra foi colocada na roto-evaporadora RE 200 (Yamato, Japão) para retirada do solvente.

Com isso, obtivemos as nanopartículas de TiO₂ com um dos hemisférios já funcionalizados com o 4-AMB. Para a funcionalização do outro hemisfério das partículas usamos uma solução de 10 mL de clorofórmio com fosfatidilcolina (Sigma Aldrich, EUA) com concentração de 1,2 x 10³ M. Esta solução foi colocada sob agitação magnética durante 24 h. Por fim, a solução foi colocada na rota-evaporadora para retirada do clorofórmio.

As partículas com características Janus foram reservadas para posterior uso na formação dos filmes nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

4.1.2 Preparação e Limpeza de Substratos

Na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos, a preparação dos substratos é um dos aspectos relevantes para a qualidade dos filmes depositados e, por consequência, melhor resposta dos dispositivos preparados.

Os substratos foram preparados a partir de lâminas de vidro recobertas com óxido de índio-estanho (ITO), adquiridos da SigmaAldrich e cortadas em tamanho de 2,5 x 2,5 cm. Um molde (Figura 18) feito em papel fotográfico foi impresso no ITO, a ser usado como ânodo do dispositivo.

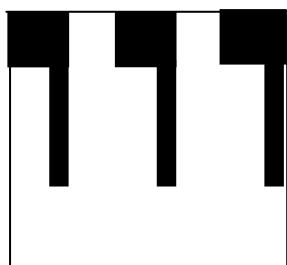


Figura 18 - Molde para impressão no ITO.

Através de uma prensa aquecida, o molde foi estampado no ITO a uma temperatura de aproximadamente 140° C. A fim de obter o design dos eletrodos, a parte do ITO que não estava coberta foi retirada, colocando os substratos numa solução de ácido clorídrico (HCl – Química Moderna, Brasil) por 2 minutos. Em seguida, esses substratos foram lavados várias vezes com água deionizada e, para retirar a tinta do molde, foram lavados com acetona (C_3H_6O – Química Moderna, Brasil).

Iniciamos a limpeza dos substratos com os eletrodos de ITO, que foi realizada colocando os substratos durante cinco minutos no banho de ultrassom com acetona, clorofórmio ($CHCl_3$ – Química Moderna, Brasil) e metanol, nesta ordem. Posteriormente, os substratos foram secos com nitrogênio. Um exemplo dos substratos obtidos é mostrado na Fig. 19.

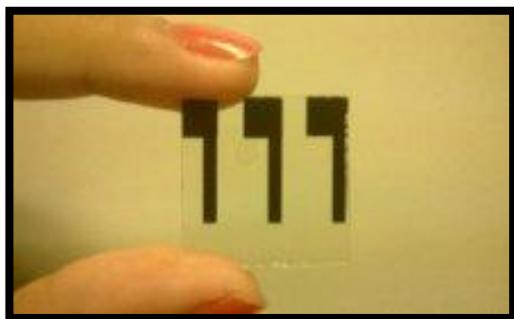


Figura 19 - Substrato formato dos eletrodos de ITO.

Por fim, após secagem, foi realizado o tratamento com plasma de oxigênio nos substratos limpos. Este tratamento foi realizado num equipamento Harrick Plasma (EUA) (Figura 20) e as condições do plasma são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições do plasma pra tratamento dos substratos.

| | |
|---------|--------------------------|
| Gás | Oxigênio |
| Pressão | 24×10^{-2} Torr |
| Tempo | 6 minutos |

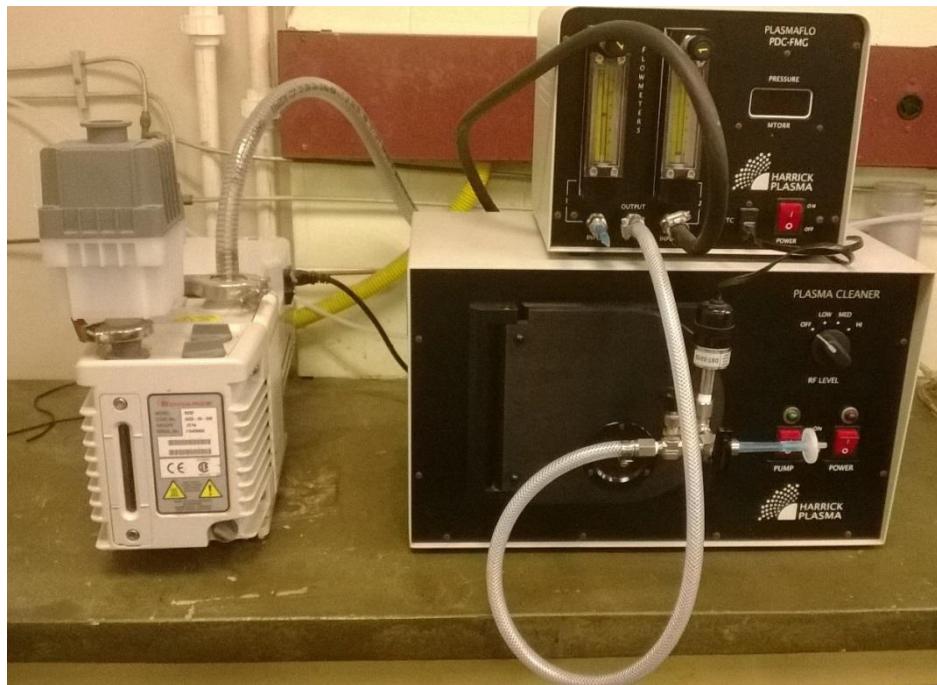


Figura 20 - Equipamento para tratamento com plasma. (Laboratório PNC – DF – UFPE)

Com os substratos limpos e tratados, seguiu-se, de imediato, a deposição dos filmes para fabricação dos dispositivos fotovoltaicos.

4.1.3 Deposição dos Filmes

Os filmes dos dispositivos fotovoltaicos foram depositados por *spin-coating* a partir de soluções. Para isto, utilizou-se o equipamento Spin Coater KW – 4A (Chemate Technology, EUA).



Figura 21 - Spin Coater (Laboratório PNC – DF – UFPE)

A primeira camada de cada dispositivo foi colocada sobre os eletrodos de ITO e feita com poli (3,4-etilenodioxitifeno) poli (estirenossulfonato) (Pedot:Pss – Sigma Aldrich, EUA) em isopropanol (C_3H_8O – Química Moderna, Brasil) numa relação de 1:2. As condições de deposição são listadas na Tabela 2 e após a deposição do Pedot:Pss, o material foi aquecido a 100° C durante 20 minutos.

Tabela 2: Condições para deposição do filme de Pedot:Pss.

| | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Volume | 300 microlitros |
| Velocidade de Rotação | 18 s – 500 rpm 60 s – 2000 rpm |

Sobre o filme de Pedot:Pss colocamos a camada ativa do dispositivo, preparada com o polímero condutor, Poli [2-metoxi-5-(2-etyl-hexiloxi) -1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV –

Sigma Aldrich, EUA) e os nanotubos de carbono (NTC). Os nanotubos de carbono de paredes multiplas foram cedidos pelo grupo do Laboratório de Compostos Híbridos Interfaces e Coloides (CHICO), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

Para a preparação da solução precursora da camada ativa três sistemas foram preparados:

- 1º - Meh-pvv e CNT
- 2º - Meh-pvv e CNT com nanopartículas de TiO₂
- 3º - Meh-pvv e CNT com nanopartículas de TiO₂ Janus

As soluções foram preparadas em clorobenzeno (C₆H₅Cl – Merk, Brasil) e para cada sistema realizamos um planejamento fatorial 2², onde as variáveis consideradas foram a velocidade de rotação do spin coater, e a concentração relativa polímero/nanotubos de carbono.

Depois da deposição dos filmes da camada ativa, o material foi levado à estufa e aquecido a 75° C durante 10 minutos. Por fim, os eletrodos de ouro são depositados sobre a camada ativa com espessura de 80 nm. A deposição foi feita por *Sputtering*, realizada num SputterCoater SCD 050 (Bal-tec, EUA).

Antes da preparação da camada ativa, foi feita uma análise para que houvesse uma melhor interação entre o TiO₂ com característica Janus e os materiais doador e aceitador de elétrons. Foram preparadas soluções de nanotubos de carbono com TiO₂ Janus e, a partir das soluções, filmes foram depositados por *spin-coating*, e, em seguida, analisados num microscópio eletrônico de transmissão Morgagni 268D (FEI, EUA).

As etapas de preparação dos filmes também foram analisadas por microscopia de força atômica, utilizando um microscópio PicoScan 2500 (Molecular Imaging, EUA) do DF-UFPE . Este equipamento opera com o modo não contato, utilizando uma ponta PPP-NCHR-50 (Nanosensors, EUA). As imagens são obtidas através do software Molecular Imaging Corporation: PicoScan 5.3.3.

4.1.4 Síntese e Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foram sintetizados e tratados no Laboratório de Compostos Híbridos Interfaces e Coloides (CHICO), Departamento de Química Fundamental, UFPE.

A síntese dos nanotubos de carbono foi realizada usando o processo de pirólise em aerossol, cuja rota de síntese foi desenvolvida no grupo de pesquisa liderado por Terrones et al. (NyN-IPICYT, SLP-MEX) (Kamalakaran, Terrones et al. 2000, Botello-Méndez, Campos-Delgado et al. 2008, Elias, Botello-Mendez et al. 2010)

A funcionalização dos MWCNT foi feita com grupos ácidos carboxílicos por métodos de adição reportada na literatura [11-13]. Os nanotubos funcionalizados são mais fáceis de serem dispersos em solventes orgânicos e água, o que pode melhorar a dispersão e a homogeneidade dos MWCNTs dentro da matriz polimérica. Assim, os MWNTs foram primeiramente tratados com uma mistura de H₂SO₄/HNO₃, o que produz grupos ácidos carboxílicos nos locais antes ocupados por defeitos (designados como c-MWNT). Depois disso, os c-MWNTs foram filtrados, lavados várias vezes com água deionizada e secados sob vácuo a 60°C durante 24 h (Wu, Lin et al. 2005).

4.1.5 Planejamento Fatorial

Cada sistema proposto foi analisado considerando duas variáveis e para cada variável dois níveis, um menor (-) e outro maior (+), foram selecionados, como mostrado na Tabela 3.(Barros Neto, Scarmínio et al. 1995)

Tabela 3: Variáveis envolvidas no planejamento fatorial.

| Variáveis | Níveis | |
|--|--------|------|
| | - | + |
| Velocidade de rotação (rpm) | 1500 | 3000 |
| Concentração relativa (Polímero/Nanotubos de carbono) | 1:1 | 2:1 |

Desta forma, foram realizados para cada sistema 4 experimentos, como mostrado na Tabela 4, totalizando 12 experimentos, cada um feito em triplicata para que os resultados fossem analisados e pudéssemos entender como as variáveis escolhidas afetaram o resultado final de cada dispositivo.

Tabela 4: Planejamento com 4 experimento feito para os três sistemas da camada ativa.

| Experimento | Variáveis | |
|-------------|-----------------------|------------|
| | Concentração Relativa | Velocidade |
| 1 | + | - |
| 2 | + | + |
| 3 | - | + |
| 4 | - | - |

4.1.6 Caracterização Elétrica dos Dispositivos

Após a preparação dos dispositivos, realizamos as medidas elétricas de fotocondutividade. Para esta finalidade, utilizamos um simulador solar SUN 2000 Solar Simulator (Abet Technologies, EUA) com um filtro AM 1.5, ligado a uma fonte de corrente-tensão Source-Meter (Keithley Instruments Inc, EUA) e para o tratamento dos dados foi utilizado o software Lab-tracer 2.0.



Figura 22 - Simulador Solar Sun 2000. Extraído de <http://www.abet-technologies.com/solar-simulators/sun-2000-class-a>

Capítulo 5

5.1 Resultados e Discussão

5.1.1 Preparação de Partículas de Dióxido de Titânio com característica Janus

As nanopartículas de TiO₂ foram utilizadas para obtenção das partículas Janus. Seguindo o procedimento descrito anteriormente na seção 4.1.1, preparamos a emulsão para obter as micropartículas de cera recobertas com dióxido de titânio. Para comprovar a obtenção dessas micropartículas, as amostras foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

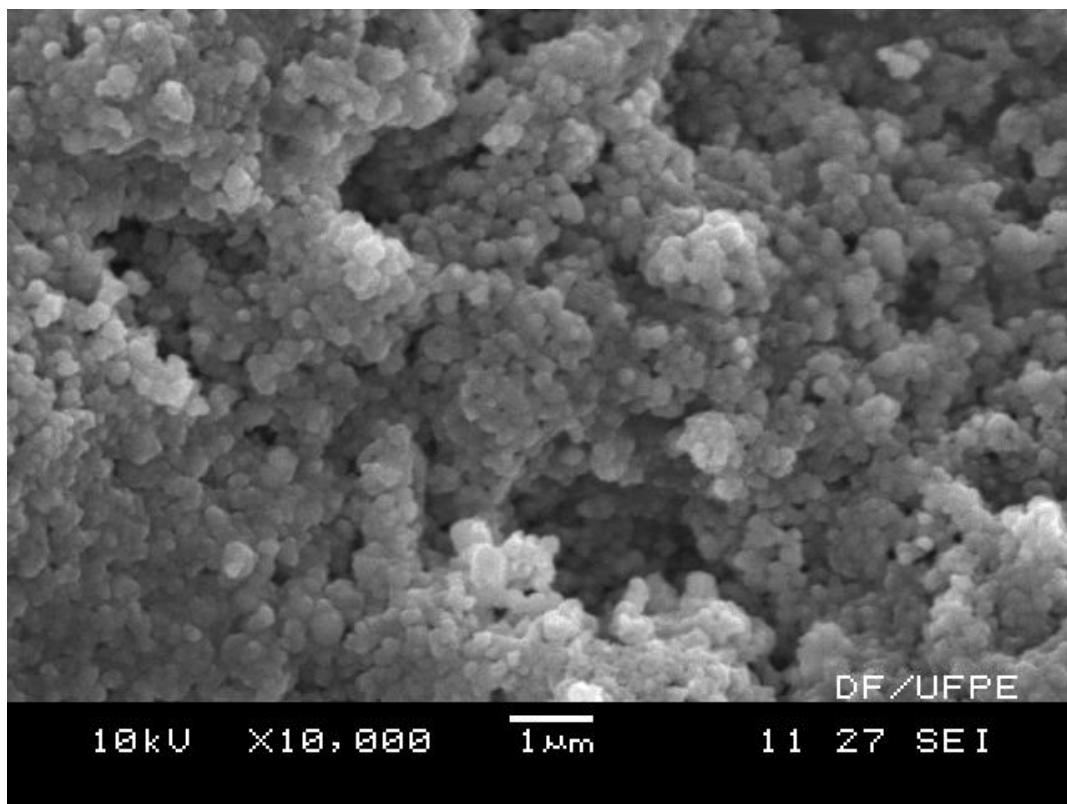


Figura 23 - MEV de partículas de dióxido de titânio aglomeradas.

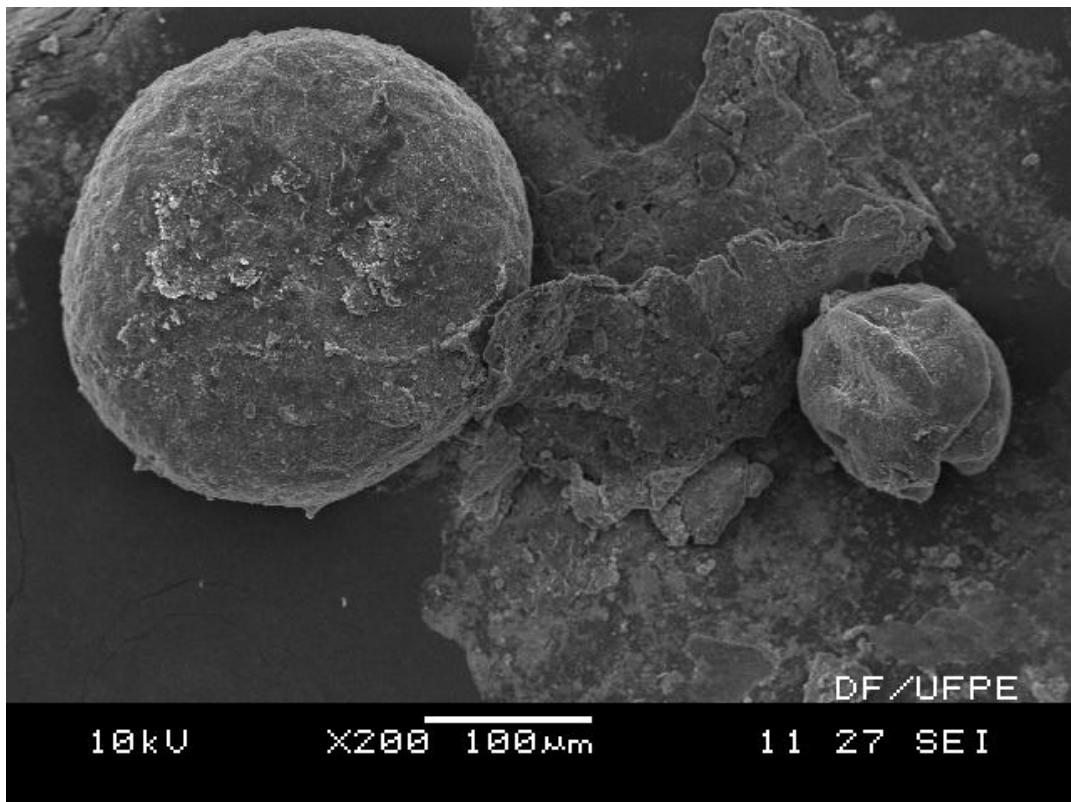


Figura 24 - Má formação das esferas de cera visualizadas pela microscopia eletrônica de varredura.

As microscopias mostraram que tivemos problemas com a má formação das esferas de cera, o que dificultou o melhor recobrimento com o TiO₂ e, consequentemente, a fixação de um mínimo de partículas na cera. Percebemos ainda uma aglomeração de TiO₂, o que deixou uma grande quantidade de partículas não fixadas nas micropartículas de cera (Figura 23).

De modo a superar esses problemas, preparamos então, algumas soluções adicionais considerando os seguintes critérios:

- Diminuição da quantidade de TiO₂ para evitar a aglomeração destas partículas que não fossem fixadas na cera;
- Uso da quantidade de surfactante abaixo de sua concentração micelar crítica (cerca de $0,9 \times 10^{-3}$ mol/L), para melhor estabilização da emulsão.

Desta forma, foram feitos alguns experimentos onde diminuímos a quantidade de TiO₂ e utilizamos o surfactante DTAB numa concentração de $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L. As quantidades de cada material usadas em cada uma das amostras são listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Concentrações dos materiais usados para formação de microparticulas de cera recobertas com TiO₂.

| Amostra | TiO₂ (g) | Surfactante (mg) | Parafina (g) |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0,2000 | 0,07 | 1 |
| 2 | 0,1000 | 0,07 | 1 |
| 3 | 0,0500 | 0,07 | 1 |
| 4 | 0,0250 | 0,07 | 1 |
| 5 | 0,0125 | 0,07 | 1 |

Ao preparar a solução com o surfactante e o TiO₂para cada amostra, colocamos no vortex durante cinco minutos e, logo em seguida, no banho de ultrassom por 20 minutos. Com esse procedimento, buscamos diminuir a aglomeração das partículas de dióxido de titânio, antes mesmo de colocar a solução sob agitação magnética.

Após preparar as cinco amostras alterando a quantidade de TiO₂, realizamos a MEV em todas elas. Percebemos que a amostra 3 mostrou melhores resultados e, assim, as condições de preparação correspondentes são as mais adequadas para se obter as micropartículas de cera com formato mais esféricos e com um melhor recobrimento com as nanopartículas de dióxido de titânio. (Figuras 25, 26 e 27)

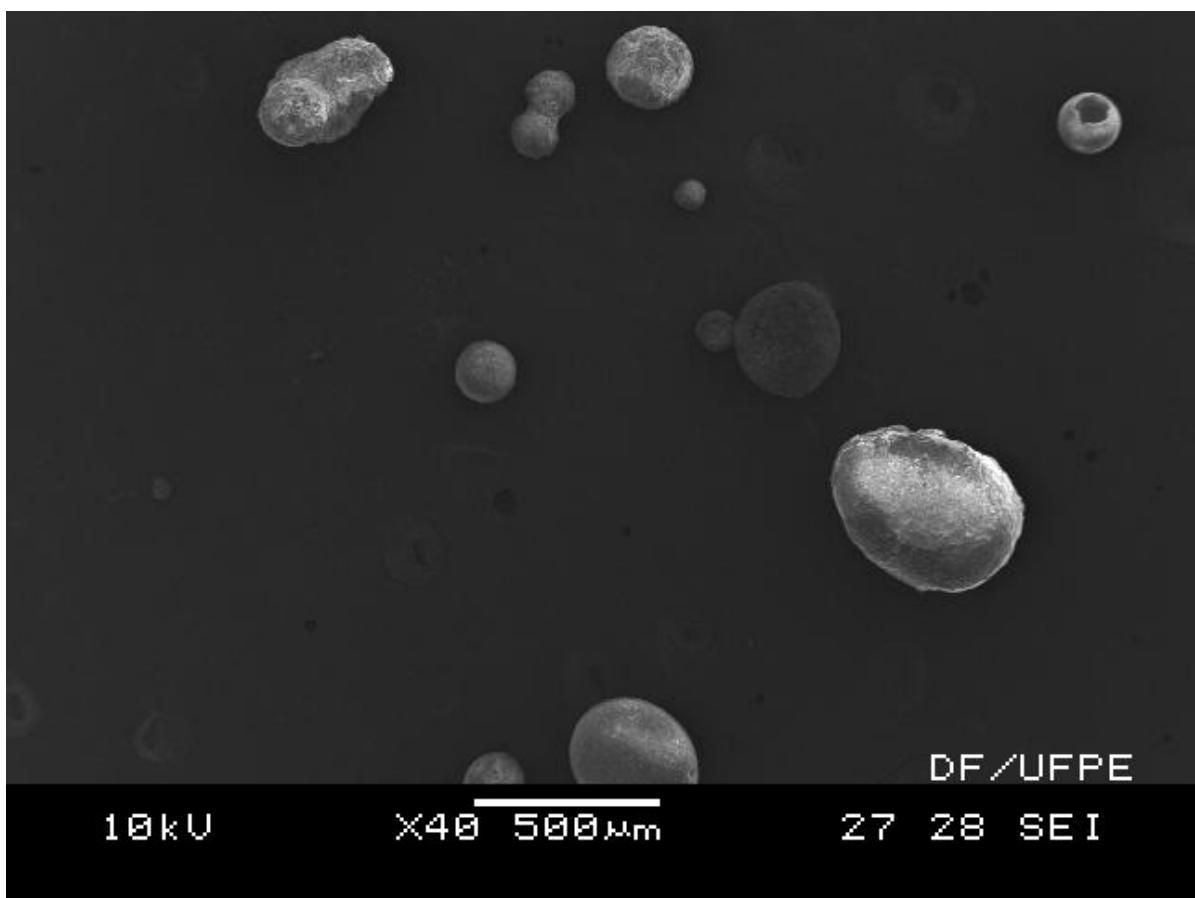


Figura 25 - Formação das micropartículas de cera.

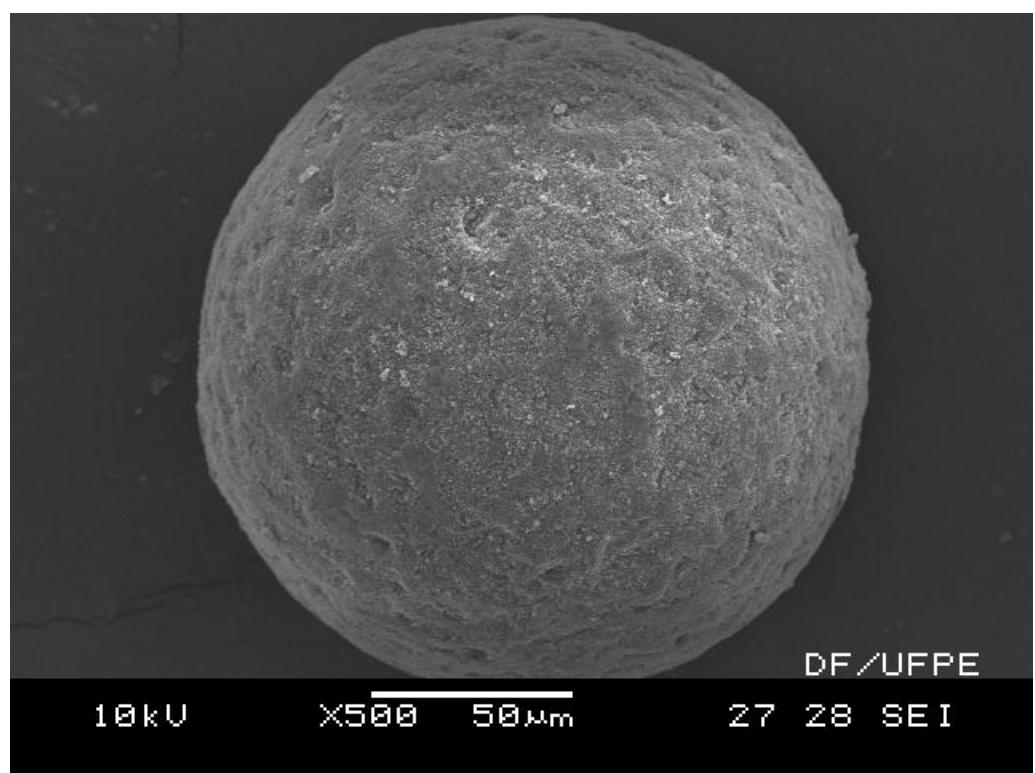


Figura 26 - Micropartícula de cera recoberta com dióxido de titâni o.

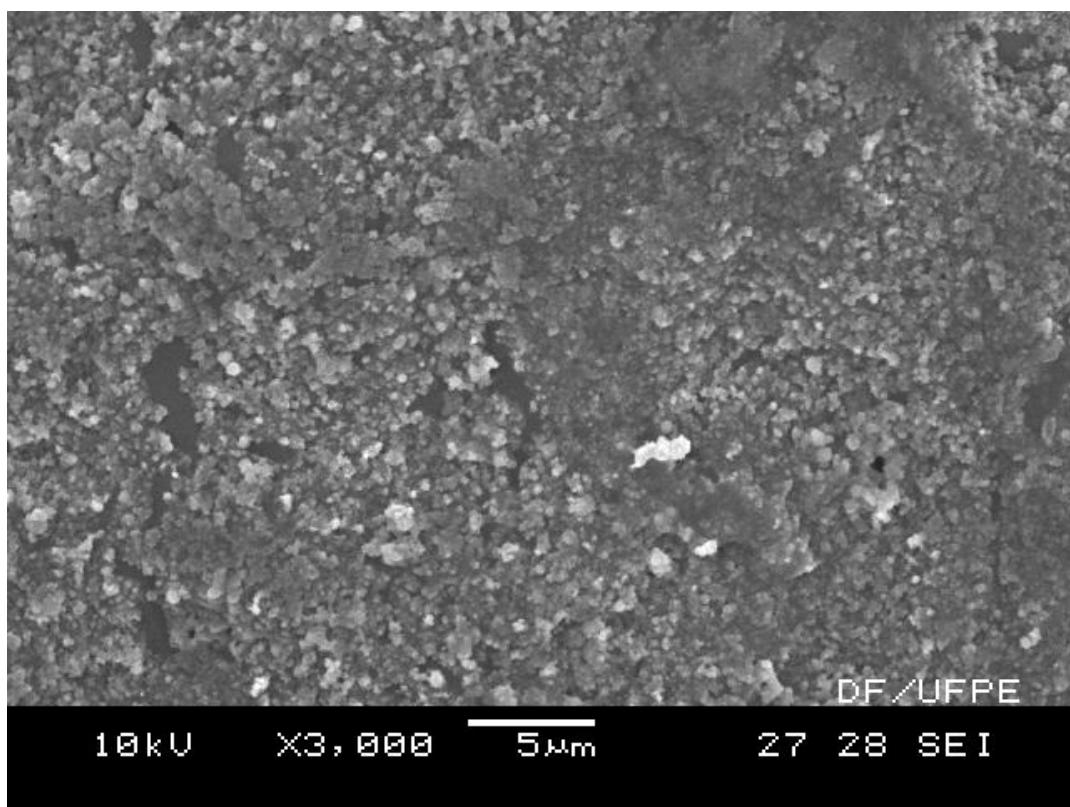


Figura 27 - Superfície da cera coberta com nanopartículas de TiO₂.

Após obtermos as micropartículas de cera recobertas com dióxido de titânio, passamos para a etapa de funcionalização das nanopartículas de TiO₂. Para isso, inicialmente um dos hemisférios do dióxido de titânio foi modificado pelo uso de uma solução de ácido 4-mercaptobenzóico (4-AMB) e o outro hemisfério foi funcionalizado com fosfatidilcolina.

Um teste prático foi utilizado para verificar a qualidade da modificação das nanopartículas de TiO₂. Admitindo que de fato essas partículas adquiriram o caráter Janus, cada um de seus hemisférios deveria ter uma característica distinta. Assim, devido aos materiais usados para modificação (4-AMB e fosfatidilcolina), as partículas de TiO₂ passaram a possuir um hemisfério hidrofílico e outro hidrofóbico. Para verificar a presença simultânea dessas características, as nanopartículas foram colocadas num frasco ocupado com dois solventes, água e clorofórmio, que têm polaridades distintas; sendo comparadas com um frasco com os mesmos solventes e com partículas de TiO₂ sem a características Janus. Assim, o esperado é que as partículas Janus busquem a interface entre esses dois solventes, pois não podem se misturar totalmente com nenhum dos dois solventes. Isso de fato ocorre, como

mostrado na Fig. 28, enquanto as nanopartículas de TiO_2 se misturam com a água, as nanopartículas Janus se encontram na interface entre os solventes.

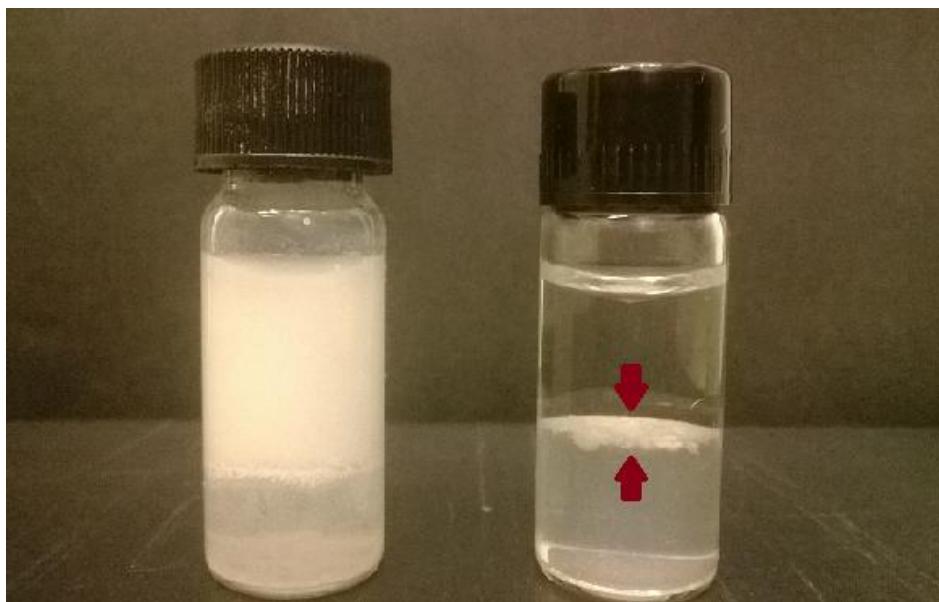


Figura 28 - Frascos com água e clorofórmio com TiO_2 (esquerda) e TiO_2 Janus (direita).

5.1.3 Dispositivos Fotovoltaicos

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos foram preparados sobre um substrato de vidro com ITO, onde foi impresso um molde no formato dos eletrodos desejados.

Baseado em trabalhos como o de Lee et al, (Chang, Chao et al. 2006), assim que estavam limpos os substratos foram imediatamente levados para o tratamento com o plasma, visando a melhoria no desempenho do dispositivo. Isto se deve ao fato de que, quando o substrato é submetido a este tratamento, a barreira de energia para injeção de buracos é reduzida e, consequentemente, há uma melhoria na injeção de buracos na interface entre o ânodo (eletrodo de ITO) e a camada transportadora de buracos.

5.1.3.1 Deposição dos filmes

Após o tratamento com plasma, depositamos os filmes sobre os substratos, através do método de *spin-coating*. A camada de Pedot:Pss, foi utilizada como camada transportadora de buracos, o que garante o contato ôhmico com o ITO, além de aumentar quantidade de portadores de buracos no lado do ânodo e dar maior uniformidade à passagem da corrente elétrica. (Wakizaka, Fushimi et al. 2004)

Acima da camada de Pedot:Pss foi depositada a camada ativa, que foi preparada com o polímero condutor MEH-PPV dopado por nanotubos de carbono (NTC), que funcionará como o aceitador de elétrons. A camada ativa possui uma espessura de cerca de 170 nm, que foi determinada com o uso de um perfilômetro D-100 StylusProfilometer (KlaTencor, EUA).

Após a preparação da camada ativa, depositamos por sputtering uma camada de ouro, após a colocação sobre os dispositivos de máscaras de aço com o design desejado para os eletrodos metálicos. Os contatos de ouro apresentavam o design como o da Fig. 29 e tinham espessura de 80 nm. Ao final, os dispositivos apresentaram a configuração ilustrada na Fig. 29.

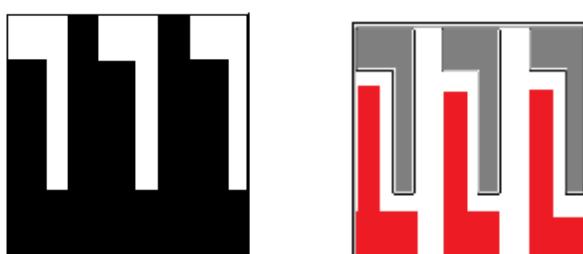


Figura 29 - Design dos contatos de ouro (à esquerda). Configuração final dos dispositivos (à direita).

Antes de serem utilizados nos filmes da camada ativa, os nanotubos de carbono passaram por um banho de ultrassom, visando sua desaglomeração e sua subsequente interação com o polímero e, posteriormente, com as partículas de TiO₂ com caráter Janus.

Para verificar a interação desses materiais, utilizamos a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Primeiro preparamos soluções de nanotubos de carbono, que passaram pelo banho de ultrassom durante 2 horas, depois acrescentamos as nanopartículas de TiO₂ modificadas e novamente levamos ao banho de ultrassom por cerca de 30 minutos. Logo em seguida o filme foi depositado por spin-coating e levado para análise através da MET. O esperado é que houvesse o mínimo de aglomeração dos nanotubos de carbono, e que as partículas recobrissem esses nanotubos de modo que, ao se fazer a mistura com o polímero, elas se localizassem, em sua maioria, na interface dos dois materiais (Polímero e NTC).

A imagem de microscopia (Figura 30) revela que os nanotubos ainda apareceram aglomerados e, dessa forma, poucos deles ficaram recobertos com as nanopartículas de TiO₂ com característica Janus.

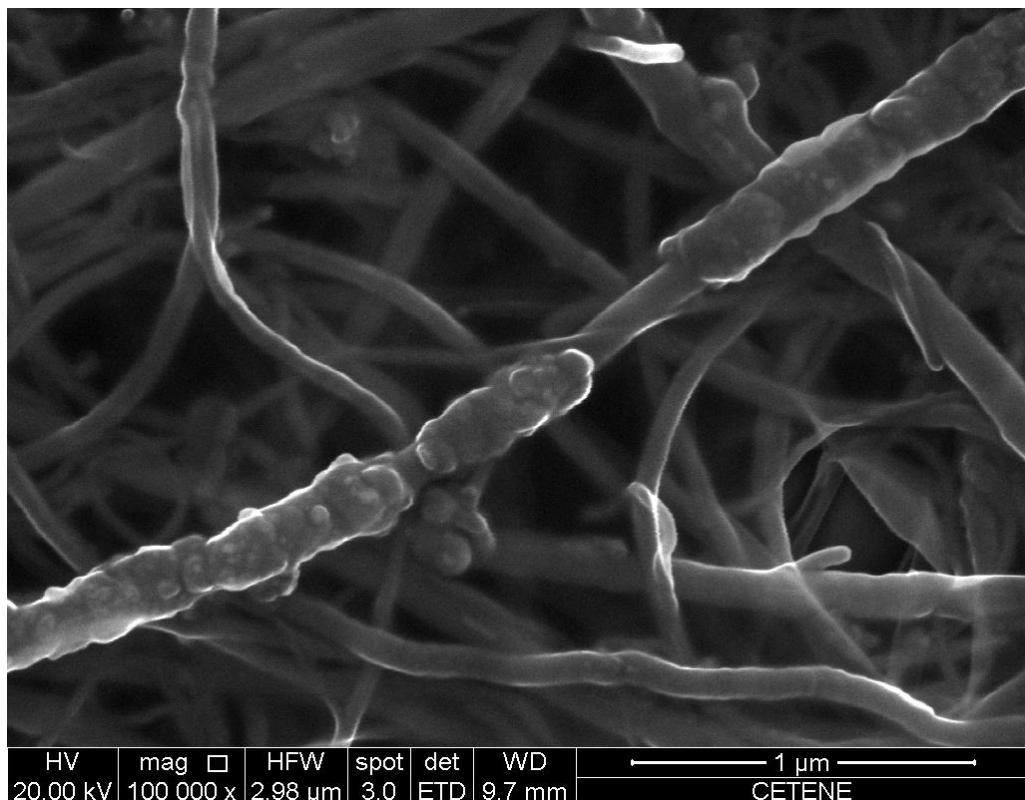


Figura 30 - Micrografia de nanotubos de carbono recobertos com TiO₂ Janus.

Para solucionar a questão de aglomeração dos nanotubos e melhorar a interação das nanopartículas de dióxido de titânio com esses nanotubos e posteriormente com o polímero, inicialmente preparamos uma solução de nanotubos que passou por 3 horas de sonicação. Logo em seguida, acrescentamos o TiO₂ Janus e novamente submetemos a solução à sonicação por mais 1 hora. Assim que retirada, a solução foi utilizada para a preparação de um filme por spin-coating, na tentativa de evitar que, com o passar do tempo, os nanotubos voltassem a se aglomerar.

Posteriormente, acrescentamos à solução nanotubos/TiO₂Janus uma solução com o polímero MEH-PPV. E, por fim, preparamos um filme apenas com o polímero MEH-PPV, e outro apenas com os nanotubos. Esses quatro filmes foram preparados para que, através da microscopia de força atômica, pudéssemos analisar a interação entre os materiais.

As imagens topográficas de MFA revelam que o filme preparado com os nanotubos de carbono apresentou um relevo relativamente plano; no entanto quando acrescentamos as nanopartículas Janus, a morfologia do filme resultante passou a apresentar uma grande densidade de partículas (pontos mais claros) ao longo da área estudada (Fig. 31). Quando colocamos o polímero juntamente com o nanotubo/TiO₂ Janus, a imagem de MFA revela a diferença morfológica em relação ao filme do MEH-PPV puro, mostrando uma dispersão dos nanotubos e nanoparticulas na camada polimérica (Fig. 32).

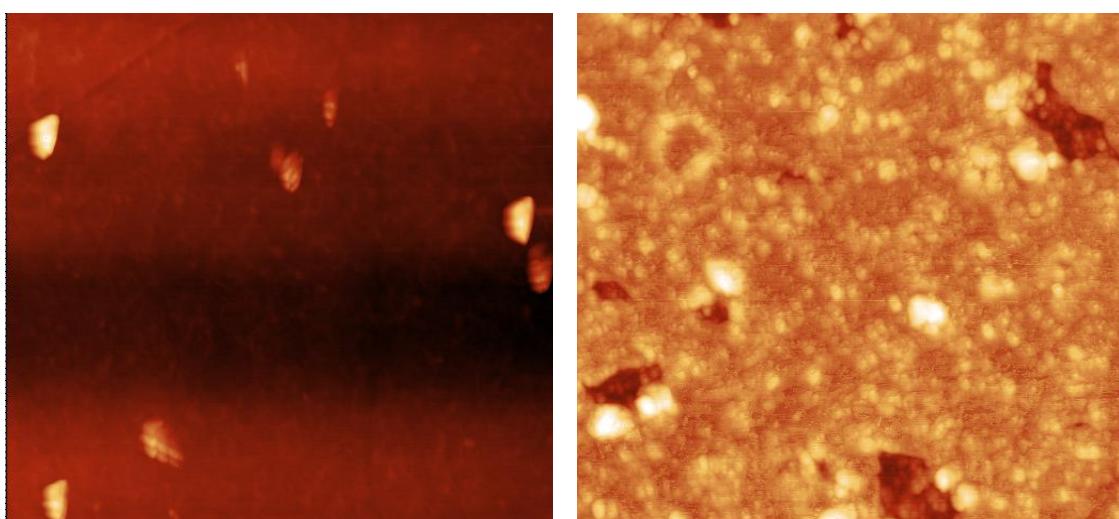


Figura 31 - Imagens de MFA dos filmes de nanotubos de carbono (esquerda) e nanotubos de carbono com nanopartículas de TiO₂ Janus (direita).

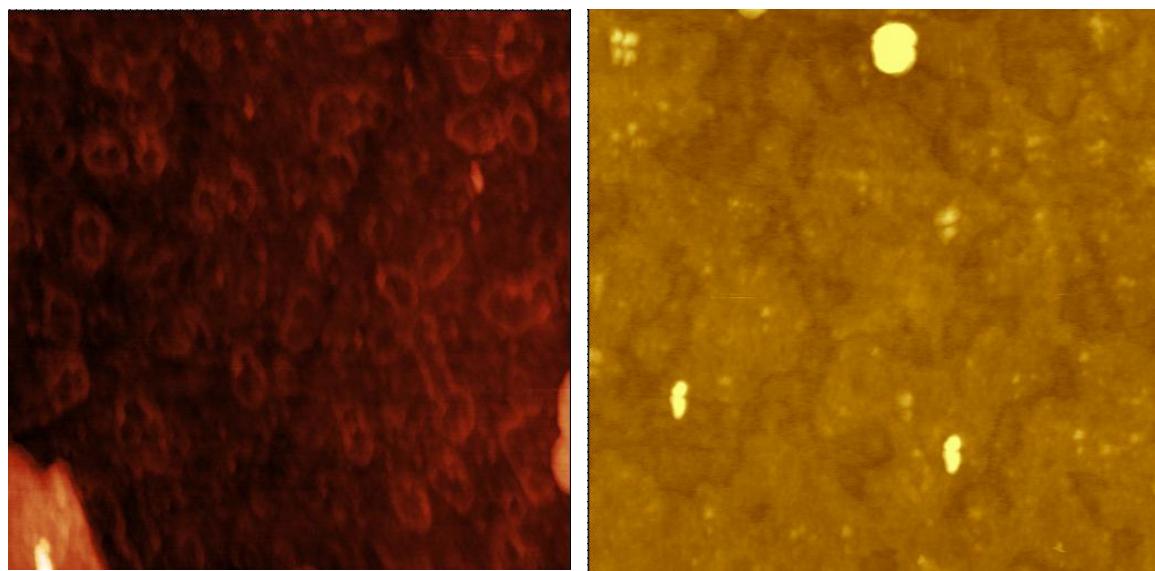


Figura 32 - Imagens de MFA para os filmes de MEH-PPV (esquerda) e MEH-PPV com nanotubos de carbono e TiO₂ Janus (direita).

5.1.3.2 Caracterização elétrica dos dispositivos

Realizamos medidas de fotocondutividade nos dispositivos preparados. Assim, medimos as respostas elétricas desses dispositivos na presença e na ausência de luz, usando o simulador solar ligado a uma fonte de tensão, e analisamos os dados obtidos com o software LabTracer.

As amostras foram preparadas em triplicatas, considerando que cada substrato continha três dispositivos, que, em princípio, deveriam apresentar as mesmas respostas elétricas.

Para cada sistema foi feito um planejamento fatorial com as variáveis consideradas, como listado nas tabelas a seguir. (Ver Tabelas 6, 7 e 8).

Tabela 6: Planejamento fatorial para o sistema 1 da camada ativa.

| Sistema 1 (MEH-PPV com Nanotubos de Carbono) | | |
|---|---|-------------------------|
| Experimentos | Variáveis | |
| | Concentração Relativa (Polímero/NTC) | Velocidade (rpm) |
| 1 | 2:1 | 1500 |
| 2 | 2:1 | 3000 |
| 3 | 1:1 | 3000 |
| 4 | 1:1 | 1500 |

Tabela 7: Planejamento fatorial para o sistema 2 da camada ativa.

| Sistema 2 (MEH-PPV / Nanotubos de Carbono / Adição de 20% TiO2) | | |
|--|---|-------------------------|
| Experimentos | Variáveis | |
| | Concentração Relativa (Polímero/NTC) | Velocidade (rpm) |
| 5 | 2:1 | 1500 |
| 6 | 2:1 | 3000 |
| 7 | 1:1 | 3000 |
| 8 | 1:1 | 1500 |

Tabela 8: Planejamento fatorial para o sistema 3 da camada ativa.

| Sistema 3 (MEH-PPV / Nanotubos de Carbono / Adição de 20% TiO₂ Janus) | | |
|---|---|-------------------------|
| Experimentos | Variáveis | |
| | Concentração Relativa (Polímero/NTC) | Velocidade (rpm) |
| 9 | 2:1 | 1500 |
| 10 | 2:1 | 3000 |
| 11 | 1:1 | 3000 |
| 12 | 1:1 | 1500 |

Com esses sistemas, analisamos as curvas I x V de cada experimento, realizado com e sem iluminação, e destacamos os dispositivos que apresentaram melhor resposta elétrica. Para o experimento 3, dos sistemas 1 e 2, ao analisar as curvas I x V, nas duas condições (sob iluminação e no escuro) percebemos uma melhoria considerável na condução da corrente elétrica quando o dispositivo era iluminado. (Ver Figuras 33 e 34)

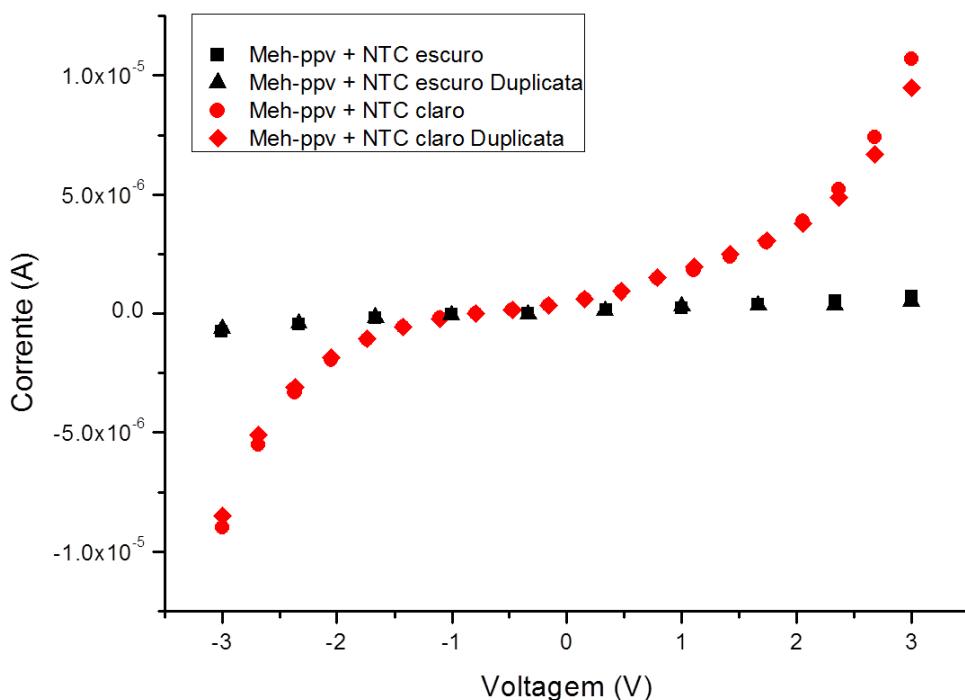


Figura 33 - Gráfico corrente x tensão do experimento 3 – sistema 1.

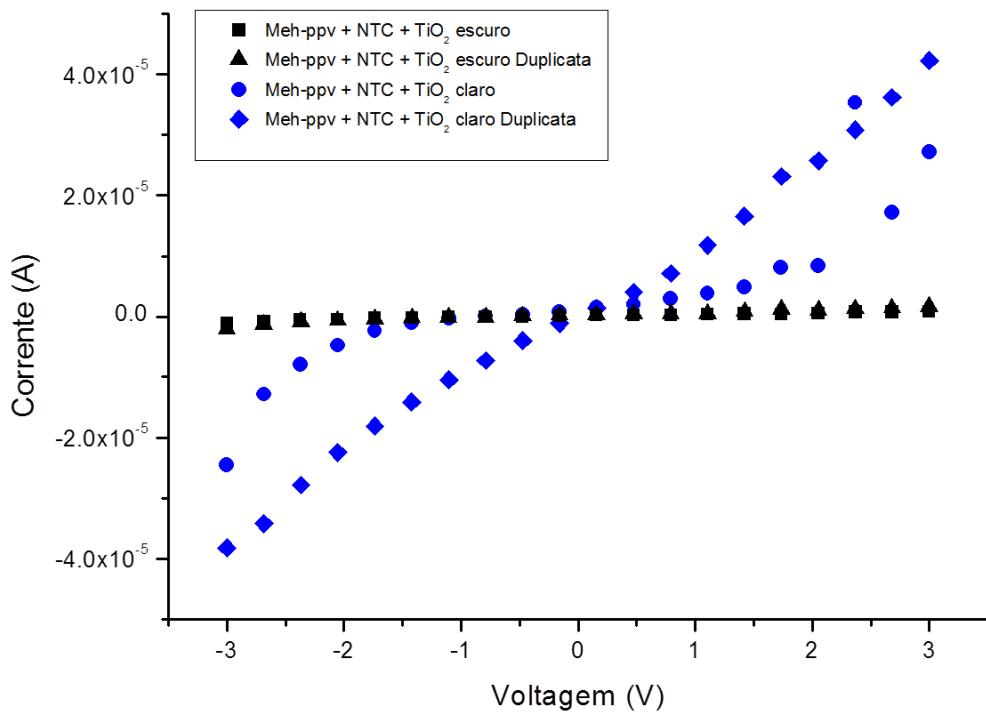


Figura 34 - Gráfico corrente x tensão do experimento 3 – sistema 2.

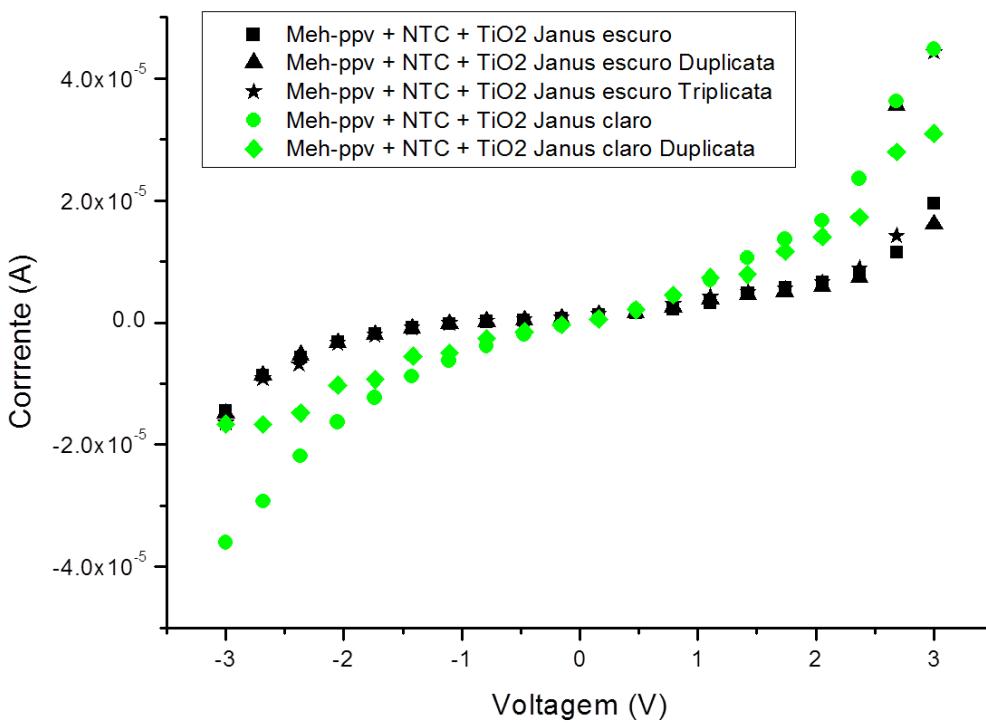


Figura 35 - Gráfico corrente x tensão do experimento 3 – sistema 3.

Ao comparar os três sistemas (Fig. 33, 34 e 35), percebemos que sempre há um aumento na condução elétrica dos dispositivos quando são submetidos à iluminação. No experimento 3 do terceiro sistema (Fig. 35), percebemos um incremento na resposta elétrica, mesmo quando o dispositivo não estava sob iluminação solar, o que nos leva a acreditar que os materiais usados na funcionalização das partículas de TiO₂ têm aumentado a quantidade de portadores de carga, mesmo quando os dispositivos não estão submetidos à iluminação.

Outro aspecto relevante está relacionado ao fato de que, muito embora tenhamos fabricado os dispositivos em triplicata, devido a alguns problemas não pudemos obter uma boa resposta elétrica de todos. Isto se deve, em primeiro lugar, à sensibilidade dos materiais quando entram em contato com o ar, e podem perder facilmente suas propriedades após serem preparados. Por isso, as medidas são realizadas assim que a última etapa de fabricação é completada, para que esse tipo de perda seja mínimo. Outra razão que pode levar a interferências e perdas nas respostas dos dispositivos pode estar associada à etapa de preparação dos eletrodos que, algumas vezes, não são depositados com precisão, o que prejudica a qualidade do sinal obtido, como é o caso da resposta em duplicata do experimento 3 da amostra de MEH-PPV/NTC/TiO₂ (Figura 34). Desta forma, alguns experimentos não possuem respostas em triplicata.

Realizamos ainda a comparação entre os dispositivos para cada sistema sob iluminação (Fig. 36).

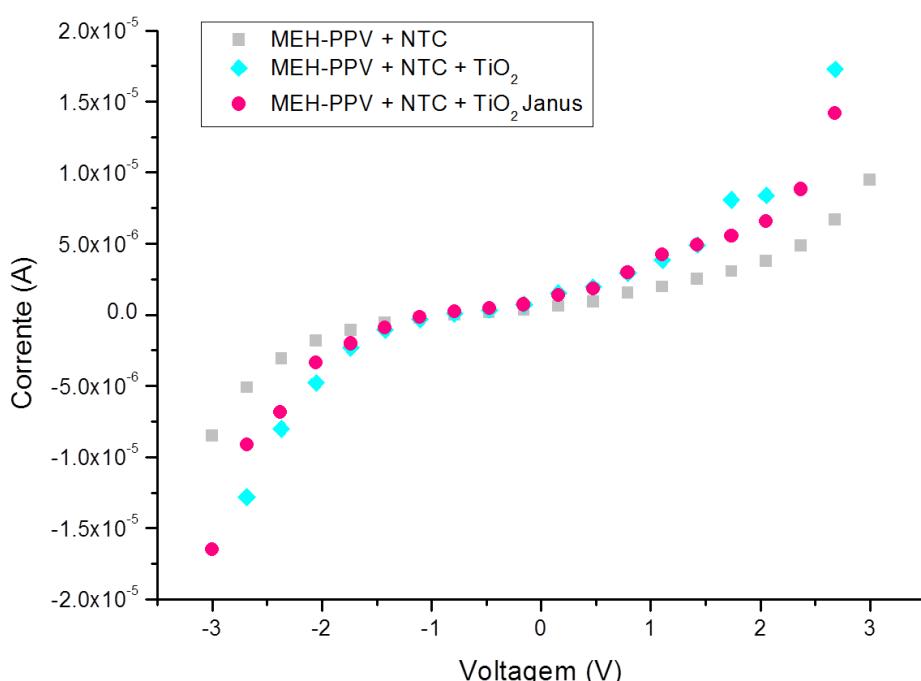


Figura 36 - Gráfico corrente x tensão – Comparação entre o experimento 3 de cada sistema sob iluminação. 60

Baseado nas respostas elétricas de cada dispositivo, podemos verificar que a adição de nanopartículas pode levar a um incremento na condução elétrica do material. Porém, a diferença não fica muito clara quando comparamos partículas de TiO₂ com ou sem caráter Janus. Apesar de pesquisas anteriores do grupo terem mostrado que adição de partículas Janus pode melhorar o desempenho das células solares orgânicas (Santos 2011) neste trabalho tivemos a dificuldade de reproduzir esses resultados. Isto se deve ao fato de que utilizamos um sistema que ainda requer um estudo mais minucioso quanto à interação dos materiais envolvidos no preparo da camada ativa. Logo, se faz necessário otimizar a fixação das nanopartículas com caráter Janus na interface entre os materiais da camada ativa para que haja uma contribuição efetiva deste tipo de partícula quando comparado aos outros sistemas. Outro ponto relevante que dificultou a reprodução de dispositivos para verificar a melhoria no desempenho está relacionado com os contatos metálicos preparados, que ao final se mostrou uma variável adicional a ser controlada e otimizada para que pudéssemos obter bons sinais das respostas elétricas.

Outra variável que ainda precisa ser entendida e melhorada é o material utilizado como aceitador de elétrons. Mesmo sendo encontrado na literatura que os nanotubos de carbono podem ser usados como um material com esta finalidade, ainda é preciso entender melhor a interação desses nanotubos com os materiais doadores. Faz-se ainda necessário compreender a melhor forma de preparar as blendas com os polímeros condutores e os nanotubos de carbono, para que se tenha uma estrutura de heterojunção de volume adequada para o uso nos dispositivos fotovoltaicos. Além da interação com os polímeros, a inserção das nanopartículas de TiO₂ com característica Janus para que recubram os nanotubos se constitui de fato um trabalho novo que precisa ser implementado, caso contrário a contribuição dessas partículas pode não se mostrar efetiva.

Ainda assim, com todas as variáveis que precisam ser melhor estudadas, o uso de partículas com caráter Janus mostra-se uma alternativa para se obter um melhor desempenho em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, uma vez que é possível fazer melhorias na utilização desse tipo de partículas, até mesmo fazendo uso de outros materiais para a camada ativa que já estão estabelecidos no campo das células solares orgânicas.

CONCLUSÕES

A obtenção de partículas com características Janus pode ser feita através de um processo relativamente simples, que é o método de emulsão de Pickering, mas que requer uma atenção aos materiais usados para que todas as etapas sejam bem sucedidas. Como vimos, no caso de preparar nanopartículas de dióxido de titânio com o caráter Janus, é muito importante que haja um tratamento anterior com essas nanopartículas, de modo a evitar ao máximo a sua aglomeração e, por consequência, uma maior quantidade delas fixadas nas esferas de cera. Neste ponto, percebemos que quando as micropartículas de cera são formadas de forma mais esféricas possível, o recobrimento com o TiO₂ é muito mais uniforme, o que possibilita a modificação da superfície deste material.

A partir do momento que temos o controle na produção das partículas Janus, que podem ser fabricadas não só com o dióxido de titânio, mas com uma infinidade de partículas, sua utilização em diversas áreas de aplicação pode ser muito relevante para o desenvolvimento de novos materiais ou dispositivos mais eficientes.

Considerando que os dispositivos fotovoltaicos aqui estudados segundo o modo de heterojunção de volume, as partículas Janus podem ser um adicional importante para que a eficiência, deste tipo de dispositivo, seja melhorada. Para isso, é necessário um estudo aprofundado de quais materiais são mais adequados para a interação entre camada ativa e as partículas Janus. E assim, é fundamental que se busque a otimização da interação entre esses materiais, pois uma vez que as partículas são fixadas na interface entre os materiais da camada ativa, as características fotoativas do dióxido de titânio serão mais bem aproveitadas e otimizarão o funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

PERSPECTIVAS

Fabricar e utilizar partículas com características Janus é muito relevante para diversas áreas de pesquisas. No campo dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é uma inovação que deve ser desenvolvida e melhorada.

Desta forma, pretendemos avaliar o uso das partículas Janus e melhorar a interação dessas partículas com os materiais doador e aceitador de elétrons da camada ativa dos dispositivos orgânicos, pois só com a melhor colocação dessas partículas na interface dos materiais será possível uma melhoria notável na performance desse dispositivo.

Outra proposta é a utilização de partículas com caráter Janus em outros sistemas de camada ativa. Em pesquisas com células fotovoltaicas orgânicas, os sistemas com polímeros condutores (como polifluoreno e politiofeno) e usando derivados do fulereno como material aceitador de elétrons têm se mostrado muito promissores (Blom, Mihailescu et al. 2007, Dennler, Scharber et al. 2009, Habelhames, Wided et al. 2013). Estudando o uso desses materiais na camada ativa de dispositivos fotovoltaicos e compreendendo a importância da inserção de partículas fotoativas para melhoria de seu desempenho, será possível otimizar o uso de partículas com carácter Janus nesses sistemas.

Pretendemos também fazer uma análise com espectroscopia de impedância e análise da capacidade em função do potencial. Essa caracterização possibilita obter informações sobre o desempenho do material e, a partir das características elétricas obtidas, conhecer a qualidade do material preparado.

REFERÊNCIAS

- Ago, H., et al. (1999). "Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices." *Advanced Materials* **11**(15): 1281-+.
- Amelinckx, S., et al. (2007). *Scanning Beam Methods. Electron Microscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 305-497.
- Andrea, A. and F. Paolo (2005). "AFM: a versatile tool in biophysics." *Measurement Science and Technology* **16**(6): R65.
- ANEEL (2005). "Atlas de energia elétrica do Brasil." 29-41.
- Baibarac, M. and P. Gomez-Romero (2006). "Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: from fancy materials to functional applications." *J Nanosci Nanotechnol* **6**(2): 289-302.
- Barros Neto, B. d., et al. (1995). "Planejamento e otimização de experimentos."
- Baughman, R. H., et al. (2002). "Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications." *Science* **297**(5582): 787-792.
- Benanti, T. and D. Venkataraman (2006). "Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology." *Photosynthesis Research* **87**(1): 73-81.
- Binnig, G., et al. (1986). "Atomic Force Microscope." *Physical Review Letters* **56**(9): 930-933.
- Blom, P. W. M., et al. (2007). "Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells." *Advanced Materials* **19**(12): 1551-1566.
- Bogner, A., et al. (2007). "A history of scanning electron microscopy developments: Towards "wet-STEM" imaging." *Micron* **38**(4): 390-401.
- Botello-Méndez, A., et al. (2008). "Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations." *Chemical physics letters* **453**(1–3): 55-61.

Brian, O. R. and G. Michael (1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films." *Nature* **353**(6346): 737-740.

Brito, M. C. and J. M. Serra (2005). "Células solares para a produção de energia eléctrica".

Bruschi, D. L., et al. "Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado por Boro." *Revista Matéria* **16**(3).

Cai, W., et al. (2010). "Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**(2): 114-127.

Carsten, D. and D. Vladimir (2010). "Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells." *Reports on Progress in Physics* **73**(9): 096401.

Chang, E. C., et al. (2006). "Enhancing the efficiency of MEH-PPV and PCBM based polymer solar cells via optimization of device configuration and processing conditions." *Journal of Applied Polymer Science* **101**(3): 1919-1924.

Choudhary, V. and A. Gupta (2011). Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites.

Curran, S. A., et al. (1998). "A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics." *Advanced Materials* **10**(14): 1091-1093.

Daltamir, J. M., et al. (2000). "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras." *SBQ* **23**(2).

de Gennes, P. G. (1992). "Soft matter." *Reviews of Modern Physics* **64**(3): 645-648.

Dedavid, B. A., et al. (2007). "Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores."

Dennler, G., et al. (2009). "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells." *Advanced Materials* **21**(13): 1323-1338.

Diebold, U. (2003). "The surface science of titanium dioxide." *Surface Science Reports* **48**(5–8): 53-229.

Elias, A. L., et al. (2010). "Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels." *Nano Lett* **10**(2): 366-372.

Emslie, A. G., et al. (1958). "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk." *Journal of Applied Physics* **29**(5): 858-862.

Ferguson, A. J., et al. (2013). "Fullerenes and carbon nanotubes as acceptor materials in organic photovoltaics." *Materials Letters* **90**(0): 115-125.

Fernandes, M. C. S., et al. (2011). "Análise da superfície de grês porcelanato por microscopia de força atômica." *Associação Brasileira de Cerâmica* **57**(342).

Fujishima, A., et al. (2000). "Titanium dioxide photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**(1): 1-21.

Giessibl, F. J. (2003). "Advances in atomic force microscopy." *Reviews of Modern Physics* **75**(3): 949-983.

Günes, S., et al. (2007). "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells." *Chemical Reviews* **107**(4): 1324-1338.

Habelhames, F., et al. (2013). "Morphology and photoelectrochemical characterization of MEH-PPV/PCBM composite film doped with TiO₂ nanoparticles." *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* **26**(4): 373-377.

Heeger, A. J. (2001). "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials†." *The Journal of Physical Chemistry B* **105**(36): 8475-8491.

Heeger, A. J., et al. (1988). "Solitons in conducting polymers." *Reviews of Modern Physics* **60**(3): 781-850.

Holder, E., et al. (2008). "Hybrid nanocomposite materials with organic and inorganic components for opto-electronic devices." *Journal of Materials Chemistry* **18**(10): 1064-1078.

Holm, D. (2005). "Renewable Energy Future for the Developing World.".

Hong, L., et al. (2006). "Simple Method to Produce Janus Colloidal Particles in Large Quantity." *Langmuir* **22**(23): 9495-9499.

Iijima, S. (1991). "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* **354**(6348): 56-58.

Kamalakaran, R., et al. (2000). "Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis." *Applied Physics Letters* **77**(21): 3385-3387.

Kang, Y.-J., et al. (2012). "Spray-coated ZnO electron transport layer for air-stable inverted organic solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **96**(0): 137-140.

Kumar, D. and R. C. Sharma (1998). "Advances in conductive polymers." *European Polymer Journal* **34**(8): 1053-1060.

Lahiff, E., et al. (2010). "The increasing importance of carbon nanotubes and nanostructured conducting polymers in biosensors." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **398**(4): 1575-1589.

Ltaief, A., et al. (2009). "Charge Transport in Carbon Nanotubes-Polymer Composite Photovoltaic Cells." *Materials* **2**(3): 710-718.

Maia, D. J., et al. (2000). "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras." *Química Nova* **23**: 204-215.

Malek, M. F., et al. (2013). "A novel fabrication of MEH-PPV/Al:ZnO nanorod arrays based ordered bulk heterojunction hybrid solar cells." *Applied Surface Science* **275**(0): 75-83.

Neef, C. J. and J. P. Ferraris (2000). "MEH-PPV: Improved Synthetic Procedure and Molecular Weight Control." *Macromolecules* **33**(7): 2311-2314.

Norrman, K., et al. (2005). "6 Studies of spin-coated polymer films." *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* **101**(0): 174-201.

Paradise, M. and T. Goswami (2007). "Carbon nanotubes – Production and industrial applications." *Materials & Design* **28**(5): 1477-1489.

Pardhy, N. P. and B. M. Budhlall (2010). "Pickering Emulsion as a Template to Synthesize Janus Colloids with Anisotropy in the Surface Potential." *Langmuir* **26**(16): 13130-13141.

Pennycook, S. J., et al. (2007). Scanning Transmission Electron Microscopy for Nanostructure Characterization. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. W. Zhou and Z. Wang, Springer New York: 152-191.

Perro, A., et al. (2009). "Production of large quantities of "Janus" nanoparticles using wax-in-water emulsions." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **332**(1): 57-62.

Perro, A., et al. (2005). "Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles." *Journal of Materials Chemistry* **15**(35-36): 3745-3760.

Pickering, S. U. (1907). "Contents pages." *Journal of the Chemical Society, Transactions* **91**(0): P001-P020.

Puetz, A., et al. (2012). "Solution processable, precursor based zinc oxide buffer layers for 4.5% efficient organic tandem solar cells." *Organic Electronics* **13**(11): 2696-2701.

Qian, H., et al. (2010). "Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review." *Journal of Materials Chemistry* **20**(23): 4751-4762.

Roth, S. and W. Graupner (1993). "Conductive polymers: Evaluation of industrial applications." *Synthetic Metals* **57**(1): 3623-3631.

Santos, C. G. (2011). "Preparação e Caracterização de Células Fotovoltaicas à Base de Heterojunções de Volume Aditivadas com Partículas do Tipo Janus. Recife, PE. Originalmente apresentada como qualificação do doutorado, Universidade Federal de Pernambuco."

Sharon, C. G. and J. S. Michael (2007). "Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures." *Nature Materials* **6**(8): 557-562.

Shirakawa, H., et al. (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(16): 578-580.

Tang, C. W. (1986). "Two-layer organic photovoltaic cell." *Applied Physics Letters* **48**(2): 183-185.

Truong, Q., et al. (2012). "Study of MEH-PPV/PCBM active layer morphology and its application for hybrid solar cell performance." *Bulletin of Materials Science* **35**(2): 277-281.

Tsang, S.-W., et al. (2013). "Energy Level Alignment and Sub-Bandgap Charge Generation in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells." *Advanced Materials* **25**(17): 2434-2439.

Wakizaka, D., et al. (2004). "Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique." *Polymer* **45**(25): 8561-8565.

Walther, A. and A. H. E. Muller (2008). "Janus particles." *Soft Matter* **4**(4): 663-668.

Walther, A. and A. H. E. Müller (2013). "Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications." *Chemical Reviews* **113**(7): 5194-5261.

Wang, D. H., et al. (2012). "Stability comparison: A PCDTBT/PC71BM bulk-heterojunction versus a P3HT/PC71BM bulk-heterojunction." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **101**(0): 249-255.

Wenham, S. R. and M. A. Green (1996). "Silicon solar cells." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **4**(1): 3-33.

Woo, H. S., et al. (2001). "Organic light emitting diodes fabricated with single wall carbon nanotubes dispersed in a hole conducting buffer: the role of carbon nanotubes in a hole conducting polymer." *Synthetic Metals* **116**(1-3): 369-372.

Wu, T. M., et al. (2005). "Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites." *Carbon* **43**(4): 734-740.

Xugang, G., et al. (2013). "Polymer solar cells with enhanced fill factors." *Nature Photonics* **7**(10): 825-833.

Yu, G., et al. (1995). "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions." *Science* **270**(5243): 1789-1791.