

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Estudo dos Parâmetros Fotovoltaicos de Molibdato de
Cálcio**

Ananda Ramires das Neves Stigger

Pelotas, 2021

Ananda Ramires das Neves Stigger

Estudo dos Parâmetros Fotovoltaicos de Molibdato de Cálcio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mario Lucio Moreira

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S854e Stigger, Ananda Ramires das Neves

Estudo dos parâmetros fotovoltaicos de molibdato de cálcio / Ananda Ramires das Neves Stigger ; Mario Lucio Moreira, orientador. — Pelotas, 2021.

106 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Molibdato de cálcio. 2. Célula solar. 3. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas. I. Moreira, Mario Lucio, orient. II. Título.

CDD : 621.475

Ananda Ramires das Neves Stigger

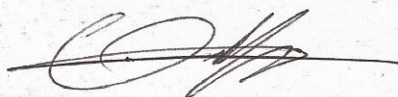
Título: Estudo dos Parâmetros Fotovoltaicos de Molibdato de Cálcio

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 18 de Fevereiro de 2021

Banca examinadora:

Mario Lucio Moreira (Orientador)



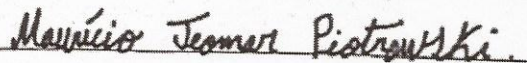
Doutor em Ciências
Universidade Federal de São Carlos

César Antonio Oropesa Avellaneda



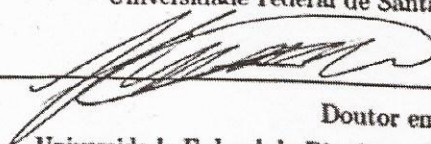
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais
Universidade de São Paulo

Maurício Jeomar Piotrowski



Doutor em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Pedro Lovato Gomes Jardim (suplente)



Doutor em Física
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Sergio da Silva Cava (suplente)



Doutor em Química
Universidade Federal de São Carlos

“ Se você pode sonhar, você pode realizar”.

WALT DISNEY.

Dedico este trabalho à meus pais Sergio e Berenice, à minha irmã Diane e à meu marido Daniel, por terem me dado todo o apoio necessário e estarem ao meu lado durante esta etapa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à meus pais Berenice e Sergio das Neves por sempre acreditar na importância do estudo.

Agradeço à minha irmã Diane Ramires por me ajudar durante este processo.

Agradeço à meu marido Daniel Stigger por estar ao meu lado durante esse momento e acreditar nos meus sonhos.

Ao meus amigos, em especial à Carina Peraça por colaborar para realização das caracterizações deste trabalho.

Gostaria de agradecer à meu orientador Mario Lucio Moreira por me incentivar e acreditar no meu trabalho.

Ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Ao grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) por disponibilizar os laboratórios para que fosse possível realizar este trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

Agradeço ao Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais/UFRGS e ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica/UFSCar pelas realização das caracterizações deste trabalho.

Agradeço à todos os professores que fizeram parte do meu processo de aprendizado me proporcionando estar aqui hoje.

Estes são meus sinceros agradecimentos. Muito obrigada!

RESUMO

STIGGER, Ananda, **Estudo dos Parâmetros Fotovoltaicos de Molibdato de Cálcio** 2021, 104p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

A constante busca por novas tecnologias a fim de suprir a necessidade energética mundial proporcionada principalmente pelo crescimento populacional atrelada ao desenvolvimento industrial mostra a necessidade de dispositivos eficientes para suprir esta demanda. Para este fim, o conhecimento e desenvolvimento de células fotovoltaicas vem sendo objeto de pesquisa para conversão de energia solar em energia elétrica. Materiais do tipo perovskitas são muito utilizados para esta aplicação, entretanto uma nova classe do tipo scheelita ainda necessita de aprimoramento para este tipo de aplicação. Por este motivo o uso de material do tipo scheelita, ABO_4 , torna-se promissores para pesquisa. O Molibdato de Cálcio (CMO) pertence a essa classe de materiais cerâmicos e possui propriedades ópticas e elétricas muito interessantes para aplicação como fotoeletrodo de células solares de terceira geração, logo este foi escolhido para o desenvolvimento deste trabalho. A obtenção do CMO deu-se pelo método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM), optou-se por este método devido a apresentar vantagens perante aos métodos convencionais de preparação de amostra, como por exemplo: menor tempo de síntese, maior taxa de nucleação. Caracterizações do tipo estrutural, óptica e morfológica foram realizadas nas amostras antes da aplicação do material como fotoeletrodo para verificar a viabilidade de tal aplicação. Sintetizamos seis (06) amostras de CMO com parâmetros de variação de temperatura e pH de síntese, 100°C (pHs 4, 7 e 10) e 140°C (pHs 4, 7 e 10) respectivamente, a fim de correlacionar a influência do pH da síntese de CMO com os parâmetros fotovoltaicos obtidos pela aplicação do material como fotoeletrodo de células solares de terceira geração. Verificou-se que este tipo de material quando sintetizado com o pH 4, a 100°C e aplicado como fotoeletrodo possui a melhor densidade de corrente máxima (J_{max}) de $0,145 \text{ mA/cm}^2$, sendo a maior dentre todos os outros dispositivos preparados neste trabalho, entretanto, esta apresenta um comportamento anômalo, não apresenta um comportamento fotovoltaico típico, o qual impossibilita o cálculo do fator de preenchimento (FF) e da eficiência (η) desta célula. A amostra de pH 10 a 100°C obteve melhor eficiência comparada com as demais, 0,49, muito próximo com os melhores resultados obtidos na literatura. As amostras sintetizadas a 140°C apresentaram resultados inferiores comparadas com as amostras sintetizadas a 100°C . Para uma melhor análise das respostas elétricas deste trabalho repetiu-se a montagem das células com a otimização dos filmes de CMO e obteve-se o mesmo comportamento de anomalia para as amostras de pH 4, tanto para de 100°C quanto para de 140°C , e também que a amostra de pH 10 a 100°C continuou sendo a mais eficiente quando comparada com as demais.

Palavras Chave: Molibdato de Cálcio, Células Solares, Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas.

ABSTRACT

STIGGER, Ananda, **Study of Photovoltaic Parameters of Calcium Molybdate** 2021, 104p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

The constant search for new technologies to supply the ever increasing world's energy demand, caused by population growth and industrial development, makes the need for more efficient energy conversion devices. One prominent device, already established as a large research topic, is the photovoltaic cell, that converts solar energy into electric. Nowadays, perovskite type materials have been widely used for this specific application, however, the scheelite class of materials, ABO_4 still needs to be improved for utilization as photovoltaic cells, which arise the necessity for novel studies. The Calcium Molybdate (CMO) belongs to this class of ceramic materials and has electrical and optical properties extremely promising for the application as a third generation solar cell photoelectrode; reason why this material has been chosen for the development of this work. Thus, the CMO was obtained by the Microwave-Assisted Hydrothermal method (HAM), method chosen for its advantages over other more traditional techniques for sample preparation, such as a smaller synthesis time and a larger nucleation rate. Structural, optical and morphological characterizations were implemented before the materials' application as photoelectrode, in order to verify if the samples showed the necessary conditions for the required application. Moreover, in this work we synthesized six (06) CMO samples, with different parameters such as temperature and synthesis pH at 100°C (pHs 4, 7 e 10) and 140°C (pHs 4, 7 e 10), respectively, to correlate the pH influence to the photovoltaic parameters, obtained through the application of the material as a third generation solar cell photoelectrode. It was found that the sample synthesized with pH 4 at 100°C applied as photoelectrode showed the best value for maximum current density (J_{max}), equals to 0.145 mA/cm^2 , the biggest one compared to all the other devices. Nevertheless, this sample presents an anomalous behavior divergent from the typical photovoltaic behavior, thus making it impossible to calculate the cell fill factor (FF) and efficiency (η). Between all samples, the one with pH 10 at 100°C presented the best efficiency, 0.49, value close to the best results found in literature. The samples synthesized at 140°C showed worse results, compared to those synthesized at 100°C. For a better analysis of the electric responses addressed in this work, the cells assembly was repeated with an optimization of the CMO films; the same anomalous behavior for the samples with pH 4 was reproduced. Also, the samples with pH 10 at 100°C once again showed the best efficiency compared to all the other samples.

Key-words: Calcium Molybdate, Solar Cells, Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Motivação	25
1.2 Objetivos	27
1.2.1 Objetivo Geral	27
1.2.2 Objetivo Específico	27
1.3 Revisão Bibliográfica	28
1.3.1 Natureza da luz solar	29
1.3.2 Efeito fotovoltaico	30
1.3.3 Tipos de Células	32
1.3.4 Célula solar de Grätzel	34
1.3.5 Molibdatos	35
1.3.6 Molibdato de Cálcio	36
1.3.7 Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas	37
2 METODOLOGIA	41
2.1 Obtenção dos Pós	41
2.2 Caracterização dos pós	44
2.2.1 Difração de Raio-X (DRX)	44
2.2.2 Espectroscopia Raman	45
2.2.3 Espectroscopia de UV-Visível	46
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
2.2.5 Fotoluminescência	47
2.3 Obtenção dos Eletrodos	48
2.3.1 Deposição do <i>Block layer</i> de TiO_2 por <i>Spin Coating</i>	48
2.3.2 Deposição do fotoeletrodo de CMO por <i>Doctor Blade</i>	51
2.3.3 Deposição do contra eletrodo de Platina	53
2.4 Preparação e Montagem das Células Solares	55
2.5 Parâmetros Fotovoltaicos	58

3 RESULTADOS	61
3.1 Caracterização dos Pós	61
3.1.1 Caracterização Estrutural	61
3.1.2 Morfologia	66
3.1.3 Propriedades Ópticas	69
3.2 Caracterização do filme de TiO_2	73
3.2.1 Caracterização Óptica	73
3.3 Caracterização Fotovoltaica das Células Solares	75
3.3.1 Resultados da Curva J-V	75
4 CONCLUSÃO	83
A APÊNDICE	85
B APÊNDICE	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Espectro de radiação solar, onde em amarelo temos o espectro na troposfera e em vermelho o espectro ao nível do mar. Fonte: [42]	30
1.2 Esquemático de bandas de um semicondutor, considerando apenas a energia do topo da banda de valência e a base da banda de condução. Fonte: [51].	31
1.3 Célula Solar de Grätzel, onde o TiO_2 representa o fotoeletrodo, o corante é a base de Rutênio e o eletrólito é um par redox, normalmente a base de iodo. Fonte: adaptada de [65].	34
1.4 Representação esquemática do CMO representando os clusters de $[CaO_8]$ e $[MoO_4]$. Fonte: Próprio Autor.	37
1.5 Micro-ondas adaptado para síntese HAM. Fonte: Próprio Autor.	38
2.1 Fluxograma da organização metodológica da síntese, caracterizações e medidas fotovoltaicas. Fonte: Próprio Autor.	41
2.2 Fluxograma para obtenção dos pós de CMO.	43
2.3 Modelo de Bragg em duas dimensões. Fonte: [51]	45
2.4 Espectrofotômetro Cary 5000 utilizado para medidas de reflectância difusa. Fonte: Próprio Autor.	46
2.5 Diagrama do processo de deposição por <i>Spin Coating</i> . Adaptado de [101].	49
2.6 (a) <i>Spin Coating</i> e (b) FTO para deposição do <i>Block layer</i> . Fonte: Próprio Autor.	49
2.7 Diagrama esquemático da aplicação da técnica de <i>Doctor Blade</i> . Fonte: Próprio Autor.	51
2.8 (a) Deposição por <i>Doctor Blade</i> . (b) Filmes obtidos após o tratamento térmico. (1) pH 4-100°C, (2) pH 4-140°C, (3) pH 7-100°C, (4) pH 7-140°C, (5) pH 10-100°C e (6) pH 10-140°C Fonte: Próprio Autor.	52
2.9 Imagens. (a) Drenel de Bancada e (b) FTO demarcado para realização dos furos. Fonte: Próprio Autor.	54
2.10 (a) Método de Pincelada e (b) FTOs com filme de Platina. Fonte: Próprio Autor.	54
2.11 Diagrama de montagem das células solares de terceira geração modificadas. Fonte: retirada de [106].	56
2.12 (a) Eletrodo e Contra Eletrodo e (b) e (c) Processos de montagem. Fonte: Próprio Autor.	57

2.13	(a) Células Solares sem o Eletrólito e (b) Células Solares com o Eletrólito. (1) pH 4-100°C, (2) pH 4-140°C, (3) pH 7-100°C, (4) pH 7-140°C, (5) pH 10-100°C e (6) pH 10-140°C. Fonte: Próprio Autor.	58
2.14	Imagens do laboratório de medidas ópticas do CCAF. (a) Simulador Solar e (b) Região azul: Fonte de luz do Simulador e região vermelha: local da célula solar para realização da medida elétrica. Fonte: Próprio Autor.	59
2.15	Espectro típico de uma medida elétrica de célula solar. Fonte: extraída de [106].	60
3.1	(a) Difração de Raio-X das amostras de CMO sintetizadas a 100°C e (b) Região ampliada no pico em $28,5^\circ(2\theta)$ correspondente ao pico mais intenso de difração deste conjunto de amostras.	61
3.2	(a) Difração de Raio-X das amostras de CMO sintetizadas a 140°C e (b) Região ampliada no pico em $28,5^\circ(2\theta)$ correspondente ao pico de difração mais intenso deste conjunto de amostras.	62
3.3	Refinamento Rietveld para a amostra de pH 4-100°C.	63
3.4	(a) Espectroscopia Raman das amostras sintetizadas a 100°C, (b) Ampliação na região do modo vibracional entorno de 200 cm^{-1} e (c) Ampliação na região do modo vibracional entorno de 330 cm^{-1}	64
3.5	(a) Espectroscopia Raman das amostras sintetizadas a 140°C, (b) Ampliação na região do modo vibracional entorno de 200 cm^{-1} e (c) Ampliação na região do modo vibracional entorno de 330 cm^{-1}	65
3.6	Imagens dos pós de CMO por MEV das amostras sintetizadas pelo método HAM a 100°C. Sendo (a) a amostra de pH 4 com sua respectiva região ampliada, para melhor visualização das nanopartículas esféricas automontadas, (b) a amostra de pH 7 com sua respectiva região ampliada, para visualizar a abertura de um mesocristal possivelmente oco e (c) a amostra de pH 10 com sua respectiva região ampliada evidenciando a estrutura auto-organizada das nanoesferas.	67
3.7	Imagens dos pós de CMO por MEV das amostras sintetizadas pelo Método HAM a 140°C. Sendo (a) a amostra de pH 4 com sua respectiva região ampliada, para visualizar a abertura de um mesocristal possivelmente oco, (b) a amostra de pH 7 com sua região ampliada, para melhor visualização das nanopartículas esféricas automontadas e (c) a amostra de pH 10 com sua respectiva região ampliada evidenciando a estrutura auto-organizada na junção de duas mesoesferas.	68
3.8	Espectro de absorbância no UV-Visível para os pós de CMO sintetizados a 100°C. (a) pH 4, (b) pH 7 e (c) pH 10.	70
3.9	Espectro de absorbância no UV - Visível para os pós de CMO sintetizados a 140°C. (a) pH 4, (b) pH 7 e (c) pH 10.	71

3.10	Fotoluminescência dos pós de CMO sintetizados a temperaturas de (a) 100°C em pHs 4, 7 e 10 e (b) 140°C em pHs 4, 7 e 10.	72
3.11	Espectro de Transmitância. Amostras: (a) FTO e (b) FTO+TiO ₂	74
3.12	Curva J x V das células de Molibdato de cálcio (primeira série) a 100°C. (a) comportamento anômalo pH 4, (b) e (c) comportamento típico pH 7 e 10. . . .	76
3.13	Curva J x V das células de Molibdato de cálcio (primeira série) a 140°C. (a) comportamento anômalo pH 4, (b) e (c) comportamento típico pH 7 e 10. . . .	78
3.14	Curva J x V das células de Molibdato de cálcio (segunda série) a 100°C. (a) comportamento anômalo pH 4, (b) e (c) comportamento típico pH 7 e 10. . . .	80
3.15	Curva J x V das células de Molibdato de cálcio (segunda série) a 140°C. (a) comportamento anômalo pH 4, (b) e (c) comportamento típico pH 7 e 10. . . .	81
A.1	Refinamento Rietveld para a amostra de pH 4 a 140°C.	85
A.2	Refinamento Rietveld para a amostra de pH 7 a 100°C.	85
A.3	Refinamento Rietveld para a amostra de pH 7 a 140°C.	86
A.4	Refinamento Rietveld para a amostra de pH 10 a 100°C.	86
A.5	Refinamento Rietveld para a amostra de pH 10 a 140°C.	87
B.1	Teste de pasta para a amostra de pH 4 a 100°C. (a) filme sem eletrólito e (b) filme com eletrólito.	89
B.2	Teste de pasta para a amostra de pH 10 a 100°C, filme com eletrólito.	89
B.3	Teste de pasta para a amostra pH 10 a 140°C.	90
B.4	Teste de pasta para as amostra de (a)pH 4 a 100°C, (b)pH 4 a 140°C e (c)pH 7 a 100°C.	90

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Reagentes usados para síntese do CMO.*Dado pelo fabricante.	42
2.2 Equipamentos utilizados para síntese do CMO.	43
2.3 Resultados teóricos. (B) Angulação (S) Estiramento (O) Outro.	45
2.4 Reagentes/Materiais usados para preparação do BL.	50
2.5 Reagentes/Materiais usados para deposição do CMO	53
2.6 Reagentes/Materiais usados para preparação da Platina.	55
2.7 Materiais utilizados para montagem da célula solar.	57
3.1 Refinamento Rietveld, onde A e C são os parâmetros de rede.	62
3.2 Referências dos resultados de <i>Band gap</i> com diferentes métodos de síntese para o CMO.	71
3.3 Resultados para V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η - CMO sintetizados a 100°C (primeira série).	75
3.4 Resultados para V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η - CMO sintetizados a 140°C (Primeira Série).	79
3.5 Resultados para V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η - CMO sintetizados a 100°C (Segunda Série).	80
3.6 Resultados para V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η - CMO sintetizados a 140°C (Segunda Série).	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO_4	– Estequiometria de compostos sheelita
AM	– Massa de ar
BC	– Banda de Condução
BG	– <i>Band gap</i>
BL	– <i>Block Layer</i>
BTO	– Titanato de Bário
BV	– Banda de Valência
Ca	– Cálcio
CMO	– Molibdato de Cálcio
CCAF	– Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica
DRX	– Difração de Raios-X
DSSC	– Célula Solar Sensibilizada por Corante
eV	– Abreviação para unidade de energia expressa em elétron-volt
FF	– <i>Fill Factor</i> (Fator de Preenchimento)
FL	– Fotoluminescência
FTO	– Óxido de Estanho dopado com Flúor
GSAS	– Sistema de Análise de Estrutura Geral
ICSD	– <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
ISO	– Isopropóxido de Titânio
J_{sc}	– Densidade de corrente de curto circuito
J_{max}	– Densidade de corrente máxima
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
Mo	– Molibdênio
Pt	– Platina
TiO_2	– Dióxido de Titânio
u.a.	– Unidades Arbitrárias
UA	– Unidade Astronômica
UFPel	– Universidade Federal de Pelotas
UFRGS	– Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSCar	– Universidade Federal de São Carlos
UV	– Ultravioleta
V_{oc}	– Potencial de Circuito Aberto
V_{max}	– Potencial máximo
ZnS	– Sulfeto de Zinco
ZnO	– Óxido de Zinco

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A utilização da energia fornecida pelo sol é essencial para vida na Terra e o seu aproveitamento é capaz de suprir diversas necessidades básicas, como por exemplo: a fotossíntese realizada por algas; vegetais e outros seres vivos [1]. Além, de ser uma fonte de iluminação e aquecimento natural. Entretanto, a utilização do sol como fonte de energia para conversão em eletricidade é relativamente recente, sendo que a energia fotovoltaica teve seu apogeu após os grandes desenvolvimentos científicos do século XX [2].

A captação da energia solar vem sendo aperfeiçoada ao longo de suas três gerações para conversão em energia elétrica, que consiste em utilizar os fótons provenientes do sol para conversão em fotocorrente [3]. A Primeira geração caracteriza-se pelas células de silício monocristalino [4, 5]; a segunda pelos sistemas de multicamadas de filmes finos [6, 7] e a terceira por serem células eletroquímicas [8, 9].

A pesquisa e desenvolvimento de dispositivos fotoativos vem crescendo de forma contínua, principalmente quando se trata do tema energia renovável, fazendo com que as células solares ganhem notoriedade e importância [10, 11]. Recentemente as publicações de alto impacto destacaram materiais com estrutura do tipo Perovskitas como um novo marco para fotoeletrodos de células solares [12, 13], gerando uma sub classe de células solares dentro da terceira geração, porém, as do tipo Scheelitas ainda não foram suficientemente investigadas neste sentido principalmente, ao empregar metodologias de síntese modernas e que possam contribuir para novas propriedades fotoativas [14, 15].

Mas por que estudar células solares? Quais benefícios são proporcionados para a população com esta tecnologia? As células solares são dispositivos utilizados para conversão de energia solar em energia elétrica, utiliza os fótons provenientes do sol para conversão em fotocorrente, entretanto, torna-se necessário uma abordagem acerca das limitações e desafios emergentes. As células solares de primeira geração, de silício cristalino, possuem um elevado valor para sua fabricação e instalação e a eficiência está por volta de 12-15%, bem como as células de segunda geração, as quais possuem um custo menor, entretanto, possuem menor eficiência em relação a primeira, 13% [16]. Nos dias atuais as células de terceira geração são promissoras para alcançarem eficiências mais elevadas com um custo reduzido, buscando materiais mais economicamente viáveis e que se encontrem em abundância na natureza [17, 18]. Por este motivo o estudo de materiais para aplicação em fotoeletrodos em células solares desperta grande interesse científico [19]. Portanto, o presente trabalho busca estudar a aplicação do Molibdato de Cálcio (CMO) em fotoele-

trodos de células solares de terceira geração, para isto, o material será obtido pelo método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM), e caracterizá-lo de modo a viabilizar sua aplicação como fotoeletrodo para células solares de terceira geração. Escolheu-se o CMO devido este material apresentar propriedades físicas e químicas muito interessantes, podendo ser controladas pelo método e precursores de síntese.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo desta dissertação de mestrado é estabelecer a correlação entre as propriedades estruturais do Molibdato de Cálcio, obtido por meio de modificações em seus parâmetros de síntese e levando a modificações estruturais e eletrônicas em sua estrutura, com a resposta fotovoltaica obtida a partir da aplicação em fotoeletrodos de células solares de terceira geração.

1.2.2 Objetivo Específico

Obter Molibdato de Cálcio pelo método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas;

Depositar um filme espesso e estável pelo método *Doctor Blade*;

Obter as faixas de absorção;

Obter um comportamento fotovoltaico por meio das medidas de densidade de corrente (J) x diferença de potencial (V);

Obter o fator de preenchimento (FF) relativo a potência gerada pelas células;

Descrever as possíveis correlações entre os parâmetros fotovoltaicos com as distorções estruturais.

1.3 Revisão Bibliográfica

Segundo dados publicados por Cubi Energia, ocorrerá um aumento de 30% na demanda energética do planeta até 2040 [20]. Isto corresponde a adicionar outra China e Índia no mundo em relação ao consumo de energia atual. A taxa média de crescimento de energia é de 3,4% ao ano, sendo a economia global um dos principais fatores para este aumento, bem como o aumento populacional que chegará a mais de 9 bilhões em 2040 [21]. A Índia encontra-se como a principal responsável pelo crescimento da demanda energética, dados da Agência para Informação sobre Energia dos EUA (*US Energy Information Administration - US EIA*) preveem que a demanda indiana deverá praticamente triplicar entre 2018 e 2050 [22]. Outra região que apresenta crescimento no consumo de energia é o sudeste Asiático, chegando ao dobro do ritmo da China. De modo geral, os países em desenvolvimento na Ásia, no Oriente Médio, África e América Latina também são responsáveis pelo crescimento global do consumo de energia elétrica devido ao seu recente desenvolvimento econômico, sendo que somente a Ásia representa dois terços deste crescimento [23].

Com base no aumento da demanda energética global, a busca por tecnologias provenientes de fontes renováveis e abundantes na natureza demanda esforços. Deste modo a otimização e a criação de novos dispositivos tecnológicos aptos a suprir esta necessidade vem chamando atenção da comunidade científica e do setor produtivo ao redor do mundo. Assim, estudos buscando a utilização e um melhor aproveitamento das fontes de energias renováveis [24–28], como exemplo: a energia eólica [29]; a energia solar [30]; a biomassa [31] e o biodiesel [32]; dentre outras, se mostram promissoras para pesquisa.

Nos últimos anos a conversão de energia por meio de sistemas fotovoltaicos cresceu significativamente pelo mundo, utilizando um melhor aproveitamento da energia proveniente do sol para tal fim [33]. A eletricidade gerada por esse sistema possui baixo impacto ambiental, além de um caráter quase inesgotável, limitado apenas a existência do mesmo [34]. Outra grande vantagem do sistema fotovoltaico se dá, por ter fácil instalação em lugares de difícil acesso, por mais remoto que seja o local. Este tipo de instalação pode ser destinada, por exemplo, a unidades familiares individuais, ou até mesmo para pequenos agrupamentos sem a necessidade de investimentos em estruturas de transmissão e controle de grandes proporções, entretanto exige grandes áreas de exposição.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia, as energias renováveis apresentam um crescimento médio anual de 2,9%, deste modo estima-se que em 2029 as energias renováveis na matriz energética brasileira aumentem seu percentual, chegando a 48% [35].

1.3.1 Natureza da luz solar

A Terra tem como sua fonte de energia o Sol, no interior dele ocorrem várias reações de fusão nuclear, convertendo hidrogênio em hélio, de acordo com a equação de Einstein $E = mc^2$, a diferença entre a massa dos núcleos de hidrogênio individuais e do núcleo de hélio formado no processo decorrente da reação é convertida em energia (E), sendo E = a energia em joule (J), m = a massa em quilo gramas (kg) e c = a velocidade da luz em metro/segundo (m/s). O Sol emite esta energia na forma de uma onda eletromagnética, que se propaga no espaço até atingir a superfície da Terra, sendo que a radiação solar incidente possui uma faixa espectral que varia seu comprimento de onda do infravermelho ao ultravioleta [36]. Aproximadamente metade da radiação que atinge a Terra está na radiação ultravioleta de alta energia e luz visível e a outra metade consiste em radiação de menor energia no infravermelho [37, 38].

A taxa de energia emitida pelo Sol permanece constante há bilhões de anos e a energia incidente por ele sobre a superfície da Terra vem a ser muito maior do que a necessária para abastecer o planeta com energia elétrica anualmente [39]. Deste modo, além de ser responsável pela vida na Terra, o mesmo é caracterizado por ser uma fonte inesgotável de energia, tornando-se um grande potencial na utilização para sistemas de conversão em outras formas de energia, tendo três principais processos de conversão de energia: elétrico, térmico e químico [40]. O elétrico está relacionado com a conversão de energia irradiada pelo Sol em energia elétrica, resultando nos eleitos fotovoltaicos e termelétricos. Os processos térmicos utiliza-se o princípio da diferença de temperatura, como por exemplo: aquecedores de água e de ambientes e os processos químicos estão ligados aos meios de conversão natural, tendo como exemplo a fotólise e a fotossíntese.

De acordo com a Figura 1.1 pode-se observar o espectro de radiação solar que atinge a Terra, com ele nota-se que apenas cerca de 5% da energia está no ultravioleta e que a principal faixa, que atinge a superfície terrestre, corresponde a radiação com comprimento de onda em torno de 500 nm aproximadamente. A taxa com que a energia solar atinge a superfície terrestre é conhecida como irradiância solar ou insolação e de acordo com o sistema internacional de unidades (SI), esta é medida em Watt por metro quadrado (W/m^2) [39]. A irradiância é uma grandeza instantânea que varia no tempo, entretanto, para determinar tal a quantidade torna-se necessário levar em conta alguns fatores importantes como localização geográfica, posição da atmosfera, horário e o clima, para determinação do valor de irradiância no local [38]. Para calcular o valor da irradiância solar total que atinge a superfície da Terra necessita-se determinar o comprimento do percurso da luz (d) através da atmosfera, este que depende da altura (h) do Sol no instante da observação, quando o comprimento coincide com a espessura da atmosfera (H) ele é mínimo, esta

análise é de extrema relevância, pois como nota-se na Figura 1.1 há significativa diferença entre o espectro na troposfera e na superfície terrestre. Isso ocorre em todas as regiões do espectro mas principalmente é mais proeminente na região visível e no ultravioleta. O comprimento do caminho é conhecido como massa de ar (AM) e pode ser calculado como: $AM = 1/\cos(\theta)$, com θ sendo a distância angular, normalmente utiliza-se como padrão mundial $48,2^\circ$ do zênite devido a grande maioria do desenvolvimento tecnológico fotovoltaico ocorrer em países do hemisfério norte. Logo o valor da massa de ar global é de $AM = 1,5$ e a irradiância média fica em torno de 1000 W/m^2 [41].

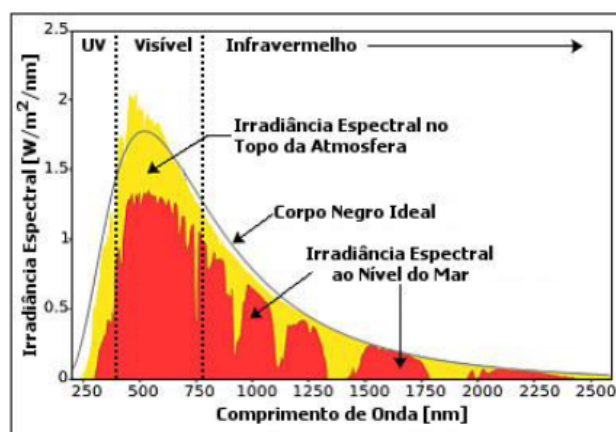


Figura 1.1 - Espectro de radiação solar, onde em amarelo temos o espectro na troposfera e em vermelho o espectro ao nível do mar. Fonte: [42] .

1.3.2 Efeito fotovoltaico

Mas como aproveitar toda esta energia disponível? A palavra fotovoltaica vem do grego "phos", que significa "luz", e de "voltaico", que vem em homenagem ao físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), pioneiro no estudo da eletricidade. No ano de 1839, o cientista francês Edmond Becquerel observou pela primeira vez o efeito fotovoltaico, verificando que placas metálicas quando submersas em um eletrólito e expostas à luz produziam uma pequena diferença de potencial [43]. Mais tarde, em 1877, W. G. Adams e R. E. Day observaram o mesmo efeito utilizando as propriedades de um material sólido, composto de selênio e utilizaram para desenvolver o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade por exposição à luz [44]. Entretanto, mesmo a baixa eficiência de conversão, da ordem de 0,5%, não impediu a comercialização das células de selênio, sendo utilizadas por muitos anos como fotômetros para máquinas fotográficas [45].

O desenvolvimento dos dispositivos fotovoltaicos teve de esperar até a primeira metade do século XX, devido as limitações e a própria falta de interesse no tema que não demandava

tanta atenção, visto que sua eficiência era baixa e com custo elevado, a demanda energética não era muito elevada no fim do século XIX. Somente em 1955 foi projetado o primeiro módulo de silício (painel fotovoltaico) para uso externo, pelo laboratório Bell, para ser aplicado em sistemas de telecomunicações, este módulo era constituído de 48 submódulos, sendo cada um deles com aproximadamente 10 cm^2 , cada submódulo continha 9 células de aproximadamente 3 cm de diâmetro, encapsuladas em uma caixa de plástico, sua eficiência de conversão de energia era de 4%, muito maior do que a melhor célula de selênio [46–48].

O efeito fotovoltaico então nomea-se como tal quando ocorre o surgimento de uma corrente elétrica em um material semiconductor ao ser exposto à luz visível. Os materiais semicondutores, tipicamente cerâmicos, são classificados deste modo quando apresentam uma resistividade elétrica, a temperatura ambiente, por volta de 10^{-2} a 10^9 Ohms.cm. Esta resistência surge devido a resistência interna do próprio material mais a resistência ocasionada pelo contorno de grão, ou seja, a dificuldade que o elétron possui de percorrer de um grão para o outro em razão da superfície ser uma barreira de potencial, logo dificultando o transporte de carga entre os grãos [49, 50].

Nesta classe de materiais cerâmicos semicondutores a banda de valência (BV) está completamente cheia e a banda de condução (BC) completamente vazia na condição ideal. Ao ser exposto à radiação eletromagnética os elétrons da banda de valência podem "saltar" para a banda de condução, sendo este processo chamado de fotoexcitação. Há um "espaço" entre a BV e BC que chama-se de Banda proibida ou do termo em inglês *Band gap* (BG), a largura dela equivale a diferença de energia entre o ponto mais alto da banda de valência e o ponto mais baixo da banda de condução. Como ilustrado na Figura 1.2.

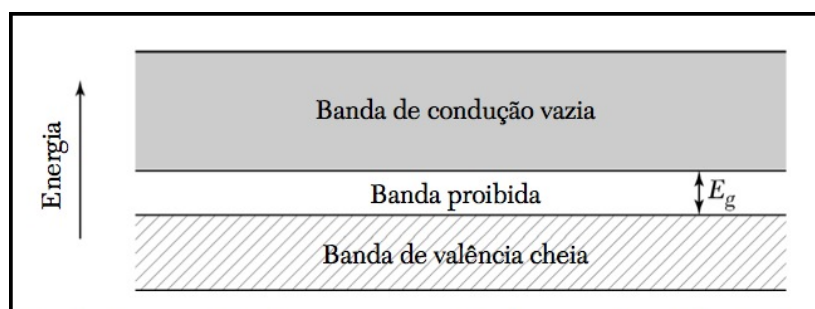


Figura 1.2 - Esquemático de bandas de um semiconductor, considerando apenas a energia do topo da banda de valência e a base da banda de condução. Fonte: [51].

Quando um fóton é absorvido, um elétron deixa seu local de origem formando um "buraco" e logo após preenche-se por outro elétron pela recombinação, par elétron-buraco. Quando ocorre a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução,

em um circuito fechado a movimentação destes elétrons (também chamado de mobilidade de carga) contribui de forma efetiva para a fotocorrente [51].

Dentre todos os semicondutores existentes o mais utilizado e estudado para sistemas fotovoltaicos é o silício amorfo e o silício monocristalino. Neste tipo de material a densidade de portadores de carga pode ser controlada a partir da adição de impurezas na rede cristalina, ou seja, átomos com valências menores ou maiores que o átomo que forma a rede cristalina. Quando as impurezas acrescentadas na rede provêm de átomos menores são chamadas de receptoras, já quando são maiores são denominadas de doadoras. O processo de acrescentar impurezas na rede cristalina chama-se de dopagem. No caso do silício, cada átomo forma quatro ligações covalentes com os vizinhos mais próximos, ou seja, utiliza quatro elétrons de valência. Quando um átomo de impureza é inserido à rede cristalina no lugar de um átomo normal, como por exemplo o Fósforo, Arsênio que são átomos pentavalentes ficará sobrando um dos elétrons após estabelecer as ligações covalentes, este tipo de impureza doadora, ou também é conhecido como "tipo n". No caso em que a impureza seja trivalente, ocorrerá o surgimento de buracos na rede cristalina, como exemplo o Boro, Índio, Gálio, este tipo de impureza denomina-se de aceitada, ou "tipo p" [51,52].

1.3.3 Tipos de Células

A crescente demanda por módulos fotovoltaicos teve um crescente aumento ao longo da última década do século XX e a primeira do século atual, dentre os semicondutores mais utilizados encontra-se o Silício, particularmente as "bolachas" de Silício policristalino [53]. Este material é o mais utilizado atualmente pois é o segundo material mais abundante na natureza. Segundo Machado e Miranda, as células solares de silício subdividem-se em três tipos: Monocristalino; Policristalino e Silício amorfo. As células produzidas com o silício monocristalino apresentam uma eficiência em torno de 12-15%, sendo esta a maior dos três casos; as células de silício policristalino com eficiência em torno de 11-14%; já o silício amorfo entre 6-7% [54]. O valor máximo encontrado em laboratório foi de 25% para células solares produzidas com silício monocristalino, entretanto, este tipo de tecnologia ainda possui um custo elevado para sua produção/instalação.

As células solares de segunda geração são feitas de filmes finos, normalmente de silício amorfo, telereto de cádmio/sulfeto de cádmio (CdTe/CdS) ou cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) [55–57]. Pode-se dizer que a grande vantagem desta célula comparada com a de primeira geração está relacionado ao custo benefício, no entanto, possuem grande desvantagem visto que a eficiência máxima obtida em painéis solares é de 13% e já chegou a 18% em laboratório [58]. Um dos principais motivos para a perda da eficiência neste tipo de célula ocorre devido as perdas ópticas, recombinação tanto na superfície da célula

quanto em seus contatos elétricos. Mohamed, H. mostra em seu estudo que as perdas ópticas causadas por reflexão e absorção refletem diretamente na redução da densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), sendo que a eficiência (η) máxima obtida pelo estudo foi de 18,2% [59].

Já as células de terceira geração são consideradas as que possuem melhor utilização da eficiência da luz solar e também são baseadas em um único *Band gap* eletrônico, entretanto, essa tecnologia ainda não está desenvolvida o suficiente para comercialização no mercado. Este tipo de dispositivo é promissor e atrai grande interesse de pesquisa ao redor do mundo [60]. As células desta geração buscam associar a eficiência e o baixo custo, sendo assim, dentre elas encontram-se as células orgânicas, que são células sensibilizadas por corante orgânico (DSSC) e as células solares baseadas em pontos quânticos [54]. Neste tipo de dispositivo, as células solares de perovskitas vem mostrando grande destaque por proporcionar um aumento significativo na eficiência de conversão, como mostrado no trabalho de Kojima [61].

A busca para melhorar o desempenho de células fotoeletroquímicas de DSSCs vem gerando grandes esforços por parte da comunidade científica. Deste modo, a introdução de uma camada fina e compacta de Dióxido de Titânio (TiO_2) vem desempenhando grandes contribuições para este aumento, agindo não apenas como uma barreira física para separar o substrato do eletrólito, mas também afim de evitar a recombinação dos elétrons com o eletrólito [62].

Anthony Burke mostram a necessidade da utilização do filme compacto de TiO_2 entre o anodo (FTO) e o eletrólito, a fim de reduzir as perdas por recombinação de carga, por elétron-buraco. Deste modo, com a utilização do *Block layer* no dispositivo fotovoltaico a eficiência pode aumentar para 160% sob iluminação total, em comparação sem a camada de bloqueio, isto ocorre devido a cinética mais lenta do FTO simples. Deste modo, o estudo apontado mostrou que se a taxa de recombinação for reduzida ocorre o aumento da corrente e da diferença de potencial, em I_{sc} e V_{oc} , respectivamente. A explicação para este caso ocorre devido uma redução da resistência paralela no circuito fotovoltaico. No caso em que possui a presença da camada bloqueadora, a taxa de recombinação com o FTO é aproximadamente zero, restando apenas a taxa de recombinação com o TiO_2 , logo a densidade de elétrons aumenta conforme a diferença de potencial aumenta, assim a taxa de recombinação do TiO_2 se torna a via de recombinação dominante [63].

1.3.4 Célula solar de Grätzel

O'Regan e Grätzel foram os pioneiros no estudo de células solares eletroquímicas [64]. Este tipo de célula consiste em um filme semicondutor de TiO_2 nanocristalino sensibilizadas por corante. A luz incide sobre a célula e excita os elétrons do corante que então, são transferidos diretamente para a banda de condução do TiO_2 . Para completar o circuito, o corante é regenerado pela transferência de elétrons a partir do eletrólito. A Figura 1.3 ilustra este processo. O eletrólito é o responsável pelo transporte de cargas a partir do contraeletrodo, onde este se reduz recebendo elétrons. Estes elétrons são transportados até o fotoeletrodo+corante, onde o corante recebe estes elétrons e oxida o eletrólito, o processo nomeia-se de oxiredução. Assim de "posse" destes elétrons o corante pode ser fotoexcitado e o processo fecha o ciclo ao gerar a fotocorrente. Para um aumento da eficiência na conversão de energia, o trabalho de O'Regan e Grätzel, mostra que aumentando a porosidade do filme semicondutor, as moléculas de corante são melhor absorvidas, isto ocorre devido ao processo de oxidação com o eletrólito e, simultaneamente, devido a uma maior área de contato com o material.

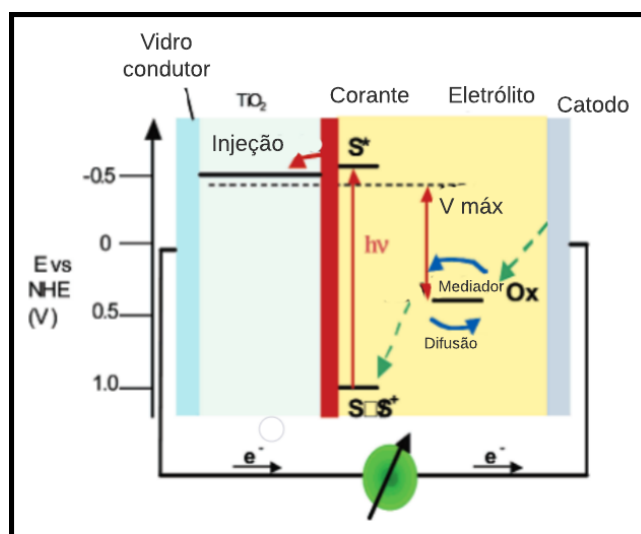


Figura 1.3 - Célula Solar de Grätzel, onde o TiO_2 representa o fotoeletrodo, o corante é a base de Rutênio e o eletrólito é um par redox, normalmente a base de iodo. Fonte: adaptada de [65].

No trabalho de Grätzel utiliza um filme semicondutor mesoscópico de TiO_2 (anatase), colocado em contato com um eletrólito redox, entretanto, além do TiO_2 foi investigado outros materiais, como por exemplo ZnO e Nb_2O_5 , segundo ele o filme de TiO_2 apresentou o melhor resultado. Na superfície do filme nanocristalino encontra-se o sensibilizador (corante), fazendo com que a fotoexcitação ocorra quando a luz incide sobre a superfície do corante, onde ocorre a transferência de um elétron para a banda de condução. Então

o corante é regenerado pela doação de elétrons do eletrólito, normalmente utiliza-se um eletrólito feito de iodeto/triodeto de potássio. Neste processo de regeneração do sensibilizador pelo eletrólito ocorre a recaptura do elétron da banda de condução pelo corante oxidado, o iodeto por sua vez regenera-se pela redução do triodeto no contra-eletrodo, deste modo o circuito é completado pela migração do elétron. De modo geral, a transformação da corrente elétrica a partir da luz ocorre sem sofrer nenhuma transformação química, a energia convertida é proveniente da diferença de potencial do nível de Fermi do material e do potencial redox do eletrólito [65].

1.3.5 Molibdatos

A busca por novos materiais que apresentam alto grau de cristalização e pureza causa um grande impacto positivo no desenvolvimento de novas tecnologias, entretanto a importância de obter métodos sintéticos mais econômicos e eficiente para obtenção do material é de suma importância. Devido a estes motivos, nos tempos atuais, o interesse científico em sintetizar materiais cerâmicos cresceu significadamente, visto que há inúmeras aplicações tecnológicas a partir das propriedades obtidas quando comparadas com as cerâmicas crescidas de formas tradicionais [66].

Assim, a classe dos molibdatos pode ser aqui apresentada como uma classe de materiais ainda pouco explorada para fins de geração de energia fotovoltaica. Com este intuito, introduzimos estes compostos como candidatos a fotoeletrodos. Atualmente as propriedades luminescentes dos molibdatos e tungstatos vêm despertado grande atenção da comunidade científica, o elevado e contínuo interesse nesses materiais se devem por apresentar diversas possibilidades de aplicações pelas suas excelentes propriedades ópticas e estruturais [67]. Os molibdatos fazem parte de uma importante classe de materiais que pertencem ao grupo dos óxidos metálicos de transição que apresentam diversas propriedades com alta potência de aplicação como, por exemplo, dispositivos eletro-ópticos e fotoluminescentes [68], que dependem da sua estrutura [69].

Os materiais cerâmicos pertencentes à família dos molibdatos são materiais inorgânicos, deste modo, este grupo de materiais vem sendo objeto de intensas pesquisa. Os molibdatos apresentam fórmula geral ABO_4 e são divididos em duas classes: a wolframita e a scheelita. Molibdatos com cátions de metais de transição ($A = Zn, Fe, Mn, Co$ e Ni) normalmente apresentam estrutura monoclinica do tipo wolframita, já com cátions bivalentes iônicos ($A = Ca, Ba, Pb$ e Sr) geralmente tem estrutura tetragonal do tipo scheelita. Sendo o B o cátion formador de rede e o A o cátion modificador de rede [70].

Para este trabalho escolheu-se o Molibdato de Cálcio (CMO) [71]. Um aspecto importante

para este material e outros do mesmo tipo são que seus estados de transferência de carga são altos quando comparados com vanadatos, tungstatos ou niobatos, por exemplo [72]. Neste sentido, o vigente trabalho descreve uma revisão sobre o CMO focado em suas propriedades ópticas com o intuito de compreender mais a respeito das características físico-químicas, bem como a aplicação tecnológica deste material a fim de contribuir para futuras e importantes pesquisas em Ciência dos Materiais, Física e Química.

1.3.6 Molibdato de Cálcio

Em 1972 reportou-se pela primeira vez por Sleight a existência do cristal de Molibdato de Cálcio como sendo pertencente ao grupo das Scheelitas, este tipo de estrutura pode ser considerado como uma matriz cúbica compactada de A^{2+} e BO_4^{2-} [73] podendo ser desdobrada em estruturas de menor simetria como tetragonal por exemplo. Deste então os avanços relacionados à pesquisa deste material cresceu significativamente, tanto com caracterizações do material puro quanto das propriedades diferenciadas do material ao ser dopado [74].

Por este motivo o Molibdato de Cálcio (CMO) recebeu grande interesse no meio científico devido ao seu potencial em mudar suas propriedades físicas e químicas [75]. Por ter esta característica promove-se diversas aplicações como por exemplo: lasers; diodos emissores de luz (LEDs); sensores ópticos; *display*; fotocatalise; dentre outros [76,77]. Este material cerâmico pertence a família das scheelitas, com fórmula molecular ABO_4 , sendo A o Cálcio, o cátion modificador de rede e B o Molibdênio, o cátion formador de rede. Possui estrutura tetragonal e grupo espacial $I4_1/a$ [78]. Esta estrutura é composta por clusters dodecaédricos $[CaO_8]$ e clusters tetraédricos $[MoO_4]$, conectados por vértices em comum. Os poliedros de $[CaO_8]$ são conectados por arestas e formam uma estrutura em 3D [79]. Como apresentado na Figura 1.4:

O CMO na forma cristalina apresenta bandas de emissão fotoluminescentes bastante largas, já o espectro de absorção possui bandas largas e intensas centradas no comprimento de onda ultravioleta, quando encontra-se em seu estado excitado considera-se que a transferência de carga, ou seja, o elétron excitado de um orbital não ligante do oxigênio é facilmente transportado/movido para o orbital do íon metálico [80]. Com isso, o CMO é um candidato promissor para utilização em fotoeletrodos de células solares de terceira geração devido a sua versatilidade e estabilidade estrutural, por outro lado o valor elevado de *Band gap* de 3,4 eV pode ser um impedimento predecessor do processo de geração da fotocorrente. A matriz hospedeira da estrutura scheelita apresenta alta densidade (4,25g/cm³), alta irradiação e excelente estabilidade térmica e química, por apresentar a capacidade de exibir uma gama de propriedades físicas e químicas dependendo das

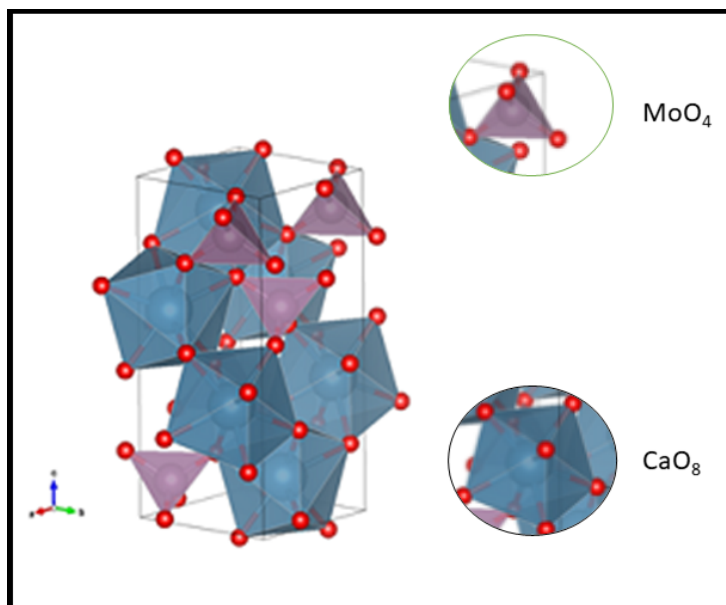


Figura 1.4 - Representação esquemática do CMO representando os clusters de $[CaO_8]$ e $[MoO_4]$. Fonte: Próprio Autor.

ocupações de metal dos sítios A e B [74].

Assim, estudar este sistema e buscar formas de utilizá-lo em substituição parcial e/ou total do TiO_2 em células do tipo Grätzel (terceira geração) é muito motivador e instigante. Deste modo, o trabalho busca substituir o TiO_2 do dispositivo fotovoltaico Grätzel pelo CMO e também não utilizar o corante, que neste tipo de sistema é indispensável, utilizando assim, os estágios intermediários do CMO em "substituição" do corante, deste modo o dispositivo será totalmente inorgânico e deste modo a vida útil será maior quando comparada com um material orgânico. O CMO ainda é pouco estudado pela literatura para este fim, logo, novas perspectivas podem surgir e contribuir de forma significativa para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos.

1.3.7 Síntese Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas

Escolheu-se o método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM) para este trabalho, para obtenção dos pós de CMO. A Figura 1.5 mostra o equipamento utilizado, neste tipo de sistema os materiais cristalizam em temperaturas abaixo de $250^\circ C$, em comparação com os métodos tradicionais de síntese que necessitam de temperaturas e/ou tempos maiores para cristalização do material, tendo como exemplo o método sol-gel [81] e o método de reação de estado sólido [82], os quais necessitam de mais tempo e/ou temperatura mais elevada de síntese para obtenção do mesmo material. Komarneli pioneiro na utilização da síntese HAM mostrou em seu trabalho a aplicação de micro-ondas durante o método

hidrotérmico para preparação de materiais cerâmicos na forma de pós, este método de síntese associa o método hidrotérmico tradicional com a radiação micro-ondas, em seu trabalho observou que a cinética de reação de óxidos melhorou consideravelmente com a utilização das micro-ondas nesta rota de síntese [83].



Figura 1.5 - Micro-ondas adaptado para síntese HAM. Fonte: Próprio Autor.

A principal diferença deste método de síntese comparado com o hidrotérmico convencional está no mecanismo de aquecimento, no método convencional o processo de transferência de energia se dá por condução, convecção ou radiação, assim, o processo de aquecimento da amostra é mais lenta até o aquecimento uniforme da solução, já o método assistido por micro-ondas baseia-se na interação das ondas eletromagnéticas com os dipolos elétricos presentes na solução, assim provocando um rápido e eficaz aquecimento do sistema de forma uniforme. Além disso, possui maior homogeneidade no processo de crescimento e a presença das micro-ondas promove estruturas cristalinas simultaneamente diferentes das obtidas por outros métodos devido a polarização da radiação eletromagnética das micro-ondas, este tipo de interação está diretamente ligada a capacidade de absorção da radiação eletromagnética pelo meio, visando isto, a utilização de íons na solução aumenta o meio dielétrico e, conseqüentemente, podem ajudar no rápido aquecimento da solução. Assim viabilizando o surgimento de novas propriedades físicas com maior e melhor resposta frente as já conhecidas [84, 85]. A utilização de agentes mineralizadores como KOH são normalmente utilizados por apresentarem supersaturação durante o processo de precipitação, de forma geral a introdução de íons na solução leva a um aumento na taxa de aquecimento dielétrico provocado pelo aquecimento Joule causado pelo mecanismo de condução iônica, este efeito pode ser associado ao grupo do OH atuando como catalisador na reação, levando assim a altas taxas de nucleação [86].

O método HAM é muito utilizado pelo nosso grupo (CCAF) para sintetização de compostos cerâmicos. Fernandes mostrou em seu trabalho as relações entre o crescimento do Óxido de Zinco (ZnO), do tipo lápis, dopado com Sulfeto de Zinco (ZnS) com superfícies específicas de deposição, para isto utilizou diferentes precursores para preparação das amostras e observou que o crescimento dos planos é favorecido eletronicamente devido a polarização da carga [87]. Outro exemplo é o trabalho de Lilge que sintetizaram Titanato de Bário (BTO) pelo HAM e aplicaram como fotoeletrodo de células solares de terceira geração [88].

2 METODOLOGIA

2.1 Obtenção dos Pós

Para obter os pós de (CMO) escolheu-se o método (HAM). Foram preparadas seis (06) amostras de (CMO), de modo a cobrir três (03) pHs diferentes e duas (02) temperaturas. O objetivo de estudar a variação do pH na síntese está correlacionado com a influência do mineralizador na nucleação e no crescimento dos cristais de scheelitas por meio deste método de síntese e como as características estruturais e morfológicas são alteradas, bem como o resultado da resposta fotovoltaica obtida a partir dos pós aplicados como fotoeletrodos em células solares. Neste trabalho utilizou-se duas temperaturas de síntese para obtenção do CMO (100°C e 140°C), escolheu-se estes valores para comparar se o aumento da pressão influencia neste sistema, para as sínteses realizadas a 100°C a pressão no sistema ficou próximo de 1 atm, já para as sínteses realizadas a 140°C variou de 2 a 3 atm, onde investigamos o grau de cristalização das amostras frente a este parâmetro, os pHs escolhidos foram 4, 7 e 10.

Para uma melhor otimização do estudo o seguinte fluxograma foi seguido:

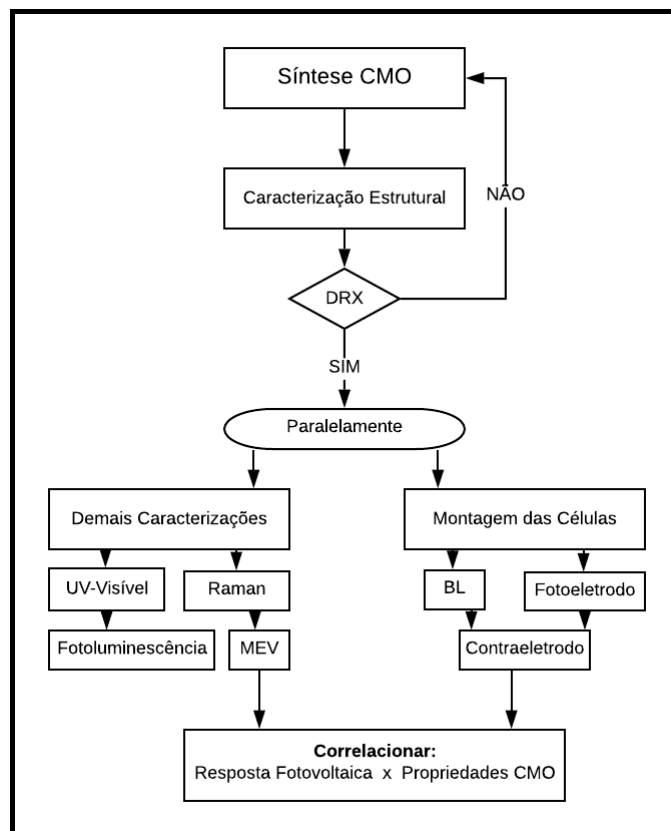


Figura 2.1 - Fluxograma da organização metodológica da síntese, caracterizações e medidas fotovoltaicas. Fonte: Próprio Autor.

As sínteses dos pós foram preparadas segundo a mesma concentração molar dos precursores em todos os casos. No entanto, utilizou-se diferentes quantidades do mineralizador (KOH ou HNO_3) os quais são responsáveis pela alteração do pH da síntese.

A preparação da solução precursora ocorreu da seguinte forma:

Primeiramente foram dissolvidos 0,01 mol de molibdato de sódio em 40 ml de água destilada, esta solução ficou sob agitação magnética durante 15 minutos. Concomitantemente, em outro béquer, foram dissolvidos 0,01 mol de nitrato de cálcio em 40 ml de água destilada, também sob agitação magnética durante 15 minutos. Após a homogeneização de ambas as soluções, foram transferidas para um béquer maior e permaneceu sob agitação constante por mais 15 minutos, até obter a homogeneização da solução. Estas etapas foram seguidas rigorosamente para todas as soluções precursoras das seis (06) amostras, salientando que esta solução possui pH neutro, logo utilizou-se para a amostra com pH 7. Para atingir o pH 4 acrescentou-se 110 μ l de ácido nítrico (HNO_3), este valor acrescentado na solução deu-se através de testes experimentais, foram acrescentados de 10 μ l em 10 μ l, e verificado o pH com a fita indicadora de pH até chegar no resultado esperado. Do mesmo modo utilizou-se para atingir o pH 10, entretanto acrescentou-se na solução hidróxido de potássio (KOH), para isto dispersou-se 0,03 mol de KOH em 15 ml de água destilada, acrescentou-se 240 μ l na solução. Os reagentes utilizados para síntese dos pós de CMO estão dispostos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Reagentes usados para síntese do CMO.*Dado pelo fabricante.

Reagente	Fórmula Química	Fornecedor	Pureza*(%)
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	63,01
Hidróxido de Potássio	KOH	Sigma-Aldrich	85
Molibdato de Sódio Bihidratado	$MoNa_2O_4 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich	99,5
Nitrato de Cálcio Tetrahidratado	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	98

Após a homogeneização da solução transferiu-se, a mesma para um autoclave de teflon a qual é inserida na célula reacional acoplada ao micro-ondas adaptado para a síntese, marca *Panasonic*, modelo MN-S46B, com frequência de 2,450 GHz e potência máxima de 800 W. Para todas as sínteses estipulou-se o tempo total de 40 minutos, sendo então sintetizadas seis (06) amostras, três (03) a 100°C e pHs 4,7 e 10, e outras três (03) a 140°C e pHs 4, 7 e 10 novamente. Ao final deste processo lavou-se a suspensão diversas vezes com água destilada por meio de centrifugação a 5000 rpm com o intuito de neutralizar o pH do solvente e eliminar OH^- ou H^+ residuais na superfície das partículas dos pós, sendo que a última lavagem realizada com álcool etílico, por fim secou-se a suspensão final na

estufa a 100°C por 12h e obteve-se os pós de CMO. O processo metodológico encontra-se ilustrado na Figura 2.2, e todos os equipamentos utilizados para preparação das amostras estão apresentados na Tabela 2.2.

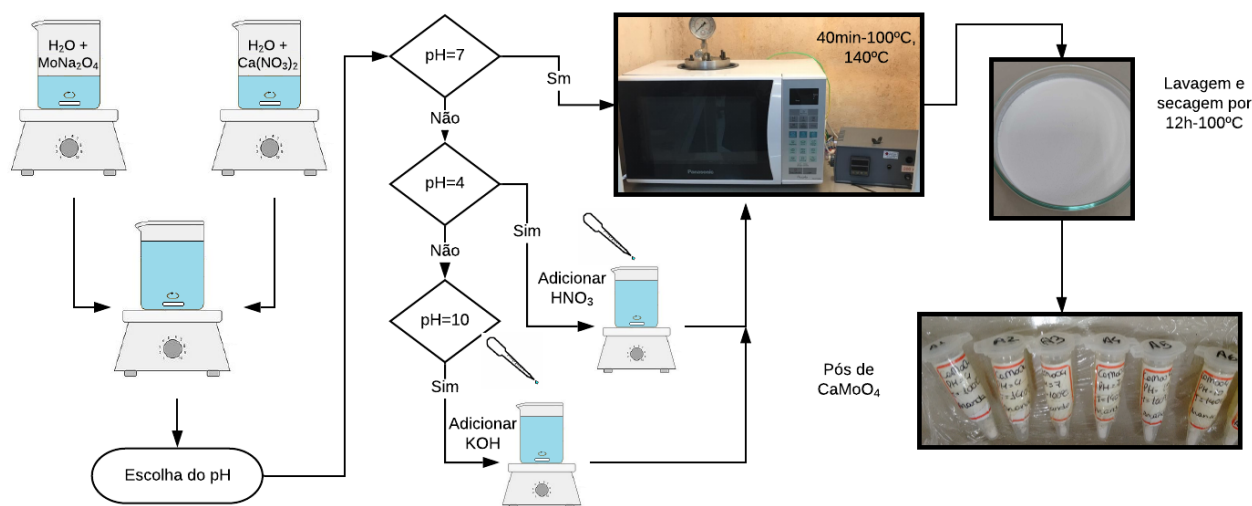


Figura 2.2 - Fluxograma para obtenção dos pós de CMO.

O controle sobre o processamento das amostras permite alterar propriedades físicas, como no caso do processo de fotoconversão, o qual está diretamente ligado ao crescimento dos cristais e sua estrutura eletrônica resultante do processo de crescimento controlado.

Tabela 2.2 - Equipamentos utilizados para síntese do CMO.

Equipamento	Fabricante
Agitador magnético	Fisatom Mod. 752A
Agitador Vortex	Warmnest Mod. VX-28
Balança analítica	Shimadzu Mod.AUY220
Béquer de 100ml	-
Célula reacional	-
Centrífuga	-
Estufa resistiva	Nova Épica 402/3N e 402/5N
Fita indicadora de pH	-
Micro-ondas adaptado	Panasonic
Micropipeta	-
Placa de petri	-
Proveta de 100ml	-

2.2 Caracterização dos pós

2.2.1 Difração de Raio-X (DRX)

Dentre as diversas técnicas de caracterizações de materiais, a técnica de difração de Raio-X é utilizada para identificar as fases e a cristalinidade de materiais cerâmicos. Este fenômeno acontece porque na maior parte dos materiais sólidos, os átomos encontram-se em uma estrutura de planos cristalograficamente ordenados e separados por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos Raios-X [89]. A superposição das ondas espalhadas elasticamente pela rede de átomos do material forma um feixe difratado, formando um espectro chamado de difratograma. Para explicar este fenômeno o físico W. L. Bragg supôs que ao incidir um feixe de ondas de Raios-X sobre uma amostra cristalina, as ondas difratadas pelos planos paralelos de átomos dos cristal em um determinado ângulo comporão um conjunto de picos, se e somente se, considerando uma família de planos separados por uma distância (d), a diferença de caminho óptico entre os raios refletidos for de $2d \text{ sen}\theta$ sendo θ o ângulo do feixe incidente sobre os planos, como ilustrado na Figura 2.3. Os raios que são difratados pelos planos interferem entre si construtivamente formando assim um espectro de difração, isso só ocorre se a diferença de caminho óptico for igual a um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ) [51], isso quer dizer:

$$2d \text{ sen}\theta = n\lambda. \quad (2.1)$$

As medidas de difração de DRX das amostras de CMO foram realizadas em um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação $CuK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e $CuK_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20° a 120° no modo 2θ com abertura da fenda de divergência de $0,5^\circ$ e da fenda de recepção de $0,3^\circ$, usando passo de $0,02^\circ$ com acumulação de 1s/ponto. Este equipamento localiza-se na Universidade Federal de São Carlos.

Para o estudo mais detalhado dos padrões de DRX utilizou-se a análise de refinamento Rietveld utilizando o Sistema de Análise de Estrutura Geral (GSAS) [90]. Esta técnica é muito utilizada pois ela permite uma estimativa da estrutura real dos parâmetros comparando os perfis de pico de DRX com o perfil de outros trabalhos [91]. Para as análises utilizou-se um Chebyshev polinomial de primeiro tipo, e os perfis do pico foram ajustados por funções de Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (pV-TCH) [92] com a assimetria funcional descrita por Finger et al. [93]. Para a anisotropia em meia largura levou-se em conta usando o modelo desenvolvido por Stephens [94].

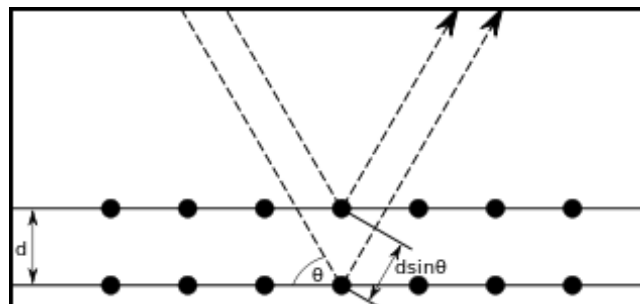


Figura 2.3 - Modelo de Bragg em duas dimensões. Fonte: [51]

2.2.2 Espectroscopia Raman

Utiliza-se a técnica de espectroscopia Raman para fornecer informações sobre a estrutura química e física do material de ordem local, podendo ele ser sólido, líquido, vapor quente ou frio. A dispersão Raman ocorre devido ao espalhamento inelástico da radiação eletromagnética com a na matéria, fazendo com que a diferença da frequência da luz incidente e da luz refletida corresponda a energia necessária para ocasionar vibração da rede [95]. Os espectros Raman deste trabalho foram obtidos por um espectrômetro tipo FT-Raman (*Fourier Transform Raman*) Bruker modelo RFS100S com laser de Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm com resolução espectral de 4cm^{-1} e potência de 100 mW. Este equipamento encontra-se na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Em colaboração com o discente Vinícius Fonseca Hernades foram determinados, via aproximação harmônica, os modos de vibração teóricos deste composto os quais estão descritos

Tabela 2.3 - Resultados teóricos. (B) Angulação (S) Estiramento (O) Outro.

Frequência (cm^{-1})	Repre. irreduzível	Tipo de vibração e átomos envolvidos		
119,83	(B_g)	(B) O-Ca-O		
147,37	(E_g)	(B) Ca-Ca-Ca	(B) Ca-Ca-O	
179,92	(E_g)	(B) Ca-Ca-O	(B) Ca-Ca-Ca	
201,40	(B_g)	(S) Ca-Ca-Ca		
208,15	(A_g)	(B) O-Ca-O	(B) O-Mo-O	
270,42	(E_g)	(S) O-Ca-Ca	(B) O-Mo-O	
320,97	(B_g)	(S) Ca-O-Mo	(S) O-Ca-Ca	
324,55	(A_g)	(S) O-Ca-Ca	(B) O-Ca-Ca	(B) O-MO-O
398,47	(E_g)	(O) O-Mo-O		
406,03	(B_g)	(B) O-Ca-O	(B) O-Ca-Ca	(O) O-MO-O
787,34	(E_g)	(S) O-Mo		
840,61	(B_g)	(S) O-Mo		
875,64	(A_g)	(B) Ca-O-Mo	(B) O-Ca-Ca	(S) O-MO

na Tabela 2.3.

Assim possibilitou uma análise das vibrações e de suas alterações por meio da comparação entre os modos vibracionais teóricos e os obtidos experimentalmente.

2.2.3 Espectroscopia de UV-Visível

Realizou-se medidas de espectroscopia de absorção óptica na região de UV-Visível nas amostras no modo de reflectância difusa, em meio de um espectrofotômetro Cary 5000, na faixa de comprimento de onda de 200-800nm, equivalente a região ultravioleta (abaixo de 200 nm) até a infravermelho próximo (800 nm). Esta medida ocorreu no Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais-CEOMat, localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS. Como mostrado na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Espectrofotômetro Cary 5000 utilizado para medidas de reflectância difusa. Fonte: Próprio Autor.

Neste tipo de equipamento o feixe de radiação incide sobre a superfície da amostra, e esta possui características de uma superfície com reflexão difusa, isto é, reflete a luz em todas as direções devido apresentar rugosidade típica de um agregado de partículas. Outro fator determinante, é que diferentes amostras apresentam graus diferentes de reflectância por possuírem diferentes absorbâncias. De modo geral amostras com tonalidades claras devem apresentar maior reflectância do que amostras mais escuras, quando nos referirmos a particulados. Assim mudanças de cor das amostras estão diretamente ligadas as mudanças em seus processos de absorção óptica. Para calcular o " *Band gap óptico*" das amostras utilizou-se o método Wood e Tauc [96–98], com transição do tipo direta, devido simulações computacionais das estruturas de bandas do CMO realizadas em colaboração com o discente Vinícius Fonseca Hernandez, verificou-se para este tipo de material apresenta transição direta. Determinou-se o valor da energia pela extrapolação da região linear da curva.

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é similar a um microscópio óptico convencional, entretanto no lugar de fótons utiliza-se um feixe de elétrons. Para a formação das imagens pode-se utilizar dois tipos de feixe, o secundário que tem maior resolução de imagem e o retroespalhado, que como o nome sugere tem como característica ser retroespalhado pela amostra de forma inelástica, sendo assim este tipo de feixe sensível ao número atômico da amostra. Esta técnica está dentre as mais versáteis no que diz respeito a observação e análise de características microestruturais em materiais sólidos. Com a sua utilização pode-se observar amostras em alta resolução, da na ordem de 3 a 5 nanômetros para um MEV típico, e menores que 1 nanômetro para equipamentos de alto desempenho como um FEG (*Field Emission Gun*). Com esta técnica identifica-se de forma rápida os elementos constituintes de uma amostra por meio de um EDX (*Energy-dispersive X-ray*) e ainda pode-se quantificá-los se houver um padrão calibrado para comparação. Outra atribuição está relacionada a capacidade de obter imagens que revelam as dimensões e a forma de uma amostra sólida, sendo que as imagens formadas apresentam uma aparência tridimensional em equipamentos mais modernos, apesar de na verdade serem bidimensionais [99].

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV, Zeiss modelo Supra 35) equipado com detector *in lens*, com este detector pode-se obter maior resolução para altas magnificações devido ao posicionamento do detector de elétrons secundários estar dentro do próprio canhão de elétrons. As magnificações utilizadas foram de 20,00 KX, 35,00 KX, 50,00 KX e 100,00 KX.

2.2.5 Fotoluminescência

Utiliza-se a técnica de fotoluminescência para fazer a análise da distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra quando ela é excitada por um feixe de luz monocromático, um laser. Neste processo o feixe incide sobre a amostra, onde ela o absorve, gerando assim, um excesso de energia, transferido aos elétrons de valência preferencialmente. Os elétrons do material sofrem uma transição eletrônica entre níveis permitidos, isto é, os elétrons que estavam em equilíbrio anteriormente passam a ter energias maiores que as iniciais. Se a energia for suficiente, estes elétrons podem ser promovidos deste último nível preenchido no topo da banda de valência (BV), até um nível vazio dentro da banda de condução (BC). Após ser excitado, estes elétrons podem decair dentro da BC a estados de menores energia de forma não radiativa, até que atinjam a base da BC. Neste ponto qualquer decaimento futuro deverá apresentar a emissão de fótons com energia equivalente a energia de separação entre as bandas de condução e valência, pois estas

estão separadas por um "vazio" *gap* de energia muito maior do que o das separações entre níveis de uma mesma banda de energia. Assim, quaisquer estados localizados no interior deste "vazio", que tenha sido inserido devido a mudanças estruturais será detectado pelas medidas de emissão luminescentes, sendo esta uma sonda eficaz sobre novos defeitos eletrônicos oriundos de defeitos estruturais que foram gerados no processo de preparação das amostras [100].

As medidas de fotoluminescência de todas as amostras foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo - campus de São Carlos com um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu 446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR-530 sendo comandada por meio de um microcomputador. Utilizou-se um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova) para promover os comprimentos de onda de excitação de 3501 nm, com uma potência de saída de 200 mW, também foi feito a adequação de filtros e prismas para eliminar o plasma carregado pelo feixe.

2.3 Obtenção dos Eletrodos

2.3.1 Deposição do *Block layer* de TiO_2 por *Spin Coating*

A técnica de deposição por *Spin Coating* vem a ser uma das mais conhecidas no que diz respeito a produção de filmes finos. A Figura 2.5 ilustra o processo de deposição por *Spin Coating*, este método consiste em depositar um pequeno volume de solução líquida no centro do substrato e por rotação ocorre a deposição até as bordas, geralmente ocorre com velocidades superiores a 1000 rpm. A força centrípeta gerada pela rotação ocasiona no líquido uma uniformização na deposição e o excesso de líquido é ejetado para fora do substrato de forma tangencial ao movimento rotacional do sistema. Logo após a evaporação da superfície o líquido depositado se torna um filme fino nanoestruturado em espessura, entretanto a espessura do filme depende das características do líquido, como, por exemplo, viscosidade; taxa de secagem; tensão superficial e parâmetros de rotação [101]. Podendo haver de duas a quatro velocidades de rotações diferentes para cada etapa do processo de deposições típicas.

Este procedimento baseia-se em depositar um filme fino e denso de Dióxido de Titânio (TiO_2) em um substrato de vidro com filme condutor de Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO) marca Sigma com 7 ohms por metro quadrado de resistividade, com o objetivo de ser utilizado como camada bloqueadora para aplicação em fotoeletrodo de células solares. Neste caso, a camada bloqueadora tem o papel de evitar a percolação do eletrólito e assim alcançar o vidro condutor, que situa-se na parte frontal da célula. Ver

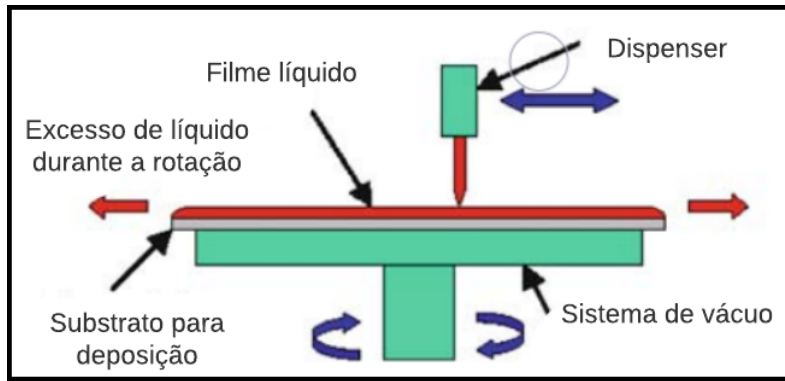


Figura 2.5 - Diagrama do processo de deposição por *Spin Coating*. Adaptado de [101].

diagrama esquemático da Figura 2.7. Por este motivo, esta camada bloqueadora deve ser densa e preferencialmente fotoativa para auxiliar no processo de geração e transporte de carga [88].

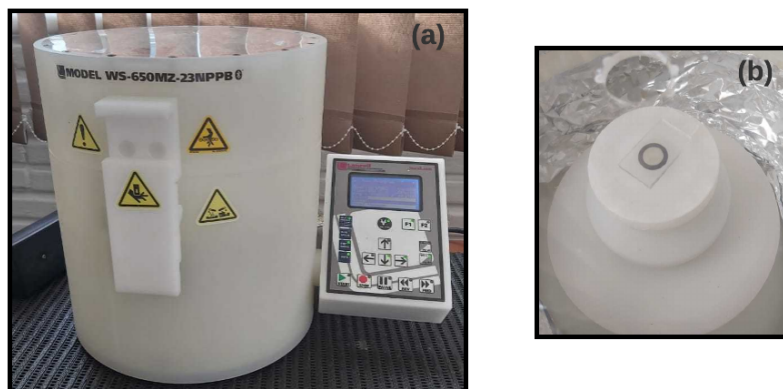


Figura 2.6 - (a) *Spin Coating* e (b) FTO para deposição do *Block layer*. Fonte: Próprio Autor.

O primeiro passo consiste na higienização dos substratos (FTO), a fim de eliminar poeira, e camadas de gordura depositadas indevidamente durante o manuseio e corte dos substratos. Este processo ocorre em três etapas de lavagem, primeiramente coloca-se o FTO em banho ultra-sônico (sonificação) com detergente 1% v/v durante 10 minutos, logo após em banho ultra-sônico com água destilada por 10 minutos e por fim em banho ultra-sônico com álcool etílico também por 10 minutos. Após este processo de lavagem, o FTO é submerso em álcool etílico fervente por aproximadamente 5 minutos e só é retirado ao ser colocado no local de deposição do *Spin Coating* para deposição, como listrado na Figura 2.6.(b). Utilizou-se um *Spin Coating* da marca Laurell modelo WS-650MZ-

23NPPB, Figura 2.6.(a).

Utiliza-se para a preparação da solução 2,13 ml de álcool isopropílico, sendo esse, necessariamente colocado primeiro no béquer e logo após adicionado 0,366 ml de tetraisopropóxido de titânio, a solução deve estar sempre sob agitação magnética para evitar a precipitação da mesma. No presente trabalho foram utilizadas duas rampas de rotação, sendo a primeira 1500 rpm por 15 segundos e a segunda 3000 rpm por 30 segundos, este processo experimental foi adaptado de trabalhos anteriores [88]. Logo após realizou-se o tratamento térmico do filme com duas rampas de tempo/temperatura, a 125°C por 10 minutos e 500°C por 30 minutos. Todos os equipamentos/reagentes utilizados para preparação do *Block layer* (BL) estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Reagentes/Materiais usados para preparação do BL.

Material/Reagente	Fornecedor
Agitador magnético com aquecimento	Fisatom Mod. 752A
Água destilada	-
Álcool Etílico	Synth
Álcool Isopropílico	Dinâmica
Becker de 25mL	-
Banho Ultra-som	Unique
Detergente neutro - Dinamitec D-27	Dinâmica
Fita Mágica Scotch (12mmx10m)	3M
Forno Muffa	Quimis Q318M
Micropipeta	-
Pinça	-
Ponteira micropipeta amarela (0-100 μ l)	Labor Import
<i>Spin Coater</i> (Model WS-650MZ-23NPPB)	Laurell
Tetraisopropóxido de titânio IV (97%)	Sigma-Aldrich
Vidro transparente condutor (25x15x2)mm com FT0	Sigma-Aldrich

Para um melhor estudo do filme realizou-se medida de transmitância no Laboratório de Caracterização Óptica do CCAF-UFPel. Para esta medida utilizou-se um espectrômetro modelo Ocean Optics HR2000+, uma esfera integradora modelo Thorlabs IS200-4 e duas fibras ópticas, uma ultravioleta-visível, para fazer a conexão da fonte de luz com a superfície da amostra e a esfera integradora e uma fibra óptica visível-infravermelho para coletar o sinal da esfera integradora e levá-lo até o espectrômetro. Também utilizou-se uma fonte de luz ultravioleta-infravermelho modelo Ocean Optics DH-2000.

2.3.2 Deposição do fotoeletrodo de CMO por *Doctor Blade*

O método de deposição por *Doctor Blade* caracteriza-se por ser uma técnica com alta versatilidade na fabricação de filmes, podendo fazer filmes com pequenas áreas ou até muitos metros quadrados. Permitindo uma uniformização e espessura precisamente controlada em substratos planos. O processo consiste no uso de soluções "pastosas" para o processo de deposição, a pasta é feita de partículas cerâmicas juntamente com outros aditivos (como ligantes, dispersantes ou plastificantes), sendo depositada no substrato e usando uma lâmina para fazer a uniformização do filme. Ao ocorrer a movimentação estabelecida entre a lâmina e o substrato, a pasta espalha-se por todo o substrato e então ocorre a formação de uma camada fina resultante da solução após a secagem. O filme se forma pela lâmina raspadora e utiliza-se sobre a superfície do substrato um molde, logo, a espessura do filme é ajustada de acordo da espessura do molde [102,103], como ilustrado na Figura 2.7.

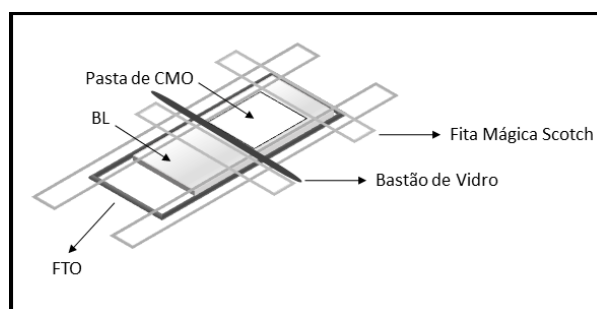


Figura 2.7 - Diagrama esquemático da aplicação da técnica de *Doctor Blade*. Fonte: Próprio Autor.

Deposita-se o filme de CMO em cima do filme de BL já preparado anteriormente, que ao contrário do primeiro filme, este possui uma espessura maior, podendo chegar a alguns micrômetros, e porosa, para permitir melhor percolação do eletrólito, que é responsável pelo transporte dos elétrons a partir do contraeletrodo. Deste modo, a heterojunção entre os dois filmes pode levar a uma região de resistência elevada e prejudicar assim a fotocorrente. Por outro lado é necessária para que o eletrólito fique contido na porosidade do fotoeletrodo.

Primeiramente faz-se necessário preparar a pasta de CMO, para isso, coloca-se no tubo de eppendorf 60 mg de pó de CMO, preparado anteriormente, 30 μl de Triton-X100, 30 μl de etilenoglicol e 30 μl de álcool etílico formando uma suspensão "pastosa", esta permanece sob agitação no agitador Vortex por aproximadamente 5 minutos ou até obter a homogeneização necessária, em caso da suspensão não ficar pastosa faz-se necessário acrescentar

mais álcool etílico. Após a homogeneização da pasta coloca-se no banho ultrassônico por 30 minutos para que seja dispersado aglomerados que ainda possam existir.

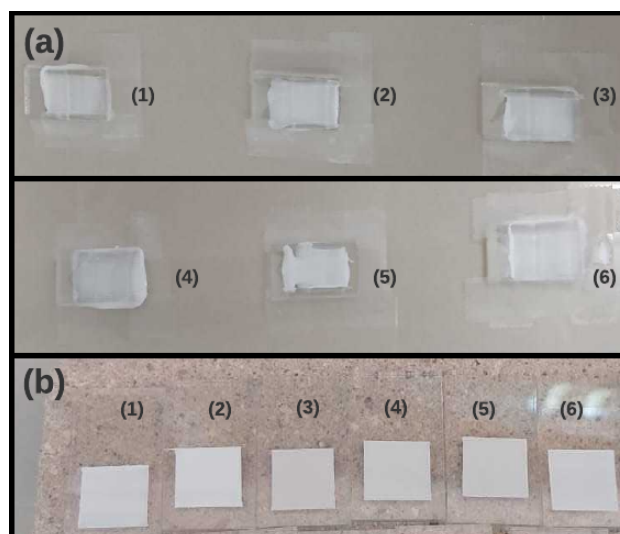


Figura 2.8 - (a) Deposição por *Doctor Blade*. (b) Filmes obtidos após o tratamento térmico. (1) pH 4-100°C, (2) pH 4-140°C, (3) pH 7-100°C, (4) pH 7-140°C, (5) pH 10-100°C e (6) pH 10-140°C Fonte: Próprio Autor.

Para a deposição se faz necessário preparar o substrato, ou seja, fazer uma máscara com a fita mágica (Fita Mágica Scotch 12 mm x 10 m - 3M). Utiliza-se este tipo de fita por ela possuir facilidade para ser removida após a deposição, para delimitar a região onde será depositado a pasta, além disso, a fita serve para determinar a espessura do filme, o tamanho do filme depositado é de 1 cm x 1 cm, de modo a alcançarmos 1cm^2 , medida usual na maioria dos trabalhos relativos a células solares, como ilustrado na Figura 2.8.(a). Esta área é de suma importância para determinar a densidade de corrente, por isso deve ser controlada. Vale ressaltar que este filme será depositado em cima do filme de BL já existente. Com a micropipeta goteja-se algumas gotas na região, logo após, ocorre o espalhamento da pasta com o bastão de vidro, neste caso servindo como uma lâmina raspadora. Para finalizar o processo, aguarda-se em torno de 5 minutos para a retirada da máscara, afim que as irregularidades da superfície sejam amenizadas e por fim leva-se ao forno para realização do tratamento térmico. Neste processo, coloca-se o substrato no forno mufla a 125°C por 6 minutos e 450°C por 30 minutos, após o tratamento térmico os filmes ficam conforme mostra a Figura 2.8.(b). A descrição dos materiais utilizados para este processo encontra-se na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Reagentes/Materiais usados para deposição do CMO

Material/Reagente	Fornecedor
Agitador Vortex	Prolab
Álcool Etílico	Synth
Banho Ultra-som	Unique
Bastão de vidro 7x150 mm	-
Eppendorf	-
Etileno Glicol 99%	Synth
Fita Mágica Scotch (12 mmx10 m)	3M
Forno Muffa	Quimis Q318M
Micropipeta	-
Pinça	-
Ponteira micropipeta amarela (0-100 μ l)	Labor Import
Régua Metálica	-
Triton X-100	Sigma-Aldrich

2.3.3 Deposição do contra eletrodo de Platina

O contra eletrodo é um componente indispensável quando se fala de células solares, sendo assim a busca pela otimização deste sistema a fim de aumentar o desempenho das células solares ganhou bastante notoriedade, com isto, a utilização de um filme de platina no contra eletrodo vem sendo muito estudada, com o intuito de melhorar e aumentar o desempenho da célula solar na conversão de energia. No contra eletrodo ocorre a injeção dos elétrons a partir do eletrólito para catalisar a reação de redução do eletrólito. Comumente utiliza-se vidros condutores para o contra eletrodo, como por exemplo, Óxido de Estanho dopado com Índio (ITO) ou Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO), entretanto, sem a presença de um material catalisador estes filmes de ITO e FTO apresentam uma capacidade limitada, por este motivo a platina vem a ser utilizada devido à sua condutividade superior e alta atividade eletrocatalítica [104].

Primeiramente faz-se necessário perfurar o substrato por meio de um equipamento de bancada, um Dremel com broca diamantada preferencialmente. Este orifício será face do contra eletrodo e terá 0,5 mm de diâmetro para posterior inserção do eletrólito. Para este passo necessita-se fazer as demarcações já preestabelecidas anteriormente, como observa-se na Figura 2.9.(b), sabendo que o substrato de FTO possui dimensões de 1,5 x 2,5 cm, o primeiro furo localiza-se a 0,4 cm paralelamente a borda de 1,5 cm. O segundo furo a 0,8 cm do primeiro, este será feito para que ao inserir o eletrólito não seja gerada uma pressão negativa dentro da célula, a qual poderia prejudicar de forma substancial a inserção do eletrólito. Necessita-se fazer a proteção do FTO com a fita mágica para evitar danos no filme, utilizam-se uma fresa diamantada acoplada em um mandril de bancada

para realização dos furos, Figura 2.9.(a).

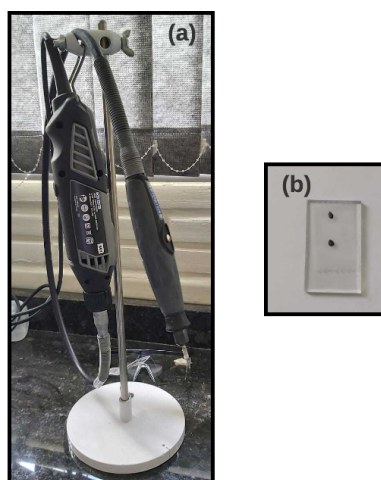


Figura 2.9 - Imagens. (a) Drewel de Bancada e (b) FTO demarcado para realização dos furos. Fonte: Próprio Autor.

Antes da deposição da platina realiza-se a limpeza do substrato (FTO), este passo decorre do mesmo modo que o anterior, 10 minutos - detergente 1%, 10 minutos - água destilada e 10 minutos álcool etílico em banho ultra-sônico. Então solubiliza-se 5 mL de platina em álcool isopropílico, depositado no FTO pelo método de pincelada, baseada no trabalho de Hauch [105] e aperfeiçoada pelo nosso grupo, ilustrado na Figura 2.10.(a).

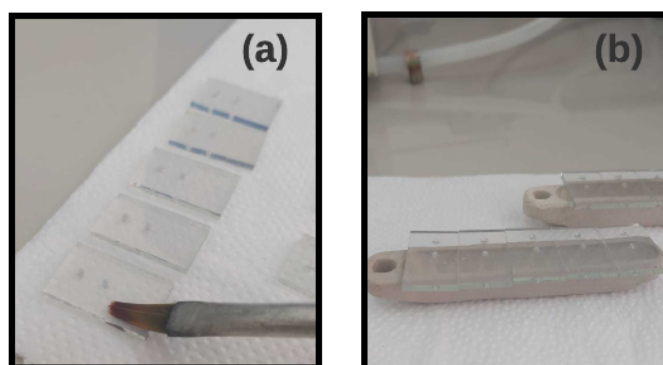


Figura 2.10 - (a) Método de Pincelada e (b) FTOs com filme de Platina. Fonte: Próprio Autor.

A fim de obter contra eletrodos mais homogêneos são necessárias duas camadas de filme

de platina com tratamento térmico realizado em cada uma delas. A rampa de temperatura utilizada neste processo é de 5°C/min com patamar de 385°C por 10 minutos. Neste processo realiza-se o tratamento térmico no Forno Tubular da Sanchis, por possuir maior controle em relação aos gradientes de temperatura, na Figura 2.10.(b) mostra-se os substratos de FTO já com o filme de platina depositado e o tratamento térmico necessário. Os instrumentos utilizados para preparação do filme de platina encontram-se na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Reagentes/Materiais usados para preparação da Platina.

Material/Reagente	Fornecedor
Água destilada	-
Álcool Etílico	Synth
Álcool Isopropílico	Didâmica
Banho Ultra-som	Unique
Detergente neutro - Dinamitec D-27	Didâmica
Fita Mágica Scotch (12 mmx10 m)	3M
Forno Tubular	Sanchis
Fresa cilíndrica diamantada 1 mm	THK/Yongling
Minidrewel mod. 4000	Dremel
Pinça	-
Pincel	-
Platina	-
Vidro transparente condutor(25x15x2)mm ³ com FTO	Sigma-Aldrich

2.4 Preparação e Montagem das Células Solares

A Figura 2.11 ilustra os principais componentes da uma célula solar. O dispositivo basicamente é constituído por um fotoeletrodo, um contra eletrodo e um eletrólito. Na parte superior encontra-se o fotoeletrodo, nesta parte deposita-se o filme de um material semicondutor, sob um vidro condutor no qual contém um filme de Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO), este filme deve ser poroso a fim de melhor infiltração do eletrólito, neste trabalho aplicou-se o Molibdato de Cálcio como o filme semicondutor do fotoeletrodo, além disso também aplicou-se um filme fino e denso de TiO_2 com o intuito de evitar o curto circuito da célula e atribuir os demais benefícios já citados pela utilização da camada de bloqueio. Todos estes elementos já foram descritos detalhadamente nos itens 2.3.1 e 2.3.2. Em seguida posiciona-se o espaçador, este componente tem como objetivo delimitar a região onde será introduzido o eletrólito e obter o espaço necessário para evitar que o filme encoste no contra eletrodo e, então, ocorra um curto circuito na célula fotovoltaica, em alguns casos este espaçador serve também para selar o dispositivo,

não se fazendo necessário a utilização de um selador externo, normalmente selado com um polímero termoplástico. Por fim, o último componente que constitui uma célula solar de terceira geração é o contra eletrodo, completando assim a montagem da célula solar, esta parte prepara-se com a deposição de uma camada de platina sobre o FTO do contra eletrodo, também é importante ressaltar que é pelo contra eletrodo que será introduzido o eletrólito posteriormente, onde já explicado mais detalhadamente na seção 2.3.3.

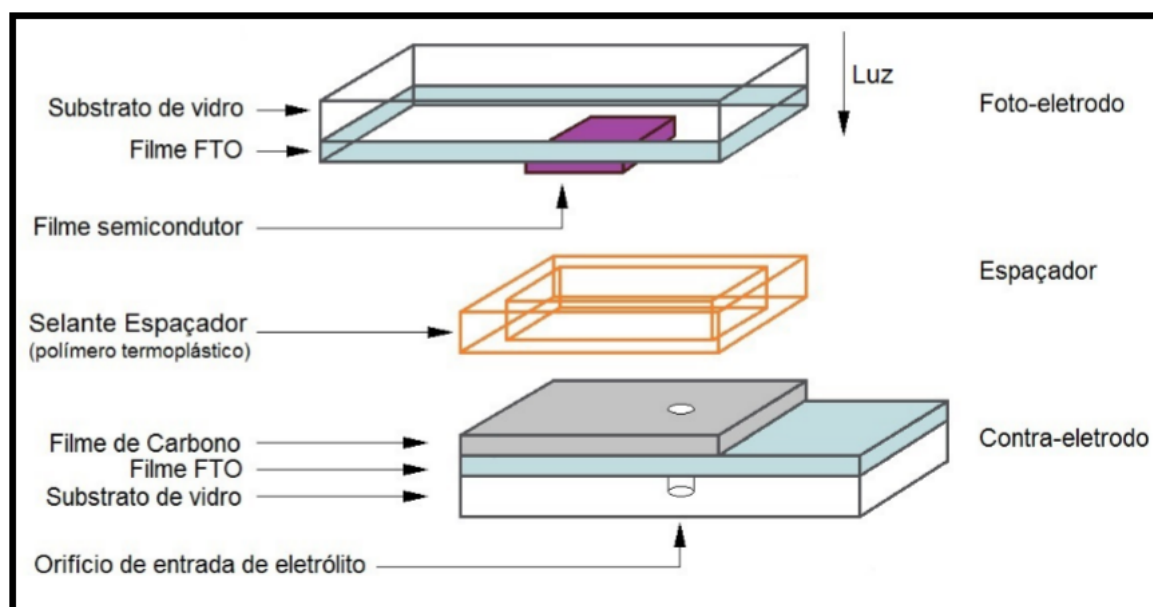


Figura 2.11 - Diagrama de montagem das células solares de terceira geração modificadas. Fonte: retirada de [106].

Visto que as duas partes necessárias para montagem da célula foram preparadas anteriormente, eletrodo e contra eletrodo, mostrados na Figura 2.12.(a). Primeiramente necessita-se fazer o espaçador, para isto utilizou-se uma lâmina de retroprojeter e estilete, sendo de extrema importância fazer a fixação da folha (lâmina) para que o corte seja mais preciso, com as dimensões já preestabelecidas anteriormente, com medidas externas de 1,5 x 1,5 cm e internas de 1,1 x 1,1 cm. A Figura 2.12 ilustra os processos de montagem da célula. Para a selagem utilizou-se a cola epóxi ao redor e fixado com o "Binder Clips" até o tempo necessário para secar a cola, Figura 2.12.(c).

Após o processo de colagem necessita-se aguardar em torno de 20 minutos para que a cola secar totalmente, vale ressaltar que neste momento o ideal é deixar as células em repouso a fim de evitar que ocorra o surgimento de fissuras durante o processo de secagem da cola e posteriormente contaminação, podendo ser regiões por onde o eletrólito possa sair da célula, ou ainda, entrar cola para a região do filme. Com todas as células

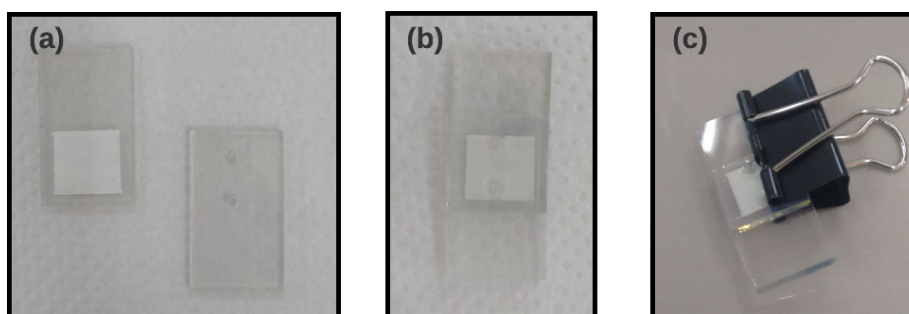


Figura 2.12 - (a) Eletrodo e Contra Eletrodo e (b) e (c) Processos de montagem. Fonte: Próprio Autor.

prontas, como apresentadas na Figura 2.13.(a), a próxima etapa consistiu em introduzir o eletrólito na célula, Figura 2.13.(b), para este processo utilizou-se a micropipeta, a introdução ocorreu pelo orifício já preparado anteriormente, nesta etapa o eletrólito deve ser inserido e imediatamente após a inserção ocorrer as medidas elétricas do dispositivo, isto deve ocorrer com o intuito de evitar a degradação do dispositivo e possuir uma medida mais precisa. Para este trabalho utilizou-se o eletrólito de triiodeto/iodeto (I_3^-) de potássio solubilizado em etilenoglicol. Empregou-se uma concentração molar de 1 mol/L de iodeto de potássio (KI) e 0,1 mol/L de iodo (I_2) ressublimado em solução de etilenoglicol 99% para produção do eletrólito. Deste modo, utilizou-se 15 mL de etilenoglicol, 0,38 g de iodo ressublimado e 2,49 g de iodeto de potássio. Todos equipamentos utilizados para a montagem das células estão listados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Materiais utilizados para montagem da célula solar.

Material/Reagente	Fornecedor
Binder clips	-
Cola epoxi Scotch MIX (partes A e B - 10g cada)	3M
Estilete	-
Etileno Glicol 99%	Synth
Iodeto de Potássio	Sigma-Aldrich
Iodeto ressublimado PA	Isofar
Lâmina de retroprojeter (50 μm)	-
Micropipeta	-
Pinça	-
Ponteira micropipeta amarela (0-100 μl)	Labor Import

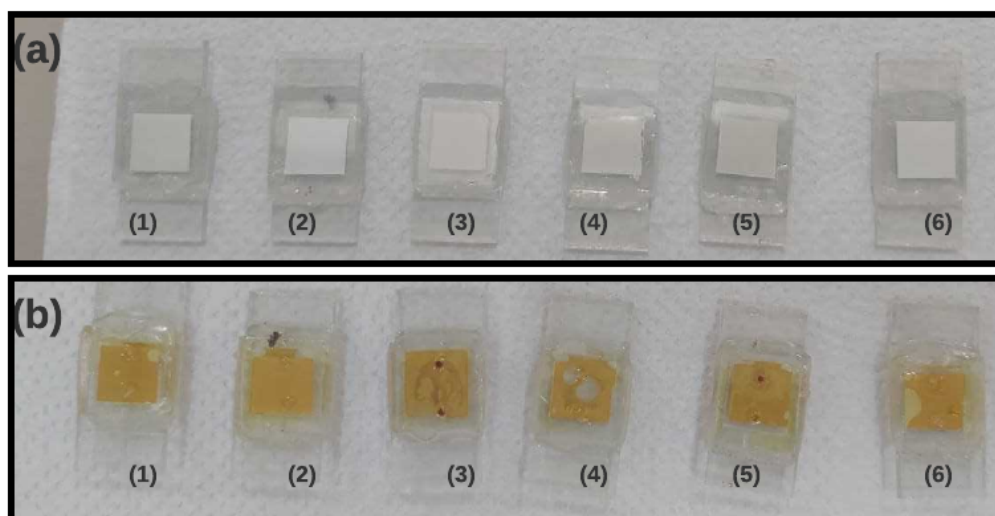


Figura 2.13 - (a) Células Solares sem o Eletrólito e (b) Células Solares com o Eletrólito. (1) pH 4-100°C, (2) pH 4-140°C, (3) pH 7-100°C, (4) pH 7-140°C, (5) pH 10-100°C e (6) pH 10-140°C. Fonte: Próprio Autor.

2.5 Parâmetros Fotovoltaicos

As medidas dos parâmetros fotovoltaicos foram realizadas por meio de um potenciostato/galvanostato VersaSTAT 3 da Ametek; e um simulador solar da ScienceTech, classe AAA, modelo SLB300A, com filtro AM1.5G do Laboratório de Óptica do grupo CCAF, no campus Capão do Leão-UFPel, Figura 2.14.(a). Na região vermelha, Figura 2.14.(b) aloca-se a célula para realização da medida, é importante informar que neste momento a sala permaneça sem iluminação a fim de apenas o espectro solar simulado proveniente do simulador atinja a amostra, a lâmpada pelo simulador é USHIO2 modelo UXL-302-0 com filtro "air-mass" 1.5G, região azul da Figura 2.14.(b). Em cada extremidade da célula coloca-se um cabo, um deles ligado ao computador que através de um *Software* será coletada as medidas e o outro aos terminais de um potenciostato (VersaSTAT 3-AMETEK *Scientific Instruments* deste modo para cada valor de potencial aplicado equivalerá a um valor de corrente, deste modo obtém-se a curva de $I \times V$. Utiliza-se o *Software* VersaStudio (Versão 2.60.6) e então calibra-se o potenciostato a fim de aplicar uma diferença de potencial sobre a célula no intervalo de 600 mV até -100 mV em polarização direta, parametriza-se a corrente elétrica (I) em função da área do fotoeletrodo de 1 cm^2 para que os resultados sejam utilizados em função da densidade de corrente (J).

As medidas elétricas das células solares são obtidas através da curva de densidade de corrente (J) em medida em função da varredura da diferença de potencial (V) dentro da

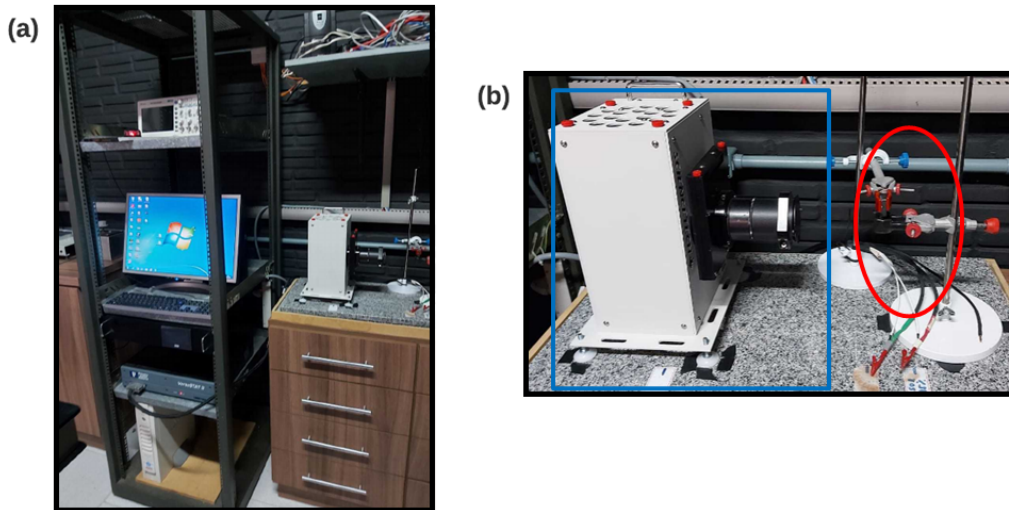


Figura 2.14 - Imagens do laboratório de medidas ópticas do CCAF. (a) Simulador Solar e (b) Região azul: Fonte de luz do Simulador e região vermelha: local da célula solar para realização da medida elétrica. Fonte: Próprio Autor.

faixa já estipulada, ilustrada na Figura 2.15. Os parâmetros elétricos das células solares são estimados a partir desta curva, sendo eles: potencial de circuito aberto (V_{oc}); potência de luz incidente (P_{in}); densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}); fator de preenchimento (FF) e eficiência (η).

Para determinar o fator de preenchimento (FF) da célula fotovoltaica utilizou-se a Equação 2.2, este parâmetro é dado pela razão da potência máxima ($J_{max} \times V_{max}$) dividido pelo produto da densidade de corrente de curto circuito com o potencial de circuito aberto ($J_{sc} \times V_{oc}$).

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}. \quad (2.2)$$

De forma gráfica, o FF corresponde a área hachurada da Figura 2.15, onde a fração desta área dentro das linhas pontilhadas corresponde a potência da célula e a área hachurada total corresponde a potência ideal para célula. Sendo assim, o FF corresponde a fração de potência gerada pela célula em função de uma potência ideal oriunda dos parâmetros (J_{sc}) e (V_{oc}). Sendo assim o valor do FF sempre será menor do que um (01), e quanto mais próximo dele chegar deste valor ideal maior será a potência da célula. Isto é importante pois ajuda a identificar diretamente a eficiência das células solares.

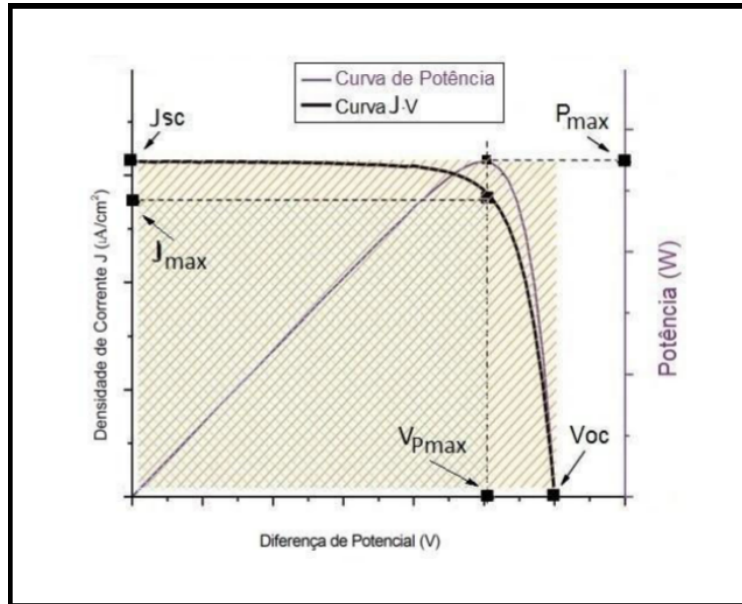


Figura 2.15 - Espectro típico de uma medida elétrica de célula solar. Fonte: extraída de [106].

Para calcular a eficiência da célula solar utilizou-se a Equação 2.3 [107], ela fornece a capacidade de conversão de energia solar, sendo (J_{sc}) a densidade de corrente de curto circuito, ou seja, quando a diferença de potencial entre os terminais da célula é zero. A equação avalia a quantidade máxima de corrente elétrica da célula quando exposta à radiação solar e com resistência elétrica próxima de zero, isto ocorre, porque os terminais da célula (ânodo e cátodo) estão em curto circuito. Obtém-se o potencial de circuito aberto (V_{oc}) quando não há corrente elétrica no circuito, isto é, quando a resistência elétrica é infinita, quando os terminais (ânodo e cátodo) da célula estão desconectados. O fator de preenchimento está descrito pela Equação 2.2 que mostra o quão "quadrada" a curva J-V se encontra, e também representa o quão "fácil" ou "difícil" é de gerar fotocorrente proveniente da célula fotovoltaica e (P_{in}) é a potência incidente na célula [107].

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}. \quad (2.3)$$

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização dos Pós

3.1.1 Caracterização Estrutural

Primeiramente, para um melhor entendimento de como as amostras de CMO são formadas a partir da síntese HAM, realizou-se a caracterização estrutural das amostras por meio da técnica de difração de Raio-X. Na Figura 3.1.(a), mostra-se os padrões de difração para as amostras sintetizadas a 100°C para os três pHs, 4, 7 e 10. Para todos os casos as amostras apresentam estrutura tetragonal, tipicamente do tipo scheelita sem a presença de fases secundárias, grupo espacial $I4_1/a$ e são indexadas com a ficha cristalográfica ICSD-62219. Deste modo, é possível afirmar, que os pós obtidos por intermédio do sistema HAM promoveu a formação dos planos cristalinos e com domínios de coerência cristalográficos grandes, devido a baixa largura a meia altura dos picos de difração como prevê o modelo de Scherrer, o que também indica elevado grau de cristalinidade das amostras. A Figura 3.1.(b) mostra a ampliação na região do pico de difração situado em $28,5^\circ(2\theta)$, observa-se que ocorre o deslocamento deste pico conforme aumenta o pH da síntese, o pico se desloca para esquerda (região de baixo amplo) em relação ao de referência.

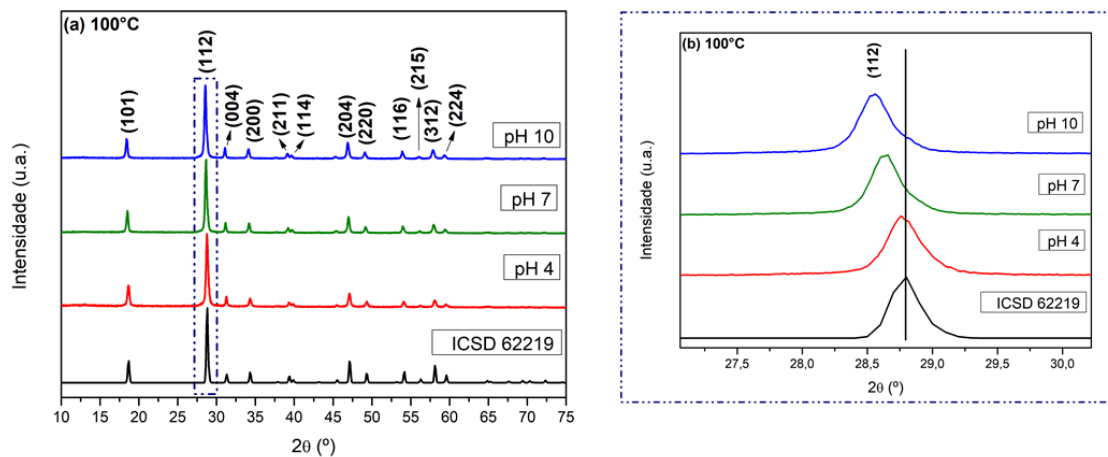


Figura 3.1 - (a) Difração de Raio-X das amostras de CMO sintetizadas a 100°C e (b) Região ampliada no pico em $28,5^\circ(2\theta)$ correspondente ao pico mais intenso de difração deste conjunto de amostras.

Na Figura 3.2.(a) mostra-se as difrações de Raio-X para o grupo de amostras sintetizados a 140°C, neste grupo, como no primeiro observa-se que todas as amostras são cristalinas e indexadas com a ficha cristalográfica ICSD-62219. Deste modo confirma-se a formação da

fase tetragonal do Molibdato de Cálcio sintetizado pelo método HAM, similarmente como o primeiro trio, neste grupo também ocorre o deslocamento para esquerda na região do pico mais intenso, como mostrado na Figura 3.2.(b). Este deslocamento é muito similar ao que ocorre nas amostras sintetizadas a 100°C, o que indica que independentemente da temperatura as mudanças estruturais ocorrem de forma similar para ambas as amostras, ou seja ocorre devido a alteração do pH da síntese.

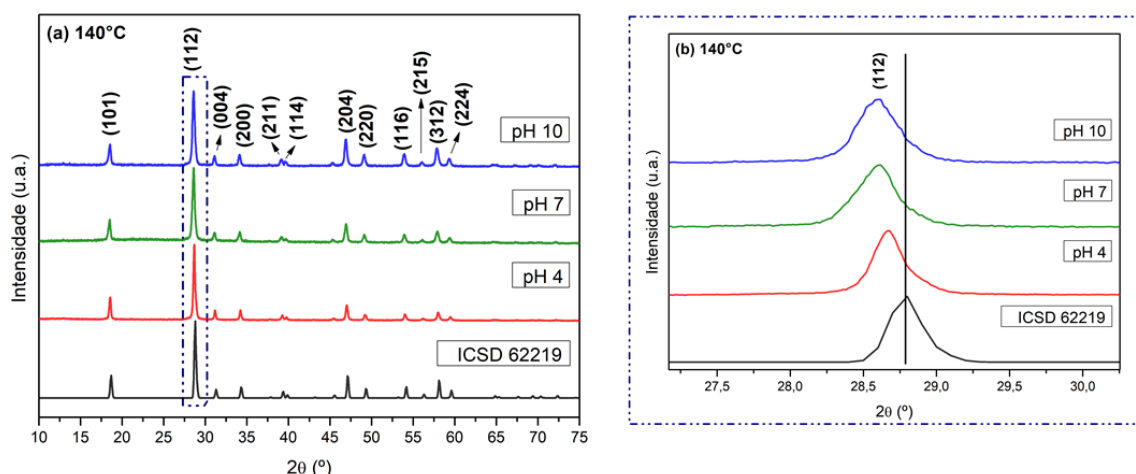


Figura 3.2 - (a) Difração de Raio-X das amostras de CMO sintetizadas a 140°C e (b) Região ampliada no pico em 28,5°(2θ) correspondente ao pico de difração mais intenso deste conjunto de amostras.

Assim, o deslocamento indica uma expansão da rede cristalina da estrutura tetragonal de CMO, conforme ocorre o aumento do pH da síntese mais significativo é o deslocamento. Este comportamento fica evidente com o Refinamento Rietveld, mostrado na Tabela 3.1, onde os resultados mostram uma leve tendência de expansão da célula unitária, indo de 312,802 Å³ até 314,177 Å³, os parâmetros de rede das amostras também tiveram uma

Tabela 3.1 - Refinamento Rietveld, onde A e C são os parâmetros de rede.

Amostra	A (Å)	C (Å)	Volume (Å ³)	χ ²	R _{Bragg}	Deslocamento (28,5°(2θ))
pH 4-100°C	5,227	11,449	312,802	1,067	0,209	0,02
pH 4-140°C	5,229	11,448	312,991	1,112	0,073	0,13
pH 7-100°C	5,230	11,443	312,950	1,042	0,099	0,16
pH 7-140°C	5,232	11,449	313,387	1,209	0,096	0,19
pH 10-100°C	5,231	11,444	313,186	1,120	0,078	0,25
pH 10-140°C	5,236	11,458	314,177	1,216	0,089	0,19

tendência de aumento, de 5,227 Å até 5,236 Å e 11,449 Å até 11,458 Å para os parâmetros a e c respectivamente. No caso das amostras sintetizadas a 100°C com pH 4 não ocorreu o deslocamento, já para as amostras sintetizadas a 140°C todas se deslocaram para esquerda em relação a ficha cristalográfica, como indicado na Tabela 3.1 ocasionando um defeito homogêneo de tração.

O grau de confiabilidade dos resultados é certificado pelos parâmetros de convergência, os quais apresentam elevada confiabilidade para as análises. Torna-se possível esta afirmação pois verifica-se para R_{Bragg} e χ^2 que estão próximos de 0 e 1, respectivamente, sendo o primeiro (R_{Bragg}) correspondente a diferença de intensidade calculado e medido no equipamento, então quanto mais próximo de zero o resultado mais próximo do valor teórico a amostra se encontra. Já o segundo parâmetro χ^2 determina a convergência do refinamento, quanto mais próximo de um (01) melhor é o resultado. Este fato se dá devido ao processo de refinamento em si, onde uma função conhecida como pseudo-volgt, na qual uma função gaussiana dos picos de difração é associada a uma função Lorentziana que corrige a assimetria do pico devido a divergência do feixe espalhado. Assim ao criar sobre o perfil experimental (espectro de difração) uma curva ajustada por esta função e utilizando método de mínimos quadrados, pode-se obter um "fitting" (encaixe) do espectro experimental com o obtido por meio do ajuste da função, como observa-se na Figura 3.3, do refinamento para a amostra de pH 4-100°C, para as demais amostras encontra-se no Apêndice A. Quando estes dois são exatamente iguais temos a razão entre eles igual a um. Assim quanto mais próximo da unidade mais confiável é o ajuste, pois todos os parâmetros refinados corroboram para o ajuste das curvas. Este procedimento foi realizado em colaboração com Mateus Meneghetti Ferrer para complementação das análises de

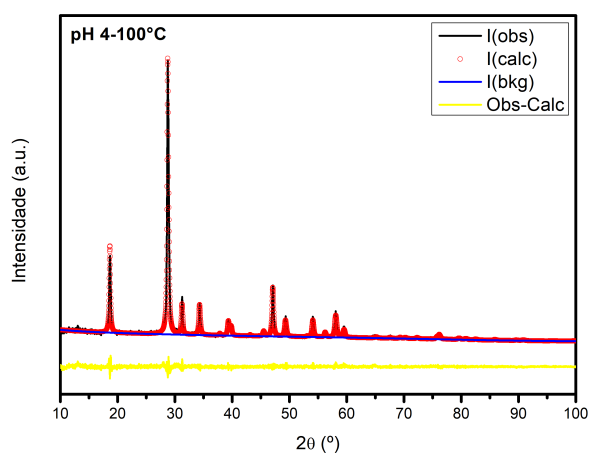


Figura 3.3 - Refinamento Rietveld para a amostra de pH 4-100°C.

estrutura.

Assim por meio do refinamento foi possível verificar de forma quantitativa o crescimento dos parâmetros de rede associados ao crescente incremento do volume da célula unitária do CMO. Este fenômeno pode ser relacionado a inserção do mineralizador (KOH), onde os íons de potássio utilizados aqui podem ser responsáveis pela expansão da rede, devido ao seu grande raio iônico ocupando interstícios estruturais durante o processo de síntese. Os íons de potássio são eliminados durante as sucessivas lavagens após a síntese, porém sua presença durante a síntese leva ao maior espessamento entre os planos M-O (molibdênio-oxigênio), sendo em sua quase totalidade expulsos durante a cristalização devido ao grande raio iônico. Devido ao rápido processo de síntese do sistema HAM a estrutura formada não está completamente relaxada e assim retém "memória" de pré-estrutura formada com os íons de potássio em seus interstícios.

As amostras também foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia Raman, utiliza-se esta técnica para identificar os modos vibracionais correspondentes ao CMO. A Figura 3.4.(a) mostra os modos vibracionais Raman obtidos para as amostras sintetizadas a 100°C, onde identifica-se 11 modos Raman ativos. Fazendo uma ampliação no modo situado em 200 cm^{-1} , na Figura 3.4.(b), observa-se que para as amostras de pH 7 e 10 ocorre uma queda bem definida, modo E_g , já para a amostra de pH 4 isto não ocorre, também

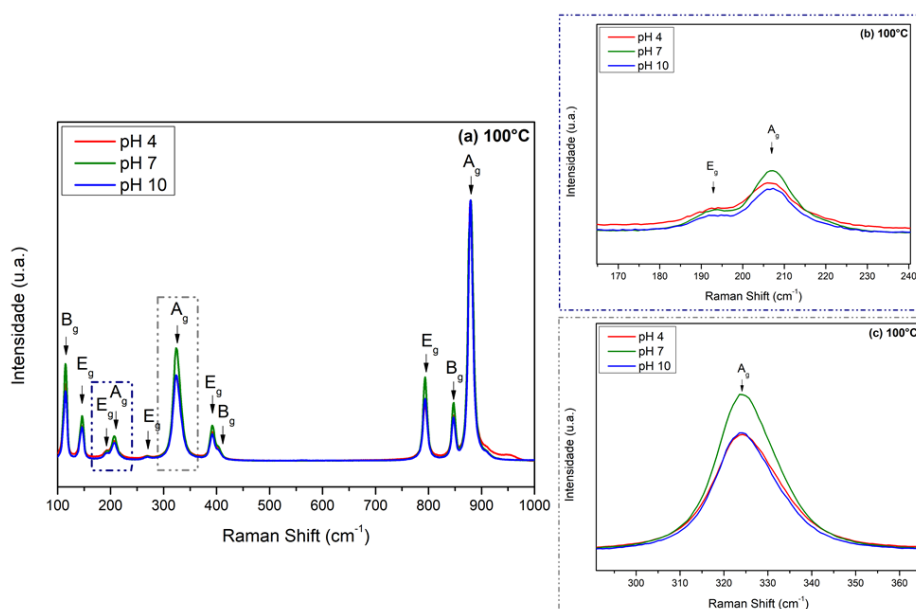


Figura 3.4 - (a) Espectroscopia Raman das amostras sintetizadas a 100°C, (b) Ampliação na região do modo vibracional entorno de 200 cm^{-1} e (c) Ampliação na região do modo vibracional entorno de 330 cm^{-1} .

observa-se na Figura 3.4.(c) que ocorre o mesmo efeito de redução de intensidade de sinal para os picos localizados em 330 cm^{-1} , modo A_g .

Assim como as amostras sintetizadas a 100°C as amostras sintetizadas a 140°C também apresentaram 11 modos ativos em Raman, como mostra a Figura 3.5.(a). Entretanto para este caso, quando amplia-se a região de 200 cm^{-1} , Figura 3.5.(b) a diferenciação das amostras desaparece e todas tem o mesmo comportamento para este modo, no entanto na Figura 3.5.(c) observa-se uma redução de intensidade do modo em 330 cm^{-1} . Assim, como ocorre nas difrações de Raios-X observou-se mudanças mais significativas para as amostras sintetizadas a 100°C que para as demais e os deslocamentos dos picos de difração são acompanhados pela redução da intensidade de vibração, portanto, estes fenômenos devem estar ligados. A respeito do modo A_g que também apresenta uma redução de sinal de acordo com a mudança de pH, por ser um modo interno e relacionado a vibração Mo-O, o mesmo efeito observado para o espaçamento entre os planos de Mo por refinamento aqui produzem esta mudança de intensidade de vibração.

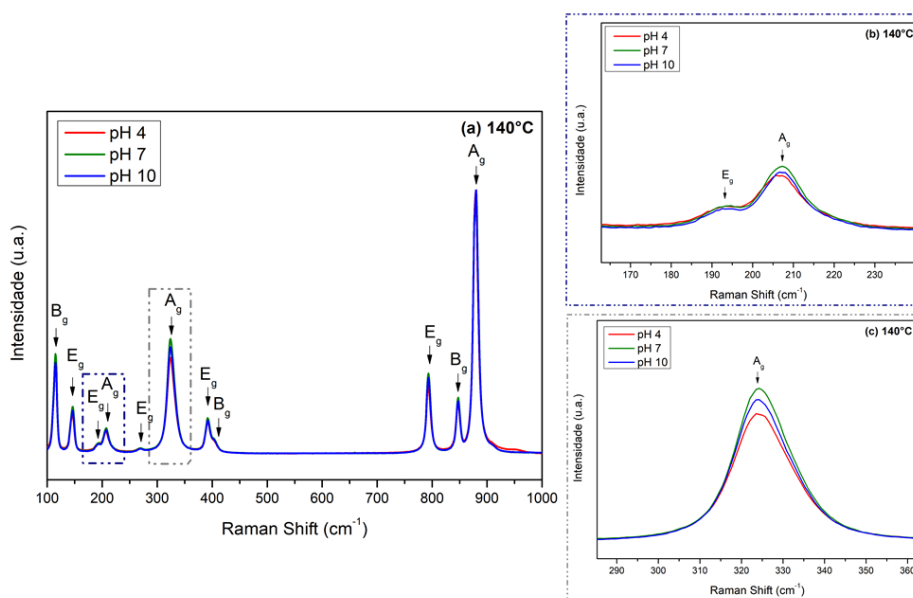


Figura 3.5 - (a) Espectroscopia Raman das amostras sintetizadas a 140°C , (b) Ampliação na região do modo vibracional entorno de 200 cm^{-1} e (c) Ampliação na região do modo vibracional entorno de 330 cm^{-1} .

O cristal de scheelita possui uma simetria tetragonal C_{4h}^6 a temperatura ambiente. A célula primitiva possui dois grupos moleculares. O $[MoO_4]^{-2}$ o qual possui fortes ligações covalentes $Mo - O$ e o segundo grupo Ca^{+2} . Logo os modos vibracionais de scheelita

podem ser divididos em dois grupos: internos e externos. Os modos internos correspondem as oscilações do grupo $[MoO_4]^{-2}$ com centro de massa imóvel, já os modos externos correspondem ao grupo dos cátions Ca^{+2} [108].

Estudos teóricos mostram que o Molibdato de Cálcio possui 26 modos ativos podendo ser representado pela equação 3.1, onde A_g , B_g e E_g são modos vibracionais ativos em Raman, os modos A e B são não degenerados e os modos E são duplamente degenerados [78].

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u. \quad (3.1)$$

Estudos mostram que os modos A_u , B_u e E_u não possuem frequências correspondentes, logo restam apenas 13 modos ativos para o Molibdato de Cálcio, sendo sete deles modos internos ($2A_g+3B_g+2E_g$) enquanto os outros seis ($1A_g +2B_g+3E_g$) são modos externos (movimento de translação e rotação entre os íons na rede) [109]. Por fim, a Equação 3.2 representa os 13 modos vibracionais ativos em Raman dos quais nossas amostras apresentam 11 modos ativos, sendo os dois inexistentes por serem de baixa intensidade e não observado com frequência.

$$\Gamma_{raman} = 3A_g + 5B_g + 5E_g. \quad (3.2)$$

3.1.2 Morfologia

Os Molibdatos de Cálcio reportados na literatura apresentaram diferentes formas, sendo que estas dependem principalmente do método de síntese que é utilizado para obtenção do material, bem como dos precursores escolhidos, promovendo assim modificações da sua forma e auto-organização/aglomeração das micro/nanopartículas [110].

As análises das imagens provenientes da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizadas nos pós de CMO mostram que ocorre a formação de mesocristais tanto para o trio de materiais sintetizados com temperatura de 100°C quanto, para os materiais sintetizados com temperatura de 140°C ambos pelo método HAM.

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram que os mesocristais de CMO são compostos de nanopartículas sendo estas com aproximadamente o mesmo diâmetro dentre elas, em torno de 100 nm, formando um aglomerado de partículas, chamados de mesocristais, estes com aproximadamente 2 μ m.

Os mesocristais podem ser considerados como uma nova classe de materiais sólidos nanoes-

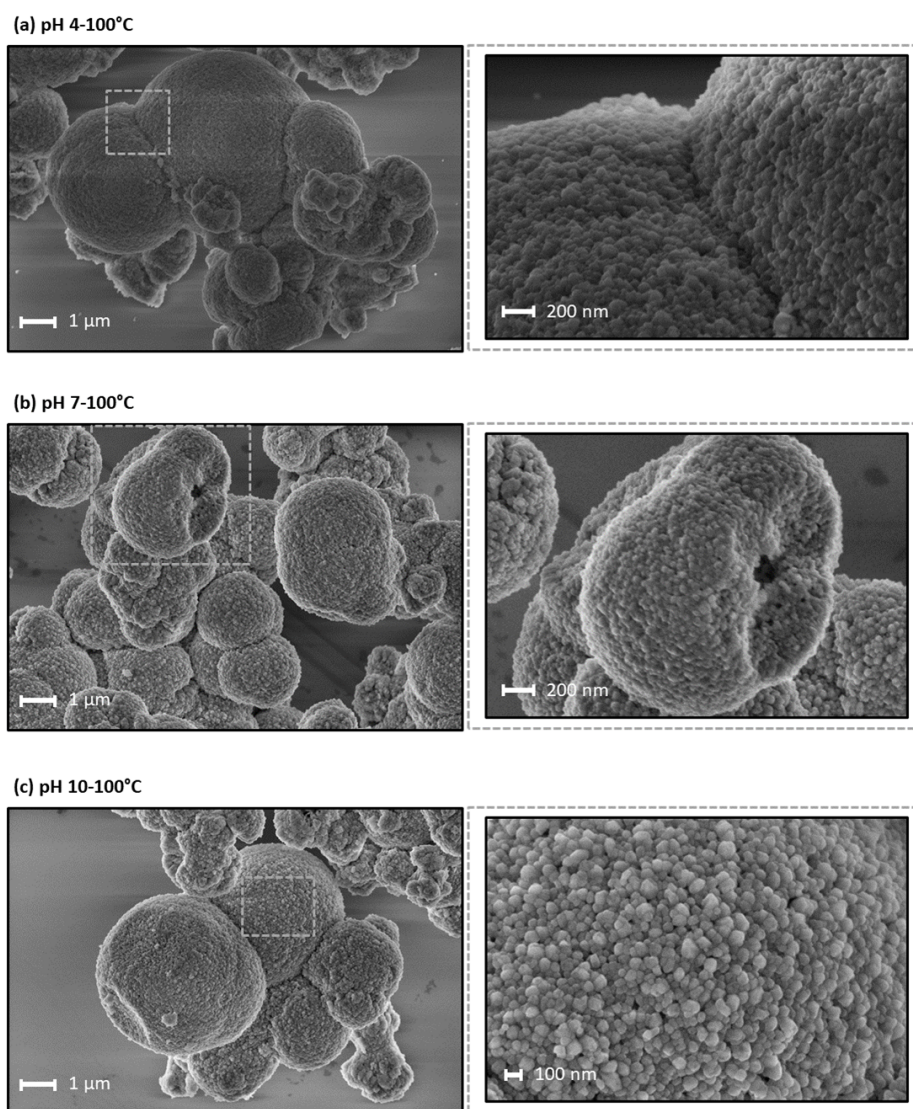


Figura 3.6 - Imagens dos pós de CMO por MEV das amostras sintetizadas pelo método HAM a 100°C. Sendo (a) a amostra de pH 4 com sua respectiva região ampliada, para melhor visualização das nanopartículas esféricas automontadas, (b) a amostra de pH 7 com sua respectiva região ampliada, para visualizar a abertura de um mesocristal possivelmente oco e (c) a amostra de pH 10 com sua respectiva região ampliada evidenciando a estrutura auto-organizada das nanoesferas.

triturados, na maioria dos casos são constituídos de nanopartículas orientadas cristalograficamente, este tipo de material quando aplicado a eletrodos possui um bom desempenho, isto está relacionado com a área de superfície e o grau de cristalinidade [111].

Em ambas as Figuras (3.6 e 3.7) podemos ver a ilustração do processo de auto-montagem das micro-esferas. Cada uma das nano-esferas se movimentam no meio líquido durante o processo de síntese, sendo o mecanismo exato desta formação ainda desconhecido. Nossa

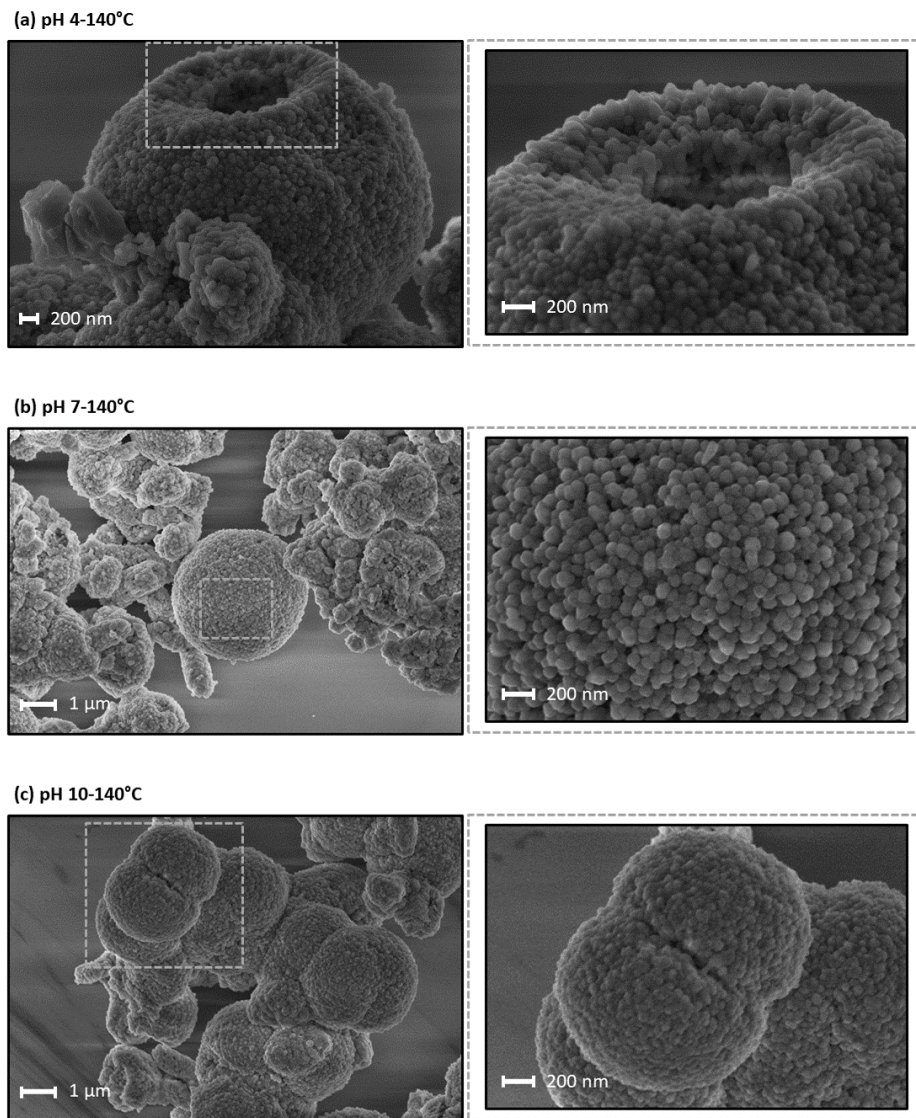


Figura 3.7 - Imagens dos pós de CMO por MEV das amostras sintetizadas pelo Método HAM a 140°C. Sendo (a) a amostra de pH 4 com sua respectiva região ampliada, para visualizar a abertura de um mesocrystal possivelmente oco, (b) a amostra de pH 7 com sua região ampliada, para melhor visualização das nanopartículas esféricas automontadas e (c) a amostra de pH 10 com sua respectiva região ampliada evidenciando a estrutura auto-organizada na junção de duas mesoesferas.

hipótese é: a já reportada movimentação das nanopartículas formadas por meio do processo de nucleação e crescimento tipo Ostwald Ripening [112] que após cristalizadas podem levar a colisões entre as nano-esferas e por possuírem sua superfície solvatada (água recobrando) podem ocorrer ligações tipo ponte de hidrogênio que unem as partículas. Como esta água de superfície é susceptível a radiação de micro-ondas devido a componente oscilante do campo elétrico, há um processo cinético de perda destas moléculas de água e formação das micro-esferas e posterior "interconexão" por meio de coalescência

orientada [113]. A coalescência orientada, aqui presente, no entanto, não é completa, portanto, apenas parte das nanopartículas se fundem. Este processo tem sua orientação cristalográfica facilitada por ocorrer em suspensão, o que permite maior probabilidade de colisões e maior mobilidade rotacional das nanoesferas. Todo este processo também é auxiliado pela presença do campo elétrico que atua diretamente sobre os momentos de dipolo do próprio material e, assim, podem promover mudanças estruturais como observadas nas difrações de Raios-X e espectroscopia Raman, e auxiliar na movimentação das nano-esferas em solução.

Nos últimos anos o estudo sobre nanocristais tornou-se um grande interesse científico. As nanopartículas fazem com que ocorra modificações das propriedades físicas do aglomerado formado. Essas propriedades incluem o confinamento quântico em materiais semicondutores, ressonância na superfície de metais e paramagnetismo em materiais magnéticos [114,115].

3.1.3 Propriedades Ópticas

As Figuras 3.8 e 3.9 mostram os gráficos indicando os valores estimados do *Band gap* óptico experimental das amostras de CMO sintetizadas pelo método HAM com variação de pH e temperatura de síntese. Os valores foram obtidos pela extrapolação da região linear da curva de absorvância, seguindo o método de Wood e Tauc [98].

Analisando o grupo de amostras sintetizadas a 100°C, Figura 3.8, observa-se que para a amostra de pH 4, Figura 3.8.(a) obteve-se um *Band gap* único e bem definido de 3,80 eV. Sendo que, este valor corresponde ao que está reportado na literatura, visto que para este tipo de medida apenas a primeira casa após a vírgula é considerada como significativa, devido ao método de cálculo. A segunda casa após a vírgula é utilizada apenas para se estimar a tendência do comportamento, ao serem realizados estudos evolutivos do *Band gap* [116, 117]. Para a amostra de pH 7, Figura 3.8.(b) ocorre o surgimento de um *Band gap* secundário, o primeiro de 4,31 eV e o segundo de 3,99 eV bem como a amostra de pH 10, Figura 3.8.(c), 4,23 eV e 4,00 eV. Deste modo, pode-se dizer que a influência do pH na síntese alterou a energia mínima necessária para o elétron "passar" da banda de valência para a banda de condução. Esta ampliação do *Band gap* deve estar relacionada com a expansão da cela unitária, pois estas modificações estruturais levam a modificações sobre a estrutura de bandas dos cristais [118]. Neste trabalho, no entanto, não observamos uma inserção de estados eletrônicos no interior do *Band gap*, mas sim uma ampliação do *Band gap*, o que em si é prejudicial a resposta fotovoltaica, visto que há faixa de máxima absorção para fora do espectro visível. Entretanto, a estrutura do duplo *gap* observada nos resultados pode ser determinante para a aplicação, funcionando

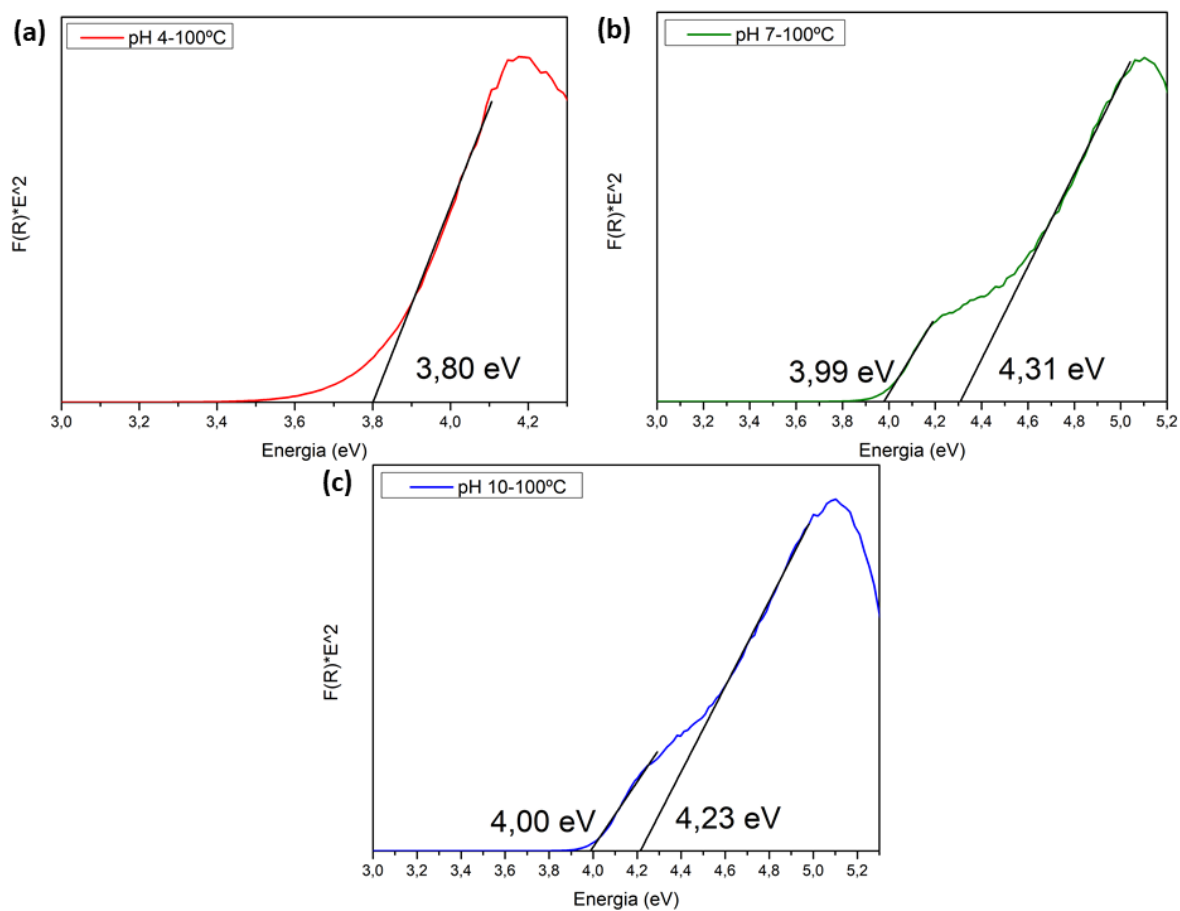


Figura 3.8 - Espectro de absorvância no UV-Visível para os pós de CMO sintetizados a 100°C. (a) pH 4, (b) pH 7 e (c) pH 10.

como um processo tipo "degrau" onde as absorções ocorrem em etapas subsequentes, por meio de transferência de cargas entre os *gaps* quando em uma estrutura de alinhamento de bandas. Neste sentido esta sendo desenvolvido um estudo em colaboração com o discente Vinícios Fonseca Hernandez, especificamente para desvendar estes processos.

De maneira semelhante ao comportamento do *Band gap* óptico experimental das amostras sintetizadas a 100°C as amostras sintetizadas as 140°C também apresentaram um comportamento de duplo *gap* para as amostras de pH 7, Figura 3.9.(b) e pH 10, Figura 3.9.(c) com os seguintes valores: (3,98 e 4,31 eV) e (4,00 e 4,31 eV), respectivamente. A amostra de pH 4 obteve um *Band gap* de 3,78 eV único e bem definido, semelhante ao da amostra sintetizada a 100°C.

A Tabela 3.2 mostra alguns resultados obtidos em trabalhos publicados na literatura. Como é possível observar, os valores obtidos para energia do *Band gap* são influenciados pelo método de síntese ou efeito das condições experimentais para obtenção do material. Como por exemplo: temperatura e tempo de síntese; variações do precursor, dentre outros.

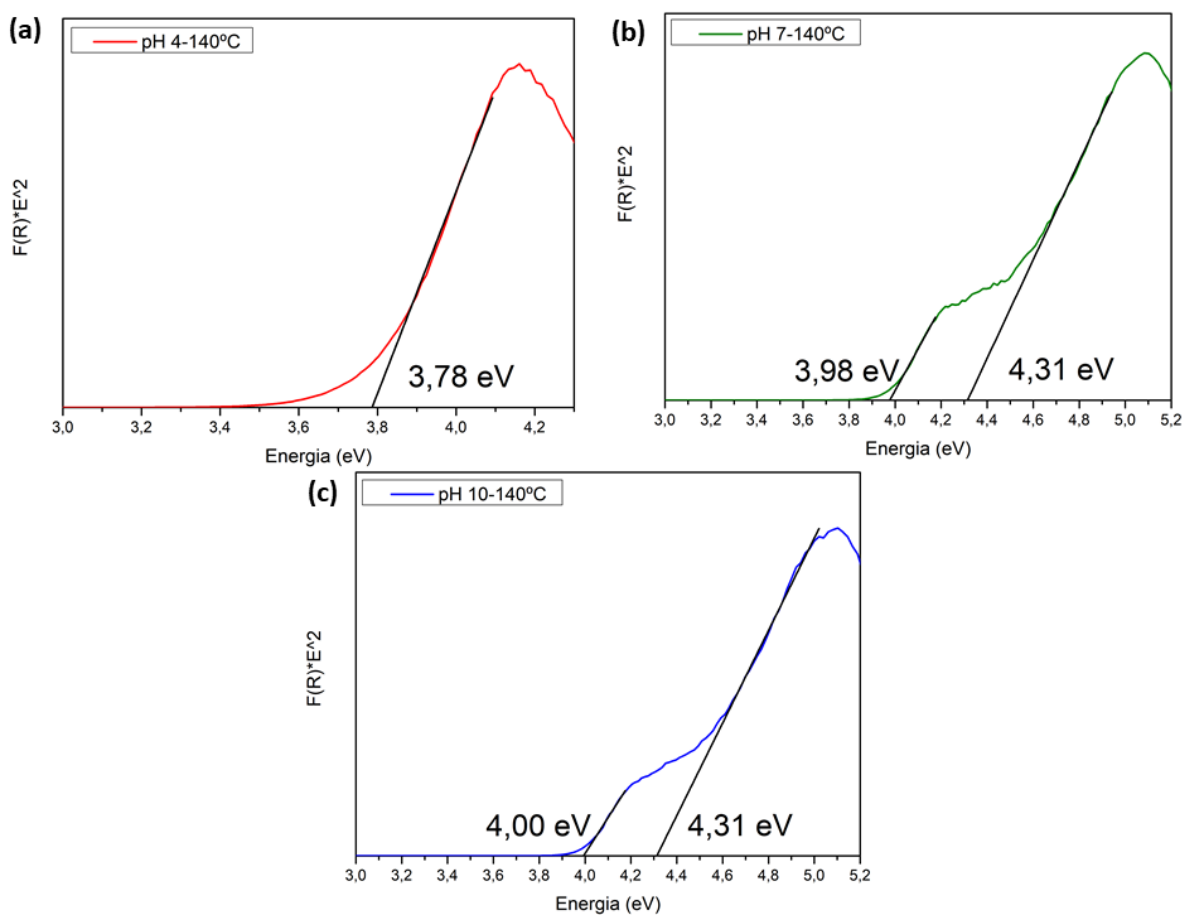


Figura 3.9 - Espectro de absorvância no UV - Visível para os pós de CMO sintetizados a 140°C. (a) pH 4, (b) pH 7 e (c) pH 10.

Tabela 3.2 - Referências dos resultados de *Band gap* com diferentes métodos de síntese para o CMO.

Método	Temperatura(°C)	E_g (eV)	Referência
Hidrotermal-Solvotermal microondas	140	3,60	Marques, V. S. [78]
Co-precipitação	220	3,80	Bayat, A. [120]
Precursor polimérico	450 - 700	2,90 - 4,70	Longo, V. M. [119]
Reação de estado sólido	870	4,16	Bakovets, V. V. [121]

Os trabalhos de Marques e Longo mostram que esta variação do *Band gap* está associada a presença de níveis intermediários de energia dentro do *Band gap* dos materiais e são diretamente dependentes do grau de ordem e desordem da rede cristalina. Então, os defeitos gerados na rede provêm das condições de síntese aplicadas para a obtenção do material podendo gerar distorções nas ligações, vacâncias de oxigênio, defeitos intrínsecos superficiais ou interfaces, dentre outros [78, 119]. Porém em nosso trabalho o surgimento de uma estrutura com dois *gaps* sugere que tais defeitos estruturais promovem mudanças mais profundas nos processos de absorção óptica.

De forma complementar os estudos de estrutura cristalina e de absorção óptica utilizam-se da técnica de Fotoluminescência (FL) para obter melhor compreensão sobre o comportamento eletrônico do grau de organização estrutural (defeitos) nos materiais. Os espectros de emissão dos Molibdatos metálicos são influenciados principalmente por transições ocorridas dentro do cluster $[MoO_4]^{-2}$, isto ocorre porque há distorções dos grupos do tetraedro causados por: diferentes ângulos entre molibdênio e oxigênio O-Mo-O; cristalinidade; defeitos superficiais; dentre outros [122], todos decorrentes do aumento do volume da célula unitária como mostrado pelo refinamento Rietveld, que ocasionam mudanças estruturais originando tais defeitos. Os defeitos também podem ocasionar o aparecimento de níveis intermediários entre a BV e a BC, criando condições favoráveis para emissão FL com temperatura ambiente [123].

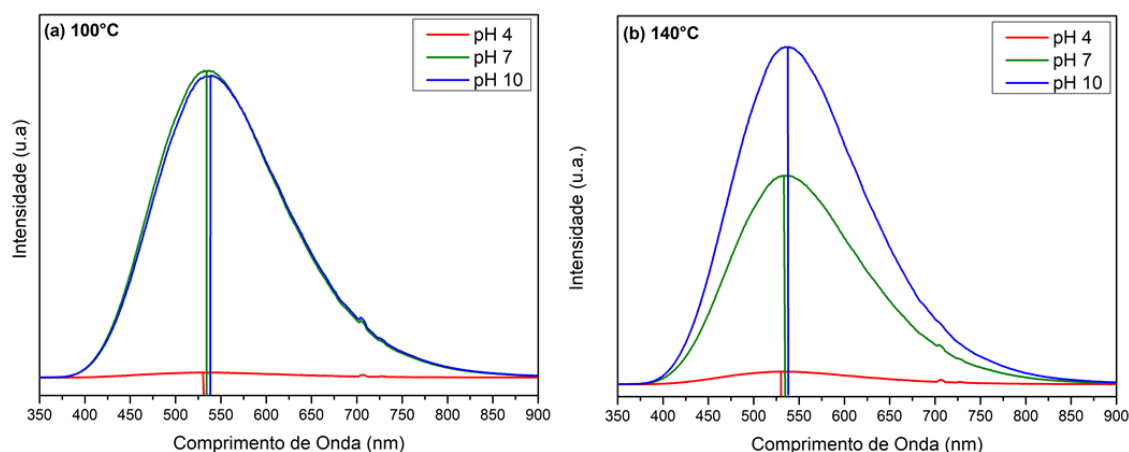


Figura 3.10 - Fotoluminescência dos pós de CMO sintetizados a temperaturas de (a) 100°C em pHs 4, 7 e 10 e (b) 140°C em pHs 4, 7 e 10.

Os espectros de FL dos pós de Molibdato de Cálcio estão apresentados na Figura 3.10. Os resultados mostram uma emissão de banda larga cobrindo o espectro visível e indo além, iniciando assim as emissões pouco antes dos 400 nm e se estendendo até acima de 800 nm.

Observar-se que existe grande diferença entre os espectros de pH 4 em relação as demais amostras, tanto para as amostras sintetizadas a 100°C, Figura 3.10.(a) quanto para as sintetizadas a 140°C, Figura 3.10.(b). Variações de intensidade de emissão comparativa menores de 100% não são consideradas diferentes, pois a emissão é dependente até mesmo da quantidade de amostra no porta amostra. Assim, variações de intensidade de emissão fotoluminescentes que correspondam ao dobro ou mais da outra, fogem deste parâmetro

e podem ser consideradas. Vale lembrar que este tipo de comparação somente pode ser realizado após a normalização dos espectros, tomando a curva mais intensa como 100% e as demais plotadas em proporções desta de acordo com a contagem de fótons obtidas pelo detector. Não utilizou-se as unidades de contagem no eixo vertical pois é mais relevante a forma e a intensidade relativa do que o sinal absoluto para o presente estudo. Assim pode-se dizer que as amostras de pH 4 não possuem luminescência, tornando-se uma forte candidata para aplicação em células solares, visto que quanto menor a luminescência menor será a recombinação do par elétron-buraco e assim maior deverá ser a fotocorrente, desde que a transferência de carga não seja prejudicada pela existência de resistências em paralelo ou na interface fotoeletrodo-contrá eletrodo.

Para as demais amostras com temperatura de síntese de 140°C, Figura 3.10.(b), ainda observa-se uma diferença de intensidade dentre elas. Como neste caso temos a intensidade da amostra de pH 10 com quase o dobro da intensidade relativa da amostra de pH 7, entendemos que a amostra de pH 10 deve ser menos propícia a aplicações que requeiram absorções ópticas para geração de fotocorrentes.

Tanto estas amostras quanto as de 100°C o pico central está localizado em 530 nm, que corresponde a 2,33 eV. Assim do ponto de vista energético é interessante ressaltar que o *Band gap* medido das amostras de com pH 7 e 10 são aproximadamente de 4,3 eV, esta faixa de energia está bem acima da faixa mostrada pela medida de fotoluminescência. Porém, há um regime de segundo *Band gap* presente nestas amostras, o que fazem reduzir a diferença de energia, este segundo *Band gap* é de 4,0 eV. Logo, a emissão luminescente nos faz crer que hajam estados intermediários localizados no *Band gap* que não se mostram determinantes para o processo de excitação, pois a energia disponível é muito maior que a energia do próprio *Band gap*, mas que pode ser acessados por meio do decaimento não radiativos ou radiativos de energia mais baixa como mostra a luminescência. Estes estados intermediários são essenciais para a aplicação em células solares.

3.2 Caracterização do filme de TiO_2

3.2.1 Caracterização Óptica

Para estudar o filme de TiO_2 depositado como *Block layer*, realizou-se a medida de transmitância, como descrito na seção metodológica, este filme serve para formar uma barreira física com a finalidade de evitar o curto-circuito na célula fotovoltaica.

Entretanto, se faz necessário estudar se existe a influência do filme na resposta fotovoltaica, para isso realizou-se a medida de transmitância no filme de FTO e no filme de FTO+ TiO_2 . A medida de transmitância pode ser utilizada para medir o quanto de luz está sendo

transmitida através de um meio ou interface, no caso dos filmes de FTO e FTO+ TiO_2 estudados ambos apresentam uma transmitância de 80% no comprimento de onda de 500 nm, ou seja 80% dos fótons da luz solar incidente sobre a superfície está sendo transmitida para o fotoeletrodo, Figura 3.11.

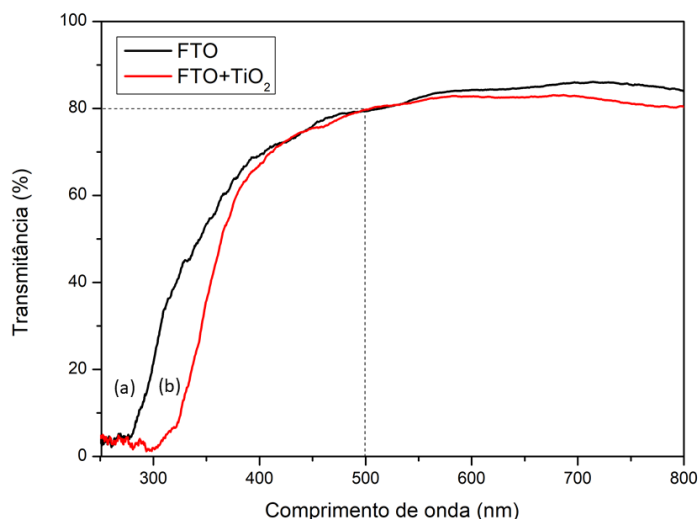


Figura 3.11 - Espectro de Transmitância. Amostras: (a) FTO e (b) FTO+ TiO_2 .

O resultado mostra que a transmitância do filme de TiO_2 está muito próxima do filme de FTO em 500 nm, isto quer dizer que a luz solar que tem seu máximo de emissão nesta região do espectro eletromagnético está sendo transmitida e atuando diretamente no fotoeletrodo de CMO, não tendo perda de luz incidida pela camada bloqueadora.

Por outro lado, ressaltamos que o substrato de FTO associado ao filme de TiO_2 apresenta absorvância deslocada para faixas de menor energia (maior comprimento de onda) em comparação ao obtido para o FTO sem o filme de TiO_2 . Porém esta absorvância não é de alta relevância, porque nesta faixa o espectro solar tem baixa eficiência de emissão como mostra a Figura 1.1. Outro aspecto é que há uma pequena perda de transmitância entre 600 e 800 nm. Neste caso a perda de transmitância é pouco influente pois o espectro solar possui pouco sinal nesta faixa espectral, sendo que parte da radiação desta faixa é em grande parte convertida em calor [124].

3.3 Caracterização Fotovoltaica das Células Solares

Nesse seção serão feitas, descrições e análises dos resultados experimentais das células fotovoltaicas. As medidas elétricas foram realizadas com um simulador solar localizado no laboratório de óptica do CCAF-UFPEL.

Diante das análises feitas anteriormente com base nas caracterizações dos pós de CMO, a amostra de pH 4, tanto para 100°C quando para 140°C, indicavam ser as principais candidatas para aplicação em fotoeletrodos de células solares, visto que estas amostras não apresentavam luminescência intensa, logo, evita-se a recombinação par elétron-buraco e também possuem *Band gap* de energia menor em relação as outras. Entretanto, as curvas J-V das duas células apresentaram comportamentos diferentes, não sendo considerado um comportamento fotovoltaico típico, como a curva da Figura 2.15.

Realizou-se duas séries de montagens das células solares, ou seja dois (02) conjuntos de seis (06) células, a primeira em novembro de 2019 e a segunda em dezembro de 2020. A principal diferença entre elas está na busca da otimização do filme de molibdato de cálcio depositado pelo método *Doctor Blade*, para isso mudou-se a concentração de etilenoglicol, triton-X100 e álcool na preparação da pasta, todos os outros processos experimentais permaneceram os mesmos, para que então fosse avaliado a influência do filme na resposta fotovoltaica das células solares.

3.3.1 Resultados da Curva J-V

As Figuras 3.12 e 3.13 mostram as respostas elétricas obtidas por este estudo para a primeira série de amostras, realizadas em novembro de 2019. Analisando as curvas sob irradiação padrão AirMass 1.5G, observa-se que as amostras de pH 4 não apresentaram um comportamento fotovoltaico típico como esperado, Figura 2.15. Entretanto, o restante das amostras foram capazes de gerar fotocorrente e os resultados de V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η estão apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3 - Resultados para V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η - CMO sintetizados a 100°C (primeira série).

100°C	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{max}(mV)$	$J_{max}(mA/cm^2)$	FF	Eficiência(η)
pH 4	474	0,075	-	0,145	-	-
pH 7	581	0,144	406	0,090	0,48	0,401
pH 10	607	0,180	435	0,110	0,45	0,491

Fazendo uma análise das amostras sintetizadas a 100°C nota-se que apesar da amostra de pH 4 não apresentar um comportamento fotovoltaico típico, ela possui a maior densidade

de corrente máxima (J_{max}) entre esse trio de amostras, com $0,145 \text{ mA/cm}^2$, já as amostras de pH 7 e pH 10 obtiveram uma densidade de corrente de $0,090 \text{ mA/cm}^2$ e $0,110 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Para a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) ocorreu um aumento em relação ao aumento do pH da síntese, $0,075 \text{ mA/cm}^2$, $0,114 \text{ mA/cm}^2$ e $0,180 \text{ mA/cm}^2$ para as amostras de pH 4, 7 e 10, respectivamente.

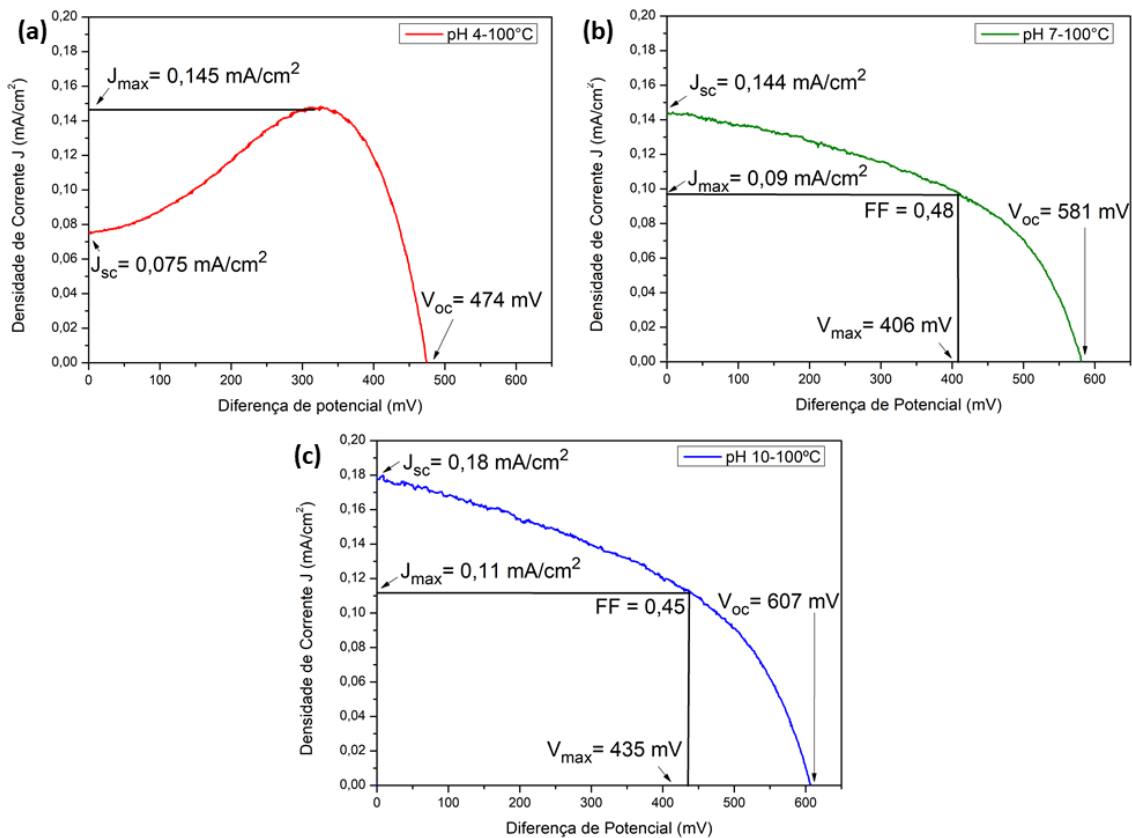


Figura 3.12 - Curva $J \times V$ das células de Molibdato de cálcio (primeira série) a 100°C. (a) comportamento anômalo pH 4, (b) e (c) comportamento típico pH 7 e 10.

A densidade de corrente máxima (J_{max}) obtida para a célula de pH 4 é maior que a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), logo, isso leva a um fator de preenchimento maior que um, sendo isso uma inconsistência. Há um efeito conhecido em transporte de corrente que pode estar acontecendo aqui. Este efeito é devido a resistência de contorno de grão, interface grão-grão, ser extremamente elevada, e assim confere uma resistência em série muito elevada. Ao passo que a diferença de potencial aumenta em direção a diferença de potencial de circuito aberto V_{oc} - eixo horizontal da Figura 3.12.(a) - a energia necessária para vencer a resistência imposta pelos contornos de grão é alcançada. Este processo claramente não é abrupto, e nem deveria ser, pois a percolação dos portadores de carga passa a ser estabelecida a cada contorno de grão, e como não necessariamente

esta resistência é homogênea, o processo é gradativo, como podemos observar para o crescimento da corrente ao passo que a diferença de potencial cresce.

Este tipo de comportamento não é um comportamento fotovoltaico típico, mas isso não quer dizer que a amostra não possa ser aplicada em sistemas fotovoltaicos. Porém ainda é demandado um estudo específico sobre tais resultados para que um novo modelo possa ser apresentado a literatura. A diferença de potencial para circuito aberto foi de 474 mV, 581 mV e 607 mV, estes resultados também foram influenciados pelo aumento do pH, quanto maior o pH da síntese do Molibdato de Cálcio maior o valor obtido em V_{oc} . Este comportamento do V_{oc} indica que a maior potencialidade de aplicação para amostras sintetizadas com pH mais elevado e que apresentam maior distorções de rede como demonstrado anteriormente nesta dissertação.

Para a amostra de pH 4, com comportamento anômalo, não é possível determinar, de forma análoga a utilizada para as demais amostras o valor da diferença de potencial máxima V_{max} sendo que o valor encontrado apenas para fins de identificação é de 323 mV, para as demais amostras os resultados são 406 mV e 435 mV, para as amostras de pH 7 e pH 10 respectivamente. Entretanto, se faz necessário obter os valores estimados para o FF e da η de cada uma das células, só assim será possível determinar se estas células apresentam valores significativos para se tornarem potencialmente aplicáveis em painéis solares. Os resultados do FF das células estão apresentados na Tabela 3.3 e estes resultados foram calculados a partir da equação 2.2, para este trio de células, o melhor FF foi obtido pela célula de pH 7 (0,48) mesmo obtendo V_{oc} e J_{sc} menores em relação a amostra de pH 10, a qual possui um fator de preenchimento de 0,45.

Vale resaltar que o fator de preenchimento máximo seria igual a um, o que não ocorre para nenhum sistema estudado até hoje. Os maiores valores de FF já encontrados estão entre 0,5 e 0,70 [125], logo nossos valores são relativamente bons. Além disso, deve-se destacar os valores de FF pois eles determinam a potência das células, o que indica que nossas células possuem resposta de potência dentro do esperado para este tipo de células de terceira geração, apenas os valores de J_{sc}/J_{max} ainda precisam crescer para que maiores eficiências sejam alcançadas. Já para o cálculo da eficiência utilizou-se a Equação 2.3, os resultados mostram que apesar da célula de pH 10 ter um FF menor do que a célula de pH 7 ela possui maior eficiência, entretanto ambas ainda são baixas. A diferença de eficiência decorre dos valores de J_{sc} e V_{oc} maiores para a amostra de pH 10, pois os mesmos compõem a relação do cálculo de eficiência.

É importante ressaltar que mesmo a amostra de pH 4 tendo apresentado este comportamento anômalo, suas fotocorrentes são as maiores registradas para as amostras sinte-

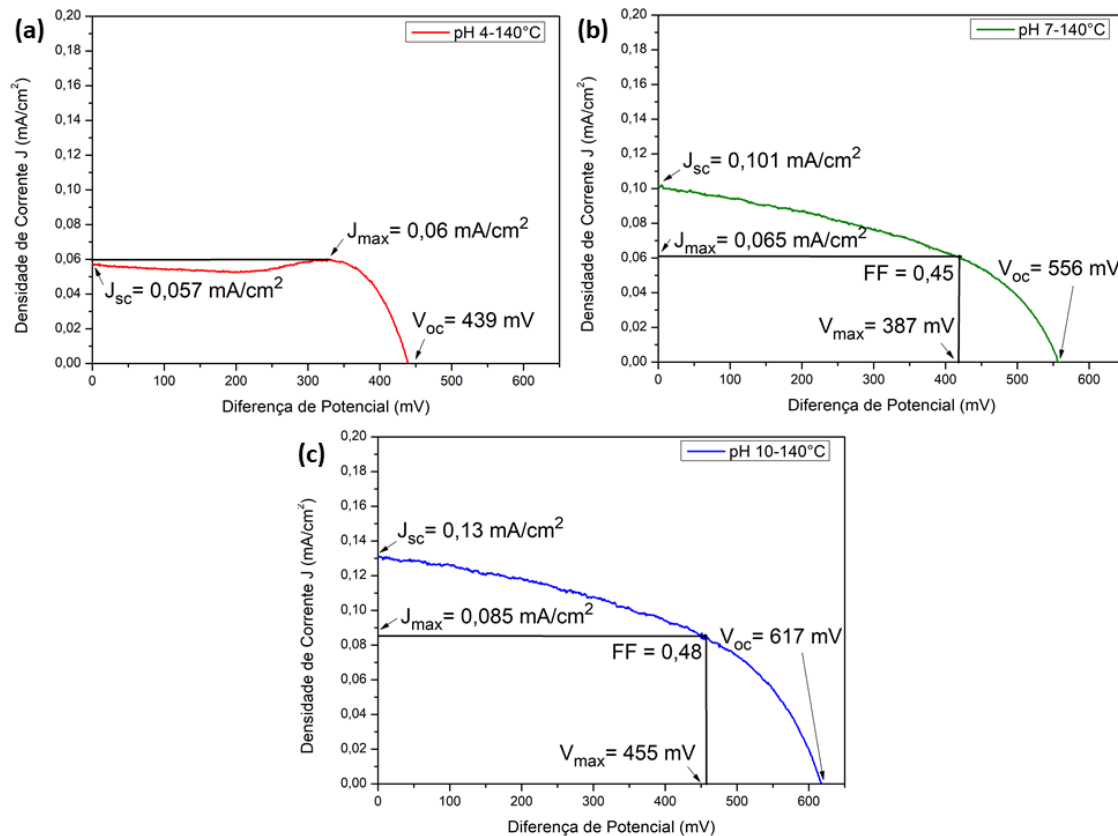


Figura 3.13 - Curva $J \times V$ das células de Molibdato de cálcio (primeira série) a 140°C. (a) comportamento anômalo pH 4, (b) e (c) comportamento típico pH 7 e 10.

tizadas a 100°C, como propomos em virtude de sua baixa fotoluminescência. Porém, se utilizarmos o V_{max} desta amostra notaremos que o valor é bem baixo e pode, então indicar, que este comportamento anômalo está levando estas células obtidas com pH 4 a 100°C para um sistema de baixa potência. Medidas de impedância podem auxiliar neste entendimento, pois fornecem as resistências equivalentes das células, porém devido a elevada resistência dos contornos de grão não obteve-se resultados que permitissem a análise das resistências equivalentes em nossos dispositivos.

A Tabela 3.4 apresenta os resultados de V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η para as amostras de Molibdato de Cálcio sintetizadas a 140°C, com os pHs de síntese de 4, 7 e 10 e aplicadas como fotoeletrodos de células solares. Para este trio de amostra observa-se que em todas as medidas ocorre um aumento conforme aumenta o pH. Entretanto, vale ressaltar que a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) de todas as amostras são menores do que das amostras sintetizadas a 100°C. Esse resultado influencia diretamente na eficiência da célula, os resultados de eficiência para as amostras de pH 7 e 10 são de 0,252 e 0,385, respectivamente, mesmo com o FF similar ao primeiro trio de amostras (100°C), podemos dizer que a eficiência da célula depende diretamente

Tabela 3.4 - Resultados para V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η - CMO sintetizados a 140°C (Primeira Série).

140°C	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{max}(mV)$	$J_{max}(mA/cm^2)$	FF	Eficiência(η)
pH 4	439	0,057	-	0,060	-	-
pH 7	556	0,101	387	0,065	0,45	0,252
pH 10	617	0,130	455	0,085	0,48	0,385

da densidade de corrente de curto circuito como já indicado pela comparação entre as amostras de pH 7 e 10 do primeiro trio (100°C).

Assim, como observado para a amostra de pH 4 a 100°C, a amostra de pH 4 a 140°C também apresenta um comportamento anômalo, menos pronunciado que a amostra de pH 4 a 100°C, porém ainda assim presente e será ainda alvo de investigações para trabalhos futuros.

Por fim, a célula que apresentou melhor eficiência em conversão de energia foi a amostra de Molibdato de Cálcio sintetizada a 100°C com pH 10. Logo em seguida a amostra sintetizada a 100°C com pH 7, as demais amostras sintetizadas a 140°C apresentaram resultados inferiores a estas. As amostras com pH 4 não apresentaram um comportamento fotovoltaico típico, logo não pode-se, neste momento, calcular a eficiência dessas amostras para fim de comparação entre as demais, pois não parece adequado o uso do mesmo modelo de análise devido às anomalias resistivas impostas provavelmente pelos contornos de grão.

A segunda série de células solares foram realizadas em dezembro de 2020, com objetivo de analisar a influência do filme de Molibdato de Cálcio como fotoeletrodo de célula solar, foram realizadas diversos testes de pasta na tentativa de otimização e uma melhor reprodutibilidade destes filmes. Alguns testes estão disponíveis no Apêndice B.

As curvas fotovoltaicas da segunda série de células solares estão apresentadas nas Figuras 3.14 e 3.15, onde, o comportamento anômalo para as amostras de pH 4, Figuras 3.14.(a) e 3.15.(a), permaneceram existentes mesmo com a mudança de alguns parâmetros da pasta. Isso quer dizer que a concentração dos aditivos usados não afetou a presença desta anomalia, tanto para a amostra sintetizada a 100°C quanto para a amostra sintetizada a 140°C, ou até por manuseio incorreto durante a montagem já que se fez presente o comportamento da anomalia na segunda série, outro aspecto importante é que a proporção da anomalia fotovoltaica decorrente das resistências de contorno de grão, são muito similares as encontradas na primeira série, sendo a de pH 4 a 100°C mais proeminente novamente que a de pH 4 a 140°C.

Tabela 3.5 - Resultados para V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η - CMO sintetizados a 100°C (Segunda Série).

100°C	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{max}(mV)$	$J_{max}(mA/cm^2)$	FF	Eficiência (η)
pH 4	436	0,038	-	0,090	-	-
pH 7	558	0,063	438	0,036	0,44	0,154
pH 10	622	0,065	438	0,042	0,45	0,181

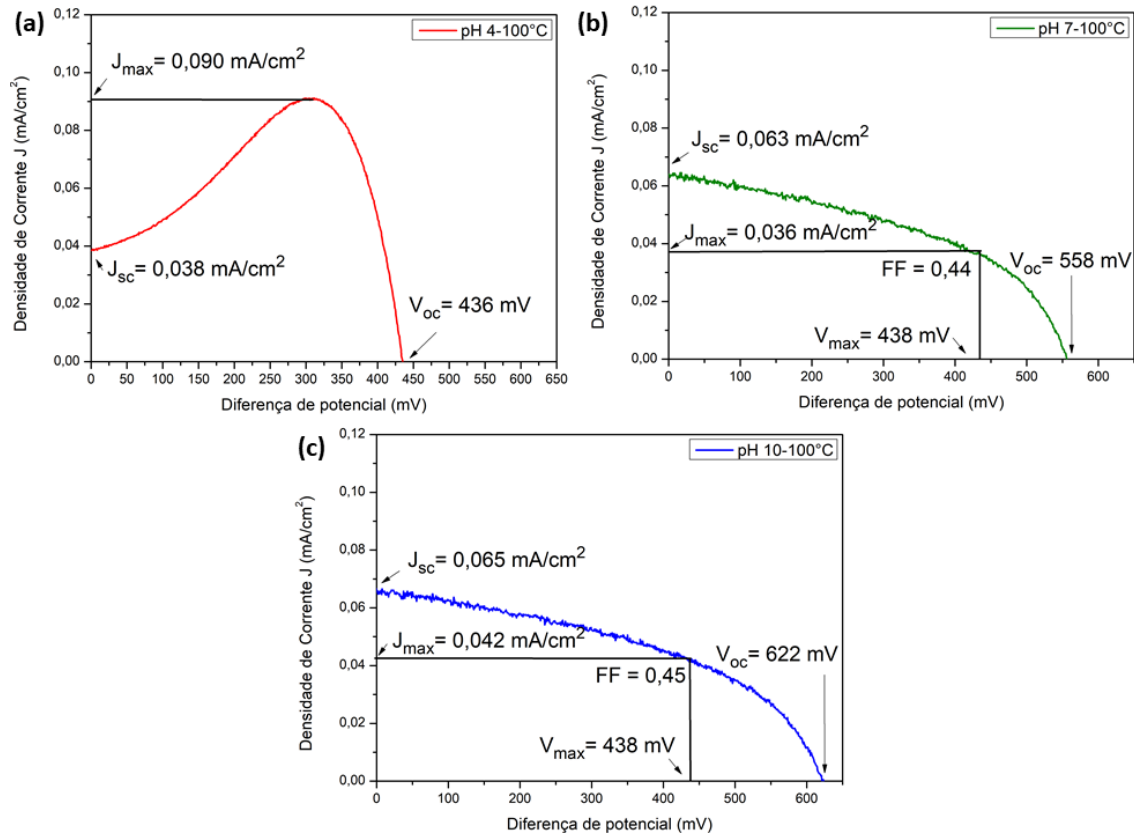


Figura 3.14 - Curva $J \times V$ das células de Molibdato de cálcio (segunda série) a 100°C. (a) comportamento anômalo pH 4, (b) e (c) comportamento típico pH 7 e 10.

Os valores obtidos a partir das medidas elétricas de V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η estão apresentados nas Tabelas 3.5 e 3.6. Analisando o primeiro trio de amostra, sintetizados a 100°C, os valores de V_{oc} para as amostras de pH 7 e 10 foram de 558 mV e 622 mV, respectivamente, estes valores são bem próximos comparando com os da primeira série de células, já os valores obtidos para J_{sc} são de 0,063 mA/cm² e 0,065 mA/cm² para as amostras de pH 7 e 10, respectivamente. Estes resultados são extremamente menores em relação aos da primeira série, logo afetando diretamente na eficiência deste grupo de amostras. Mesmo assim, a célula com amostra de pH 10 obteve melhor eficiência em relação a amostra de pH 7, comprovando o fato desta ser a melhor dentre elas.

Analisando o trio de amostras sintetizados a 140°C da segunda série de células, observa-se

Tabela 3.6 - Resultados para V_{oc} , J_{sc} , V_{max} , J_{max} , FF e η - CMO sintetizados a 140°C (Segunda Série).

140°C	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{max}(mV)$	$J_{max}(mA/cm^2)$	FF	Eficiência (η)
pH 4	426	0,056	-	0,049	-	-
pH 7	550	0,056	373	0,035	0,42	0,129
pH 10	622	0,056	437	0,034	0,42	0,146

que os valores obtidos de V_{oc} são de 550 mV e 622 mV para as amostras de pH 7 e 10, este resultados são bem próximos aos da primeira série de células, o que realmente está diminuindo é J_{sc} que são de 0,056 mA/cm^2 e 0,056 mA/cm^2 para as amostras de pH 7 e 10. Ou seja, neste caso ocorreu uma diminuição da densidade de corrente para este caso também, assim as eficiências das células são extremamente afetadas, como para o grupo sintetizado a 100°C.

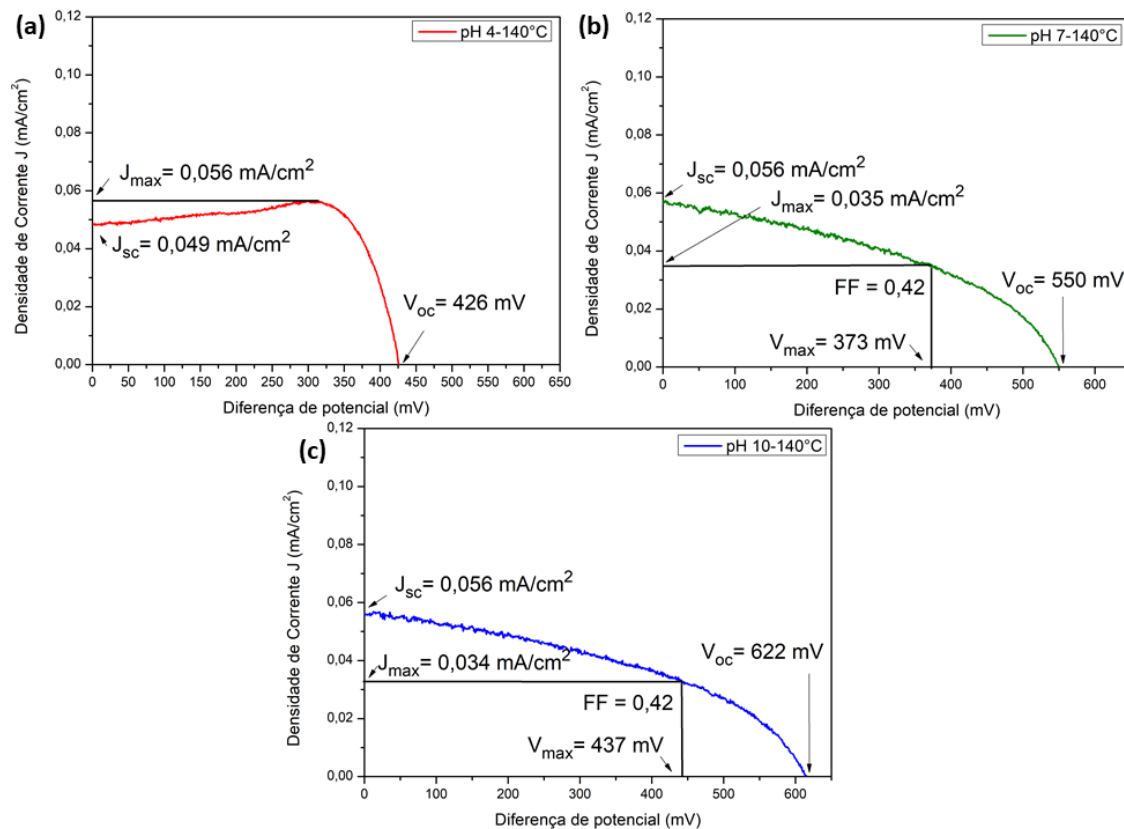


Figura 3.15 - Curva $J \times V$ das células de Molibdato de cálcio (segunda série) a 140°C. (a) comportamento anômalo pH 4, (b) e (c) comportamento típico pH 7 e 10.

A tentativa de otimização das células solares obteve de modo geral resultados inferiores as da primeira série de células montadas. A célula de Molibdato de Cálcio no qual foi sintetizado a 100°C de pH 10 obteve melhor resposta fotovoltaica para ambas as séries, o

que mostrou que este conjunto de amostra se torna a mais promissora para este tipo de aplicação, supôs-se que este resultado provavelmente tenha sido obtido pelo surgimento do segundo *band gap*, o que vem a contribuir para um número de estados disponíveis para absorção dos fótons provenientes do sol/simulador, também provavelmente a fotoluminescência tenha grande contribuição para este resultado, no entanto como esta sob um diferença de potencial, o elétron quando excitado antes de decair para sua posição de origem é injetado no circuito contribuindo assim para a fotocorrente. Este efeito portanto se deve a uma possível mobilidade eletrônica do sistema excitado. Este estudo será desenvolvido por um estudante colaborador deste projeto por meio de simulações computacionais.

As amostras de pH 4 tanto sintetizadas a 100°C quando a 140°C mostrou-se anômala para ambas as séries de células, primeira e segunda série, entretanto esta seria a mais promissora para este tipo de aplicação devido a possuir baixa fotoluminescência e um *Band gap* de 3,8 eV, mas os resultados mostram uma anomalia, que ainda necessita de mais aprimoramento para melhor entendimento deste comportamento.

4 CONCLUSÃO

Com este projeto de pesquisa aprimorou-se os conhecimentos acerca do tema de conversão de energia, por meio de processos ópticos e eletrônicos de materiais cerâmicos, através da execução de procedimentos experimentais, bem como, buscou-se compreender fisicamente os processos em questão.

Os resultados encontrados nesta dissertação de mestrado mostram grande complexidade pois a alteração do pH da síntese influenciou diretamente na resposta fotovoltaica obtida pela aplicação do material como fotoeletrodo em células solares de terceira geração, acreditamos que a resistência do contorno de grão do material seja determinante para os resultados apresentados. A amostra de pH 4, a que possui comportamento anômalo, apresentou o mesmo comportamento diante de repetidas montagem/medidas, entretanto não foi possível estimar o valor da resistência interna do material visto que medidas de impedância foram dificultadas pela resistência elevada apresentada. O melhor resultado obtido ocorreu para a amostra de pH 10-100°C a qual apresentou um fator de preenchimento de 0,45, muito próximos aos valores apresentados na literatura, no entanto a densidade de corrente do dispositivo é relativamente baixa quando comparada com a literatura, acreditamos que, do mesmo modo que a amostra de pH 4, esta possua uma grande resistência interna devido possivelmente ao contorno de grãos do material por isso apresenta resultados baixos neste quesito. Outro ponto interessante é a detecção dos estados intermediários de energia do Molibdato de Cálcio, tornando assim essencial para sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos, o papel destes estados intermediários está na substituição da utilização do corante, que para células de terceira geração é fundamental, tornando o dispositivo inorgânico e com isso evitando a degradação acelerada. Por fim, com este trabalho foi possível estudar a aplicação do Molibdato de Cálcio como fotoeletrodo de células solares e mostramos que este material é promissor para este tipo de aplicação, entretanto se faz necessário aprimorar o processo de deposição a fim de diminuir a resistência interna ocasionada pelo filme juntamente com o contorno de grão do material.

Deste modo espera-se que este trabalho tenha contribuído para a formação de recursos humanos qualificados na área de fotônica de materiais e para futuras pesquisas a serem desenvolvidas na área de energias renováveis, possibilitando assim maior eficiência e menor impacto ambiental visto que a energia solar é limpa e renovável.

A APÊNDICE

Neste apêndice apresentamos as demais curvas de refinamento Rietveld realizados neste trabalho.

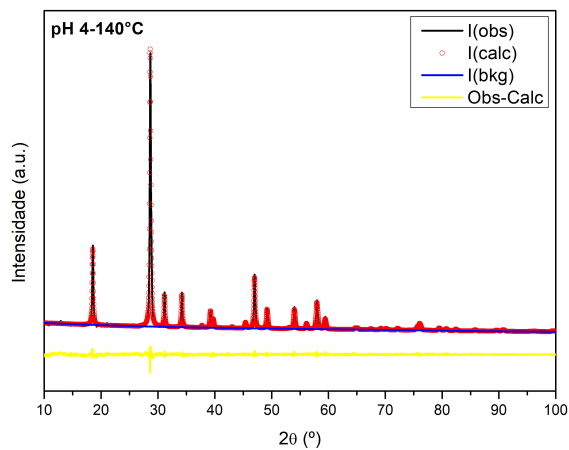


Figura A.1 - Refinamento Rietveld para a amostra de pH 4 a 140°C.

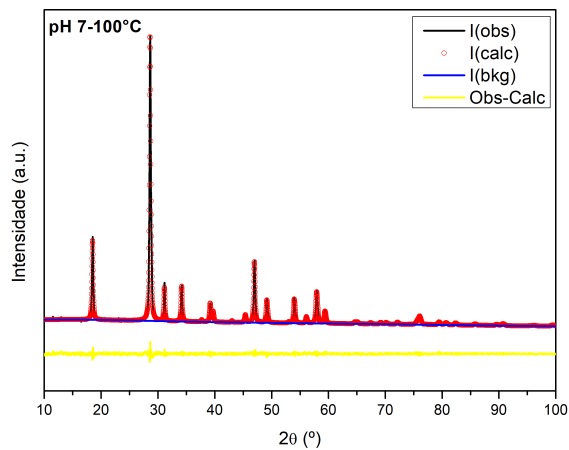


Figura A.2 - Refinamento Rietveld para a amostra de pH 7 a 100°C.

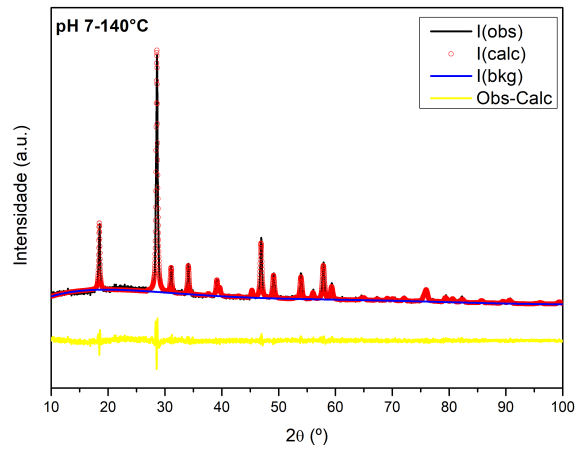


Figura A.3 - Refinamento Rietveld para a amostra de pH 7 a 140°C.

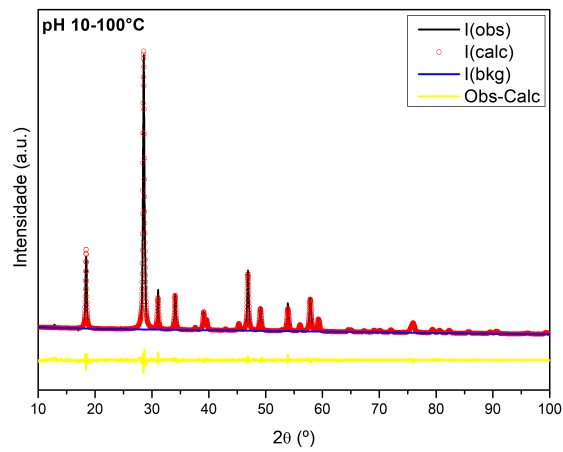


Figura A.4 - Refinamento Rietveld para a amostra de pH 10 a 100°C.

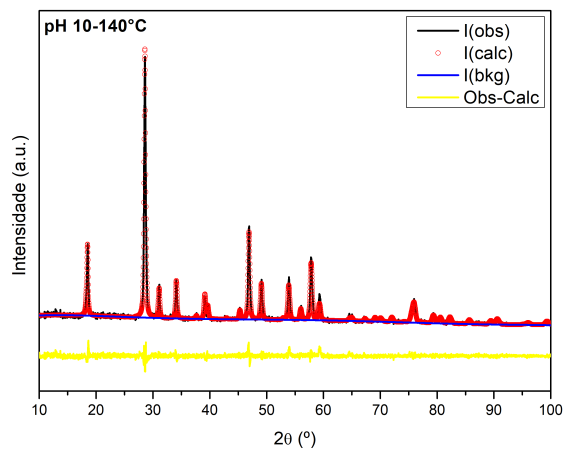


Figura A.5 - Refinamento Rietveld para a amostra de pH 10 a 140°C.

B APÊNDICE

Para o desenvolvimento dos filme de CMO das amostras sintetizadas pelo método HAM foi necessário realizar alguns testes para obtenção de filmes adequados para o preparo e montagem das células solares. Para isso, realizou-se testes com diferentes concentrações dos aditivos usados para produção dos filmes (Etilenoglicol, Triton-X100 e Álcool Etílico) e posteriormente a aplicação do eletrólito de Iodeto/Triodeto para verificar se ocorria alteração no filme. A seguir encontra-se algumas imagens dos referidos testes.

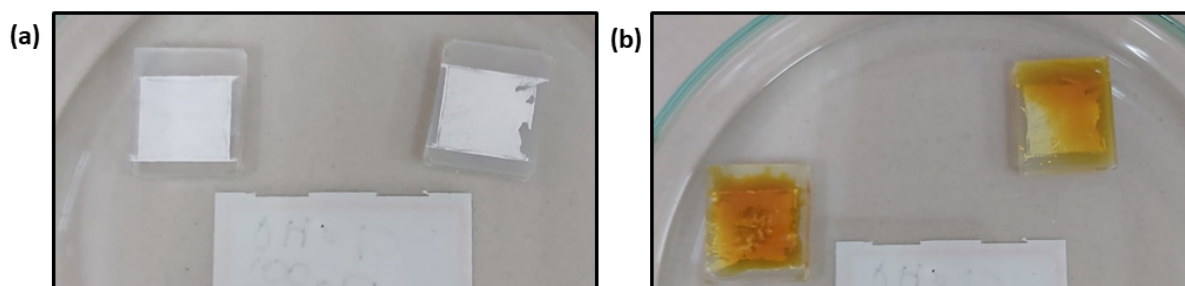


Figura B.1 - Teste de pasta para a amostra de pH 4 a 100°C. (a) filme sem eletrólito e (b) filme com eletrólito.

A Figura B.1 mostra o teste realizado para a amostra de pH 4 a 100°C. Na Figura B.1.(a) mostra os filmes obtidos, o primeiro contém apenas Etilenoglicol e Álcool Etílico na mesma proporção e o segundo Triton-X100 e Álcool Etílico também na mesma proporção. Após o gotejamento do eletrólito, Figura B.1.(b) observa-se que no primeiro ocorreu algumas fissuras, já o segundo filme é estável. Entretanto antes da montagem final desta célula realizou-se mais alguns testes.



Figura B.2 - Teste de pasta para a amostra de pH 10 a 100°C, filme com eletrólito.

A Figura B.2 mostra o teste de pasta para a amostra de pH 10-100°C já com o eletrólito. Neste caso observa-se que o segundo filme foi o que melhor se comportou perante a aplicação do eletrólito. Este filme contém a mesma proporção de Etilenoglicol, Triton-X100 e Álcool Etílico. O primeiro filme contém apenas Etilenoglicol e Álcool Etílico.

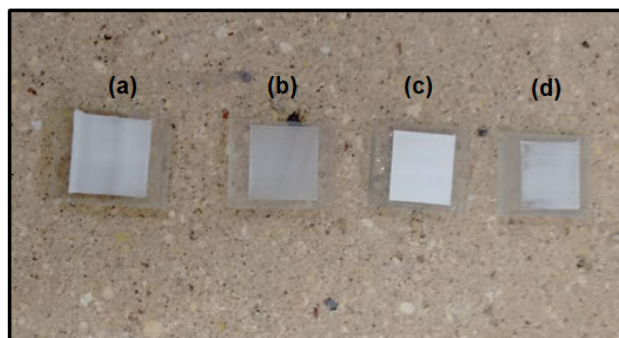


Figura B.3 - Teste de pasta para a amostra pH 10 a 140°C.

A Figura B.3 mostra o teste de pasta para a amostra de pH 10-140°C. Para a (a) utilizou-se Triton-X100 e Álcool Etílico na mesma proporção; (b) utilizou-se Etilenoglicol e Álcool Etílico na mesma proporção; (c) utilizou-se somente Álcool Etílico e (d) utilizou-se Etilenoglicol, Triton-X100 e Álcool Etílico na mesma proporção. A quantidade de material utilizado do pó de CMO permaneceu o mesmo para fins de comparação.

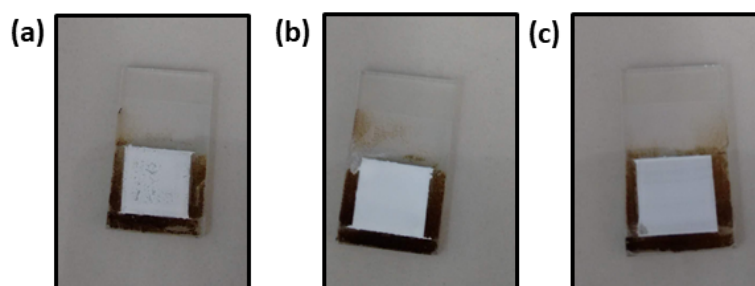


Figura B.4 - Teste de pasta para as amostra de (a)pH 4 a 100°C, (b)pH 4 a 140°C e (c)pH 7 a 100°C.

Por fim, a Figura B.4 traz a imagem de mais um teste. A Figura B.4.(a) apresenta o teste realizado para a amostra de pH 4-100°C a qual contém a mesma proporção de Etilenoglicol, Triton-X100 e Álcool Etílico. A Figura B.4.(b) é o teste realizado para a amostra de pH 4-140°C com a mesma proporção da amostra de pH 4-100°C e a Figura B.4.(c) mostra o teste realizado para a amostra de pH 7-100°C também com a mesma

proporção dos três aditivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RYU, Y.; BERRY, J. A.; BALDOCCHI, D. D. What is global photosynthesis? history, uncertainties and opportunities. **Remote Sensing of Environment**, Elsevier, v. 223, p. 95–114, 2019. 25
- [2] TOLMASQUIM, M. T. Energia renovável: hidráulica, biomassa, eólica, solar, oceânica. **Rio de Janeiro: EPE**, v. 1, n. 1, p. 10, 2016. 25
- [3] TORRES, D. G. B.; LUCA, B. H. de; MALACARNE, J. A.; SOUZA, J.; CASAROLLI, D.; SILVA, E. D. C.; GUERRA, T. Células fotovoltaicas: Desenvolvimento e as três gerações. **Revista Técnico-Científica**, n. 17, 2019. 25
- [4] PANTHI, G.; BAJAGAIN, R.; AN, Y.-J.; JEONG, S.-W. Leaching potential of chemical species from real perovskite and silicon solar cells. **Process Safety and Environmental Protection**, Elsevier, v. 149, p. 115–122, 2021. 25
- [5] CARLSON, D. E.; WRONSKI, C. R. Amorphous silicon solar cell. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 28, n. 11, p. 671–673, 1976. 25
- [6] TAO, J.; HU, X.; XUE, J.; WANG, Y.; WENG, G.; CHEN, S.; ZHU, Z.; CHU, J. Investigation of electronic transport mechanisms in Sb₂Se₃ thin-film solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 197, p. 1–6, 2019. 25
- [7] SURYANARAYANA, C.; LAKSHMANAN, A.; SUBRAMANIAN, V.; KRISHNAKUMAR, R. Preparation of thin film electrodes for electrochemical solar cells-chemical bath deposition. **Bulletin of Electrochemistry**, Central Electrochemical Research Institute, v. 2, n. 1, p. 57–58, 1986. 25
- [8] BELLA, F.; GALLIANO, S.; PIANA, G.; GIACONA, G.; VISCARDI, G.; GRÄTZEL, M.; BAROLO, C.; GERBALDI, C. Boosting the efficiency of aqueous solar cells: A photoelectrochemical estimation on the effectiveness of TiCl₄ treatment. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 302, p. 31–37, 2019. 25
- [9] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews**, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 145–153, 2003. 25
- [10] HANSEN, K.; BREYER, C.; LUND, H. Status and perspectives on 100% renewable energy systems. **Energy**, Elsevier, v. 175, p. 471–480, 2019. 25
- [11] SANTOS, G.; REIS, G. dos; ZILLES, R.; BAGNIS, D.; SOARES, G. D. A. Estudo de células solares orgânicas de heterojunção flexíveis em processo de degradação

- acelerada utilizando espectroscopia de impedância. In: **VII Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS 2018**. [S.l.: s.n.], 2020. 25
- [12] YOO, J. J.; WIEGHOLD, S.; SPONSELLER, M. C.; CHUA, M. R.; BERTRAM, S. N.; HARTONO, N. T. P.; TRESBACK, J. S.; HANSEN, E. C.; CORREA-BAENA, J.-P.; BULOVIĆ, V. et al. An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 7, p. 2192–2199, 2019. 25
- [13] YANG, S.; CHEN, S.; MOSCONI, E.; FANG, Y.; XIAO, X.; WANG, C.; ZHOU, Y.; YU, Z.; ZHAO, J.; GAO, Y. et al. Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 365, n. 6452, p. 473–478, 2019. 25
- [14] LIANG, X.; WANG, P.; TONG, F.; LIU, X.; WANG, C.; WANG, M.; ZHANG, Q.; WANG, Z.; LIU, Y.; ZHENG, Z. et al. Bias-free solar water splitting by tetragonal zircon BiVO₄ nanocrystal photocathode and monoclinic scheelite BiVO₄ nanoporous photoanode. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, p. 2008656, 2020. 25
- [15] SANI, E.; BRUGIONI, A.; MERCATELLI, L.; PARISI, D.; ZHARIKOV, E. V.; LIS, D. A.; SUBBOTIN, K. A. Yb-doped double tungstates for down-conversion applications. **Optical Materials**, Elsevier, v. 94, p. 415–422, 2019. 25
- [16] PALM, J.; PROBST, V.; KARG, F. H. Second generation cis solar modules. **Solar Energy**, Elsevier, v. 77, n. 6, p. 757–765, 2004. 25
- [17] TEIXEIRA, M. A. C. et al. Perspectivas do potencial estratégico de novos materiais alternativos ao silício para a produção de células solares fotovoltaicas. Universidade Nove de Julho, 2019. 25
- [18] GONÇALVES, H. P. Caracterização ótica e microestrutural de filmes finos de MoO₃ para aplicação em células solares orgânicas. In: **VII Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS 2018**. [S.l.: s.n.], 2020. 25
- [19] MA, J.; GUO, D. A data review on certified perovskite solar cells efficiency and IV metrics: Insights into materials selection and process scaling up. **Solar Energy**, Elsevier, v. 209, p. 21–29, 2020. 25
- [20] DIAS, R. **Conjuntura energética global**. 2018. Accessed=2020-07-24. Disponível em: <https://www.cubienergia.com/insights-demandadeenergia/>. 28

- [21] POPULATIONPYRAMID.NET. **Piramides populacionais do mundo desde 1950-2100**. 2019. Accessed=2020-09-28. Disponível em: <https://www.populationpyramid.net/pt/mundo/2040/j>. 28
- [22] PONTES, P. M. M. A Índia no século XXI: desafios de uma potência em ascensão. **Cadernos de**, p. 265, 2020. 28
- [23] MASON, C. **Uma breve história da Ásia**. [S.l.]: Editora Vozes Limitada, 2018. 28
- [24] SANTANA, J. C. S.; RIBEIRO, M. E. de O.; SOUZA, P. R. de A.; SOUZA, J. P. S. de; PERES, S. M. O uso e produção da energia limpa como método de preservação ambiental sustentável. **Epitaya E-books**, v. 1, n. 2, p. 99–111, 2020. 28
- [25] FATHONI, H. S.; SETYOWATI, A. B.; PREST, J. Is community renewable energy always just? Examining energy injustices and inequalities in rural Indonesia. **Energy Research & Social Science**, Elsevier, v. 71, p. 101825, 2021. 28
- [26] OLIVEIRA, A. M. Q.; PINHEIRO, J. G. L. Energia renovável com utilização da energia eólica. **Episteme Transversalis**, v. 11, n. 1, 2020. 28
- [27] MACIEL, L. L. L. Biomassa: uma fonte renovável para geração de energia elétrica no Brasil. **Revista de trabalhos acadêmicos-universo campos dos goytacazes**, v. 1, n. 13, 2020. 28
- [28] GIELEN, D.; BOSHELL, F.; SAYGIN, D.; BAZILIAN, M. D.; WAGNER, N.; GORINI, R. The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Reviews**, Elsevier, v. 24, p. 38–50, 2019. 28
- [29] CUNHA, E. A. A.; SIQUEIRA, J. A. C.; NOGUEIRA, C. E. C.; DINIZ, A. M. Aspectos históricos da energia eólica no Brasil e no mundo. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 4, 2019. 28
- [30] MOREIRA, I. R.; ROCHA, M. G.; BELLONI, M.; PUGLIA, V. de M.; SANCHEZ, R. de B. Energia fotovoltaica e eólica no Brasil. **Caleidoscópio**, v. 11, n. 1, p. 51–55, 2020. 28
- [31] TEIXEIRA, R. S. S.; BARCELOS, C. A.; MARTINS, M. T. B.; MOLINARI, H. B. C.; JR, N. P.; FERREIRA-LEITÃO, V.; BON, E. P. Biomassa como fonte de energia renovável. 28
- [32] VIEIRA, A. P. de A.; GALVARRO, S. F. S. Produção do biodiesel a partir do óleo de soja residual. **ANAIS SIMPAC**, v. 10, n. 1, 2019. 28

- [33] BEZERRA, F. D. Energia solar. Banco do Nordeste do Brasil, 2020. 28
- [34] BOFF, S. O.; BOFF, V. A. Inovação tecnológica em energias renováveis no brasil como imperativo da solidariedade intergeracional. **Revista de Direito Econômico e Socioambiental**, Editora Universitária Champagnat-PUCPress, v. 8, n. 2, p. 282–302, 2017. 28
- [35] ENERGIA, M. de Minas e. **Conjuntura Energética Global**. 2020. Accessed=2020-07-26. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/78404/0/Apresenta%C3%A7%C3%A3o+PDE+2029+-+REIVE+BARROS/e6df4e97-f42f-9214-e24f-e122b4e0863d>. 28
- [36] RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics, Vol. 1**. [S.l.]: John Wiley, 1988. 29
- [37] NOGUEIRA, A. F. et al. Células solares de gratzel com eletrólito polimerico. [sn], 2001. 29
- [38] GÓMEZ, J.; CARLESSO, F.; VIEIRA, L.; SILVA, L. D. A irradiância solar: conceitos básicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 40, n. 3, 2018. 29
- [39] PAIVA, E. C. Energia solar, no topo da atmosfera, ao nível do solo e simulações. 29
- [40] BRITO, S. d. S. Centro de referência para energia solar e eólica. **CRESESB Informe-Rio de Janeiro**, v. 12, n. 13, p. 3, 2008. 29
- [41] HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010. 30
- [42] CRISTIAN, D. F. **Célula Fotovoltaica ZnO@ZnS Core@Shell, Obtida a partir de Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas**. [S.l.]: Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Pelotas Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Pelotas, 2017. 17, 30
- [43] BECQUEREL, A.-E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. **CR Acad. Sci**, v. 9, n. 145, p. 1, 1839. 30
- [44] ADAMS, W. G.; DAY, R. E. The action of light on selenium. **Proceedings of the Royal Society of London**, The Royal Society London, v. 25, n. 171-178, p. 113–117, 1877. 30

- [45] VALLÊRA, A. M.; BRITO, M. C. Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta de Física**, v. 1, n. 2, p. 17, 2006. 30
- [46] GREEN, M. A. Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 13, n. 5, p. 447–455, 2005. 31
- [47] PERLIN, J. **Silicon solar cell turns 50**. [S.l.], 2004. 31
- [48] PRINCE, M. Silicon solar energy converters. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 26, n. 5, p. 534–540, 1955. 31
- [49] BRUGGEMAN, G.; BISHOP, G.; HARTT, W. Coincidence and near-coincidence grain boundaries in hcp metals. In: **The nature and behavior of grain boundaries**. [S.l.]: Springer, 1972. p. 83–122. 31
- [50] GROVENOR, C. Grain boundaries in semiconductors. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 18, n. 21, p. 4079, 1985. 31
- [51] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido. Oitava Edição**. [S.l.]: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006. 17, 31, 32, 44, 45
- [52] RODRIGUES, C. G.; FERRACIOLI, R. T. Mobilidade anisotrópica no semicondutor 6H-SiC. **Tecnia**, v. 5, n. 1, p. 213–240, 2020. 32
- [53] ZHANG, L.; CIFTJA, A. Recycling of solar cell silicon scraps through filtration, part i: Experimental investigation. **Solar energy materials and solar cells**, Elsevier, v. 92, n. 11, p. 1450–1461, 2008. 32
- [54] MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia solar fotovoltaica: uma breve revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 126–143, 2015. 32, 33
- [55] KRASIKOV, D. N.; KNIZHNIK, A. A.; GAVRIKOV, A. V.; POTAPKIN, B. V. Study of optimization options for second generation solar cell materials by multilevel modeling. **Modern Electronic Materials**, Elsevier, v. 2, n. 3, p. 66–69, 2016. 32
- [56] KIM, J.-H.; KIM, M. K.; GADISA, A.; STUARD, S. J.; NAHID, M. M.; KWON, S.; BAE, S.; KIM, B.; PARK, G. S.; WON, D. H. et al. Morphological–electrical property relation in Cu (In, Ga)(S, Se) 2 solar cells: Significance of crystal grain growth and band grading by potassium treatment. **Small**, Wiley Online Library, v. 16, n. 48, p. 2003865, 2020. 32
- [57] SHAH, A. Amorphous silicon solar cells. In: **Solar Cells and Modules**. [S.l.]: Springer, 2020. p. 139–161. 32

- [58] KIBRIA, M. T.; AHAMMED, A.; SONY, S. M.; HOSSAIN, F.; ISLAM, S. A review: Comparative studies on different generation solar cells technology. In: **Proc. of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh**. [S.l.: s.n.], 2014. p. 51–53. 32
- [59] MOHAMED, H. Optimized conditions for the improvement of thin film CdS/CdTe solar cells. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 589, p. 72–78, 2015. 33
- [60] ELY, F.; SWART, J. W. Energia solar fotovoltaica de terceira geração. **Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos ou Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos (IEEE), O Setor Elétrico**, ed, v. 105, p. 138–139, 2014. 33
- [61] KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009. 33
- [62] YANG, H.; LI, P.; ZHANG, J.; LIN, Y. TiO₂ compact layer for dye-sensitized SnO₂ nanocrystalline thin film. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 147, p. 366–370, 2014. 33
- [63] BURKE, A.; ITO, S.; SNAITH, H.; BACH, U.; KWIATKOWSKI, J.; GRÄTZEL, M. The function of a TiO₂ compact layer in dye-sensitized solar cells incorporating planar organic dyes. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 8, n. 4, p. 977–981, 2008. 33
- [64] O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991. 34
- [65] GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, ACS Publications, v. 44, n. 20, p. 6841–6851, 2005. 17, 34, 35
- [66] RIBEIRO, F. d. A. S.; JUNIOR, M. M. da S.; DUARTE, C. R.; SILVA, R. C. da; MARQUES, V. de S. Síntese de cristais de Ca (0, 5) Sr (0, 5) MoO₄ via método de coprecipitação e processamento em forno micro-ondas hidrotermal: estudo estrutural e fotoluminescente. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e679119592–e679119592, 2020. 35
- [67] CAMPOS, A. B. Preparação e caracterização de pós cerâmicos de Ca (Mo, W) O₄ obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2007. 35

- [68] YOON, J.-W.; RYU, J. H.; SHIM, K. B. Photoluminescence in nanocrystalline MMoO_4 (M= Ca, Ba) synthesized by a polymerized complex method. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 127, n. 2-3, p. 154–158, 2006. 35
- [69] MOURA, J. V. B.; MELO, E. A. O.; LIMA, C. L.; FREIRE, P. d. T. C. Photocatalytic activity of molybdates: a technological prospecting. **Revista GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 10, n. 1, p. 5302–5313, 2020. 35
- [70] BOTELHO, G. L. G. T. et al. Efeito de diferentes solventes nas propriedades fotoluminescentes do CaMoO_4 . Universidade Federal de São Carlos, 2013. 35
- [71] NAJAFVANDZADEH, N.; LÓPEZ-MORENO, S.; ERRANDONEA, D.; PAVONE, P.; DRAXL, C. First-principles study of elastic and thermal properties of scheelite-type molybdates and tungstates. **Materials Today Communications**, Elsevier, p. 101089, 2020. 35
- [72] KVALVIK, J. N.; HANSEN, P.-A.; NILSEN, O. Design of experiments approach to luminescent CaMoO_4 by atomic layer deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, American Vacuum Society, v. 38, n. 5, p. 052408, 2020. 36
- [73] SLEIGHT, A. Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, International Union of Crystallography, v. 28, n. 10, p. 2899–2902, 1972. 36
- [74] LIU, J.; LIU, K.; GAO, H.; LIU, Y.; YANG, C.; LIU, Z. Synthesis and luminescence properties of CaMoO_4 : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 26, n. 5, p. 3380–3383, 2015. 36, 37
- [75] SUN, Y.; LI, C.; ZHANG, Z.; MA, X.; WANG, L.; WANG, Y.; SONG, M.; MA, P.; JIANG, L.; GUO, Y. Persimmon-like CaMoO_4 micro/nanomaterials: A rapid microwave-assisted fabrication, characterization, and the growth mechanism. **Solid State Sciences**, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 219–224, 2012. 36
- [76] DING, Y.; LIU, J.; ZHU, Y.; NIE, S.; WANG, W.; SHI, J.; MIU, Y.; YU, X. Brightly luminescent and color-tunable CaMoO_4 : Re^{3+} (RE= Eu, Sm, Dy, Tb) nanofibers synthesized through a facile route for efficient light-emitting diodes. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 53, n. 7, p. 4861–4873, 2018. 36
- [77] MIKHAYLOVSKAYA, Z. A.; ABRAHAMS, I.; PETROVA, S. A.; BUYANOVA, E.; TARAKINA, N. V.; PIANKOVA, D. V.; MOROZOVA, M. V. Structural, photocatalytic and electroconductive properties of bismuth-substituted CaMoO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 291, p. 121627, 2020. 36

- [78] MARQUES, V.; CAVALCANTE, L.; SCZANCOSKI, J.; ALCÂNTARA, A.; ORLANDI, M. O.; MORAES, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; LI, M. S.; SANTOS, M. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO_4 crystals and their optical properties. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 10, n. 11, p. 4752–4768, 2010. 36, 66, 71
- [79] MILLER, W.; SMITH, C.; MACKENZIE, D.; EVANS, K. Negative thermal expansion: A review. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 44, n. 20, p. 5441–5451, 2009. 36
- [80] BARENDSSWAARD, W.; WAALS, J. V. D. The photo-excited triplet state of CaMoO_4 : A 60–80 ghz epr study at 1·2 k. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 59, n. 2, p. 337–353, 1986. 36
- [81] MICKENS, M.; ASSEFA, Z.; KUMAR, D. Tunable white light-emission of a $\text{CaW}^{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$: Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} phosphor prepared by a pechini sol–gel method. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, Springer, v. 63, n. 1, p. 153–161, 2012. 37
- [82] SHARMA, S.; DUTTA, S.; SOM, S.; MANDAL, P. CaMoO_3 : Dy^{3+} , K^+ near white light emitting phosphor: structural, optical and dielectric properties. **Journal of Materials Science & Technology**, Elsevier, v. 29, n. 7, p. 633–638, 2013. 37
- [83] KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, Pergamon, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992. 38
- [84] GONG, Q.; QIAN, X.; MA, X.; ZHU, Z. Large-scale fabrication of novel hierarchical 3d CaMoO_4 and SrMoO_4 mesocrystals via a microemulsion-mediated route. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 6, n. 8, p. 1821–1825, 2006. 38
- [85] VOLANTI, D. P. Morfologias de óxido de cobre (ii) na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2011. 38
- [86] MOREIRA, M. L.; LONGO, V. M.; JR, W. A.; FERRER, M. M.; ANDRES, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of SrTiO_3 nanospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 46, p. 24792–24808, 2012. 38

- [87] MOREIRA, C. D. F. M. M. F. C. W. R. E. C. M. L. T. G. S. C. M. J. P. P. L. G. J. R. D. C. M. L. The dependence of photovoltaic parameters concerning to ZnS grown on ZnO (1011). **New Journal of Chemistry**, v. 44, p. 20600–20609, 2020. 39
- [88] LILGE, T. S.; STIGGER, A. R. das N.; FERNANDES, C. D.; GULARTE, L. T.; RAUBACH, C. W.; CAVA, S. da S.; JARDIM, P. L. G.; VALERIO, M. E. G.; MOREIRA, M. L. Increase of voc using heterojunctions of BaTiO₃ without sensitization. **Ceramics International**, Elsevier, v. 46, n. 4, p. 4907–4913, 2020. 39, 49, 50
- [89] YOUNG, H.; IV, R. F. **Física IV: Ótica e física moderna. v. 4.** [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC, 2009. 44
- [90] JANSSENS, K. **X-ray based methods of analysis.** [S.l.]: Elsevier BV Amsterdam, 2004. 44
- [91] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969. 44
- [92] THOMPSON, P.; COX, D.; HASTINGS, J. Rietveld refinement of debye–scherrer synchrotron x-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1987. 44
- [93] FINGER, L.; COX, D.; JEPHCOAT, A. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 27, n. 6, p. 892–900, 1994. 44
- [94] STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999. 44
- [95] SMITH, E.; DENT, G. **Modern raman spectroscopy: a practical approach.** Wiley Online Library, 2005. 45
- [96] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966. 46
- [97] TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968. 46
- [98] WOOD, D.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972. 46, 69

- [99] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007. 47
- [100] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 34, n. 4, p. 1–9, 2012. 48
- [101] ZRIBI, A.; FORTIN, J. **Functional thin films and nanostructures for sensors: synthesis, physics and applications**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009. 17, 48, 49
- [102] BERNI, A.; MENNIG, M.; SCHMIDT, H. Doctor blade. In: **Sol-gel technologies for glass producers and users**. [S.l.]: Springer, 2004. p. 89–92. 51
- [103] LI, H.; WU, K.; LIM, J.; SONG, H.-J.; KLIMOV, V. I. Doctor-blade deposition of quantum dots onto standard window glass for low-loss large-area luminescent solar concentrators. **Nature Energy**, Nature Publishing Group, v. 1, n. 12, p. 1–9, 2016. 51
- [104] THEERTHAGIRI, J.; SENTHIL, A. R.; MADHAVAN, J.; MAIYALAGAN, T. Recent progress in non-platinum counter electrode materials for dye-sensitized solar cells. **ChemElectroChem**, WILEY-VCH Verlag Weinheim, v. 2, n. 7, p. 928–945, 2015. 53
- [105] HAUCH, A.; GEORG, A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 46, n. 22, p. 3457–3466, 2001. 54
- [106] GULARTE, L. T. **Síntese de TiO₂ utilizando solvotermal assistido por micro-ondas para aplicação em célula solar DSSC**. [S.l.]: Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Pelotas Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Pelotas, 2016. 17, 18, 56, 60
- [107] QI, B.; WANG, J. Fill factor in organic solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 23, p. 8972–8982, 2013. 60
- [108] BASIEV, T.; SOBOL, A.; VORONKO, Y. K.; ZVEREV, P. Spontaneous raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for raman lasers. **Optical Materials**, Elsevier, v. 15, n. 3, p. 205–216, 2000. 66
- [109] SARANTOPOULOU, E.; RAPTIS, C.; VES, S.; CHRISTOFILOS, D.; KOUROUKLIS, G. Temperature and pressure dependence of raman-active phonons of CaMoO₄: an anharmonicity study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 14, n. 39, p. 8925, 2002. 66

- [110] ALMEIDA, C. R. **Síntese e Caracterização das propriedades fotoluminescentes do CaMoO_4 dopado com terras raras obtidos pela técnica de spray pirólise ultrassônica.** [S.l.]: Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio grande do Norte Doutor em Engenharia Mecânica, Natal-RN, 2017. 66
- [111] ZHOU, L.; O'BRIEN, P. Mesocrystals- properties and applications. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 3, n. 5, p. 620–628, 2012. 67
- [112] VOORHEES, P. W. The theory of ostwald ripening. **Journal of Statistical Physics**, Springer, v. 38, n. 1, p. 231–252, 1985. 68
- [113] PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 281, n. 5379, p. 969–971, 1998. 69
- [114] ZHOU, L.; O'BRIEN, P. Mesocrystals: a new class of solid materials. **Small**, Wiley Online Library, v. 4, n. 10, p. 1566–1574, 2008. 69
- [115] ROHINI, R.; SUGUMARAN, C. P. Enhancement of electro-thermal characteristics of micro/nano zno based surge arrester. **Journal of Electrical Engineering & Technology**, Springer, v. 16, n. 1, p. 469–481, 2021. 69
- [116] BOTELHO, G.; NOGUEIRA, I.; MORAES, E.; LONGO, E. Study of structural and optical properties of CaMoO_4 nanoparticles synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 183, p. 110–120, 2016. 69
- [117] LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; PARIS, E. C.; SCZANCOSKI, J. C.; PIZANI, P. S.; LI, M. S.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hierarchical assembly of CaMoO_4 nano-octahedrons and their photoluminescence properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 13, p. 5207–5219, 2011. 69
- [118] MOREIRA, M.; MAMBRINI, G.; VOLANTI, D.; LEITE, E.; ORLANDI, M.; PIZANI, P.; MASTELARO, V.; PAIVA-SANTOS, C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO_3 nanoparticles. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 20, n. 16, p. 5381–5387, 2008. 69
- [119] LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T. d.; CAMPOS, A. B.; ESPINOSA, J. W.; HERNANDES, A. C.; TAFT, C.; SAMBRANO, J. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and

- disordered powders of calcium molybdate. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 112, n. 38, p. 8920–8928, 2008. 71
- [120] BAYAT, A.; MAHJOUB, A. R.; AMINI, M. M. Synthesis of high crystalline hierarchical self-assembled MMoO_4 (M= Ca, Sr and Ba) super structures: Having hydrophilic surfaces and obvious red-shifted photoluminescence behavior. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 223, p. 583–590, 2019. 71
- [121] BAKOVETS, V.; YUSHINA, I.; ANTONOVA, O.; ZOLOTOVA, E. Bandgap-width correction for luminophores CaMoO_4 and CaWO_4 . **Optics and Spectroscopy**, Springer, v. 123, n. 3, p. 399–403, 2017. 71
- [122] THONGTEM, T.; KUNGWANKUNAKORN, S.; KUNTALUE, B.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 506, n. 1, p. 475–481, 2010. 72
- [123] BOTELHO, G. L. G. T. **Efeito de Diferentes Solventes nas Propriedades Fotoluminescentes do CaMoO_4** . [S.l.]: Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2013. 72
- [124] BAO, L.-h.; LIU, Z.-h. Near-infrared absorption photothermal conversion polyurethane film for energy storage. **Journal of Polymer Research**, Springer, v. 28, n. 1, p. 1–10, 2021. 74
- [125] GUPTA, D.; MUKHOPADHYAY, S.; NARAYAN, K. Fill factor in organic solar cells. **Solar Energy Materials and solar cells**, Elsevier, v. 94, n. 8, p. 1309–1313, 2010. 77