

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA**

Gabriela de Paula Oliveira

**Nanopartículas recobertas com óxidos aplicadas em espectroscopias intensificadas por
superfícies e células solares**

**Juiz de Fora
2019**

Gabriela de Paula Oliveira

**Nanopartículas recobertas com óxidos aplicadas em espectroscopias
intensificadas por superfícies e células solares**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química, da Universidade
Federal de Juiz de Fora como requisito parcial
a obtenção do grau de Mestre em Química.
Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Professor Doutor Gustavo Fernandes Souza Andrade

Coorientador: Professor Doutor Marcos José Leite Santos (UFRGS)

Juiz de Fora

2019

Dedico este trabalho ao meu filho Matheus, por deixar a minha vida mais colorida e muito mais alegre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda sabedoria, força, proteção e pelas oportunidades que me proporcionou.

Aos meus pais, Marta e Cleber, por sempre me apoiarem, incentivarem, por serem o meu porto seguro, por todo amor e carinho, por sempre acreditarem no meu potencial, por não medirem esforços para me ajudar e me fazer feliz, sem vocês nada seria possível. Obrigada por tudo. Aos meus irmãos, Márcio e Marcela por sempre me apoiarem, por todo carinho e companheirismo de irmãos.

Ao meu filho, Matheus, meu presente divino, que me ensinou tanto, me ensinou a aproveitar mais o tempo, me ensinou o que é importante na vida, me deu mais forças para trabalhar, mesmo depois de uma noite mal dormida, e a seguir os meus sonhos. Tudo é por você, sua chegada completou a minha vida e deixa todos os meus dias incrivelmente melhores, você é a minha motivação e inspiração, obrigada por cada carinho, beijo, amor e por ser a minha luz e a minha alegria.

Ao Linus, meu companheiro de vida, de laboratório, que trilha todos os caminhos ao meu lado, por todo apoio, amor, carinho, paciência, incentivo, discussões sobre o trabalho, sobre química, por ter lavado minhas vidrarias por 9 meses e por acreditar mais em mim do que eu mesma. Muito obrigada por tudo.

Aos meus sogros, Aparecida e Júlio, por todo apoio, por torcerem sempre por mim e principalmente por cuidarem do Matheus quando eu precisava.

Ao Prof. Dr. Gustavo F. S. Andrade, meu orientador, por todo ensinamento desde a iniciação científica, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pela amizade, incentivo, pelos conselhos, pelas horas de conversas sempre tendo uma palavra amiga, e principalmente por todo o apoio durante a minha gravidez, com a volta da licença maternidade, com os dias em que eu precisava cuidar do Matheus doente, por ser um grande orientador e amigo. Muito obrigada por tudo.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Sant'Ana e a Prof. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi, pelos ensinamentos e discussões que contribuíram muito para a minha formação.

Ao Prof. Dr. Marcos Jose Leite Santos do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces (Lamai) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por ter aceito ser o coorientador desse trabalho, por ter me recebido tão bem em seu laboratório e por todos os ensinamentos e contribuições para esse trabalho e para a minha formação.

A todos do Lami (UFRGS), por terem me recebido com tanto carinho, em especial aos alunos Matheus C. de Oliveira e Rafael C. Brito por todas as contribuições, ensinamentos com as células solares sensibilizadas por corantes, pelos experimentos e caracterizações.

Ao Prof. Dr. Welber Gianini Quirino, Bruno Randal de Oliveira e Alessandro Henrique Lima, do Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), pelos dispositivos orgânicos, por todo ensinamento, discussões, construção e caracterização dos dispositivos, e pela amizade, e a todos os amigos do Laboratório de Eletrônica Orgânica.

A todos os meus amigos do Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano), pela amizade, por toda a auxílio, principalmente na época da gravidez, pelas discussões, momentos de descontração, agradeço também aos amigos que já saíram do Laboratório, em especial, a Aline e ao Bruno, pela amizade, por todas as contribuições que fizeram para a minha formação e por toda ajuda desde a iniciação científica. Foi e continuará sendo muito bom trabalhar e conviver com vocês. Muito obrigada a cada um.

Ao pesquisador Dr. Braulio Soares Archanjo da Divisão de Materiais e Metrologia (Dimat) do Inmetro em Duque de Caxias, RJ, e à Flavia Campos Marques, Moyra Freitas Vieira e Linus Pauling de Faria Peixoto, pelas medidas de Microscopia.

Ao pesquisador Dr. Humberto de Mello Brandão da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Gado do Leite, Juiz de Fora, MG e a Dra. Camila Guimarães Almeida pelas medidas de DLS, e a Moyra Freitas Vieira pelas medidas de AFM.

Ao Prof. Dr. Benjamim Fragneaud da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) pelas medidas de AFM no Inmetro.

À Prof^ª. Dra Charlane Cimini Corrêa e a Prof^ª. Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini, por terem aceito participar e contribuir com esse trabalho, é uma honra tê-las na banca.

À CAPES, por todos anos de bolsa de mestrado.

À FAPEMIG, CNPq pelo auxílio financeiro.

“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante”

(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

O presente trabalho consiste na síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata (AgNP), nanopartículas de prata encapsuladas em uma camada de dióxido de silício (Ag@SiO₂) e em pentóxido de nióbio (Ag@Nb₂O₅). Embora as nanopartículas de Ag apresentem modos plasmônicos de alta intensidade, elas tendem a se agregar em solução, portanto foi realizado o encapsulamento com uma camada de óxido com espessura que permita estabilização contra agregação, sem permitir que todo plasmon relaxe dentro desta camada. As nanopartículas foram caracterizadas por espectroscopia na região do UV-VIS, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os espectros das amostras recobertas com óxido apresentam um deslocamento da banda de extinção para uma região de menor energia, que sugere a formação de uma camada de óxido sobre as nanopartículas, resultando em um aumento do índice de refração médio do meio. As nanopartículas foram utilizados como substrato para o espalhamento Raman intensificado pela superfície (SERS) e para fluorescência intensificada pela superfície (SEF). Os testes foram realizados com o IR-820 adsorvido nas nanopartículas. As medidas de SERS foram realizadas com radiação incidente em 633 nm e as medidas de SEF com radiação incidente em 785 nm. Para avaliar o efeito das nanopartículas em estimular a geração de portadores de carga em células solares, as nanopartículas AgNP e Ag@SiO₂ foram inseridas no filme mesoporoso de TiO₂ utilizado para montar células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) e foram inseridas na camada transportadora de buracos das células solares orgânicas. Os resultados mostram que as nanopartículas de Ag@SiO₂ e Ag@Nb₂O₅ são promissoras para aplicação em SERS e SEF e as nanopartículas de AgNP e Ag@SiO₂ resultaram em aumento da geração de fotocorrente nas DSSCs. Nas células solares orgânicas a menor concentração de Ag@SiO₂ gerou a maior fotocorrente.

Palavras-chave: nanopartículas de prata. Nb₂O₅. SiO₂. células solares. SERS. SEF.

ABSTRACT

The present work shows the synthesis, characterization and application of silver nanoparticles (AgNP), silver nanoparticles encapsulated in a layer of silicon dioxide (Ag@SiO₂) and in a layer of niobium pentoxide (Ag@Nb₂O₅). Although Ag nanoparticles exhibit high intensity plasmonic modes, these particles tend to aggregate in solution, so encapsulation was performed in an oxide layer thick enough to allow stabilization against aggregation without complete surface plasmon dumping inside the oxide layer. The nanoparticles were characterized by UV-VIS spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS). The spectra of the oxide-coated samples show a redshift of the extinction mode, which suggests the formation of an oxide layer on the nanoparticles, resulting in an increase in the mean refractive index of the medium. The nanoparticles were used as substrate for surface intensified Raman scattering (SERS) and for surface intensified fluorescence (SEF). The tests were performed with the IR-820 molecules adsorbed on the nanoparticles. SERS measurements were performed with incident radiation at 633 nm and SEF measurements with incident radiation at 785 nm. To evaluate the effect of nanoparticles in stimulating the generation of charge carriers in solar cells, AgNP and Ag@SiO₂ nanoparticles were incorporated within the mesoporous TiO₂ film used to assemble dye-sensitized solar cells (DSSC) and incorporated in the hole transporting layer in organic solar cell. The results show that the Ag@SiO₂ and Ag@Nb₂O₅ nanoparticles are promising for application in SERS and SEF and the AgNP and Ag@SiO₂ nanoparticles have resulted in increased photocurrent generation in the DSSCs. In the organic solar cell, the lower concentration of Ag@SiO₂ resulted in increased photocurrent generation.

Keywords: Silver nanoparticles. Nb₂O₅. SiO₂. solar cells. SERS. SEF.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Esquema ilustrativo da excitação coletiva dos elétrons em nanoesferas.	18
Figura 2- Intensificação do campo local próximo a superfície de uma nanoesfera.	21
Figura 3- Esquema de espalhamento	22
Figura 4 -Esquema ilustrativo do mecanismo eletromagnético no efeito SERS.....	24
Figura 5- Fator de qualidade (Q) do LSPR para alguns metais.....	27
Figura 6- (A) Esquema da distribuição do campo eletromagnético ao redor de uma nanopartícula de Au recoberta com Pt, (B) Dependência sobre a distância da casca de Pt.	28
Figura 7- Matriz da capacidade instalada de geração de energia elétrica do Brasil.....	30
Figura 8- Espectro solar da luz incidente sobre a superfície da terra. AM 1.5 ângulo de incidência da luz na atmosfera é de 48,19° (AM 1.5 Global incluem irradiação direta e difusa. AM 1.5 Direct somente a irradiação direta). AM 0 descreve o espectro fora da atmosfera terrestre	31
Figura 9- Esquema de funcionamento de uma DSSC.	33
Figura 10- Diagrama de energia de um dispositivo orgânico baseado na heterojunção de um doador e um receptor de elétrons.....	34
Figura 11- Circuito equivalente a um dispositivo fotovoltaico onde I_{ph} é a densidade de fotocorrente, D é o diodo que representa o funcionamento no escuro, R_s é a resistência em série e R_p a resistência em paralelo	35
Figura 12- Curvas I-V em função da variação da resistência em série (R_s) e da resistência em paralelo (R_p).....	36
Figura 13- Curva de corrente elétrica pela diferença de potencial aplicado (vermelho) e curva de potência pela diferença de potencial aplicado (azul)	37
Figura 14- Esquema dos mecanismos plasmônicos em dois diferentes tipos de arquiteturas de dispositivos DSSC	39
Figura 15- Espectro de extinção das AgNP em solução aquosa.....	50
Figura 16- Micrografia eletrônica de varredura das AgNP.....	51
Figura 17- Espectro de extinção das AgNP e das Ag@SiO ₂ para diferentes tempos de reação.	52
Figura 18- (A) Espectro de absorção da solução aquosa de IR-820 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (B) Estrutura do IR-820	54

Figura 19- Espectros SHINERS da molécula de IR-820 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ adsorvida nos Ag@SiO ₂ com diferentes tempos reacionais e espectro Raman do IR-820 na mesma concentração e condições multiplicadas por 10.	54
Figura 20- Espectro SHINEF do IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ adsorvido nas Ag@SiO ₂ com diferentes tempos reacionais, adsorvido nas AgNP e espectro de fluorescência do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 785$ nm, potência de 50 mW e 60 s de acumulação.	57
Figura 21- Espectro de extinção acompanhando a síntese de Ag@Nb ₂ O ₅ (AgNP diluída 6 vezes), com a adição de L-cisteína, redispersão em PVP e formação da camada de óxido.	58
Figura 22- Micrografia eletrônica de transmissão das Ag@Nb ₂ O ₅	59
Figura 23- Espectro Raman do oxalato de nióbio amônio, Nb ₂ O ₅ comercial e Ag@Nb ₂ O ₅ ; $\lambda_0 = 633$ nm, potência de 20 mW e 60 s de acumulação.	60
Figura 24- Espectro SHINERS da molécula de IR-820 com concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ adsorvida nos Ag@Nb ₂ O ₅ e espectro Raman do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 633$ nm, potência de 10 mW e 60 s de acumulação.	61
Figura 25- Espectro SHINEF do IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ adsorvido na Ag@Nb ₂ O ₅ , adsorvido nas AgNP e espectro de fluorescência do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 785$ nm, potência de 25 mW e 60 s de acumulação.	62
Figura 26- Espectro de extinção acompanhando a síntese de Ag@Nb ₂ O ₅ , no qual foram utilizadas as AgNP sem sofrer diluição, diretamente depois de sintetizadas.	63
Figura 27- Espectro SHINERS do IR- 820 adsorvido nas Ag@Nb ₂ O ₅ ($1,0 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹), e espectro Raman do IR-820 ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹); $\lambda_0 = 633$ nm, potência de 10 mW e 60 s de acumulação.	64
Figura 28- Espectro SHINEF do IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ adsorvido nas Ag@Nb ₂ O ₅ , adsorvido nas AgNP e espectro de fluorescência do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 785$ nm, 50 mW de potência e 60 s de acumulação.	65
Figura 29- Espectro de extinção acompanhando a síntese das Ag@Nb ₂ O ₅	66
Figura 30 - Espectro SHINERS da molécula de IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ adsorvida nos Ag@Nb ₂ O ₅ e espectro Raman do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 633$ nm, 10 mW de potência e 60 s de acumulação.	67
Figura 31- Espectro SHINEF do IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ adsorvido nas Ag@Nb ₂ O ₅ , adsorvido nas AgNP e espectro de fluorescência do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 785$ nm, 25 mW de potência, 60 s de acumulação.	67

Figura 32- Espectro de Extinção acompanhado a síntese da Ag@Nb ₂ O ₅ (sem diluição de AgNP), com adição da L-cisteína, redispersão em PVP e formação da camada de óxido.....	69
Figura 33- Esquema da DSSC.....	72
Figura 34- Curvas de fotocorrente versus potencial obtidos das DSSCs montados com mistura de nanopartículas de TiO ₂ e de AgNP e uma mistura de TiO ₂ e Ag@SiO ₂ no fotoanodo.....	73
Figura 35- Esquema da DSSC.....	74
Figura 36- Curvas de corrente versus potencial dos dispositivos montados depositando-se nanopartículas de Ag@SiO ₂ ou AgNP sobre o filme mesoporoso de TiO ₂ obtido por dip coating.	75
Figura 37- Esquema das DSSCs.....	76
Figura 38- Curvas I-V obtidas das DSSCs montadas com uma camada AgNP sobre o substrato de FTO (TiO ₂ /AgNP-mono) e com camadas alternadas de AgNP e TiO ₂ (TiO ₂ /AgNP-multi).	77
Figura 39- Esquema das DSSC.....	78
Figura 40- Curva I-V das DSSCs montadas com Ag@SiO ₂ e AgNP por drop casting sobre o filme mesoporoso de TiO ₂	79
Figura 41- Esquema representativo do dispositivo orgânico montado, onde o substrato é o vidro modificado com ITO, as nanopartículas foram inseridas na transportadora de buracos (PEDOT:PSS), após temos a adição da camada ativa e por último o cátodo de Al.....	81
Figura 42- Espectro UV-VIS do PEDOT:PSS em solução e na presença de 20 % (volume/volume) de Ag@SiO ₂	82
Figura 43- Micrografias AFM dos substratos Ag@SiO ₂ em PEDOT:PSS em diferentes concentrações.....	83
Figura 44- Curvas de fotocorrente por potencial dos dispositivos montados, dispositivo padrão de PEDOT:PSS e Ag@SiO ₂ inseridas na camada transportadora de buracos.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tamanho das amostras de AgNP por DLS.....	51
Tabela 2- Tamanho das nanopartículas de Ag@SiO ₂ obtidas após 1h de reação de formação da casca de SiO ₂ por DLS	53
Tabela 3- Fator de intensificação analítico para os espectros SHINERS para o IR-820 calculado para as nanopartículas recobertas com diferentes tempos de reação para formação de Ag@SiO ₂	55
Tabela 4- Fator de intensificação analítico calculado para os diferentes tempos de reação de Ag@SiO ₂	57
Tabela 5- Concentrações de L-cisteína, HMTA e do oxalato de níbio amônio utilizados nas sínteses e os respectivos fatores de intensificação SHINERS e SHINEF.	70
Tabela 6- Comprimento de onda das sínteses de Ag@Nb ₂ O ₅ com adição da L-cisteína, redispersão em PVP e formação da camada de óxido.	70
Tabela 7- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) dos dispositivos obtidos das curvas mostradas na Figura 34. ...	73
Tabela 8- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) obtidos a partir das curvas da Figura 36.....	75
Tabela 9- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) obtidos da curva da Figura 38	77
Tabela 10- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) obtidos das curvas mostradas na Figura 40.....	79
Tabela 11- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) obtidos das curvas mostradas a Figura 44.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AgNP - Nanopartícula de prata

Ag@SiO₂ - Nanopartículas de prata recobertas com dióxido de silício

Ag@Nb₂O₅ - Nanopartículas de prata recobertas com pentóxido de nióbio

DSSC - Célula solar sensibilizada por corante

HMTA - Hexametilenotetramina

HOMO - Orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO - Orbital molecular desocupado de menor energia

FTO - Óxido de flúor dopado com estanho

ITO - Óxido de índio dopado com estanho

LSPR - ressonância de plasmon de superfície localizado (*localized surface plasmon resonance*)

PEDOT:PSS - Poli-(3,4-etileno dioxitiofeno: poli(estireno sulfonado de sódio))

P3HT:PCBM - poli (3 hexiltiofeno): fulveno 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-fenil-(5,5)C61

N-3 - cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II)

SERS- Espalhamento Raman intensificado por superfícies (*surface-enhanced Raman scattering*)

SEF - Fluorescência intensificada por superfícies (*surface enhanced fluorescence*)

SHINERS - Espalhamento Raman intensificado por nanopartículas recobertas com camadas de materiais isolantes (*shell-isolated nanoparticles enhanced Raman spectroscopy*)

SHINEF - Fluorescência intensificada por nanopartículas recobertas com camadas de material isolantes (*Shell-isolated nanoparticles enhanced fluorescence*)

SHINs – Nanopartículas recobertas com camadas de material isolante (*shell-isolated nanoparticles*)

FIA - Fator de intensificação analítico

UV-VIS - Ultravioleta-visível

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

AFM - Microscopia de Força atômica

DLS - Espalhamento dinâmico de luz

FF - Fator forma

I_{ph} - Densidade de fotocorrente

I_{sc} - Corrente de curto circuito

R_s - Resistência em série

R_p - Resistência em paralelo

V_{oc} - Diferença de tensão de circuito aberto

e - Carga elementar

ϵ_0 - Permissividade de elétrons livres no vácuo

ω_p - Frequência de plasmon do material maciço

\hbar - Constante de Planck dividida por 2π

γ - Parâmetro relacionado à relaxação do sistema

τ - Tempo de relaxamento do elétron livre

ϵ_m - Permissividade do meio circundante.

$\Delta\lambda_{max}$ - Deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção

S - Fator de sensibilidade LSPR

l_d - Decaimento característico do campo eletromagnético das nanopartículas de metais de cunhagem

E_0 - Campo elétrico incidente

E_0 - Campo elétrico espalhado

α_{ij} - Polarizabilidade molecular nas componentes i e j

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 NANOPARTÍCULAS	17
1.2 PLASMÔNICA	18
1.3 ESPECTROSCOPIAS INTENSIFICADAS POR SUPERFÍCIES.....	21
1.3.1 Raman	21
1.3.2 SERS e SEF	23
1.3.3 SHINERS e SHINEF	27
1.3.4 Fatores de intensificação	28
1.4 CÉLULAS SOLARES	29
1.4.2 Efeito Plasmônico em células solares	38
2 OBJETIVOS	41
3 METODOLOGIA	42
3.1 MATERIAIS	42
3.2 EQUIPAMENTOS	42
3.3 SÍNTESE NANOPARTÍCULAS DE PRATA	43
3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA RECOBERTAS COM ÓXIDO DE SILÍCIO	44
3.5 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA RECOBERTAS COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO	44
3.6 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO PARA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	44
3.7 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE.....	45
3.7.1 Síntese das nanopartículas de TiO₂	46
3.7.2 Obtenção da Pasta de TiO₂, TiO₂/AgNP e TiO₂/ Ag@SiO₂	46
3.7.3 Preparo do eletrodo (ânodo)	46

3.7.4 Preparo do contra eletrodo (cátodo)	47
3.7.5 Montagem dos dispositivos	47
3.8 CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS	48
3.8.1 Limpeza dos dispositivos	48
3.8.2 Preparação dos dispositivos	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AgNP	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DAS Ag@SiO₂	52
4.3 CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DAS Ag@Nb₂O₅	57
4.4 CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE Ag	71
4.5 CONSTRUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE Ag	80
5 CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICE	93
ANEXO- Trabalhos apresentados e artigos publicados	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOPARTÍCULAS

Nanomaterial pode ser definido como qualquer estrutura que tenha ao menos uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm (CONDE *et al.*, 2014). Entre os nanomateriais mais estudados estão as nanopartículas, devido às diferentes propriedades que surgem nessa escala, tanto devido ao aumento da área disponível quanto às propriedades ópticas características. As nanopartículas são utilizadas há séculos em processos tecnológicos sem o conhecimento de escala envolvido. Um exemplo é o caso da Taça de Licurgo, que está no Museu Britânico desde 1958, na qual foram utilizadas nanopartículas de ouro e prata para dar coloração ao vidro no século IV a.C; essa taça apresenta coloração esverdeada ao refletir a luz e coloração vermelha quando a luz é transmitida através do vidro. Foi apenas no século XX, com o advento da nanotecnologia que se determinou a formação de nanopartículas híbridas de Au e Ag no vidro desse objeto histórico (BARBER e FREESTONE, 1990).

O estudo científico do Au em escala nanométrica, sem a utilização dessa nomenclatura, foi iniciado por Faraday em 1857, que preparou um coloide de Au muito estável pela redução de íons tetracloroaurato (III) com fósforo sem, no entanto, ser capaz de determinar o tamanho das nanoestruturas formadas (FARADAY, 1857; EDWARDS e THOMAS, 2007). Quase 100 anos depois, Turkevich utilizou um microscópio eletrônico para analisar o coloide de Faraday, que consistiam de nanopartículas de Au com tamanho médio de 6 ± 2 nm (TURKEVICH *et al.*, 1951; MARTINS e TRINDADE, 2012). Faraday também estudou as propriedades da interação da luz com as soluções coloidais e descreveu a dependência da coloração dos coloides com a concentração e tamanho das nanopartículas (SANTOS *et al.*, 2016).

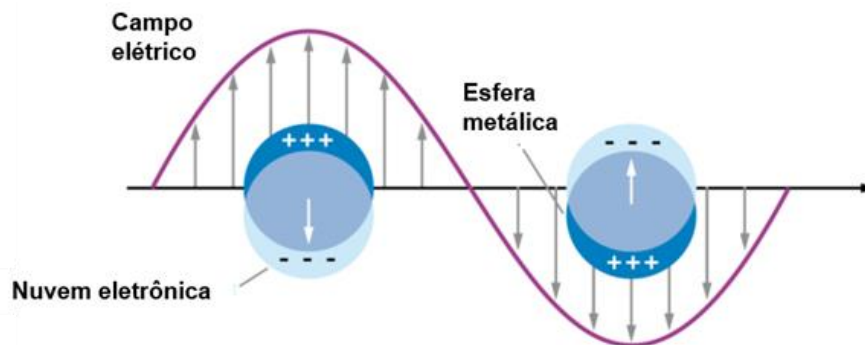
Assim como o Au, os coloides de Ag têm sido estudados há tempos, cerca de 130 anos. O primeiro trabalho reportado na literatura foi por Lea em 1889, que utilizou citrato de sódio para reduzir os íons Ag^+ e estabilizar o coloide de Ag, obtendo nanopartículas com diâmetro médio entre 7 e 9 nm (LEA, 1889). Os trabalhos foram direcionados durante décadas à obtenção de formulações com propriedades bactericidas que dependiam fortemente do tamanho das nanoestruturas de Ag (NOWACK *et al.*, 2011). Em termos de espectroscopia, uma das primeiras verificações do efeito de intensificação Raman por superfície em Ag foi realizado por Creighton e Albrecht em 1979 utilizando nanopartículas de Ag (CREIGHTON *et al.*, 1979). Em 1982 foram sintetizadas nanopartículas de prata pela redução de um sal de prata com citrato de sódio por Lee e Meisel (LEE e MEISEL, 1982), obtendo nanopartículas esféricas de

tamanhos controlados; esse método é um dos mais utilizados atualmente, devido à sua simplicidade.

1.2 PLASMÔNICA

Nanopartículas metálicas de Au e Ag apresentam propriedades ópticas especiais devido à presença de elétrons de condução livres existentes por causa da sua estrutura eletrônica. A excitação coletiva dos elétrons livres na superfície desses metais é chamada de plasmon de superfície. Ao tratar de partículas em escala nanométrica, os plasmon de superfície apresentam propriedade únicas. Especificamente, quando se irradia uma nanopartícula muito menor que o comprimento da onda incidente, o campo elétrico oscilante faz com que os elétrons de condução na superfície da nanopartícula oscilem coletivamente. Essa excitação coletiva é conhecida como plasmon de superfície localizado (LSP) (KELLY *et al.*, 2003). A oscilação do vetor campo elétrico da onda eletromagnética incidente provoca a oscilação da densidade eletrônica na superfície da partícula gerando um dipolo induzido e simultaneamente uma força restauradora. Quando essa força e a oscilação da onda eletromagnética entram em ressonância, tem-se o fenômeno chamado de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR, do inglês *localized surface plasmon resonance*), ilustrado esquematicamente na Figura 1.

Figura 1- Esquema ilustrativo da excitação coletiva dos elétrons em nanoesferas.



Fonte: ADAPTADO DE CAO *et al.*, 2014.

A energia do plasmon para um modelo de elétrons livres é definida de acordo com a Equação 1 (NOTARIANNI *et al.*, 2014).

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} = \hbar\omega_p$$

Equação 1

Onde n é a densidade de elétrons livres, e é a carga elementar, m a massa do elétron, ε_0 é a permissividade de elétrons livres no vácuo, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e ω_p é a frequência de plasmon do material maciço.

A função dielétrica de um metal pode ser descrita pelo modelo de Drude que descreve a resposta óptica de um elétron em um átomo ligado a uma força restaurada caracterizada por uma frequência de ressonância (LE RU e ETCHEGOIN, 2009). A permissividade é uma função complexa e é dada pela Equação 2.

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Equação 2

Na equação 2:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Equação 3

e

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)}$$

Equação 4

Onde ω_p representa a frequência de oscilação do plasma para os elétrons livres e é dado por $\omega_p = \sqrt{\frac{\pi N e^2}{m}}$, sendo N o número de elétrons, m a massa efetiva dos elétrons, γ é um parâmetro relacionado à relaxação do sistema e τ é o tempo de relaxamento do elétron livre.

Se a parte real da equação 2 é menor que zero, ou seja $\varepsilon_1(\omega) < 0$ e se a parte imaginária ($\varepsilon_2(\omega)$) é muito pequena, isso possibilita efeitos ópticos interessantes, incluindo a ressonância de plasmon de superfície (LE RU e ETCHEGOIN, 2009).

A frequência LSPR, por outro lado, pode ser aproximada pela Equação 5, sendo determinada pelo material da esfera e pelo meio dielétrico, sendo ε_m a permissividade do meio circundante.

$$\omega_{LSPR} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}}$$

Equação 5

A LSPR é observada em nanoestruturas de diversos materiais, porém para os metais de cunhagem (Ag, Au, Cu) a frequência dessa oscilação é observada como uma banda de extinção (absorção + espalhamento) na região de frequências do visível ao infravermelho próximo. (PETRYAYEVA e KRULL, 2011). Para nanopartículas esféricas é observada apenas uma banda no espectro de extinção.

As propriedades da LSPR estão diretamente ligadas com o tamanho, o formato das nanopartículas e com o meio dielétrico local nas proximidades da superfície. A dependência com o índice de refração permite que mudanças nessa propriedade sejam monitoradas pelo deslocamento da LSPR, permitindo que esse fenômeno seja utilizado como sensores químicos (WILLETS e VAN DUYNE, 2007). A relação do deslocamento do comprimento de onda de ressonância ($\Delta\lambda_{max}$) com o índice de refração (n) é dada pela Equação 6.

$$\Delta\lambda_{max} = S\Delta n \left[1 - e^{(-2d/l_d)} \right]$$

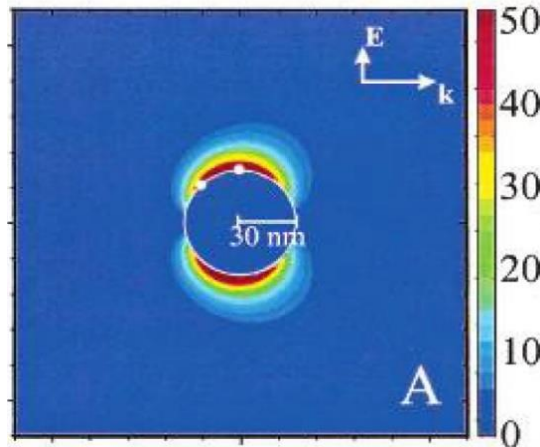
Equação 6

Onde $\Delta\lambda_{max}$ é o deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção, n é o índice de refração que está relacionado com a constante dielétrica ϵ pela relação $\epsilon = n^2$, S é o fator de sensibilidade LSPR, que mede a variação da posição da banda de ressonância plasmônica com a variação do índice de refração do meio, d é a espessura efetiva da camada absorvente, l_d é o decaimento característico do campo eletromagnético das nanopartículas de metais de cunhagem (WILLETS e VAN DUYNE, 2007). Quando há variação do índice de refração nas vizinhanças das nanopartículas, há deslocamento da banda LSPR no espectro de extinção, além de variações na intensidade e largura da banda (LI *et al.*, 2015).

O dipolo oscilante que resulta da excitação dos plasmon de superfície localizados causa uma localização do campo eletromagnético ao redor das nanopartículas, de modo que há um campo mais intenso nessa região do que o campo incidente. Essa intensificação do campo elétrico próximo às nanopartículas causada pelo dipolo oscilante gerado pela LSPR permite a observação de fenômenos espectroscópicos intensificados, o que levou ao estudo do espalhamento Raman intensificado por superfícies (SERS, do inglês *surface-enhanced Raman scattering*) e a fluorescência intensificada por superfície (SEF, do inglês *surface enhanced fluorescence*). Na Figura 2 temos um cálculo teórico sobre o campo elétrico para uma nanoesfera de Ag, utilizando campo elétrico (\mathbf{E}) polarizado na direção indicada, com o vetor de deslocamento \mathbf{k} . Podemos observar que os pontos em dois polos da nanoesfera indicados na Figura 2 apresentam coloração avermelhada, que indicam um intenso campo elétrico, variando

as cores até o azul, que indica campo elétrico com intensidade similar à incidente. Como podemos notar na escala de cores, o campo elétrico próximo a superfície atinge até 50 vezes o campo elétrico incidente. Ao afastar-se da superfície da esfera a intensificação diminui, mostrando que o LSPR é um fenômeno próximo da superfície (KELLY *et al.*, 2003).

Figura 2- Intensificação do campo local próximo a superfície de uma nanoesfera.



Fonte: KELLY *et al.*, 2003.

A intensificação do campo local é responsável também pela intensificação da seção de choque de extinção, que é obtida pela soma da seção de choque de absorção e espalhamento, sendo dada pela Equação 7.

$$C_{ext} = \frac{9\omega\epsilon_m^{3/2} V}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}$$

Equação 7

Onde V é o volume da esfera, c é a velocidade da luz. A seção de choque de extinção será máxima quando o denominador for mínimo, ou seja, quando a condição $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ for satisfeita.

1.3 ESPECTROSCOPIAS INTENSIFICADAS POR SUPERFÍCIES

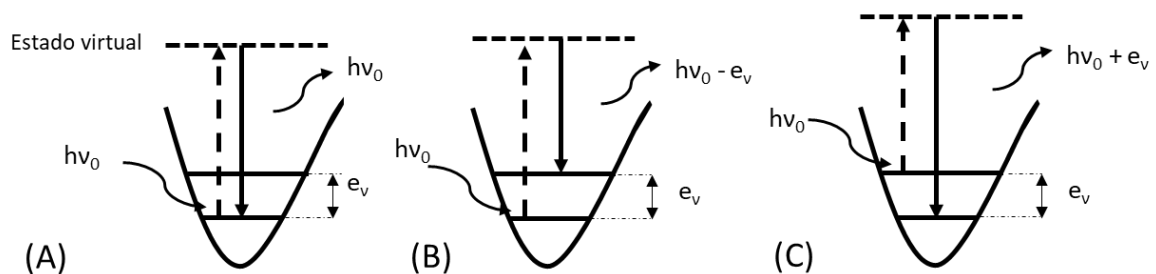
1.3.1 Raman

O fenômeno de espalhamento Raman foi observado pela primeira vez por Chandrasekhara Venkata Raman e seu assistente Kariamanickam Srinivasa Krishnan em 1928 (RAMAN e KRISHNAN, 1928). O espectro Raman, ou seja, as intensidades de luz espalhadas

com comprimentos de onda diferentes do incidente, é devido ao espalhamento inelástico da radiação monocromática incidente na molécula (SALA, 2009). Além do espalhamento inelástico, a radiação pode se espalhar de modo elástico, e a esse espalhamento dá-se o nome de espalhamento Rayleigh.

No efeito Raman, a atividade de um determinado modo vibracional está ligada à variação da polarizabilidade molecular com o modo normal. Na Figura 3 temos os três mecanismos de espalhamento que ocorrem com a incidência de radiação: em (a) o espalhamento Rayleigh, (b) espalhamento Raman Stokes e (c) espalhamento Raman Anti-Stokes. Após a colisão do fóton com a molécula há uma perturbação de todos os estados e aniquilação do fóton. No espalhamento Rayleigh, a molécula sofre colisão de um fóton, sofre perturbação, representada por um estado virtual não próprio da molécula, e retorna para o mesmo nível de energia inicial, espalhando um fóton com a mesma energia do fóton incidente. No espalhamento Raman Stokes, a molécula no estado vibracional fundamental sofre interação com um fóton, passa para um estado virtual e decai para um estado vibracional excitado e, portanto, de maior energia, e espalha um fóton com energia menor do que a incidente. No espalhamento Anti-Stokes, a molécula se encontra em um estado vibracional excitado, interage com um fóton, passa para o estado virtual e retorna para um estado fundamental, de menor energia que o estado inicial, transferindo essa energia para o fóton, de modo que há espalhamento com energia maior do que a incidente. O espalhamento Stokes e anti-Stokes são inelásticos, ou seja, o fóton incidente tem energia diferente do fóton espalhado (SALA, 2009).

Figura 3- Esquema de espalhamento



(A) Espalhamento Rayleigh, (B) Espalhamento Stokes, (C) Espalhamento Anti-Stokes.

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O fenômeno Raman é pouco intenso, pois a secção de choque para o espalhamento Raman é muito pequena cerca de $(10^{-30} \text{ cm}^{-2} \text{ Sr}^{-1} \text{ molécula}^{-1})^3$ (FARIA *et al.*, 1999). Por isso, é preciso aumentar a intensidade do espalhamento inelástico; entre os fenômenos que podem causar esse aumento de intensidade, o efeito SERS é uma alternativa bastante eficaz para o estudo da espectroscopia Raman.

1.3.2 SERS e SEF

A intensificação do campo próximo à superfície das nanopartículas permite estudar fenômenos de espectroscopia que sejam intensificados pelo aumento do campo elétrico local; isso implica que, além do SERS, pode-se estudar também, por exemplo, a intensificação da fluorescência, SEF (*surface enhanced fluorescence*).

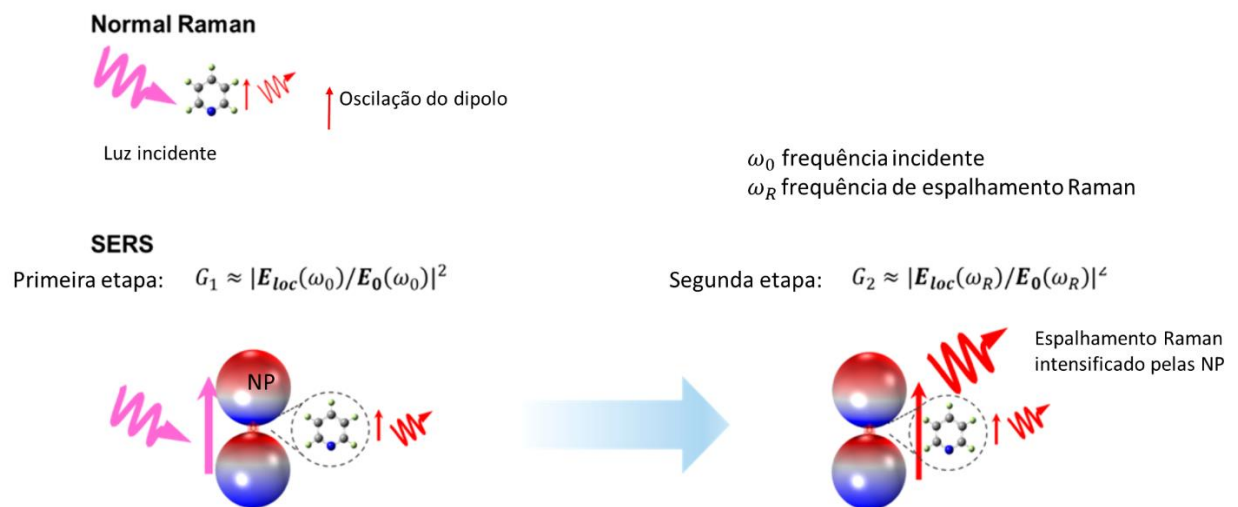
O efeito SERS foi observado pela primeira vez em 1974, quando Fleischmann e colaboradores tentaram aumentar o número de moléculas adsorvidas em um eletrodo de Ag através do aumento da área superficial com vários ciclos de oxi-redução, obtendo o espectro da piridina com alta relação sinal/ruído (FLEISCHMANN *et al.*, 1974). Porém, o efeito somente ficou caracterizado como um efeito de intensificação com os trabalhos de Jeannaire e Van Duyne (JEANMAIRE e VAN DUYNÉ, 1977) e Creighton e Albrecht (ALBRECHT e CREIGHTON, 1977), que mostraram independentemente que o aumento da relação sinal/ruído não poderia ter sido obtido somente através do aumento da área superficial, pois a intensificação era maior do que o esperado apenas por esse aumento.

Ficou caracterizado mais tarde que o efeito SERS consiste na intensificação do sinal Raman de moléculas na presença de nanoestruturas metálicas podendo alcançar valores da ordem de 10^6 (FAN *et al.*, 2010; FAN *et al.*, 2011). Atualmente, são aceitos dois modelos para explicar a intensificação observada no efeito SERS: o modelo eletromagnético e o modelo químico.

O modelo químico considera as modificações na polarizabilidade molecular geradas pela interação da molécula com a superfície, ou seja, na parte de dentro do somatório na Equação 8. Essas alterações na polarizabilidade podem ser atribuídas à adsorção da molécula ao metal devido à formação de um complexo de superfície pela ligação da molécula de interesse com a superfície metálica, que resulta na possibilidade de ressonância de transferência de cargas metal-adsorbato (MOSKOVITS, 2013). Devido às interações específicas, o modelo químico, ao assumir a formação do complexo de superfície, permite propor uma explicação do por que

o espectro SERS algumas vezes divergir consideravelmente do espectro Raman da molécula livre, apresentando deslocamentos de algumas bandas para maiores ou menores números de onda, alteração nas intensidades relativas ou surgimento de novas bandas. O efeito eletromagnético pode ser dividido em duas etapas, como representado na Figura 4; a primeira considera a intensificação do campo eletromagnético local próximo à superfície do metal devido à LSPR, de modo que nessa etapa as nanoestruturas plasmônicas agem como antenas ópticas excitando o dipolo induzido, aumentando a intensidade da radiação incidente, que resulta em intensificação do efeito Raman porque há maior intensidade de campo elétrico, Figura 4B, em relação ao espalhamento Raman normal, Figura 4A; a segunda etapa está relacionada às derivadas da polarizabilidade Raman do sistema molécula-metal, resultando em uma forte interação entre o dipolo induzido das moléculas e das nanopartículas, o que resulta em intensificação do espalhamento inelástico, Figura 4C (DING *et al.*, 2016).

Figura 4 -Esquema ilustrativo do mecanismo eletromagnético no efeito SERS



Fonte: ADAPTADO DE LI, *et.al*, 2017.

No esquema apresentado na Figura 4 pode-se observar as intensificações do espalhamento Raman representados pelas seta em vermelho referente à oscilação do dipolo, na primeira etapa a intensificação é menor, já na segunda etapa a intensificação é maior, representado pelo tamanho das setas e pela ilustração da luz espalhada.

Para os modos vibracionais de baixa frequência das moléculas adsorvidas, a frequência incidente e espalhada e, portanto, as intensificações para a primeira etapa, representadas por G_1 e para a segunda etapa, G_2 , são geralmente comparáveis. Assim, a intensidade SERS é proporcional à quarta potência do campo eletromagnético local, como expresso pela Equação 8 (LI *et al.*, 2017).

$$I(SERS) \propto |E_{loc}(\omega_0)|^2 |E_{loc}(\omega_R)|^2 (\overline{\omega_0} - \overline{\omega_v})^4 \sum_{i,j} \alpha_{ij}$$

Equação 8

Sendo E_0 e E_S os campos elétricos incidentes e espalhado, respectivamente, $\overline{\omega_0}$, $\overline{\omega_v}$ e $\overline{\omega_R}$ são as frequências das radiações incidente, do modo vibracional e espalhada, respectivamente, e α_{ij} a polarizabilidade molecular nas componentes i e j . Os modelos químico e eletromagnético podem contribuir em diferentes proporções para a intensificação do espalhamento Raman, dependendo do sistema; em geral, o modelo eletromagnético contribui na ordem de $10^4 \times$ e o modelo químico na ordem de $10^2 \times$ para a intensificação SERS.

Por outro lado, o efeito SEF resulta do balanço entre dois processos: a intensificação devido ao campo local aumentado ao redor das nanopartículas pela LSPR e o decaimento não radioativo do estado excitado do fluoróforo, molécula que emite a fluorescência, devido à proximidade de uma superfície condutora (FANG *et al.*, 2015). Teoricamente, o máximo de intensificação SEF é visto para fluoróforos localizados a uma distância finita da nanoestrutura metálica; esse dado foi confirmado por diferentes grupos utilizando diferentes camadas espaçadoras entre o fluoróforo e a superfície das nanopartículas plasmônicas (AROCA, 2013). A intensificação observada no efeito SEF é menor que a do SERS; no SEF, um dos motivos é que a intensificação é proporcional ao quadrado do campo local, enquanto no SERS proporcional à quarta potência do campo (FANG *et al.*, 2015).

Ao contrário do SERS, a superfície metálica pode suprimir ou aumentar a fluorescência, dependendo da distância entre o fluoróforo e a superfície. O contato direto com as nanopartículas metálicas suprime a fluorescência, devido ao acoplamento com o plasmon de superfície, pois é gerado um fluxo de energia do fluoróforo para o metal, competindo com a fluorescência. Por outro lado, quando há recobrimento com camadas finas de óxidos dielétricos ou semicondutores, é possível impedir a supressão da fluorescência, já que o fluoróforo não está em contato direto com o metal (AROCA *et al.*, 2011). Além disso, o intenso campo

eletromagnético local ao redor das nanopartículas plasmônicas pode aumentar a fluorescência nessa última situação. Assim, vai ser observada uma distância ideal do núcleo até o fluoróforo que resulta na intensificação máxima pelo campo elétrico local aumentado e mínima supressão pela superfície do metal; estudos reportam que essa distância está entre 5 e 10 nm (GUERRERO e AROCA, 2011).

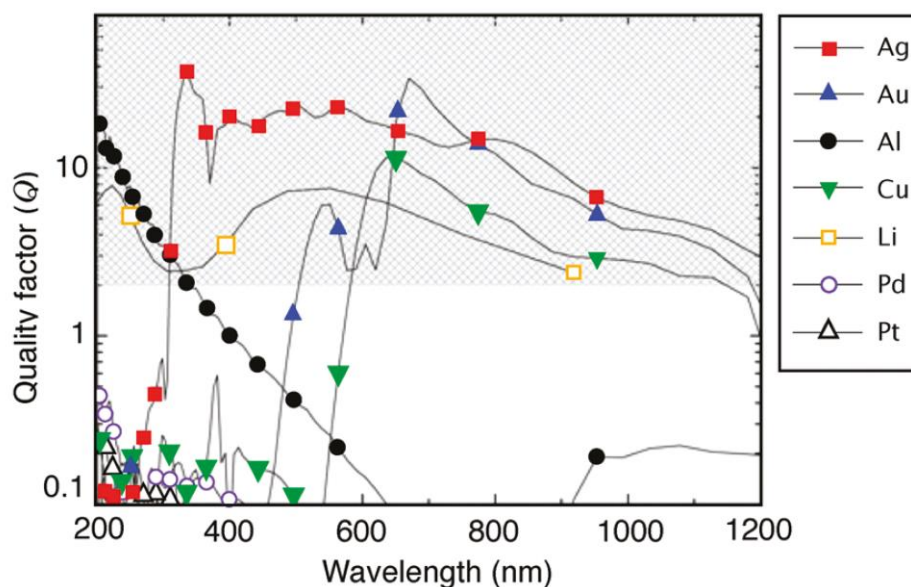
Para que um metal seja bom para as espectroscopias intensificadas por plasmon de superfície, é importante que o fator de qualidade, dado pela Equação 9, seja maior que 2 no intervalo de frequências a ser estudado. Esse fator depende da parte real e da parte imaginária da função dielétrica dos metais [$\epsilon(\omega)$]: a parte real está relacionada à posição da banda de ressonância do plasmon e ao espalhamento de luz pelo material, enquanto a parte imaginária com a intensidade dessa banda e à absorção de luz pelo material (LE RU e ETCHEGOIN, 2009).

$$Q = \frac{\omega(d\epsilon'/d\omega)}{2(\epsilon''(\omega))^2}$$

Equação 9

Onde $\epsilon' = \text{Re}(\epsilon)$ e $\epsilon'' = \text{Im}(\epsilon)$. É interessante que a parte imaginária tenha baixos valores positivos enquanto a parte real tenha valores altos e negativos. Na Figura 5 observamos o gráfico de fator de qualidade por comprimento de onda para alguns metais, notamos que a Ag apresenta algumas vantagens em relação ao Au e o Cu, por apresentar fator de qualidade alto para praticamente toda a região do visível e infravermelho próximo (RYCENGA *et al.*, 2011).

Figura 5- Fator de qualidade (Q) do LSPR para alguns metais.



Fonte: RYCENGA, *et al.*, 2011.

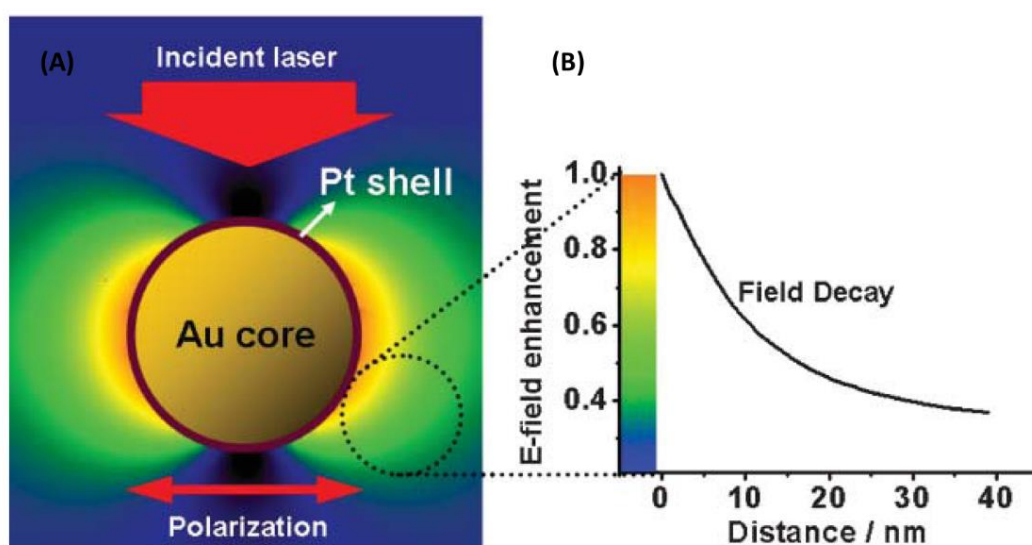
1.3.3 SHINERS e SHINEF

Nanopartículas metálicas interagem fortemente entre si e podem formar agregados e afetar a energia da LSPR. A fim de minimizar esse efeito, podem-se recobrir as nanopartículas com uma camada de material dielétrico, de forma que impeça o contato direto entre o núcleo metálico e o sistema estudado (FANG *et al.*, 2015). Essas estruturas são conhecidas como *core-shell* (núcleo-casca) e apresentam diversas vantagens porque, além de evitar a agregação, permitem que a atividade óptica e o efeito plasmônico sejam mantidos (LI *et al.*, 2010).

Com o intuito de aumentar a estabilidade das nanopartículas utilizadas como substrato SERS, ampliar os substratos utilizados e melhorar a sua atividade foi desenvolvida em 2010 pelo grupo do pesquisador Tian a metodologia SHINERS (do inglês-*shell-isolated nanoparticles enhanced Raman spectroscopy*) (FANG *et al.*, 2015). O SHINERS baseia-se no SERS e na intensificação do campo elétrico a distâncias relativamente longas do LSPR (GUERRERO e AROCA, 2011). Em 2011, Aroca e colaboradores observaram a fluorescência de diferentes corantes com nanopartículas recobertas de dióxido de silício e nomearam o efeito de SHINEF (do inglês-*Shell-isolated nanoparticles enhanced fluorescence*). Substratos do tipo *shell-isolated nanoparticles* (SHINs) também podem ser ótimos substratos SHINEF. Para as estruturas *core-shell* nas espectroscopias SHINERS e SHINEF apenas o efeito eletromagnético é observado, uma vez que não há contato direto do metal com a adsorbato e não há formação do complexo de superfície.

Para o SHINERS, uma casca ultrafina é essencial para que o adsorbato tenha intensificação apreciável do espalhamento Raman pela LSPR, devido à forte dependência da intensidade do sinal com a distância do adsorbato à superfície plasmônica. Na Figura 6 (A) pode-se observar que próximo ao núcleo plasmônico há uma maior intensificação do campo eletromagnético e ao se distanciar essa intensificação decai exponencialmente como mostrado no gráfico da intensificação do campo pela distância da casca na Figura 6 (B) (TIAN *et al.*, 2007).

Figura 6- (A) Esquema da distribuição do campo eletromagnético ao redor de uma nanopartícula de Au recoberta com Pt, (B) Dependência sobre a distância da casca de Pt.



Fonte: ADAPTADO DE TIAN, *et al.*, 2007.

As SHINs apresentam vantagens adicionais no SHINEF, uma vez que a casca separa o núcleo metálico do fluoróforo de maneira estável e com bom controle, de modo que a fluorescência não seja extinta e apresente intensificação controlável. Além das estruturas tipo *core-shell*, representadas pelas SHINs, serem ótimos substratos para as espectroscopias intensificadas por superfícies, as mesmas podem ter aplicações em diversas áreas como para o desenvolvimento de células solares (QI, *et al.*, 2011), sensores (PANG, *et al.*, 2016), entre outras.

1.3.4 Fatores de intensificação

A magnitude do efeito SERS depende de vários parâmetros: características do laser de excitação, como comprimento de onda, polarização e ângulo de incidência; características

do material do substrato, como a forma, tamanho e a constituição elementar das nanoestruturas; finalmente, das propriedades do analito, incluindo as propriedades de adsorção. Para definir um fator de intensificação, portanto, é preciso que esse seja independente dos parâmetros acima. Além disso, é interessante que seja facilmente obtido e que permita uma comparação direta dos substratos. Dentre os métodos para calcular fatores de intensificação, podemos destacar o fator de intensificação analítico (FIA), que pode ser utilizado para avaliar o desempenho dos substratos nas espectroscopias intensificadas, não só no SERS, mas no SEF, SHINERS e SHINEF, através da Equação 10 (LE RU *et al.*, 2007).

$$FIA = \frac{I_{SE}/C_{SE}}{I_{NE}/C_{NE}}$$

Equação 10

Onde I_{SE} é a intensidade do espectro intensificado (SERS, SHINERS, SEF ou SHINEF), C_{SE} é a concentração da molécula prova utilizada para obter esses espectros, I_{NE} é a intensidade do espectro não intensificado (Raman ou fluorescência), e C_{NE} é a concentração da molécula prova no espectro não intensificado.

É importante lembrar que, para obter o FIA a partir da Equação 10, as condições experimentais do espectro Raman ou a fluorescência regulares e do espectro intensificado devem ser mantidas inalteradas, ou seja, o comprimento do laser, potência, tempo de acumulação, e as mesmas condições de preparo entre o analito e o substrato.

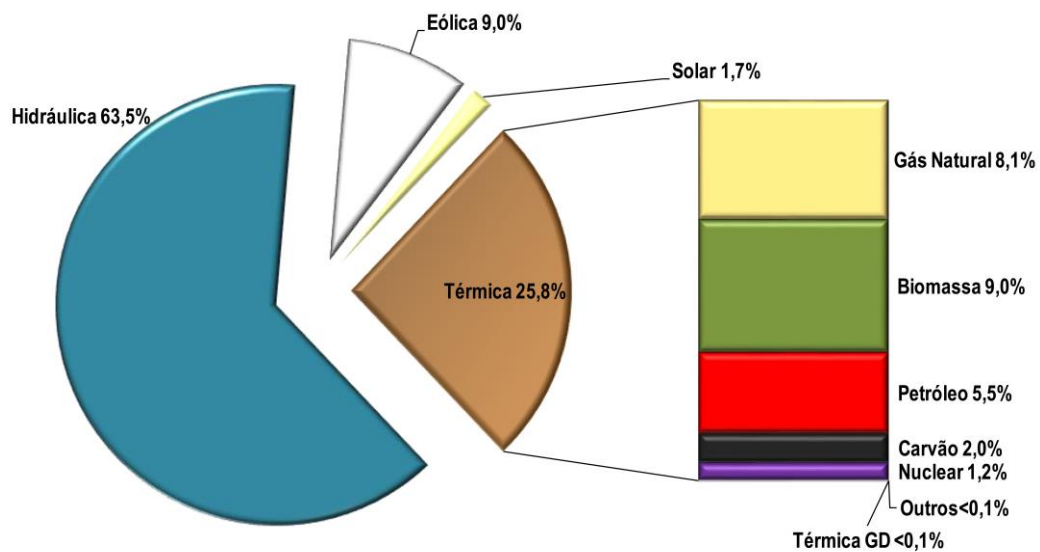
1.4 CÉLULAS SOLARES

Devido ao grande aumento mundial do consumo de energia na sociedade contemporânea, há sempre a necessidade de buscar fontes de energia mais baratas e, idealmente, renováveis. Dentre as fontes de energia renováveis, as células solares podem ser consideradas a mais importante, por serem uma fonte de energia sustentável, abundante e inesgotável (MANDAL e SHARMA, 2016; RHO *et al.*, 2018).

O Brasil tem grande potencial de geração de energia solar devido à sua localização tropical, que resulta em índice de irradiação solar muito alto. Em termos numéricos, a média diária de irradiação ao longo de um ano em qualquer parte do território brasileiro varia de 4,1 a 6,5 KWhm⁻², bem maior que em países Europeus. Por exemplo, no território da Alemanha, que é um dos principais países em pesquisas com células solares, a variação de irradiação solar está no intervalo de 2,5 a 3,5 KWhm⁻² (DA ROSA, 2016).

Apesar do grande potencial do Brasil para geração de energia a partir de fonte solar, podemos observar nos dados do boletim mensal de monitoramento do sistema elétrico brasileiro para o mês de março de 2019, resumidos na Figura 7, que a energia solar representa uma pequena porção, de 1,7 % de toda a matriz energética para o mês. Por outro lado, é interessante notar que as fontes renováveis representam 83,2 % da capacidade instalada de geração de energia elétrica no Brasil no mês de março de 2019, principalmente devido à geração de energia de fonte hidráulica.

Figura 7- Matriz da capacidade instalada de geração de energia elétrica do Brasil

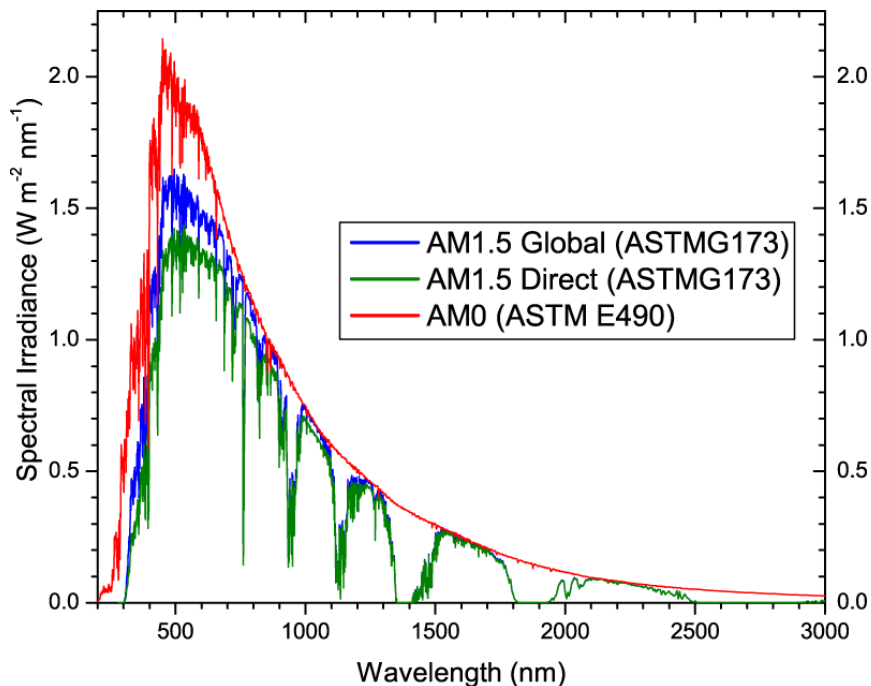


Fonte: BOLETIM DE MONITORAMENTO DO SISTEMA ELETRICO BRASILEIRO, 2019

Na Figura 8 temos a representação de um espectro solar que incide sobre a terra (MANDAL e SHARMA, 2016). Os picos no visível se assemelham ao espectro de um corpo negro a uma temperatura de 5760 K. Antes de atingir a superfície da terra, as características da radiação solar (intensidade e distribuição espectral) são afetadas por interações da radiação com a atmosfera que resultam em absorção e espalhamento de luz. O nível de interação depende do comprimento do caminho que a luz percorre atravessando a atmosfera terrestre antes de incidir sobre a superfície. Este caminho normalizado pelo menor caminho possível (que é quando o sol está localizado diretamente acima da terra), é denominado "Massa de Ar" (AM). Então a massa de ar representa a porção da atmosfera que a luz deve passar e quantifica a redução da

intensidade da luz, à medida que ela passa pela atmosfera. Quando o sol está diretamente sobre a terra, ângulo 0, o caminho é descrito por AM1.0. Quando o sol está em um ângulo de incidência de $48,19^\circ$ o caminho é descrito por AM 1.5. Para medidas no espaço, onde a luz não sofre interação com a atmosfera terrestre a irradiação é descrita como AM0. Medidas em condição AM0 são realizadas quando se testa dispositivos fotovoltaicos fora da atmosfera terrestre, como para uso em satélites. A condição AM 1.5 (Global) é utilizada para padronizações terrestres, e este espectro é normalizado de modo que a quantidade de energia recebida por unidade de área por unidade de tempo seja de 1000Wm^{-2} ; o cálculo dos espectros considera variáveis geográficas e atmosféricas específicas (como ângulo de incidência sobre o planeta, densidade do ar, entre outros). A luz ultravioleta é filtrada pelo ozônio, água e CO_2 , por isso os picos nos espectros em 900, 1100, 1400 e 1900 nm (H_2O) e 1800 e 2600 nm (CO_2) (HAGFELDT *et al.*, 2010).

Figura 8- Espectro solar da luz incidente sobre a superfície da terra. AM 1.5 ângulo de incidência da luz na atmosfera é de $48,19^\circ$ (AM 1.5 Global incluem irradiação direta e difusa. AM 1.5 Direct somente a irradiação direta). AM 0 descreve o espectro fora da atmosfera terrestre



Fonte: MANDA, SHARMA, 2016.

A operação das células solares é baseada na habilidade de materiais semicondutores em converter luz em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Esse efeito fotovoltaico foi estudado inicialmente por Becquerel em estudos pioneiros em eletrólitos líquidos (KHALIL *et al.*, 2016). O primeiro dispositivo fotovoltaico foi construído na década de 1950 por Chapin e colaboradores, que prepararam um disposto de junção *p-n* à base de silício (CHAPIN *et al.*, 1954). De maneira simples, a junção *p-n* pode ser descrita como a interface criada quando se junta um material do tipo-*n* (que tem excesso de elétrons) com um material do tipo-*p* (que tem excesso de buracos). Nesta junção o excesso de elétrons migra do semicondutor do tipo-*n* para o do tipo-*p* e o excesso de buracos migra do semicondutor do tipo-*p* para o do tipo-*n*. A junção *p-n* separa os portadores de elétrons e buracos criando uma diferença de potencial (KHALIL *et al.*, 2016). Esta junção possibilitou o desenvolvimento de células solares eficientes que foram comercializadas pela primeira vez em 1960.

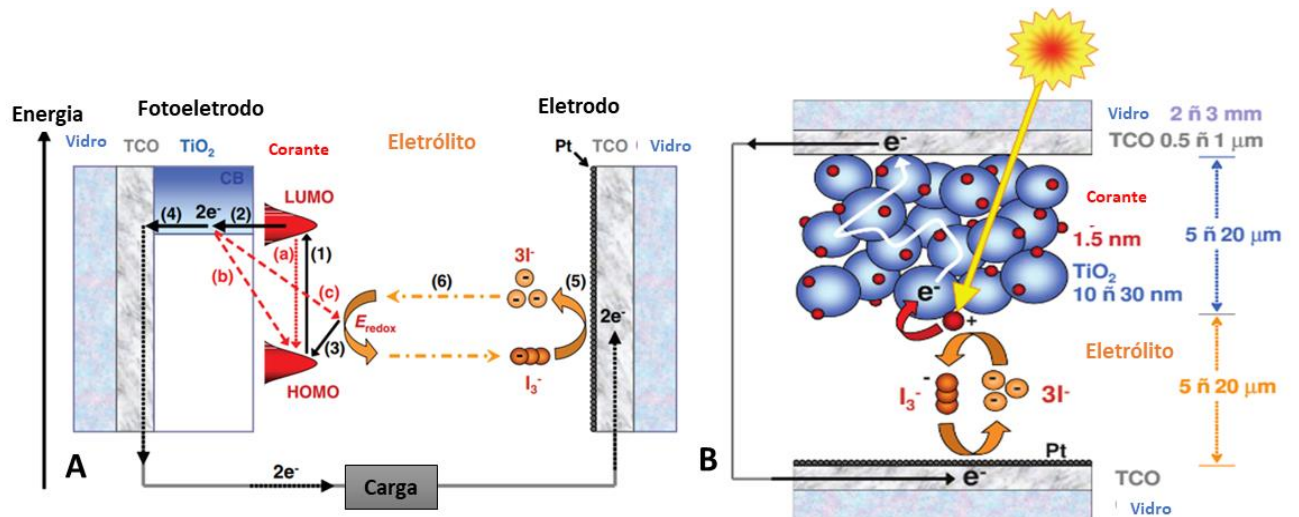
As células solares são divididas em três gerações, células de primeira, segunda e terceira geração. As células solares de primeira geração são as células baseadas em silício na forma monocristalina ou policristalina. As células de segunda geração são conhecidas como células de filmes finos inorgânicos, já as células de terceira geração abrangem as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) e as células solares orgânicas.

As células de silício dominam o mercado; porém, os processos de fabricação são complexos e envolvem várias etapas. Isso faz com que os painéis solares atinjam um custo elevado, na mesma proporção que as fontes de energia tradicionais; além disso, as células solares de silício são rígidas (ABDULRAZZAQ *et al.*, 2013). Essas desvantagens das células solares de silício e a estabilidade na eficiência de conversão de energia levaram muitos pesquisadores a explorar materiais alternativos para geração de energia solar e, com isso, as células solares de terceira geração têm sido bastante estudadas.

As DSSC foram propostas por Grätzel em 1991 (OREGAN e GRATZEL, 1991). Na proposta original, foi utilizada uma camada fina de dióxido de titânio depositada em um vidro condutor como suporte para adsorção de um sensibilizador à base de rutênio. A estrutura típica de uma DSSC é representada na Figura 9 (B). O ânodo é composto por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO_2 , que apresentam dopagem do tipo *n*, devido às vacâncias de oxigênio na rede cristalina. O filme de TiO_2 é depositado sobre um óxido condutor transparente (TCO), geralmente é utilizado o FTO (óxido de estanho dopado com flúor) por apresentar os melhores resultados pois mantém a alta condutividade nas temperaturas de

processamento da DSSC (SIMA *et al.*, 2010), suportado sobre uma lâmina de vidro (HALME *et al.*, 2010).

Figura 9- Esquema de funcionamento de uma DSSC.



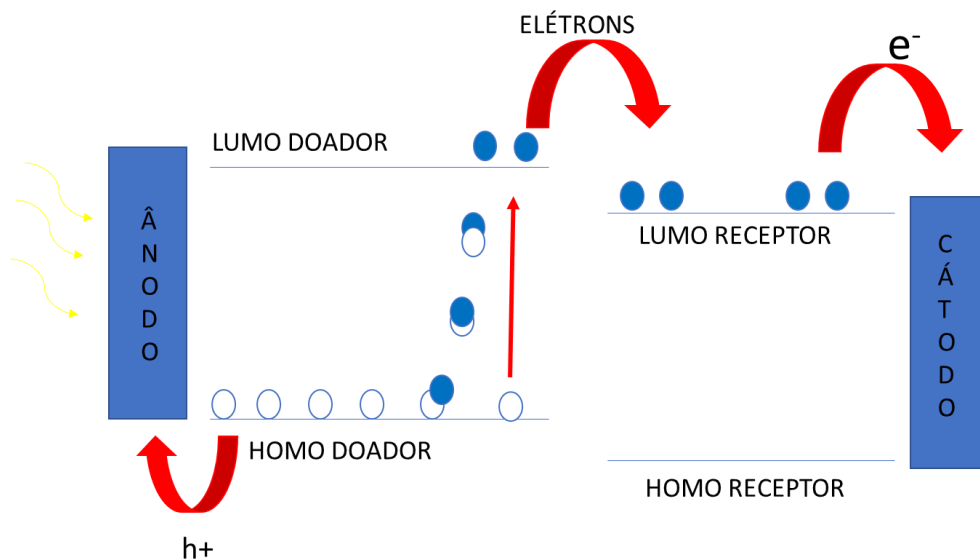
(A) Reações da DSS, as principais estão indicadas em setas vermelhas (a) relaxamento do estado excitado do corante, (b) recombinação dos elétrons com o corante oxidado, (c) e com o triiodeto no eletrólito; (B) Estrutura e operação de uma DSSC. Na figura HOMO: orbital molecular ocupado de maior energia, LUMO: orbital molecular desocupado de menor energia, TCO: óxido condutor transparente

Fonte: ADAPATADO DE HALME, *et al.*, 2010.

Na Figura 9 (A) está apresentado um esquema do funcionamento de uma DSSC: o filme mesoporoso é colocado em contato com o eletrólito redox e, ligado à superfície do filme, existe uma camada do sensibilizador que, nos experimentos originais, eram corantes baseados em compostos de coordenação de rutênio. A fotoexcitação do corante (1) resulta na injeção de elétrons para a banda de condução do semiconductor (TiO₂). Esse processo resulta na oxidação do HOMO do corante, que precisa ser regenerado pela captura de elétrons a partir do eletrólito redox (3). Os elétrons injetados viajam por efeito de difusão no filme de TiO₂ até serem coletados no eletrodo coletor onde são liberados no circuito elétrico externo (4). Os elétrons retornam para a célula através de uma reação de redução do eletrólito no contraeletrodo (5). O circuito elétrico da célula é completado pelo transporte iônico do par redox no eletrólito (6) (GRATZEL, 2005).

Já a estrutura típica de uma célula solar orgânica é composta por um substrato, como o vidro, pelo ânodo, por uma camada ativa e um cátodo. As células solares orgânicas podem ter diversas estruturas, como dispositivos de monocamada, heterojunção de bicamada e blenda de heterojunção. Na blenda de heterojunção, estrutura utilizada no presente trabalho, a camada ativa é composta por dois materiais misturados em um solvente comum, sendo um material doador e outro receptor de elétrons (ABDULRAZZAQ *et al.*, 2013).

Figura 10- Diagrama de energia de um dispositivo orgânico baseado na heterojunção de um doador e um receptor de elétrons.



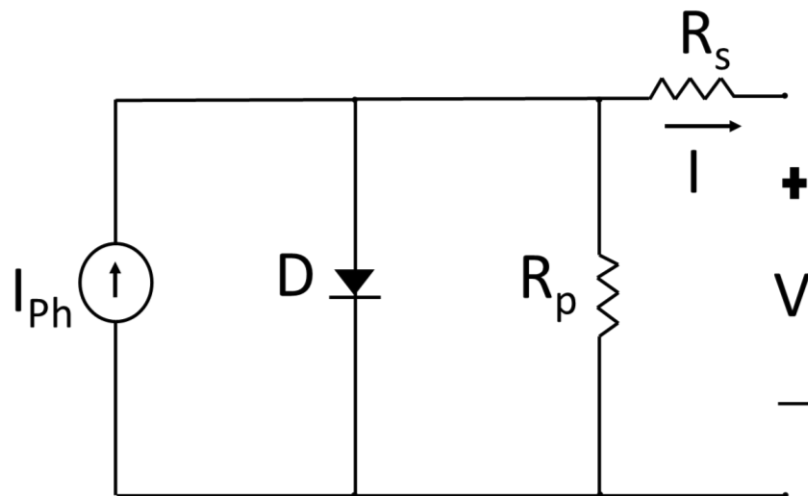
Fonte: ADAPTADO DE KHALIL, *et al.*, 2016.

A Figura 10 mostra um diagrama de estados de energia para um dispositivo orgânico com heterojunção. Nesse tipo de dispositivo, a geração de fotocorrente pode ser resumida da seguinte forma: inicia-se pela absorção dos fótons pelo polímero condutor, criação do par elétron-buraco (que é mantido por forças de Coulomb, formando uma quase partícula chamada éxciton); para gerar energia, esse par deve ser separado e posteriormente coletado no eletrodo oposto. Assim, há separação do éxciton na interface da heterojunção (interface entre o material receptor e doador) devido à presença de campos elétricos internos na camada ativa do dispositivo e pelo contato com moléculas de diferentes potenciais de ionização e afinidades eletrônicas (KHALIL *et al.*, 2016).

1.4.1 Características elétricas dos dispositivos

Para descrever um dispositivo fotovoltaico pode-se basear no seu circuito elétrico equivalente, como apresentado na Figura 11.

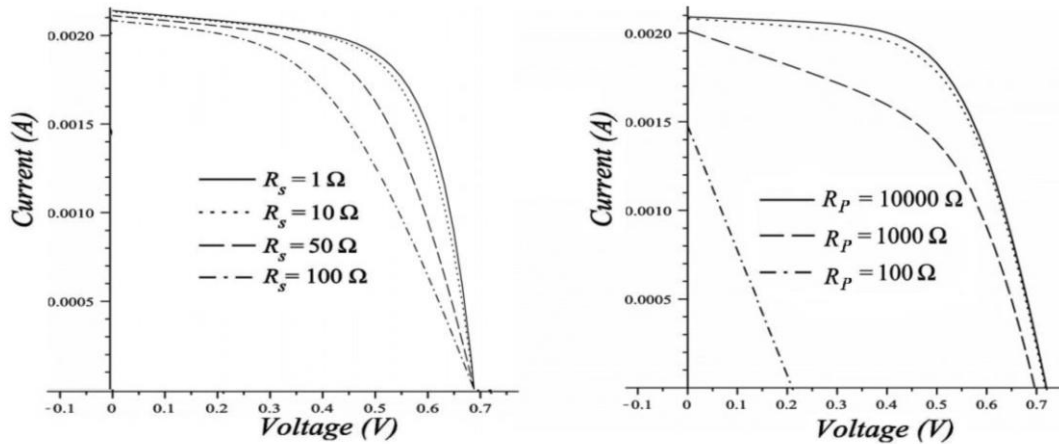
Figura 11- Circuito equivalente a um dispositivo fotovoltaico onde I_{ph} é a densidade de fotocorrente, D é o diodo que representa o funcionamento no escuro, R_s é a resistência em série e R_p a resistência em paralelo



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Em um dispositivo real os portadores de carga experimentam resistência ao seu movimento, que são dadas por R_s (resistência em série), R_p (resistência em paralelo). A R_s está relacionada com os materiais utilizados no dispositivo, atuando sobre a corrente gerada pelo dispositivo, diminuindo a corrente de curto circuito e a potência gerada; a R_p pode ser associada aos defeitos do dispositivo e atua sobre a tensão de circuito aberto. Em um dispositivo ideal, a resistência em paralelo seria infinita e a resistência em série seria nula, como apresentado nas curvas I-V da Figura 12.

Figura 12- Curvas I-V em função da variação da resistência em série (R_s) e da resistência em paralelo (R_p).



FONTE: DE ANDRADE, 2016.

Na Figura 12 temos duas curvas I-V dadas em função da resistência em série e da resistência em paralelo, pode-se observar que as curvas se aproximam do ideal quando a R_s se aproxima de zero e a R_p aumenta. Valores altos de R_s e valores baixos de R_p fazem com que a curva I-V se aproxima de uma curva característica de um resistor, já valores baixos de R_s e altos de R_p fazem com que a curva I-V se aproxima de uma curva característica de um diodo.

A caracterização dos dispositivos fotovoltaicos é realizada através de medidas de fotocorrente em função do potencial aplicado. Nessas medidas, aplica-se um potencial e obtém-se a corrente gerada sob irradiação, obtendo-se uma curva corrente por potencial, ou curva I-V.

A equação da curva característica de um dispositivo fotovoltaico é dada na Equação 11.

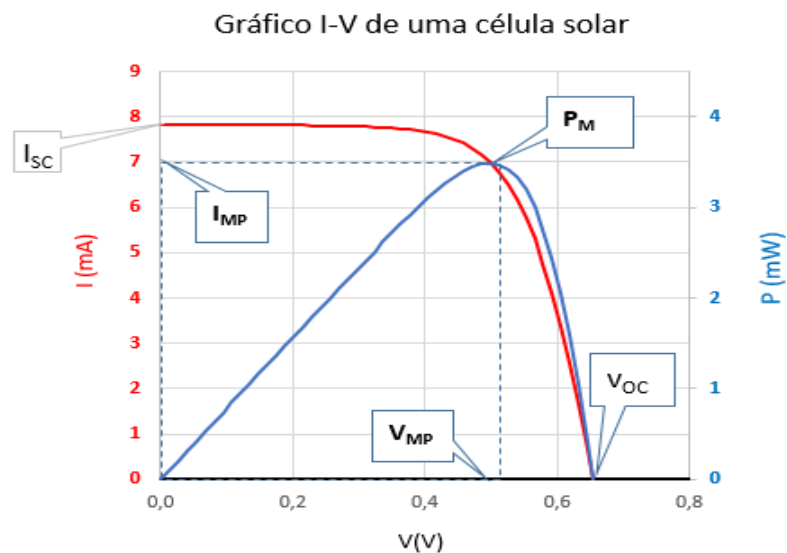
$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{mkT}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V + IR_s}{R_p}\right)$$

Equação 11

Onde I_{ph} é a densidade de fotocorrente, R_p a resistência em paralelo, R_s a resistência em série, I_0 a corrente máxima do diodo, m o parâmetro do diodo, V a tensão térmica, q a carga dos elétrons, T a temperatura da célula e a k constante de Boltzmann.

Os principais parâmetros elétricos de um dispositivo, que ajudam a entender o funcionamento do mesmo, podem ser retirados de uma curva de corrente pelo potencial aplicado no dispositivo. Na Figura 13 podemos observar esses parâmetros, que são discutidos com mais detalhes nos itens a seguir, que são: I_{sc} é a corrente de curto circuito, V_{oc} é a diferença de tensão de circuito aberto, P_M é a potência máxima, I_{MP} é corrente no ponto de potência máxima e V_{MP} a tensão no ponto de potência máxima.

Figura 13- Curva de corrente elétrica pela diferença de potencial aplicado (vermelho) e curva de potência pela diferença de potencial aplicado (azul)



Fonte: DE ANDRADE, 2016.

a) Corrente de Curto-Circuito (I_{sc})

O I_{sc} é o máximo de fotocorrente gerado pela célula sob iluminação sem aplicação de potencial externo. I_{sc} fornece informações sobre a geração de portadores de carga. A magnitude depende da intensidade da luz incidente.

b) Tensão de circuito aberto (V_{oc})

A V_{oc} é a diferença máxima de energia entre o potencial de oxidação do par redox e o fundo da banda de condução do semicondutor.

c) Ponto de Máxima Potência (P_M)

Nesse ponto, os valores de corrente e tensão resultam em uma potência máxima, P_M . Essa P_M pode ser definida pela Equação 12, na qual I_{MP} e V_{MP} são respectivamente a corrente e a tensão no ponto de potência máxima.

$$P_M = I_{MP} \cdot V_{MP}$$

Equação 12

d) Fator de Forma (FF)

O Fator de Forma, dado pela Equação 13, é uma maneira de avaliar a qualidade do dispositivo, e o quanto a curva I-V se aproxima de um retângulo; quanto mais próxima de um retângulo, melhor a qualidade do dispositivo, pois se assemelha a curva de um diodo e representa um sistema com baixa R_s e alta R_p . O FF é sensível as resistências em série e paralelo da célula.

$$FF = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}}$$

Equação 13

e) Eficiência (η);

A eficiência do dispositivo (η) pode ser obtida através dos parâmetros extraídos da curva, de acordo com a Equação 14, onde P_{IN} é a potência fornecida.

$$\eta = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{P_{IN}}$$

Equação 14

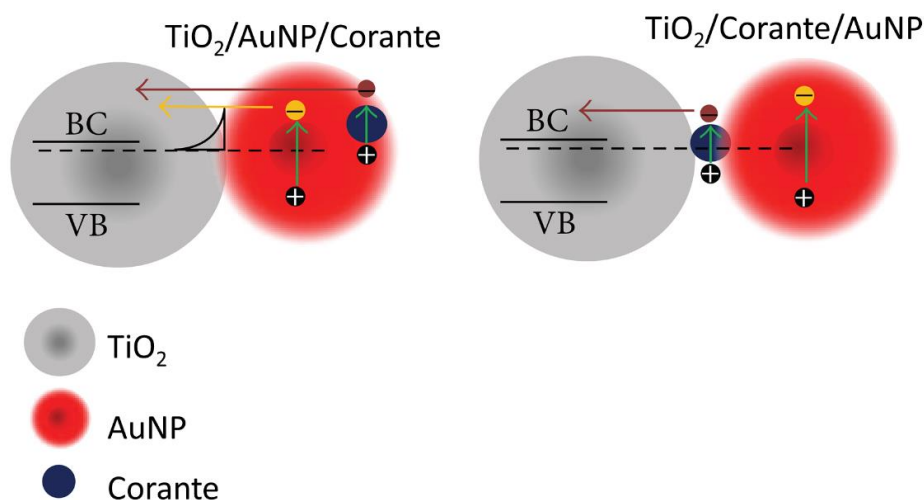
1.4.2 Efeito Plasmônico em células solares

A inclusão de nanopartículas metálicas que suportam o plasmon em dispositivos pode aumentar a absorção da luz por dois mecanismos: aumento do espalhamento e da intensificação do campo elétrico próximo, aumentando a absorção de luz ao redor das nanopartículas. Parte do efeito é resultado da atuação do plasmon de superfície contribuir para que a luz permaneça por mais tempo dentro do dispositivo. Este comportamento contribui para o aumento da fotocorrente, uma vez que os filmes fotoativos são muito finos e parte da luz incidente passa pelo dispositivo sem ser absorvido. Além disso, as nanopartículas podem desempenhar um papel de antenas pelo efeito de LSPR (RHO *et al.*, 2018).

AgNP em suspensão apresentam geralmente um máximo de absorção aproximadamente em 430 nm o que coincide com alguns corantes a base de rutênio utilizados em DSSC. Com isso, as AgNP podem ser utilizadas nas DSSC para melhorar a absorção óptica da camada sensibilizadora.

Nas DSSC, quando inserimos nanopartículas metálicas, as moléculas de corante podem absorver maior faixa de comprimentos de onda da energia solar incidente e excitar mais elétrons devido ao aumento da absorção de luz, reflexão e espalhamento (RHO *et al.*, 2018). Essas contribuições dependem fortemente de qual camada que constitui a célula solar contém as AgNP (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015). Na Figura 14 temos um esquema utilizando uma nanopartícula esférica de ouro, as nanopartículas de TiO₂ e o corante que ilustra os diferentes efeitos observados em função do posicionamento das nanopartículas plasmônicas em uma DSSC. Quando as nanopartículas estão próximas do semicondutor há uma junção, chamada junção de Schottky, e uma barreira energética que permitem que um elétron fotoexcitado no ouro transfira energia para a banda de condução do TiO₂. Por outro lado, na configuração em que as moléculas de corante estão entre o semicondutor e as nanopartículas, uma menor fração de elétrons fotoexcitados no ouro são transferidos para o TiO₂ devido ao potencial adicional criado pelas moléculas de corante (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Figura 14- Esquema dos mecanismos plasmônicos em dois diferentes tipos de arquiteturas de dispositivos DSSC



Fonte: De OLIVEIRA, *et al.*, 2015.

Nos dispositivos orgânicos, um dos grandes problemas é o caminho descontínuo para os portadores de carga na camada ativa e o comprimento de difusão curto dos éxcitons. Para minimizar essa dificuldade, a camada ativa é mantida fina; porém, não se pode utilizar espessuras menores que 100 nm, pois abaixo desse valor os materiais não absorverão luz de modo eficiente. A absorção pode ser melhorada utilizando materiais plasmônicos, o que pode permitir diminuir a espessura das camadas ativas (SRIVASTAVA *et al.*, 2018). Quando inserimos nanopartículas de metal nos dispositivos, entretanto, essas são expostas a diversos materiais, dependendo da camada onde são inseridas, que podem causar algumas dificuldades adicionais, como corrosão das nanopartículas e perda de portadores de carga. Uma alternativa para evitar esses efeitos é recobrir as nanopartículas com óxidos metálicos, para protegê-las durante a construção dos dispositivos (JANG *et al.*, 2014).

A espessura da casca de óxido pode influenciar o efeito LSPR nas DSSC. Estudos mostraram que espessuras muito grandes reduzem a eficiência, devido à redução no acoplamento do plasmon entre o *core* metálico e a molécula de corante (STANDRIDGE *et al.*, 2009) (RAI, 2019). Além disso, a natureza isolante ou semicondutora do óxido utilizado no recobrimento causa diferença nos fenômenos que ocorrem nos dispositivos. Em um material isolante, como o SiO₂, a grande diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução não permite que os elétrons sejam excitados termicamente ou por absorção de luz na região do visível; dessa forma em uma estrutura *core-shell* de metal/SiO₂ excitada com luz visível, observa-se a geração de LSPR no core e um efeito espelho do óxido isolante, que reflete a luz e faz com que a mesma permaneça mais tempo no dispositivo.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a preparação, otimização e caracterização de nanopartículas plasmônicas recobertas com óxidos e o estudo de suas potenciais aplicações.

Os objetivos específicos são:

- a) Síntese e otimização das $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$ e Ag@SiO_2 com diferentes espessuras de camadas de óxidos
- b) Avaliar o efeito da espessura da camada de óxido nas propriedades das nanopartículas de $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$ e Ag@SiO_2
- c) Caracterização das nanopartículas recobertas por espectroscopias no UV-VIS e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)
- d) Aplicação como substratos para técnicas espectroscópicas intensificadas por LSPR, SHINERS e SHINEF
- e) Aplicação de AgNP e Ag@SiO_2 em células solares de terceira geração

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Substratos: Lâminas de Vidro; Lâminas de vidro recobertas com ITO (óxido de estanho dopado com índio) com resistência de 15 Ω /sq, Lâminas de vidro recobertas com FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com resistência de 15h Ω /sq.

Reagentes : isopropóxido de titânio (sigma-Aldrich, 97 %); álcool etílico (95 %), ácido nítrico (63 %); Etil- celulose (5-15 mPAs); Etil- celulose (30-60 mPAs); Tolueno; Terpeneol (Sigma-Aldrich); ácido cloroplátinico (Plastisol da Solaronix); N3- cis- Bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato ruthenium (II)); Citrato de sódio (Sigma-Aldrich, 99 %); Nitrato de prata (AgNO_3)(Sigma Aldrich- 99%); Silicato de sódio (Na_2SiO_3) (Sigma-Aldrich-26,4% em massa); 3-aminopropiltrometoxisilano (Sigma-Aldrich, 97 %); corante IR-820 (Sigma-Aldrich- 80%); ácido clorídrico (Vetec- 37 %); L-cisteína (Sigma-Aldrich, 97%); Hexametiletenotetramina (HMTA) (Sigma- Aldrich-99 %); oxalato de nióbio amônio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] (\text{H}_2\text{O})_n$) (CBMM); Polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich); Poli-(3,4-etileno dioxitiofeno: poli(estireno sulfonado de sódio)) (PEDOT: PSS (Sigma -Aldrich), poli (3 hexiltiofeno): fulveno 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-fenil-(5,5)C61; (P3HT:PCBM) (Sigma- Aldrich); Pallets de alumínio (kurt L. Lesker, 99,99 %). Todos os reagentes foram utilizados sem tratamentos adicionais.

As soluções aquosas foram preparadas usando água deionizada de um sistema Millipore Synergy-UV com resistividade de 18,2 M Ω cm.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os espectros eletrônicos no UV-VIS foram obtidos no espectrômetro Ocean Optics 2000+XR1+ES com fonte excitante de 200 a 1800 nm e cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

As medidas de espectroscopias intensificadas por superfície tanto SHINERS quanto SHINEF foram realizadas utilizando o espectrômetro Raman dispersivo da marca Bruker, modelo Senterra. Para os espectros SHINERS utilizou-se a radiação excitante em $\lambda_0 = 633$ nm, potência de 10 mW, 60 s de acumulação, objetiva com aumento de 50 \times (NA=0,50); para os espectros SHINEF utilizou-se a radiação excitante em $\lambda_0 = 785$ nm, potência variando entre 25mW e 50mW, 60 s de acumulação e objetiva com aumento de 50 \times (NA=0,50).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico tipo *field emission gun* (FEG) de marca FEI, modelo Magellan. As

imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico da marca FEI, modelo Tecnai Spirit. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas em um microscópio JPK NanoWizard 3. Esses equipamentos fazem parte da Divisão de Materiais e Metrologia (Dimat) no Inmetro em Duque de Caxias, RJ e os experimentos foram realizados em colaboração com o Dr. Bráulio S. Archanjo.

As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) do PEDOT:PSS foram realizadas no microscópio de força atômica Nanosurf com controlador Nanosurf Easyscan e tabela antivibratória Isostage localizado no complexo de Bioeficiência e Sustentabilidade da Pecuária da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Gado do Leite, Juiz de Fora, MG.

As medidas de AFM das Ag@SiO₂ com PEDOT:PSS foram realizadas no microscópio JPK NanoWizard 3, localizado na Divisão de Materiais e Metrologia (Dimat) no Inmetro em Duque de Caxias, RJ.

As medidas de DLS foram obtidas no equipamento Malvern Zetasizer Nano, localizado no complexo de Bioeficiência e Sustentabilidade da Pecuária da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Gado do Leite, Juiz de Fora, MG.

As DSSC foram caracterizadas por curvas de corrente elétrica por potencial elétrico no intervalo de -0,2V a +1,1 V. As curvas foram obtidas em um sistema da fabricante Oriel Instruments, formado por uma lâmpada de Xenônio de 300 W, com intensidade de luz incidente de 100 mW/cm² com uma fonte modelo 66485. Os valores de tensão e corrente foram medidos por uma fonte-amperímetro (SourceMeter), da empresa Keithley modelo 2410-c no Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces (Lamai), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

Os dispositivos orgânicos foram caracterizados em atmosfera ambiente utilizando um simulador solar AM.1.5 com lâmpada de 100 mW/cm² de potência, no Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO), Universidade Federal de Juiz de Fora, MG

3.3 SÍNTESE NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As nanopartículas de prata (AgNP) foram sintetizadas de acordo com o procedimento reportado na literatura por Lee e Meisel (LEE e MEISEL, 1982). Partiu-se de 18 mg do precursor AgNO₃ e adicionou-se 100 mL de água deionizada. Essa solução foi levada à ebulição, sob refluxo. A seguir adicionou-se 2,0 mL de solução de citrato de sódio (1% m/m) e

o aquecimento foi mantido por 1 h. Ao final do processo, a solução apresentou coloração amarelo-esverdeada.

3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA RECOBERTAS COM ÓXIDO DE SILÍCIO

A 30 mL de nanopartículas de AgNP adicionou-se 400 μL de 3-aminopropil-trimetoxissilano (APTMS, $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$) e 3,2 mL de solução aquosa de silicato de sódio (0,54 % m/V) com o pH já ajustado entre 9,5 e 11,0. O valor de pH da solução de silicato de sódio é essencial para a formação da sobrecamada de sílica. Levou-se essa solução ao banho ultratermostático a $90,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e retirou-se alíquotas com os tempos de 1 h, 2 h e 2:30 h. O tempo de reação conduziu a diferentes espessuras da camada de SiO_2 (ANEMA *et al.*, 2011).

3.5 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA RECOBERTAS COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O recobrimento das AgNP foi baseado no trabalho de Sun e colaboradores com modificações (SUN *et al.*, 2013). De modo a otimizar a síntese foram utilizadas concentrações diferentes de AgNP, L-cisteína, hexametilenotetramina (HMTA) e do oxalato de nióbio amônio. As AgNP foram utilizadas na concentração preparada ou diluídas 6 vezes; à 30 mL da suspensão coloidal adicionou-se 500 μL de L-cisteína ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ou $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação. A seguir centrifugou-se e redispersou-se o precipitado em solução aquosa de polivinilpirrolidona (PVP) (110 mmol L^{-1}), seguido da adição de 500 μL de HMTA ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ou $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e 500 μL do precursor oxalato de nióbio amônio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] (\text{H}_2\text{O})_n$) ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ou $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Essa solução foi levada ao banho ultratermostático por 2 h a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e depois à estufa por 1 h com a temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Em baixas temperaturas de tratamento térmico por calcinação (entre 100 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$), o Nb_2O_5 geralmente encontra-se no estado amorfo.

3.6 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO PARA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Os materiais que constituem os dispositivos podem ser depositados por diversas técnicas. Serão destacadas algumas técnicas importantes para o entendimento desse trabalho, como *spin coating*, *drop casting*, *dip coating*, evaporação térmica e serigrafia.

Para a deposição por *spin coating*, o substrato é colocado sobre a plataforma giratória do equipamento chamado de *spin coater* ou *spinner*. Nesse equipamento, a velocidade de rotação e o tempo são definidos, e a solução do material é depositada sobre o substrato e sofre rotação; dessa forma a solução irá se espalhar formando uma camada homogênea e o excesso será eliminado. As espessuras dos filmes variam de acordo com as velocidades e os tempos de rotação, além da viscosidade e concentração da solução. Na deposição por *drop casting* a solução a ser depositado é gotejada sobre o substrato e o excesso é evaporado, formando um filme. Já na deposição por *dip coating* o substrato é imerso na solução da substância a ser depositada por tempos a se determinar e é retirada de maneira cuidadosa da solução para a formação do filme. Nas duas últimas técnicas de deposição não há controle preciso da espessura do filme depositado.

Para a técnica de evaporação térmica, primeiro os substratos são fixos no porta amostra, a seguir é feita a proteção das áreas no qual não se deseja depositar o material; então, o sistema é acondicionado em uma câmara com ambiente a uma pressão da ordem de 1×10^{-6} mbar. O alumínio (material depositado na célula solar orgânica) é colocado em um cadinho de grafite e fixado entre dois eletrodos. Uma fonte de corrente permite o aquecimento do material, que pode fundir e evaporar ou sublimar até os substratos que se encontram na parte superior da câmara de deposição, condensando devido à menor temperatura do substrato, formando um filme com espessura controlada.

A técnica de serigrafia foi utilizada para depositar a pasta de TiO_2 nos dispositivos DSSC. Para isso, uma tela de poliéster impermeável com espessura de 91 μm foi utilizada para depositar a pasta de nanopartícula de TiO_2 , esta foi depositada com ajuda de um pincel através de uma máscara porosa de 0,196 cm^2 sobre o substrato de FTO.

3.7 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

Os dispositivos a seguir foram preparados e caracterizados no Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces (Lamai) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em um estágio da autora no Lamai durante o período de mestrado, com a colaboração dos alunos Matheus C. de Oliveira, Rafael C. Brito e com supervisão do Prof. Dr. Marcos J. L. Santos, coorientador desse trabalho de mestrado.

3.7.1 Síntese das nanopartículas de TiO₂

As nanopartículas de TiO₂ foram preparadas seguindo a metodologia de Barbe (BARBE *et al.*, 1997). De maneira breve, foram adicionados a uma solução de 5,72 mL de ácido acético glacial, 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97%, a temperatura ambiente e sob agitação por 15 min. Essa solução foi adicionada a 72,5 mL de água, sob agitação, formando um precipitado branco. Após 1 h de agitação, adicionou-se 1,0 mL de ácido nítrico 63 % e levou-se a aquecimento a 78 °C por 8 h, sob agitação. A seguir, a solução foi filtrada em um filtro de vidro poroso. Adicionou-se água ao filtrado para ajustar a concentração final de sólidos para 5% em massa. O crescimento das nanopartículas foi obtido em um sistema de autoclave a 250 °C por 12 h. As nanopartículas foram redispersas em 0,60 mL de HNO₃ 63% em banho de ultrassom. A solução obtida foi centrifugada e lavada com etanol anidro três vezes, para remover o excesso de ácido e água. Assim obteve-se um precipitado de 40% de TiO₂ em etanol.

3.7.2 Obtenção da Pasta de TiO₂, TiO₂/AgNP e TiO₂/ Ag@SiO₂

Foram preparadas três pastas de nanopartículas de TiO₂: i) pasta padrão contendo nanopartículas de TiO₂ ii) pasta contendo uma mistura de nanopartículas de TiO₂ e nanopartículas AgNP e iii) pasta contendo uma mistura de nanopartículas de TiO₂ e nanopartículas de Ag@SiO₂. Para preparar a pasta padrão, adicionou-se 0,28 g de celulose 5-15 mPAs e 0,22 g de celulose 30-60 mPAs em etanol, que foi agitada até formar um gel transparente homogêneo; a seguir adicionou-se 1,0 g das nanopartículas de TiO₂, 3,74 mL de terpineol, 4,15 mL de tolueno e levou-se ao banho de ultrassom com aquecimento até adquirir a textura de cola. As nanopartículas de AgNP e Ag@SiO₂ foram adicionadas em massas iguais no final da preparação da pasta. Antes da adição as dispersões foram centrifugas e somente massas secas foram adicionadas.

3.7.3 Preparo do eletrodo (ânodo)

Os substratos de vidro contendo FTO foram cortados com dimensões de 2,0×1,4 cm² e passaram por um processo de limpeza, pois a superfície condutora precisa estar extremamente limpa para construção dos dispositivos. Inicialmente, os eletrodos foram lavados com detergente neutro e levados ao ultrassom por 15 min; a seguir, foram enxaguados com água deionizada, lavados com HCl etanólico (0,10 mol L⁻¹) e foram para um banho de ultrassom por mais 15 min. Feito isso, foram lavados com etanol, secos com jato de N₂(g) e expostos a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 10 min. Em seguida, foram imersos em uma solução

alcoólica de TiCl_4 (40 mmol L^{-1}) a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ por 45 min. O TiCl_4 cria uma camada de bloqueio entre o vidro condutor de FTO e o filme de TiO_2 . Posteriormente, foram lavados com água deionizada para retirar o excesso de TiCl_4 e etanol, secos novamente em fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$ e, por último, expostos a uma lâmpada de luz ultravioleta por 10 min. Dessa forma, os substratos estavam prontos para depositar a pasta de TiO_2

3.7.4 Preparo do contra eletrodo (cátodo)

As lâminas de vidros contendo FTO foram cortados com dimensões de $2,0 \text{ cm} \times 1,4 \text{ cm}^2$. Para construir os contra eletrodos foi feito um orifício no meio da lâmina com uma broca de diamante de 1 mm. As lâminas de vidro passaram pelo mesmo processo de limpeza descrito no item anterior. Após a limpeza, foram depositados $30 \text{ } \mu\text{L}$ de solução etanólica de ácido hexacloroplátinico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, seguido de exposição a forno tubular a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, para ativação da platina.

3.7.5 Montagem dos dispositivos

As pastas preparadas foram depositadas por serigrafia sobre a superfície de FTO, utilizando-se uma tela de poliéster impermeável com espessura e *mesh* controlados, para permitir a formação de um filme de TiO_2 (TiO_2/AgNP ou $\text{TiO}_2/\text{Ag@SiO}_2$) que seco teria uma espessura de ca. de 5 micrometros. Após a deposição, esperou-se 10 min para que houvesse nivelamento do filme que foi então aquecido em chapa de aquecimento a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min. A seguir, foi realizada uma nova deposição da pasta para permitir a formação de um filme com ca. de 10 micrometros de espessura. Esperou-se novamente 10 min para que houvesse o nivelamento do filme, que foi então aquecido em chapa de aquecimento a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min. Os filmes foram colocados em forno tubular e aquecidos com uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o aquecimento, foi realizada imersão dos eletrodos numa solução de TiCl_4 por 45 min a $85 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de lavagem com água deionizada e etanol. Novamente, os eletrodos foram levados a forno tubular a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, para que ocorresse a mudança de fase do TiO_2 da fase amorfa para a fase anatásio. Os filmes foram então mergulhados na solução de corante N-3 por 24 h para adsorção do mesmo na superfície e sensibilização. Lavou-se o excesso de corante com etanol e adicionou-se tinta de prata na extremidade, para garantir o contato elétrico, e secou a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

Arquiteturas dos dispositivos

Foram montados dispositivos com três arquiteturas diferentes:

- i) Nanopartículas de AgNP ou Ag@SiO₂ foram misturadas a pasta de TiO₂

- ii) Nanopartículas de AgNP ou Ag@SiO₂ foram depositadas sobre o filme de TiO₂
- iii) Camadas de nanopartículas de AgNP ou Ag@SiO₂ foram depositadas entre as camadas de nanopartículas de TiO₂

Os dispositivos foram selados utilizando um espaçador da empresa SOLARONIX de nome comercial Meltonix 1170-25PF, composto por um filme de vedação termoplástico feito de Surlyn (polímero); esse polímero, quando aquecido a 100 °C, une os dois eletrodos. Após o fechamento, 30 µL de eletrólito (40 mmol L⁻¹) de uma solução do par redox 3I⁻/I₃⁻ em acetronitrila foi injetado através do furo no contra eletrodo; esse processo foi realizado sob vácuo em um dessecador, para que não houvesse alta pressão de ar dentro do dispositivo, permitindo que o eletrólito preenchesse todo o espaço. O orifício do contra eletrodo foi vedado com o termoplástico e uma lamínula de microscópio para evitar a evaporação do eletrólito.

3.8 CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Os dispositivos a seguir foram preparados e caracterizados no Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, com a participação direta da autora em colaboração com os alunos Bruno Randal de Oliveira e Dr. Alessandro Henrique Lima, com supervisão do Prof. Dr. Welber G. Quirino.

3.8.1 Limpeza dos dispositivos

Foram utilizados substratos comerciais de vidro recobertos com uma camada de ITO (óxido de índio dopado com estanho). Parte da camada de ITO precisou ser removida para que se pudesse fazer os contatos elétricos; depois desse procedimento, foi feita a proteção de parte do ITO restante com toner de impressora à laser da seguinte forma: um padrão é impresso em papel e, em seguida, aplicado sobre o substrato com uma prensa térmica. A seguir, foi feita a corrosão do ITO desprotegido utilizando uma pasta de zinco; após a pasta secar, foi feita a limpeza com ácido clorídrico: água (3:1), que tem como objetivo retirar o ITO que está desprotegido. Posteriormente, foi feita a lavagem várias vezes com água deionizada e ácido clorídrico.

A limpeza dos substratos após a corrosão do ITO é feita com éter de petróleo; então, os substratos são imersos em uma solução de detergente por 2h, e levados a banho de ultrassom por 15 min com aquecimento, lavados com água deionizada e levados novamente ao ultrassom por 15 min. A seguir, foi feita uma limpeza adicional com álcool isopropílico por 20 min,

seguido de secagem com fluxo de nitrogênio e, por último, exposição a um ambiente com ozônio sob luz ultravioleta (QUIRINO, 2007).

3.8.2 Preparação dos dispositivos

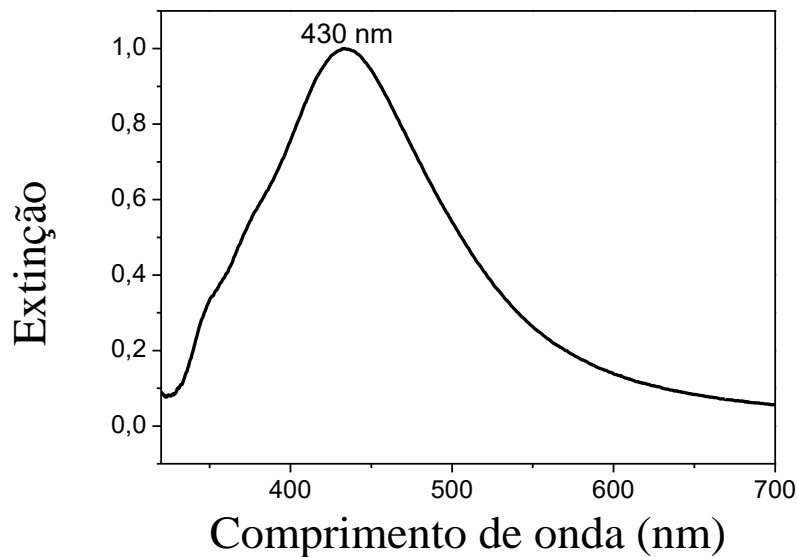
Após a limpeza dos substratos e a corrosão do ITO, os mesmos estavam prontos para a montagem do dispositivo. Os dispositivos devem ser montados em *glovebox*, para evitar a degradação da camada ativa. Nesse sistema, o ambiente interno é inerte, a base de nitrogênio. Primeiro, depositou-se por *spin coating* a suspensão de PEDOT:PSS contendo ou não nanopartículas, e evaporou-se o solvente numa chapa aquecedora. A seguir, depositou-se o P3HT:PCBM (previamente preparado em tolueno) também por *spin coating*, gerando a camada ativa da célula solar composta por um doador e um receptor de elétrons. Posteriormente, depositou-se alumínio (cátodo, onde são coletados os buracos) por evaporação térmica. A espessura das camadas que são depositadas por *spin coating* foi ajustada com base na velocidade e no tempo de rotação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AgNP

As nanopartículas de prata foram caracterizadas inicialmente por espectroscopia na região do UV-VIS. A excitação do plasmon de superfície de AgNP geram frequências de ressonância resultando em uma banda LSPR em aproximadamente 430 nm, característica de nanoesferas de prata, observada no espectro de extinção na Figura 15. Essas nanopartículas foram utilizadas para o posterior recobrimento com SiO_2 e Nb_2O_5 , além de terem sido utilizadas nas células solares de terceira geração.

Figura 15- Espectro de extinção das AgNP em solução aquosa.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para ter maiores informações do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das AgNP foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espalhamento dinâmico de luz (DLS). As análises de DLS foram realizadas em triplicata e apresentou o diâmetro médio das partículas de 90 nm (Tabela 1).

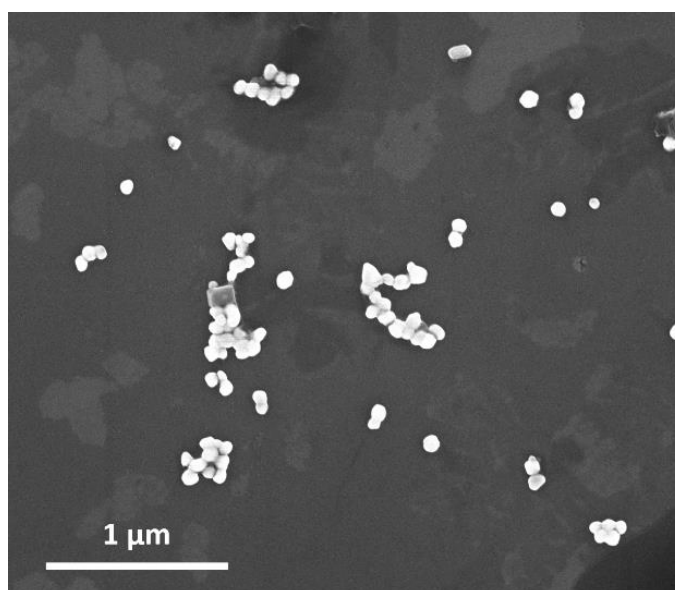
Tabela 1- Tamanho das amostras de AgNP por DLS

Amostra	Tamanho (nm)
AgNP (1)	90
AgNP (2)	90
AgNP (3)	89
Média	90

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Uma micrografia de MEV típica das AgNP é apresentada Figura 16. A partir dessa micrografia, foram medidos os tamanhos de 46 nanoesferas, sendo o tamanho médio obtido de 78 nm. Ressaltamos também que as micrografias obtidas indicam uma distribuição razoavelmente homogênea de nanoesferoides. A pequena quantidade de nanopartículas presentes na imagem, é resultado da diluição da amostra, para evitar aglomeração que poderia dificultar a análise dos resultados.

Figura 16- Micrografia eletrônica de varredura das AgNP



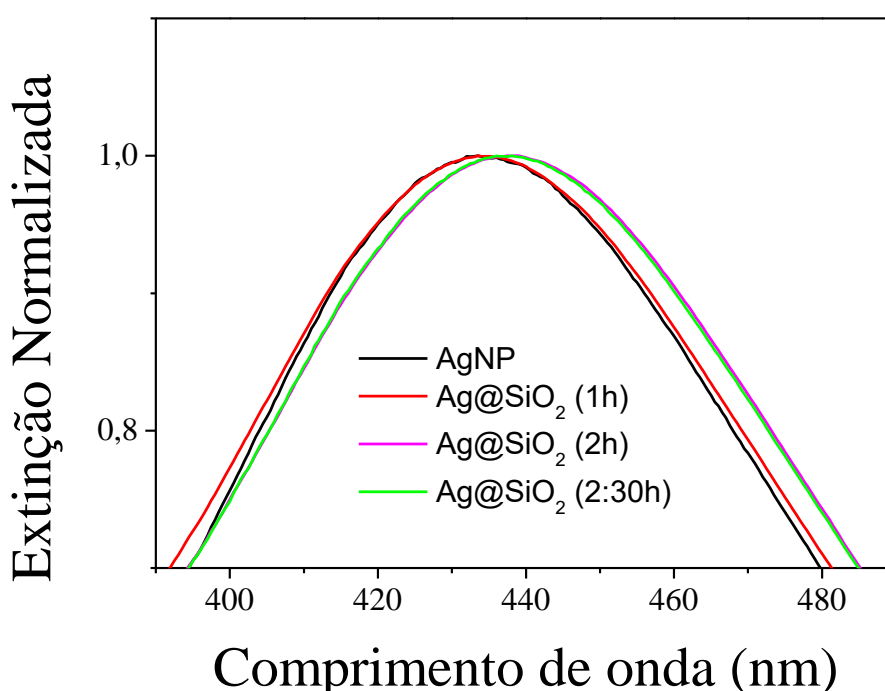
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Pode-se notar que há uma diferença de tamanho de aproximadamente 12 nm entre as medidas de DLS (Tabela 1) e MEV (Figura 16) para as AgNP; este fato está relacionado à uma característica da medida utilizando DLS, já que essa técnica mede o raio de giro das nanoestruturas com as suas camadas de solvatação, por isso as AgNP pelo DLS apresentaram um diâmetro médio maior que encontrado pelo MEV.

4.2 CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DAS Ag@SiO₂

As nanopartículas de Ag@SiO₂ foram caracterizadas inicialmente por espectroscopia no UV-VIS. Na Figura 17, temos o espectro de extinção das AgNP sem recobrimento e das AgNP com recobrimento com tempos reacionais diferentes de 1 h, 2 h e 2:30 h.

Figura 17- Espectro de extinção das AgNP e das Ag@SiO₂ para diferentes tempos de reação.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para o tempo reação de 1 h, o perfil da banda foi praticamente inalterado, comparado com as AgNP; já para os tempos de 2 h e 2:30 h, observa-se um deslocamento do máximo da banda LSPR para maiores comprimentos de onda em relação às AgNP, de 4,0 nm e 5 nm, respectivamente. Os deslocamentos podem ser relacionados com a mudança do índice de refração nas vizinhanças das AgNP causado pelo crescimento da camada de SiO₂; o deslocamento da banda LSPR para maiores comprimentos de onda é um indício que as nanopartículas estão recobertas com o óxido já que a casca altera o índice de refração na superfície do metal (ANEMA *et al.*, 2011). Dessa forma, é possível propor que as espessuras

de SiO₂ sejam ultrafinas, de acordo com resultados anteriores na literatura (NEVES *et al.*, 2015).

As Ag@SiO₂ obtidas após 1 h de reação de formação da camada de SiO₂ foram analisadas por DLS. As medidas foram feitas em triplicata e estão apresentadas na Tabela 2. Como pode ser observado e corroborando com os dados de UV-VIS que não mostram a formação de uma camada espessa de SiO₂, o tamanho médio obtido foi de 89 nm que é similar ao diâmetro médio obtido das partículas de AgNP mostrados na Tabela 1.

Tabela 2- Tamanho das nanopartículas de Ag@SiO₂ obtidas após 1h de reação de formação da casca de SiO₂ por DLS

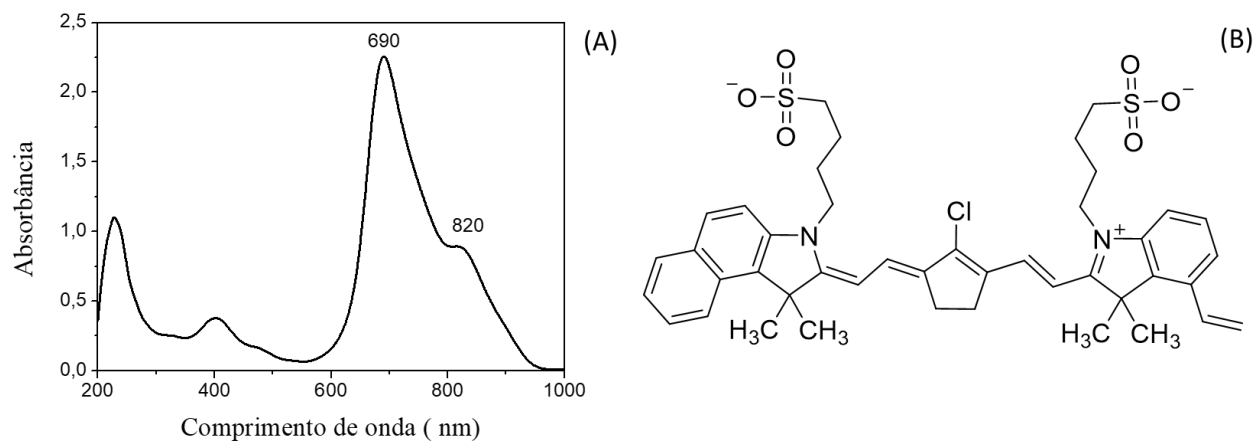
Amostra	Tamanho (nm)
Ag@SiO ₂ (1)	90
Ag@SiO ₂ (2)	86
Ag@SiO ₂ (3)	91
Média	89

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para estudar as propriedades espectroscópicas das Ag@SiO₂ utilizou-se como molécula prova o corante IR-820, cuja estrutura está apresentada na Figura 18 (B) IR-820, onde é possível verificar que se trata de um corante do tipo indocianina de caráter aniônico, na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. O espectro no UV-VIS do IR-820, Figura 18 (A), apresenta uma banda em 690 nm e outra em 820 nm. Dessa forma, o IR-820 apresenta efeito Raman pré-ressonante nas radiações utilizadas, de 633 nm e 785 nm; esse foi um dos motivos da escolha como molécula-prova nesse trabalho. Além disso, o IR-820 apresenta emissão de fluorescência quando excitado em 785 nm, de modo que também pôde ser utilizado como molécula-prova para a obtenção dos espectros SHINEF utilizando essa radiação excitante (NEVES *et al.*, 2015).

Figura 18- (A) Espectro de absorção da solução aquosa de IR-820 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, (B)

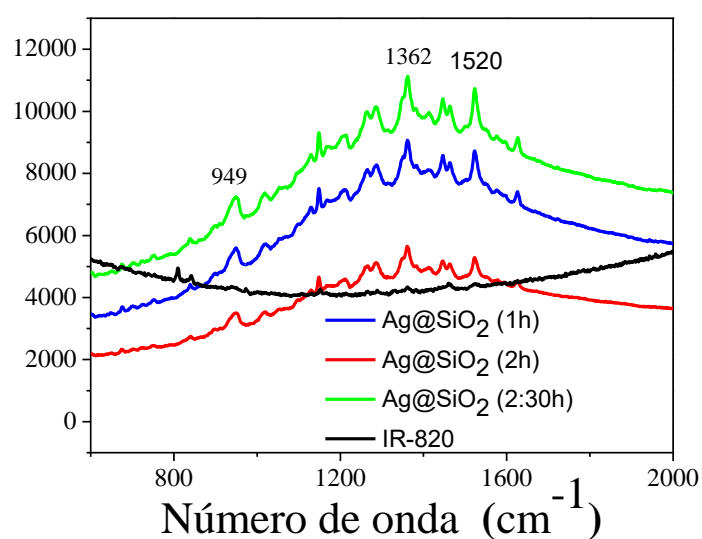
Estrutura do IR-820



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Como foi dito o IR-820 foi utilizado para obter os espectros SHNERS (Figura 19). O IR-820 foi adsorvido nas Ag@SiO₂ com os diferentes tempos reacionais, de 1h, 2h e 2h e 30 min.

Figura 19- Espectros SHINERS da molécula de IR-820 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ adsorvida nos Ag@SiO₂ com diferentes tempos reacionais e espectro Raman do IR-820 na mesma concentração e condições multiplicadas por 10.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Pode-se analisar os espectros SHINERS apresentados na Figura 19 em duas etapas. A primeira, é notando que o perfil espectral do IR-820 foi inalterado entre os espectros SHINERS, mas algumas bandas características do IR-820 nos espectros SHINERS, foram observadas com intensidades relativas (ou seja, relação de intensidade das bandas no mesmo espectro) maiores do que é observado no espectro Raman do corante. Especificamente, as bandas 1362, 949 e 1520 cm^{-1} têm sua intensidade relativa aumentada no SHINERS em relação ao espectro do composto em solução. Esses resultados podem ser correlacionados com uma orientação preferencial da molécula de corante sobre a superfície metálica.

Por outro lado, o espectro Raman do IR-820 em solução aquosa apresentou baixa intensidade, apesar da intensificação esperada pelo efeito Raman ressonante; por esse motivo, para melhor visualização multiplicamos suas intensidades por 10 para apresentar na Figura 19. O fator de intensificação analítico (FIA) foi calculado para os diferentes tempos reacionais através da Equação 10 e estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Fator de intensificação analítico para os espectros SHINERS para o IR-820 calculado para as nanopartículas recobertas com diferentes tempos de reação para formação de Ag@SiO_2

Tempo de reação	FIA
1h	102
2h	61
2h e 30 minutos	135

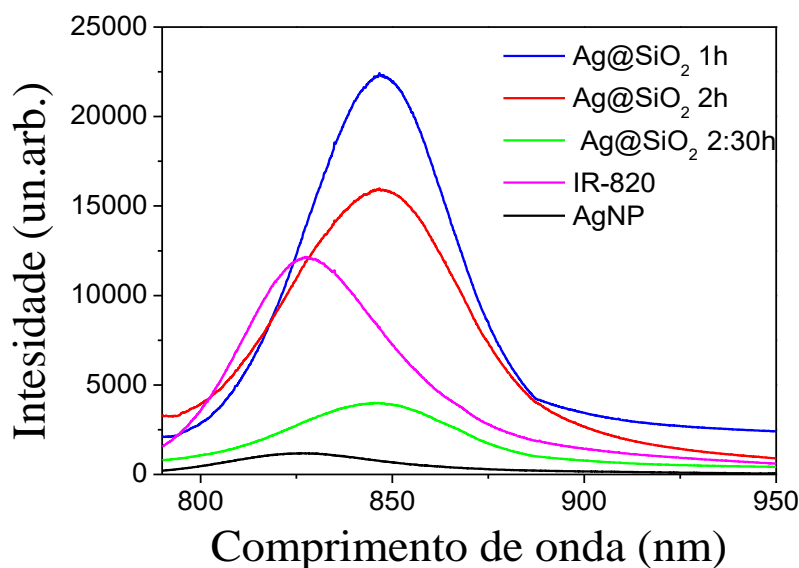
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Como foi dito o IR-820 foi utilizado para obter os espectros SHINERS (Figura 19). O IR-820 foi adsorvido nas Ag@SiO_2 com diferentes tempos reacionais, de 1h, 2h e 2:30h. Na Figura 19 notamos que as intensidades relativas são maiores para as Ag@SiO_2 com maior tempo de reação. Sugerimos que em todas as sínteses as camadas são muito finas, portanto, mesmo a camada mais espessa ainda apresenta altos valores de FIA, pois as nanopartículas estão próximas do adsorbato. Na Tabela 3 notamos que o maior valor de FIA está relacionado à síntese com 2:30 h, e maior espessura da camada de óxido. Por outro lado, nota-se que as nanopartículas plasmônicas aumentam de forma significativa a intensidade do espalhamento Raman do IR-820, como pode ser observado a partir dos resultados apresentados na Tabela 3. Isso se deve à concentração do campo elétrico da radiação incidente na região próxima à

superfície das nanopartículas, aumentando a eficiência de espalhamento das moléculas próximas a elas. A casca de sílica protege as nanopartículas contra aglomeração, já que a sílica possui uma superfície pouco reativa e separa o metal da molécula analisada. Como essa camada é ultrafina, não interfere diretamente na intensificação do campo eletromagnético (XU *et al.*, 2018). A intensidade SERS tipicamente diminui com a distância entre as nanopartículas e a molécula prova, ou seja, com a espessura da casca (TIAN *et al.*, 2007), o maior FIA encontrado para o tempo de 2:30 h pode estar relacionado à formação de agregados de nanopartículas no processo de recobrimento, que levaria ao recobrimento com óxido de aglomerados de AgNP, levando ao maior acoplamento dos plasmon de superfície das nanopartículas, contribuindo para a intensificação do campo elétrico local e resultando em um maior FIA para esse tempo de deposição (AROCA *et al.*, 2005).

Para os espectros SHINEF foi utilizado o corante IR-820 na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adsorvido em Ag@SiO₂ com diferentes tempos reacionais para obtenção da sobrecamada de óxido de silício. Os espectros SHINEF do IR-820 na presença de AgNP ou Ag@SiO₂ para diferentes tempos de reação são apresentados na Figura 20, além do espectro de fluorescência do IR-820 em solução aquosa. Podemos observar nos espectros da Figura 20 que temos um aumento da intensidade de fluorescência do IR-820 para os tempos reacionais de 1h e 2h, em comparação com o espectro do corante em solução, e depois a intensidade diminui para o tempo de 2:30 h; isso pode ser explicado pela distância da molécula prova (fluoróforo) ao núcleo plasmônico. Como exposto na Tabela 4, que mostra o FIA calculado a partir dos espectros da Figura 20, a síntese com tempo reacional de 1 h resultou no maior valor de fator de intensificação. Além dos dados sobre intensificação, um fato muito importante observado no espectro é a supressão da fluorescência em contato direto com as AgNP, que é um resultado esperado, conforme discutido na seção 1.3.3.

Figura 20- Espectro SHINEF do IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ adsorvido nas Ag@SiO_2 com diferentes tempos reacionais, adsorvido nas AgNP e espectro de fluorescência do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$, potência de 50 mW e 60 s de acumulação.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 4- Fator de intensificação analítico calculado para os diferentes tempos de reação de Ag@SiO_2 .

Tempo de reação	FIA
1h	1.7
2h	1.2
2h e 30 minutos	0.3

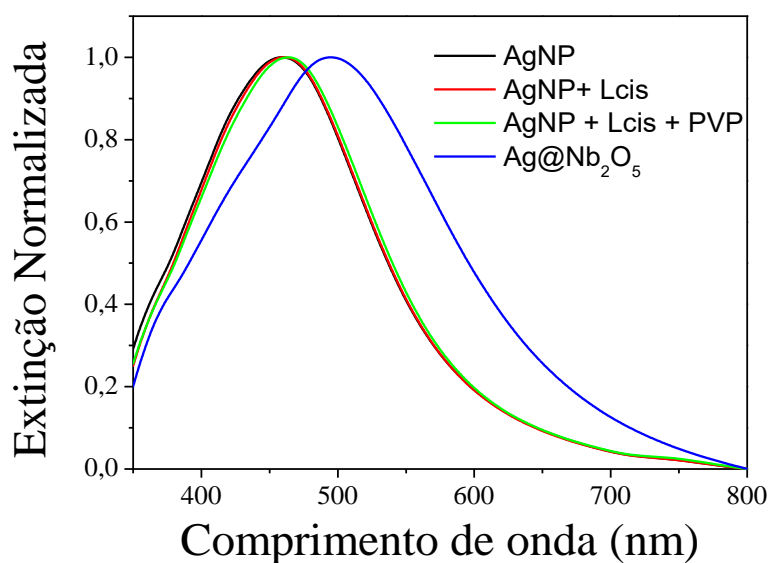
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

4.3 CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DAS $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$

Assim como na síntese das Ag@SiO_2 , a caracterização inicial das $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$ foi feita por UV-VIS. Foram realizados diferentes procedimentos de síntese, variando a concentração de cada espécie, tanto das AgNP como da L-cisteína, da HMTA ou do oxalato de nióbio amônio.

A Figura 21 apresenta a caracterização por UV-VIS da síntese no qual as AgNP foram diluídas seis vezes em relação à suspensão gerada na preparação original, a concentração da L-cisteína utilizada foi de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, da HMTA ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e do oxalato de nióbio amônio ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). O processo de síntese foi acompanhado por UV-VIS, com os espectros obtidos após a adição de cada reagente. Pode-se observar na Figura 21 o deslocamento de 2 nm da banda LSPR das AgNP para maiores comprimentos de onda com a adição do ligante L-cisteína. Após a redispersão com o estabilizador PVP, observamos novo deslocamento de mais 4 nm. Os deslocamentos observados são pequenos, pois as moléculas são pequenas e afetam em pequena escala o índice de refração local às AgNP. Ao final do processo de recobrimento pode ser observado um deslocamento de 36 nm da banda LSPR das Ag@Nb₂O₅ em relação à banda LSPR das AgNP. Esse deslocamento foi consideravelmente maior do que o observado para as modificações pela L-cisteína e pelo PVP, de modo que se pode sugerir que o óxido esteja ao redor de pequenos aglomerados de nanopartículas; além disso, pode-se sugerir que a camada formada seja bastante espessa. Pode-se, portanto, considerar esse resultado como um forte indício de que houve recobrimento das nanopartículas com o Nb₂O₅.

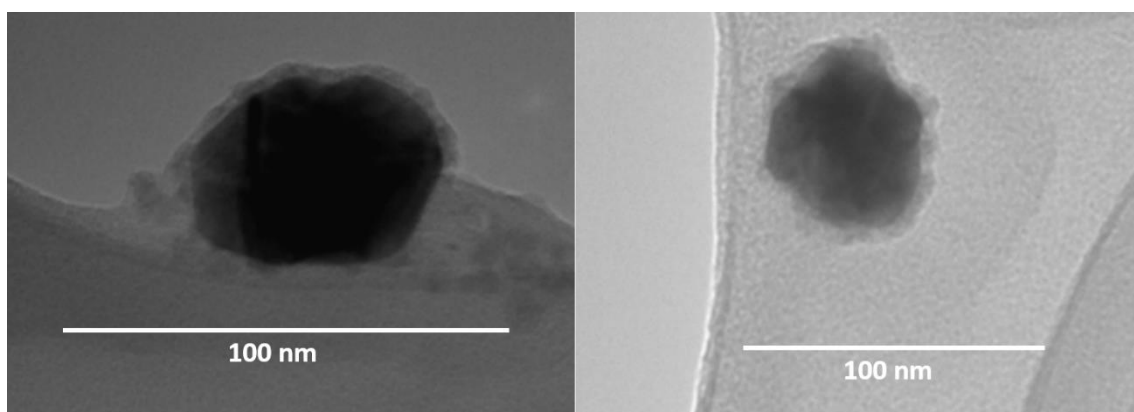
Figura 21- Espectro de extinção acompanhando a síntese de Ag@Nb₂O₅ (AgNP diluída 6 vezes), com a adição de L-cisteína, redispersão em PVP e formação da camada de óxido.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para avaliar a efetiva formação, morfologia e espessura da camada de óxido de nióbio formada foram feitos experimentos de MET. Na Figura 22 temos as micrografias MET das Ag@Nb₂O₅. É interessante notar que a MET mede a intensidade do feixe de elétrons transmitida, de modo que os pontos mais escuros referem-se a átomos com maior massa molar, que permitem a passagem de fração pequena dos elétrons incidentes; assim, como a Ag (108 g mol⁻¹) apresenta maior massa molar que o átomo de Nb (93 g mol⁻¹), o contraste mais escuro provavelmente refere-se às AgNP e ao redor a camada mais clara é referente ao óxido de nióbio. A partir das micrografias pode-se inferir que as AgNP foram recobertas com Nb₂O₅, com uma espessura variável, com uma média de cerca de 6 nm. Pela micrografia também é possível observar que o recobrimento não foi homogêneo, já que se notam regiões mais claras na imagem que podem ser associadas a orifícios na camada de óxido, o que pode indicar que ainda há prata exposta ao meio externo depois do recobrimento.

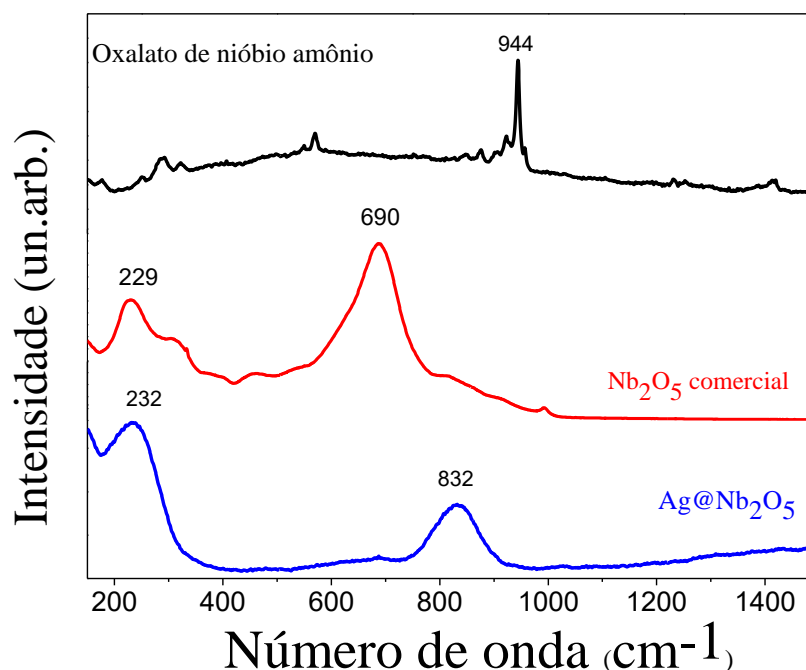
Figura 22- Micrografia eletrônica de transmissão das Ag@Nb₂O₅.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para confirmar a formação do pentóxido de nióbio foi feito os espectros Raman das Ag@Nb₂O₅ preparadas, além do precursor oxalato de nióbio amônio e do óxido comercial no estado cristalino, os espectros são apresentados na Figura 23.

Figura 23- Espectro Raman do oxalato de nióbio amônio, Nb_2O_5 comercial e $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$; $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$, potência de 20 mW e 60 s de acumulação.



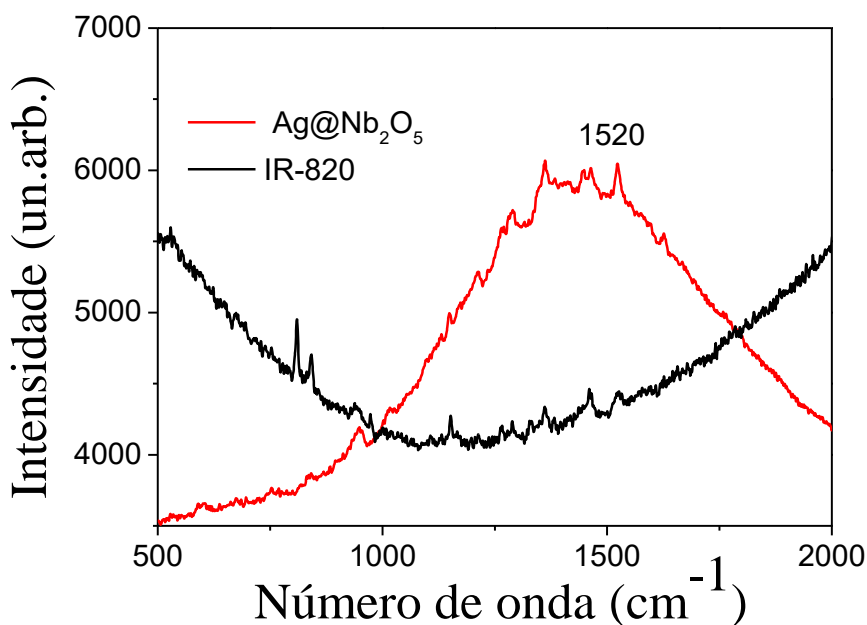
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na Figura 23 podem ser observadas no espectro Raman do óxido comercial as bandas em 229 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , que são características do pentóxido de nióbio no estado cristalino. No espectro Raman do oxalato de nióbio amônio pode ser observada uma banda intensa em 944 cm^{-1} , além de outras bandas de menor intensidade que concordam com o espectro Raman dessa substância já reportado na literatura (JEHNG e WACHS, 1990). Já no espectro Raman das $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$ não há indicio de bandas do óxido no estado cristalino, mas há presença de duas bandas, uma em 232 cm^{-1} e outra em 832 cm^{-1} , além de uma banda fraca e larga em 668 cm^{-1} ; essas três bandas são características do pentóxido nióbio no estado amorfo (JEHNG e WACHS, 1991). Além disso, não se observa nenhuma das bandas do precursor oxalato de nióbio amônio no espectro Raman das $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$, o que é um indicio de que foi formado o pentóxido de nióbio no estado amorfo sem resíduos do precursor nas nanoestruturas; esse resultado é razoável porque, como já havia sido discutido, o tratamento térmico utilizado não conferiria um estado cristalino ao óxido formado.

As $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$ preparadas e caracterizadas foram utilizadas para as espectroscopias SHINERS e SHINEF utilizando-se o corante IR-820 como molécula-prova do desempenho

para essas técnicas. Na Figura 24 temos o espectro SHINERS das Ag@Nb₂O₅, utilizando o IR-820 (1,0×10⁻⁵ mol L⁻¹).

Figura 24- Espectro SHINERS da molécula de IR-820 com concentração de 1,0×10⁻⁵ mol L⁻¹ adsorvida nos Ag@Nb₂O₅ e espectro Raman do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 633$ nm, potência de 10 mW e 60 s de acumulação.

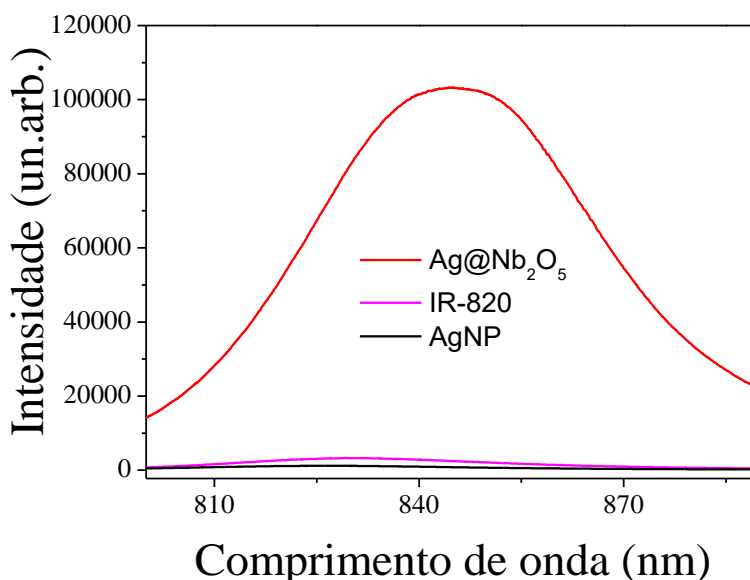


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Observamos nos espectros da Figura 24 que houve intensificação de algumas bandas características do IR-820, destacando a banda em 1520 cm⁻¹ que será utilizada para o cálculo do FIA, nota-se também um fundo de fluorescência no espectro do IR-820 adsorvido nas nanopartículas. O FIA calculado apresentou o valor de 1,07, o que indica que a intensificação foi pequena; esse fato se deve à espessura bastante grande da sobrecamada de óxido de nióbio, que faz com que as moléculas do corante estejam distantes do núcleo plasmônico, diminuindo a intensificação do campo elétrico local sentido pelo adsorbato.

Essas nanopartículas também foram utilizadas como substrato para a espectroscopia SHINEF, utilizando também o IR-820 na mesma concentração, mas com linha laser no 785 nm, na qual o IR-820 é fortemente fluorescente. Os espectros estão expostos na Figura 25.

Figura 25- Espectro SHINEF do IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adsorvido na Ag@Nb₂O₅, adsorvido nas AgNP e espectro de fluorescência do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 785$ nm, potência de 25 mW e 60 s de acumulação.



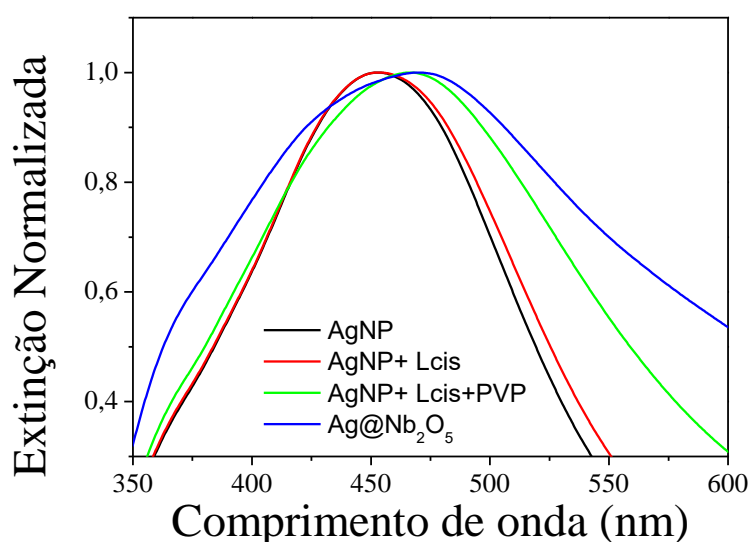
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Notamos que houve um aumento significativo da fluorescência ao adsorver o IR-820 nas Ag@Nb₂O₅. O FIA calculado para esse espectro apresentou o valor de 33; esse valor é maior que o maior valor encontrado utilizando Ag@SiO₂ com a mesma concentração final de IR-820. Observa-se também que houve supressão da fluorescência do corante na presença de AgNP não recobertas, o que se deve ao contato direto das nanopartículas com o corante, que suprime a fluorescência conforme discutido na introdução. A intensificação da fluorescência do IR-820 adsorvido nas Ag@Nb₂O₅, como observada na Figura 25, aliada à baixa intensificação SHINERS, constitui mais um indicio de que as AgNP estão recobertas, e sem contato direto do corante com a superfície de prata, pois a superfície metálica está protegida pelo óxido e separada das moléculas de corante.

Foram realizados novos experimentos buscando obter o máximo de desempenho das Ag@Nb₂O₅ através da variação das concentrações dos diferentes componentes do sistema durante o processo de recobrimento. A síntese apresentada a seguir foi realizada com as AgNP sem sofrer processo de diluição e mantendo todos os outros reagentes com as mesmas concentrações anteriores. Na Figura 26 podemos observar os espectros no UV-VIS acompanhando o procedimento de recobrimento, mostrando as AgNP utilizadas, que apresenta

máximo em 452 nm; após a adição de L-cisteína, no qual se obteve deslocamento de 1 nm; a seguir, foi observado um deslocamento de 14 nm após a redispersão em PVP; final do processo de hidrólise para formação da sobrecamada de óxido de nióbio houve um deslocamento adicional de 17 nm, todos para maiores comprimentos de onda. Além do deslocamento podemos observar o alargamento da banda LSPR a cada passo do processo, indicando que houve formação de aglomerados.

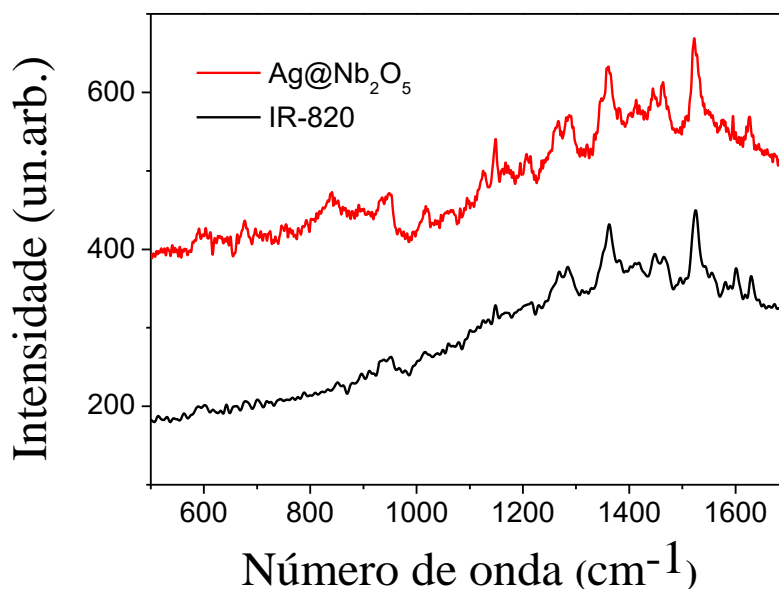
Figura 26- Espectro de extinção acompanhando a síntese de $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$, no qual foram utilizadas as AgNP sem sofrer diluição, diretamente depois de sintetizadas.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Novamente, pode-se supor que o óxido esteja recobrindo aglomerados de nanopartículas de prata, como foi observado na síntese anterior, e que a espessura do óxido formado seja grande, devido ao deslocamento de 17 nm para as $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$ em relação as AgNP. Essas nanopartículas também foram utilizadas na espectroscopia SHINERS (633 nm, Figura 27) e SHINEF (785 nm, Figura 28), utilizando o IR-820 como molécula-prova em ambos os casos.

Figura 27-Espectro SHINERS do IR- 820 adsorvido nas Ag@Nb₂O₅ ($1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹), e espectro Raman do IR-820 ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); $\lambda_0 = 633$ nm, potência de 10 mW e 60 s de acumulação.

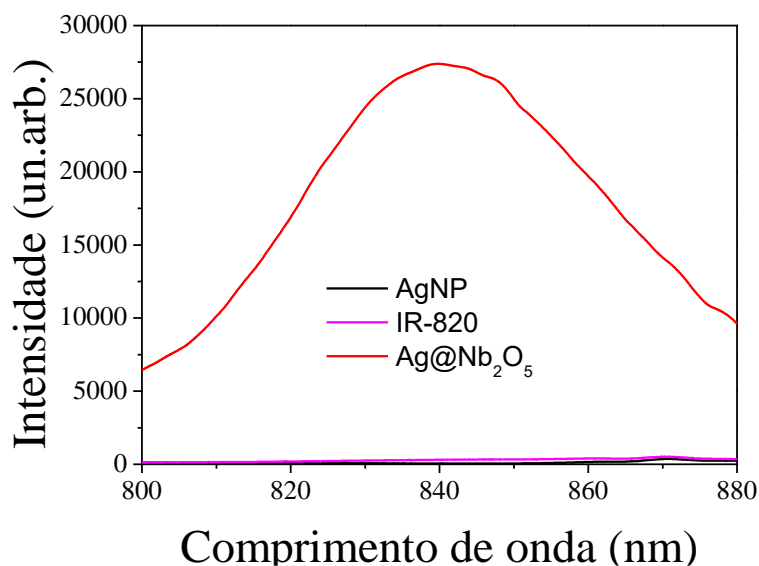


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na Figura 27 observa-se nos espectros Raman as bandas características do IR-820, assim como a intensificação das bandas no espectro do IR-820 adsorvido nas nanopartículas. O FIA foi calculado utilizando a banda em 1520 cm^{-1} e apresentou o valor de 5,81.

Para o espectro SHINEF (Figura 28) foi utilizada a concentração final de IR-820 de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e a mesma concentração para o IR-820 adsorvido nas Ag@Nb₂O₅. Observamos que houve uma grande intensificação da fluorescência para o IR-820 com as Ag@Nb₂O₅, assim como observa-se supressão da fluorescência do corante adsorvido nas AgNP. Sendo assim, há um grande indício da formação de uma camada de óxido ao redor das nanopartículas, de modo que as nanopartículas estão protegidas do contato direto com o corante, pois ocorreu um aumento da fluorescência significativo, como discutido nas sínteses anteriores. O fator de intensificação SHINEF da Figura 28 foi calculado e apresentou o valor de 57.

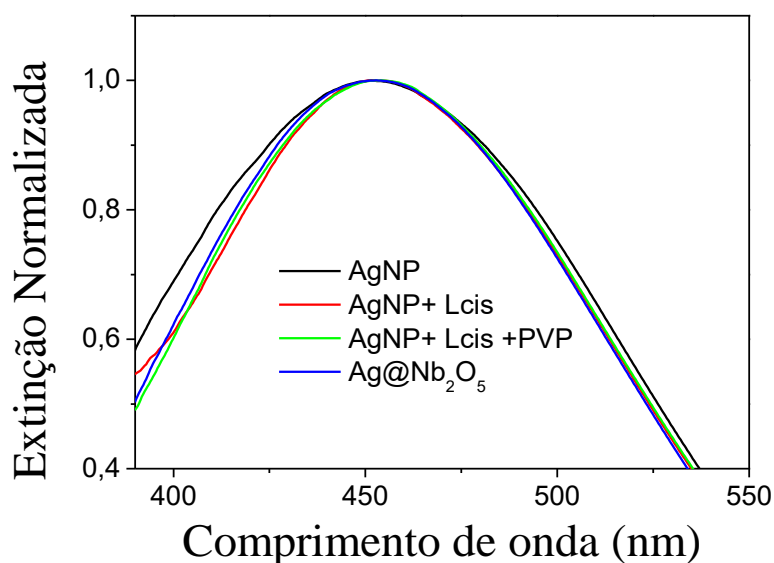
Figura 28- Espectro SHINEF do IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adsorvido nas Ag@Nb₂O₅, adsorvido nas AgNP e espectro de fluorescência do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 785$ nm, 50 mW de potência e 60 s de acumulação.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Mantendo a concentração de AgNP sem sofrer diluição, diminui-se a concentração do ligante L-cisteína para $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, e mantiveram-se as concentrações de HMTA ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e do precursor de Nb₂O₅ ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) utilizado nas sínteses anteriores. Podemos observar na Figura 29 que não houve deslocamento do máximo da banda LSPR após a adição da L-cisteína, o que pode ter ocorrido devido a concentração ser bem baixa, não ocasionando um deslocamento significativo, para a redispersão em PVP notamos um deslocamento de 3 nm, já para o processo de recobrimento final um deslocamento de 1 nm em relação as AgNP. Não é possível afirmar que para essa preparação com L-cisteína com concentração menor houve a formação das Ag@Nb₂O₅ já que o deslocamento final de 1 nm foi muito pequeno, comparado com as sínteses anteriores, ou podemos sugerir que tenha sido formado uma camada ultrafina do óxido, ocasionando um menor deslocamento. Para confirmar as suposições é preciso dados de MET.

Figura 29-Espectro de extinção acompanhando a síntese das Ag@Nb₂O₅.

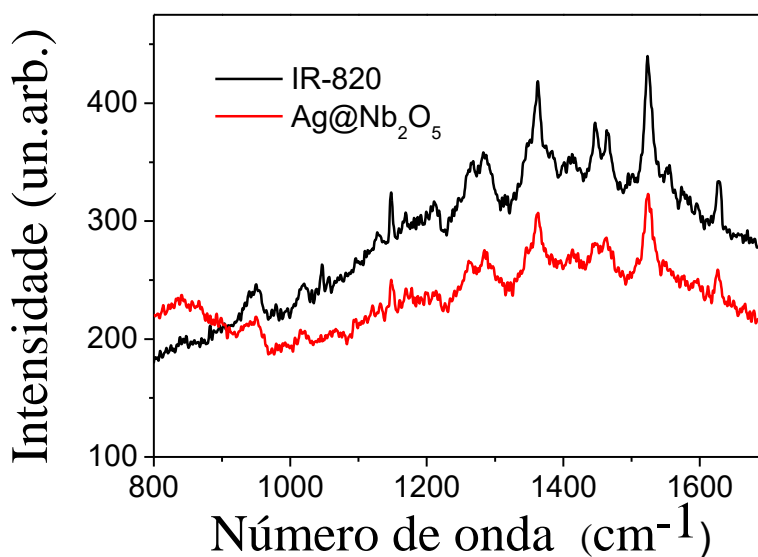


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na Figura 30 e Figura 31 temos os espectros SHINERS e SHINEF, respectivamente, utilizando a suspensão de Ag@Nb₂O₅ na qual a concentração de L-cisteína foi diminuída para o recobrimento.

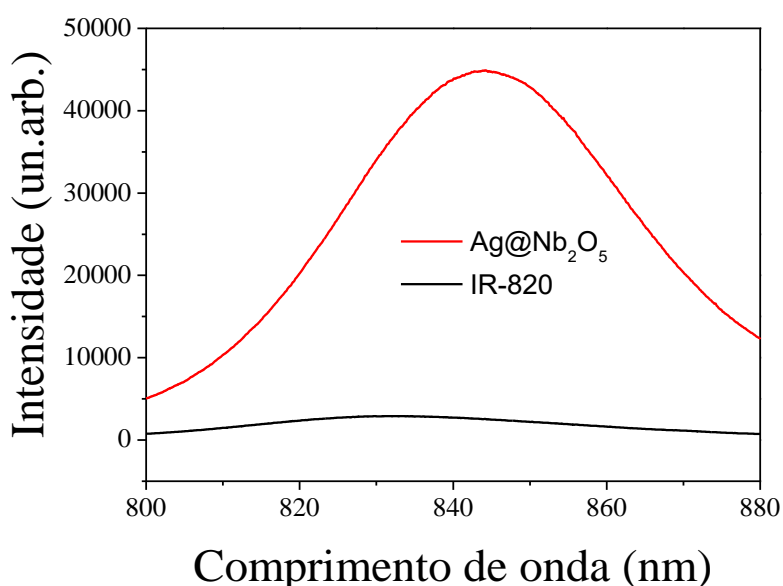
Para os espectros SHINERS foi utilizada a linha laser 633 nm, mas não foi observada intensificação das bandas características do IR-820 quando o mesmo foi adsorvido nas Ag@Nb₂O₅, havendo na verdade uma diminuição do sinal Raman, resultando em um FIA calculado para a banda em 1520 cm⁻¹ de 0,57.

Figura 30 - Espectro SHINERS da molécula de IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adsorvida nos Ag@Nb₂O₅ e espectro Raman do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 633$ nm, 10 mW de potência e 60 s de acumulação.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 31- Espectro SHINEF do IR-820 com concentração final de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adsorvido nas Ag@Nb₂O₅, adsorvido nas AgNP e espectro de fluorescência do IR-820 na mesma concentração; $\lambda_0 = 785$ nm, 25 mW de potência, 60 s de acumulação

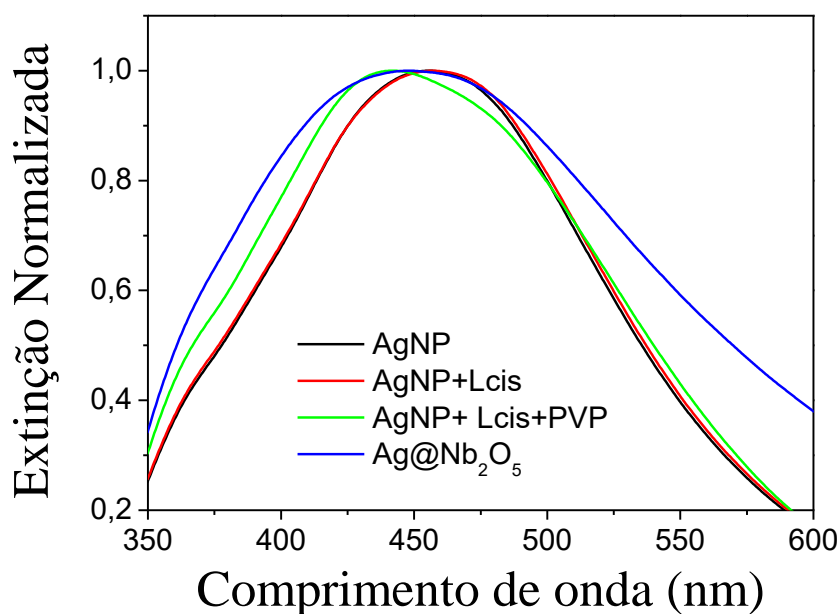


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para o espectro SHINEF obtivemos uma intensificação satisfatória do IR-820 adsorvido nas Ag@Nb₂O₅, resultando em valor obtido para o FIA de 14. Dessa forma, podemos sugerir novamente que obtivemos a formação da camada de óxido, pois houve aumento da fluorescência, mas não tivemos aumento da intensidade SERS. O valor do fator de intensificação SHINEF, por outro lado, foi o menor medido para as preparações estudadas, de modo que a concentração de L-cisteína foi novamente aumentada para o nível mais alto.

Para otimizar o desempenho espectroscópico das Ag@Nb₂O₅, a concentração de HMTA e do precursor de nióbio foram diminuídas para $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e manteve-se a concentração de L-cisteína em $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. As AgNP seguiram sem sofrer diluições. O processo foi novamente acompanhado por espectroscopia no UV-VIS, como apresentado na Figura 32. As AgNP apresentaram um máximo da banda LSPR em 455 nm, a adição de L-cisteína ocasionou um deslocamento de 1 nm, para a redispersão em PVP um deslocamento de 14 nm para menores comprimentos de onda e um alargamento da banda, indicando que houve a formação de aglomerados, ao final do processo de recobrimento observou-se um maior alargamento da banda, e um deslocamento de 7 nm para menores comprimentos de onda. Desde a redispersão em PVP podemos constatar a formação de aglomerados. O deslocamento para o final do recobrimento para menores comprimentos de onda não era esperado, dessa forma, provavelmente com as concentrações utilizadas não tivemos a formação da camada de óxido ao redor das nanopartículas, mas sim um processo de agregação, que alterou significativamente o perfil das bandas LSPR.

Figura 32- Espectro de Extinção acompanhado a síntese da $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$ (sem diluição de AgNP), com adição da L-cisteína, redispersão em PVP e formação da camada de óxido.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Não foi possível obter os espectros SHINERS e SHINEF, porque ambos não apresentaram intensificação significativa; dessa forma, há indicação de que diminuir a concentração do precursor oxalato de nióbio amônio e da HMTA não favoreceram a formação da casca de óxido de maneira efetiva.

Os resultados obtidos para todas as preparações foram resumidos e são apresentados na Tabela 5 e na Tabela 6. Na Tabela 5 são apresentadas as condições experimentais para os processos de recobrimento para obter as $\text{Ag@Nb}_2\text{O}_5$ e os fatores de intensificação calculados para cada uma delas. Na Tabela 6 estão expostos os valores de comprimentos de ondas das AgNP utilizadas em cada síntese, assim como os comprimentos de onda após adição da L-cisteína, a seguir com a redispersão e PVP e por último com a formação da camada de óxido, além da informação sobre a agregação da síntese.

Tabela 5- Concentrações de L-cisteína, HMTA e do oxalato de nióbio amônio utilizados nas sínteses e os respectivos fatores de intensificação SHINERS e SHINEF.

Síntese	AgNP	L-cisteína (mol L ⁻¹)	HMTA (mol L ⁻¹)	Oxalato de nióbio amônio (mol L ⁻¹)	FIA SHINERS	FIA SHINEF
1	Diluída	1,0×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻³	1,0×10 ⁻³	1,07	33
2	Concentrada	1,0×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻³	1,0×10 ⁻³	5,81	57
3	Concentrada	1,0×10 ⁻⁵	1,0×10 ⁻³	1,0×10 ⁻³	0,57	14
4	Concentrada	1,0×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻⁴	-	-

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 6- Comprimento de onda das sínteses de Ag@Nb₂O₅ com adição da L-cisteína, redispersão em PVP e formação da camada de óxido.

Síntese	AgNP (nm)	L-cisteína (nm)	PVP (nm)	Ag@Nb ₂ O ₅ (nm)	Agregação
1	458	460	462	494	Sim
2	452	453	466	469	Sim
3	451	451	454	452	Não
4	455	456	441	448	Sim

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Como considerações parciais para as sínteses de Ag@Nb₂O₅, acredita-se que ainda vai ser preciso mais experimentos de otimização, principalmente mais caracterizações por MET, porém, diversos resultados foram obtidos que podem guiar esses esforços adicionais. Inicialmente, verificou-se que as Ag@Nb₂O₅ obtidas no qual as nanopartículas não sofreram diluições (síntese 2) apresentou melhor FIA, para o SHINERS e SHINEF, como mostrado na Tabela 5, o que as torna candidatas interessantes especialmente para o efeito SHINEF. Por outro lado, a síntese no qual as AgNP sofreram diluição (síntese 1) também apresentou um FIA de

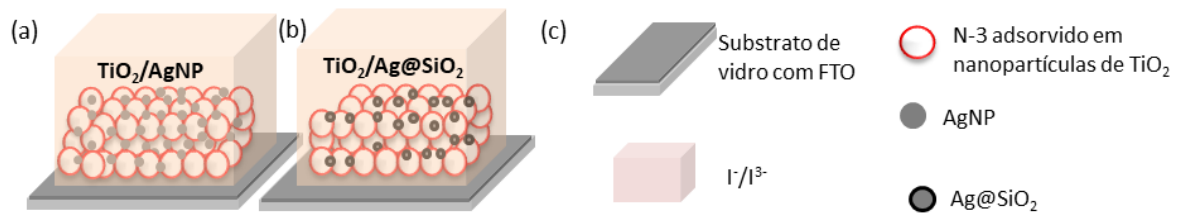
valor bem significativo, podemos sugerir então que essas sínteses apresentaram diferentes espessuras de camada, por isso a variação nos FIA. Além disso observamos valores diferentes para os deslocamentos nos processos, como apresentado na Tabela 6 para essas sínteses. Observou-se que diminuir a concentração de L-cisteína (síntese 3), assim como diminuir a concentração da HMTA e do precursor de nióbio (síntese 4) não favorece a formação da casca de óxido. Acreditamos que concentrações intermediárias entre a síntese 1 e 2 sejam ideais para melhor formação da camada de óxido.

4.4 CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE Ag

Para avaliar os possíveis efeitos das nanopartículas de AgNP e Ag@SiO₂ nos parâmetros elétricos e na eficiência de conversão de luz em corrente elétrica de DSSCs, foram montados dispositivos com cinco arquiteturas diferentes. O objetivo de testar diferentes arquiteturas é poder avaliar a melhor maneira de inserir as nanopartículas plasmônicas, de forma a obter o maior ganho possível em termos de fotocorrente, que pode ser aumentada pelo efeito plasmônico, mas sem afetar de maneira negativa as propriedades elétricas dos dispositivos. É importante ressaltar, que o filme mesoporoso de TiO₂ tem cerca de 10 µm de espessura, cada nanopartícula de TiO₂ tem cerca de 20 nm de diâmetro, portanto são cerca de 500 camadas de nanopartículas sensibilizadas por corante e que devem, assim espera-se, ter sua capacidade de absorver a luz e gerar pares elétron-buraco amplamente aumentada pelo efeito plasmônico. Contudo, o par elétron-buraco deve ser capaz de se dissociar, de forma que o elétron fotoexcitado no corante seja transferido para o TiO₂ e possa se mover em direção ao eletrodo coletor (FTO) de forma a gerar corrente elétrica. Simultaneamente, o orbital vazio gerado no HOMO do corante (buraco) deve ser regenerado instantaneamente pelos pares redox em solução. Portanto a inclusão deste novo material, AgNP ou Ag@SiO₂, deve contribuir para a geração do par elétron-buraco, sem atrapalhar estes outros processos. A Figura 33 mostra um esquema com a arquitetura das DSSCs montadas preparando-se uma pasta contendo uma mistura de nanopartículas de TiO₂ e nanopartículas de AgNP ou de Ag@SiO₂. Nestes dispositivos, as nanopartículas plasmônicas ficaram homoganeamente dispersas no filme mesoporoso de TiO₂.

Arquitetura 1

Figura 33- Esquema da DSSC.

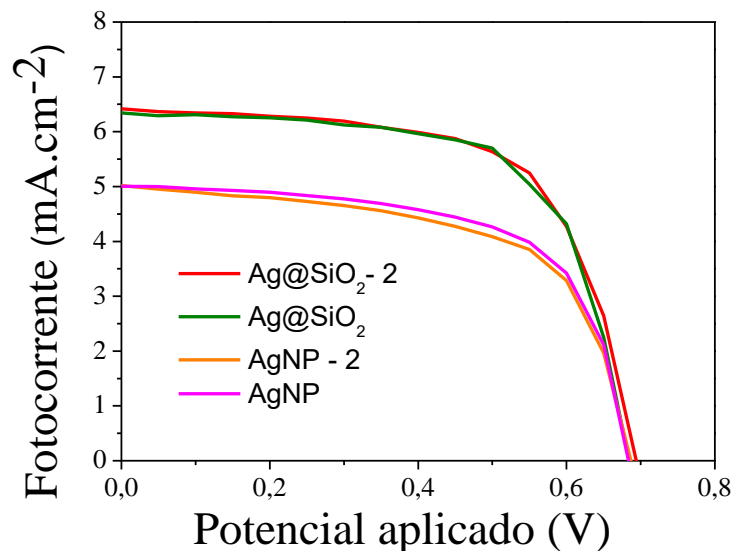


(a) Dispositivo com mistura de nanopartículas de TiO_2 e de AgNP (b) Dispositivo com uma mistura de TiO_2 e Ag@SiO_2 no fotoanodo (c) componentes dos dispositivos.

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

As curvas de corrente versus potencial obtidas dos dispositivos esquematizados na Figura 33, podem ser observadas na Figura 34. Os dispositivos contendo nanopartículas de Ag@SiO_2 dispersas na matriz de TiO_2 apresentam maiores valores de fotocorrente quando comparados aos dispositivos contendo nanopartículas de AgNP. Contudo todos dispositivos apresentam valor similar de V_{oc} . Este resultado para V_{oc} é esperado, uma vez que o V_{oc} é gerado pela diferença entre o nível de energia do par redox e o nível de energia do fundo da banda de condução do TiO_2 , e a presença das nanopartículas de prata não deve afetar estes níveis de energia. Os valores de fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) são apresentados na Tabela 7. Os dispositivos foram montados em duplicata e as curvas apresentadas são bons representativos destas duplicatas.

Figura 34- Curvas de fotocorrente versus potencial obtidos das DSSCs montados com mistura de nanopartículas de TiO_2 e de AgNP e uma mistura de TiO_2 e Ag@SiO_2 no fotoanodo.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 7- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) dos dispositivos obtidos das curvas mostradas na Figura 34.

Dispositivos	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Ag@SiO ₂	6,4	0,69	65	2,85
Ag@SiO ₂	6,4	0,69	65	2,85
AgNP	5,0	0,69	64	2,20
AgNP	5,0	0,69	64	2,20

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

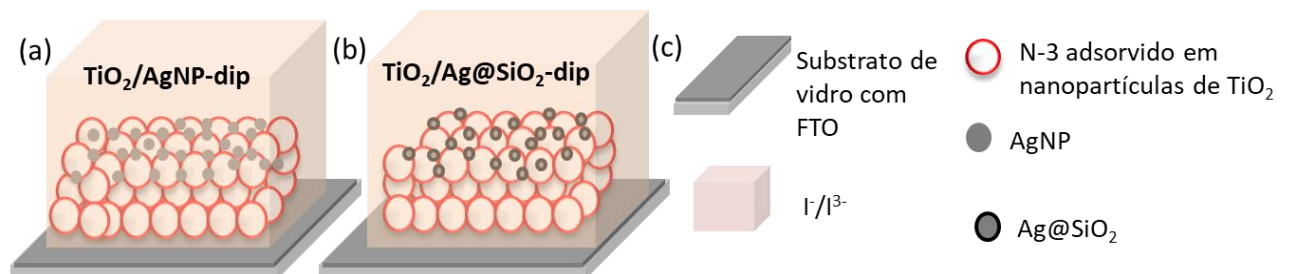
Os valores de eficiência de conversão de luz em fotocorrente, apresentados na Tabela 7 mostram que a maior fotocorrente do dispositivo contendo Ag@SiO_2 resulta também em maior eficiência, quando comparado aos dispositivos com AgNP. Quando avaliamos o valor de FF, podemos observar que a inclusão das partículas de Ag@SiO_2 não aumentaram a resistência em série, mesmo sendo o SiO_2 um material dielétrico. Portanto o aumento em eficiência resulta diretamente na maior geração de pares elétron-buraco. Há ainda que se

considerar a capacidade do SiO_2 em também funcionar como centro espalhador de luz por apresentar índice de difração diferente do TiO_2 . De fato, esperávamos que o dispositivo contendo AgNP apresenta-se maior fotocorrente por permitir maior interação dos modos plasmônicos com as moléculas de corante. Este resultado sugere que a casca de SiO_2 é realmente fina o suficiente para permitir que o modo plasmônico tenha forte interação com as moléculas do corante. Adicionalmente, sugerimos que o tratamento térmico pode ter oxidado as nanopartículas de AgNP que não tem a proteção da casa de sílica e por isso, não estariam contribuindo com o efeito plasmônico ou estariam contribuindo em menor intensidade que as nanopartículas de Ag@SiO_2 . Estudos prévios mostram que com o aumento da temperatura há um decréscimo da intensidade da banda LSPR mesmo em nanopartículas recobertas, porém a banda LSPR só é extinta na temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (XU *et al.*, 2018). Dessa forma, pode-se sugerir que as nanopartículas cobertas com SiO_2 sofrem menor oxidação que as AgNP. Portanto, o aumento da eficiência dado pelo núcleo plasmônico e pela casca de SiO_2 , que age como espalhador de luz, contribuindo para o aprisionamento da luz no dispositivo e, portanto, gerando maior fotocorrente. Quando comparado ao dispositivo sem a presença das nanopartículas de Ag, observa-se ainda que o dispositivo contendo Ag@SiO_2 apresenta um ganho em eficiência de cerca de 10%.

Arquitetura 2

A Figura 35 mostra um esquema com a arquitetura das DSSCs montadas fazendo-se a deposição das nanopartículas de AgNP e Ag@SiO_2 , pelo método de *dip coating*, sobre o filme já sinterizado de nanopartículas de TiO_2 .

Figura 35- Esquema da DSSC.

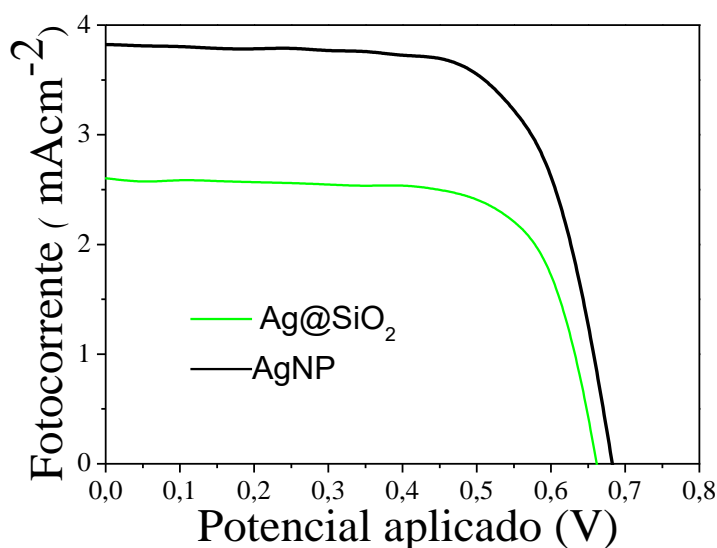


(a) depositando as nanopartículas de prata por dip coating sobre o filme de TiO_2 , (b) Ag@SiO_2 depositadas sobre o filme de TiO_2 , (c) componentes dos dispositivos

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Os resultados obtidos dos dispositivos esquematizados na Figura 35 são apresentados na Figura 36 (curvas I-V) e na Tabela 8 (parâmetros elétricos). É interessante observar que nesta arquitetura, os dispositivos contendo nanopartículas de AgNP apresentaram melhor eficiência que os dispositivos com Ag@SiO₂. Este resultado contribui para a discussão dos resultados anteriores, uma vez que estes dispositivos não passaram pelo tratamento térmico a 500 °C, já que as nanopartículas foram depositadas sobre o filme mesoporoso de TiO₂ já tratado termicamente. Neste caso as nanopartículas de AgNP não sofreram oxidação por aquecimento.

Figura 36- Curvas de corrente versus potencial dos dispositivos montados depositando-se nanopartículas de Ag@SiO₂ ou AgNP sobre o filme mesoporoso de TiO₂ obtido por *dip coating*.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 8- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) obtidos a partir das curvas da Figura 36.

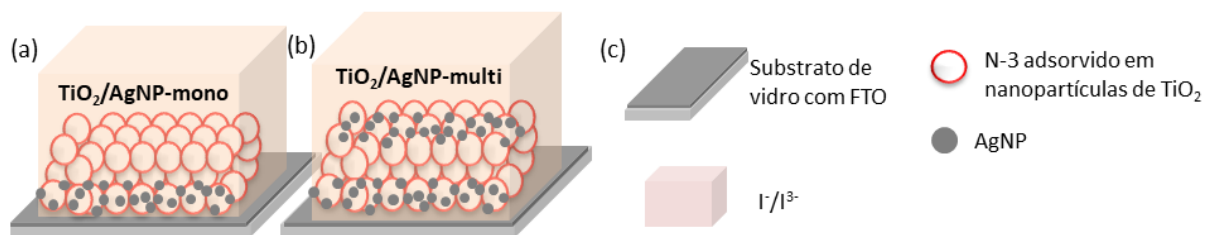
Dispositivos	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Coloide Ag@SiO ₂	2,6	0,66	72	1,22
Coloide AgNP	3,83	0,68	67	1,69

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Arquiteturas 3 e 4

A Figura 37 mostra um esquema das DSSCs montados depositando-se camadas de nanopartículas de AgNP entre camadas de nanopartículas de TiO_2 . No esquema (a) é mostrado um dispositivo onde foi depositada uma única camada de nanopartículas de prata ($\text{TiCl}_4/\text{AgNP}/\text{TiO}_2$) e no esquema (b) forma alternadas camadas de TiO_2 e de nanopartículas de prata ($\text{TiCl}_4/\text{AgNP}/\text{TiO}_2/\text{AgNP}/\text{TiO}_2$).

Figura 37- Esquema das DSSCs.

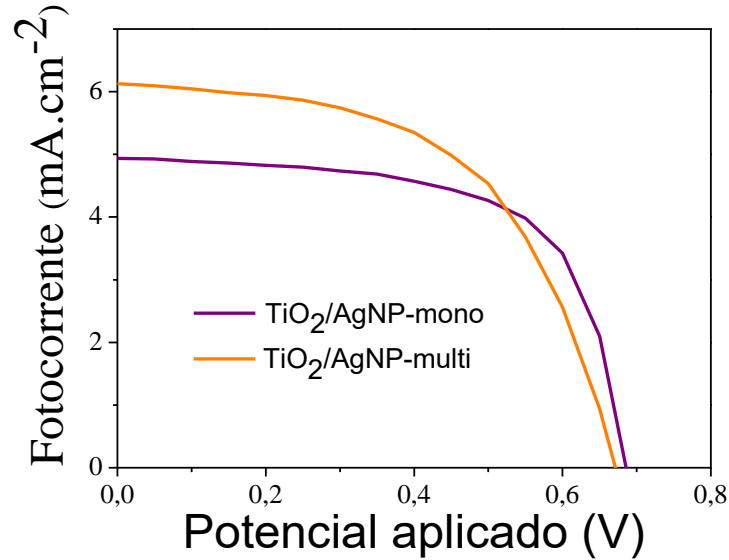


(a) Monocamada de AgNP ($\text{TiCl}_4/\text{AgNP}/\text{TiO}_2$), (b) Multicamada de AgNP ($\text{TiCl}_4/\text{AgNP}/\text{TiO}_2/\text{AgNP}/\text{TiO}_2$), (c) componentes dos dispositivos.

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPIA AUTORA

As curvas I-V dos dispositivos (Figura 38) mostram uma melhora significativa da fotocorrente (I_{sc}) do dispositivo com múltiplas camadas, cerca de 40% maior que a fotocorrente obtida do dispositivo com uma única camada de AgNPs. Contudo, como observado na Tabela 9 o aumento de eficiência não acompanhou este aumento de fotocorrente, sendo cerca de 20% maior. Este resultado está relacionado com a perda de fator de forma (FF) no dispositivo com múltiplas camadas, que indica um aumento da resistência em série. Quando comparamos estes resultados com as curvas mostradas na Figura 34, observamos que dispersar as nanopartículas de AgNPs no filme mesoporoso de TiO_2 resulta em filmes com menor resistência em série. Não é possível concluir sobre a eficiência comparando estes dois dispositivos, porque a quantidade de nanopartículas plasmônicas adicionadas no sistema de múltiplas camadas não foi controlado para garantir que fosse a mesma massa utilizada nos dispositivos apresentados na Figura 34.

Figura 38- Curvas I-V obtidas das DSSCs montadas com uma camada AgNP sobre o substrato de FTO (TiO_2/AgNP -mono) e com camadas alternadas de AgNP e TiO_2 (TiO_2/AgNP -multi).



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 9- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) obtidos da curva da Figura 38

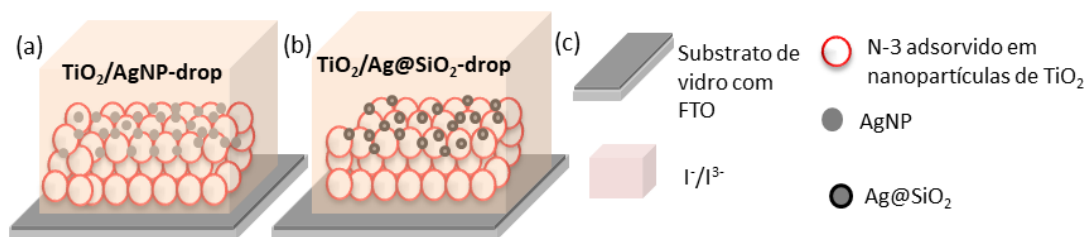
Dispositivos	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Monocamada	4,9	0,69	65	2,20
Multicamada	7,3	0,67	55	2,72

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Arquitetura 5

A Figura 39 mostra um esquema com a arquitetura dos dispositivos que foram obtidos depositando nanopartículas de AgNP e Ag@SiO_2 pelo método de *drop casting*, sobre o filme já sinterizado de nanopartículas de TiO_2 .

Figura 39- Esquema das DSSC.

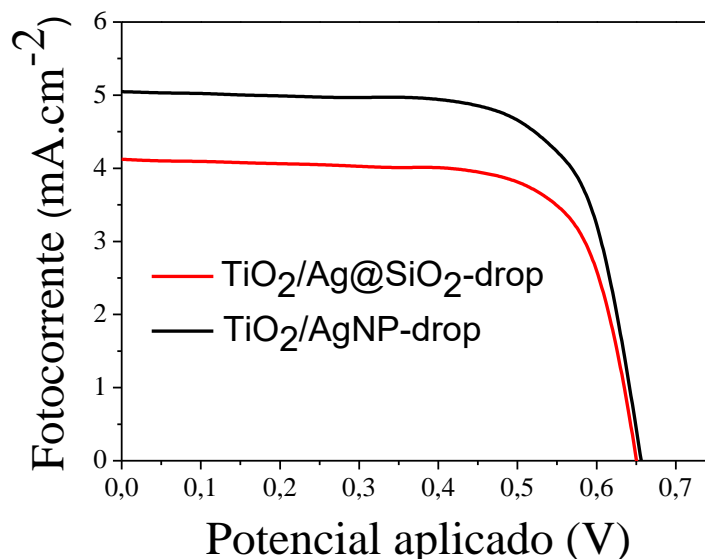


(a) AgNP por *drop casting*, (b) Ag@SiO₂ por *drop casting*, (c) components dos dispositivos.

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A Figura 40 mostra as curvas de fotocorrente por potencial obtidas para esses dispositivos e a Tabela 10 apresenta os parâmetros elétricos obtidos a partir das curvas I-V. Podemos observar que os dispositivos apresentam o mesmo valor de V_{oc} e FF, contudo o dispositivo TiO₂/AgNP gera maior fotocorrente que o dispositivo com Ag@SiO₂. Esse resultado não apresenta a mesma tendência dos resultados anteriores. Pode-se explicar esse comportamento levando em consideração dois fatores: (1) lembrando que estes dispositivos não foram levados ao tratamento térmico, é razoável supor que as AgNP não foram oxidadas e estão contribuindo com o efeito plasmônico; (2) considerando que as massas das amostras de nanopartículas que foram depositadas são iguais, a presença do óxido SiO₂ pode ter bloqueado sítios no filme mesoporoso de TiO₂, evitando regeneração completa do sensibilizador e gerando menor fotocorrente para esse dispositivo, como aconteceu com os dispositivos obtidos por *dip coating*.

Figura 40- Curva I-V das DSSCs montadas com Ag@SiO₂ e AgNP por *drop casting* sobre o filme mesoporoso de TiO₂.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 10- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) obtidos das curvas mostradas na Figura 40

Dispositivos	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Ag@SiO ₂	4,1	0,65	72	1,92
AgNP	5,0	0,65	72	2,35

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Comparando os resultados de FF apresentados na Tabela 10 com os dispositivos apresentados anteriormente, observamos para esses dispositivos sem tratamento térmico os maiores valores de FF. Os resultados apresentados anteriormente mostram que há uma pequena deterioração dos parâmetros elétricos dos dispositivos devido à inclusão de um material dielétrico no filme mesoporoso de TiO₂, que não é observado quando se obtém o eletrodo por *drop casting*. Assim, vai ser preciso encontrar uma relação entre TiO₂ com AgNP ou Ag@SiO₂ que permita o ganho em fotocorrente devido aos efeitos plasmônico e o espalhamento de luz que seja maior que a perda por aumento da resistência em série. Ou seja, como discutido

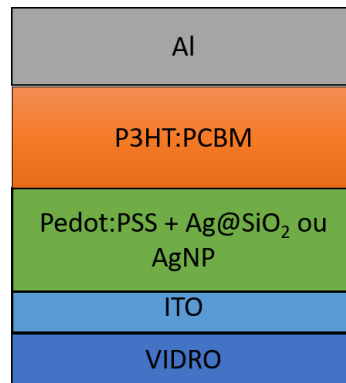
anteriormente, a inclusão do material plasmônico deve ser feita de modo que não haja deterioração dos dispositivos.

4.5 CONSTRUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE Ag

As células solares orgânicas podem ter diversas estruturas. A estrutura utilizada neste trabalho foi um *bulk* de heterojunção, apresentada esquematicamente na Figura 41, onde a camada ativa é composta por dois materiais misturados em um solvente comum, sendo um dos materiais doador e o outro receptor; especificamente foi utilizada a mistura de P3HT:PCBM (CLARKE e DURRANT, 2010). Além disso, na construção utilizada, a camada transportadora de buracos foi constituída de uma camada de PEDOT:PSS depositado sobre um suporte condutor de ITO sobre vidro.

As nanopartículas podem ser inseridas nos dispositivos orgânicos em qualquer camada, ou entre as camadas. Usualmente, a camada ativa é feita com a blenda de P3HT:PCBM em tolueno, mas poderia ser feita também com outros solventes orgânicos. Se as nanopartículas fossem inseridas nessa camada, as mesmas precisariam ter boa redispersão no mesmo solvente; diante disso, não foi possível inserir as nanopartículas nessa camada, já que não foi possível redispersar nenhuma das nanopartículas obtidas de maneira eficiente em nenhum solvente que poderia ser utilizado na camada ativa. Partindo desse dado, inicialmente foi proposto inserir as nanopartículas na camada transportadora de buracos (PEDOT:PSS), que é obtida através de uma dispersão aquosa dos polímeros.

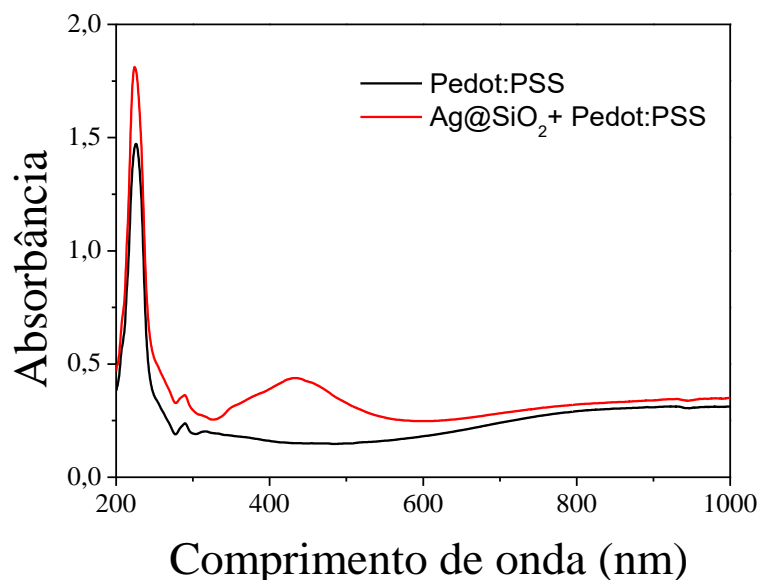
Figura 41- Esquema representativo do dispositivo orgânico montado, onde o substrato é o vidro modificado com ITO, as nanopartículas foram inseridas na transportadora de buracos (PEDOT:PSS), após temos a adição da camada ativa e por último o cátodo de Al.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Foram obtidos espectros de absorção no UV-VIS do PEDOT:PSS com as Ag@SiO₂ para avaliar o ganho na absorção, que são apresentados na Figura 42.

Figura 42- Espectro UV-VIS do PEDOT:PSS em solução e na presença de 20 % (volume/volume) de Ag@SiO_2

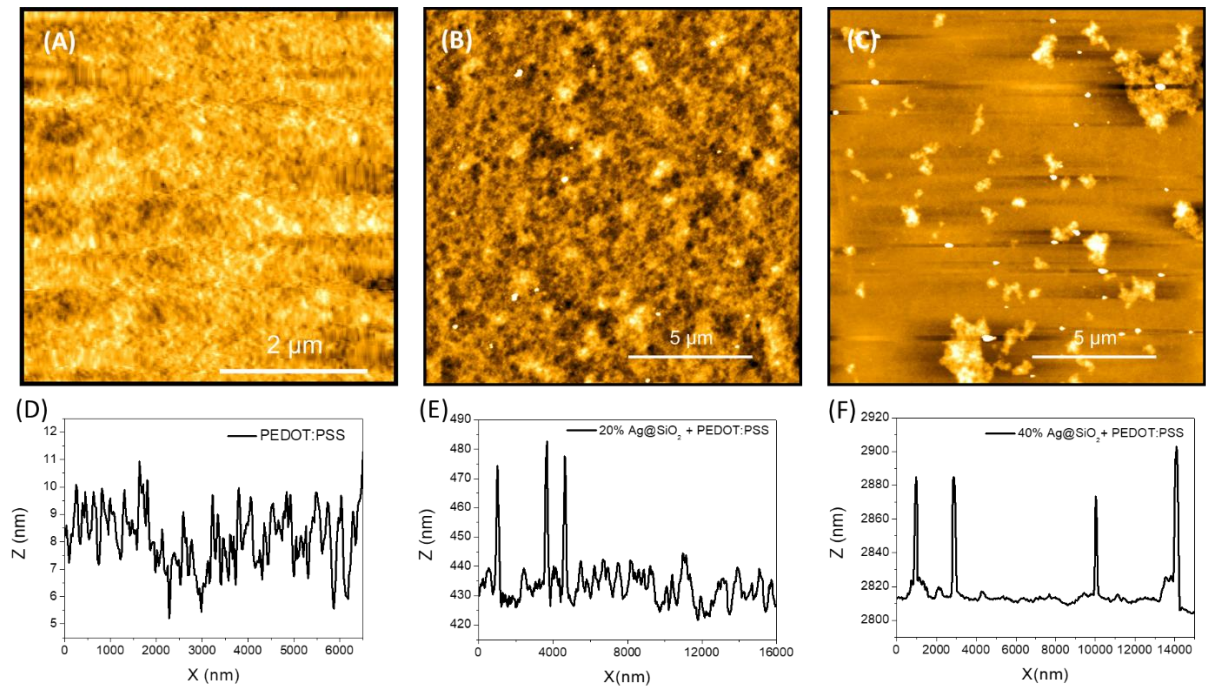


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Pode-se observar na Figura 42 a banda em 440 nm referentes ao plasmon de superfície localizado das Ag@SiO_2 se manteve após a adição do PEDOT:PSS. As bandas em 225 nm e 228 nm são referentes ao PEDOT, a banda entre 700 e 1000 nm é correspondente à banda bipolaron dos polímeros conjugados (TORABI *et al.*, 2015). Após a adição das nanopartículas houve um aumento da intensidade relativa das bandas.

Os filmes de Ag@SiO_2 em PEDOT:PSS depositados sobre ITO também foram caracterizadas por AFM para confirmar a presença de nanopartículas nos filmes com polímeros. Foram obtidas micrografias dos filmes de PEDOT:PSS com Ag@SiO_2 nas concentrações de 20% (volume/volume) e de 40% (volume/volume), que se referem à porcentagem em volume da suspensão de nanopartículas de Ag na suspensão Ag@SiO_2 /PEDOT:PSS utilizada para deposição do material sobre o filme de ITO. Além disso, foi caracterizado um substrato contendo apenas PEDOT:PSS, sobre um substrato de silício. As micrografias AFM obtidas para esses sistemas são apresentadas na Figura 43.

Figura 43- Micrografias AFM dos substratos Ag@SiO₂ em PEDOT:PSS em diferentes concentrações.



(A) AFM do substrato com 20 % de Ag@SiO₂ em PEDOT:PSS (B) AFM do substrato com 40 % de Ag@SiO₂ em PEDOT:PSS, (C) AFM do substrato com PEDOT:PSS, sem nanopartículas. (D) Perfil de alturas da imagem apresentada em (A); (E) Perfil de alturas da imagem apresentada em (B); (F) Perfil de alturas da imagem apresenta em (C)

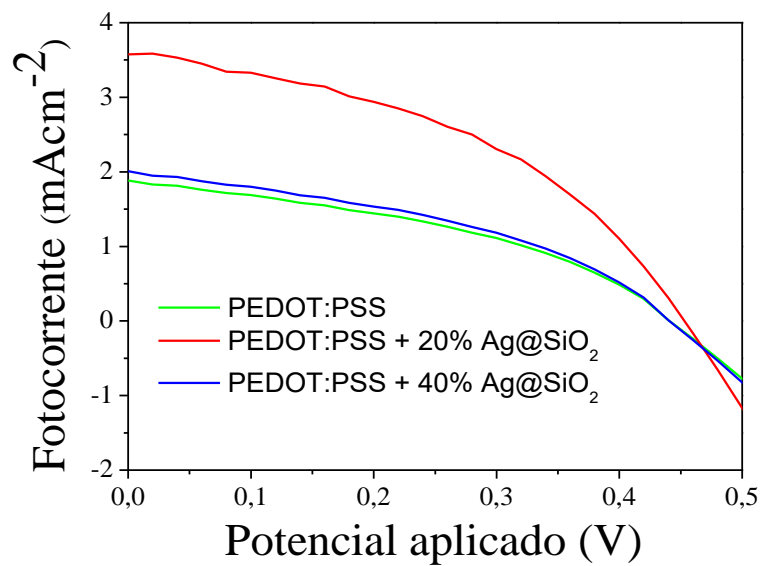
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Podemos observar nas imagens de AFM apresentadas na Figura 43 que há presença de nanopartículas nos filmes e há também presença dos polímeros. Isso é baseado na interpretação de que os pontos em coloração mais clara (portanto, com maior altura) são nanopartículas, e pela comparação com a imagem contendo apenas PEDOT:PSS sendo confirmado pelos gráficos do perfil de altura para cada substrato (RANGANATHAN *et al.*, 2015); a imagem mostra a formação de aglomerados, o que pode ter acontecido devido ao caráter ácido dos polímeros.

A partir dessas caracterizações, decidiu-se introduzir as nanopartículas na camada de PEDOT:PSS. Dessa forma, foram testadas diferentes concentrações de nanopartículas para determinar a influência na eficiência de conversão de luz em corrente elétrica nas células obtidas. Assim, foram feitos dispositivos com 20% ou 40% (volume/volume) de nanopartículas

junto com o PEDOT:PSS. A Figura 44 apresenta as curvas de fotocorrente por potencial dos dispositivos construídos com 20% ou 40% de Ag@SiO₂, assim como os dispositivos sem nanopartículas, obtidas com uma amostra de PEDOT:PSS que apresenta alta resistividade e outra amostra de PEDOT:PSS com resistividade menor.

Figura 44- Curvas de fotocorrente por potencial dos dispositivos montados, dispositivo padrão de PEDOT:PSS e Ag@SiO₂ inseridas na camada transportadora de buracos.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na Tabela 11 temos os dados de parâmetros elétricos obtidos das curvas I-V da Figura 44, assim como a eficiência para esses dispositivos, é possível ver que o dispositivo com menor quantidade de nanopartículas apresenta maior eficiência que os dispositivos com 40% de Ag@SiO₂. As eficiências das células solares com Ag@SiO₂ são maiores que para o dispositivo padrão, com a mesma camada transportadora de buracos utilizada.

Tabela 11- Parâmetros elétricos (fotocorrente (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF)) e eficiência (η) obtidos das curvas mostradas a Figura 44.

Dispositivos	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
PEDOT:PSS	1,9	0,44	0,46	0,44
PEDOT:PSS + 20% Ag@SiO ₂	3,5	0,45	0,45	0,60
PEDOT:PSS + 40% Ag@SiO ₂	2,0	0,44	0,43	0,44

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Seria de se esperar que o aumento da concentração das nanopartículas aumentasse a fotocorrente, devido à maior absorção e maior capacidade de coletar os pares elétron-buraco; mas foi observado que o aumento da concentração de nanopartículas gerou uma menor fotocorrente, além de se obter V_{oc} praticamente inalterado. Essa última observação pode ser entendida através do conhecimento de o V_{oc} depende apenas da diferença de energia entre o HOMO do doador e o LUMO do aceptor. A inclusão de maior quantidade de nanopartículas pode estar deteriorando os parâmetros elétricos, como podemos observar a fotocorrente diminuiu com o aumento para 40% assim como o fator forma, a inclusão de materiais nos dispositivos pode ter aumentado a resistência em série, diminuindo esses parâmetros, e tornando o dispositivo mais resistivo de modo que o elétron não conseguiu passar da camada transportadora, caracterizando uma camada isolante e, dessa forma, verifica-se ser essencial muito cuidado ao inserir materiais plasmônicos em dispositivos fotovoltaicos por isso a eficiência também diminuiu.

Os resultados para esses dispositivos não foram ainda conclusivos, devido a diversos fatores, como o fato do PEDOT:PSS utilizado não ter tido as características ideais, apresentando uma resistividade muito alta, que é um dos motivos dos dispositivos terem apresentado baixas eficiências, pois isso aumenta a resistência em série.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho de mestrado, as nanopartículas híbridas Ag@SiO₂ foram sintetizadas, caracterizadas e utilizadas em duas aplicações: 1) espectroscopias intensificadas por superfície (SHINERS e SHINEF) e 2) dois tipos de células solares de terceira geração (célula solar orgânica e DSSC). Verificou-se, no primeiro caso, que as Ag@SiO₂ aplicadas nos efeitos SHINERS e SHINEF resultaram em uma melhora na intensidade do sinal. Para o efeito SHINEF espessuras maiores diminuíram a intensificação, devido ao aumento da distância entre a molécula de IR-820 e o núcleo de AgNP, enquanto para o SHINERS observamos o efeito contrário, o tempo de reação de recobrimento de 2:30 h, que resulta em maior espessura de casca de óxido de silício, apresentou o maior FIA, o que foi atribuído à formação e recobrimento pelo óxido de aglomerados de AgNP. Dessa forma os resultados foram animadores para as espectroscopias intensificadas, resultando em bons substratos.

Percebeu-se que tanto as nanopartículas de prata não recobertas quanto aquelas recobertas com óxido de silício podem melhorar o desempenho de células solares de terceira geração dos dois tipos estudados; por outro lado, aumentaram a resistência em série dos dispositivos, de forma que os parâmetros elétricos foram deteriorados e não houve ganho de fotocorrente.

Nas DSSC foram testados diferentes métodos de adição das AgNP e Ag@SiO₂; o método de adição por *drop casting* resultou em melhores eficiências e menores deteriorações dos fatores elétricos dos dispositivos. Além disso, as DSSC que não foram expostas ao tratamento térmico durante a adição das nanopartículas plasmônicas apresentaram melhoras nas eficiências, pois não houve oxidação das nanopartículas de AgNP.

Nas células solares orgânicas, a menor concentração de Ag@SiO₂ apresentou melhores eficiências e foi observado que também será preciso encontrar uma proporção de nanopartículas que aumente a fotocorrente sem deixar a camada transportadora de burcaos mais resistiva.

Foi também feito um estudo para preparação eficiente das nanopartículas híbridas de Ag@Nb₂O₅, no qual foram testadas rotas sintéticas diferentes, diluindo ou não as AgNP e variando as concentrações de L-cisteína, da HMTA e do oxalato de nióbio amônio, de modo a otimizar a síntese. Após o processo de otimização, verificou-se que as melhores condições são com as AgNP não diluídas, concentração de L-cisteína de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, HMTA e do oxalato de nióbio amônio de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. As Ag@Nb₂O₅ foram caracterizadas, tendo sido obtidas evidências de que as AgNP foram recobertas com Nb₂O₅, exceto para as sínteses que

envolveram a menor concentração de L-cisteína, HMTA e do oxalato de nióbio amônio, que não apresentou evidências espectroscópicas da formação da camada de Nb_2O_5 sobre as AgNP. Esses materiais foram utilizados como substratos SHINERS e SHINEF, apresentando bons valores de FIA, especialmente para esse último. A síntese no qual as AgNP não sofreram diluição apresentaram o melhor FIA para SHINERS e SHINEF (síntese 2 da Tabela 5). A menor concentração da L-cisteína, da HMTA e do oxalato de nióbio não favoreceu a formação da casca de óxido (síntese 3 e 4 da Tabela 5).

REFERÊNCIAS

- ABDULRAZZAQ, O. A. et al. Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement. **Particulate Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 427-442, 2013.
- ALBRECHT, M. G.; CREIGHTON, J. A. Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 15, p. 5215-5217, 1977.
- ANEMA, J. R. et al. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy: Expanding the Versatility of Surface-Enhanced Raman Scattering. **Annual Review of Analytical Chemistry, Vol 4**, v. 4, p. 129-150, 2011.
- AROCA, R. F. Plasmon enhanced spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 15, p. 5355-5363, 2013.
- AROCA, R. F. et al. Surface-enhanced Raman scattering on colloidal nanostructures. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 116, n. 1, p. 45-61, 2005.
- AROCA, R. F. et al. Plasmon-Enhanced Fluorescence and Spectral Modification in SHINEF. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 42, p. 20419-20424, 2011.
- BARBE, C. J. et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 12, p. 3157-3171, 1997.
- BARBER, D. J.; FREESTONE, I. C. AN INVESTIGATION OF THE ORIGIN OF THE COLOUR OF THE LYCURGUS CUP BY ANALYTICAL TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY. **Archaeometry**, v. 32, n. 1, p. 33-45, 1990.
- CAO, J.; SUN, T.; GRATAN, K. T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 195, p. 332-351, 2014.
- CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676-677, 1954.
- CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6736-6767, 2010.
- CONDE, J. et al. Revisiting 30 years of biofunctionalization and surface chemistry of inorganic nanoparticles for nanomedicine. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, p. 48, 2014.
- CREIGHTON, J. A.; BLATCHFORD, C. G.; ALBRECHT, M. G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 75, n. 0, p. 790-798, 1979.

DA ROSA, A. R. O. **PANORAMA DA ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA NO BRASIL**. GASPARIN, F. P. *Revista Brasileira de Energia Solar*. VII: 140-147 p. 2016.

DE ANDRADE, L. R. **Modelamento Elétrico de Células Solares**. 2016. 101 Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DE OLIVEIRA, M. C. et al. Interface Dependent Plasmon Induced Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells Using Gold Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, 2015.

DING, S.-Y. et al. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials. **Nature Reviews Materials**, v. 1, p. 16021, 04/26/online 2016.

EDWARDS, P. P.; THOMAS, J. M. Gold in a metallic divided state - From Faraday to present-day nanoscience. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 29, p. 5480-5486, 2007.

FAN, M. K.; ANDRADE, G. F. S.; BROLO, A. G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 693, n. 1-2, p. 7-25, 2011.

FAN, M. K. et al. Silver Nanoparticles on a Plastic Platform for Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 15, p. 6350-6352, 2010.

FANG, P. P. et al. Applications of shell-isolated nanoparticles in surface-enhanced Raman spectroscopy and fluorescence. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 66, p. 103-117, 2015.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, p. 145-181, 1857.

FARIA, D. L. A. D.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova**, v. 22, p. 541-552, 1999.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, v. 26, n. 2, p. 163-166, 1974/05/15/1974.

GRATZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6841-6851, 2005.

GUERRERO, A. R.; AROCA, R. F. Surface-Enhanced Fluorescence with Shell-Isolated Nanoparticles (SHINEF). **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 3, p. 665-668, 2011.

HAGFELDT, A. et al. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.

HALME, J. et al. Device Physics of Dye Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. E210-E234, 2010.

JANG, Y. H. et al. Plasmonic dye-sensitized solar cells incorporated with Au-TiO₂ nanostructures with tailored configurations. **Nanoscale**, v. 6, n. 3, p. 1823-1832, 2014.

JEANMAIRE, D. L.; VAN DUYN, R. P. Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 84, n. 1, p. 1-20, 1977.

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. Niobium Oxalate. In: (Ed.). **Novel Materials in Heterogeneous Catalysis**: American Chemical Society, v.437, cap. 21, p.232-242,1990.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100-107, 1991.

KELLY, K. L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668-677, 2003.

KHALIL, A. et al. Review on organic solar cells. 2016 13th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD), 2016, 21-24, 2016. p.342-353.

LE RU, E.; ETCHEGOIN, P. **Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects**. Elsevier: 2009. 663.

LE RU, E. C. et al. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 13794-13803, 2007.

LEA, M. C. On allotropic forms of silver. **American Journal of Science**, v. Series 3 Vol. 38, n. 223, p. 47-49, 1889.

LEE, P. C.; MEISEL, D. ADSORPTION AND SURFACE-ENHANCED RAMAN OF DYES ON SILVER AND GOLD SOLS. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 17, p. 3391-3395, 1982.

LI, J.-F. et al. Core-Shell Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 7, p. 5002-5069, 2017.

LI, J. F. et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. **Nature**, v. 464, n. 7287, p. 392-395, 2010.

LI, M.; CUSHING, S. K.; WU, N. Plasmon-enhanced optical sensors: a review. **The Analyst**, v. 140, n. 2, p. 386-406, 2015.

MANDAL, P.; SHARMA, S. Progress in plasmonic solar cell efficiency improvement: A status review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 537-552, 2016.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, p. 1434-1446, 2012.

MOSKOVITS, M. Persistent misconceptions regarding SERS. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 15, p. 5301-5311, 2013.

NEVES, T. B. V. et al. Silicon dioxide covered Au and Ag nanoparticles for shell-isolated nanoparticle enhanced spectroscopies in the near-infrared. **Rsc Advances**, v. 5, n. 73, p. 59373-59378, 2015.

NOTARIANNI, M. et al. Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. **Solar Energy**, v. 106, p. 23-37, 2014.

NOWACK, B.; KRUG, H. F.; HEIGHT, M. 120 Years of Nanosilver History: Implications for Policy Makers. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 4, p. 1177-1183, 2011.

OREGAN, B.; GRATZEL, M. A LOW-COST, HIGH-EFFICIENCY SOLAR-CELL BASED ON DYE-SENSITIZED COLLOIDAL TIO₂ FILMS. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.

PANG, S. T. R.; YANG, T. X.; HE, L. L.; Review of surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v.85, p.73-82, 2016.

PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 8-24, 2011.

QI, J, et al. Highly Efficient Plasmon-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells through Metal@Oxide Core-Shell Nanostructure. **ACS Nano**, v.5, n.1, p.7108-7116, 2016

QUIRINO, W. G. **Produção e Caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β - dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. PUC-RIO

RAI, P. Plasmonic noble metal@metal oxide core-shell nanoparticles for dye-sensitized solar cell applications. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 1, p. 63-91, 2019.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501-502, 1928.

RANGANATHAN, K.; WAMWANGI, D.; COVILLE, N. J. Plasmonic Ag nanoparticle interlayers for organic photovoltaic cells: An investigation of dielectric properties and light trapping. **Solar Energy**, v. 118, p. 256-266, 2015.

RHO, W.-Y. et al. Recent advances in plasmonic dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 258, p. 271-282, 2018.

RYCENGA, M. et al. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3669-3712, 2011.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2a. São Paulo: Editora da UNESP, 2009.

SANTOS, J. F. L. et al. RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE LOCALIZADO E APLICAÇÃO EM BIOSSENSORES E CÉLULAS SOLARES. **Química Nova**, v. 39, p. 1098-1111, 2016.

SIMA, C.; GRIGORIU, C.; ANTOHE, S. Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 2, p. 595-597, 2010.

SRIVASTAVA, A.; SAMAJDAR, D. P.; SHARMA, D. Plasmonic effect of different nanoarchitectures in the efficiency enhancement of polymer based solar cells: A review. **Solar Energy**, v. 173, p. 905-919, 2018.

STANDRIDGE, S. D.; SCHATZ, G. C.; HUPP, J. T. Distance Dependence of Plasmon-Enhanced Photocurrent in Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 24, p. 8407-8409, 2009.

SUN, H. et al. Investigating the Multiple Roles of Polyvinylpyrrolidone for a General Methodology of Oxide Encapsulation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 24, p. 9099-9110, 2013.

TIAN, Z.-Q. et al. Expanding generality of surface-enhanced Raman spectroscopy with borrowing SERS activity strategy. **Chemical Communications**, n. 34, p. 3514-3534, 2007.

TORABI, N. et al. Development of a silver/polymer nanocomposite interconnection layer for organic tandem solar cells. **Journal of Nanophotonics**, v. 9, 2015.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, n. 0, p. 55-75, 1951.

WILLETS, K. A.; VAN DUYNE, R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 58, p. 267-297, 2007.

XU, J. et al. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopies: Synthesis and Applications. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 4, 2018.

APÊNDICE

1 PERSPECTIVAS FUTURAS

As AgNP e Ag@SiO₂ foram aplicadas de forma satisfatória em células solares de terceira geração, mas ainda é preciso fazer experimentos para que seja entendido de forma mais clara os fenômenos que estão acontecendo dentro do dispositivo, assim como melhorar a eficiência com a inclusão dos metais plasmônicos. Além disso, as Ag@Nb₂O₅ foram sintetizadas por várias metodologias e há fortes indícios de que o recobrimento foi feito de forma efetiva, mas ainda é preciso fazer mais caracterizações para entender efetivamente o papel dos diferentes reagentes na estrutura do material obtido. Pode-se sugerir como continuidade desse trabalho:

- Otimização da concentração de Ag@SiO₂ e AgNP inseridas nos dispositivos, de modo que o dispositivo não fique resistivo, para que aumente os portadores de carga e a eficiência do dispositivo
- Avaliar o desempenho dos dispositivos somente com o SiO₂, pois o óxido isolante apresenta um efeito espelho que mantém a luz mais tempo dentro dispositivo e, por isso é interessante avaliar o efeito do óxido sem nanopartículas plasmônicas no desempenho das células solares orgânicas
- Sintetizar as Ag@Nb₂O₅ com uma diluição intermediária das AgNP e mantendo as concentrações dos outros reagentes que ocasionaram o melhor FIA para as espectroscopias SHINERS e SHINEF, de modo a otimizar a síntese e alcançar o melhor valor de intensidade
- Caracterizar as sínteses de Ag@Nb₂O₅ por MET para confirmar o recobrimento de todas as sínteses e buscar obter controle sobre a espessura da camada do óxido sobre as AgNP

ANEXO- Trabalhos apresentados e artigos publicados

OLIVEIRA, GABRIELA. P.; ANDRADE, GUSTAVO, F.S. Use of silver nanoparticles coated with ultra-thin semiconductor as SHINERS and SHINEF substrates, 40^a Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly, 2017, São Paulo- SP

OLIVEIRA, GABRIELA.P.; DE OLIVEIRA, MATHEUS.C.; BRITO, RAFAEL.C.; SANTOS, MARCOS. J.L.; ANDRADE, GUSTAVO.F.S. Células solares sensibilizadas por corantes utilizando nanopartículas de Ag e Ag@SiO₂, XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2018, Juiz de Fora-MG

MARQUES, FLÁVIA C.; **OLIVEIRA, GABRIELA P.**; TEIXEIRA, RAISSA A.R.; JUSTO, RODRIGO M.S.; NEVES, TATIANA B.B.; ANDRADE, GUSTAVO F.S. Characterization of 11-mercaptopundecanoic and 3-mercaptopropionic acids adsorbed on silver by surface- enhanced Raman scattering, **Vibrational Spectroscopy**, v. 98, p. 139-144, 1 set. 2018.