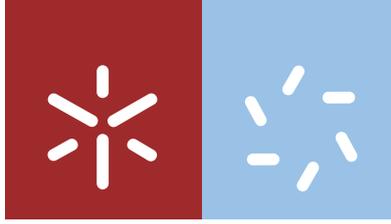


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Ana Rita Oliveira Barros

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Ana Rita Oliveira Barros

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho realizado sob orientação da  
**Doutora Carla Joana dos Santos Marinho da Silva**  
e da  
**Professora Doutora Maria Dulce Silva Geraldo**

outubro de 2017

## DECLARAÇÃO

Nome:

Ana Rita Oliveira Barros

Endereço eletrónico: anabarros46@gmail.com Telefone: 916053712

Número do Bilhete de Identidade: 137614792

Título dissertação

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

Orientadores:

Doutora Carla Joana dos Santos Marinho da Silva

Professora Doutora Maria Dulce Silva Geraldo

Ano de conclusão: 2017

Designação do Mestrado:

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE, APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

*Aos meus pais*



## AGRADECIMENTOS

Desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que me apoiaram e que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho, e em particular:

À minha orientadora Dra. Carla Silva pela enriquecedora oportunidade e privilégio de integrar o CeNTI, sendo um centro de investigação de tão elevada qualidade e exigência.

À Dra. Helena Aguilar pela sua orientação e disponibilidade, pelo enorme conhecimento transmitido, prontidão no solucionar de dúvidas e principalmente na confiança depositada ao longo da realização deste trabalho, sempre presente e com uma palavra de incentivo. Agradeço também a oportunidade que me deu de integrar o seu grupo de investigação.

À Prof. Dra. Dulce Geraldo, a quem eu agradeço com muito carinho todo o apoio, interesse e disponibilidade demonstrado ao longo da sua orientação, desde o primeiro momento, na ajuda da escolha do tema, como no desenrolar do trabalho científico.

À Mariana, com quem tive o orgulho e privilégio de trabalhar, um enorme agradecimento pela participação direta no meu desenvolvimento profissional e pessoal, pela atenção, paciência, dedicação e profissionalismo, sem o seu apoio e ajuda esta investigação não teria sido a mesma. A todos os meus colegas do CeNTI que se demonstraram sempre prontamente disponíveis para me ajudar e ensinar sempre que necessário, em especial à Catarina Costa, ao André Pinto, ao Miguel Gonçalves, ao Paulo Abreu, à Maria João, ao André Assembleia e à Anabela Martins.

Às minhas colegas de mestrado a estagiar no CeNTI, pelo companheirismo.

À Dra. Susana Costa e ao Dr. João Carlos Marcos da UMinho e à Dra. Carla Pereira e à Dra. Tânia Moniz da FCUP, pelo apoio prestado na caracterização por fluorescência e pelos ensaios com o fluorímetro.

Ao professor Luiz Pereira da Universidade de Aveiro, pelo seu apoio com o teste de caracterização I-V das células solares sensibilizadas com corante e dos concentradores solares luminescentes.

Aos meus pais, às gémeas e ao Luís, por acreditarem sempre em mim e naquilo que valho, pelo apoio diário nos momentos bons e menos fáceis que fazem parte da escrita de uma tese.

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito do projeto WINNER – Smart windows for zero carbon energy buildings, financiado pelo programa ERA-NET LAC (América Latina, Caribe e União Europeia, ELAC2014/ESE-0146), e pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior via FCT - Fundação Nacional Portuguesa para Ciência e Tecnologia (Ref. ERANETLAC / 0007/2014), a quem também agradeço o financiamento



## RESUMO

Tecnologias como as células solares sensibilizadas por corante os concentradores solares luminescentes representam uma alternativa promissora na geração de energia fotovoltaica, sendo uma maneira eficiente e econômica de converter diretamente a energia solar em energia elétrica e assim diminuir o recurso às energias não renováveis, como os combustíveis fósseis.

A presente dissertação teve como tema principal o estudo e caracterização de filmes finos funcionais para aplicação nestes sistemas com o objetivo de conferir propriedades óticas melhoradas e, assim, dar uma resposta mais eficiente à crescente procura deste tipo de tecnologia fotovoltaica em sistemas de integração arquitetônica. Posto isto, diferentes tipos de luminóforos foram incorporados em matrizes poliméricas, usadas como guias de onda, de forma a absorverem e converterem a luz solar por processos de conversão por downshifting. Esta abordagem resultou no aumento da densidade de corrente e da eficiência dos sistemas em estudo, diminuindo também o risco de degradação dos seus componentes sob radiação UV. Adicionalmente, desenvolveram-se soluções para implementar nestes sistemas revestimentos com funções de barreira térmica de forma a proporcionar um maior conforto térmico no ambiente interior. Os resultados mais promissores foram obtidos com uma estrutura de  $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$  com características mínimas de refletância que garantem a redução da temperatura interna do edifício bem como a transmitância mínima no visível para integração em janelas e fachadas transparentes de edifícios.

Este trabalho baseou-se na síntese de materiais e na caracterização dos filmes desenvolvidos, metálicos e de base polimérica, através de diversas técnicas como: espectroscopia UV-Vis NIR, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, microscopia ótica e perfilometria. Para além da análise química e morfológica dos materiais, o desempenho dos protótipos de conversão de energia solar foi avaliado com base na determinação das curvas características I-V (corrente vs. potencial) que permitem estudar o funcionamento destes sistemas em condições normalizadas de irradiância e temperatura.

Palavras-Chave: Guias de Onda, Luminescência, Conversão Energética, Condutividade Térmica, Reflexão IR



## ABSTRACT

Technologies such as dye-sensitized solar cells and luminescent solar concentrators represent a promising alternative for the generation of photovoltaic energy. They are an efficient and economical way to directly convert solar energy into electric energy, reducing the use of non-renewable energy such as fossil fuels.

The present dissertation aimed at the study and characterization of functional thin films for application in these type of systems, improving their optical properties and providing alternative solutions for the growing demand of photovoltaic technology in architectural integrated systems. Different types of luminophores were incorporated into the polymeric matrix used as a waveguide to absorb and convert sunlight, re-emitting at higher wavelengths through a downshifting conversion processes. In this way, an increase in the spectral absorption range and, consequently, in the energy efficiency conversion of the photovoltaic system is expected, in combination with better resistance to UV photodegradation of its components. To use this technology in building integrated windows and to provide better thermal comfort in the building internal environment, solutions have been developed to implement coatings with thermal barrier function. The most promising results were obtained with a multilayer film structure of  $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$  with adequate reflection and transmission spectra in the NIR and visible region, respectively, to ensure thermal comfort and light transmission in windows and transparent building façades.

This work was based on the synthesis of materials and the development of metallic and polymeric based films. A characterization of the prepared films was made by UV-Vis NIR spectroscopy, fluorescence spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetry, optical microscopy and profilometry. In addition to the materials' chemical and morphological analysis, the performance of the solar energy conversion prototypes was evaluated based on the I-V (current vs. voltage) characteristic curves determination, enabling the study of the operation of these systems under irradiance and temperature standard conditions.

Keywords: Waveguides, Luminescence, Energy Conversion, Thermal Conductivity, IR Reflection



# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	v
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
LISTA DE SIGLAS/ABREVIATURAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xxiii
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xxv
PARTE I - INTRODUÇÃO .....	1
1. ENQUADRAMENTO .....	3
1.1. MOTIVAÇÃO.....	3
1.2. O CeNTI.....	4
1.3. Objetivo .....	5
1.4. Abordagem tecnológica .....	6
1.4.1. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC) .....	6
1.4.2. Concentradores Solares Luminescentes (LSC) .....	10
1.5. Organização da Dissertação .....	14
2. Estado de Arte .....	14
2.1. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC) .....	14
2.2. Concentradores Solares Luminescentes (LSCs) .....	17
2.3. Revestimentos Funcionais com aplicação em DSSC e LSC.....	19
2.3.1. Fenómeno de Luminescência .....	20
2.3.1.1. Materiais Orgânicos .....	22
2.3.1.2. Iões de Terras Raras.....	24
2.3.1.3. <i>Quantum Dots</i> .....	25
2.3.2. Fenómeno de Barreira Térmica .....	27

2.3.2.1.	Condutividade Térmica .....	27
2.3.2.2.	Reflexão IR .....	28
PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL .....		31
3.	Metodologia .....	33
3.1.	Materiais.....	33
3.1.1.	Guias de Onda .....	33
3.1.2.	Pigmentos Luminescentes.....	34
3.1.3.	Materiais de barreira térmica.....	34
3.2.	Preparação e caracterização das amostras.....	35
3.2.1.	Preparação das formulações para os revestimentos funcionais .....	35
3.2.2.	Construção das DSSCs.....	51
3.2.3.	Construção dos LSCs .....	56
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS .....		61
4.	Discussão e Tratamento de Resultados .....	63
4.1.	Seleção do substrato usado no desenvolvimento das DSSCs e LSCs .....	63
4.2.	Seleção e otimização da matriz polimérica para desenvolvimento dos filmes funcionais	64
4.3.	Incorporação de sílica na matriz polimérica (abordagem in-situ) .....	69
4.4.	Incorporação de partículas luminescentes na matriz polimérica .....	73
4.5.	Ensaio de envelhecimento .....	83
4.6.	Revestimentos para barreira térmica .....	87
4.7.	Eficiência Global das Células Solares Sensibilizadas por Corante, DSSC.....	98
4.8.	Eficiência Global dos Concentradores Solares Luminescentes, LSC .....	104
PARTE IV – CONCLUSÃO.....		111
5.	Conclusão.....	113
5.1.	Síntese e Conclusões .....	113
5.2.	Trabalhos Futuros .....	115

PARTE V – BIBLIOGRAFIA.....	117
BIBLIOGRAFIA .....	119
ANEXOS .....	127



## LISTA DE SIGLAS/ABREVIATURAS

$A_{in}$  – Área iluminada (in do inglês, *Incident*)

$EP_{out}$  – Potência elétrica de saída (out do inglês, *Out*)

$I_s$  – Intensidade da radiação solar incidente (s do inglês, *Solar*)

$J_{sc}$  – Densidade de corrente em condições de curto-circuito (SC do inglês *Short Circuit*)

$OP_{in}$  – Potência da radiação incidente na superfície horizontal do LSC

$OP_{out}$  – Potência ótica na extremidade do LSC

$V_{oc}$  – Voltagem em circuito aberto (OC inglês *Open Circuit*)

$e_{CB}^-$  – Eletrão na banda de condução do semicondutor (CB do inglês, *Conduction Band*)

$\eta_{LHE}$  – Eficiência de absorção do luminóforo (LHE do inglês *Photoluminescent Harvesting Efficiency*)

$\eta_{LQE}$  – Eficiência quântica de fotoluminescência (LQE do inglês, *Photoluminescence Quantum Efficiency*)

$\eta_{PCE}$  – Eficiência global de conversão energética (PCE do inglês, *Photoluminescence Conversion Efficiency*)

$\eta_{PV}(\lambda_{em})$  – Eficiência da célula solar na região espectral de emissão do Concentrador Solar Luminescente

$\eta_{Stokes}$  – Eficiência de Stokes

$\eta_{global}$  – Eficiência global de conversão de energia da Célula Solar Sensibilizada por Corante

$\eta_{med}$  – Índice de refração do meio envolvente

$\eta_{opt}$  – Eficiência de conversão ótica

$\eta_{opt}^{espectral}$  – Eficiência ótica espectral

$\eta_{tr}$  – Eficiência de transporte

$\eta_{wg}$  – Índice de refração do guia de onda (WG do inglês, *Wavelength*)

$DC$  – Conversão descendente de um fóton para um eletrão de menor energia (do inglês, *Downconversion*)

$DS$  – Conversão descendente de um fóton para dois eletrões de menor energia (do inglês, *Downshifting*)

$DSSC$  – Célula Solar Sensibilizada por Corante (do inglês, *Dye-Sensitized Solar Cell*)

$EtOH$  – Etanol

*FF* – Fator de enchimento (do inglês, *Fill Factor*)

*HOMO* – Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*)

*IR* – Infravermelho (do inglês, *Infrared*)

*LSC* – Concentrador Solar Luminescente (do inglês, *Luminescent Solar Concentrator*)

*LUMO* – Orbital molecular não ocupada de menor energia (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

*MPP* – Ponto de potência máxima (do inglês, *Maximum Potential Point*)

*Nd* – Não disponível

*NIR* – Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared*)

*OR* – Laranja Vermelho (do inglês, *Orange Red*)

*PMMA* – Polimetilmetacrilato (do inglês, *Poly(methyl methacrylate)*)

*PV* – Células Fotovoltaicas (do Inglês, *Photovoltaic Cells*)

*R* – Coeficiente de reflexão de Fresnel

*RIT* – Reflexão interna total

*S* – Estado fundamental (do inglês, *Fundamental State*)

*S\** – Estado excitado (do inglês, *Excited State*)

*UC* – Conversão ascendente de um fóton para um elétron de maior energia (do inglês, *Upconversion*)

*UV* – Ultravioleta

*UV-Vis* – Ultravioleta Visível

*YB* – Amarelo Azul (do inglês, *Yellow Blue*)

*YG* – Amarelo Verde (do inglês, *Yellow Green*)

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Projeto conceitual de uma janela inteligente baseada em tecnologia LSC com diferentes tipos de revestimentos, coloridos e não coloridos, em desenvolvimento no projeto WINNER (Adaptado de Sánchez-Friera, 2017). .....	6
Figura 2 - Curva típica de I-V (linha azul) e respetiva curva de potência de uma DSSC (linha vermelha). O ponto a cheio assinalado na curva de potência indica o ponto de potência máxima. ....	9
Figura 3 - Espectro representativo da capacidade de absorção da radiação por parte do Ruténio N719 numa DSSC comparado com o espectro solar padrão AM1.5G (Adaptado de Gao, 2013). 16	
Figura 4 - Diagramas de energia com a absorção do fóton e respetivos processos de downconversion (a), upconversion (b) e downshifting (c) (Adaptado de van Stark, 2012). .....	21
Figura 5 - Espectro da radiação solar padrão (AM1.5G) com as respetivas frações de energia total para cada processo de conversão bem como o espectro de absorção da célula solar de silício cristalino (Adaptado de van Stark 2012). .....	22
Figura 6 - Espectro de absorção da célula solar de silício monocristalino facultado pelo fornecedor, IXYS. ....	38
Figura 7 - Figura 7 - Processo de limpeza do substrato: a) imersão no banho ultrassónico em detergente/água destilada e etanol, b) câmara ultravioleta com fluxo de N <sub>2</sub> aberta, c) câmara ultravioleta com fluxo de N <sub>2</sub> , d) substrato após processo de limpeza. ....	39
Figura 8 - Barras de Mayer utilizadas com diferentes espessuras padrão disponíveis nas instalações do CeNTI. ....	40
Figura 9 - Espectrofotómetro UV-Vis NIR Cary 5000 da Agilent com esfera integradora Labsphere RSA-PE-20, disponível nas instalações do CeNTI. ....	41
Figura 10 - Fluorímetro Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer da Agilent, disponível na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. ....	42
Figura 11 - Espectrómetro Elmer Spectrum 100 da Perkin, disponível nas instalações do CeNTI. ....	43
Figura 12 - Microscópio Ótico Leica DM 2500 M disponível nas instalações do CeNTI e respetiva imagem referente ao método de medição da espessura do filme polimérico (PVA). ....	44
Figura 13 - Equipamento Pyris 1 TGA da marca Perkin Elmer disponível das instalações do CeNTI. ....	44

Figura 14 - Equipamento XRD, Bruker D8 Discover do SEMAT.....	45
Figura 15 - Espectro de emissão da lâmpada Cool Daylight 7W (60W), utilizada nos ensaios de envelhecimento com intervalo de emissão dos 400 aos 800 nm, tendo o pico de emissão máxima na região do ultravioleta por volta dos 450 nm (informação do fabricante).....	46
Figura 16 - Caixa de desempenho térmico com respetivos termopares T92, T93 e T94, colocados em locais estratégicos, e fluxímetro para medição da intensidade de radiação da lâmpada IR..	48
Figura 17 - Espectro de emissão característico da lâmpada IR, Philips R95-E, utilizada nos ensaios de desempenho térmico (informação do fabricante). .....	48
Figura 18 - Equipamento de deposição por Sputtering, disponível nas instalações do CeNTI. ...	50
Figura 19 - a) elétrodos de TiO <sub>2</sub> imersos na solução de corante; b) elétrodos de TiO <sub>2</sub> após tingimento de 20 h em solução de corante N719 e secagem com fluxo de azoto. ....	52
Figura 20 - Elétrodos de platina após queima no forno de alta temperatura. ....	53
Figura 21 - a) Filme polimérico de selagem após corte a laser; b) caixilho de selagem entre os 2 elétrodos na prensa; c) prensa laboratorial.....	53
Figura 22 - a) Enchimento da cavidade entre os elétrodos com eletrólito; b) célula solar sensibilizada por corante, DSSC, pronta e já com orifício selado; c) adição da tinta de prata nas bordas de cada vidro correspondente a cada elétrodo. ....	54
Figura 23 - Instalação para determinação da eficiência de conversão de energia das DSSC. ....	56
Figura 24 - Protótipo de montagem do LSC.....	57
Figura 25 - Protótipo do vidro ultraclear 15 x 15 cm <sup>2</sup> para montagem com as células de silício monocristalino.....	58
Figura 26 - a) Célula Solar de silício monocristalino, IXOLARTM High Efficiency SolarBIT, com dimensões 22 x 7 x 1,8 mm e peso 0,5 g; b) Célula Solar de silício monocristalino, IXOLARTM High Efficiency SolarMD, com dimensões 86 x 14 x 2 mm e peso 5 g. ....	59
Figura 27 - Absorbância dos substratos em estudo, PET, vidro de microscópio (1 mm) e vidro ultraclear (4 mm) (% Abs = 100 - % T - % R).....	64
Figura 28 - Absorvância de filmes com diferentes espessuras, preparados com 10 e 15 % de PMMA (% Abs = 100 - % T - % R). ....	65
Figura 29 - Espectro de refletância dos filmes de PMMA (10 %) com diferentes espessuras. ....	66
Figura 30 - Espectro de transmitância dos filmes de PMMA (10 %) com diferentes espessuras. .	66

Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia ótica do corte transversa de um filme de PVA depositado com uma barra Meyer de 90 $\mu\text{m}$ , em suporte de PET (ampliação 50 x). Espessura final do filme de PVA, após secagem, de aproximadamente 6 $\mu\text{m}$ .....	68
Figura 32 - Transmitância dos filmes poliméricos de PVA e do híbrido PVA/silica depositados em substratos de vidro. ....	70
Figura 33 - Espetros FTIR para os filmes híbridos PVA e PVA/silica.....	70
Figura 34 - Curvas TGA de PVA e híbrido PVA/silica, em fluxo de ar, a uma taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}$ / min. ....	71
Figura 35 - DRX de filmes de PVA, $\text{SiO}_2$ e PVA + $\text{SiO}_2$ depositados em lâminas de vidro. ....	72
Figura 36 - Espetros de refletância dos luminóforos Yellow Green, Yellow Blue e Orange Red incorporados em filmes de PVA com e sem sílica (o branco foi obtido com um substrato de vidro ultra – transparente, não revestido).....	74
Figura 37 - Espetros de transmitância dos luminóforos Yellow Green, Yellow Blue e Orange Red incorporados em filmes de PVA com e sem sílica (o branco foi obtido com um substrato de vidro ultra – transparente, não revestido).....	74
Figura 38 - Filmes de PVA com luminóforos (YG e OR) incorporados.....	75
Figura 39 - Imagens obtidas por microscopia ótica de um filme de PVA preparado com partículas luminescentes de a) Orange Red (ampliação 20 x), b) Yellow Green (ampliação 50 x) e c) Yellow Blue (ampliação 50 x).....	75
Figura 40 - Curva TGA dos luminóforos Orange Red, Yellow Green e Yellow Blue, em fluxo de ar, a uma taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}$ / min.....	76
Figura 41 - Espetros de refletância do $\text{Eu}^{3+}$ e do par de lantanídeos $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ( $\text{Ln}^{3+}$ ) incorporados em filmes de PVA com e sem sílica (o branco foi obtido com um substrato de vidro ultra – transparente, não revestido).....	77
Figura 42 - Espetros de transmitância do $\text{Eu}^{3+}$ e do par de lantanídeos $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ( $\text{Ln}^{3+}$ ) incorporados em filmes de PVA com e sem sílica (o branco foi obtido com um substrato de vidro ultra – transparente, não revestido). ....	77
Figura 43 - Filmes de PVA com lantanídeos incorporados, com e sem sílica. ....	78
Figura 44 - Curvas TGA dos lantanídeos em estudo: európio, neodímio e itérbio (na forma de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respetivamente), em fluxo de ar, a uma taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}$ / min. ....	78

Figura 45 - Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do luminóforo Orange Red. $\Delta s(OR)$ representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo. ....	79
Figura 46 - Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do luminóforo Yellow Green. Em que $\Delta s(YG)$ representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo. ....	80
Figura 47 - Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do luminóforo Yellow Blue. Em que $\Delta s(YB)$ representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo. ....	80
Figura 48 - Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do lantanídeo európio. Em que $\Delta s(Eu)$ representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo. ....	81
Figura 49 - Espectro de absorção para uma solução aquosa (pH = 2) de $Nd^{3+}:Yb^{3+}$ (razão molar 1:10). ....	82
Figura 50 - Figura 50 - Filmes de $Eu^{3+}/OR/Ln^{3+}$ PVA com e sem $SiO_2$ após envelhecimento no escuro e a) 24 horas a 80 °C, b) 24 horas a 80 °C (comparação entre filmes com e sem $SiO_2$ ), c) 24 horas a 60 °C e d) 43 horas a 60 °C. ....	84
Figura 51 - Análise FTIR de filmes de PVA com e sem sílica; efeito da exposição à temperatura de 80 °C (24 h); as setas indicam a presença de sílica na matriz polimérica de PVA. ....	85
Figura 52 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de $Ln^{3+}$ + PVA sob uma temperatura de 80 °C ao longo do tempo. ....	85
Figura 53 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de $Ln^{3+}$ + PVA sob uma temperatura de 60 °C ao longo do tempo. ....	86
Figura 54 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de $Ln^{3+}$ + PVA com e sem $SiO_2$ com exposição UV ao longo do tempo. ....	86
Figura 55 - Imagens obtidas por microscopia ótica de um filme de PVA preparado com diferentes concentrações de partículas de aerogel sendo a) 10 % Aerogel e b) 20 % Aerogel ambas com uma espessura de 100 $\mu m$ . Ampliação de 20 x. ....	87
Figura 56 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR de filmes de PMMA com diferentes concentrações de aerogel. ....	88

Figura 57 - Registo da temperatura ao longo do tempo do termopar T93 suspenso no interior da caixa para filmes 100 $\mu\text{m}$ de espessura e diferentes concentrações de aerogel de sílica (10 % e 20 %).	89
Figura 58 - Filmes de alumínio por deposição sputtering com diferentes tempos de exposição: a) 30 s; b) 60 s; c) 120 s; d) 180 s e e) 240 s.	90
Figura 59 - Espectros de refletância dos filmes de Al com os diferentes tempos de exposição.	91
Figura 60 - Espectros de transmitância dos filmes de Al com os diferentes tempos de exposição.	91
Figura 61 - Determinação da espessura do filme de alumínio (30 segundos de exposição na camara de Sputtering).	92
Figura 62 - Deposição das camadas de $\text{TiO}_2$ , Al e $\text{TiO}_2$ respetivamente por Sputtering.	92
Figura 63 - Espectros de transmitância dos filmes depositados de $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ .	93
Figura 64 - Espectros de refletância dos filmes depositados de $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ .	93
Figura 65 - Deposição das camadas de $\text{TiO}_2$ , Al e $\text{TiO}_2$ respetivamente por Sputtering segundo o procedimento da amostra 6_310717. (sendo a sigla e de espessura – trata-se de um vidro mais espesso).	94
Figura 66 - Espectros de transmitância dos filmes depositados de $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ segundo o procedimento da amostra 6_310717.	95
Figura 67 - Espectros de refletância dos filmes depositados de $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ segundo o procedimento da amostra 6_310717.	95
Figura 68 - Determinação da espessura do filme de $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ depositado por Sputtering (ensaio 5.270917).	96
Figura 69 - Amostra de $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ obtida no dia 27.09.2017 por deposição Sputtering em substrato de vidro de 15 x 15 cm. Colocação da amostra na caixa de avaliação de conforto térmico.	97
Figura 70 - Registo da temperatura ao longo do tempo do termopar T93 (suspenso no interior da caixa) para o vidro 15 x 15 cm com revestimento de $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ _270917.	97
Figura 71 - Espectros de transmitância dos filmes poliméricos com PVA e PMMA em comparação com o vidro sem revestimento (VN).	100
Figura 72 - Curva I-V demonstrando o efeito da adição de YB à matriz polimérica de PVA usada como revestimento de DSSCs.	102

Figura 73 - Curva I-V demonstrando o efeito da adição de YB e $\text{Eu}^{3+}$ à matriz polimérica usada como revestimento de DSSCs. ....	104
Figura 74 - Esquema 3D dos diferentes comportamentos que a radiação pode ter num LSC sob luz com filtro AM1.5. ....	107
Figura 75 - Curva I-V demonstrando o efeito da adição de OR com e sem sílica à matriz polimérica dos LSCs. ....	108
Figura 76 - Curva I-V demonstrando o efeito da adição de $\text{Eu}^{3+}$ com e sem sílica à matriz polimérica dos LSCs. ....	108
Figura 77 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de OR + PVA com e sem $\text{SiO}_2$ com exposição UV ao longo do tempo. ....	129
Figura 78 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de YG + PVA com exposição UV ao longo do tempo. ....	129
Figura 79 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de YG + PVA com exposição UV ao longo do tempo. ....	130
Figura 80 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de $\text{Eu}^{3+}$ + PVA com e sem $\text{SiO}_2$ com exposição UV ao longo do tempo. ....	130
Figura 81 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de PVA com e sem $\text{SiO}_2$ com exposição UV ao longo do tempo. ....	131

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Eficiências dos LSCs com maior desempenho para sistemas constituídos por diferentes conjugações de luminóforos.....	18
Tabela 2 - Características mais relevantes dos polímeros em estudo. ....	33
Tabela 3 - Características mais relevantes dos luminóforos em estudo.....	34
Tabela 4 - Características mais relevantes dos lantanídeos em estudo. ....	34
Tabela 5 - Características mais relevantes do aerogel em estudo, para aplicação em sistemas DSSC. ....	35
Tabela 6 - Formulações utilizadas para cada sistema de conversão de energia. ....	37
Tabela 7 - Varrimento $2\theta$ de cada amostra (análise XRD).....	45
Tabela 8 - Composição dos filmes aplicados nos sistemas DSSC e respetiva numeração. ....	55
Tabela 9 - Composição dos filmes aplicados nos sistemas LSC e respetiva numeração.....	56
Tabela 10 - Características elétricas das células solares da IXYS. Todos os valores foram medidos sob condições normalizadas: 1 sol (= 100 mW/cm <sup>2</sup> ), AM1.5G, 25 °C. (informação do fabricante). .....	59
Tabela 11 - Resultados referentes aos três métodos em estudo sem secagens intermédias. ....	67
Tabela 12 - Comprimentos de onda de absorção correspondentes às zonas de potencial do corante N719 e respetivo comprimento de absorção máximo. ....	79
Tabela 13 - Valores energéticos correspondentes a cada comprimento de onda máximo, absorção e emissão respetivamente, bem como respetivo cálculo do desvio de Stokes em valores energéticos para cada luminóforo. ....	82
Tabela 14 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas de referência para os sistemas DSSC em estudo.....	98
Tabela 15 - Parâmetros calculados par duas DSSCs de referência, ref 2 e ref 3, com aplicação dos filmes poliméricos em estudo, PVA + H <sub>2</sub> O e PMMA + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , respetivamente. ....	99
Tabela 16 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas com a formulação 10%YB + PVA + H <sub>2</sub> O. ....	100
Tabela 17 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas com a formulação 10%YB + PVA + H <sub>2</sub> O.....	100
Tabela 18 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas com as formulações (100%Eu <sup>3+</sup> + PVA + H <sub>2</sub> O) + (PMMA + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).....	101

Tabela 19 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas com as formulações (100%Eu <sup>3+</sup> + PVA + H <sub>2</sub> O) + (20% Aerogel +PMMA + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ). .....	101
Tabela 20 - Parâmetros calculados para um conjunto de duas réplicas com as formulações (PVA + H <sub>2</sub> O) + (20% Aerogel + PMMA + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ). .....	101
Tabela 21 - Parâmetros calculados para a célula de silício monocristalina como adquirida ao fornecedor e para uma de referência só com metade da sua área em funcionamento, tal como é usada após montagem do sistema LSC.....	104
Tabela 22 - Parâmetros calculados para um conjunto de várias referências para os sistemas LSC em estudo. ....	105
Tabela 23 - Parâmetros calculados para os sistemas LSC com os diferentes luminóforos em estudo, Orange Red, Yellow Green e Yellow Blue. ....	106
Tabela 24 - Parâmetros calculados para os sistemas LSC com os diferentes lantanídeos em estudo, o par neodímio e itérbio e o európio.....	106

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante (adaptado de Andrade, 2010). .....	7
Esquema 2 - Esquema de funcionamento de um conversor solar luminescente. ....	10
Esquema 3 - Representação dos mecanismos de: a) refração e b) reflexão interna total em meios com índices de refração diferentes.....	11
Esquema 4 - Esquema simplificado do funcionamento do filme polimérico com aerogel a atuar como barreira térmica num sistema DSSC.....	27
Esquema 5 - Esquema de funcionamento de um revestimento refletor IR aplicado para funções de barreira térmica num sistema LSC.....	29



## PARTE I - INTRODUÇÃO



# 1. ENQUADRAMENTO

## 1.1. MOTIVAÇÃO

É do conhecimento geral que o consumo exponencial de energia e o agravamento da poluição ambiental tem vindo a impulsionar a crescente escassez dos combustíveis fósseis, sendo por isso de extrema importância a procura contínua de fontes de energia alternativas. Os recentes desenvolvimentos na área da fotónica demonstram um claro progresso no que concerne à substituição das fontes convencionais de energia por fontes renováveis que geram corrente elétrica através da interação da luz com materiais nanoestruturados. A fotónica engloba tudo o que relaciona as propriedades das partículas de luz e a interação destas com a matéria, e daí, todo o trabalho que tem vindo a ser desenvolvido sob esta temática originou a criação de sistemas optoeletrónicos capazes de converter a energia da radiação que neles incide em eletrões libertados (efeito fotoelétrico), o que permite obter sinais elétricos (tensões, correntes ou variações de condutividade elétrica) suscetíveis de serem utilizados em várias aplicações, nomeadamente como sensores quânticos (células fotovoltaicas), térmicos, entre outros. De acrescentar que, tipicamente, este tipo de dispositivos oferece vantagens como, maior estabilidade (maior resistência a variações de temperatura e capacidade em suportar taxas de repetição elevadas), tempos de vida mais longos e a redução dos tempos de manufatura em comparação com os dispositivos eletrónicos convencionais, cumprindo assim com os requisitos técnicos de algumas aplicações optoeletrónicas, como por exemplo a produção de energia por via solar [1].

Na União Europeia, os edifícios existentes são neste momento responsáveis por cerca de 40 % do consumo total de energia e 36 % das emissões de CO<sub>2</sub> [2]. Atendendo ainda a que as previsões para este setor apontam para um aumento exponencial do consumo de energia elétrica, a utilização de fontes renováveis de energia representa uma solução muito promissora no sentido em que potencia a eficiência energética dos edifícios, e ao reduzir a sua dependência de fontes de energia não renovável contribui para uma maior sustentabilidade do planeta. Entre vários recursos renováveis, a energia solar é um recurso abundante e encontra-se disponível em toda a superfície do planeta, podendo ser usado numa enorme gama de aplicações, tais como na geração de energia em sistemas descentralizados (painéis fotovoltaicos integrados em elementos arquitetónicos, edifícios ou pequenas instalações) ou em grandes centrais fotovoltaicas ou de

concentração solar. Este tipo de tecnologia, pode ser dividida em dois grupos distintos: sistemas de conversão direta da energia solar ou de concentração. Os módulos de células solares fotovoltaicas, como sistemas de energia solar direta e aplicação local (por exemplo em fachadas e telhados de edifícios habitacionais e industriais) já oferecem uma alternativa bastante competitiva em termos de eficiência de conversão energética, representando no entanto um investimento muito superior ao dos sistemas convencionais (rede de distribuição de energia elétrica) e não representam uma opção na integração em construções que exigem um elevado grau de transmitância nas fachadas dos edifícios. A implementação da tecnologia fotónica nas fachadas dos edifícios no sentido de os tornar 'inteligentes' tem vindo a ser alvo de grande interesse, proporcionando uma medida para o aumento das respetivas eficiências e a diminuição dos custos implicados na sua construção ao torná-los cada vez mais autossustentáveis.

Alguns exemplos desta tecnologia já em desenvolvimento são: os vidros espectralmente seletivos (escurecidos) que otimizam os ganhos solares e os efeitos de sombreamento; os vidros fotocromáticos que ajustam automaticamente as suas características óticas às condições de temperatura e/ou luminosidade, e ainda as células solares semitransparentes ou transparentes que integradas nas vidraças dos edifícios, permitem a entrada de luz natural e, simultaneamente, a geração de energia elétrica [3]. Dentro deste último grupo existem vários sistemas que realizam a referida conversão de radiação, mas apenas dois serão o foco desta dissertação - as células solares sensibilizadas por corante e os concentradores solares luminescentes.

## 1.2. O CeNTI

O CeNTI – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, fundado em 2006, é uma organização sem fins lucrativos com sede em Vila Nova de Famalicão, Portugal. Os membros associados fundadores são o CITEVE (Centro Tecnológico do Têxtil e Vestuário), a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro e o CTIC (Centro Tecnológico da Indústria do Couro) e recentemente, o CEIIA (Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel) tornou-se também membro do conselho de administração.

Com uma abordagem multidisciplinar, composto por equipas de investigação altamente qualificadas, o CeNTI trabalha com parceiros em todo o mundo no desenvolvimento de novos materiais e dispositivos inovadores à escala semi-industrial, tendo a seu cargo inúmeros projetos de investigação, com foco em áreas como, eletrónica, polímeros, materiais funcionais e simulação

numérica de sistemas para aplicação em setores como energia, aeronáutica e automóvel, saúde/bem-estar e construção.

### 1.3. Objetivo

A procura de novos dispositivos optoeletrónicos tem impulsionando o desenvolvimento de materiais com propriedades óticas diferenciadas, como sejam a elevada transmitância, anti-reflexão, reflexão de radiação infravermelha (IR do acrónimo em inglês: “Infrared”), elevado índice de refração, barreira térmica, conversão energética, entre outras, conferindo aos substratos onde estes materiais são depositados desempenhos óticos e térmicos específicos. No sentido de responder à crescente procura deste tipo de materiais multifuncionais para aplicações na área da fotónica, nomeadamente no que concerne à conversão da radiação solar, a deposição de filmes finos transparentes que conferem tais propriedades a substratos de diferentes tipologias tem sido alvo de bastante interesse académico e industrial, sendo este também o foco da presente dissertação.

Os revestimentos funcionais com propriedades térmicas e óticas podem aportar diversas vantagens aos substratos em que são depositados, não só pela melhoria da resposta em termos de eficiência de conversão de energia, como também pela proteção acrescida em termos de transferência de calor (barreira térmica) e reflexão da radiação infravermelha. Neste sentido, esta dissertação irá focar o estudo, caracterização e aplicação de revestimentos funcionais de base polimérica em substratos de vidro para aplicações em janelas inteligentes (baseadas no conceito dos LSCs (do acrónimo inglês: “Luminescent Solar Concentrators”) - Figura 1) e células solares sensibilizadas por corante. Os revestimentos a desenvolver terão que cumprir os requisitos técnicos das aplicações propostas, tendo por base os diferentes mecanismos de conversão (downshifting, downconversion, upconversion) e concentração da radiação solar, e de transferência de calor, preservando as funcionalidades estéticas das aplicações em termos de cor e transmitância, ao mesmo tempo melhorando a eficiência de conversão de energia e contribuindo para uma melhor gestão da temperatura interior dos edifícios (no caso das janelas inteligentes)[4].

# Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

## PARTE I - INTRODUÇÃO

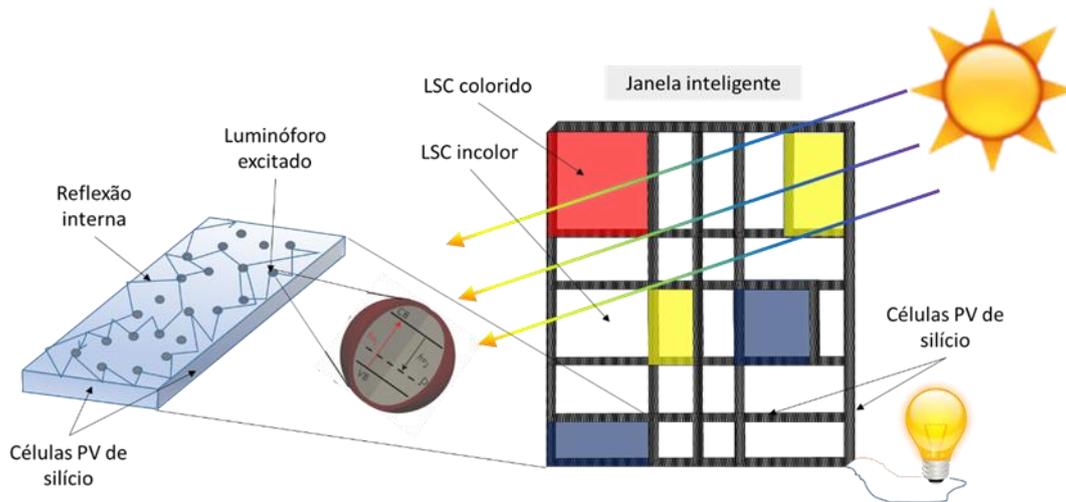


Figura 1 - Projeto conceitual de uma janela inteligente baseada em tecnologia LSC com diferentes tipos de revestimentos, coloridos e não coloridos, em desenvolvimento no projeto WINNER (Adaptado de Sánchez-Friera, 2017).

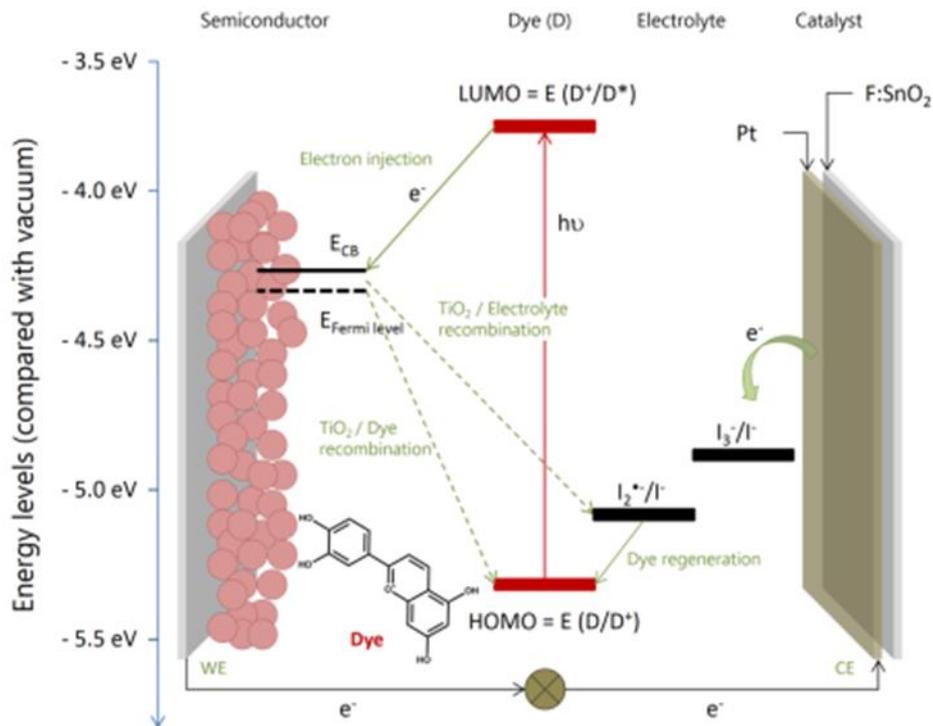
### 1.4. Abordagem tecnológica

Seguidamente, são descritos os conceitos e princípios de funcionamento dos dispositivos de conversão de energia, concentradores solares luminescentes e células fotovoltaicas, em estudo nesta dissertação.

#### 1.4.1. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC)

As células solares sensibilizadas por corante (DSSC do acrónimo inglês: “Dye-Sensitized Solar Cells”) representam um conversor “fotovoltaico” que imita a fotossíntese natural. O seu funcionamento baseia-se na absorção da radiação solar por parte do semiconductor dopado com um corante (tipicamente dióxido de titânio dopado com um corante organometálico de base ruténio) – o ânodo, que converte parte da radiação solar em energia elétrica. Estas células fotoeletroquímicas, são ainda constituídas por um cátodo transparente, normalmente de platina ou carbono, e um eletrólito de iodeto/triodeto ( $I^-/I_3^-$ ) (ver Esquema 1). Tanto o ânodo como o cátodo são depositados em substratos de vidro de elevada transmitância na região do visível, e baixa resistividade elétrica (7-15  $\Omega$  /sq). Esta configuração permite a passagem da radiação solar através do semiconductor, e o fluxo de eletrões através do sistema, maximizando o desempenho das células fotoeletroquímicas.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
 PARTE I - INTRODUÇÃO



Esquema 1 - Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante (adaptado de Andrade, 2010).

Os corantes mais utilizados reagem à luz visível e infravermelha de comprimentos de onda entre os 400 e os 900 nm, aproximadamente, possibilitando desta forma a excitação dos eletrões da banda de valência das moléculas de corante, de maneira a que o semiconductor receba os eletrões do corante foto-excitado, que se torna assim oxidado [5]. Contudo, por detrás deste simples conceito e modo de operação, o fenómeno de transferência de carga é bastante complexo e pode conduzir à perda de eletrões, por diversas vias de recombinação. A molécula de corante adsorvido na superfície do semiconductor, ao absorver a luz solar incidente faz com que um eletrão passe do estado fundamental (S) para o estado excitado (S\*);



Seguidamente os eletrões excitados são injetados na banda de condução (CB do acrónimo inglês: “Conduction Band”) do semiconductor, resultando na oxidação do corante (S<sup>+</sup>);



O corante oxidado (S<sup>+</sup>) por sua vez é regenerado pela aceitação de eletrões a partir do ião iodeto presente no eletrólito, segundo a reação de oxidação-redução:

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO



Por fim o mediador redox triiodeto ( $I_3^-$ ) difunde para o contra-elédrodo onde é reduzido a iodeto ( $I^-$ ).



A regeneração do ião ( $I_3^-$ ) em ( $I^-$ ). (equação 4), ocorre junto do contra-elédrodo de platina que recolhe os eletrões gerados no semiconductor e transportados pelo circuito externo ao sistema. Com esta etapa da transferência de carga gera-se uma diferença de potencial que resulta em circulação de corrente elétrica através de um circuito fechado.

Um aspeto importante da avaliação da eficiência de uma DSSC é o facto de esta ser determinada pelos níveis de energia eletrónica do estado excitado (LUMO) e do estado fundamental (HOMO) do corante, pelo nível de Fermi do semiconductor e pelo potencial redox do eletrólito. Para que a fotoconversão da energia solar em corrente elétrica seja eficiente, a injeção de carga deve ocorrer com rendimento quântico unitário (parâmetro que indica a fração de fotões absorvidos pelo corante que são injetados na banda de condução do semiconductor). Assim, o estado excitado do corante deve estar energeticamente acima da banda de condução do semiconductor para garantir a rápida injeção de eletrões no semiconductor, antes de poder voltar ao seu estado fundamental por via da recombinação da molécula de corante com o par redox ( $I^-/I_3^-$ ).



A taxa de injeção de eletrões depende ainda do acoplamento eletrónico entre a orbital LUMO do corante e os níveis de energia da banda de condução do semiconductor [5].

A eficiência global de conversão de energia da célula sensibilizada com corante é determinada pela densidade de fotocorrente medida em condições de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) (SC do acrónimo inglês: "Short Circuit"), a fotovoltagem em circuito aberto ( $V_{oc}$ ) (OC do acrónimo inglês: "Open Circuit"), o fator de enchimento da célula (FF do acrónimo inglês: "Fill Factor") e a intensidade da radiação incidente ( $I_s$ ):

$$\eta_{global} = \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_s} FF \quad 6$$

Sob pleno sol, e em condições normalizadas de *Air Mass* 1.5 Global (AM1.5G) (1000 W.m<sup>2</sup>, 25 °C) a intensidade da radiação solar incidente  $I_s$  (S do acrónimo inglês: "Solar") tem o valor de

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

100 mW cm<sup>-2</sup>. A curva de potência da DSSC é calculada como o produto da densidade de corrente pela fotovoltagem, e o ponto de potência máxima (MPP do acrónimo inglês: “Maximum Potential Point”) encontra-se assinalado na Figura 2, a qual representa uma curva  $I$ - $V$  (corrente-potencial) experimental. Neste ponto, o dispositivo fornece a maior saída de energia com o potencial,  $V_{MPP}$  e  $I_{MPP}$ .

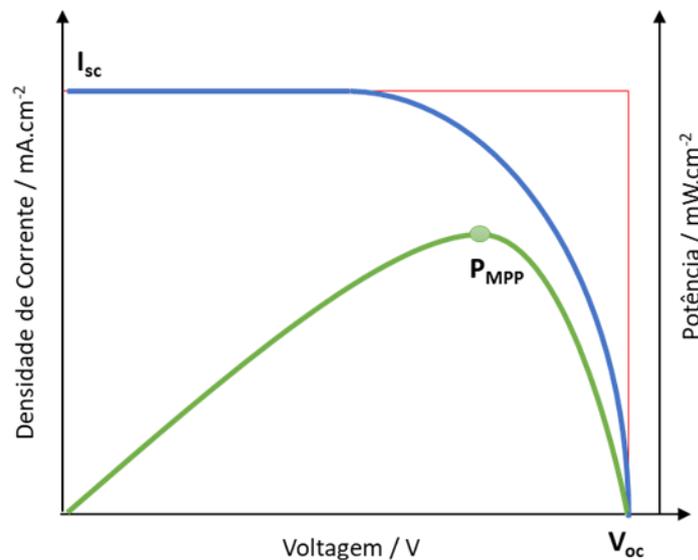


Figura 2 - Curva típica de  $I$ - $V$  (linha azul) e respetiva curva de potência de uma DSSC (linha vermelha). O ponto a cheio assinalado na curva de potência indica o ponto de potência máxima.

O fator de enchimento representa a razão entre a potência máxima das células solares e a obtida a partir dos valores de  $I_{sc}$  e  $V_{oc}$ .

$$FF = \frac{I_{MPP} V_{MPP}}{I_{sc} V_{oc}} \quad 7$$

Finalmente, é importante compreender o comportamento da célula em diferentes condições operacionais, i.e. no ponto de potência máxima, em condições de equilíbrio no escuro e em condições de circuito aberto. A saída de potência de uma DSSC a operar no ponto de potência máxima depende não só da recolha eficiente da carga e a subsequente geração de corrente elétrica, como também da diferença de potencial (fotovoltagem) estabelecida entre o nível de quasi-Fermi dos eletrões no semicondutor e a energia redox do eletrólito. Por outro lado, no escuro, não há potencial nem geração de corrente. A energia do nível de Fermi dos eletrões na banda de condução equilibra-se com a energia redox do eletrólito. Sob iluminação e em condições de circuito aberto, não há corrente a fluir através do circuito externo. As taxas de injeção dos eletrões na banda de condução do semicondutor e de recombinação destes com o par redox do eletrólito

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

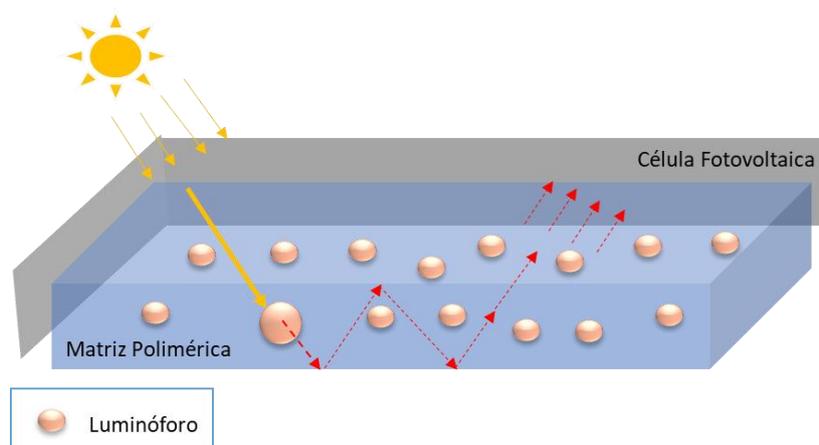
### PARTE I - INTRODUÇÃO

estão em equilíbrio na estrutura mesoporosa do  $\text{TiO}_2$ . Conseqüentemente, todos os elétrons injetados são recapturados pelo triiodeto, o corante oxidado é regenerado pelo iodeto e não há transferência de elétrons para o triiodeto no contra-elétrodo de platina [6].

Tendo em conta que esta tecnologia apresenta vantagens técnicas, estéticas e funcionais comparativamente às tecnologias convencionais (ex. silício), em particular porque permite aproveitar tanto a radiação solar direta como difusa, mas também porque possibilita a utilização de diferentes corantes que, por sua vez, dão origem a painéis solares de cores variadas conforme o seu espectro de absorção, vale a pena referir que existe ainda um caminho a percorrer no que concerne à eficiência de conversão energética e à estabilidade do sistema em condições normais de temperatura, humidade e exposição a radiação UV. Neste contexto, a presente dissertação propõe algumas soluções que visam minimizar as limitações acima descritas.

#### 1.4.2. Concentradores Solares Luminescentes (LSC)

A tecnologia dos concentradores solares luminescentes tem por base a utilização de materiais luminescentes que absorvem a radiação solar numa gama específica de comprimentos de onda, reemitindo num comprimento de onda diferente, de acordo com os diversos mecanismos de conversão (downshifting, downconversion, upconversion). Para além da conversão do espectro da radiação solar incidente, esta é posteriormente encaminhada para células fotovoltaicas através de guias de onda, onde por fim ocorre a conversão da radiação em energia elétrica (Esquema 2).



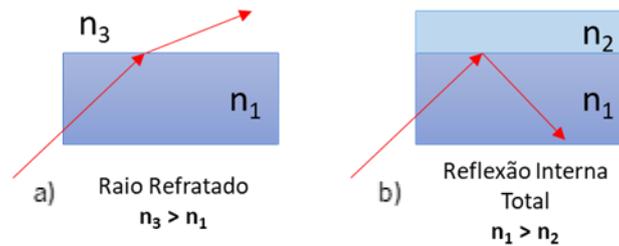
Esquema 2 - Esquema de funcionamento de um conversor solar luminescente.

Nos guias de onda, a luz é guiada através do fenómeno de reflexão interna total na fronteira com o meio envolvente. Para tal se verificar, é necessário que o índice de refração do material ( $n$ ) seja

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

superior àquele do meio envolvente. Os raios luminosos, no interior do guia de onda, têm uma propagação em “zigzague” ao longo do filme, desde que as condições para reflexão interna total se verifiquem; caso contrário, são refratados para o exterior (Esquema 3). Na prática, o índice de refração do guia de onda deve ser ligeiramente superior ao do meio circundante para que os raios luminosos que incidem na superfície fronteira sejam confinados e propagados no interior do guia de onda.



Esquema 3 - Representação dos mecanismos de: a) refração e b) reflexão interna total em meios com índices de refração diferentes.

O material usado como guia de onda é, tipicamente, uma matriz polimérica que contém luminóforos, orgânicos ou inorgânicos, responsáveis pela conversão da radiação, podendo eventualmente incorporar partículas que promovem a propagação da radiação na matriz polimérica. A luz absorvida pelos materiais luminescentes é reemitida com comprimentos de onda mais longos (downshifting, downconversion) ou mais curtos (upconversion), e conduzida ao longo da matriz polimérica por sucessivas reflexões internas, com concentração da radiação junto às células fotovoltaicas onde é finalmente convertida em energia elétrica.

O desempenho de um LSC é geralmente quantificado com base na eficiência de conversão ótica,  $\eta_{opt}$ , que pode ser determinada experimentalmente através da medição da potência ótica na extremidade do LSC ( $OP_{out}$ ) – potência da radiação emitida em função do comprimento de onda – em relação à potência da radiação incidente na superfície horizontal do LSC ( $OP_{in}$ ) de acordo com a equação 8;

$$\eta_{opt} = \frac{OP_{out}}{OP_{in}} \quad 8$$

A eficiência ótica dos LSCs é geralmente muito inferior a 1, em virtude das propriedades intrínsecas dos materiais e dos diversos mecanismos de recombinação eletrônica que podem ocorrer no sistema em condições normais de utilização. A equação 9 reflete a contribuição das propriedades

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

óticas dos materiais na eficiência global do LSC, aqui designada por eficiência ótica espectral ( $\eta_{espectral}^{opt}$ ),

$$\eta_{espectral}^{opt} = (1 - R) \cdot \eta_{LHE} \cdot \eta_{LQE} \cdot \eta_{Stokes} \cdot \eta_{trap} \cdot \eta_{SA} \cdot \eta_{tr} \quad 9$$

em que as propriedades óticas do guia de onda e do luminóforo são consideradas. Na eficiência ótica espectral são também considerados os seguintes parâmetros:  $\eta_{LHE}$  (LHE do acrónimo inglês: “*Photoluminescence Harvesting Efficiency*”) que corresponde à eficiência de absorção do luminóforo;  $\eta_{LQE}$  (LQE do acrónimo inglês: “*Photoluminescence Quantum Efficiency*”) que traduz a eficiência quântica de fotoluminescência do luminóforo no guia de onda; e  $\eta_{Stokes}$  que representa a eficiência de Stokes, associada ao desvio de Stokes do luminóforo (diferença, de comprimento de onda ou unidades de frequência, entre as posições no espectro dos pontos máximos das bandas de absorção e emissão de fluorescência para a mesma transição eletrónica). A eficiência/desempenho do guia de onda depende de três fatores,  $R$ ,  $\eta_{trap}$  e  $\eta_{tr}$ . O coeficiente de reflexão de Fresnel,  $R$ , representa a fração da intensidade da radiação incidente que é refletida ao longo do guia de onda,  $\eta_{trap}$  representa a fração de radiação confinada no guia de onda resultante da reflexão interna total na interface do guia de onda com o meio envolvente, e  $\eta_{tr}$  (eficiência de transporte) traduz as perdas que ocorrem durante a propagação da radiação no interior do guia de onda, incluindo perdas devido à dispersão da luz mas excluindo as perdas decorrentes da reabsorção de fótons que pode ocorrer durante a propagação da luz no guia de onda.

A contribuição dos guias de onda na eficiência de conversão ótica global do LSC, é assim traduzida por,

$$R = \left| \frac{\eta_{med} - \eta_{wg}}{\eta_{med} + \eta_{wg}} \right|^2 \quad 10$$

$$\eta_{trap} = \sqrt{1 - \left( \frac{\eta_{med}}{\eta_{wg}} \right)^2} \quad 11$$

sendo que  $R$  e  $\eta_{trap}$  dependem apenas dos índices de refração do guia de onda ( $\eta_{wg}$ ) e do meio envolvente ( $\eta_{med}$ ), conforme as equações 10 e 11, respetivamente.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

Por outro lado, o termo  $\eta_{SA}$  traduz a contribuição dos fenômenos de auto-absorção, que corresponde à reabsorção dos fótons emitidos pelas moléculas de corante vizinhas e, portanto, depende tanto do luminóforo quanto da arquitetura do dispositivo. A estimativa destas perdas é essencial para entender o transporte de luz nos LSCs e, conseqüentemente, projetar melhores dispositivos.

Para avaliar a aplicação prática dos LSCs, é imperativo estudar o desempenho do sistema integrado com as células fotovoltaicas (PV do acrónimo inglês: “*Photovoltaic Cells*”). A interface LSC-PV representa uma fonte adicional de perdas óticas nos dispositivos, sendo que um dos requisitos para minimização dessas perdas compreende a compatibilidade dos índices de refração entre os dois componentes do sistema. A eficiência global de conversão energética do sistema LSC-PV ( $\eta_{PCE}$ ) é então definida por,

$$\eta_{PCE} = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{I_sA_{in}} = \frac{EP_{out}}{OP_{in}} \quad 12$$

em que  $I_s$  refere-se à radiação total incidente na área iluminada ( $A_{in}$ ) do LSC.  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e  $EP_{out}$  correspondem à corrente de curto-circuito, potencial de circuito aberto, fator de enchimento e potência elétrica de saída, respetivamente [7]. Em alternativa, a eficiência global do sistema LSC-PV pode ser estimada em função do desempenho individual de cada componente [8], isto é, considerando a eficiência da célula solar na região espectral de emissão do LSC,  $\eta_{PV}(\lambda_{em})$ , distinta do seu valor no espectro solar padrão (AM 1.5G),  $\eta_{PV}(AM1.5G)$ , e a eficiência de conversão ótica do LSC,  $\eta_{opt}$ :

$$\eta_{PCE} = \eta_{opt} \cdot \eta_{PV}(\lambda_{em}), \quad 13$$

Por fim é importante calcular o fator E (equação 14) já que este é bastante útil para avaliar o desempenho de um LSC, tendo em conta que informa sobre o aumento real da eficiência das células solares resultante do acoplamento com o LSC [8].

$$E = \frac{\eta_{PV}(\lambda_{em})}{\eta_{PV}(AM1.5G)} \quad 14$$

Apesar de os LSCs não serem ainda competitivos no que concerne a geração de energia em grande escala, a principal vantagem destes sistemas reside na possibilidade de absorver energia numa gama do espectro solar onde as células fotovoltaicas são menos eficientes, aproveitando tanto a radiação direta e como a difusa, e reemitindo-a na zona espectral de absorção das células

fotovoltaicas, potenciando assim a sua eficiência de conversão energética. São também sistemas de baixo custo e esteticamente atraentes já que são parcialmente transparentes e, por isso, adequados para integração em edifícios, mais propriamente em janelas e fachadas de vidro.

## 1.5. Organização da Dissertação

A presente dissertação está estruturada em 5 secções. A primeira secção, designada por **Parte I - Introdução**, é constituída por dois pontos principais, o enquadramento e o estado de arte. O enquadramento descreve a motivação para o desenvolvimento do tema proposto, apresenta a empresa onde se desenvolveu o presente trabalho, define os objetivos gerais e específicos do programa, terminando com a análise das tecnologias em estudo para um melhor conhecimento do funcionamento dos sistemas de conversão solar bem como dos seus constituintes. No estado da arte apresentam-se os sistemas e materiais de conversão e gestão de energia em análise, e exploram-se as diferentes abordagens tecnológicas para o desenvolvimento de revestimentos funcionais para (i) conversão e concentração de energia solar e (ii) proteção contra a radiação ultravioleta e térmica dos sistemas em estudo.

A **Parte II – Parte Experimental** refere-se à parte experimental do plano de trabalho e a tudo o que esta engloba e na **Parte III – Discussão e tratamento de resultados** são apresentados e discutidos os resultados dos estudos e análises efetuadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Seguidamente tem-se a **Parte IV – Conclusão** onde são apresentadas as principais conclusões do trabalho desenvolvido e sugestões para trabalhos futuros. Por fim, na **Parte IV – Bibliografia**, encontram-se descritas todas as referências bibliográficas que suportam a presente dissertação.

## 2. Estado de Arte

### 2.1. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC)

A primeira referência à sensibilização de um fotoelétrodo foi publicada por James Moser em 1887 [9] (citado em [10]), mas já em 1873 Vogel tinha reportado a utilização de processos químicos semelhantes para reproduzir imagens reais a preto e branco, através da associação de um semicondutor com um corante [11]. Estes estudos foram pioneiros e despertaram o interesse pelos mecanismos de injeção de fotoelétrões em materiais semicondutores através da foto-

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

excitação de moléculas de corante. Contudo, somente na década de 60 do século passado surgiram os primeiros desenvolvimentos, impulsionados por Tributsch e Gerisher, com a descoberta que as moléculas de corante adsorvidas na superfície de um semicondutor com maior hiato energético estendem o intervalo de absorção do sistema para a região do visível [12] (citado em [13]). Tendo em conta a utilização de semicondutores de estrutura planar não-porosa, a adsorção das moléculas de corante ocorre em monocamada pelo que a eficiência de absorção da radiação reportada nestes estudos era ainda muito reduzida. Posteriormente, em 1985, Desilvestro et al., desenvolveram um eléctrodo sensibilizado por corante, apresentando valores de eficiência mais elevada em resultado da maior quantidade de corante adsorvido na superfície rugosa do semicondutor [14]. Pode-se ainda incluir nos precursores deste tipo de células solares os trabalhos desenvolvidos na década de 70, em que foram pela primeira vez utilizados como corantes complexos de coordenação de ruténio com ligantes bipyridínicos, permitindo assim a utilização de moléculas com propriedades espectrais e eletroquímicas mais adequadas à conversão da radiação solar [15].

O maior marco na evolução das DSSCs surge finalmente em 1991 por Brian O'Regan e Michael Grätzel quando utilizam um filme mesoporoso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como semicondutor, em combinação com um eletrólito contendo o par redox iodeto / triiodeto e um corante organometálico de ruténio. O sistema assim definido alcançou uma eficiência de conversão energética de 7,1 % [16].

Nos últimos vinte anos, tem sido feito um estudo intensivo deste tipo de células sob o ponto de vista de diferentes áreas, como a física, a química e a engenharia dos materiais, permitindo aumentar significativamente não apenas a eficiência de conversão energética bem como a área ativa dos módulos DSSC. Atualmente, a eficiência das DSSCs produzidas pela Sharp detêm 11,9 % de eficiência (área ativa =  $1,005\text{cm}^2$ ), enquanto os sub-módulos desenvolvidos pela mesma empresa atingiram os 10,7 % (7 células em série, área ativa =  $26,55\text{cm}^2$ ) e 8,8 % (26 células em série, área ativa =  $398,8\text{cm}^2$ ) [17]. À escala laboratorial, mas sem confirmação por laboratórios certificados, a eficiência das DSSC já atingiu os 12,3 % em condições AM1.5G [18]. Estes valores de eficiência encontram-se ainda muito longe da eficiência máxima de 33 % que a termodinâmica prevê para as DSSCs [19], em grande medida devido aos vários fenómenos de recombinação eletrónica que ocorrem na interface dos materiais que constituem as DSSCs.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

Relativamente à escolha do corante adsorvido na superfície do semiconductor, de entre as várias moléculas orgânicas e complexos organometálicos desenvolvidos por diversos grupos de investigação, os complexos de ruténio têm estado na base do desenvolvimento de DSSCs com eficiência de conversão energética mais elevada [20]. Yum et al. obtiveram os melhores resultados de fotocorrente gerada em condições AM 1.5G com base na sensibilização do semiconductor de TiO<sub>2</sub> com o corante de base ruténio N719, apresentando eficiências de 11,2 % [21]. Este facto deve-se essencialmente, ao largo espectro de absorção do corante (do visível ao infravermelho próximo), à posição dos níveis de energia no estado fundamental e excitado mais favoráveis à injeção dos eletrões na banda de condução do semiconductor, tempos de vida no estado excitado mais elevados e boa estabilidade eletroquímica [22].

A Figura 3 representa o espectro de absorção do corante N719 em comparação com o espectro solar padrão AM1.5G. Através da análise do espectro de absorção do corante é possível verificar que existem zonas, em particular os intervalos de 400-500 nm e 550-700 nm, em que é possível melhorar o desempenho da célula através da conversão de fotões de energia correspondente a essas zonas do espectro solar em fotões cujo comprimento de onda de emissão se situa mais próximo do pico de absorção do corante. Tal poderá ser conseguido através de revestimentos funcionais que incorporam materiais capazes de converter a radiação solar que não é absorvida pelo corante em radiação com comprimentos de onda compatíveis com o espectro de absorção do corante N719.

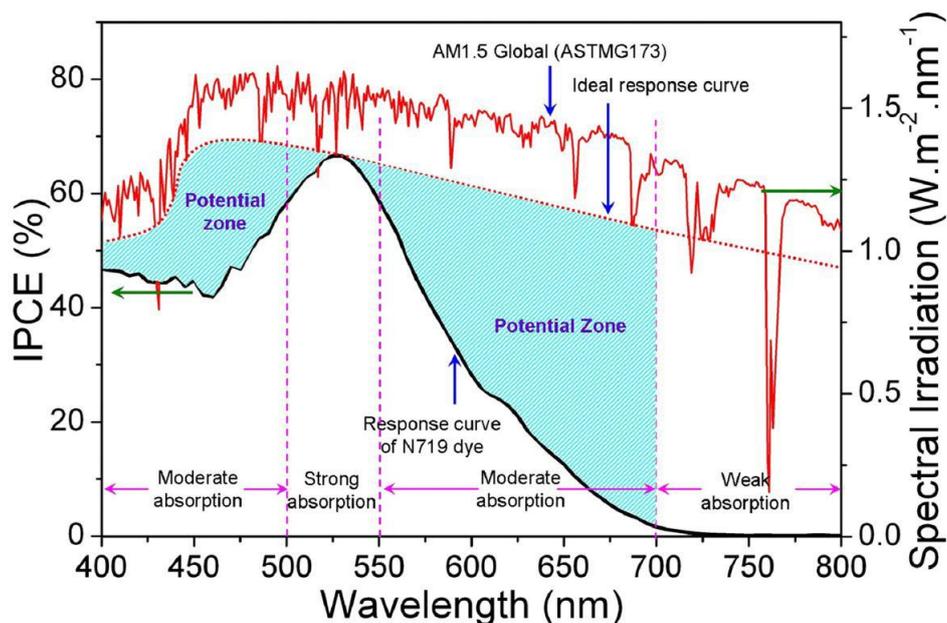


Figura 3 - Espectro representativo da capacidade de absorção da radiação por parte do Ruténio N719 numa DSSC comparado com o espectro solar padrão AM1.5G (Adaptado de Gao, 2013).

Como desvantagens deste tipo de corantes à base de rutênio, destacam-se as seguintes: requerem filmes de  $\text{TiO}_2$  consideravelmente espessos, devido aos seus coeficientes de extinção molar baixos, a sua síntese é complexa e requer etapas de purificação complicadas até obter o composto final. Uma considerável quantidade de estudos, têm sido feitos no sentido de melhorar a sua eficiência de absorção da radiação ( $\eta_{LHE}$ ), valor diretamente relacionado com a concentração superficial do corante no filme e com o coeficiente de extinção molar do corante [23]. Na Figura 3 também é possível verificar as zonas de potencial para o aumento desta eficiência.

Por outro lado, as DSSC são dotadas de características únicas tais como processo de fabricação simples e de baixo custo, matérias-primas abundantes, potencial para o fabrico de produtos de acordo com as necessidades dos consumidores e desempenho superior em condições de radiação solar difusa, destacando-se assim das tecnologias convencionais de silício. No entanto, a estabilidade das células a longo prazo e a sua eficiência moderada (< 20 %), bem como a possível degradação dos componentes da célula devido a exposição a condições climáticas extremas (ex. temperaturas muito elevadas), são ainda vistos como obstáculos à implementação desta tecnologia e sua produção à escala industrial, sendo que atualmente estas questões ainda não se encontram completamente solucionadas [24].

## 2.2. Concentradores Solares Luminescentes (LSCs)

Os LSCs foram propostos pela primeira vez no final da década de 70 por Weber e Lambe, como um meio alternativo de concentração da radiação solar recorrendo a materiais luminescentes [25]. Os LSCs tinham como objetivo reduzir os custos dos sistemas de rastreamento e arrefecimento característicos da construção e implementação dos painéis fotovoltaicos [26].

Embora o conceito de captura de fluorescência dentro de um corpo transparente por reflexão interna total (RIT) já fosse conhecido desde 1949 os resultados pioneiros relativamente a estes sistemas surgiram na década de 80 com Wittwer et. al [27]. Wittwer obteve uma eficiência recorde de 4 % na conversão de energia solar em energia elétrica através de um sistema LSC de grande dimensão (40 cm x 40 cm x 0,3 cm) constituído por duas camadas: um absorvedor com emissão na gama de comprimentos de onda curtos (ultravioleta) conectado a células solares de GaAs, em paralelo com um absorvedor com emissão na gama de comprimentos de onda longos integrado com células solares de silício [28]. Por sua vez, Friedman usou uma mistura de corantes sob a

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE I - INTRODUÇÃO**

forma de filme fino (14 cm x 14 cm x 0,3 cm), obtendo eficiências de 3,2 % quando usados com células de Si, e 4,5 % com células de GaAs. A maior eficiência obtida com as células de GaAs deve-se ao facto de estas terem uma maior potencial de circuito aberto [29]. Mais recentemente, em 2008, Slooff et. al através de uma mistura de corantes, obtiveram uma eficiência de 7,1 % com recurso a células solares de GaAs e Goldschmidt et. al. com um sistema de duas camadas interligadas obtiveram uma eficiência de 6,7 % em células de fosfato de índio gálico (GaInP). No entanto estas eficiências foram obtidas em sistemas de pequena dimensão (5 cm x 5 cm x 0,5 cm e 2 cm x 2 cm x 0,6 cm, respetivamente) [30], [31].

Na Tabela 1, encontra-se uma revisão do desempenho dos LSCs ao longo das décadas relativamente às maiores eficiências alcançadas até hoje para diferentes configurações. As configurações mais simples incluem um substrato de vidro ou plástico dopado com corante, tendo evoluído recentemente para sistemas mais complexos onde se utilizam vários materiais cromóforos, como por exemplo, luminóforos orgânicos, quantum dots e em conjugação polímeros semicondutores. Note-se que estes desenvolvimentos resultaram em sistemas fortemente coloridos (ou pretos), que absorvem e emitem no espetro visível.

Tabela 1 - Eficiências dos LSCs com maior desempenho para sistemas constituídos por diferentes conjugações de luminóforos.

Luminóforo	Célula Fotovoltaica	Dimensão (cm x cm)	Eficiência (%)	Referência	Ano
Corante comercial verde/amarelo (sem informação técnica disponível)	GaAs e Si	40 x 40	4	[28]	1984
Red305, CRS040	GaAs	5 x 5	7.1	[30]	2008
BA241, BA856	GaInP	2 x 2	6.7	[31]	2009
CdSe/CdS/CdZnS/ZnS	Si	5 x 3	2.8	[32]	2011
Rubreno, DCJTB	CdTe	10 x 10	4.7	[33]	2012
Red305, Perileno Perinone	Si	5 x 5	4.5	[34]	2012
SrB407	Si	5 x 5	2.5	[34]	2012

A utilização dos LSCs como substitutos aos concentradores solares tradicionais traz importantes vantagens. Em primeiro lugar, concentram tanto a luz solar direta quanto a difusa e por isso não exigem mecanismos de orientação solar dispendiosos, já que asseguram a absorção isotrópica das moléculas orgânicas nas guias de onda, permitindo-os operar em qualquer ângulo relativamente ao sol [26], [35]. Em segundo lugar, não requerem qualquer tipo de mecanismo de arrefecimento, já que os corantes utilizados são escolhidos de maneira a converter a radiação solar incidente em comprimentos de onda específicos, que correspondem à energia do hiato energético característico da célula fotovoltaica acoplada. Deste modo, a célula fotovoltaica obtém

maior eficiência quântica externa ao reduzir as perdas térmicas associadas aos fótons de energia mais elevada que relaxam para estados de energia mais baixa. Na prática, a energia dos fótons emitidos pela molécula de corante é ligeiramente superior à do hiato energético da célula fotovoltaica para garantir a maior eficiência de conversão possível [36].

Outra das suas vantagens é o seu fabrico económico. Os LSCs recorrem a substratos comuns como o plástico ou vidro, com respetivas matrizes poliméricas que envolvem processos de polimerização simples e rápidos, depositadas através de técnicas de deposição expeditas e energeticamente sustentáveis. Deste modo, no geral, os materiais e procedimentos utilizados nesta tecnologia são de fácil manuseamento, facilmente disponíveis no mercado a preços bastante económicos quando comparados com os materiais usados nas células solares convencionais. Como principal vantagem refira-se o potencial de utilização desta tecnologia em janelas inteligentes, i.e. recorrendo a guias de onda transparentes e diferentes luminóforos é possível desenvolver soluções com um design apelativo para aplicações fotovoltaicas integradas em edifícios, como por exemplo janelas e fachadas de vidro [37]. Apesar de todas estas vantagens, ainda nenhum material cumpre todos os requisitos técnicos necessários para fazer um LSC ideal, verificando-se algumas limitações, tais como, bandas de absorção estreitas; efeitos de reabsorção; desvios de Stokes de baixa amplitude; baixa eficiência quântica ou rápida degradação. Estas limitações conferem os concentradores potências inferiores às produzidas pelas células fotovoltaicas quando diretamente expostas à radiação solar [38]. A grande vantagem na utilização destes materiais, face aos convencionalmente utilizados em aplicações fotovoltaicas reside, pois, na possibilidade de integrar em janelas convencionais vidros de elevada transmitância, coloridos ou não, que uma vez acoplados a células fotovoltaicas colocadas no perímetro das janelas são capazes de produzir energia elétrica e, simultaneamente, contribuir para a climatização inteligente dos edifícios.

### 2.3. Revestimentos Funcionais com aplicação em DSSC e LSC

No início do século 19, os revestimentos superficiais funcionais ou filmes finos começavam a despertar especial interesse unicamente para aplicações óticas. Estes filmes tinham uma função meramente utilitária, em que as especificações técnicas eram ajustadas de forma a conferir ao substrato diferentes propriedades óticas. Com o crescimento exponencial da aplicação de filmes finos no domínio da microeletrónica, criou-se a necessidade de compreender a natureza intrínseca dos materiais e dos processos de deposição dos filmes finos. Atualmente o campo de aplicação

destes revestimentos é bastante amplo e compreende setores diversificados. Exemplos de aplicação incluem indicadores eletrônicos de cristais líquidos, elétrodos transparentes para uso na eletroquímica, janelas inteligentes refletoras de radiação no infravermelho, coletores solares planos, camadas anti-refletoras em células solares, transístores e camadas passivas em superfícies de semicondutores. Resumindo, estes revestimentos funcionais consistem em filmes finos depositados em substratos conferindo-lhes, assim, diferentes propriedades óticas definidas em função da aplicação final. Este grupo de materiais, designados pela literatura especializada por materiais cromogénicos, estão subdivididos em três grupos de acordo com o mecanismo de funcionamento: os termocrómicos, os fotocromicos e os eletrocromicos. Os revestimentos com comportamento termocrómico variam as propriedades óticas em função da temperatura; revestimentos com comportamento fotocromico caracterizam-se pela alteração das propriedades óticas quando submetidos a diferentes tipos de radiação, e por fim filmes finos que alteram a sua cor quando aplicada uma diferença de potencial designam-se por revestimentos eletrocromicos. Desde os telemóveis às células solares, passando pelos relógios de pulso ou por computadores portáteis, os revestimentos funcionais revolucionaram de certa forma a nossa maneira de viver [39].

Os filmes finos desenvolvidos ao longo desta dissertação são constituídos por uma matriz opticamente transparente contendo centros ativos que lhes conferem comportamento fotocromico. Nas secções seguintes apresenta-se o levantamento do estado de arte dos materiais e tecnologias de deposição mais utilizados no desenvolvimento deste tipo de revestimentos funcionais para aplicação nos sistemas solares em que se baseia esta dissertação.

#### 2.3.1. Fenómeno de Luminescência

Os materiais luminescentes são materiais que emitem a radiação em todas as direções com comprimento de onda diferente daquele que foi absorvido, podendo ser orgânicos, inorgânicos ou híbridos, e apresentarem diferentes morfologias – nanopartículas, micropartículas ou *quantum dots* – constituindo uma das principais áreas de investigação do domínio dos nanomateriais para aplicações fotovoltaicas. Como referido anteriormente, a conversão da radiação pode ocorrer segundo diferentes mecanismos: *down-* e/ou *upconversion* ou *downshifting*.

De acordo com a ilustração da Figura 4, quando ocorre *downconversion*, DC (Figura 4a), um fóton incidente de alta energia é convertido em dois ou mais fótons de energia inferior, o que pode levar

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

a uma eficiência quântica de mais de 100 %. Já em *upconversion*, UC (Figura 4b) dois ou mais fótons de baixa energia são convertidos num fóton de energia mais elevada. O fenómeno de *downshifting*, DS (Figura 4c) é muito semelhante ao *downconversion*, mas neste caso um fóton é absorvido e posteriormente emitido a comprimentos de onda superiores; neste processo a eficiência quântica de conversão é inferior a 100 %. O fenómeno de fotoluminescência enquadra-se neste último cenário, em que fótons de maior energia são convertidos no mesmo número de fótons, mas de energia inferior. [40].

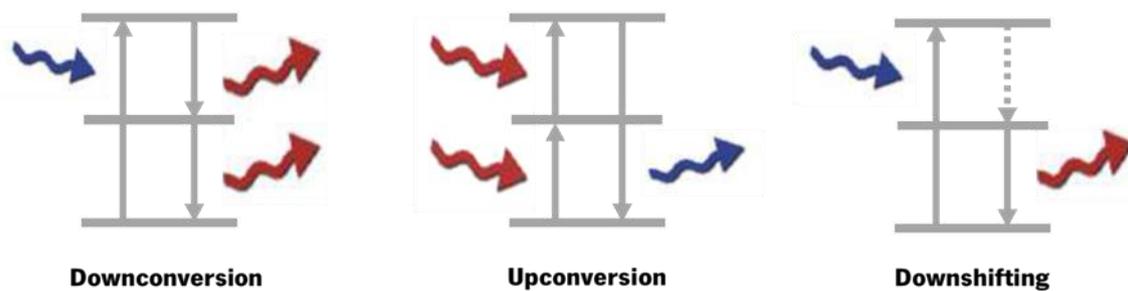


Figura 4 - Diagramas de energia com a absorção do fóton e respetivos processos de *downconversion* (a), *upconversion* (b) e *downshifting* (c) (Adaptado de van Stark, 2012).

Tendo em conta as propriedades dos *downconverters* ou *downshifters*, estes podem ser aplicados por revestimento na superfície externa de células solares, já que são desenhados para modificar o espectro da radiação incidente de modo a que, por exemplo fótons ultravioleta e/ou visíveis sejam convertidos para comprimentos de onda mais elevados, compatíveis com o espectro de absorção das células solares, tornando-as assim mais eficientes. Na aplicação das células solares em particular, os revestimentos funcionais não estão em contacto direto com os materiais ativos que constituem o sistema, pelo que a conversão da radiação ultravioleta em visível, tem uma dupla função: ajustar o espectro da radiação incidente ao espectro de absorção das células solares, e ao mesmo tempo, suprimindo a componente ultravioleta da radiação incidente – mais energética – proteger os componentes da célula solar suscetíveis de degradação com este tipo de radiação, nomeadamente alguns componentes orgânicos.

A Figura 5 compara o espectro da radiação solar em condições padrão (AM1.5G) com as respetivas frações de energia que podem ser convertidas e usadas para aumentar a eficiência de células solares por exemplo à base de silício cristalino, c-Si [41].

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

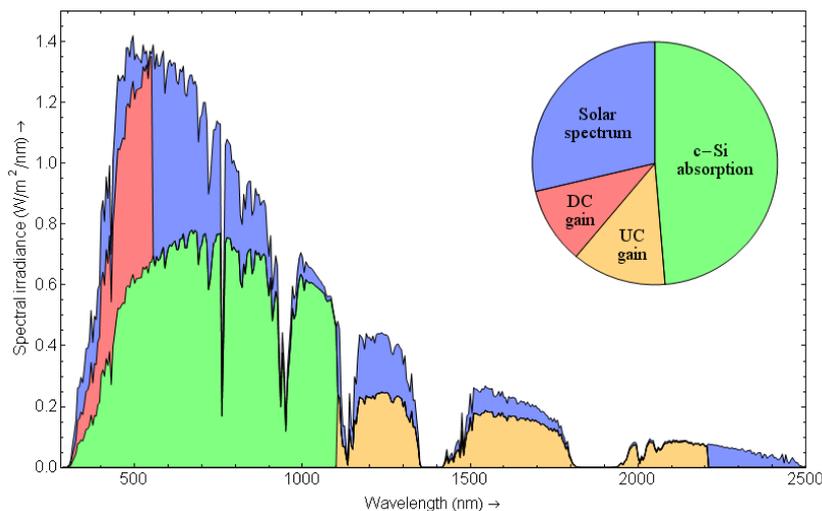


Figura 5 - Espectro da radiação solar padrão (AM1.5G) com as respectivas frações de energia total para cada processo de conversão bem como o espectro de absorção da célula solar de silício cristalino (Adaptado de van Stark 2012).

Com os avanços no desenvolvimento dos revestimentos funcionais, diferentes tipos de espécies luminescentes têm vindo a ser utilizadas com esta finalidade. Idealmente, estes materiais devem assegurar ao sistema onde são aplicados: absorção na gama de comprimentos de onda não utilizados pelo sistema fotovoltaico e conversão em comprimentos de onda úteis, compatíveis com o espectro de absorção do corante ou semicondutor; desvio de Stokes relativamente grande para evitar perdas por reabsorção; rendimento quântico elevado; solubilidade no material da matriz do substrato e estabilidade ao ar livre (termo e foto estabilidade ótima)[38][42].

Seguidamente é apresentada uma breve descrição, bem como o estado da arte, das principais classes de luminóforos utilizados no desenvolvimento de sistemas LSC e revestimentos funcionais para células solares.

#### 2.3.1.1. Materiais Orgânicos

Os corantes orgânicos absorvem numa gama alargada do espectro solar. Eles demonstram elevada solubilidade na maioria dos polímeros utilizados como guia de onda em LSC, exibindo rendimento quântico de fluorescência elevado (tipicamente superior a 90 %) e elevado coeficiente de absorção da radiação. Estas características, juntamente com a diversidade de corantes disponíveis, o seu baixo custo e sua estabilidade química, tornam estes luminóforos a escolha mais óbvia para as aplicações em estudo nesta dissertação [43].

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

Corantes orgânicos, como a rodamina, a cumarina ou o BASF-24110 têm sido muito utilizados devido à sua solubilidade em solventes orgânicos e às suas propriedades bem caracterizadas. Mas ao longo dos anos, o avanço tecnológico levou ao desenvolvimento de novos tipos de corantes, com características mais avançadas. Deste modo, têm vindo a ser utilizadas diferentes classes moleculares de corantes orgânicos para propósitos funcionais, tais como polimetinas, lactonas, naftaleno, imidas, dicianos, metilenos, oxazinas, perilenos e perilenobisimidias entre muitos outros (comercialmente disponíveis, por exemplo na BASF, sob o nome comercial Lumogen) [38], [44]. A fim de maximizar a eficiência dos sistemas de conversão onde estes materiais são aplicados, o comprimento de onda de emissão dos corantes deve idealmente corresponder à resposta espectral da célula solar acoplada. Assim, para células solares de silício, por exemplo, que absorvem muito na região do infravermelho próximo (NIR, do acrónimo inglês: “*Near Infra Red*”) do espectro solar, são necessários corantes emissores de radiação infravermelho próximo, com rendimentos quânticos elevados. O corante deve ter ainda um amplo espectro de absorção para captar a radiação solar tanto quanto possível e por isso, como já foi referido anteriormente, o corante ideal deve absorver a luz em comprimentos de onda até 950 nm (equivalente a um semiconductor com um hiato energético de aproximadamente 1,4 eV) [45]. No caso dos corantes orgânicos, que tipicamente exibem um pequeno desvio de Stokes, isto torna-se impossível de obter quando é utilizado apenas um único corante emissor de NIR. Deste modo, para ultrapassar estas limitações e melhorar o desempenho do concentrador, corantes múltiplos com diferentes intervalos de absorção podem ser incorporados na mesma matriz para aumentar a gama de absorção global [46].

Para sistemas DSSC, como já foi referido, o Lumogen é dos luminóforos orgânicos mais utilizados em revestimentos, tanto para aumentar a eficiência como para proteger estes sistemas da radiação ultravioleta. É o caso, por exemplo, dos estudos de Bella et. al, onde descrevem a capacidade das partículas de corante para converter a radiação solar por *downshifting*, atingindo aumentos de 60 % de conversão da radiação final por partes das células solares [47].

Embora os corantes orgânicos já provaram ser materiais promissores para a utilização em revestimentos funcionais, eles são bastante propícios à foto degradação (baixa estabilidade à luz solar), cobrem uma gama estreita do espectro solar (apenas absorvem numa faixa de radiação limitada e estreita a partir do espectro solar, e não tiram partido de toda a luz disponível para converter em energia elétrica), e apresentam um desvio de Stokes baixo, responsável por perdas

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

óticas significativas associadas a fenômenos de reabsorção e, conseqüentemente, reduzem o desempenho destes sistemas em instalações de grande escala.

No entanto, apesar destas limitações, para módulos LSC já se conseguiu atingir uma eficiência de conversão de 7,1 % com um dispositivo constituído por um sistema múltiplo de corantes orgânicos ligado a células fotovoltaicas de GaAs ligadas em paralelo [30].

#### 2.3.1.2. Iões de Terras Raras

A utilização de iões de terras raras como materiais luminescentes representa uma alternativa bastante atraente devido às suas características, como sejam a excelente estabilidade térmica e fotónica, e elevado desvio de Stokes. Tipicamente, estes materiais convertem radiação infravermelha em radiação ultravioleta devido às transições intra-4f ou às transições 4f-5d internas [5].

Exemplos de corantes inorgânicos incluem os metais de terras-raras como  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . A primeira referência a um lantanídeo usado como corante inorgânico num dispositivo de conversão solar remonta aos anos 70 mas o sistema, dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ , apresentou baixa eficiência de conversão energética [25]. De facto, uma grande desvantagem do uso de iões de terras raras como luminóforos é a sua baixa eficiência quântica, de menos de 20 % [48]. Outra limitação comumente associada a estes elementos é a reabsorção da energia emitida e por isso deste modo, podem ser empregues duas abordagens diferentes para ultrapassar estas limitações: a utilização de um sistema co-dopado de pares de lantanídeos ou a aplicação de um complexo ou quelato de uma molécula (ou moléculas) de corante orgânico e um ião de terra rara. A combinação de dois iões de terras raras, como no caso por exemplo de um sistema co-dopado neodímio/itérbio ( $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) tira partido das propriedades individuais de ambos os lantanídeos, já que nestes casos um fóton de energia mais elevada é dividido em dois fótons de energia inferior (mecanismo de downconversion): os iões  $\text{Nd}^{3+}$  atuam como absorvedores eficientes da luz solar devido às suas características bandas de absorção fortes a aproximadamente 580 nm, sendo essa energia transferida para os iões  $\text{Yb}^{3+}$  que, por sua vez, têm uma banda de emissão ampla variando de 950 a 1100 nm (com um máximo próximo de 1000 nm) [49]. Com este tipo de combinações de materiais, os comprimentos de onda de absorção são alterados, geralmente, para comprimentos de onda muito próximos do pico de absorção da célula solar acoplada, desta forma maximizando a potência de saída dos dispositivos de conversão solar. Existem também vários

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

outros pares de lantanídeos promissores para DC, como  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  e  $Tb^{3+}/Yb^{3+}$  [50]. Por vezes pode também ser necessário utilizar uma espécie química com maior capacidade de absorção de energia para compensar a baixa absorvidade dos iões lantanídeos. Iões sensibilizadores tais como  $Cr^{3+}$  ou uranilo já foram utilizados para este fim, aumentando a eficiência do par  $Nd^{3+}/Yb^{3+}$  [51].

Relativamente aos complexos orgânicos de terras raras, referidos anteriormente, estes são compostos por um ligando orgânico e um ião lantanídeo emissor. Nestes sistemas, o ligando absorve fortemente a energia na região UV-Vis e os eletrões são excitados a partir do estado de singleto  $S_0$  para o seu estado de singleto  $S_1$ . A partir deste estado, a energia é transferida para o estado de tripleto do ligando  $T_1$ , e apenas a partir do estado de tripleto a energia é transferida eficientemente para o ião lantanídeo. Muitos exemplos desta abordagem podem ser facilmente encontrados na literatura relativa aos DSSCs e LSCs. Por exemplo, Kumar et. al, aplicaram a um sistema DSSC um revestimento nanofosfórico dopado com  $TiO_2:Eu^{3+}$  com a capacidade de *downconversion*. Com isto a radiação absorvida é convertida para um comprimento de onda compatível com o espectro de absorção da célula solar, tornando-a mais eficiente (aumento de 8,32 % para 8,80 %) [52]. Já relativamente aos sistemas LSC, Shahi et. Al, descrevem um complexo de  $Eu(DBM)3Phen$ , disperso numa matriz de polimetilmetacrilato (PMMA), capaz de absorver fotões UV e convertê-los em radiação infravermelha aumentando assim a eficiência da célula até  $\approx 18\%$  [53].

Embora os iões de terras raras sejam atraentes para este tipo de aplicações, o seu uso é muitas vezes limitado devido ao baixo coeficiente de absorção no espectro solar, reduzido rendimento quântico total e elevado custo.

#### *2.3.1.3. Quantum Dots*

Os *Quantum Dots* (QDs) referidos a título de materiais também muito usados nesta abordagem, são nanocristais semicondutores luminescentes de compostos inorgânicos. Entre outros, refira-se a título de exemplo o sulfureto de chumbo (PbS) ou o seleneto de cádmio (CdSe), que tipicamente têm poucos nanómetros de tamanho (geralmente 1-10 nm). Devido ao confinamento quântico, os QDs produzem uma dispersão de luz pouco significativa, sendo por isso muito atraentes para aplicação em revestimentos funcionais de sistemas de conversão de luz. Eles absorvem numa gama alargada do espectro da radiação solar e o comprimento de onda de emissão é ajustável em função do tamanho do cristal, ou seja, relacionado com a energia de confinamento [54], [55].

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

É de notar uma clara relação entre o tamanho dos QDs e as radiações absorvidas e emitidas: quanto menor o tamanho do cristal, maior a energia de confinamento e, portanto, menores os comprimentos de onda de absorção e emissão. Eles apresentam tipicamente eficiências quânticas na gama dos 30 – 80 % e devido à sua estrutura semicondutora cristalina apresentam uma foto estabilidade significativamente maior do que os luminóforos orgânicos [56]. Em contrapartida, o seu custo comercial é bastante elevado (quando comparado com o custo dos fluoróforos orgânicos, por exemplo).

Devido às vantagens associadas ao uso de QDs em revestimentos funcionais, estes têm sido amplamente utilizados na produção de dispositivos LSC e DSSC. Os QDs foram inicialmente propostos como luminóforos em filmes finos poliméricos para LSCs no ano 2000, como uma alternativa para superar as desvantagens associadas com corantes orgânicos. Barnham et. al. previram, através de um modelo termodinâmico, que os QDs eram capazes de manter a sua elevada eficiência quântica (mesmo quando incorporados numa matriz transparente) promovendo o aumento de 20 % no desempenho do concentrador quando comparado com o concentrador de corante orgânico original [57]. Desde a publicação deste estudo, muitas outras publicações surgiram sobre a aplicação de QDs na produção de dispositivos LSC.

Recentemente, a abordagem da estrutura de core-shell tem vindo também a ser muito utilizada, permitindo o aprimoramento de algumas características dos QDs, tais como a estabilidade face ao oxigênio do ar, a melhoria da compatibilidade com a matriz de suporte e a redução das perdas por reabsorção (em virtude do aumento do desvio de Stokes), resultando assim em espectros de absorção mais interessantes do ponto de vista da sua aplicação em LSCs. CdSe/CdS, CdS/ZnS, ZnSe/ZnS, CdSe/CdTe e ZnSe/ZnTe são os pares semicondutores mais comuns, sendo que podem ser produzidos de tipo I ou tipo II, conforme a localização do semicondutor de maior hiato energético seja na camada externa do cristal ou no núcleo, respetivamente [58].

Os QDs são sistemas inquestionavelmente promissores para aplicação em sistemas de conversão de radiação onde a transmitância dos substratos na zona visível do espectro de radiação solar é um dos principais requisitos. No entanto, quando dispersos numa matriz, os QDs podem apresentar desvios nos espectros de absorção e de emissão. Isto está frequentemente associado a uma redução da eficiência de luminescência, devido à oxidação superficial do QD durante o processo de fabrico ou à possível agregação dos nanocristais [59]. Note-se ainda que uma clara limitação do uso de QDs está associada à potencial natureza tóxica destes materiais, não só

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

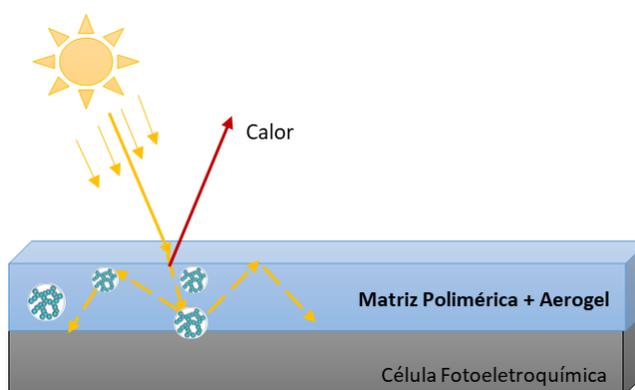
relacionados com a sua composição química, mas também com as suas condições de processamento.

#### 2.3.2. Fenómeno de Barreira Térmica

Para além do desenvolvimento de revestimentos com propriedades óticas, a presente dissertação inclui também o estudo de materiais com propriedades de barreira térmica, no sentido de coadjuvar na estabilidade dos sistemas de conversão de energia em análise. As secções seguintes resumem os objetivos deste estudo, e as abordagens tecnológicas seguidas no âmbito do presente trabalho.

##### 2.3.2.1. Condutividade Térmica

De modo a conferir aos sistemas DSSC propriedades de barreira térmica recorre-se à aplicação de um filme fino polimérico com incorporação de um material de elevada porosidade, neste caso um aerogel de sílica, cujo objetivo passa por diminuir a condutividade térmica do revestimento. O Esquema 4 representa o esquema de como este filme será depositado bem como o seu princípio de funcionamento.



Esquema 4 - Esquema simplificado do funcionamento do filme polimérico com aerogel a atuar como barreira térmica num sistema DSSC.

O aerogel é um material sintético criado pela primeira vez por Kistler, em 1931, tipicamente de sílica sólida, muito poroso, que deriva de um gel no qual o componente líquido é evaporado resultando num sólido de densidade e condutividade térmica extremamente baixas. Desde então, as aplicações propostas para o aerogel têm sido muitas e variadas para aplicações comerciais, como por exemplo, o isolamento térmico de janelas, barreiras acústicas, supercondensadores e suportes catalíticos [60].

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

Como já foi referido, uma das principais características dos aerogéis de sílica é a sua baixa condutividade térmica, tipicamente de  $0,015 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a temperatura, pressão e humidade relativa ambiente. Estes valores são significativamente mais baixos do que a condutividade do ar nas mesmas condições –  $0,025 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , fazendo dos aerogéis de sílica um dos materiais isolantes mais conhecidos e utilizados em diversas aplicações. Além disso, os aerogéis de sílica podem ser opticamente transparentes [61].

Apesar da designação, o aerogel é um material sólido e rígido que não se assemelha a um gel em termos de propriedades físicas, já que, quando submetido a pressões extremas a sua macroestrutura colapsa, em contraste com a rigidez apresentada pela sua microestrutura dendrítica (partículas esféricas são fundidas em aglomerados formando estruturas tridimensionais altamente porosas de cadeias quase fractais). O tamanho médio e a densidade dos poros, pode ainda ser controlado durante o processo de fabricação [62]. Bastantes estudos têm sido feitos no âmbito do poder de isolamento térmico dos aerogéis. Kiil fez estudos no sentido de testar a capacidade destes materiais para limitar a transferência de calor por convecção e condução, tendo verificado que estes materiais não limitam a transferência de calor por radiação. Neste caso, o calor (radiação infravermelha) consegue atravessar a estrutura do aerogel. Sendo materiais constituídos quase inteiramente por gás, a barreira contra a condução de calor é mais eficaz, tornando-os ótimos isolantes térmicos quando estes fenómenos de transferência de calor estão envolvidos [63].

Para além dos aerogéis de sílica, outra abordagem que pode ser interessante para este estudo de obtenção de filmes com propriedades de barreira térmica, são as nanopartículas ocas de sílica. Incorporadas em matrizes poliméricas atuam através do fenómeno descrito anteriormente limitando, assim, a transferência de calor por convecção e condução no interior dos filmes poliméricos, apenas capturando a radiação e mantendo-a na matriz através do fenómeno de reflexão interna total, já que o índice de refração do meio onde estão inseridas é superior ao seu núcleo de ar.

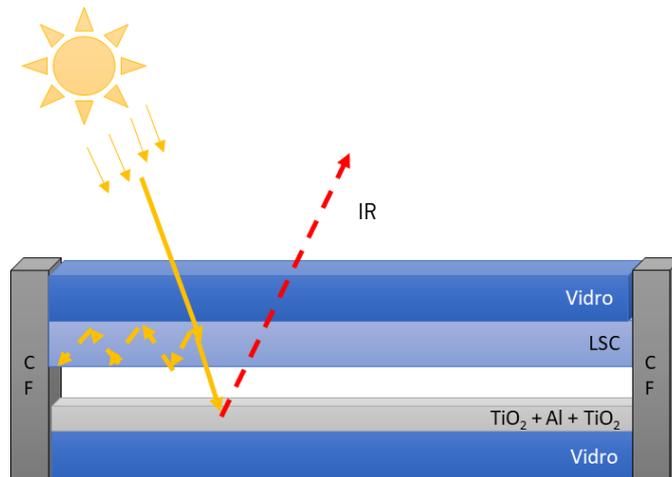
#### 2.3.2.2. Reflexão IR

A integração de um revestimento refletor de radiação infravermelha, IR (IR, do acrónimo inglês: "*Infrared*") em janelas inteligentes baseadas na tecnologia LSC permite a climatização inteligente dos edifícios já que as radiações NIR e IR contribuem de forma significativa para o aquecimento do espaço interior através das janelas e vidraças dos edifícios. Apesar de se tratar de fotões de

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

baixa energia, estes compreendem um intervalo de comprimentos de onda de 700 a 2500 nm, o que se traduz num saldo energético muito significativo, sendo por isso a principal causa do aquecimento de objetos expostos à luz solar. O Esquema 5 representa o funcionamento destes revestimentos refletores de radiação IR.



Esquema 5 - Esquema de funcionamento de um revestimento refletor IR aplicado para funções de barreira térmica num sistema LSC.

A aplicação deste tipo de revestimentos refletores IR em vidros de janelas inteligentes, como é o caso dos sistemas que integram a tecnologia LSC, tem como principal objetivo manter o calor no lado onde é gerado com mais intensidade (exterior no Verão, interior no Inverno) de maneira a diminuir o consumo de energia para arrefecimento ou aquecimento, por exemplo com recurso a um sistema de ar condicionado. Com esta abordagem é previsível um melhor controlo da qualidade do ar e da temperatura dos espaços urbanos. Além destas vantagens ambientais óbvias, estes revestimentos trazem vantagens adicionais ao sistema como a redução da degradação da matriz polimérica dos revestimentos luminescentes, melhorando o ciclo de vida do sistema e retardando a sua degradação [64]. Recentemente, Al-Shukri, desenvolveu um método promissor de produção de revestimentos multicamada, refletores IR transparentes, baseado num sistema com estrutura em camadas de materiais dielétricos e metálicos [65]. Deste modo, a camada de metal assegura ao revestimento elevada refletância e baixa emissividade na gama da radiação infravermelha, enquanto que camada dielétrica confere propriedades de anti-reflexão, aumentando a transmitância na região visível do espetro [64].

Os óxidos metálicos com altos índices de refração, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  são os melhores candidatos para as camadas dielétricas, já que apresentam elevada transmitância ótica na região do visível, alto índice de refração e largo hiato energético [64]. O  $\text{TiO}_2$ , por exemplo,

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE I - INTRODUÇÃO

é termodinamicamente estável e funciona como uma excelente camada protetora da camada metálica; o seu uso é ainda bastante vantajoso devido à estabilidade mecânica e baixo custo de produção [66]. No processo de escolha de um material dielétrico, deve ser dada atenção especial ao seu índice de refração, que deve corresponder às constantes óticas do metal ( $K$ ) no espectro desejado [67]. Além disso, as espessuras tanto do metal como do filme de óxido metálico devem ser finamente ajustadas de forma a maximizar o desempenho do revestimento IR, sendo que, variando a espessura das camadas e os materiais utilizados em cada um deles, os filmes podem ser adaptados para atender a diferentes aplicações [65].

Relativamente à escolha do metal, os mais utilizados são o ouro e a prata devido à elevada refletividade e ótimo desempenho como revestimentos de reflexão de radiação IR (calor); além disso, estes metais absorvem comprimentos de onda curtos ( $< 500$  nm) e por isso exibem baixa absorção na região visível do espectro; a prata apresenta uma vantagem adicional no sentido em que não tem como característica cor castanho-dourado como os revestimentos à base de ouro ou cobre [66]. De maneira a evitar a elevada taxa de oxidação destes materiais o alumínio representa uma boa opção já que reflete numa ampla gama do espectro solar (de UV a NIR), com um pico de absorção a 820 nm [68]. Pelas características apresentadas, alguns destes materiais serão alvo de estudo da presente dissertação.

## PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL



### 3. Metodologia

Uma parte essencial deste trabalho consiste na preparação de formulações poliméricas (guias de onda) com partículas de luminóforos incorporadas. Para além da otimização das formulações em função da aplicação final (em células solares sensibilizadas com corante, ou concentradores solares luminescentes), foi realizado um estudo exaustivo das propriedades finais dos filmes aplicados em substratos de vidro. Esta secção pretende fazer uma descrição detalhada da metodologia experimental utilizada na preparação e caracterização dos materiais assim como das principais fases da construção de protótipos.

#### 3.1. Materiais

Os ensaios incidem sobre diversos materiais comerciais, que se dividem em três áreas de estudo: as guias de onda, as partículas luminescentes e os materiais com função de barreira térmica (o aerogel de sílica e o alumínio). As amostras utilizadas para cada estudo são descritas nos pontos seguintes.

##### 3.1.1. Guias de Onda

O PMMA e o PVA são polímeros que oferecem várias vantagens na preparação de guias de onda planares devido às suas características: elevado índice de refração e elevada transmitância na região do visível. Na Tabela 2, encontram-se algumas características destes polímeros [69].

Tabela 2 - Características mais relevantes dos polímeros em estudo.

Abreviatura	Polímero	Índice de Refração (n)	Solubilidade	Grau de hidrólise	Fornecedor
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)	1,49	Hidrofóbico	≤ 0,75%	Sigma-Aldrich
PVA	Acetato de Polivinilo	1,49 – 1,53	Hidrofílico	70 – 74%	Japan Vam & Poval Co.ltd

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.1.2. Pigmentos Luminescentes

Os pigmentos utilizados nesta dissertação foram adquiridos comercialmente e dividem-se em três grupos: pigmentos fluorescentes, pigmentos fosforescentes e sais de lantanídeos. Na Tabela 3 e Tabela 4, encontram-se registadas as respetivas características.

Tabela 3 - Características mais relevantes dos luminóforos em estudo.

Pigmento	Fórmula química	Tipo	Tamanho da partícula ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda$ excitação (nm)	Fornecedor
Orange Red (OR)	Nd.	Orgânico (fluorescente)	5 - 50	380 - 600	Brilliant
Yellow Green (YG)	$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	Inorgânico <sup>(*)</sup> (fosforescente)	15 - 20	200 - 450	Sary Sky
Yellow Blue (YB)	$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Inorgânico <sup>(*)</sup> (fosforescente)	15 - 20	200 - 450	Sary Sky

Nd. - Informação não disponível. (\*)Tempo de excitação mínimo de 10 min

Tabela 4 - Características mais relevantes dos lantanídeos em estudo.

Lantanídeo ( $\text{Ln}^{3+}$ )	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Cloreto de európio (III) hexahidratado	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich
Cloreto de itérbio (III) hexahidratado	$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich
Cloreto de neodímio (III) hexahidratado	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich

### 3.1.3. Materiais de barreira térmica

Os materiais com funcionalidade de barreira térmica são aplicáveis aos dois sistemas de conversão energética descritos nesta dissertação. Sendo que o aerogel de sílica se aplica nas células solares sensibilizadas por corante enquanto que o alumínio é aplicado no vidro duplo do concentrador solar luminescente. Na Tabela 5, encontram-se descritas as características do aerogel em estudo.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 5 - Características mais relevantes do aerogel em estudo, para aplicação em sistemas DSSC.

Material	Tamanho da partícula ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro do poro (nm)	Densidade ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Condutividade térmica ( $\text{W}/\text{m.K}$ )	Fornecedor
Nanogel®	2 – 40	$\approx 20$	120-150	600-800 (Hidrofóbica)	0,012 (a 25 °C)	Cabot

## 3.2. Preparação e caracterização das amostras

### 3.2.1. Preparação das formulações para os revestimentos funcionais

A preparação das formulações, para os diferentes revestimentos aplicados no contexto desta dissertação dividem-se em 3 grupos de revestimentos distintos: de conversão energética, de diminuição de condutividade térmica e de reflexão IR.

Para cada tipologia de revestimento serão descritos os diferentes procedimentos usados na otimização das formulações, bem como as técnicas de deposição dos materiais nos substratos selecionados e de caracterização dos materiais e filmes preparados.

#### A. Revestimentos de conversão energética

A.1 Matrizes Poliméricas: otimização da concentração, escolha do solvente, seleção da espessura dos filmes poliméricos, especificação dos parâmetros da etapa de secagem dos filmes.

- PMMA

A mistura de etanol: água (EtOH: H<sub>2</sub>O) é frequentemente utilizada como solvente para o PMMA [70]. Como tal, foram testadas diferentes razões EtOH: H<sub>2</sub>O (50:50, 75:25 e 85:15) verificando-se que, embora as soluções de PMMA se apresentem completamente translúcidas e incolores à temperatura de dissolução do polímero (40 °C), após arrefecimento tornaram-se opacas. Dado que um elevado grau de transparência ótica é, neste caso, uma característica essencial, esta mistura de solventes foi desprezada e foi testado o diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [71]. O diclorometano foi uma proposta bastante interessante sendo que para utilização em revestimentos externos, como é o caso dos sistemas DSSC, não se degradaria em contacto com o meio ambiente, mais propriamente com a humidade.

Com a utilização de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente, o PMMA dissolveu-se facilmente através de um banho de ultra-sons a 40 °C, durante 30 minutos. Testaram-se três concentrações mássicas diferentes

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

de PMMA em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10, 15 e 20 %) e, para cada concentração, foram preparados filmes com 30, 60 e 90  $\mu\text{m}$ , aplicados no substrato pela técnica de *doctor-blade*. Foram testados dois tipos de substratos, nomeadamente PET e vidro com dimensões de 76 x 26 x 1 mm e 15 x 15 x 4 mm, respetivamente.

- PVA

É um polímero não tóxico, altamente hidrofílico, e para a sua dissolução foi utilizada  $\text{H}_2\text{O}$  “Millipore” a 60 °C, durante 10 minutos.

Tal como para o PMMA, foram testadas diferentes concentrações mássicas de PVA em solvente  $\text{H}_2\text{O}$  (5 e 10 %) e diferentes espessuras para otimização da deposição no substrato, 100, 200, 300 e 400  $\mu\text{m}$ .

A secagem dos filmes poliméricos foi otimizada quanto ao método e quanto à espessura do filme, tendo como referência um aquecimento na estufa a 55 °C durante 6 horas [71]. Para tal definiram-se 3 abordagens distintas, nomeadamente: (i) método A baseado na aplicação de apenas 1 camada de 300  $\mu\text{m}$  (55 °C, 6 horas) (ii) método B em que as 3 camadas de 100  $\mu\text{m}$  foram sobrepostas com intervalos de 5 minutos de exposição ao ar (e posteriormente colocadas na estufa a 55 °C, 6 horas) e, por fim, (iii) método C em que as 3 camadas de 100  $\mu\text{m}$  foram à estufa (55 °C) durante 2 horas entre cada deposição. Para cada método foram realizadas 3 réplicas de cada amostra.

#### A.2 Incorporação da sílica na matriz (abordagem *in-situ*)

De forma a aumentar a eficiência do guia de onda, as matrizes poliméricas descritas anteriormente foram funcionalizadas com sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

Os filmes híbridos de PVA/sílica, foram preparados com base no trabalho de Pingan et al. tendo-se preparado uma solução de 10 % PVA em água com aquecimento da mistura a 90 °C durante 30 minutos sob agitação moderada [72]. Ao mesmo tempo, preparou-se um sol de sílica misturando tetraetoxissilano, TEOS, etanol e água numa proporção molar de 1:4:12. O pH da solução de PVA/ $\text{H}_2\text{O}$  e da solução de TEOS foi ajustado para 2 através da adição de ácido clorídrico (0,02 M). Após 1 hora de agitação da mistura de TEOS a 60 °C, a solução de PVA foi adicionada e a agitação foi mantida à mesma temperatura durante 5 horas.

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL**

A.3 Incorporação das partículas luminescentes na matriz

Na Tabela 6 encontram-se as respectivas formulações dos luminóforos e lantanídeos utilizados para cada sistema de conversão (DSSC e LSC); é também indicado o material utilizado como barreira térmica já que este varia conforme a formulação utilizada e o sistema em estudo (ver Esquema 4 e Esquema 5)

Tabela 6 - Formulações utilizadas para cada sistema de conversão de energia.

Sistema de Conversão	Nº	Formulação	Barreira Térmica
DSSC	1	PMMA + YB + H <sub>2</sub> O + Aerogel	Na formulação
	2	PVA + YB + H <sub>2</sub> O	-
	3	PVA + Eu <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	PMMA + Aerogel + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	4	-	PMMA + Aerogel + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
LSC	4	PVA + OR/(YG)/(YB)/(Eu <sup>3+</sup> ) + H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> /Al/TiO <sub>2</sub>
	5	PVA + Ln <sup>3+</sup> (1:10) + H <sub>2</sub> O/HCl	(vidro interno do LSC)
	6	PVA + OR/(Eu <sup>3+</sup> )/(Ln <sup>3+</sup> )(1:10) + HCl + SiO <sub>2</sub>	

As formulações 1 a 3 foram criadas com base na compatibilidade dos materiais luminescentes com os polímeros e respetivos solventes em uso. Num estudo prévio, verificou-se que os luminóforos inorgânicos dispersam bem em ambos os solventes, água e diclorometano. Como o aerogel é um material hidrofóbico optou-se por fazer o revestimento com os luminóforos em PMMA e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; desta maneira é feito um revestimento único (formulação 1) com as três funções principais: conversão energética (YB), barreira térmica (aerogel) e proteção do sistema contra as condições externas, nomeadamente a humidade do ar (PMMA). O európio, estando na forma de cloreto, é apenas solúvel em água e alcoóis, pelo que foi necessário fazer uma segunda formulação. Todos os revestimentos foram preparados com uma quantidade de partículas luminescentes correspondente a 10 % em massa da quantidade de polímero ao invés dos 20 % referidos na literatura, de forma a evitar efeitos de quenching, processo este que diminui a intensidade da fluorescência [73].

No caso dos concentradores solares luminescentes a escolha das partículas foi baseada no tipo de célula fotovoltaica de silício aplicada no perímetro do sistema. Sendo estas de silício monocristalino têm uma região de absorção máxima superior a 90 %, dos 400 aos 900 nm e uma zona de sensibilidade espectral mais alargada, dos 300 aos 1100 nm, como se pode ver na Figura 6.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

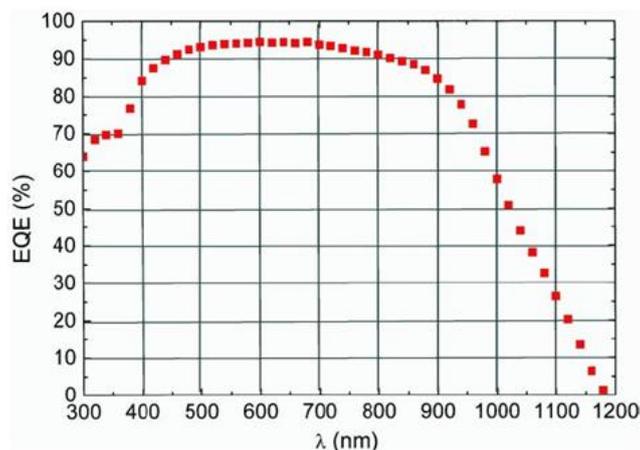


Figura 6 - Espectro de absorção da célula solar de silício monocristalino facultado pelo fornecedor, /XYS.

Pela análise dos espectros de emissão das partículas luminescentes e dos lantanídeos, é possível constatar que estes têm potencial para serem aplicados nos sistemas em estudo, uma vez que emitem em comprimentos de onda compatíveis com o espectro de absorção, quer do corante N719 das DSSCs como das células de silício.

Para preparar os filmes de PVA, manteve-se a quantidade de partículas luminescentes descrita anteriormente, ou seja, uma carga em massa de 10 % da quantidade de PVA. As partículas luminescentes foram adicionadas à solução de PVA e agitou-se vigorosamente até se obter uma dispersão homogênea antes de se adicionar o sol de sílica previamente descrito. Após as 5 horas de agitação a 60 °C, verificou-se que o pigmento Yellow Green degrada-se durante a síntese de sílica, resultando na formação de um filme branco e opaco. Tendo em conta esta observação, não se utilizou sílica na preparação do filme polimérico contendo este pigmento. Quanto ao uso de Orange Red, ambos os filmes (com e sem sílica) foram depositados em placas de vidro.

Para formar o par de íons de lantanídeos, Nd:Yb, utilizou-se uma concentração de Nd<sup>3+</sup> de 0,5 % molar enquanto que a concentração de Yb<sup>3+</sup> foi de 3 %. A baixa concentração de Nd<sup>3+</sup> serviu para evitar o fenómeno de relaxamento cruzado entre os pares de Nd<sup>3+</sup>; a concentração de Yb<sup>3+</sup> foi escolhida com base nos estudos de Meijer et al. já que baixas concentrações evitam o fenómeno de quenching, enquanto que concentrações mais elevadas asseguram de maneira mais eficiente a transferência de energia entre o par Nd:Yb, sendo que cada íon de Nd<sup>3+</sup> possui um ou mais vizinhos de Yb<sup>3+</sup> [74].

O par de íons de lantanídeos foi utilizado com uma concentração em massa de 100 % de PVA em ácido clorídrico diluído (0,02 M). Esta razão molar (Nd<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>) foi utilizada para preparar filmes com

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

e sem sílica para serem depositados nos substratos de vidro. O mesmo procedimento foi utilizado para incorporar os íons de lantanídeos para ambos os tipos de filme: o par de lantanídeos foi adicionado à solução aquosa de PVA ( $\text{pH} \approx 2$ ) e a mistura foi agitada vigorosamente até se obter uma dispersão homogênea. Para preparar o filme PVA/silica, o sol de sílica foi adicionado à solução polimérica, como anteriormente descrito, e a mistura foi mantida sob agitação durante 5 horas a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### A.4 Preparação do substrato

A etapa principal anterior ao processo de deposição é a limpeza dos substratos, primordial na obtenção de filmes de alta pureza e boa adesão [75]. O substrato deve apresentar uma superfície limpa, sem qualquer tipo de contaminação, pois a sujidade na superfície do substrato pode dificultar a deposição uniforme dos filmes. Para a limpeza do vidro, foi adotada uma sequência de dois banhos com agitação ultrassônica: um de detergente/água destilada (razão de volumes 1:200) e outro de etanol, sequencialmente (Figura 7 - a)). Cada banho tem uma duração de 30 minutos e na mudança entre eles, os vidros foram lavados com etanol corrente para eliminar qualquer vestígio do detergente. Por último os substratos foram colocados numa câmara de UV com fluxo de  $\text{N}_2$  também durante 30 minutos (Figura 7 – b) e c)). De referir que o processo de limpeza foi efetuado imediatamente antes da deposição dos filmes no substrato para evitar contaminações.



Figura 7 - Figura 7 - Processo de limpeza do substrato: a) imersão no banho ultrassônico em detergente/água destilada e etanol, b) câmara ultravioleta com fluxo de  $\text{N}_2$  aberta, c) câmara ultravioleta com fluxo de  $\text{N}_2$ , d) substrato após processo de limpeza.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

#### A.5 Deposição dos filmes no substrato

A deposição dos filmes no substrato foi realizada através do método de *doctor blade*, recorrendo a uma barra de *Mayer* (Figura 8) para proceder ao espalhamento da formulação polimérica. Este método de deposição é bastante simples e rápido, e frequentemente utilizado para depositar filmes em substratos planos, rígidos ou flexíveis. A espessura do filme é controlada pela altura das extremidades da barra de Mayer, a energia superficial do substrato e a concentração e potencial superficial da solução [76].

Após a deposição dos filmes, estes foram deixados a secar a 55 °C durante 1 hora numa estufa não ventilada. Depois de secos, todos os filmes apresentaram-se transparentes, mas, devido à baixa viscosidade e à baixa evaporação do solvente, observou-se em alguns casos uma maior acumulação de material na periferia das amostras.



Figura 8 - Barras de Mayer utilizadas com diferentes espessuras padrão disponíveis nas instalações do CeNTI.

#### A.6 Técnicas de Caracterização

No decorrer da deposição dos revestimentos poliméricos com partículas luminescentes incorporadas, foram realizados diversos testes de caracterização química, ótica e morfológica dos filmes de forma a garantir os parâmetros dos materiais necessários à prossecução deste trabalho prático. Os parágrafos seguintes descrevem sucintamente as diferentes técnicas de caracterização utilizadas.

- Espectroscopia Ultravioleta – Visível e Infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) com esfera integradora

A espectroscopia UV-Vis-NIR foi a análise mais utilizada no decorrer deste trabalho, já que permite conhecer o comportamento dos revestimentos desenvolvidos quando expostos a um feixe de luz que abrange uma zona bastante larga do espectro eletromagnético. O equipamento utilizado foi um

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL**

espectrofotômetro *UV-Vis NIR Cary 5000* da *Agilent* (Figura 9) com amplitude de varrimento do feixe dos 175 aos 3300 nm e equipado com uma esfera integradora que permitiu medir a percentagem de refletância e transmitância das soluções poliméricas e dos filmes depositados no substrato. Durante o trabalho foi usada a esfera integradora *Labsphere RSA-PE-20* e para a calibração do equipamento utilizou-se um padrão de refletância difusa recomendado pela marca (*Spectralon®*) devido à sua superfície muito próxima da superfície de Lambert (perfeitamente difusa). Os espectros foram registados num intervalo de varrimento de 250 a 2500 nm, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varrimento de 600 nm/min.

Durante a análise das amostras no espectrofotômetro com a esfera integradora, teve-se em conta a lei de Kirchhoff de modo a calcular a radiação absorvida pela amostra, admitindo uma superfície plana e homogénea – equação 15,

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad 15$$

em que a transmitância,  $T(\lambda)$ , corresponde à fração do feixe com comprimento de onda  $\lambda$  que emerge do outro lado da superfície da amostra, a refletância,  $R(\lambda)$ , é a fração da radiação que é refletida pela superfície para o meio envolvente, e a absorvância,  $A(\lambda)$ , é a fração da radiação que é absorvida pela superfície da amostra. De acordo com a lei de Kirchhoff, a luz incidente num material é o somatório de todas estas frações, e deve ser igual à unidade.



Figura 9 - Espectrofotômetro *UV-Vis NIR Cary 5000* da *Agilent* com esfera integradora *Labsphere RSA-PE-20*, disponível nas instalações do CeNTI.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

- Espectroscopia de Fluorescência

A fluorimetria foi aplicada para confirmar os comprimentos de onda de emissão de cada partícula luminescente. Quando uma amostra é exposta a radiação eletromagnética, uma fração da intensidade que é absorvida pelas moléculas produz estados excitados devido à transição dos elétrons entre níveis energéticos. Uma das maneiras do sistema excitado voltar ao estado fundamental é através da emissão energética que pode ser caracterizada de duas formas: fluorescência e fosforescência.

Na fluorescência a emissão cessa após a interrupção da incidência da radiação, tipicamente  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  s, que é o caso das partículas de Orange Red e dos lantanídeos em estudo. Na fosforescência a emissão prolonga-se por um período variável de tempo após cessar a radiação, tipicamente alguns milissegundos, segundos ou mesmo minutos, como se verifica com as partículas de Yellow Green e Yellow Blue.

O equipamento utilizado foi o *Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer* da *Agilent* (Figura 10) com uma amplitude de varrimento de 200 a 900 nm para o monocromador de excitação e emissão.



Figura 10 - Fluorímetro *Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer* da *Agilent*, disponível na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

- Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier, FTIR

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para estudar a presença da sílica na solução polimérica. Tal é possível devido à estrutura molecular característica da sílica. A espectroscopia de infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos nas moléculas, sendo que a vibração molecular ocorre como resultado da absorção de radiação IR: quando a frequência IR

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

aplicada, é igual à frequência natural da vibração da molécula em causa, sendo que cada ligação ou grupos funcionais requerem uma frequência diferente para absorção. O espectro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando uma impressão digital molecular da amostra. Como uma impressão digital, nenhuma estrutura molecular única produz o mesmo espectro infravermelho. Os espectros de FTIR dos materiais desenvolvidos nesta dissertação foram registados num espectrómetro *Perkin*, modelo *Elmer Spectrum 100* (Figura 11), à temperatura ambiente, no intervalo de comprimentos de onda dos 650 aos 4000 nm, com uma resolução máxima de 4  $\text{cm}^{-1}$  e um total de 16 varrimentos.



Figura 11 - Espectrómetro *Elmer Spectrum 100* da *Perkin*, disponível nas instalações do CeNTI.

- Microscopia Ótica

Ao nível da caracterização morfológica dos materiais, a microscopia ótica foi utilizada quer na determinação do tamanho das partículas e a presença de aglomerados, quer na avaliação da dispersão das partículas luminescentes na matriz polimérica. Recorreu-se também a esta técnica para determinar espessura final do filme polimérico após secagem. As medições foram feitas com o software *Leica Applications* e o equipamento utilizado foi um microscópio ótico de luz transmitida *Leica DM 2500 M* (Figura 12).

A metodologia que se seguiu para a medição da espessura do filme depositado, baseou-se na deposição do filme polimérico num substrato de PET e posteriormente na cobertura deste com uma resina epóxi. Após solidificação da resina foi feito um corte transversal ao filme para poder ser colocado na base da lente do microscópio em posição transversal. O revestimento com resina assegurou a não deformação do filme no momento do corte. Por fim, o lado do corte contendo o material a analisar foi cuidadosamente limado de maneira a obter-se uma superfície perfeitamente lisa e o mais transmissível possível.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

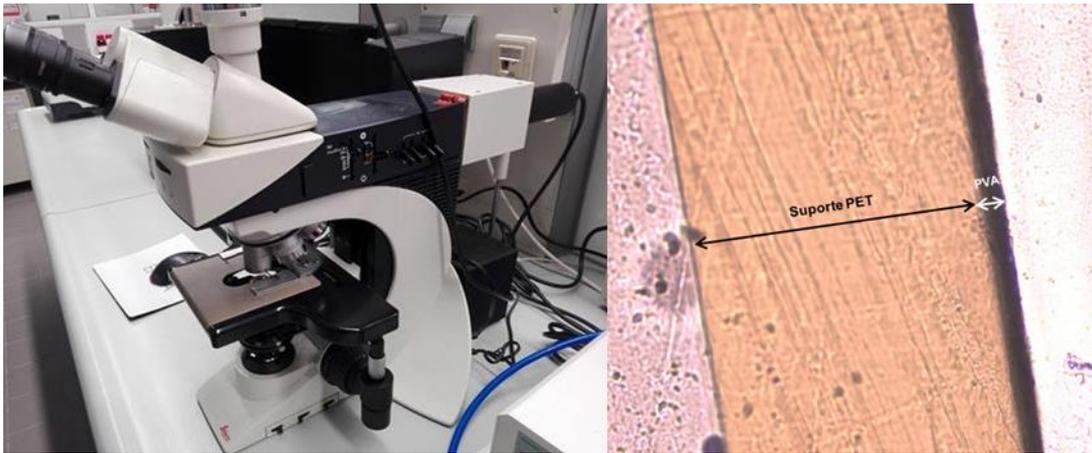


Figura 12 - Microscópio Ótico *Leica DM 2500 M* disponível nas instalações do CeNTI e respetiva imagem referente ao método de medição da espessura do filme polimérico (PVA).

- Análise Termogravimétrica

Foram realizados ensaios de termogravimetria (TGA) para cada material em estudo de maneira a determinar a temperatura máxima a que cada um resiste sem sofrer degradação térmica. Os materiais sujeitos a análise foram: OR; YG; YB; PVA; PVA + SiO<sub>2</sub>; Eu<sup>3+</sup>; Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. Esta informação sobre cada um dos materiais permitiu desenhar os ensaios de envelhecimento acelerado (com base em ciclos de temperatura e radiação ultravioleta) que serão usados como forma de extrapolar o desempenho dos materiais em condições normais de exterior.

Os ensaios decorreram em atmosfera de ar, com um programa de temperaturas de 25 a 700 °C a uma velocidade de varrimento de 20 °C/min. O equipamento utilizado foi o *Pyris 1 TGA* da marca *Perkin Elmer* (Figura 13) e os resultados registados através do software *Pyris 11.0*.



Figura 13 - Equipamento *Pyris 1 TGA* da marca *Perkin Elmer* disponível das instalações do CeNTI.

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL**

- Difração por Raio – X

A estrutura cristalina das amostras de PVA com e sem sílica, foi determinada usando a técnica de Difração por Raio-X, XRD. Os ensaios foram realizados no SEMAT – Serviço de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho, o equipamento utilizado foi o *Bruker D8 Discover* com com radiação Cu-K  $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) e uma fonte de cobre e um respetivo detetor de lítio (Figura 14). O método da presente análise, baseia-se na incidência dos raios-X sob a amostra segundo um ângulo rasante que minimiza a influência da interface substrato-filme (o feixe atravessa o filme longitudinalmente e não transversalmente). Na presença de uma estrutura com rede cristalina a interação dos raios incidentes com a amostra produz difração dos raios-X, ou seja, uma interferência construtiva entre os feixes. Este comportamento é descrito pela Lei de Bragg (16),

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 16$$

Sendo  $2\theta$  o ângulo entre o eixo do feixe incidente e o de reflexão chamado de ângulo de difração. As análises foram realizadas na configuração de geometria  $\theta/2\theta$  com espaçamento de  $0,02^\circ$  e um tempo de integração de 1 segundo entre cada medida. O varrimento  $2\theta$  de cada amostra está referenciado na Tabela 7. A identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando o software analítico EVA. As fases foram indexadas com a base de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Tabela 7 - Varrimento  $2\theta$  de cada amostra (análise XRD).

Amostras	Tipo	Varrimento $2\theta$
SiO <sub>2</sub> – Sílica in-situ (sem PVA)	Amostra em pó	5° - 70°
PVA + água (HCl)	Solução	5° - 70°

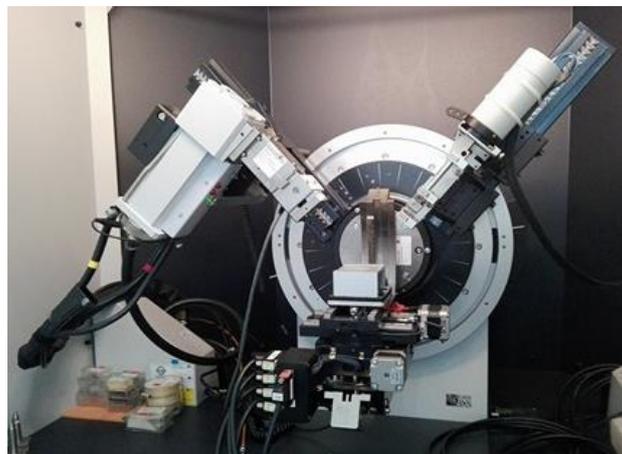


Figura 14 - Equipamento XRD, *Bruker D8 Discover* do SEMAT.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

- Ensaio de Envelhecimento

Foram realizados ensaios de envelhecimento dos materiais em estudo inseridos no filme polimérico com e sem sílica. Para tal, 3 réplicas de cada formulação foram submetidas a diferentes ciclos de temperatura e expostos a radiação UV. Os ensaios de envelhecimento com a temperatura realizaram-se na estufa e foram submetidos a 80 °C por 257 h e a 60 °C durante 238 h, respetivamente. A exposição a radiação UV ocorreu numa câmara fechada (homemade) com uma lâmpada LED da marca *Philips (7W(60W), LED Cool Daylight, 600 lumen)*[77] com o espectro de emissão semelhante ao apresentado na Figura 15. De referir que a lâmpada utilizada tem uma temperatura de cor de 6500 K, pelo que o seu espectro de emissão é o que mais se assemelha ao da luz de dia natural, dentro desta categoria de lâmpadas. Esta parte do ensaio decorreu durante 222 h.

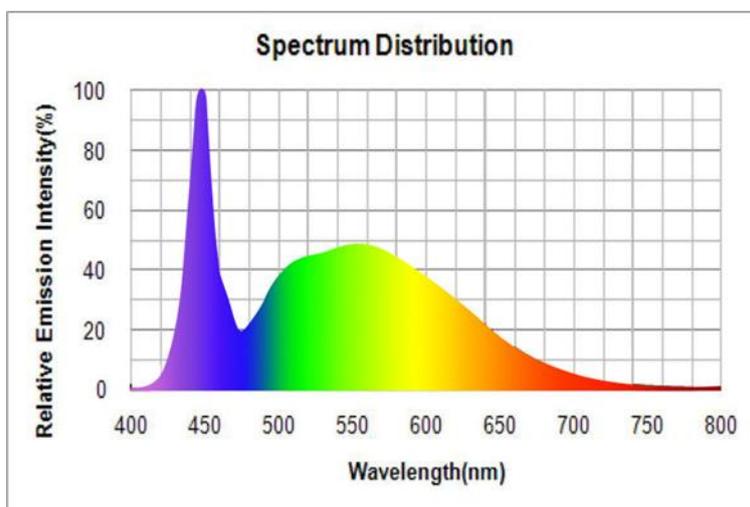


Figura 15 - Espectro de emissão da lâmpada *Cool Daylight 7W (60W)*, utilizada nos ensaios de envelhecimento com intervalo de emissão dos 400 aos 800 nm, tendo o pico de emissão máxima na região do ultravioleta por volta dos 450 nm (informação do fabricante).

#### B. Revestimentos para diminuição da condutividade térmica dos substratos de vidro

Esta parte do trabalho focou-se no desenvolvimento de revestimentos com características de barreira térmica para aplicação nas células solares sensibilizadas com corante. As soluções desenvolvidas visam reduzir a temperatura da superfície externa da célula e, deste modo, evitar o sobreaquecimento dos componentes internos da DSSC que tendem a degradar-se com o calor e a radiação UV, nomeadamente o material de selagem das células (fator de perda de eficiência das mesmas). Para tal, desenvolveram-se formulações poliméricas com partículas de aerogel incorporadas – Esquema 4 – tendo em vista a diminuição da condutividade térmica dos revestimentos a aplicar no vidro exterior das DSSCs.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

Várias concentrações de aerogel e espessuras do filme polimérico foram estudadas de maneira a otimizar as propriedades dos revestimentos – menor temperatura de superfície quando expostos a radiação IV, maior transmitância na região do espectro correspondente à absorção do corante N719, para não afetar significativamente o desempenho do mesmo, e maior estabilidade da célula solar. As concentrações mássicas estudadas foram de 10 e 20 % de aerogel numa solução polimérica de 10 % de PMMA em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , para uma espessura de filme de 100  $\mu\text{m}$ .

#### B.1 Deposição dos materiais

Os filmes poliméricos aditivados com partículas de aerogel foram depositados recorrendo à técnica de doctor blade através do procedimento descrito anteriormente.

#### B.2 Análise do desempenho térmico dos revestimentos à base de aerogel

Para avaliar o desempenho térmico dos revestimentos preparados, utilizou-se uma caixa de desempenho térmico construída nas instalações do CeNTI. Pretende-se, com esta abordagem, monitorizar a temperatura em vários pontos (interiores e exteriores) da caixa e, desta forma, inferir sobre o fluxo de calor que atravessa o vidro revestido com diferentes formulações de polímero/aerogel. A Figura 16 mostra o local onde foi colocada a amostra a analisar, assim como a localização dos termopares T92, T93 e T94. De referir que a caixa foi construída em madeira revestida com folha de cortiça por forma a evitar perdas de calor para o exterior, assegurando assim a reprodutibilidade dos resultados. Como fonte de calor recorreu-se a uma lâmpada IR *Philips R95-E*, com uma potência de 100 Watts e uma corrente de 230 Volts, com o espectro de emissão de radiação representado na Figura 17. Em todos os ensaios a lâmpada foi colocada a 15 cm de distância da superfície do vidro, numa posição central por forma a irradiar a amostra de modo uniforme. Para controlar a intensidade da radiação que atravessava o vidro revestido foi colocado um luxímetro, da marca *Extech Instruments*, no interior da caixa, a uma distância suficiente para fazer a medição, mas sem interferir com o registo dos termopares.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL



Figura 16 - Caixa de desempenho térmico com respetivos termopares T92, T93 e T94, colocados em locais estratégicos, e fluxímetro para medição da intensidade de radiação da lâmpada IR.

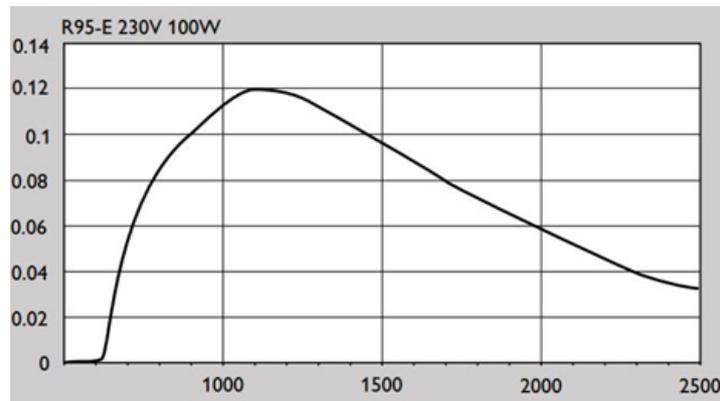


Figura 17 - Espectro de emissão característico da lâmpada IR, Philips R95-E, utilizada nos ensaios de desempenho térmico (informação do fabricante).

De notar as posições de cada termopar, sendo que o T92 foi colocado na superfície do revestimento, do lado externo da caixa, para controlar a temperatura que resultava da emissão infravermelha e que por sua vez era sentida na superfície do revestimento; o termopar T93 situava-se pendente no interior da caixa numa posição central tanto da caixa como do vidro revestido, permitindo a análise das funções térmicas do revestimento. Esta configuração é válida para a avaliação dos revestimentos de isolamento térmico para aplicação nas células solares sensibilizadas com corante (neste caso o revestimento fica exposto diretamente à radiação solar, ou da lâmpada IR), mas será igualmente útil no caso dos concentradores solares para aplicação em janelas inteligentes. Neste caso, estaremos a avaliar o desempenho do vidro interior que constitui a janela – a configuração proposta na Figura 16 pretende simular o espaço interior de um edifício, como se de uma sala fechada se tratasse. O termopar T93 monitoriza assim a temperatura interior numa posição central, sendo o registo mais relevante na avaliação do conforto térmico dos edifícios. Por fim foi colocado um termopar, T94, junto à superfície do substrato, ou

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

seja, do lado interno da caixa para analisar a temperatura numa posição imediatamente após a superfície do vidro não revestida.

Os termopares utilizados estão ligados a um Datalogger da *MSR* que guarda o registo dos dados recorrendo ao software da marca: MSR 5.30.12. Cada ensaio teve a duração de 2 horas e foi realizado numa sala cuja temperatura foi mantida nos 21 °C ao longo de todo o estudo. Entre cada ensaio foi feito um intervalo de aproximadamente 1 hora para assegurar que todos os termopares estavam à temperatura ambiente aquando do início do ensaio seguinte.

A intensidade da luz medida pelo luxímetro foi registada de 5 em 5 segundos nos primeiros 3 minutos do ensaio, e de 30 em 30 segundos durante os 5 minutos seguintes.

A caixa de desempenho térmico foi novamente utilizada para os substratos de reflexão IR de TiO<sub>2</sub> + Al + TiO<sub>2</sub>. A metodologia aplicada foi a descrita no ponto C.

#### B.3 Técnicas de Caracterização

Para caracterizar estes revestimentos, para além da utilização da câmara térmica recorreu-se também a técnicas como a espectroscopia UV-Vis NIR para avaliação da transmitância dos filmes de barreira térmica, e a microscopia ótica para análise da dispersão do aerogel de sílica na matriz polimérica. Todas estas técnicas já foram utilizadas anteriormente e por isso encontram-se descritas.

#### **C. Revestimentos de reflexão IR**

Numa perspetiva de melhorar o desempenho do sistema constituído pelos concentradores solares luminescentes, i.e. a janela inteligente, propôs-se a aplicação de um revestimento de reflexão de radiação infravermelha no vidro interior da janela. Os parágrafos seguintes descrevem a metodologia seguida para o seu desenvolvimento.

#### C.1 Técnicas de Deposição

Para deposição do dióxido de titânio e do alumínio recorreu-se à técnica de pulverização catódica, do inglês *Sputtering*. Esta técnica integra-se no grupo das técnicas PVD, (do acrónimo inglês: “*Physical Vapor Deposition*”) e é utilizada para depositar filmes muito finos por pulverização catódica numa câmara de vácuo através de um gás inerte, por exemplo Árgon. A deposição ocorre quando é aplicada uma diferença de potencial ao material-alvo, o cátodo, e ao substrato, colocado sobre o ânodo, resultando numa descarga elétrica e na ionização do árgon. Neste momento é

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

criado o plasma gasoso luminescente, cujos iões são acelerados em direção ao material-alvo fazendo-o reemitir e, por transferência energética, átomos e moléculas neutros são projetados em direção ao substrato depositando-se neste sob a forma de um filme fino (na ordem das dezenas de nm)[78]. Nesta técnica é possível controlar a velocidade de deposição dos átomos (em nm/min) e a espessura da camada depositada, já que a corrente de ionização é registada pelo instrumento e por isso pode ser controlada pelo fluxo de árgon tendo em conta uma distância fixa entre os eletrodos.

O sistema PVD *Sputtering* presente no CeNTI (Figura 18) é uma máquina personalizada equipada com uma fonte de energia *DC TRUMPF Hüttinger Series 3000* acoplada a dois magnetrões retangulares, cada um de tamanho 630 por 130 mm. Os testes foram realizados com alvo de Al, com 99,99 % de pureza. O gás usado foi árgon puro para inicializar o pulverizador e para a deposição de filmes de Al. Os filmes foram processados pelo processo Mono-pulso com 40 kHz de frequência e com um tempo de serviço de 45 %. Para a deposição do TiO<sub>2</sub> utilizou-se um alvo Ti de 99,99 % de pureza e foram utilizados diferentes valores de árgon e oxigénio, mantendo os valores teóricos da pressão diferencial do sistema.

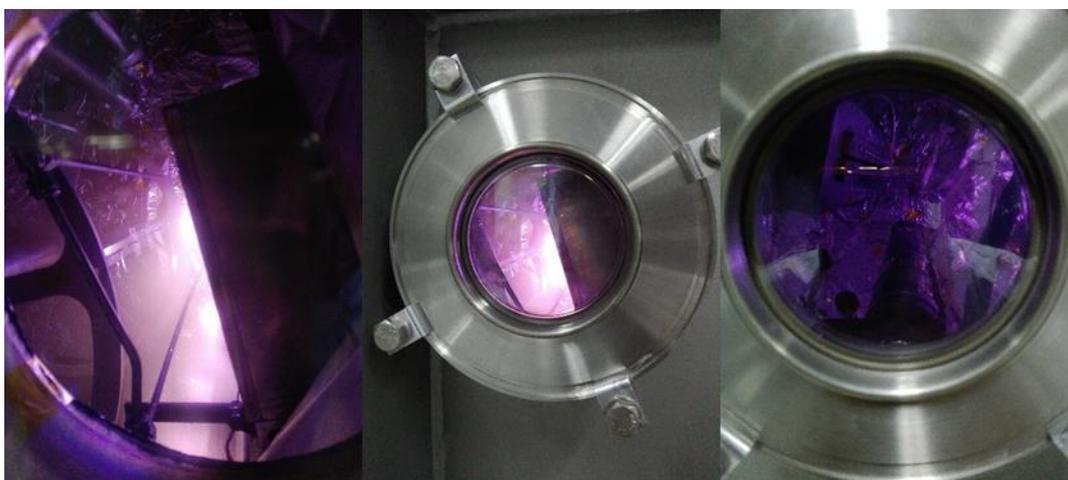


Figura 18 - Equipamento de deposição por *Sputtering*, disponível nas instalações do CeNTI.

De referir, que as amostras preparadas com TiO<sub>2</sub> e alumínio foram disponibilizadas pela equipa técnica do CeNTI, tendo o trabalho incidido na caracterização das mesmas para a finalidade proposta. A deposição destes materiais exige formação especializada, pelo que não constitui um objetivo da presente dissertação.

### C.2 Técnicas de Caracterização

Como técnicas complementares de caracterização dos revestimentos de reflexão de radiação infravermelha, apresentam-se de seguida os procedimentos usados no âmbito da presente dissertação.

- Espectroscopia Ultravioleta – Visível e Infravermelho próximo com esfera integradora

A espectroscopia UV-Vis NIR foi bastante recorrente ao longo deste processo já que foi fundamental para determinar a relação entre a refletância e transmitância ótica dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e Al ao longo do estudo de otimização das receitas de cada material. A metodologia aplicada foi a referida anteriormente nesta técnica bem como o equipamento e o software utilizados.

- Perfilometria

Um perfilómetro é um equipamento que permite medir o perfil de uma superfície relativamente à sua espessura e rugosidade. Neste trabalho, utilizou-se um perfilómetro de contato. Este tipo de perfilómetro utiliza um rugosímetro de ponta com diamante e consiste na medição da altura do degrau intencionalmente criado entre o filme e o substrato. O rugosímetro desloca-se verticalmente em contato com a amostra e depois lateralmente através da amostra para uma distância e força de contato especificada, criando um perfil do degrau cuja leitura é obtida de forma simples. Neste estudo foi utilizado equipamento de perfilometria *D-100* da marca *KLA Tencor* com um rugosímetro *Stylus 2,0 µm Rad, 60 deg* da marca *Scientec* e os resultados foram registados através do software *AlphaStep*.

### 3.2.2. Construção das DSSCs

Para a construção das células solares sensibilizadas por corante o eletrodo de dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$  (o ânodo) e o contra eletrodo de platina, Pt, foram adquiridos já depositados num substrato de vidro condutor, ambos na DyeSol.

#### **A. Preparação do corante para coloração do semiconductor de $\text{TiO}_2$**

O primeiro procedimento desenvolvido foi a preparação da solução de corante para a sensibilização do semiconductor de  $\text{TiO}_2$ . Foi preparada uma solução de 0,3 mM de Ruténio N719 em etanol. Para assegurar a completa dissolução do corante a solução foi mantida a 40 °C durante

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

4 horas sob agitação magnética. No final, filtrou-se a solução utilizando filtros de PTFE de 45  $\mu\text{m}$  (fornecidos pela VWR). De modo a evitar a sua oxidação, a solução de corante foi protegida da exposição à luz.

#### B. Preparação do $\text{TiO}_2$

Antes de proceder à preparação da célula, o  $\text{TiO}_2$  foi sujeito a tratamento térmico, de acordo com o seguinte programa de temperaturas: o aquecimento iniciou à temperatura ambiente a uma velocidade de 7  $^\circ\text{C}/\text{min}$  até aos 450  $^\circ\text{C}$  e manteve-se a esta temperatura durante 15 - 20 minutos de maneira a assegurar que o filme ficasse transparente. Seguidamente o forno seguiu para um programa de arrefecimento até à temperatura de 60  $^\circ\text{C}$ . Os vidros foram retirados do forno à temperatura de 60  $^\circ\text{C}$  para reduzir a probabilidade de o eléctrodo adsorver a humidade ambiente.

#### C. Coloração do $\text{TiO}_2$

Depois das placas de Petri com os eléctrodos de  $\text{TiO}_2$  serem retiradas do forno, a solução de corante foi imediatamente adicionada de maneira a que os vidros ficassem completamente submersos, (Figura 19 a). Após ficarem em repouso no escuro durante 20 horas à temperatura ambiente, as amostras foram lavadas com etanol e secas em fluxo de azoto/fluxo de ar quente.

É de notar que a cor característica deste tipo de corante, N719, após todo este procedimento é o vermelho escuro/roxo (Figura 19 b). Caso apresentasse uma tonalidade castanha, significaria que o corante tinha sido oxidado e a célula solar não apresentaria o mesmo desempenho. Tal não se verificou.

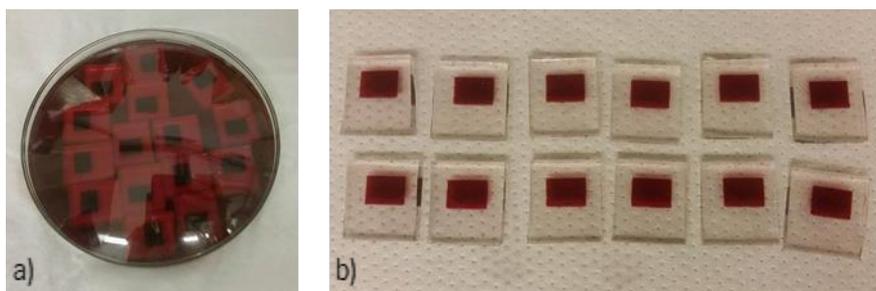


Figura 19 - a) eléctrodos de  $\text{TiO}_2$  imersos na solução de corante; b) eléctrodos de  $\text{TiO}_2$  após tingimento de 20 h em solução de corante N719 e secagem com fluxo de azoto.

#### D. Preparação do contra eléctrodo de platina, Pt

Por sua vez, os vidros que contêm o eléctrodo de Pt também sofreram um processo de queima (sinterização) no forno, com o seguinte programa de temperaturas: iniciou-se o aquecimento à temperatura ambiente a uma velocidade de 7  $^\circ\text{C}/\text{min}$  até aos 450  $^\circ\text{C}$  que permaneceu constante

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

durante 10 minutos. De seguida colocou-se o forno em arrefecimento até à temperatura ambiente. Por fim, até ser iniciado o processo de selagem, as células foram protegidas da luz e do ar (Figura 20).

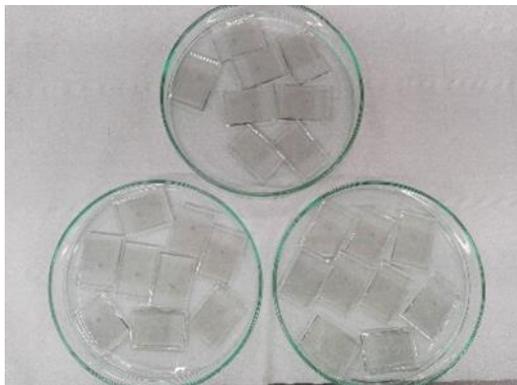


Figura 20 - Eléttodos de platina após queima no forno de alta temperatura.

#### E. Selagem dos eléctodos

Para selar as células utilizou-se o filme polimérico, *Meltonix 1170-100 (Solaronix)* com 100  $\mu\text{m}$  de espessura, produzido especificamente para funções de selagem. A Figura 21 a) e b) demonstra como o filme foi cortado posteriormente recorrendo à técnica de corte a laser. O filme foi cortado em forma de caixilho com dimensões superiores à área ativa do filme de  $\text{TiO}_2$  de maneira a que coincidissem e não se sobrepussem.

Procedeu-se então à colocação cuidadosa do filme de selagem na área circundante ao semicondutor de titânio com a ajuda de uma pinça e à sobreposição do contra eléctrodo de platina com o lado condutor voltado para o filme. Do lado de cada eléctrodo foi deixado um espaço, em ambas as placas de vidro, destinado às conexões eléctricas.

Com recurso a uma prensa de calor e pressão foi aplicada uma temperatura de cerca de 170  $^{\circ}\text{C}$  durante 30 segundos a uma pressão manual variável (Figura 21 c)).



Figura 21 - a) Filme polimérico de selagem após corte a laser; b) caixilho de selagem entre os 2 eléctodos na prensa; c) prensa laboratorial.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

#### F. Adição do eletrólito e selagem final das DSSC

A cavidade formada pela junta de vedação entre os dois elétrodos selados foi, por fim, preenchida com eletrólito. O eletrólito utilizado foi o iodeto *AN-50 (DyeSol)*. O enchimento com o eletrólito foi feito de maneira rápida e logo após a selagem para que os elétrodos não fossem danificados pelo ar e pela humidade, sendo que o orifício do contra elétrodo expõe os dois elétrodos ao ar. Para libertar o eletrólito no orifício da célula foi utilizada uma seringa como mostra na Figura 22 a). Foi ainda assegurado que o eletrólito preenchia a maior parte da cavidade por forma a “molhar” toda a área ativa do semiconductor.

O orifício utilizado para o enchimento foi imediatamente fechado recorrendo a uma pequena lamela redonda de vidro selada com outra peça do filme de selagem, Figura 22 b). O procedimento para a selagem do orifício foi o mesmo usado para a selagem dos elétrodos.

Por fim foi utilizada tinta de prata para pintar as bordas de vidro de cada elétrodo deixado para os contactos eléctricos, Figura 22 c). A elevada condutividade desta tinta assegura um melhor fluxo da corrente eléctrica gerada pela célula solar, contribuindo assim para a redução da resistência em série.

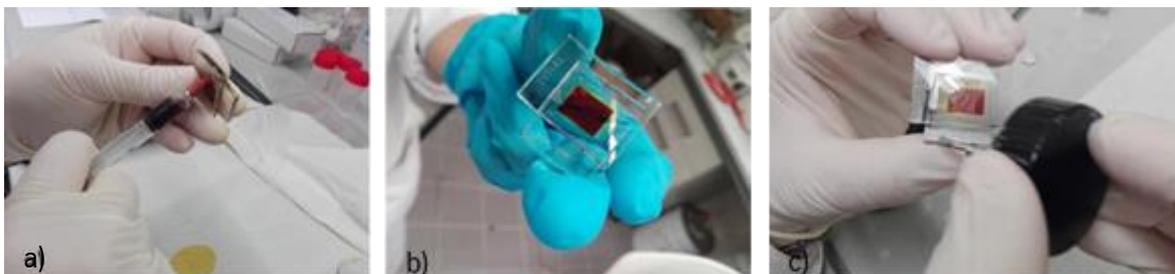


Figura 22 - a) Enchimento da cavidade entre os elétrodos com eletrólito; b) célula solar sensibilizada por corante, DSSC, pronta e já com orifício selado; c) adição da tinta de prata nas bordas de cada vidro correspondente a cada elétrodo.

#### G. Aplicação dos revestimentos funcionais

Após a construção das DSSC, 3 réplicas foram seleccionadas como células de referência, sendo que nas restantes foram aplicados diferentes revestimentos, de acordo com a Tabela 8. Foram espalhados filmes poliméricos, contendo os materiais luminescentes, com uma espessura de 90  $\mu\text{m}$  pela técnica de *doctor blade*. Na Tabela 8 encontra-se descrita a composição dos revestimentos aplicados, bem como a numeração das amostras que foram subsequentemente caracterizadas num simulador solar em condições normalizadas AM1.5G.

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL**

Tabela 8 - Composição dos filmes aplicados nos sistemas DSSC e respetiva numeração.

Formulação	Referência
PVA + 10% YB + H <sub>2</sub> O	1,2,3,4
PMMA + 10% YB + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 20% Aerogel	5,6,7,8
(PVA + 100% Eu <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O) + (PMMA + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	9,10,11,12
(PVA + 100% Eu <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O) + (PMMA + 20% Aerogel + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	13,14,15,16
(PVA + H <sub>2</sub> O) + (PMMA + 20% Aerogel + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	17,18,19,20

#### H. Avaliação da eficiência de conversão de energia das DSSC

Para avaliação da eficiência de conversão energética de cada DSSC determinou-se a curva corrente-potencial (I-V) em condições normalizadas de exposição solar. Para tal recorreu-se a um simulador solar da Newport, equipado com uma lâmpada de Xénon com filtro AM1.5G (Figura 23). Para registo dos dados de corrente-voltagem, as células foram conectadas a um multímetro digital da *Keithley (série 2400)*, ligando o polo negativo ao ânodo (elétrodo de TiO<sub>2</sub>) e o polo positivo ao contra elétrodo de platina, de forma a medir/determinar os seguintes parâmetros: potencial de circuito aberto, corrente de curto-circuito, fator de enchimento e eficiência global de conversão de energia solar em energia elétrica. Foi utilizado o software *Optolab* para a leitura da curva corrente-voltagem, com um varrimento de -500 mV a 800 mV. Todas as amostras foram colocadas à distância de 30 cm da fonte de radiação e todos os ensaios foram iniciados após um período de estabilização das células (cerca de 30 s). A duração média de cada ensaio foi de aproximadamente 2 minutos, pelo que não se observou degradação das amostras durante os testes de caracterização.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

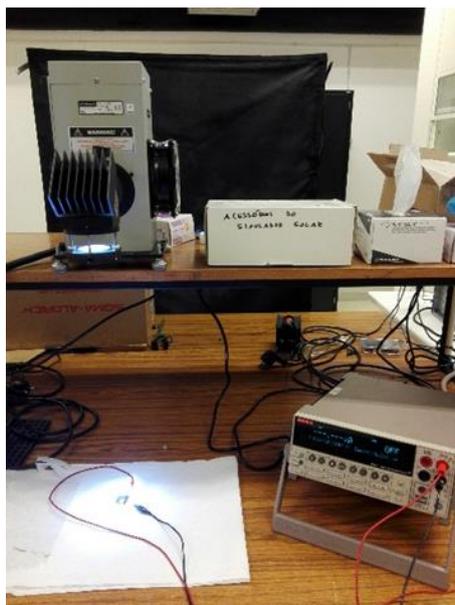


Figura 23 - Instalação para determinação da eficiência de conversão de energia das DSSC.

### 3.2.3. Construção dos LSCs

#### A. Construção de LSCs de 3,5 x 3,5 cm<sup>2</sup>

Seguindo a metodologia descrita para a deposição dos revestimentos de conversão energética na superfície externa das DSSCs, prepararam-se concentradores solares luminescentes com diversas formulações para avaliar o desempenho dos guias de onda, luminóforos e materiais de barreira térmica. A Tabela 9 resume a composição das formulações testadas.

Tabela 9 - Composição dos filmes aplicados nos sistemas LSC e respetiva numeração.

Amostra	Referência
100% Nd:Yb + 10% PVA (H <sub>2</sub> O) + PMMA	1
100% Nd:Yb + 10% PVA(HCl) + PMMA	2
100% Nd:Yb + 10% PVA (HCl) + PMMA + SiO <sub>2</sub>	3
100% Eu <sup>3+</sup> + 10% PVA (H <sub>2</sub> O) + PMMA	4
100% Eu <sup>3+</sup> + 10% PVA (HCl) + PMMA + SiO <sub>2</sub>	5
10% OR + 10% PVA (H <sub>2</sub> O)	6
10% OR + 10% PVA (H <sub>2</sub> O) + SiO <sub>2</sub>	7
10% YG + 10% PVA (H <sub>2</sub> O)	8
10% YB + 10% PVA (H <sub>2</sub> O)	9
Vidro (sem revestimento)	12

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

10% PVA (H <sub>2</sub> O)	13
10% PVA (H <sub>2</sub> O) + PMMA	14
10% PVA (H <sub>2</sub> O) + SiO <sub>2</sub>	15
10% PVA (H <sub>2</sub> O) + SiO <sub>2</sub> + PMMA	16

---

De referir, que cada LSC foi construído com vidro ultra-clear (transmitância > 90%) com dimensões de 3,5 x 3,5 cm<sup>2</sup>, sendo que no perímetro da placa de vidro foi acoplada uma célula solar de silício (conforme descrito a seguir). De modo a assegurar que toda a radiação conduzida ao longo do substrato revestido atingia a célula fotovoltaica e assim minimizar perdas óticas relativas à montagem do concentrador, toda a superfície lateral restante do substrato onde não se encontra a célula fotovoltaica foi revestida com material refletor (fita de alumínio). A área da célula fotovoltaica que não está em contacto direto com o substrato/revestimento foi tapado com fita preta para evitar que esta parte da célula fosse iluminada (Figura 24). Desta forma, é possível garantir que apenas a área em contacto com o revestimento luminescente/vidro contribui para a conversão da radiação incidente na face planar do concentrador.



Figura 24 - Protótipo de montagem do LSC.

#### B. Avaliação da eficiência de conversão de energia dos LSCs

A eficiência dos concentradores luminescentes foi determinada nas mesmas condições descritas anteriormente para as DSSC. Em cada ensaio, a face revestida com a matriz polimérica + luminóforo foi diretamente exposta à radiação emitida pela lâmpada de xénon do simulador solar,

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

em condições normalizadas (AM1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 25°C). A eficiência global do sistema LSC-PV foi calculada com base na razão entre a potência gerada e a intensidade de radiação incidente.

#### C. Construção de protótipos de 15 x 15 cm<sup>2</sup>

Os concentradores solares luminescentes são parte integrante de um sistema composto por células fotovoltaicas aplicadas ao perímetro de um caixilho de vidro duplo, que assim constituem a janela inteligente. O vidro exterior da janela, revestido com materiais luminescentes tem a função de converter e concentrar a radiação solar, enquanto o vidro interior desempenha a função de barreira térmica para promover conforto térmico no interior do edifício. Para a montagem do protótipo da janela inteligente será desenvolvido um caixilho por impressão 3D, no CeNTI, de forma a manter os componentes perfeitamente alinhados, e assim contribuir para a minimização de perdas óticas.

Os vidros *ultra-clear* utilizados na construção do protótipo têm dimensões de 15 x 15 cm<sup>2</sup> e foram submetidos ao processo de limpeza descrito no ponto 6.2/A.4 'Preparação do Substrato' (Figura 25).



Figura 25 - Protótipo do vidro ultraclear 15 x 15 cm<sup>2</sup> para montagem com as células de silício monocristalino.

Foram adquiridos dois tipos de células fotovoltaicas ao fornecedor IXYS, um para os ensaios com os LSC de 3,5 x 3,5 cm<sup>2</sup>: *IXOLARTM High Efficiency SolarBIT*; e outro para a montagem do protótipo de 15 x 15 cm<sup>2</sup>: *IXOLARTM High Efficiency SolarMD*, Figura 26 a) e b), respetivamente. As suas características encontram-se na Tabela 10.

a)

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
 PARTE II – PARTE EXPERIMENTAL

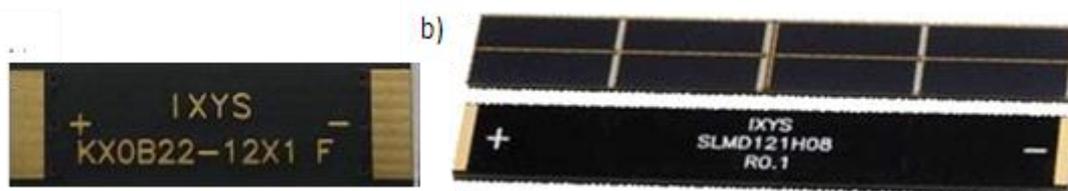


Figura 26 - a) Célula Solar de silício monocristalino, IXOLARTM High Efficiency SolarBIT, com dimensões 22 x 7 x 1,8 mm e peso 0,5 g; b) Célula Solar de silício monocristalino, IXOLARTM High Efficiency SolarMD, com dimensões 86 x 14 x 2 mm e peso 5 g.

Tabela 10 - Características elétricas das células solares da IXYS. Todos os valores foram medidos sob condições normalizadas: 1 sol (= 100 mW/cm<sup>2</sup>), AM1.5G, 25 °C. (informação do fabricante).

Parâmetro	Descrição	SolarBIT	SolarMD	Unidades
$V_{oc}$	Potencial	0,63	5,04	V
$J_{sc}$	Densidade de Corrente	42,4	50,0	mA/cm <sup>2</sup>
$V_{mpp}$	Potência máximo	0,50	4,00	V
$J_{mpp}$	Densidade de Corrente máxima	37,2	44,6	mA/cm <sup>2</sup>
$P_{mpp}$	Pico de potência máxima	18,6	178	mA/cm <sup>2</sup>
FF	Fator de Preenchimento	>70	>70	%
$\eta$	Eficiência global da célula solar	22	22	%
$\Delta V_{oc}/\Delta T$	Coefficiente do potencial em função da temperatura	-2,1	-2,1	mV/K
$\Delta J_{sc}/\Delta T$	Coefficiente da densidade de corrente em função da temperatura	0,12	0,12	mA/(cm <sup>2</sup> K)



## PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS



## 4. Discussão e Tratamento de Resultados

Ao longo deste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relativos ao estudo e caracterização química, ótica e morfológica de filmes de base polimérica (PVA e PMMA) com partículas luminescentes (pigmentos comerciais e íons de lantanídeos) e sílica, assim como de filmes finos de alumínio e dióxido de titânio. Discutir-se-á ainda a sua integração em sistemas de conversão de energia, nomeadamente em células solares sensibilizadas com corante e concentradores solares luminescentes, avaliando o desempenho dos protótipos em condições normalizadas de irradiância solar e temperatura.

### 4.1. Seleção do substrato usado no desenvolvimento das DSSCs e LSCs

Dada a sua elevada transmitância à luz visível, bem como o seu baixo preço e facilidade de manuseamento, o PET foi o substrato inicialmente utilizado para testar a deposição das diferentes formulações poliméricas desenvolvidas no âmbito da presente dissertação. No entanto, devido ao seu intervalo de absorção da radiação solar em toda a região UV (250 - 400 nm, Figura 27) verificou-se que este substrato não é o mais indicado para esta aplicação, pois reduz a fração de radiação UV disponível para absorção pelo luminóforo/corante e, conseqüentemente, a quantidade de energia que pode ser convertida em fótons de maior comprimento de onda.

Por sua vez, o vidro *ultra-clear* absorve na faixa dos 250 aos 350 nm, o que permite que o luminóforo disponha da radiação UV acima desse intervalo (dos 350 aos 400 nm). A utilização do vidro como substrato é também vantajosa, considerando que a aplicação final dos sistemas desenvolvidos é a integração em janelas, como é o caso dos LSCs.

Ao longo do trabalho utilizaram-se vidros com 1 mm de espessura para estudos intermédios, mas para as amostras finais dos sistemas LSC recorreu-se a placas de vidro com 4 mm de espessura, o mesmo tipo de vidro utilizado em janelas reais, que demonstrou um comportamento idêntico relativamente à absorção da radiação ao longo de todo o espetro solar (Figura 27). Deste modo, tem-se na montagem final do sistema um substrato com maior espessura e, por isso, de maior robustez mecânica, para os mesmos valores de absorção da radiação.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

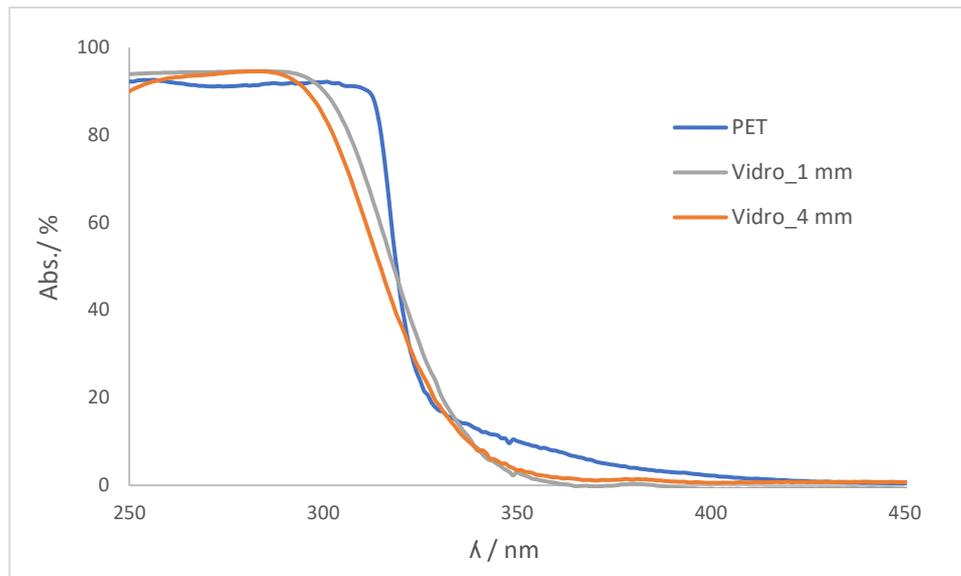


Figura 27 - Absorvância dos substratos em estudo, PET, vidro de microscópio (1 mm) e vidro ultra-clear (4 mm) (% Abs = 100 - % T - % R).

## 4.2. Seleção e otimização da matriz polimérica para desenvolvimento dos filmes funcionais

Para aplicação em sistemas de conversão energética, o guia de onda (matriz polimérica) deve ter elevada transmitância, ser ambientalmente estável e ter um índice de refração mais elevado que o meio envolvente. A transparência ótica é importante devido aos longos comprimentos de propagação que os fótons fazem neste tipo de sistemas. São materiais aplicados na maior parte das vezes ao ar livre e por isso precisam ser capazes de tolerar condições climáticas adversas, além da exposição prolongada à luz UV. Por último, o material necessita ter um índice de refração elevado de modo a reduzir a área por onde a radiação pode escapar do guia de onda por reflexão (designado por de cone de escape) [79]. Os polímeros utilizados nesta dissertação, o PMMA e o PVA, foram escolhidos tendo em conta os critérios anteriores, sendo o PMMA um polímero com características hidrofóbicas o mais indicado para dispersão das partículas de aerogel, e o PVA hidrofílico utilizado para a dispersão das partículas luminescentes em estudo.

- PMMA

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

Como descrito na metodologia, foram testadas várias concentrações (em percentagem mássica) de PMMA (10, 15 e 20 %), sendo que para cada uma delas, foram depositados filmes com diferentes espessuras (30, 60 e 90  $\mu\text{m}$ ).

A deposição com 20 % de PMMA em diclorometano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , resultou num filme viscoso e opaco, observando-se má aderência do filme ao substrato, qualquer que fosse a espessura aplicada.

Para as soluções de 10 e 15 % de PMMA, os filmes preparados foram analisados por espectroscopia UV-Vis-NIR (Figura 28). Os resultados obtidos sugerem que a concentração de PMMA não influencia significativamente os valores de absorvância. Deste modo, a concentração de PMMA escolhida para os estudos seguintes foi de 10 %, permitindo tanto uma boa proporção de polímero no filme como uma boa solubilidade no solvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

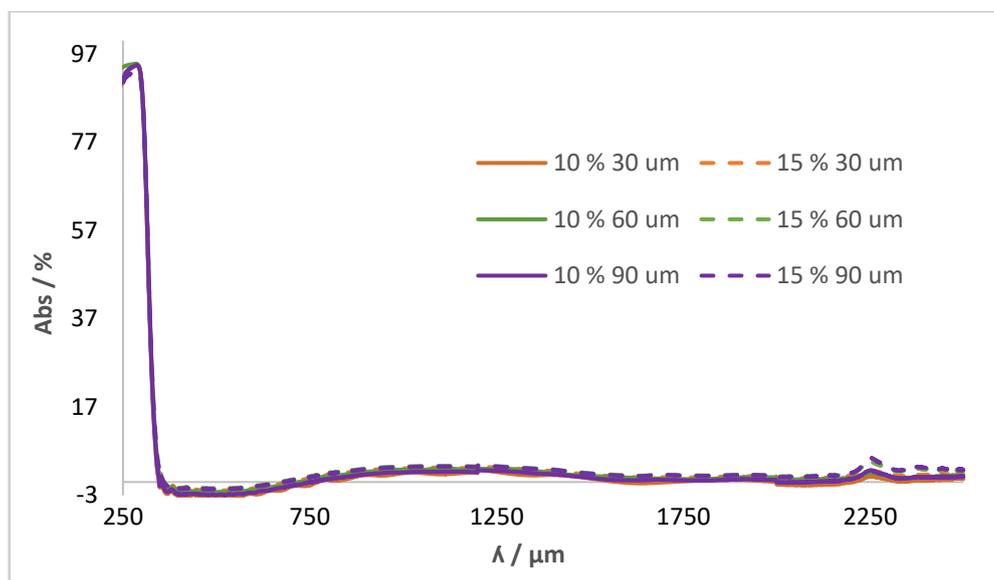


Figura 28 - Absorvância de filmes com diferentes espessuras, preparados com 10 e 15 % de PMMA (% Abs = 100 - % T - % R).

A otimização da espessura passou pela análise da transmitância e da refletância dos filmes com a quantidade de polímero escolhida, 10 %. Com a análise dos espectros de refletância e transmitância (Figura 29 e Figura 30, respetivamente) também se concluiu que não ocorreu variação significativa entre espessuras dos filmes por isso foi escolhida a espessura de 90  $\mu\text{m}$  para assegurar o aprisionamento de maior quantidade de partículas luminescentes na matriz polimérica e consequentemente aumentar a quantidade de conversão da radiação pelas mesmas.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

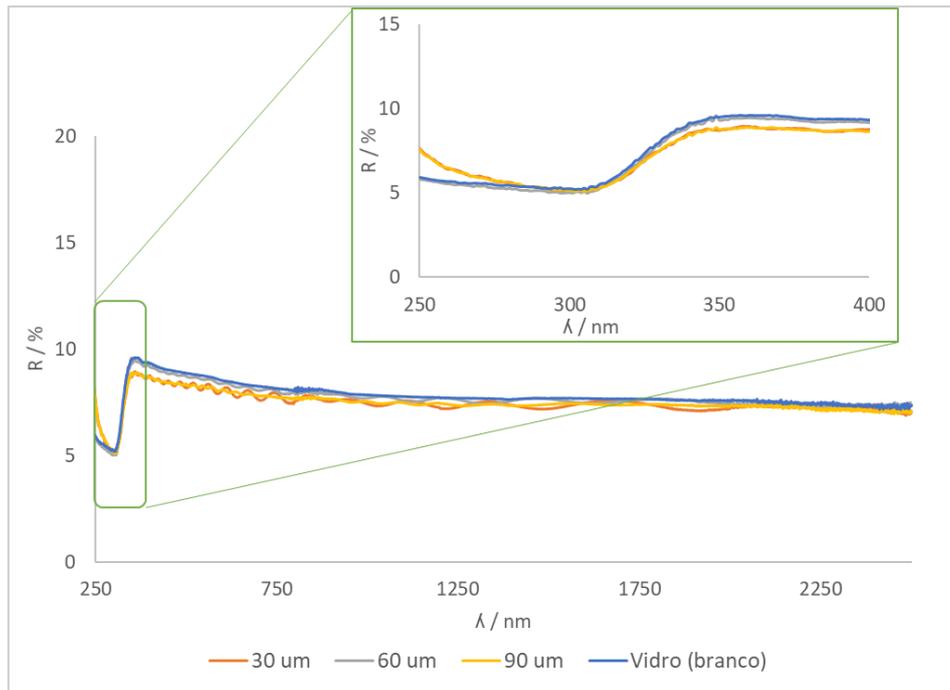


Figura 29 - Espectro de refletância dos filmes de PMMA (10 %) com diferentes espessuras.

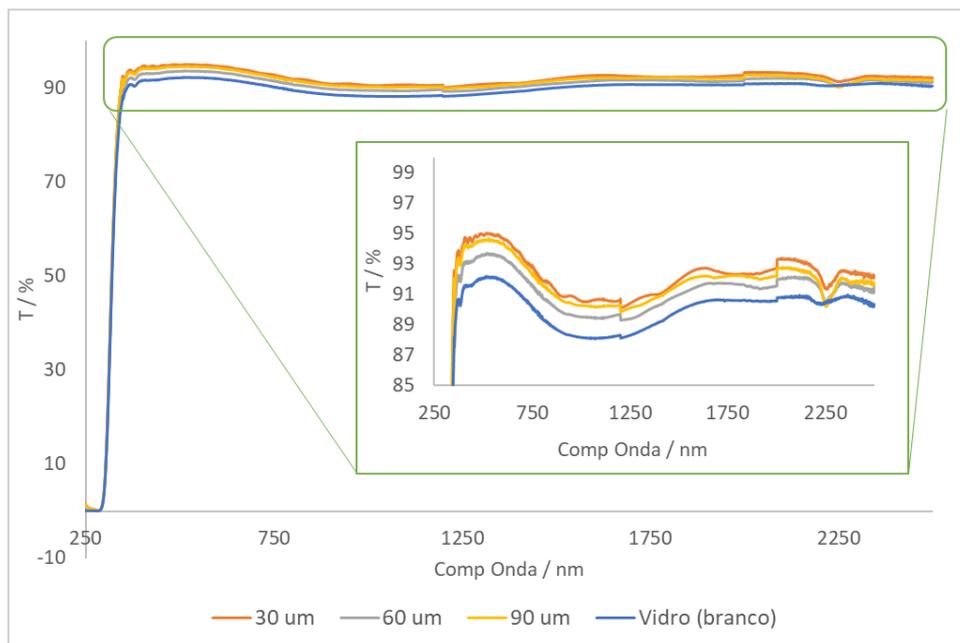


Figura 30 - Espectro de transmitância dos filmes de PMMA (10 %) com diferentes espessuras.

- PVA

Para a otimização da concentração de PVA e espessura do revestimento seguiu-se o mesmo procedimento de otimização do PMMA, mas desta vez com soluções preparadas com 5 e 10 % em massa de PVA em água e, para cada concentração, espessuras de 100, 200, 300 e 400  $\mu\text{m}$ .

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

Após secagem dos filmes numa estufa a 55 °C durante 2 horas, todos os filmes apresentaram-se transparentes e incolores, no entanto, sendo que o filme de 400 µm não aderiu bem ao substrato. Notou-se também que devido à baixa viscosidade do filme e à baixa taxa de evaporação do solvente, os filmes tendiam a apresentar uma espessura mais elevada nos limites da amostra, observando-se este efeito tanto para a concentração de 5 % de PVA (devido à menor viscosidade da solução), como para os revestimentos de espessura superior a 100 µm. Assim, foi necessário realizar estudos de otimização do processo de secagem, de forma a averiguar o comportamento dos filmes com diferentes espessuras após diferentes intervalos e tempos de secagem.

A metodologia baseou-se no estudo de revestimentos com espessura final de 300 µm já que com esta se obteria maiores concentrações de material disperso. No entanto ao longo do processo de otimização foram depositadas várias camadas de 100 µm, perfazendo 100, 200 e 300 µm, de forma a estudar o efeito da espessura do filme, o processo de secagem (com e sem secagem no forno) e o procedimento de secagem entre cada deposição. No final, pretendeu-se avaliar a adesão dos filmes nos substratos de vidro para cada situação, e assim inferir sobre o melhor procedimento a adotar para maximizar a adesão da matriz polimérica ao substrato.

A Tabela 11, apresenta descritos os resultados observados para cada método de secagem dos filmes poliméricos depositados sob o substrato de vidro. É importante referir que os filmes que apresentaram melhor aderência ao vidro foram monitorizados ao longo das semanas seguintes em ambiente controlado de maneira a verificar se a qualidade dos filmes se mantinha.

Tabela 11 - Resultados referentes aos três métodos em estudo sem secagens intermédias.

Amostra	Filme / µm	Forno / h	Filme / µm	Forno / h	Filme / µm	Forno / h	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
A	100	2	100	2	100	-	Após 48h	Descolou na periferia da amostra	Descolou na periferia da amostra
							de secagem final, levantou		
B	100	-	100	-	100	-	Não levantou	Não levantou	Não levantou
C	300						Após 48 h levantou	Filme esbranquiçado; não levantou	Filme esbranquiçado; não levantou

Após a monitorização dos filmes ao longo de algumas semanas (todos eles com 300 µm depositados sob diferentes métodos, A, B ou C), verificou-se que todos resultaram numa má

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

aderência ao substrato, tendo descolado ao fim de algum tempo. Tal pode dever-se ao desenvolvimento de tensões internas durante o processo de secagem, superiores à energia de ligação entre a matriz polimérica e o vidro. Com isto concluiu-se que a espessura de 300  $\mu\text{m}$  é demasiado elevada para ser usada na matriz polimérica.

Passou-se então a analisar o comportamento observado após deposição das camadas em séries de 100  $\mu\text{m}$ , concluindo-se que no método A, que consiste na deposição de apenas uma camada de 100  $\mu\text{m}$  com apenas 2 horas de secagem na estufa seria o método mais indicado. Posteriormente, no decorrer dos trabalhos, verificou-se que a secagem a 55  $^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora era suficiente para assegurar um filme estável, tendo sido este o tempo adotado ao longo do trabalho.

Assim, em estudos adicionais, os filmes foram preparados com 10 % de PVA e 90  $\mu\text{m}$  de espessura.

Como já foi referido anteriormente, ao longo do processo de secagem, à medida que o solvente evapora e se desenvolvem tensões internas no filme polimérico, a espessura do filme diminui. Foi por isso de bastante interesse determinar a espessura do filme resultante após secagem na estufa. Para tal, recorreu-se à microscopia ótica, Figura 31, para analisar um corte transversal do filme otimizado (10 % PVA, 90  $\mu\text{m}$ ). Através desta análise verificou-se que após secagem, o filme PVA/H<sub>2</sub>O apresentava uma espessura de 6  $\mu\text{m}$  o que representa uma perda de cerca de 93 % de espessura. Esta redução já era expectável tendo em conta a quantidade de solvente presente na formulação polimérica.

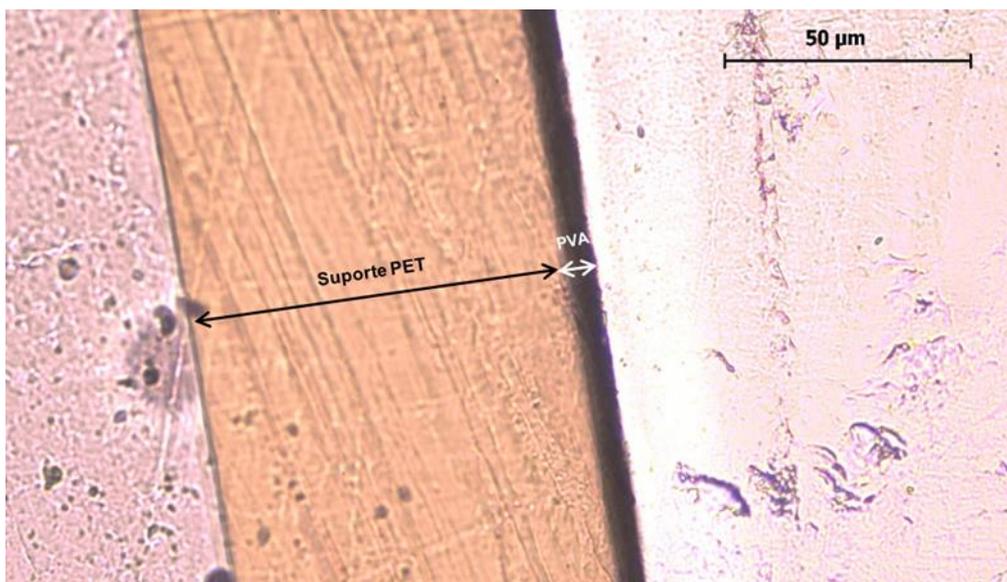


Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia ótica do corte transversal de um filme de PVA depositado com uma barra Meyer de 90  $\mu\text{m}$ , em suporte de PET (ampliação 50 x). Espessura final do filme de PVA, após secagem, de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ .

### 4.3. Incorporação de sílica na matriz polimérica (abordagem in-situ)

O PVA, para além da sua natureza hidrofílica, como já foi mencionado, contém também grupos hidroxilo que podem interagir fortemente com os grupos de silanol presentes em partículas de sílica, levando a uma boa compatibilidade e boa dispersão de sílica na matriz de PVA. Além disso, essa forte interação pode reduzir a solubilidade em água do PVA e melhorar a estabilidade dos filmes na presença de humidade [80]. Adicionalmente, a incorporação de sílica na matriz de PVA, por síntese *in situ*, resulta ainda na redução do índice de refração, promovendo a difração da luz ao longo da matriz polimérica. Segundo Suthabanditpong et al. este aumento difrativo aumenta o número de reflexões internas totais no guia de onda, fazendo com que um maior número de fótons, colidam um maior número de vezes com as partículas conversoras de radiação e, ao aumentar a eficiência do guia de onda, promove a geração de eletrões nas células fotovoltaicas acopladas ao sistema e, por conseguinte, o aumento da eficiência de conversão de energia [81].

Neste caso em particular, a matriz de PVA foi aditivada com sílica sintetizada pela técnica de sol-gel. O processo sol-gel permitiu a formação de uma rede de sílica através de reações de hidrólise e reações de condensação de um alcoxissilano. Neste caso, o tetraetoxissilano (TEOS) foi utilizado como precursor de sílica, gerando grupos silanol residuais a partir de hidrólise ácida e reações de policondensação.

Após deposição e secagem dos filmes poliméricos com e sem sílica, não se observaram diferenças a nível visual, pelo que se recorreu à caracterização por espectroscopia UV-Vis-NIR e FTIR de forma a avaliar eventuais diferenças nas suas propriedades óticas e morfológicas. Os espectros UV-Vis NIR (Figura 32) revelaram um ligeiro aumento da transmitância dos filmes na presença da sílica (cerca de 2 % na gama 350-1400 nm), enquanto que a análise por espectroscopia FTIR confirmou a presença de SiO<sub>2</sub> nos filmes PVA/híbridos. Com efeito, na Figura 33 é possível observar um pico aos 1090 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento simétrico da ligação C-O e vibrações de flexão de OH, e aos 830 cm<sup>-1</sup> da ligação C-C, assim como picos característicos nas bandas 1730 cm<sup>-1</sup> e 1420 cm<sup>-1</sup>, correspondente às ligações C=O e CH-O-H, respetivamente. No caso do filme PVA/sílica, observa-se um pico aos 1050 cm<sup>-1</sup> devido ao alongamento assimétrico Si-O-Si que amplia a banda da ligação C-O do PVA puro e aumenta a sua intensidade no filme híbrido. Um outro pico é observado aos 950 cm<sup>-1</sup> no filme híbrido, devido à vibração de estiramento de grupos de silanol (Si-OH). Outras bandas, como a correspondente ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-C devido à

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

reticulação química de grupos silanol e aos grupos hidróxilo no filme de PVA também interferem nesta região.

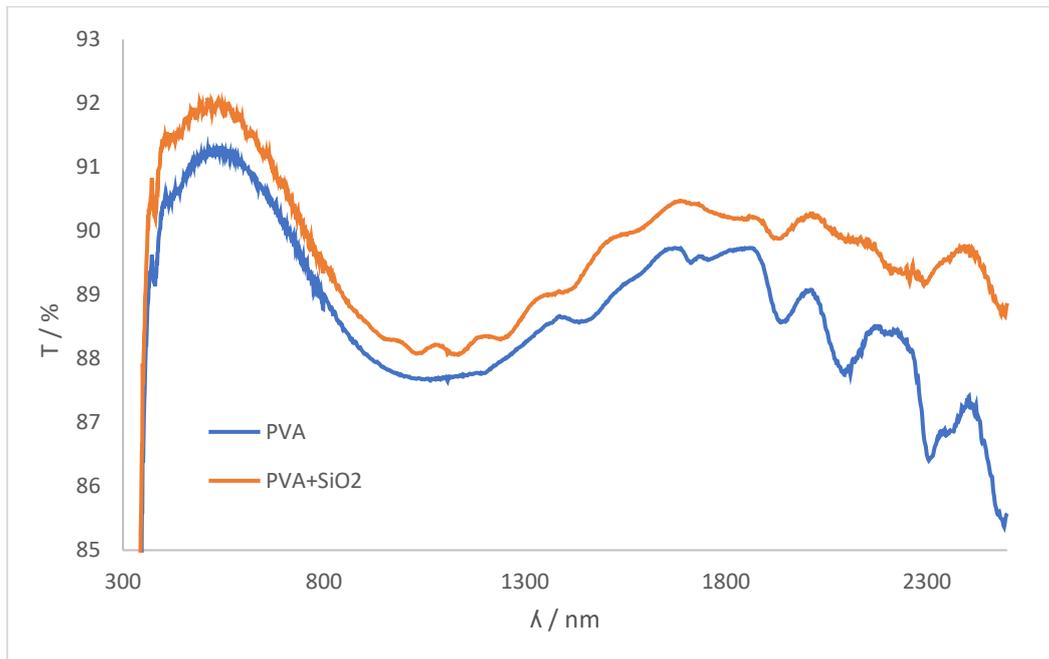


Figura 32 - Transmitância dos filmes poliméricos de PVA e do híbrido PVA/silica depositados em substratos de vidro.

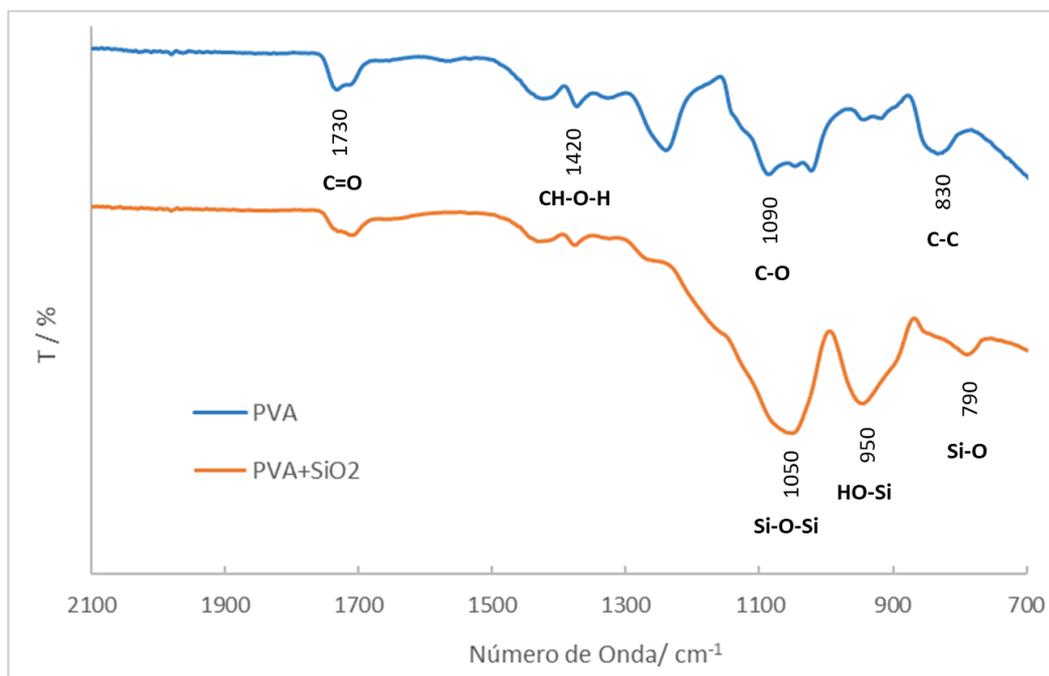


Figura 33 - Espectros FTIR para os filmes híbridos PVA e PVA/silica.

No sentido de avaliar o comportamento térmico dos filmes de PVA preparados com e sem sílica, fez-se a análise termogravimétrica (TGA) dos dois materiais. Como se pode observar na Figura 34,

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

o híbrido PVA/silica é menos estável com a temperatura comparativamente ao PVA, sendo que se observa uma diminuição imediata logo após o início da análise, por volta dos 50 °C. Por outro lado, a curva de TGA do PVA puro evidencia duas fases distintas de degradação, com uma perda de massa ligeira até cerca de 100 °C, e uma degradação acentuada a partir dos 350 °C, aproximadamente. De acordo com a literatura, a primeira perda de massa do PVA puro poderá estar relacionada com a evaporação de água da amostra, mas também devido à transição vítrea ( $T_g$ ) que ocorre por volta dos 80-90 °C. [82] A esta temperatura, as cadeias poliméricas rearranjam-se e o polímero torna-se mais cristalino e, conseqüentemente menos transparente. Outros estudos referem ainda a possibilidade de degradação por via da volatilização de pequenas moléculas e / ou monómeros [82]. No caso da amostra com sílica, a perda de massa deve-se essencialmente à autocondensação dos grupos silanol e à vaporização da água presente no filme. Por outro lado, a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PVA puro situa-se entre os 200-210 °C, enquanto que a presença de sílica na matriz polimérica resulta no abaixamento da temperatura de fusão para cerca de 120-150 °C [72], [82].

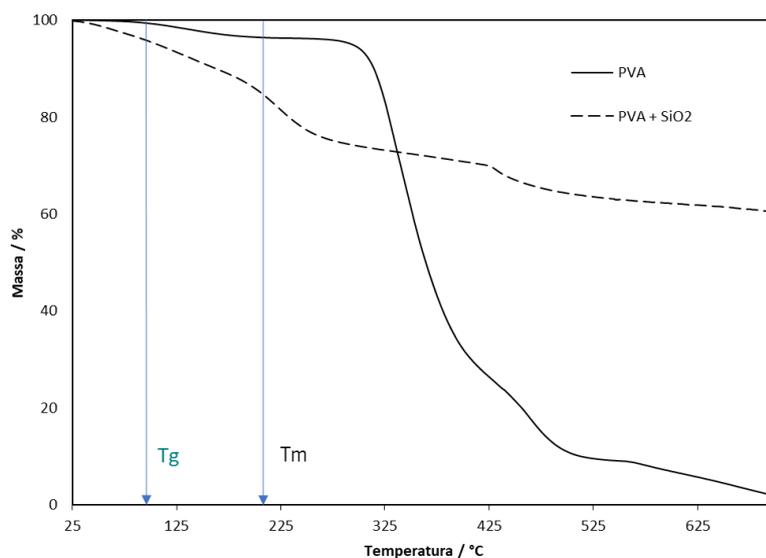


Figura 34 - Curvas TGA de PVA e híbrido PVA/silica, em fluxo de ar, a uma taxa de aquecimento de 20 °C / min.

Tendo em conta a influência da estrutura cristalográfica dos materiais nas propriedades óticas dos guias de onda, procedeu-se à análise das misturas de PVA com sílica [72]. Os difratogramas das amostras a) PVA + água (HCl), b) SiO<sub>2</sub>\_Sílica *in situ* (sem PVA) e c) PVA + SiO<sub>2</sub>, estão representados na Figura 35 mostrando picos de difração com ângulo de Bragg de aproximadamente  $2\theta = 19,3^\circ$ ,  $23,7^\circ$  e  $21,1^\circ$ , respetivamente.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

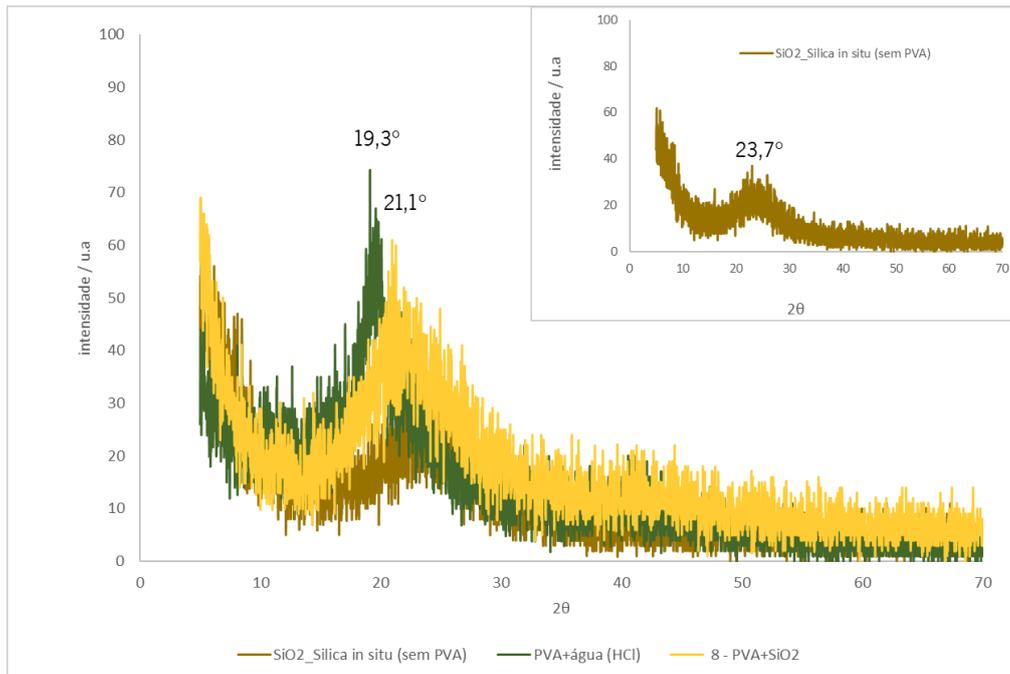


Figura 35 - DRX de filmes de PVA, SiO<sub>2</sub> e PVA + SiO<sub>2</sub> depositados em lâminas de vidro.

O difratograma da amostra de PVA denota um pico característico da estrutura semi-cristalina do polímero (estrutura ortorrômbica (101)), tornando-se menos definido na mistura PVA + SiO<sub>2</sub>, enquanto que a amostra de sílica pura mostra uma banda centrada aproximadamente em  $2\theta = 23,7^\circ$  o que sugere característica amorfa da amostra. A mistura de PVA e sílica apresenta uma estrutura amorfa, caracterizada pela diminuição da intensidade e o alargamento gradual do pico de difração da solução de PVA na presença de sílica. Por outro lado, verifica-se um ligeiro deslocamento do pico característico do PVA para valores superiores de  $2\theta$ . De facto, o pico alargado observado no intervalo entre  $20^\circ$  e  $25^\circ$  para a amostra de PVA + SiO<sub>2</sub> pode ser atribuído à natureza amorfa da sílica. Estes resultados parecem indicar a formação de híbridos de PVA/SiO<sub>2</sub> através da interação entre os grupos hidroxilo do PVA e os grupos silanol das partículas de sílica formadas durante a síntese sol-gel. De notar também, que a cristalinidade do material híbrido depende fortemente do tamanho das partículas de sílica contidas na matriz polimérica. Partículas de menor dimensão tendem a combinar-se mais facilmente com o polímero, dificultando de certa forma o arranjo ordenado das cadeias poliméricas e promovendo a formação de zonas amorfas. Tendo em conta esta observação, pode-se concluir que o ligeiro aumento da transmitância do filme de PVA pela incorporação sílica (síntese *in situ*), cerca de 2 % na gama 350-1400 nm (Figura 32), está relacionado com a diminuição da cristalinidade da amostra.

#### 4.4. Incorporação de partículas luminescentes na matriz polimérica

A aplicação de luminóforos para o caso de estudo da presente dissertação requer o cumprimento de certos requisitos como: boa fotoestabilidade, elevado rendimento quântico, absorvância o mais ampla possível ao longo da zona do espectro solar e ainda um elevado desvio de Stokes. [48] O alto rendimento quântico é um parâmetro muito importante pois é este que determina a probabilidade de um fóton absorvido ser reemitido. Eles devem ser capazes de absorver a maior largura espectral possível sendo que desta maneira há um maior aproveitamento da energia solar, aumentando a probabilidade de gerar mais fótons; já o elevado desvio de Stokes diminui a sobreposição entre os espectros de absorção e de emissão do luminóforo, sendo que quanto maior a sobreposição entre eles, maior é a probabilidade do fóton emitido ser reabsorvido.

Foram feitas leituras da refletância e da transmitância ótica de cada luminóforo em estudo através de espectroscopia UV-Vis-NIR. Relativamente à refletância das amostras não foram encontradas diferenças significativas entre elas (Figura 36). No que diz respeito aos espectros de transmitância, na Figura 37, observou-se que os filmes poliméricos com Yellow Green e Yellow Blue não alteram significativamente a transmitância do vidro *ultra-clear*. Por sua vez o Orange Red fez diminuir a transmitância do filme na região visível, sendo esse comportamento menos acentuado para o filme contendo sílica. Tal é explicado devido ao pico de absorvância característico do Orange Red aos 550 nm, conferindo um tom alaranjado ao revestimento. O ligeiro aumento da transmitância dos filmes na presença da sílica deve-se provavelmente ao facto de na sua síntese se utilizar EtOH, solvente em que este corante é solúvel (como se refere a seguir).

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

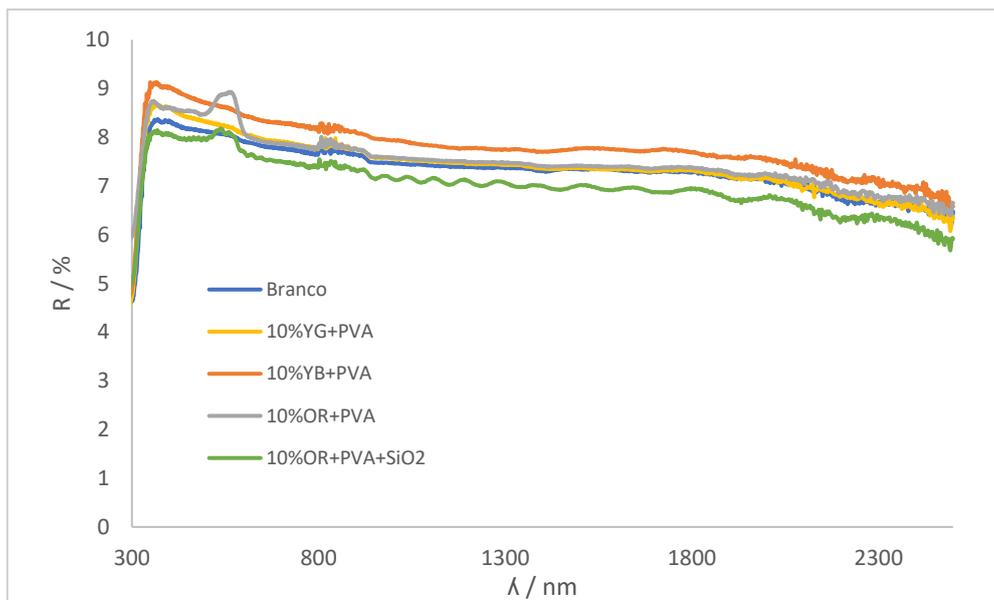


Figura 36 - Espectros de refletância dos luminóforos Yellow Green, Yellow Blue e Orange Red incorporados em filmes de PVA com e sem sílica (o branco foi obtido com um substrato de vidro ultra – transparente, não revestido).

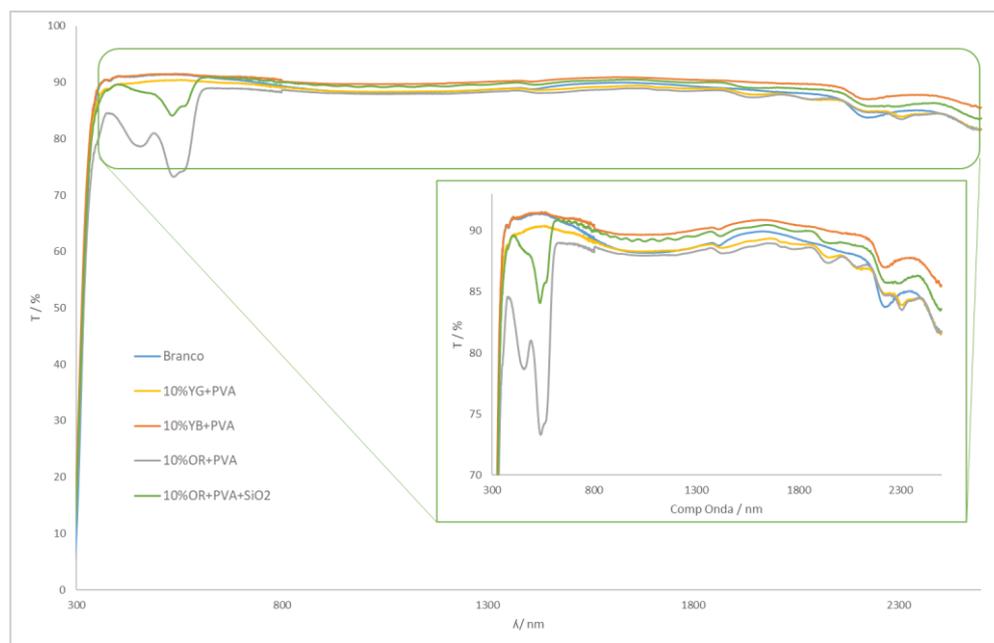


Figura 37 - Espectros de transmitância dos luminóforos Yellow Green, Yellow Blue e Orange Red incorporados em filmes de PVA com e sem sílica (o branco foi obtido com um substrato de vidro ultra – transparente, não revestido).

Deve-se notar que os luminóforos em estudo são insolúveis em água, produzindo assim filmes transparentes e coloridos, mas com partículas sólidas dispersas. Quando analisados a olho nu, no filme híbrido PVA/sílica preparado com Orange Red, observou-se um aumento perceptível na transmitância do filme o que provavelmente se deve à melhor dissolução das partículas de Orange Red na solução polimérica, isto devido à presença de etanol na síntese da sílica, solvente em que este corante é solúvel. Como exemplo, na Figura 38 é possível ver o resultado da

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

deposição destes filmes no substrato de vidro e, particularmente, a diferença entre os filmes de PVA/OR com e sem sílica.

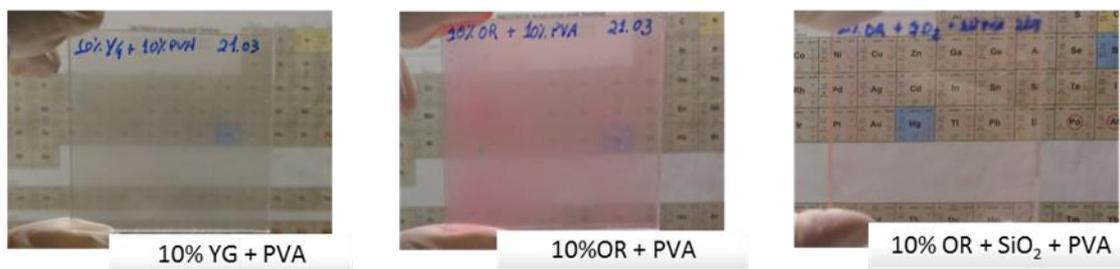


Figura 38 - Filmes de PVA com luminóforos (YG e OR) incorporados.

As imagens obtidas por microscopia ótica dos filmes de PVA com YG, YB e OR, Figura 39, mostram que os tamanhos das partículas dos luminóforos estão de acordo com a informação facultada pelo fabricante (ver Tabela 3, da secção 3.2.1 Pigmentos Luminescentes da Metodologia).

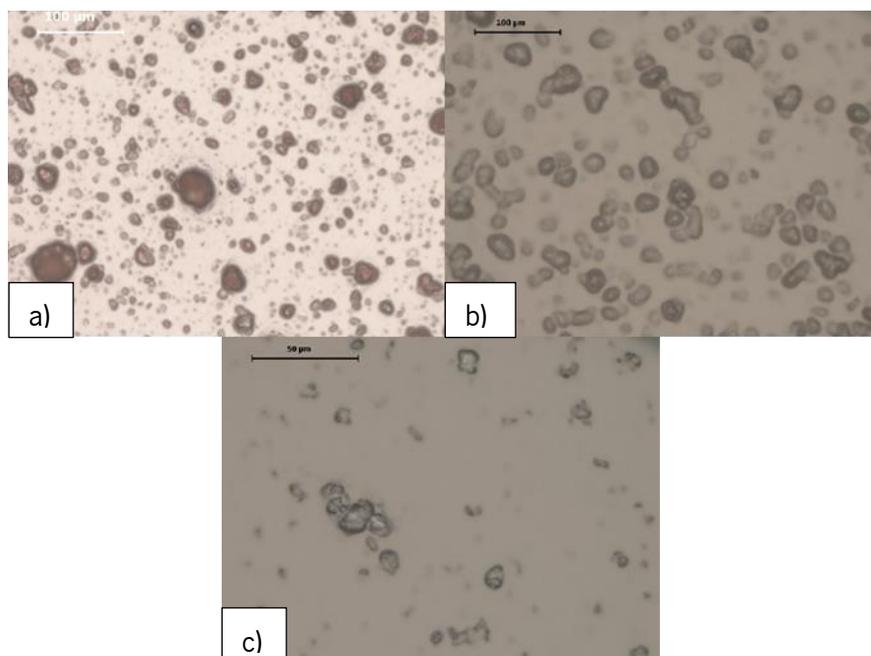


Figura 39 - Imagens obtidas por microscopia ótica de um filme de PVA preparado com partículas luminescentes de a) Orange Red (ampliação 20 x), b) Yellow Green (ampliação 50 x) e c) Yellow Blue (ampliação 50 x).

Para avaliar a estabilidade das partículas luminescentes a elevadas temperaturas realizaram-se ensaios de TGA para cada uma delas. O Yellow Green e Yellow Blue não apresentaram variação de massa ao longo de toda a análise termográfica que decorreu até aos 700 °C. Já o Orange Red demonstrou uma resistência à temperatura mais moderada, tendo perdido cerca de 20 % da sua massa até aos 400 °C, apresentando uma degradação mais significativa após esta temperatura, (Figura 40). Estes comportamentos devem-se, provavelmente, à diferente natureza química das

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

partículas luminescentes utilizadas, i.e. enquanto o Yellow Green e o Yellow Blue são de base inorgânica, o Orange Red tem base orgânica, degradando-se mais facilmente quando exposto a temperaturas elevadas.

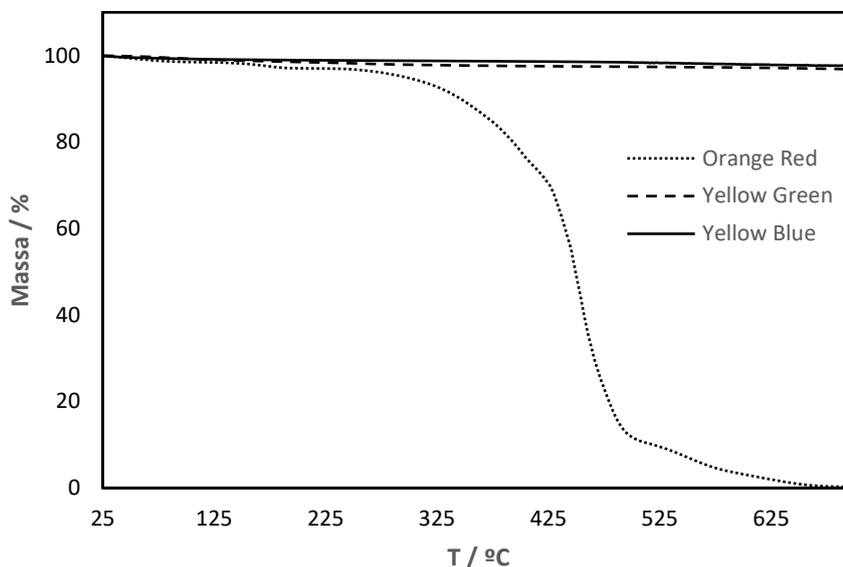


Figura 40 - Curva TGA dos luminóforos Orange Red, Yellow Green e Yellow Blue, em fluxo de ar, a uma taxa de aquecimento de 20 °C / min.

O mesmo estudo de caracterização foi realizado para os filmes poliméricos com lantanídeos, nomeadamente o  $\text{Eu}^{3+}$ , e o par  $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ . Como é possível ver pelos espectros de refletância e transmitância, Figura 41 e Figura 42, respetivamente, não se verificam alterações significativas entre as curvas e confirma-se que a transmitância do vidro (ensaio branco) não é afetada pela presença dos lantanídeos nem pelas partículas de sílica.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

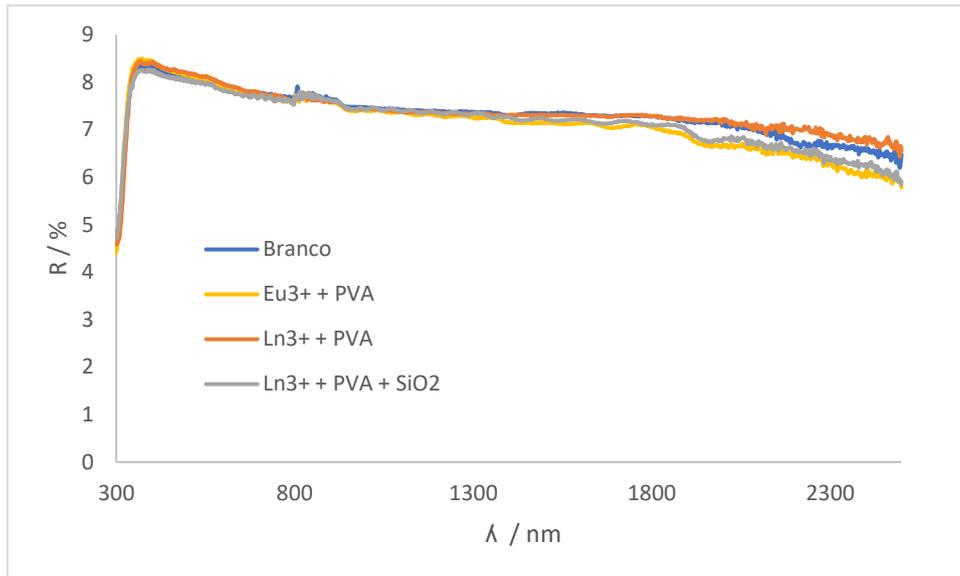


Figura 41 - Espectros de refletância do  $\text{Eu}^{3+}$  e do par de lantanídeos  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}$ ) incorporados em filmes de PVA com e sem sílica (o branco foi obtido com um substrato de vidro ultra – transparente, não revestido).

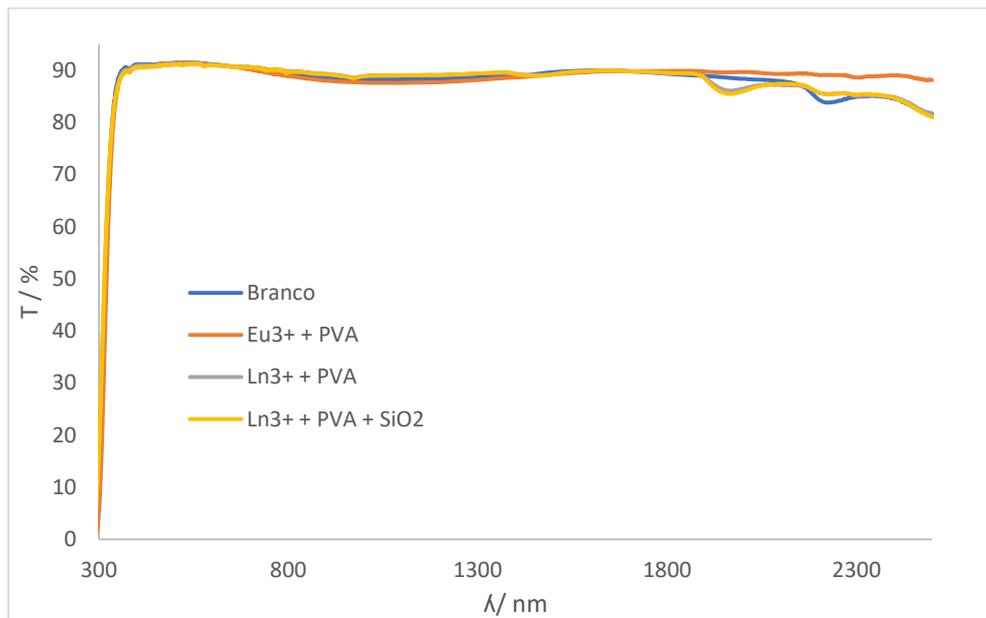


Figura 42 - Espectros de transmitância do  $\text{Eu}^{3+}$  e do par de lantanídeos  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}$ ) incorporados em filmes de PVA com e sem sílica (o branco foi obtido com um substrato de vidro ultra – transparente, não revestido).

Os filmes assim obtidos apresentaram-se transparentes e incolores, como pode ser visto na Figura 43 e como refutado pelos espectros de transmitância (Figura 42). Com isto verificou-se que a transparência do vidro (sem filme) não é afetada pela presença dos lantanídeos nem da sílica na formulação do revestimento. A mesma análise foi feita com os filmes de cloreto de európio com e sem sílica e verificou-se a mesma situação.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

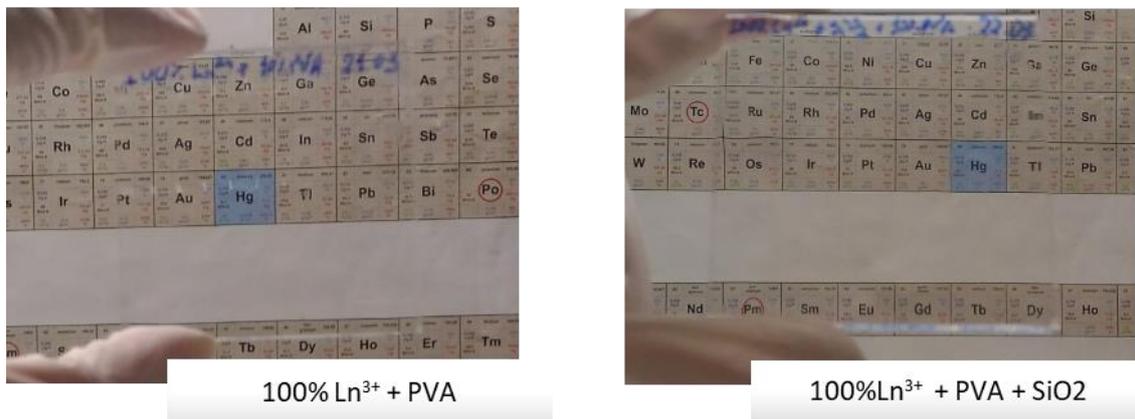


Figura 43 - Filmes de PVA com lantanídeos incorporados, com e sem sílica.

Por sua vez, a análise por TGA das amostras de lantanídeos na sua forma de sal (cloretos), demonstrou que todos os lantanídeos apresentam um comportamento idêntico, começando a degradar-se aproximadamente aos 125 °C, Figura 44.

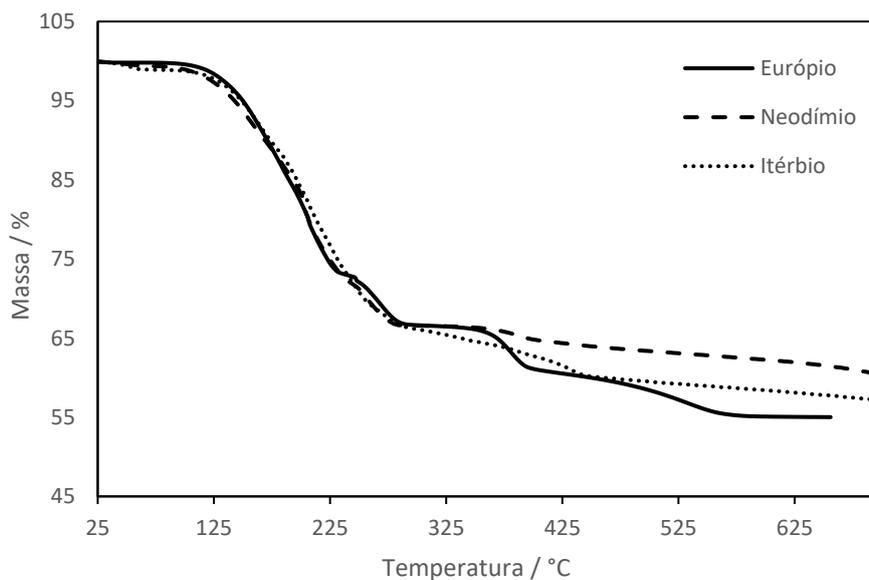


Figura 44 - Curvas TGA dos lantanídeos em estudo: európio, neodímio e itérbio (na forma de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  respetivamente), em fluxo de ar, a uma taxa de aquecimento de 20 °C / min.

Como já foi referido na introdução desta dissertação, as partículas luminescentes incorporadas nos revestimentos poliméricos devem emitir no intervalo de absorção do corante N719, usado na construção das células solares sensibilizadas com este corante (DSSCs). A Tabela 12 foi construída com base no espectro de absorção do corante de ruténio representado na Figura 3, do “Estado de

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

Arte” desta dissertação, enfatizando as zonas do espectro com maior potencial de conversão de energia.

Tabela 12 - Comprimentos de onda de absorção correspondentes às zonas de potencial do corante N719 e respetivo comprimento de absorção máximo.

	Abs (nm)
$\lambda_{abs\ max}$	533
Zona de abs max	500 – 550
Zona de Potencial 1	400 – 500
Zona de Potencial 2	550 – 700

Deste modo, recorreu-se às técnicas de espectroscopia UV-Vis e Fluorescência para determinar, respetivamente, os intervalos de absorção e emissão da radiação de cada composto, Figura 45 à Figura 48, e estuda-los relativamente aos intervalos de potencial do corante da célula fotoeletroquímica.

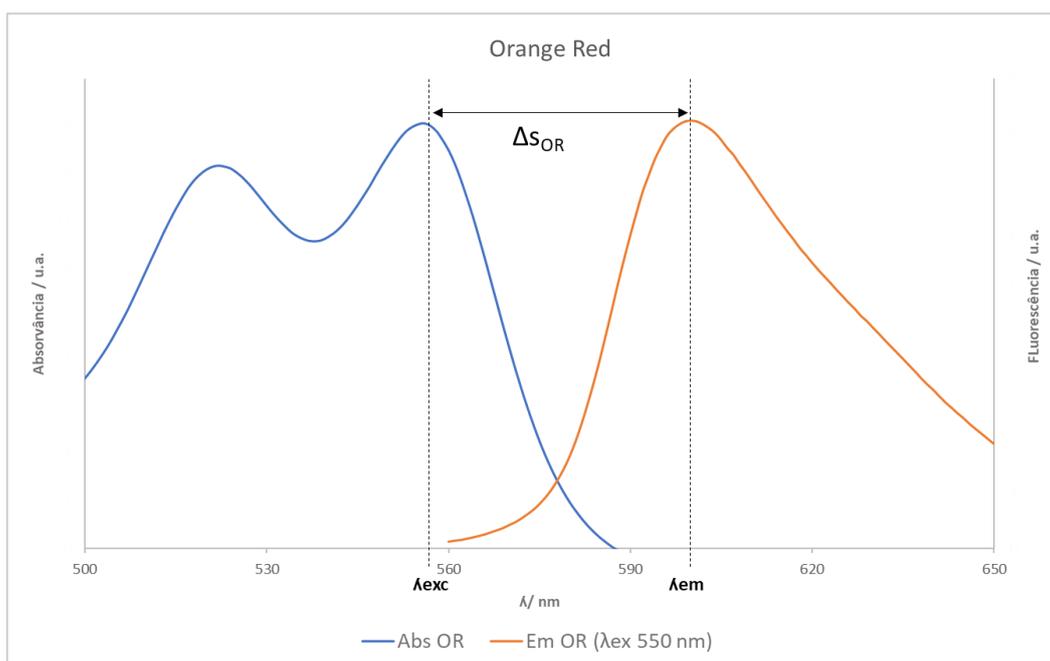


Figura 45 - Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do luminóforo Orange Red.  $\Delta s(OR)$  representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

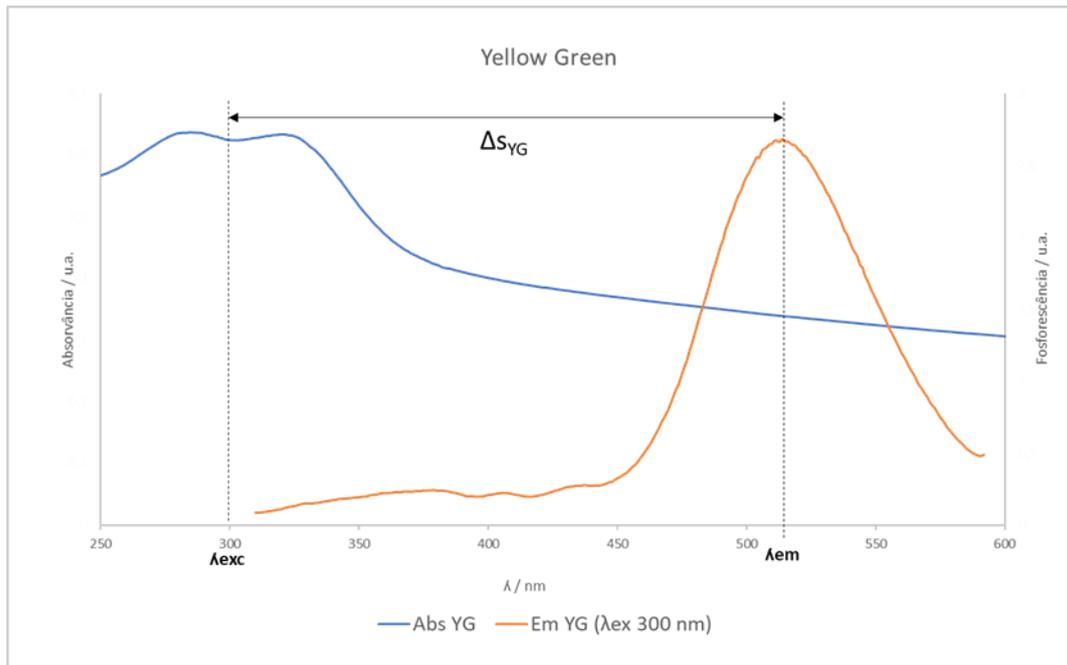


Figura 46 - Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do luminóforo Yellow Green. Em que  $\Delta s(YG)$  representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo.

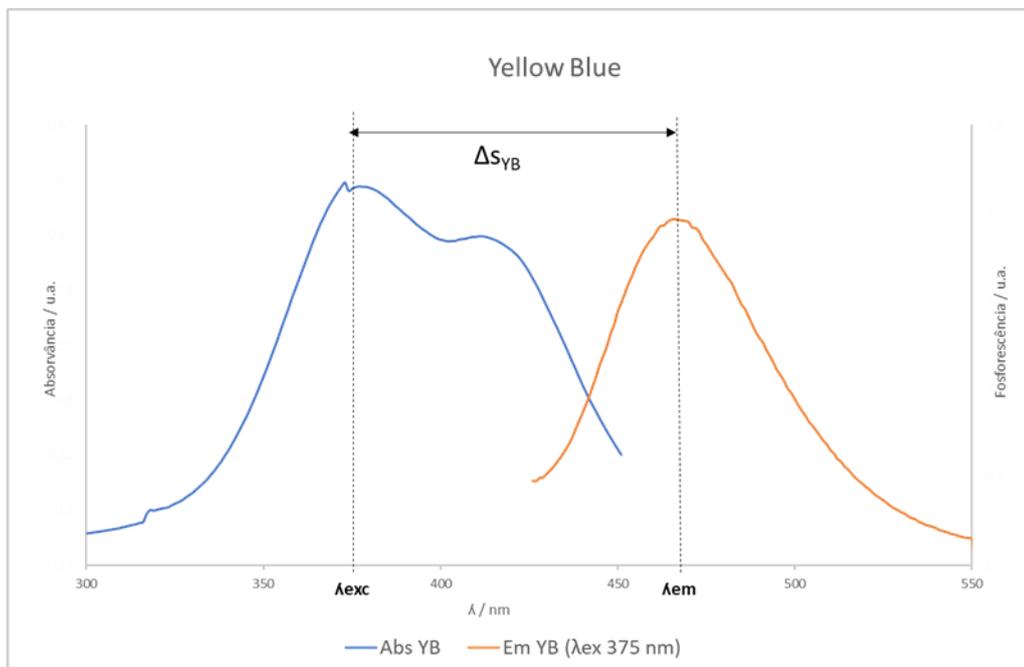


Figura 47 - Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do luminóforo Yellow Blue. Em que  $\Delta s(YB)$  representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

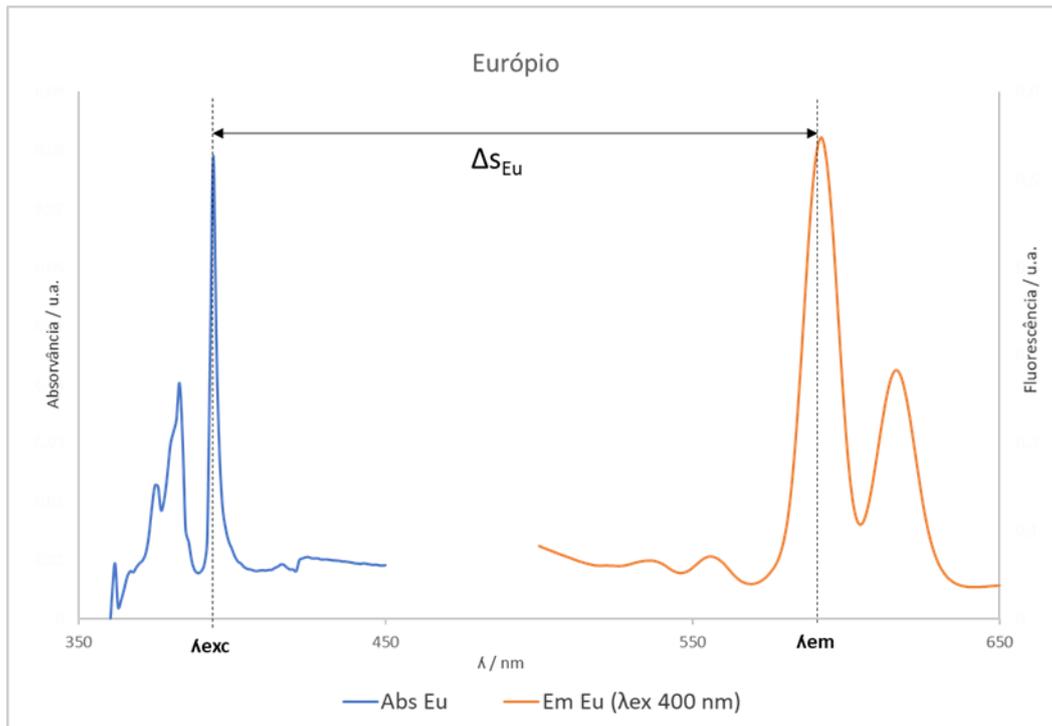


Figura 48 - Espectro de absorção (a azul) e de emissão (a laranja) do lantanídeo európio. Em que  $\Delta s(\text{Eu})$  representa a diferença entre a energia correspondente ao comprimento de onda de excitação e ao de emissão máxima do mesmo.

Relativamente ao par Nd:Yb apenas foi possível identificar o intervalo de absorção por espectroscopia UV-Vis, representado na Figura 49. A análise do gráfico revela as várias bandas de absorção características do  $\text{Nd}^{3+}$  e do  $\text{Yb}^{3+}$ . As bandas entre 300 e 600 nm correspondem a transições do  $\text{Nd}^{3+}$ : transições  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$ ,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ ,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$  sendo a transição mais importante,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^4G_{7/2}$ , em torno dos 580 nm. O pico de absorção em torno dos 980 nm corresponde aos iões de  $\text{Yb}^{3+}$  com a transição  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  [83].

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
 PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

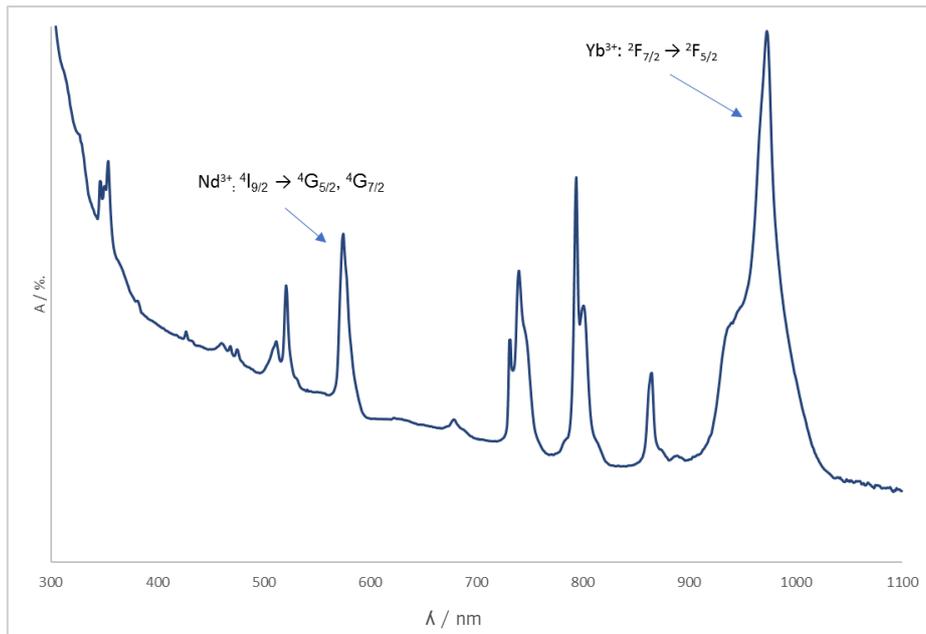


Figura 49 - Espectro de absorção para uma solução aquosa (pH = 2) de Nd³⁺:Yb³⁺ (razão molar 1:10).

No caso do par Nd³⁺:Yb³⁺, não foi possível detetar as curvas de emissão características, uma vez que o intervalo de emissão ocorre numa gama espectral muito elevada, dos 950 aos 1100 nm e não foi possível encontrar, em tempo útil, um equipamento disponível com este limite de deteção [49]. De facto, os equipamentos disponibilizados para este estudo resultaram em espectros demasiado ruidosos impossibilitando a correta identificação do espectro de emissão destes compostos.

O intervalo energético correspondente ao desvio de Stokes,  $\Delta s$ , é apresentado na Tabela 13, pela equação 17. Como foi demonstrado graficamente, este representa o intervalo entre o pico de absorção e o de emissão máximo de cada composto em estudo. Os cálculos que deduzem o valor energético a partir do comprimento de onda encontram-se no anexo 1 da secção ANEXOS.

$$\Delta s = E_{emissão} - E_{excitação} \quad 17$$

Tabela 13 - Valores energéticos correspondentes a cada comprimento de onda máximo, absorção e emissão respetivamente, bem como respetivo cálculo do desvio de Stokes em valores energéticos para cada luminóforo.

Luminóforo	$\lambda_{excitação}$ (nm)	Eexcitação (eV)	$\lambda_{emissão}$ (nm)	Eemissão (eV)	$\Delta s$ (eV)
Orange Red	550	2,25	601	2,06	0,19
Yellow Green	300	4,13	515	2,41	1,72
Yellow Blue	375	3,31	468	2,65	0,66
Európio	400	3,1	593	2,09	1,01

Através da análise dos desvios de Stokes calculados verifica-se que o mais elevado ocorre no caso do Yellow Green, prevendo uma maior conversão energética dos fótons nos sistemas que apliquem

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

YG na sua formulação. No entanto verifica-se que existe sobreposição das bandas de absorção e emissão, o que também influencia a conversão energética, uma vez que quanto maior for a sobreposição das bandas maior é o risco de ocorrência de efeito de reabsorção, ou seja o fóton que foi emitido volta a ser absorvido diminuindo por isto a conversão de energia daquele fóton.

Os resultados sugerem também que nos sistemas com európio o fenómeno de reabsorção dos fótons será inferior àquele que poderá ocorrer nas restantes amostras, já que neste não ocorre qualquer sobreposição das curvas de absorção e emissão, ao contrário do que se verifica para os restantes luminóforos.

Analisando os comprimentos de onda de emissão dos luminóforos e dos lantanídeos, verifica-se ainda que o Yellow Blue e o európio são os que mais se enquadram nos intervalos de potencial referidos na Tabela 12, sugerindo que nestes casos ocorre um alargamento mais eficiente da zona espectral de absorção por parte do corante N719, aumentando consequentemente a quantidade de fótons disponíveis para conversão energética.

## 4.5. Ensaios de envelhecimento

Nestes ensaios procurou-se reproduzir, num período de tempo relativamente mais curto, os efeitos de envelhecimento produzidos pela ação da temperatura e da radiação solar quando estes revestimentos são aplicados em janelas e por isso em contacto com o meio exterior.

A estabilidade dos filmes preparados com as diferentes partículas luminescentes e sílica, foi então avaliada através de diferentes condições de envelhecimento acelerado: i) armazenados a uma temperatura de 80 °C e 60 °C, no escuro; e, ii) armazenados à temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) com exposição a uma lâmpada UV (envelhecimento por radiação UV). O YG e o YB não foram submetidos a estes estudos já que, como vimos anteriormente, nos ensaios de TGA demonstraram ser resistentes nesta gama de temperatura; neste caso, a estabilidade térmica do filme desenvolvido passa a depender apenas da estabilidade do PVA.

É possível verificar, através da análise da Figura 50, que a partir das 24 horas de teste os filmes com SiO<sub>2</sub> começaram a ganhar uma tonalidade castanha no perímetro das amostras, sendo que a 80 °C se verificou uma cor mais intensa do que a 60 °C. Da análise termogravimétrica efetuada, pode inferir-se que o PVA não se degrada significativamente até cerca de 125 °C (Figura 34), mas há evidência de uma transformação física do material (transição vítrea), que ocorre a uma temperatura ligeiramente inferior a 100 °C. Uma exposição prolongada a 80 °C pode, assim,

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

estar na origem da degradação térmica observada nas amostras contendo PVA + SiO<sub>2</sub>, já que a presença de nanopartículas inorgânicas tende a baixar o ponto de fusão do material híbrido. Na Figura 50 b) verifica-se a diferença na cor dos filmes sujeitos à mesma temperatura de 80 °C, quando não contêm sílica não aparece a tonalidade castanha. Assim, pode-se concluir que este é um efeito aparentemente derivado da degradação do PVA, que é potenciado pela presença das nanopartículas inorgânicas.

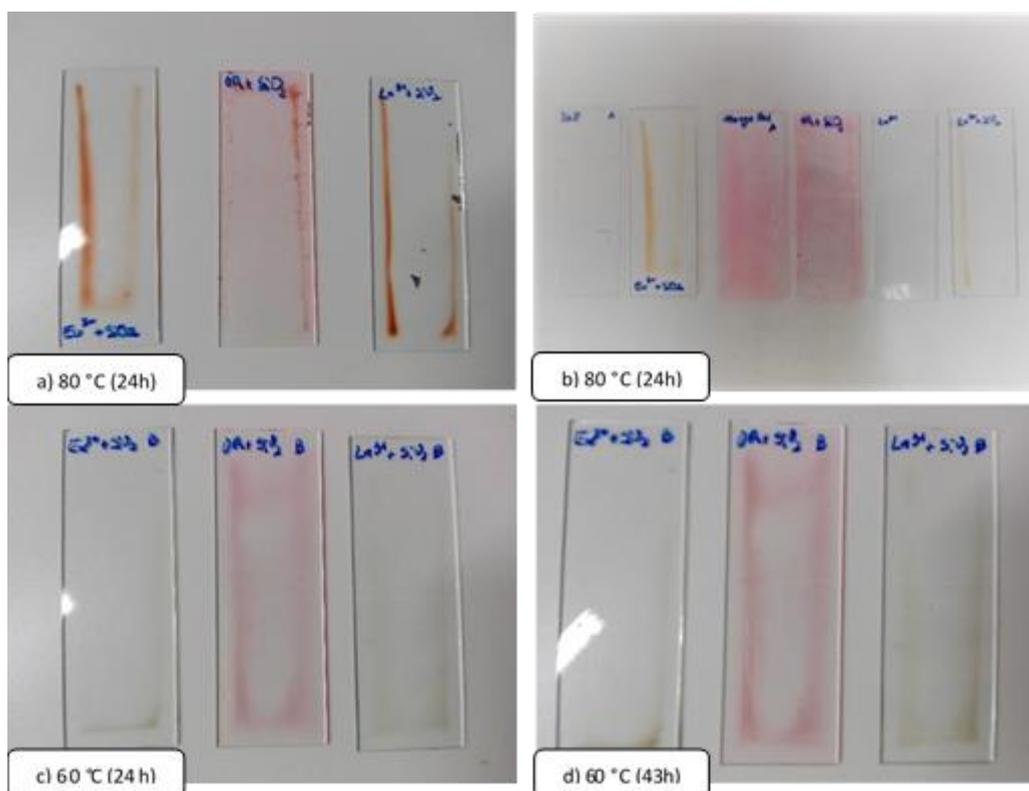


Figura 50 - Filmes de Eu<sup>2+</sup>/OR/Ln<sup>3+</sup> PVA com e sem SiO<sub>2</sub> após envelhecimento no escuro e a) 24 horas a 80 °C, b) 24 horas a 80 °C (comparação entre filmes com e sem SiO<sub>2</sub>), c) 24 horas a 60 °C e d) 43 horas a 60 °C.

Posto isto, durante os ensaios de envelhecimento os filmes de PVA e PVA + SiO<sub>2</sub> foram também avaliados por análise FTIR e espectroscopia UV-Vis NIR. É evidente a alteração do espectro FTIR das amostras de PVA com sílica após 24 h a 80 °C (Figura 51), que tendem a escurecer mais cedo e com maior intensidade de cor. Estas observações estão de acordo com a análise termogravimétrica que denota o início do processo de degradação das amostras com sílica a temperaturas inferiores a 80 °C.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

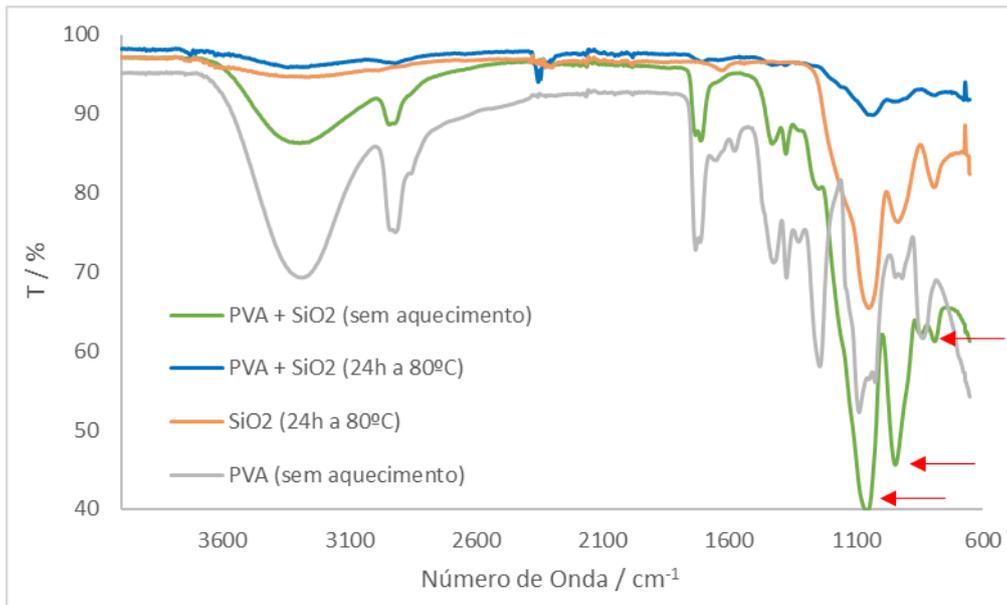


Figura 51 - Análise FTIR de filmes de PVA com e sem sílica; efeito da exposição à temperatura de 80 °C (24 h); as setas indicam a presença de sílica na matriz polimérica de PVA.

Da mesma forma, verificou-se que a transmitância dos filmes preparados sem sílica não se alterava significativamente ao longo do tempo de exposição às temperaturas de 80 e 60 °C, como pode ser visto, por exemplo, nos espectros UV-Vis-NIR de um filme preparado com o par de lantanídeos (Nd<sup>3+</sup>: Yb<sup>3+</sup>), Figura 52 e Figura 53, respetivamente.

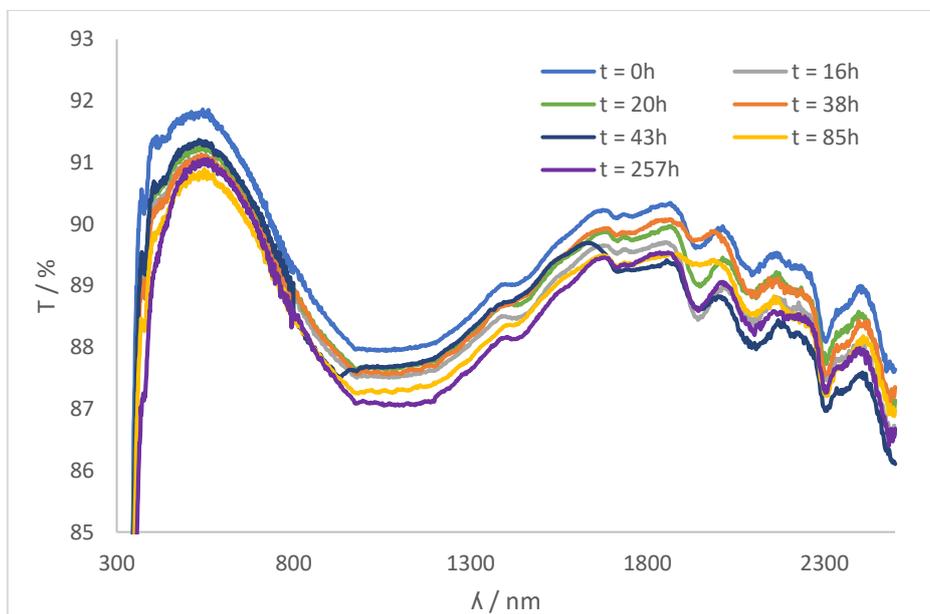


Figura 52 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de Ln<sup>3+</sup> + PVA sob uma temperatura de 80 °C ao longo do tempo.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

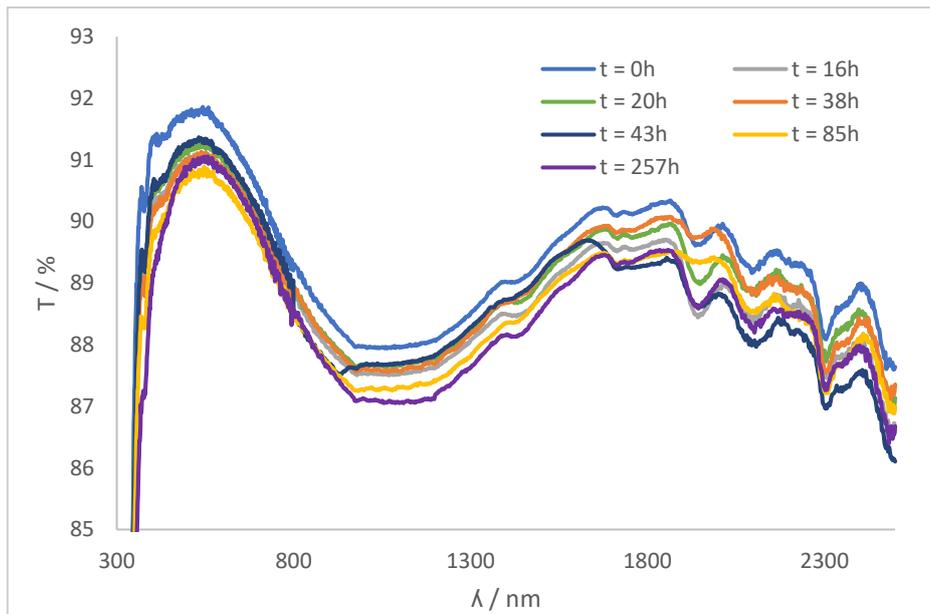


Figura 53 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de  $\text{Ln}^{3+}$  + PVA sob uma temperatura de 60 °C ao longo do tempo.

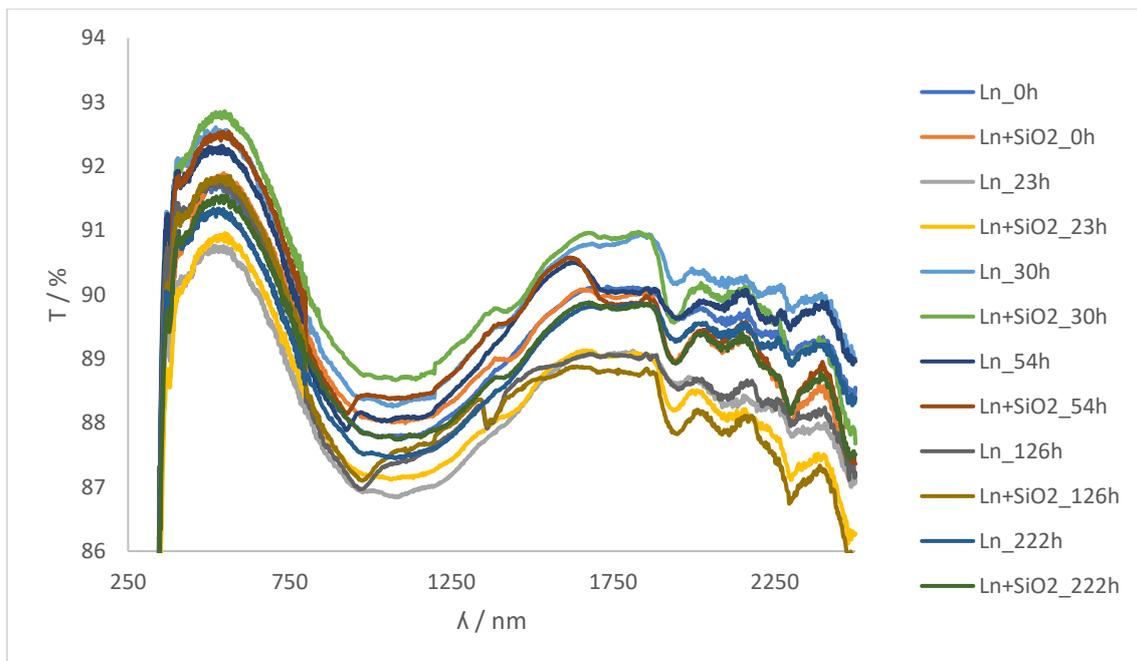


Figura 54 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de  $\text{Ln}^{3+}$  + PVA com e sem  $\text{SiO}_2$  com exposição UV ao longo do tempo.

Após toda a caracterização apresentada anteriormente que resultou dos ensaios de envelhecimento dos filmes em situações de temperatura elevada e exposição UV conclui-se que os filmes de PVA (sem sílica) podem ser usados como revestimento de vidro de janelas já que suportam temperaturas superiores a 80 °C, temperaturas estas que só em situações de clima tropical poderiam estar sujeitas. Como é possível verificar pela Figura 54 e pelos restantes espectros no anexo 2 da secção ANEXOS, suportam ainda a exposição à radiação UV, radiação emitida pelo

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

sol que provoca o envelhecimento da base onde incide, sendo que não se verificou perda de transmissibilidade dos filmes sob nem redução da eficiência da conversão energética.

#### 4.6. Revestimentos para barreira térmica

- **Sistemas DSSC – Diminuição da condutividade térmica**

Para estes sistemas foram aplicados revestimentos com a função de barreira térmica que se baseavam na diminuição da condutividade térmica ao longo da matriz polimérica através da incorporação de partículas de sílica aerogel. Para tal fizeram-se vários estudos com o objetivo de otimizar a concentração de aerogel a incorporar no sistema, tendo sido testadas concentrações de 10 e 20 % de aerogel em PMMA, e produzindo filmes com espessura de 100  $\mu\text{m}$  em substratos de vidro.

Em primeiro lugar confirmou-se através de microscopia ótica a dispersão homogênea das partículas de aerogel na matriz polimérica de PMMA para ambas as concentrações em estudo, (Figura 55). Através desta técnica, foi também possível identificar o tamanho médio das partículas de aerogel dispersas na matriz,  $d \approx 20 \mu\text{m}$ , tamanho este coincidente com o apresentado teórico (Tabela 5).

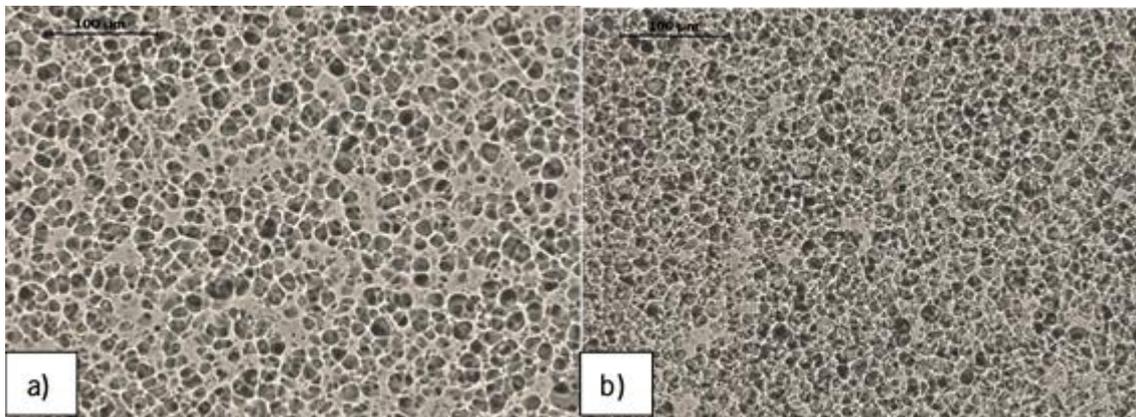


Figura 55 - Imagens obtidas por microscopia ótica de um filme de PVA preparado com diferentes concentrações de partículas de aerogel sendo a) 10 % Aerogel e b) 20 % Aerogel ambas com uma espessura de 100  $\mu\text{m}$ . Ampliação de 20 x.

Foi de extrema importância assegurar concentrações de aerogel que não influenciassem a transmitância do substrato, já que as partículas de aerogel têm cor branca e por isso em grandes quantidades resultariam em filmes opacos. Por isso, as concentrações escolhidas para o estudo foram de 10 e 20 %. As amostras preparadas foram analisadas num espectrofotômetro UV-Vis NIR

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

de forma a analisar as suas transmitâncias em comparação com o substrato sem revestimento e apenas com filme polimérico (Figura 56). Através da análise dos resultados concluiu-se que as concentrações em estudo não influenciam significativamente a transmitância do substrato.

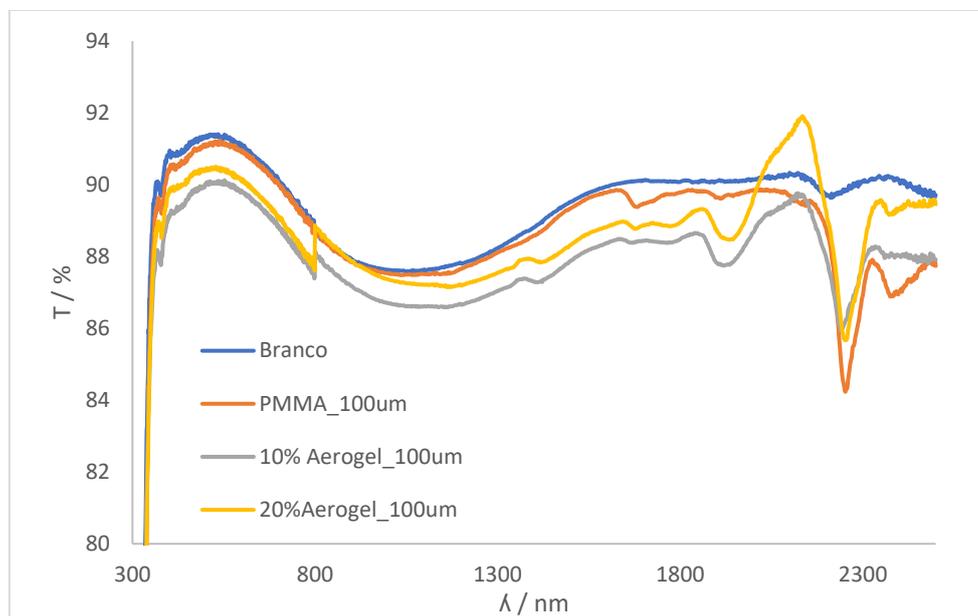


Figura 56 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR de filmes de PMMA com diferentes concentrações de aerogel.

Posto isto cada amostra preparada foi colocada na caixa de desempenho térmico desenvolvida nas instalações do CeNTI, para que fossem registados os valores da temperatura quando as amostras estavam sujeitas a uma lâmpada IR durante 2 horas. A temperatura foi monitorizada em vários pontos estratégicos (Figura 16, na secção 3.2.1 “Preparação das formulações para os revestimentos funcionais” da Metodologia) e a Figura 57 apresenta as leituras registadas pelo termopar (T93) em filmes com diferentes formulações e espessura 100  $\mu\text{m}$ . As amostras em estudo foram o vidro sem revestimento (T93\_VN); o vidro apenas com revestimento de PMMA sem aerogel (T93\_100  $\mu\text{m}$ ); vidro com revestimento de PMMA e 10 % Aerogel (T93\_10%\_100  $\mu\text{m}$ ) e, vidro com revestimento de PMMA e 20 % Aerogel (T93\_20%\_100  $\mu\text{m}$ ). É de salientar que todos os ensaios foram monitorizados com um luxímetro de forma a confirmar que a intensidade de radiação emitida pela lâmpada se mantinha constante ao longo da análise. Note-se ainda que apenas são apresentados os valores obtidos para o T93 porque ao longo do tempo de ensaio as temperaturas registadas pelos termopares T92 e T94 não mostraram diferenças significativas.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

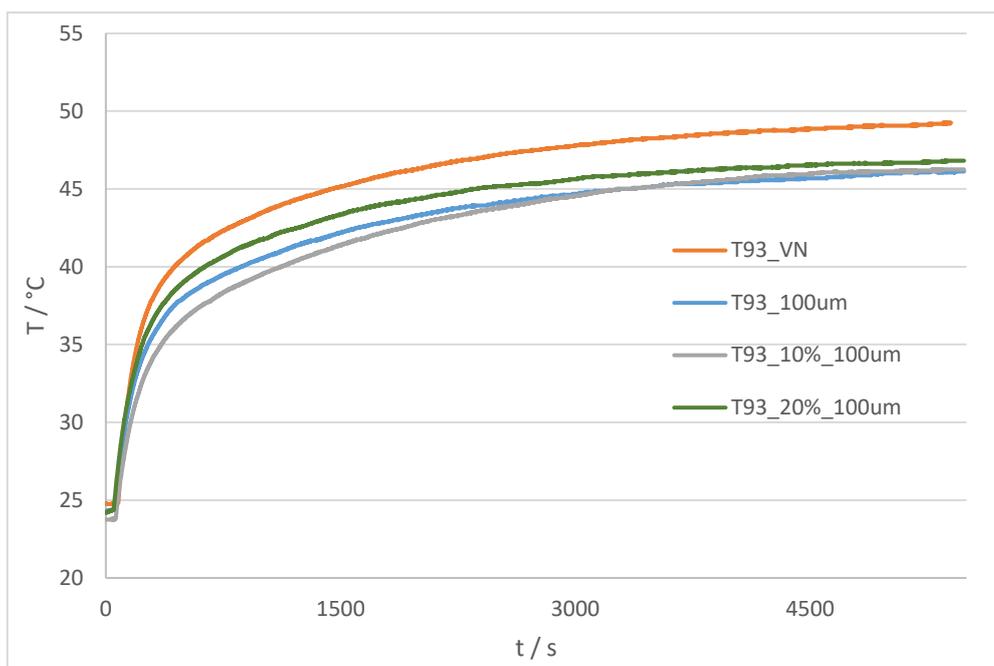


Figura 57 - Registo da temperatura ao longo do tempo do termopar T93 suspenso no interior da caixa para filmes 100 µm de espessura e diferentes concentrações de aerogel de sílica (10 % e 20 %).

Através da análise dos resultados obtidos foi possível observar que o comportamento do vidro sem revestimento (VN) difere significativamente (aproximadamente 3 °C) das restantes amostras ao longo do tempo.

Os revestimentos com aerogel de sílica não apresentaram uma variação significativa entre si para se poder distinguir qual a melhor concentração de aerogel a utilizar como barreira térmica, sendo que a presença de revestimento polimérico por si só apresentou um decréscimo da temperatura muito semelhante ao dos filmes com aerogel incorporado na mesma matriz polimérica (Figura 57). Tendo em conta a reduzida concentração de aerogel no filme polimérico (10 % e 20 %), estas partículas têm um efeito não muito significativo na condução de calor ao longo da matriz polimérica. Assim, apesar de o aerogel ser um aditivo com área superficial elevada e uma constituição extremamente porosa, a concentração testada neste trabalho não confere ao revestimento as propriedades desejadas em termos de resistência à condução de calor. Convém referir que a transmitância do vidro na região visível do espectro solar é um requisito fundamental na aplicação em estudo, o que limita a utilização de concentrações mais elevadas de aerogel.

A diferença de temperatura observada entre o vidro normal e o vidro com revestimento polimérico deve-se provavelmente à presença de uma camada extra sob o substrato que por si só reduz o fluxo de calor através do vidro. Apesar dos resultados obtidos serem inconclusivos, a aplicação do aerogel não foi dispensada porque a sua constituição extremamente porosa proporciona maior

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

difração da radiação na matriz polimérica que, tal como descrito na discussão dos resultados relativos à eficiência dos sistemas DSSC, será um fator de extrema vantagem nos sistemas em estudo. Tendo em conta estas observações, selecionou-se a maior percentagem de aerogel de sílica em estudo (20 %) para aumentar a referida difração da radiação na matriz polimérica (ver seção 4.7 “Eficiência Global das Células Solares Sensibilizadas por Corante, DSSC”).

- **Sistemas LSC - Reflexão IR**

Para os LSC, a barreira térmica fica a cargo de um segundo vidro, interior, que funciona como um regulador inteligente da climatização do edifício, porque parte da radiação IR que o atinge será refletida. Tendo em conta a aplicação destes materiais em janelas, o revestimento transparente refletor de calor deve ter elevada refletância na região NIR e IR e uma elevada transmitância na região do visível.

Como já foi referido no estado de arte referente à barreira térmica por reflexão IR, a camada de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) permite a melhoria da transmitância no espectro visível e protege a camada interna de alumínio (Al), enquanto que o revestimento de Al funciona como refletor da luz visível e como um excelente refletor de radiação infravermelha média e distante. [65]

Neste trabalho, o  $\text{TiO}_2$  e o Al foram ambos depositados sobre o substrato de vidro pela respetiva ordem  $\text{TiO}_2 - \text{Al} - \text{TiO}_2$  através da técnica de *Sputtering*. A Figura 58, representa os primeiros ensaios de *Sputtering* para a deposição do Al. Todos os filmes foram processados segundo as mesmas condições e são apenas diferenciados pelos diferentes tempos de exposição ao plasma de material evaporado (Al). Desta forma quanto maior o tempo de exposição ao Al, maior foi a quantidade de material depositado no substrato e consequentemente maior a espessura do filme.

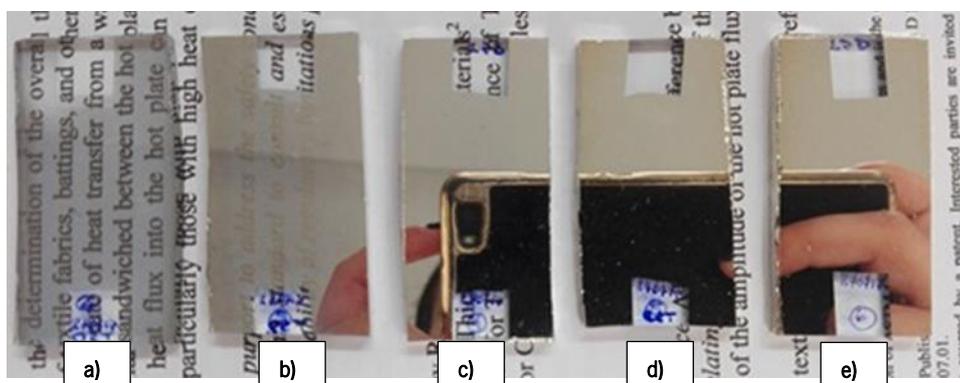


Figura 58 - Filmes de alumínio por deposição sputtering com diferentes tempos de exposição: a) 30 s; b) 60 s; c) 120 s; d) 180 s e e) 240 s.

As seguintes figuras, Figura 59 e Figura 60, representam os espectros de refletância e transmitância obtidos através da técnica de UV-Vis NIR dos filmes preparados apenas com alumínio. Através da

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

análise dos espectros concluiu-se que com o aumento do tempo de exposição e consequente deposição de maior quantidade de alumínio, resultaram revestimentos com maiores percentagens de reflexão da radiação ao longo de todo o espectro, e com menor transmitância, o que não são de todo características favoráveis para a integração em janelas.

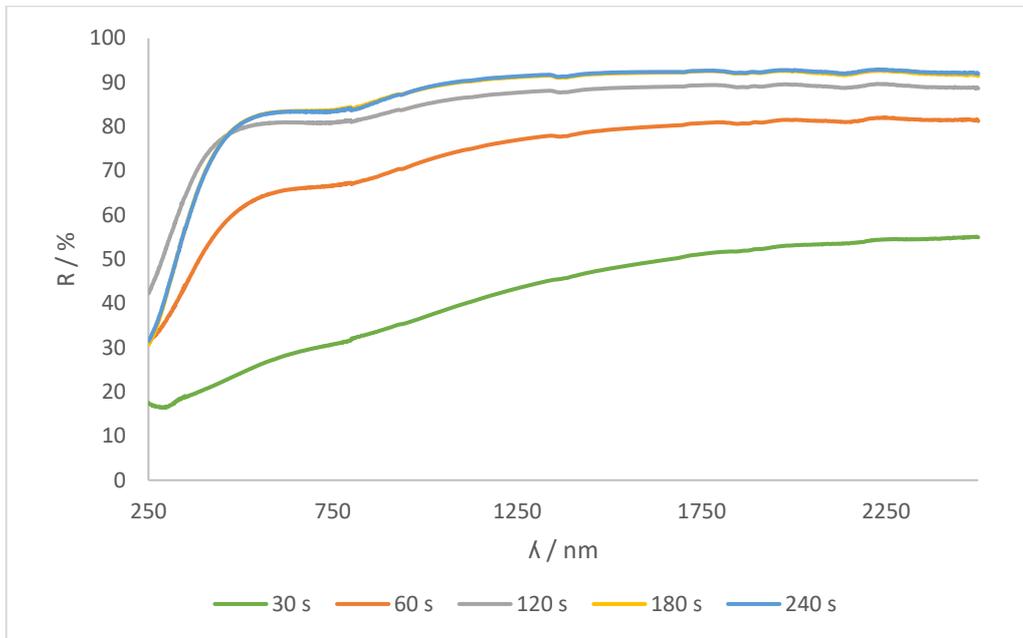


Figura 59 - Espectros de refletância dos filmes de Al com os diferentes tempos de exposição.

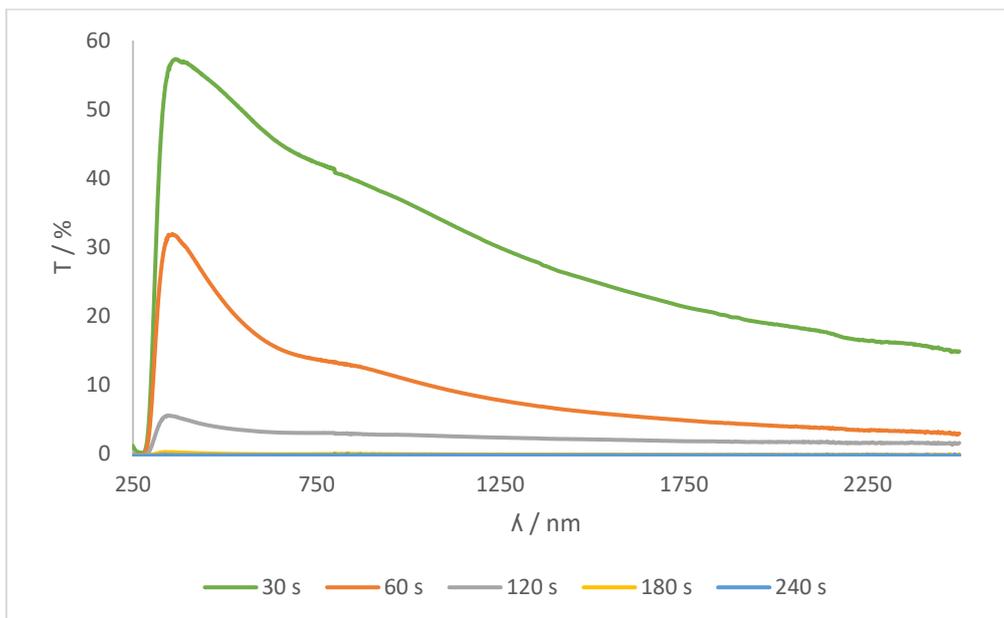


Figura 60 - Espectros de transmitância dos filmes de Al com os diferentes tempos de exposição.

Posto isto, considerando os resultados anteriores, o filme de alumínio depositado com 30 segundos de exposição foi o procedimento escolhido para continuar estes estudos, já que foi a

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

amostra que apresentou valores de refletância e transmitância mais próximos do esperado. Com uma reflexão na zona do IR de aproximadamente 55 %, mantendo uma transmitância de quase 60 % na gama do visível. Seguidamente esta amostra foi caracterizada quanto à espessura do filme de Al depositado, num perfilómetro (Figura 61). Verificou-se que a película de Al com 30 segundos de exposição resulta num filme de espessura média de  $12,39 \pm 3,44$  nm.

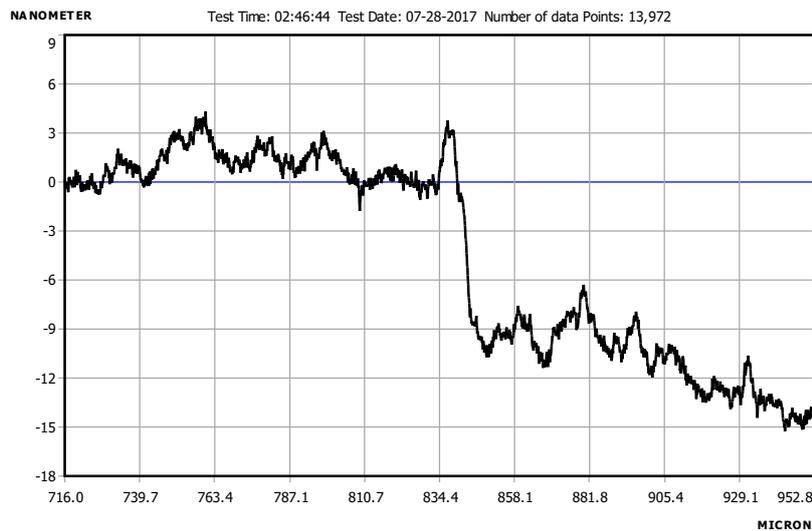


Figura 61 - Determinação da espessura do filme de alumínio (30 segundos de exposição na câmara de *Sputtering*).

O passo seguinte baseou-se na deposição do  $\text{TiO}_2$  e Al em multicamada, segundo o esquema  $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{TiO}_2$ , considerando um tempo de deposição do Al de 30 segundos, de forma a aumentar os respetivos valores de reflexão IR e transmitância no visível.

A Figura 62, realizada no dia 31.07.2017 mostra o aspeto resultante da deposição desta combinação  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$  por *Sputtering*, e nas Figura 63 e Figura 64 é feita a caracterização destas amostras quanto à sua refletância e transmitância por análise UV Vis NIR, respetivamente.

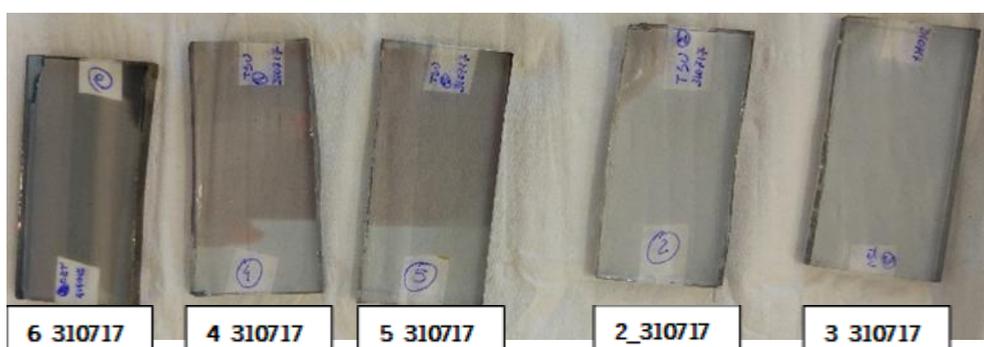


Figura 62 - Deposição das camadas de  $\text{TiO}_2$ , Al e  $\text{TiO}_2$  respetivamente por *Sputtering*.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

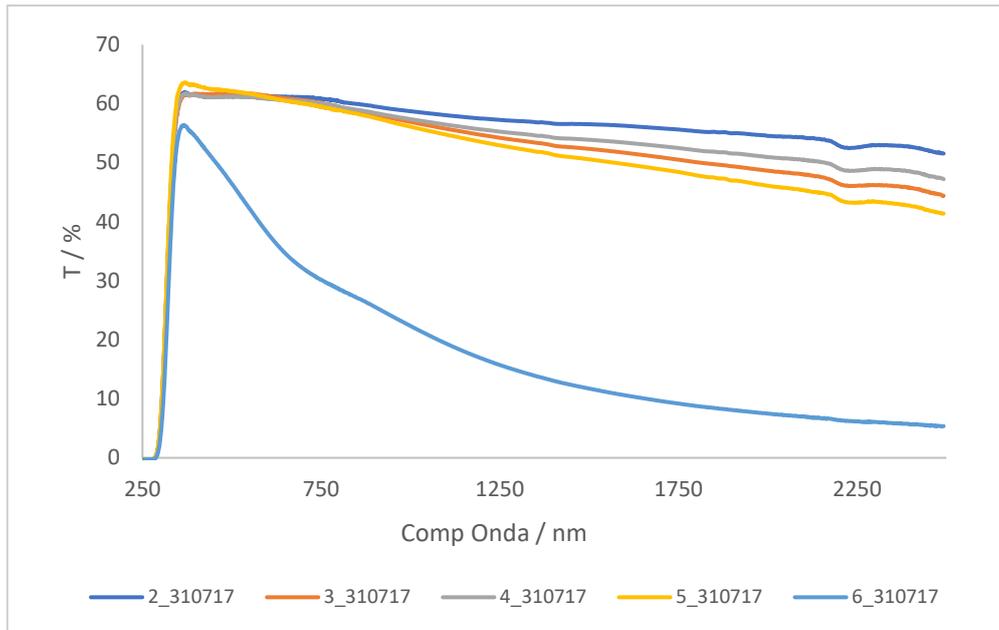


Figura 63 - Espectros de transmitância dos filmes depositados de  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ .

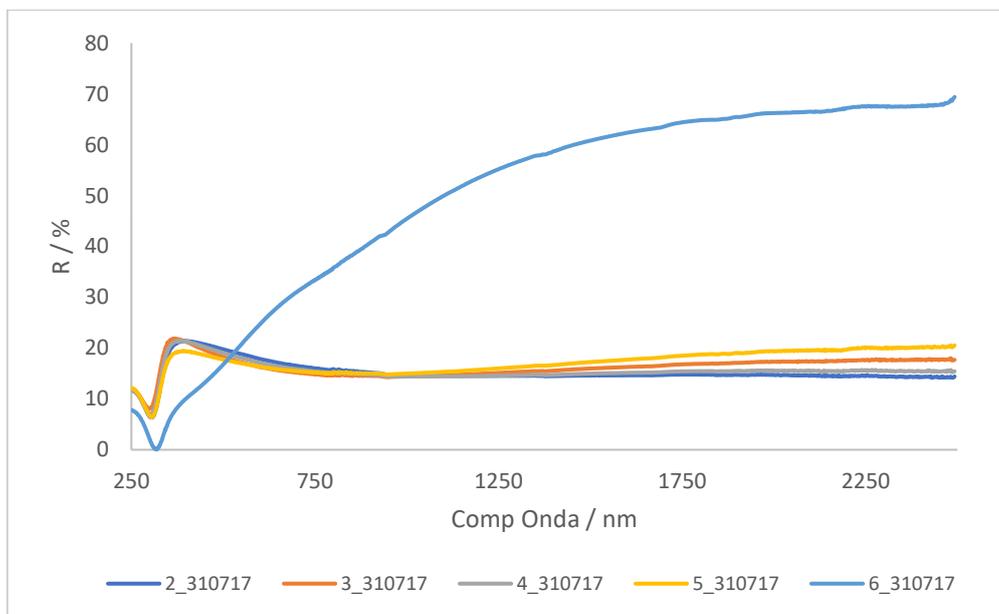


Figura 64 - Espectros de refletância dos filmes depositados de  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ .

Através de uma análise da Figura 62 é possível verificar que existe uma diferença considerável entre a amostra 6\_310717 e as restantes amostras. Quando analisados os espectros UV Vis NIR esta diferença é confirmada, já que é visível uma enorme diferença entre os espectros %T e %R da amostra 6\_310717 comparativamente às outras amostras. Estas também foram caracterizadas relativamente à espessura, num perfilómetro, que indicou uma espessura total do filme na ordem dos 50 nm no caso das amostras de maior transmitância (2\_310717; 3\_310717; 4\_310717; 5\_310717) e uma espessura de 60 nm para a amostra mais escura (6\_310717). É de salientar que o procedimento usado para a deposição das três camadas foi igual para as cinco amostras e

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

por isso pensa-se ter ocorrido um desvio nos parâmetros do procedimento no momento de deposição da amostra 6\_310717.

Tendo em conta que os espectros resultantes das amostras 2 a 5 seguiram o padrão do  $TiO_2$  (refletância baixa e transmitância elevada) pensa-se que a falha estará provavelmente na quantidade de Al que foi depositado. Para além de haver um aumento na espessura da amostra 6 (mais 10 nm) o que indica maior quantidade de material depositado, verifica-se um comportamento padrão relativamente às curvas de refletância e transmitância semelhante ao das amostras que contêm apenas alumínio, como no estudo anterior (Figura 59 e Figura 60).

Seguidamente tentou-se replicar a amostra 6 numa nova deposição por *Sputtering* que resultou nas amostras referentes à Figura 65. Novas análises UV Vis NIR foram também realizadas de forma a comparar os valores %T e %R (Figura 66 e Figura 67, respetivamente).

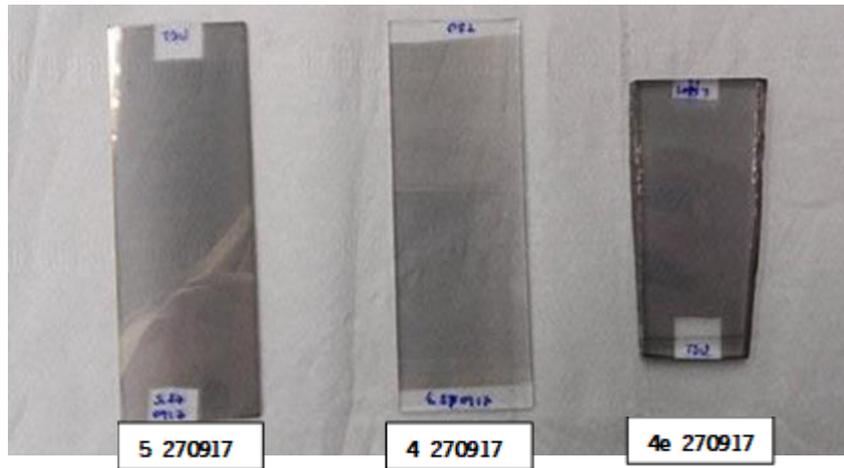


Figura 65 - Deposição das camadas de  $TiO_2$ , Al e  $TiO_2$  respetivamente por *Sputtering* segundo o procedimento da amostra 6\_310717. (sendo a sigla e de espessura – trata-se de um vidro mais espesso).

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

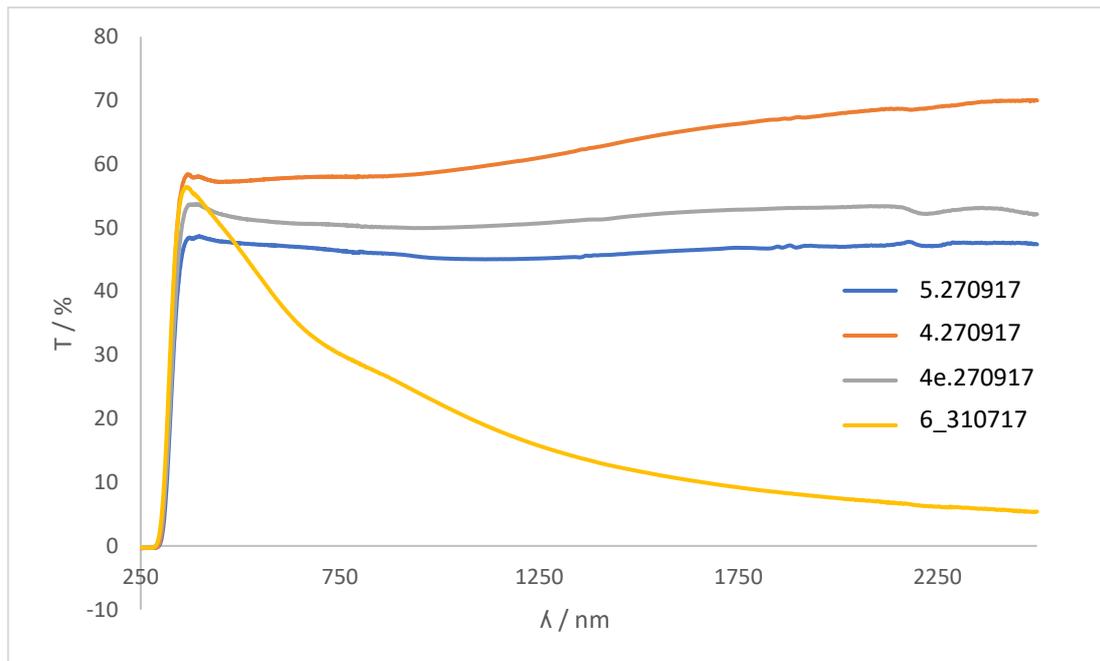


Figura 66 - Espectros de transmitância dos filmes depositados de  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$  segundo o procedimento da amostra 6\_310717.

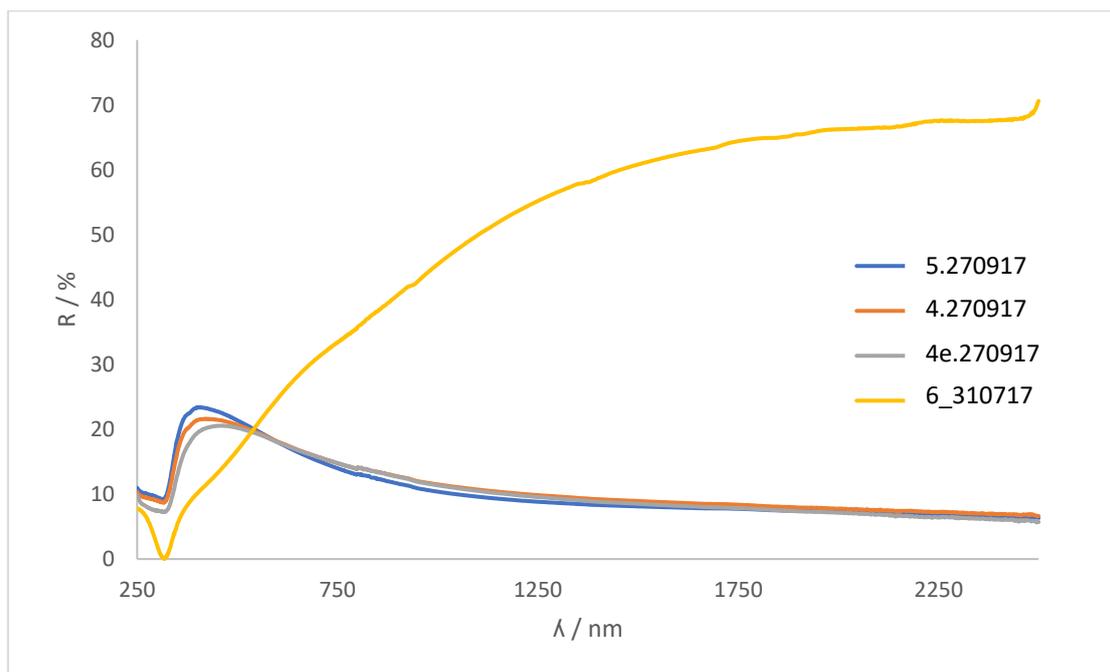


Figura 67 - Espectros de refletância dos filmes depositados de  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$  segundo o procedimento da amostra 6\_310717.

Através da análise dos espectros de refletância e transmitância, verificou-se que as novas amostras não resultaram como era de esperar, sendo que as curvas %R e %T variaram bastante relativamente às da amostra 6\_310717.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

As novas amostras foram também caracterizadas quanto à sua espessura através da técnica de perfilometria (Figura 68), verificando-se uma espessura média de  $68,57 \pm 11,46$  nm, provando também a diferença comparativamente à amostra 6\_310717 (60 nm).

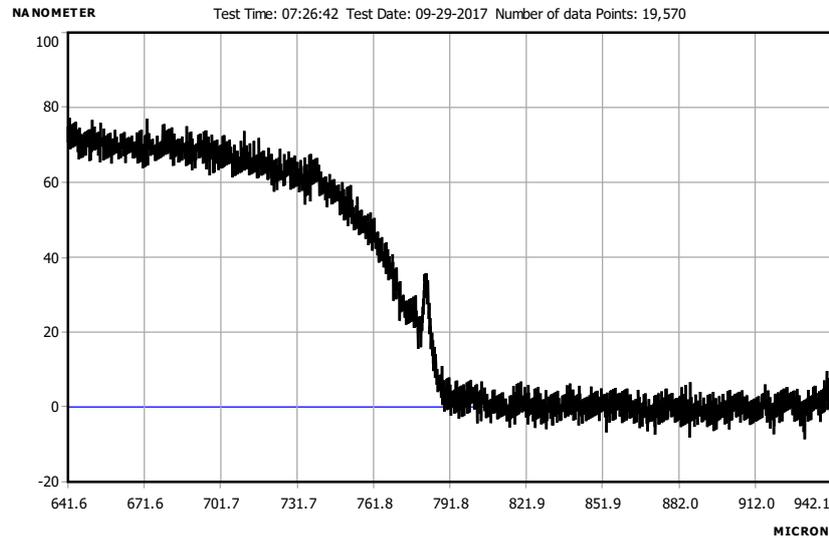


Figura 68 - Determinação da espessura do filme de  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$  depositado por *Sputtering* (ensaio 5.270917).

Posto isto, seria de enorme importância realizar análises de difração de raio-X de forma a confirmar os materiais que estão a ser depositados nestas amostras. Um breve estudo sobre o trabalho de Posadowski revelou a possibilidade de ocorrer contaminação dos alvos sempre que o vácuo não é programado de forma adequada, permitindo a existência de oxigênio em quantidades excessivas capazes de contaminar o alvo e por isso do material a ser depositado, sendo que pode ser este o fator pelo qual não foi possível acertar com a receita de Al. [84]

A deposição das três camadas ( $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ ) do ensaio 270917 também foi realizada em vidro *ultra-clear* de 15 x 15 cm, de forma a ser integrado como vidro duplo nos protótipos de concentradores solares. Sendo assim, fez-se o estudo deste filme como barreira térmica realizando ensaios na câmara térmica usada anteriormente para caracterizar os filmes de PMMA/aerogel de  $\text{SiO}_2$  (Figura 69). Este ensaio foi monitorizado com um luxímetro de forma a confirmar que a intensidade de radiação emitida pela lâmpada se mantinha constante ao longo da análise.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS



Figura 69 - Amostra de  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$  obtida no dia 27.09.2017 por deposição *Sputtering* em substrato de vidro de 15 x 15 cm.  
Colocação da amostra na caixa de avaliação de conforto térmico.

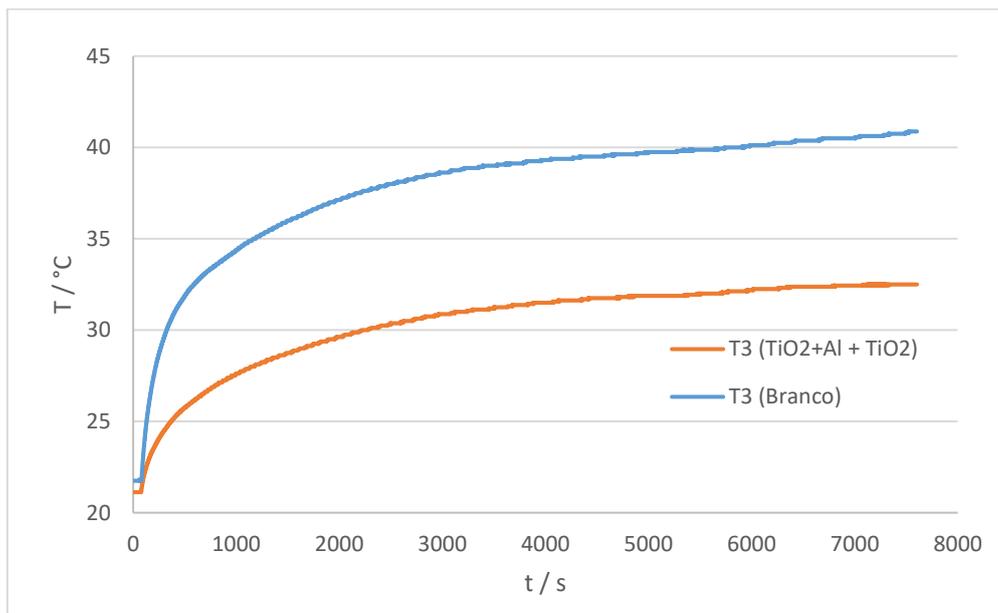


Figura 70 - Registo da temperatura ao longo do tempo do termopar T93 (suspenso no interior da caixa) para o vidro 15 x 15 cm com revestimento de  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2$ \_270917.

Após a análise do presente comportamento térmico, Figura 70, pode-se concluir que esta amostra funcionou como barreira térmica, tendo em conta que se verificou decréscimo da temperatura interna da caixa na ordem dos 10 °C.

Após uma análise do espectro de emissão da lâmpada IR em estudo, apresentado na Figura 17 da secção 3.2.1” Preparação das formulações para os revestimentos funcionais” da Metodologia, verifica-se que apesar de o seu pico de emissão no IR ocorrer aos 1100 nm ela emite a partir dos

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

600 nm, região em que a amostra em estudo reflete cerca de 20 %. Por este motivo é de esperar que a temperatura interna da caixa seja inferior à esperada já que a zona espectral em que ela reflete coincide com toda a gama de emissão da lâmpada.

Com isto, pode-se concluir que a formulação  $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{TiO}_2_{270917}$  é aplicável ao método de barreira térmica nos sistemas LSC, já que apresenta as características mínimas de refletância e transmitância que garantem a redução da temperatura interna do edifício bem como a transmitância mínima para integrarem um substrato de vidro com aplicação em janelas.

## 4.7. Eficiência Global das Células Solares Sensibilizadas por Corante, DSSC

As tabelas seguintes apresentam todos os parâmetros calculados referentes aos sistemas DSSC construídos com as diferentes formulações de revestimentos funcionais. A descrição de cada parâmetro encontra-se descrita anteriormente na secção 1.4.1 “Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC)” do Enquadramento.

Na tabela seguinte, Tabela 14, encontra-se o registo dos parâmetros de eficiência de células solares sem qualquer revestimento, sendo por isso consideradas as células de referência.

Tabela 14 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas de referência para os sistemas DSSC em estudo.

Referência	Voc (V)	Jsc (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
ref 1	0,730	17,00	0,223	2,77
ref 2	0,717	16,70	0,297	3,56
ref 3	0,716	15,33	0,265	2,91
<b>média</b>	<b>0,721</b>	<b>16,345</b>	<b>0,262</b>	<b>3,078</b>
<b>desvio padrão</b>	<b>0,008</b>	<b>0,888</b>	<b>0,037</b>	<b>0,422</b>

Como resultados médios de referência tem-se 0,721 V de potencial de circuito aberto (Voc); 16,345 mA.cm<sup>-2</sup> de densidade de corrente de curto-circuito (Jsc), 0,480 de fator de preenchimento da célula (FF) e 3 % de eficiência global da célula, que como o nome indica depende de todos os parâmetros anteriormente mencionados (equação 7, secção 1.4.1 “Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC)” do Enquadramento).

O valor FF também é um valor calculado e consiste na razão da potência máxima (Pm) obtida relativamente ao produto da tensão de circuito aberto (Voc) e à corrente de curto-circuito (Isc),

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

sendo por isso uma característica da curvatura I-V da célula solar. Esta, em condições ideais é quadrática e nesse caso o FF teria o valor teórico 1 [85]. Os parâmetros que afetam os fatores de preenchimento são vários, sendo que a resistência em série da célula solar,  $R_s$ , traduz a resistência das diferentes camadas semicondutoras da célula, para além dos contatos dos semicondutores metálicos, que depende das características intrínsecas dos materiais e do processo de montagem da célula [86]. Com isto pode-se concluir que o valor de FF depende das perdas óticas e eletrônicas ao longo do processo de conversão da célula. O procedimento de montagem das DSSCs apresentado na metodologia é um processo bastante complexo que usa diversos materiais com tempos de vida muito curtos, como por exemplo o corante, o eletrólito líquido, os contactos elétricos, sendo que todos são fatores que influenciam o valor de FF, como observado pela análise dos diferentes valores obtidos neste estudo.

Na Tabela 15 são apresentadas duas células de referência em que foram aplicados revestimentos de base polimérica de maneira a estudar a influência dos revestimentos sem os compostos funcionais em estudo.

Tabela 15 - Parâmetros calculados par duas DSSCs de referência, ref 2 e ref 3, com aplicação dos filmes poliméricos em estudo, PVA + H<sub>2</sub>O e PMMA + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, respetivamente.

Amostra	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
ref 2 + PVA	0,716	14,85	0,346	3,68
ref 3 + PMMA	0,719	13,34	0,273	2,62

Por análise da tabela acima, verifica-se que apesar do procedimento de montagem das células ser o mesmo, estas apresentam valores significativamente distintos de densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) e de fator de preenchimento (FF). O primeiro parâmetro diminuiu em ambos os casos com a adição de filme polimérico. Como é possível verificar pelos espectros UV Vis, Figura 71, a presença de ambos os revestimentos poliméricos sobre o substrato de vidro fez diminuir a sua transmitância, sendo espectável uma conseqüente diminuição na densidade da corrente elétrica já que um aumento da barreira faz diminuir o fluxo de radiação que a atravessa [87].

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
 PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

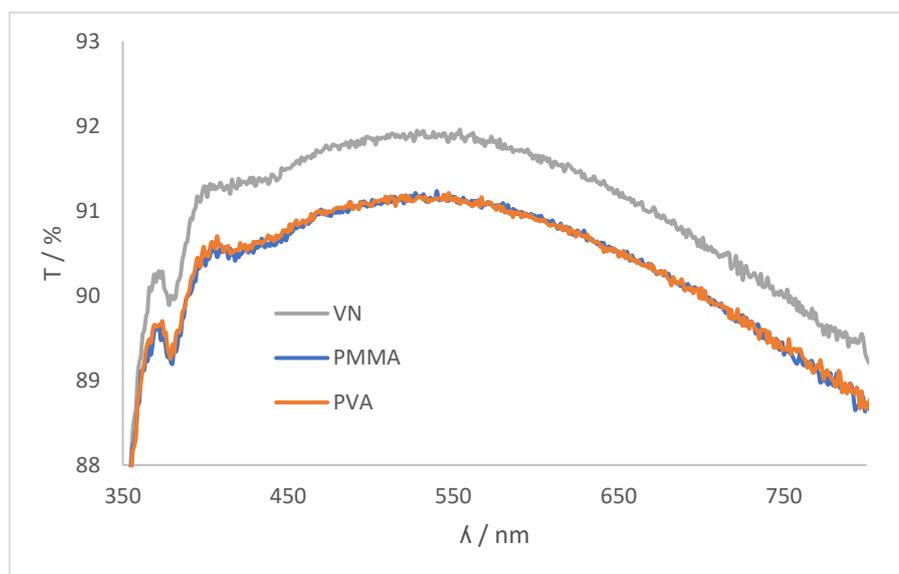


Figura 71 - Espectros de transmitância dos filmes poliméricos com PVA e PMMA em comparação com o vidro sem revestimento (VN).

Nas seguintes tabelas (Tabela 16 a Tabela 20) são apresentados os resultados dos sistemas com os compostos luminescentes inseridos nos revestimentos poliméricos.

Tabela 16 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas com a formulação 10%YB + PVA + H<sub>2</sub>O.

YB + PVA	V <sub>∞</sub> (V)	J <sub>∞</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
Cel 1	0,720	15,23	0,489	5,37
Cel 3	0,714	14,99	0,493	5,27
Cel 4	0,714	16,11	0,459	5,28
<b>Média</b>	<b>0,716</b>	<b>15,444</b>	<b>0,480</b>	<b>5,307</b>
<b>desvio padrão</b>	<b>0,004</b>	<b>0,591</b>	<b>0,018</b>	<b>0,055</b>
<b>Efeito YB (%)</b>				<b>44,21</b>

Tabela 17 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas com a formulação 10%YB + PVA + H<sub>2</sub>O.

YB + PMMA + Aerogel	V <sub>∞</sub> (V)	J <sub>∞</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
Cel 5	0,719	15,32	0,412	4,54
Cel 6	0,711	13,07	0,460	4,27
Cel 7	0,706	16,50	0,409	4,76
<b>média</b>	<b>0,712</b>	<b>14,964</b>	<b>0,427</b>	<b>4,523</b>
<b>desvio padrão</b>	<b>0,007</b>	<b>1,745</b>	<b>0,029</b>	<b>0,243</b>
<b>Efeito YB + Aerogel (%)</b>				<b>72,55</b>

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

Tabela 18 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas com as formulações (100%Eu<sup>3+</sup> + PVA + H<sub>2</sub>O) + (PMMA + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

<b>Eu<sup>3+</sup>+ PVA + PMMA</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
Cel 9	0,699	16,24	0,407	4,62
Cel 10	0,683	14,10	0,460	4,43
Cel 12	0,772	12,15	0,474	4,45
<b>Média</b>	<b>0,718</b>	<b>14,163</b>	<b>0,447</b>	<b>4,501</b>
<b>desvio padrão</b>	<b>0,048</b>	<b>2,046</b>	<b>0,035</b>	<b>0,107</b>
	<b>Efeito Eu<sup>3+</sup> (%)</b>			<b>4,45</b>

Tabela 19 - Parâmetros calculados para um conjunto de três réplicas com as formulações (100%Eu<sup>3+</sup> + PVA + H<sub>2</sub>O) + (20% Aerogel + PMMA + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

<b>Eu<sup>3+</sup>+ PVA + 20% Aerogel + PMMA</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
Cel 13	0,716	15,06	0,482	5,19
Cel 15	0,682	13,98	0,469	4,47
Cel 16	0,678	18,13	0,419	5,14
<b>Média</b>	<b>0,690</b>	<b>15,153</b>	<b>0,459</b>	<b>4,935</b>
<b>desvio padrão</b>	<b>0,017</b>	<b>2,093</b>	<b>0,028</b>	<b>0,404</b>
	<b>Efeito Aerogel (%)</b>			<b>9,63</b>

Tabela 20 - Parâmetros calculados para um conjunto de duas réplicas com as formulações (PVA + H<sub>2</sub>O) + (20% Aerogel + PMMA + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

<b>Amostra</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>η (%)</b>
Cel 17	0,711	12,62	0,495	4,44
Cel 18	0,705	14,95	0,475	5,01
<b>Média</b>	<b>0,708</b>	<b>13,781</b>	<b>0,485</b>	<b>4,725</b>
<b>desvio padrão</b>	<b>0,004</b>	<b>1,649</b>	<b>0,014</b>	<b>0,407</b>

Após uma análise global dos resultados verifica-se que a presença de aerogel aumentou a densidade de corrente nos sistemas onde foi incluído. Como já foi referido o aerogel possui uma estrutura extremamente porosa, com uma fração muito elevada de ar na sua composição. Desta maneira admitiu-se que o índice de refração do aerogel é muito próximo de 1 (índice de refração do ar) e por isso inferior ao do polímero em que se encontra disperso (índice de refração do PMMA

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

é de 1,49). Em situações de contacto entre materiais com diferentes índices dá-se o fenómeno de reflexão total, ou seja, a luz é mantida no PMMA através de reflexão interna total, fazendo com que haja um aumento da dispersão da radiação ao longo do guia de onda e promovendo assim uma melhor interação dos fotões com as partículas luminescentes. [81]

A Tabela 16 demonstra um aumento de 44,21 % na eficiência média da célula na presença de YB quando comparada com a célula revestida apenas com polímero (ref 2 + PVA). Este efeito, apesar de referente à eficiência global deve-se principalmente ao aumento da densidade da corrente como é possível acompanhar pela Figura 72. Nesta, a descida da corrente na presença de revestimento polimérico deve-se à diminuição da transmitância como já foi demonstrado anteriormente na Figura 71, contudo é possível verificar o aumento da densidade de corrente com a introdução do luminóforo (YB).

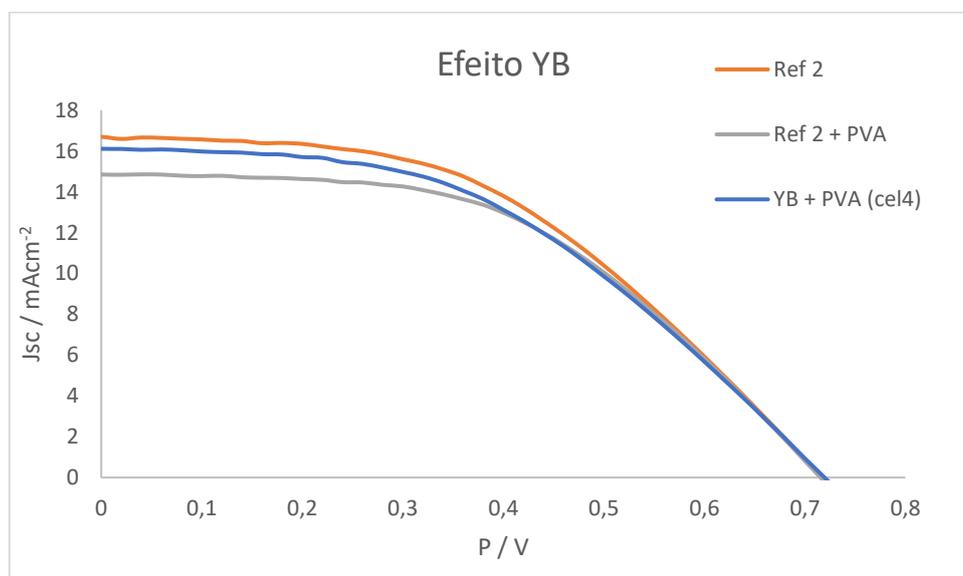


Figura 72 - Curva I-V demonstrando o efeito da adição de YB à matriz polimérica de PVA usada como revestimento de DSSCs.

Sabendo que o Yellow Blue tem um pico de emissão aos 468 nm, e sendo este um valor muito próximo da zona de absorção máxima do corante presente na célula, o Ruténio N719 (500 – 550 nm), está dentro da zona de potencial 1 do mesmo (400 – 500 nm) – Tabela 12, secção 4.4 “Incorporação de partículas luminescentes na matriz polimérica” da Discussão e Tratamento de Resultados. Desta forma, é expectável um aumento da fração de radiação que é convertida no semiconductor dopado com corante já que há uma sobreposição das zonas de emissão do luminóforo e de absorção do corante da célula solar. Por outras palavras, a presença do YB

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

potencia a quantidade de fótons absorvidos pelo corante e a conversão desses fótons em energia elétrica.

Na Tabela 17, referente à utilização de aerogel de sílica com o YB, este efeito aumentou para 72,55 % porque como já foi referido a presença de aerogel aumenta a reflexão interna total da radiação no guia de onda e por isso dá-se uma maior interação da radiação com as partículas de aerogel de sílica. Este fenómeno potencia a difração da radiação e, conseqüentemente, a absorção e conversão de fótons de maior energia (*downconversion*) em eletrões.

As formulações com európio, Tabela 18 e Tabela 19, foram aplicadas com o revestimento de barreira térmica sobreposto, ao contrario das de Yellow Blue que tinham na sua composição o aerogel incorporado. Verificou-se que com este esquema de revestimento, em dupla camada, a radiação pode ficar parcialmente bloqueada entre os filmes, mesmo tratando-se de filmes poliméricos em que os polímeros têm índices de refração bastante idênticos (Tabela 2). Concluiu-se assim que a aplicação de dois revestimentos sobrepostos não produz o mesmo resultado que pelo uso de uma formulação única, observando-se apenas um ligeiro aumento da eficiência das DSSCs em resultado do aumento da densidade de corrente média (de 13,781 mA.cm<sup>-2</sup> para 15,153 mA.cm<sup>-2</sup>), apesar da redução do FF de 0,485 para 0,459. Para estas formulações obteve-se um aumento da eficiência média de apenas 4,45 % pelo uso de Eu<sup>3+</sup>, comparativamente aos dois revestimentos que apenas continham a base polimérica (PVA e PMMA), representados na Tabela 20. É importante referir que apesar das perdas óticas que possam eventualmente ocorrer pelo uso de duas camadas de polímero, observou-se um aumento da densidade de corrente ao usar o Eu<sup>3+</sup> como agente de *downconversion* da radiação, comparativamente às restantes formulações (Figura 73).

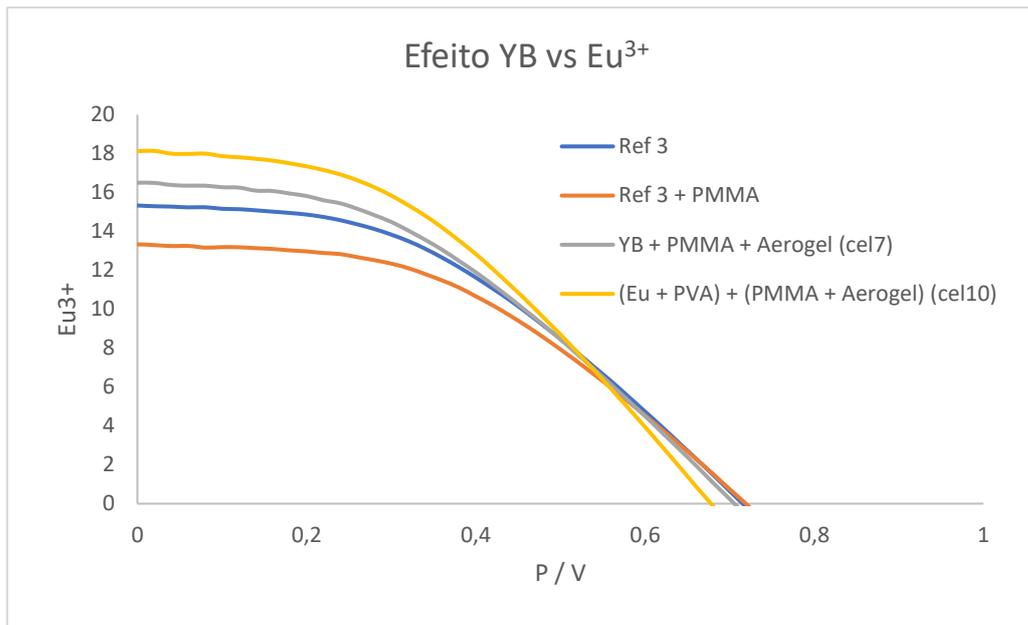


Figura 73 - Curva I-V demonstrando o efeito da adição de YB e  $\text{Eu}^{3+}$  à matriz polimérica usada como revestimento de DSSCs.

Isto acontece porque o európio emite os seus elétrons num comprimento de onda máximo de 593 m, região esta que se encontra na zona de potencial 2 do corante presente na célula, o ruténio N719, Tabela 12, resultando num aumento de absorção espectral da radiação por parte da célula e num aumento consecutivo da quantidade de radiação que é convertida em energia elétrica.

#### 4.8. Eficiência Global dos Concentradores Solares Luminescentes, LSC

As tabelas 21 e 22 apresentam os parâmetros calculados referentes aos sistemas LSC construídos com as diferentes formulações em estudo. A descrição de cada parâmetro encontra-se descrita anteriormente na secção 1.4.2 “Concentradores Solares Luminescentes (LSC)” do Enquadramento. É importante realçar que nestes estudos não foi possível realizar réplicas das amostras devido a problemas técnicos no decorrer da análise, tendo-se obtido os valores correspondentes a apenas uma amostra representativa de cada formulação. Um trabalho futuro passaria por repetir estas leituras com no mínimo 3 réplicas de cada formulação de maneira a validar de forma apropriada os resultados aqui apresentados.

Tabela 21 - Parâmetros calculados para a célula de silício monocristalina como adquirida ao fornecedor e para uma de referência só com metade da sua área em funcionamento, tal como é usada após montagem do sistema LSC.

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

Amostra	Voc (V)	Jsc (mA.cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
mc-Si	0,6438	49,41	0,670	21,31
Ref	0,5979	12,58	0,665	5,00

Através da análise da Tabela 21, verificou-se elevada proximidade com os dados fornecidos pelo fabricante (Tabela 10). Tanto o potencial como a densidade da corrente foram ligeiramente superiores aos tabelados, mas o fator de preenchimento foi muito provavelmente superior já que fez baixar ligeiramente a eficiência global da célula que seria de 22 %. Segundo a presente análise foi convertida 21,31 % da radiação que atingiu a célula em energia elétrica.

Contudo foi necessário averiguar qual seria o valor de referência para o presente estudo já que apenas metade da célula estava em funcionamento (exposta a radiação) quando incorporada no sistema LSC. Esta análise resultou nos valores correspondentes a ‘Ref’ sendo a eficiência global desta célula de 5 % passando a ser este o valor de referência como eficiência máxima das seguintes células em estudo.

Tabela 22 - Parâmetros calculados para um conjunto de várias referências para os sistemas LSC em estudo.

Amostra	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
Vidro	0,508	1,82	0,625	<b>0,58</b>
10% PVA (H <sub>2</sub> O)	0,496	1,49	0,611	<b>0,45</b>
10% PVA (H <sub>2</sub> O) + PMMA	0,516	2,03	0,631	<b>0,66</b>
10% PVA (H <sub>2</sub> O) + SiO <sub>2</sub>	0,517	2,32	0,638	<b>0,76</b>
10% PVA (H <sub>2</sub> O) + SiO <sub>2</sub> + PMMA	0,527	2,13	0,644	<b>0,72</b>

A montagem do vidro sem revestimento com a célula ‘Ref’ resultou numa descida drástica na eficiência global da célula para 0,58 %, sendo a densidade de corrente o parâmetro responsável por esta descida. Isto acontece devido a todos os passos que englobam o processo de montagem deste sistema previamente à sua utilização, sendo um procedimento muito minucioso como descrito anteriormente na secção 3.2.3 “Construção dos LSCs” da Metodologia.

Por sua vez a aplicação dos revestimentos poliméricos demonstrou ser na maioria dos casos um fator de aumento da densidade de corrente bem como da respetiva eficiência global do sistema. Isto deve-se ao facto de ambos os polímeros servirem de guia de onda e por isso canalizam uma

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

maior quantidade de luz para o vidro que por sua vez potencia a condução da radiação até à célula solar colocada no perímetro do LSC. Posto isto, verifica-se que, na maioria dos casos, a presença de sílica na matriz polimérica beneficiou os resultados, pelo aumento ligeiro da densidade de corrente e, conseqüentemente, da eficiência global do sistema LSC + célula fotovoltaica. Isto acontece já que a presença de sílica aumenta a difração da luz ao longo da matriz polimérica devido ao baixo índice de refração que lhe é característico. [88]

Tabela 23 - Parâmetros calculados para os sistemas LSC com os diferentes luminóforos em estudo, Orange Red, Yellow Green e Yellow Blue.

Amostra	Voc (V)	Jsc (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
10% OR + 10% PVA (H <sub>2</sub> O)	0,576	5,45	0,694	2,18
10% OR + 10% PVA (H <sub>2</sub> O) + SiO <sub>2</sub>	0,558	4,55	0,676	1,72
10% YG + 10% PVA (H <sub>2</sub> O)	0,519	2,29	0,633	0,75
10% YB + 10% PVA (H <sub>2</sub> O)	0,560	4,31	0,670	1,62

Tabela 24 - Parâmetros calculados para os sistemas LSC com os diferentes lantanídeos em estudo, o par neodímio e itérbio e o európio.

Amostra	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
100% Nd:Yb + 10% PVA (H <sub>2</sub> O) + PMMA	0,548	3,63	0,666	1,32
100% Nd:Yb + 10% PVA(HCl) + PMMA	0,525	2,69	0,643	0,91
100% Nd:Yb + 10% PVA (HCl) + PMMA + SiO <sub>2</sub>	0,541	3,00	0,656	1,06
100% Eu <sup>3+</sup> + 10% PVA (H <sub>2</sub> O) + PMMA	0,531	2,64	0,646	0,91
100% Eu <sup>3+</sup> + 10% PVA (HCl) + PMMA + SiO <sub>2</sub>	0,527	2,33	0,642	0,79

Foi já referido na secção 3.2.1 “Preparação das formulações para os revestimentos funcionais” da Metodologia na Figura 6, a célula fotovoltaica de silício monocristalino em utilização nestes sistemas possui uma região de absorção máxima superior a 90 % de 400 e 900 nm, tendo uma zona de sensibilidade espectral mais alargada, dos 300 aos 1100 nm. Com isto, a presença dos luminóforos e dos lantanídeos provoca um aumento na quantidade de radiação que chega até à célula absorvendo e emitindo a radiação de acordo com o intervalo de potencial da célula fotovoltaica e por este motivo é que se verifica um aumento na densidade de corrente de cada um comparado com os seus padrões respetivamente. Em todos os casos houve um aproveitamento

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

de mais de 90 % da radiação que chegava até ao sistema pois todos eles possuem o seu pico de emissão dentro da zona de absorção máxima da célula fotovoltaica.

A Figura 74 mostra os diferentes fenómenos de dispersão/difração que a radiação sofre após atingir o concentrador solar. Esta imagem foi construída de maneira a ilustrar melhor os fenómenos de absorção da radiação por parte das partículas luminescentes, assim como os mecanismos de perdas óticas que podem ocorrer no interior de um LSC, e que são mencionados ao longo desta dissertação por influenciarem a densidade de corrente convertida bem como a eficiência do concentrador.

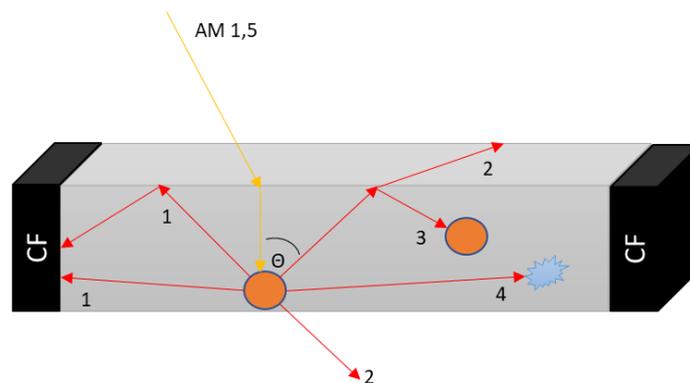


Figura 74 - Esquema 3D dos diferentes comportamentos que a radiação pode ter num LSC sob luz com filtro AM1.5.

A energia convertida consiste na radiação que é emitida pelo material conversor e que é guiada até à célula fotovoltaica (1), o fenómeno de reflexão interna total é um destes mecanismos.

Os fenómenos de perda consistem em vários mecanismos sendo estes: parte da radiação que cai dentro do cone de escape ( $\Theta$ ) impedindo-a de atingir a célula fotovoltaica (CF); casos em que a radiação é emitida em direção às superfícies do concentrador (2); fenómenos de reabsorção em que a radiação emitida é absorvida por outra partícula conversora (3) e absorção da radiação emitida pelo guia de onda (4) também é uma situação possível.

Quando analisados os resultados referentes às formulações com Orange Red, Tabela 23 e Figura 75, verificou-se que a presença de  $\text{SiO}_2$  fez diminuir a densidade da corrente elétrica resultante. Isto deve-se aos possíveis fenómenos de recombinação. É sabido com base nos estudos de Rahman que a sílica também absorve radiação e que quanto maior é o tamanho da sua partícula na solução, maior é o comprimento de onda a que esta absorve [89]. Para além disso a sílica é um material óticamente inerte que não emite radiação, logo ao competir com as partículas luminescente na absorção da radiação está a potenciar a diminuição da emissão de fótons para o guia de onda.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS

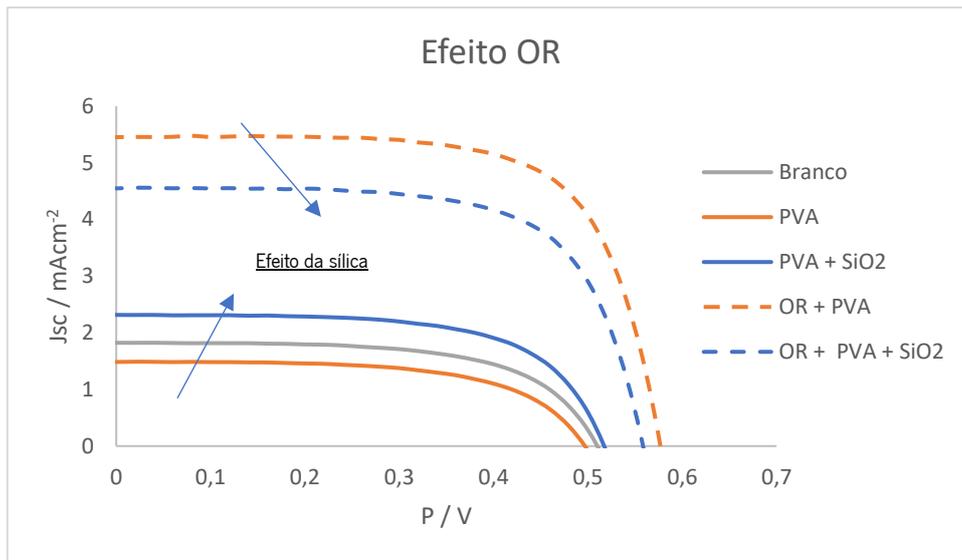


Figura 75 - Curva I-V demonstrando o efeito da adição de OR com e sem sílica à matriz polimérica dos LSCs.

Na Figura 76 também se verifica o mesmo efeito de descida da densidade de corrente quando se aditiva a formulação de európio com a sílica, devido à já referida competição com o composto iônico (amostras  $\text{Eu}^{3+}$  + PVA + PMMA e  $\text{Eu}^{3+}$  + PVA + PMMA +  $\text{SiO}_2$ ). No entanto, quando se comparam apenas os revestimentos poliméricos com e sem  $\text{SiO}_2$ , esta competição torna-se mais evidente, já que nestes casos a sílica comporta-se como adjuvante da transmissão de radiação ao longo da matriz polimérica (aumento do número de reflexões internas), comprovado pelo aumento da densidade de corrente e da eficiência do guia de onda (amostras PVA + PMMA e PVA + PMMA +  $\text{SiO}_2$ , na Figura 76).

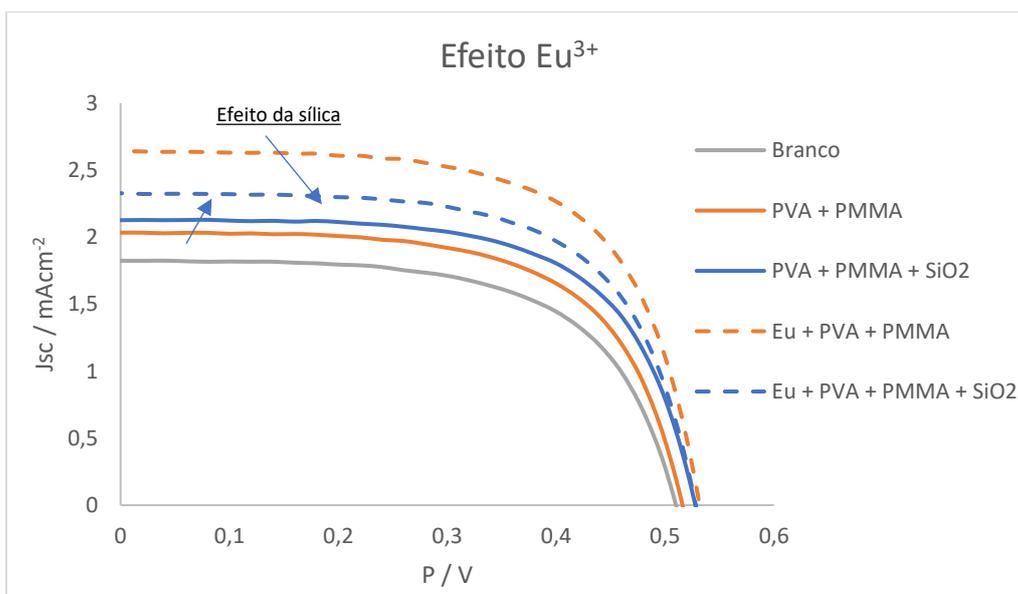


Figura 76 - Curva I-V demonstrando o efeito da adição de  $\text{Eu}^{3+}$  com e sem sílica à matriz polimérica dos LSCs.

## **Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**

### **PARTE III – DISCUSSÃO E TRATAMENTO DE RESULTADOS**

Foi ainda possível notar que todas as amostras apresentaram valores de FF por volta dos 0,6, valores que podem ser considerados muito satisfatórios já que são mais próximos do valor esperado em condições ideais ( $FF = 1$ ). Por outro lado, existe ainda trabalho a desenvolver no sentido de aumentar a densidade de corrente do sistema, sendo que os valores obtidos estão de certa forma em concordância com os valores reportados na literatura.



## PARTE IV – CONCLUSÃO



## 5. Conclusão

### 5.1. Síntese e Conclusões

Esta dissertação consistiu num estudo preliminar para o aumento da eficiência global dos sistemas DSSC e LSC, através da deposição de revestimentos poliméricos com propriedades de conversão energética e barreira térmica, com o objetivo final da sua integração em sistemas de geração de energia em elementos arquitetónicos – janelas inteligentes.

Com os respetivos ensaios de caracterização e o cálculo do desvio de Stokes, pode-se concluir que ocorreu o esperado processo de *downconversion* da radiação por inclusão dos luminóforos nas matrizes poliméricas dos revestimentos utilizados em cada sistema de conversão em estudo. Quando aplicados nas DSSCs, os fotões UV foram absorvidos pelos luminóforos utilizados (YB e Eu<sup>3+</sup>) e convertidos pelo processo de *downshifting* para comprimentos de onda mais elevados correspondentes ao intervalo de absorção do corante orgânico N719, aumentando assim a sensibilidade deste a uma maior amplitude do espectro solar. Desta forma, conclui-se que a perda de energia resultante do desajuste espectral entre a distribuição de energia dos fotões incidentes do espectro solar e as bandas de excitação do corante foi minimizada. Este efeito ótico não só resultou num aumento da densidade de corrente das células solares, como também contribuiu para diminuir o risco de degradação dos corantes sob radiação UV, já que estes componentes são bastante fotossensíveis. A introdução de partículas de aerogel nestes revestimentos também foi estudada devido às suas propriedades térmicas, como forma de adjuvar na proteção contra a degradação térmica dos componentes da célula. Apesar de não se ter monitorizado a temperatura interna das DSSCs nas quais se aplicaram os revestimentos funcionais, verificou-se que a presença de aerogel de sílica nos revestimentos potenciou o efeito da matriz polimérica na eficiência das células. Este facto deve-se ao possível aumento do número de reflexões internas totais que a radiação sofre no interior da matriz na presença destas partículas, resultando no aumento da probabilidade da radiação convertida chegar ao semicondutor da célula solar, evitando assim um dos fenómenos de perda ótica. Dos revestimentos aplicados às DSSCs contruídas no âmbito desta dissertação, o que mostrou melhores resultados foi aquele em que se adicionou o luminóforo YB com e sem aerogel, resultando no aumento da eficiência da célula em mais de 40 % e 70 %, respetivamente. Os materiais utilizados neste estudo, são materiais de fácil acesso e baixo custo, sendo significativamente menos caros do que as células solares convencionais em estado sólido.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE IV – CONCLUSÃO

Embora, a eficiência de conversão destas DSSCs inovadoras seja inferior ao das células de filme fino mais conhecidas, a sua relação preço/desempenho é baixa, o que faz com que esta tecnologia seja encarada como uma alternativa viável a médio-longo prazo para a produção de energia elétrica de forma económica e sustentável.

No que diz respeito aos sistemas LSCs, de todos os luminóforos testados (OR, YG, YB, Nd:Yb e Eu) o OR foi o que proporcionou um aumento mais significativo da densidade de corrente resultante, bem como da eficiência global do sistema. A introdução da sílica *in situ* nos revestimentos não demonstrou os resultados esperados devido a uma possível competição das partículas de sílica com as partículas do luminóforo através de mecanismos de recombinação, cujo estudo se encontra fora do âmbito desta dissertação. Por outro lado, a deposição dos filmes com propriedades de barreira térmica, nomeadamente pela incorporação de aerogel de sílica na matriz polimérica dos revestimentos não resultou num aumento significativo da resistência à condução de calor, tendo-se conseguido um abaixamento térmico de apenas 3 °C comparativamente a um sistema sem qualquer revestimento funcional. Tendo em conta que a transmitância do substrato de vidro na região visível do espectro solar é um requisito fundamental na aplicação em estudo (janelas inteligentes), a concentração de aerogel no filme polimérico não pode ultrapassar os 10 - 20 % sob o risco de se obterem revestimentos que bloqueiam a transmissão da luz visível para o interior dos edifícios. Assim, apesar da diferença de temperatura ser ainda relativamente baixa, conseguiu-se atingir um compromisso entre a transmitância do revestimento e a eficiência do sistema. Já na abordagem complementar para o desenvolvimento de revestimentos com propriedade de reflexão de radiação IR, os resultados são promissores tendo-se atingido uma diferença de temperatura de cerca de 10 °C. O esquema de revestimento TiO<sub>2</sub>/Al/TiO<sub>2</sub> demonstrou assim um grande potencial para esta aplicação, tendo-se obtido características mínimas de refletância (acima de 40 % a 900 nm) que garantem a redução da temperatura interna do edifício bem como a transmitância mínima no visível (acima de 50 % e 35 % a 450 nm e 750 nm, respetivamente) para integrarem um substrato de vidro com aplicação em janelas. Os resultados dos ensaios apresentados nesta dissertação, apontam assim no sentido de que, em trabalho futuro, se consiga obter a reflexão e respetiva transmitância pretendida.

Os sistemas LSC possuem potenciais vantagens em relação aos painéis fotovoltaicos baseados em silício, especialmente em aplicações arquitetónicas como as janelas inteligentes. Para além de reduzirem o tamanho das células fotovoltaicas em mais de 90 % utilizam materiais económicos na sua constituição reduzindo os preços dos módulos fotovoltaicos. A utilização de guias de onda

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE IV – CONCLUSÃO

poliméricas não só confere aos LSCs uma estrutura leve tornando-os mais viáveis para montagem nas fachadas dos edifícios, como também permitem que a radiação solar incida de todos os ângulos na sua superfície tornando-a mais apropriada para a recolha de radiação não direta. Apesar de todos estes recursos, estes sistemas ainda não foram comercializados porque como se pode concluir nesta dissertação as baixas eficiências (1 – 2 %) ainda são uma limitação.

Por fim, através dos ensaios de envelhecimento realizados, concluiu-se que os filmes finos produzidos nesta dissertação são adequados para revestimentos em substratos que estão expostos a condições externas como por exemplo, em edifícios, como já foi sugerido. Verificou-se, no entanto, que os filmes poliméricos de PVA contendo sílica são mais suscetíveis a degradação térmica, sendo mais limitada a sua utilização neste tipo de aplicações. De resto, todas as outras formulações de PVA com os luminóforos estudados demonstram boa estabilidade a temperaturas moderadas (até cerca de 80 °C), e são resistentes à exposição ao envelhecimento por radiação UV. De notar que a aplicação de um revestimento adicional (externo) de PMMA também lhes confere maior resistência térmica e propriedades hidrofóbicas, tornando-os mais adequados à aplicação em ambientes exteriores.

## 5.2. Trabalhos Futuros

No decorrer desta dissertação, emergiram vários materiais que sugerem melhores eficiências quando inseridos em revestimentos para este tipo de tecnologias. Como tal, seria de bastante interesse estudá-los como trabalhos recomendados para futuro.

No sentido de desenvolver luminóforos mais eficientes relativamente à conversão energética e estudar os respetivos fenómenos de radiação implícitos, a incorporação de *quantum dots* do tipo *core-shell* no guia de onda polimérico, seria uma mais valia para os estudos desenvolvidos nesta dissertação. Uma das suas principais características incide sobre um dos obstáculos surgidos ao longo destes estudos, a perda de eficiência de conversão energética devido a fenómenos de reabsorção. No caso dos quantum dots, a probabilidade de ocorrerem fenómenos de reabsorção torna-se bastante reduzida devido aos desvios de Stokes serem mais alargados, acrescido do facto de reemitirem a radiação convertida por volta dos 900 nm, mais compatível com o espetro de absorção das células de silício.

A síntese de nanoesferas ocas de sílica e sua incorporação na matriz polimérica é também um estudo futuro de bastante interesse, por ser uma mais valia relativamente ao aumento no número

## **Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**

### **PARTE IV – CONCLUSÃO**

de reflexões internas totais dentro da matriz polimérica. Desta forma, este estudo iria contemplar uma alternativa ao uso de aerogéis de sílica numa tentativa de otimizar o comportamento dos revestimentos de barreira térmica, já que a quantidade de ar no interior das nanoesferas de sílica é potencialmente superior à do aerogel usado nesta dissertação.

## PARTE V – BIBLIOGRAFIA



## BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Kumar, A. S. Kushwaha, and S. K. Srivastava, "One-dimensional nano layered SiC/TiO<sub>2</sub> based photonic band gap materials as temperature sensor," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 126, no. 14, pp. 1324–1330, 2015.
- [2] J. Sousa, "O paradigma da eficiência energética dos edifícios," *Clim. - Edifícios e Energ.*, 2012.
- [3] "Novas tecnologias para poupar energia nos edifícios | Energia Inteligente." [Online]. Available: <https://energiainteligenteuiff.com/2013/10/19/novas-tecnologias-para-poupar-energia-nos-edificios/>. [Accessed: 10-Feb-2017].
- [4] P. Sánchez-friera et al., "Smart windows based on nanoparticles solar concentrators," pp. 2–7, 2017.
- [5] L. M. Gonçalves, V. de Zea Bermudez, H. A. Ribeiro, and A. M. Mendes, "Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future.," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 6, p. 655, 2008.
- [6] J. A. Rodríguez and M. Fernández Garcia, *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. John Wiley & Sons. Inc, 2007.
- [7] S. F. H. Correia, V. De Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, P. S. André, R. A. S. Ferreira, and L. D. Carlos, "Luminescent solar concentrators: challenges for lanthanide-based organic-inorganic hybrid materials," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 16, pp. 5580–5596, 2014.
- [8] A. Kaniyoor, B. Mckenna, S. Comby, and R. C. Evans, "Design and Response of High-Efficiency, Planar, Doped Luminescent Solar Concentrators Using Organic-Inorganic Di-Ureasil Waveguides," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 444–456, 2016.
- [9] J. Moser, "Notiz uber Verstarkung photoelektrischer Strome durch optische Sensibilisierung," *Monatshefte für Chemie*, vol. 8, no. 1, p. 373, 1888.
- [10] U. Bach, "Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells," *Universität Konstanz*, 2000.
- [11] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, 2003.
- [12] H. Gerischer and H. Tributsch, "Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen," *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, vol. 72, no. 1, pp. 437–445, 1968.

**Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas**  
**PARTE V – BIBLIOGRAFIA**

- [13] M. S. Su'ait, M. Y. A. Rahman, and A. Ahmad, "Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs)," *Sol. Energy*, vol. 115, pp. 452–470, 2015.
- [14] J. Desilvestro, M. Graetzel, L. Kavan, J. Moser, and J. Augustynski, "Highly Efficient Sensitization of Titanium Dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 10, pp. 2988–2990, 1985.
- [15] A. Nogueira, "Células Solares de 'Grätzel' com Eletrólito Polimérico," Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [16] B. Oregan and M. Gratzel, "A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991.
- [17] M. A. Green et al., "Solar cell efficiency tables (version 50)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 25, no. 7, pp. 668–676, 2017.
- [18] A. Yella et al., "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency," *Science (80-. )*, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634, 2011.
- [19] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [20] G. C. Vougioukalakis, A. I. Philippopoulos, T. Stergiopoulos, and P. Falaras, "Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 255, no. 21–22, pp. 2602–2621, 2011.
- [21] N. Tétreault and M. Grätzel, "Novel nanostructures for next generation dye-sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 9, p. 8506, 2012.
- [22] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bauerle, "Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 14, pp. 2474–2499, 2009.
- [23] X.-D. Gao and X.-Y. Li, Xiao-Min Li Gan, "Enhancing the Light Harvesting Capacity of the Photoanode Films in Dye-Sensitized Solar Cells," in *Solar Cells - Research and Application Perspectives*, 2013, pp. 169–202.
- [24] E. Figgemeier and A. Hagfeldt, "Are dye-sensitized nano-structured solar cells stable? An overview of device testing and component analyses," *Int. J. Photoenergy*, vol. 6, no. 3, pp. 127–140, 2004.
- [25] W. H. Weber and J. Lambe, "Luminescent greenhouse collector for solar radiation," *Appl. Opt.*, vol. 15, no. 10, pp. 2299–2300, 1976.
- [26] M. J. Currie, J. K. Mapel, T. D. Heidel, S. Goffri, and M. A. Baldo, "High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics," *Science (80-. )*, vol. 321, no. 5886, pp. 226–228, 2008.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE V – BIBLIOGRAFIA

- [27] W. a. Shurcliff and R. C. Jones, "The Trapping of Fluorescent Light Produced within Objects of High Geometrical Symmetry," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 39, no. 1, p. 912, 1949.
- [28] V. Wittwer, W. Stahl, and A. Goetzberger, "Fluorescent Planar Concentrators," *Sol. Energy Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 187–197, 1984.
- [29] J. S. Harris, S. Peter, and S. Friedman, "Session 3 - Photovoltaic concentrator solar cells - Progress on the development of luminescent solar concentrators," in *Role of electro-optics in photovoltaic energy conversion Volume 248*, 1980, pp. 97–103.
- [30] L. H. Slooff et al., "A Luminescent Solar Concentrator with 7.1% power conversion efficiency," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 257–259, 2008.
- [31] J. C. Goldschmidt et al., "Increasing the efficiency of fluorescent concentrator systems," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 2, pp. 176–182, 2009.
- [32] J. Bomm et al., "Fabrication and full characterization of state-of-the-art quantum dot luminescent solar concentrators," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 8, pp. 2087–2094, 2011.
- [33] M. A. Faist et al., "Competition between the Charge Transfer State and the Singlet States of Donor or Acceptor Limiting the Efficiency in Polymer: Fullerene Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 1, pp. 685–692, 2012.
- [34] L. Desmet, A. J. M. Ras, D. K. G. de Boer, and M. G. Debije, "Monocrystalline silicon photovoltaic luminescent solar concentrator with 4.2% power conversion efficiency," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 15, pp. 3087–3089, 2012.
- [35] C. Corrado, S. W. Leow, M. Osborn, E. Chan, B. Balaban, and S. A. Carter, "Optimization of gain and energy conversion efficiency using front-facing photovoltaic cell luminescent solar concentrator design," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 111, pp. 74–81, 2013.
- [36] W. G. J. H. M. van Sark, "Luminescent solar concentrators - A low cost photovoltaics alternative," *Renew. Energy*, vol. 49, pp. 207–210, 2013.
- [37] C. L. Mulder, "Engineering the Optical Properties of Luminescent Solar Concentrators at the Molecular Scale," *Electr. Eng. Comput. Sci. MIT*, no. 2005, p. 128, 2012.
- [38] M. G. Debije and P. P. C. Verbunt, "Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 12–35, 2012.
- [39] M. Ferrari and S. Taccheo, "Special Section on Glass Photonics for Integrated Optics," *Opt. Eng.*, vol. 53, no. 7, 2015.

- [40] C. Strumpel et al., "Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency - An overview of available materials," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 4, pp. 238–249, 2007.
- [41] A. S. R. E. I. Van Sark, W.G.J.H.M. Meijerink, "Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles," in *Third Generation Photovoltaics*, 2012.
- [42] B. C. Rowan, L. R. Wilson, and B. S. Richards, "Advanced Material Concepts for Luminescent Solar Concentrators," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 14, no. 5, pp. 1312–1322, 2008.
- [43] A. Sanguineti et al., "High Stokes shift perylene dyes for luminescent solar concentrators," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 16, pp. 1618–20, 2013.
- [44] G. Weber and F. W. J. Teale, "Determination of the Absolute Quantum Yield of Fluorescent Solutions," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 53, pp. 646–655, 1957.
- [45] M. Grätzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, no. 1, pp. 171–185, 2000.
- [46] B. S. Richards and K. R. McIntosh, "Ray-Tracing Simulations of Luminescent Solar Concentrators Containing Multiple Luminescent Species," *21st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, no. September, pp. 185–8, 2006.
- [47] R. Kinderman et al., "I-V Performance and Stability Study of Dyes for Luminescent Plate Concentrators," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 129, no. 3, p. 277, 2007.
- [48] V. M. Granchak, T. V. Sakhno, and S. Y. Kuchmy, "Light-Emitting Materials - Active Components of Luminescent Solar Concentrators," *Theor. Exp. Chem.*, vol. 50, no. 1, pp. 1–20, 2014.
- [49] D. F. De Sousa, F. Batalioto, M. J. V Bell, S. L. Oliveira, and L. A. O. Nunes, "Spectroscopy of Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped fluorindogallate glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 7, pp. 3308–3313, 2001.
- [50] Q. Y. Zhang and X. Y. Huang, "Recent progress in quantum cutting phosphors," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 5, pp. 353–427, 2010.
- [51] Y. Mudryk, V. K. Pecharsky, and K. A. J. Gschneidner, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Including Actinides (Vol. 44)*. 2014.
- [52] V. Kumar, S. K. Swami, A. Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, V. Dutta, and H. C. Swart, "Eu<sup>3+</sup> doped down shifting TiO<sub>2</sub> layer for efficient dye-sensitized solar cells," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 484, pp. 24–32, 2016.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE V – BIBLIOGRAFIA

- [53] P. K. Shahi, P. Singh, and S. B. Rai, "Sunlight activated lanthanide complex for luminescent solar collector applications: effect of waveguide matrix," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 7, p. 75501, 2017.
- [54] O. I. Mic et al., "Size-Dependent Spectroscopy of InP Quantum Dots," *J. Phys. Chem. B*, vol. 5647, no. 97, pp. 4904–4912, 1997.
- [55] E. H. Sargent, "Infrared Quantum Dots," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 515–522, 2005.
- [56] C. De Mello Donegá, "Formation of nanoscale spatially indirect excitons: Evolution of the type-II optical character of CdTe/CdSe heteronanocrystals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 16, pp. 1–20, 2010.
- [57] K. Barnham, J. L. Marques, J. Hassard, and P. O'Brien, "Quantum-dot concentrator and thermodynamic model for the global redshift," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. May 2015, p. 1197, 2000.
- [58] F. Purcell-Milton and Y. K. Gun'ko, "Quantum dots for Luminescent Solar Concentrators," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 33, pp. 16687–16697, 2012.
- [59] L. Beverina and A. Sanguineti, "Organic Fluorophores for Luminescent Solar Concentrators," *Sol. Cell Nanotechnol.*, vol. 13, pp. 317–355, 2013.
- [60] M. Schmidt and F. Schwertfeger, "Applications for silica aerogel products," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 364–368, 1998.
- [61] B. E. Yoldas, M. J. Annen, and J. Bostaph, "Chemical Engineering of Aerogel Morphology Formed under Nonsupercritical Conditions for Thermal Insulation," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 2475–2484, 2000.
- [62] M. Reim et al., "Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting," *Sol. Energy*, vol. 79, no. 2, pp. 131–139, 2005.
- [63] S. Kiil, "Quantitative analysis of silica aerogel-based thermal insulation coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 89, pp. 26–34, 2015.
- [64] G. Leftheriotis and P. Yianoulis, *Glazings and Coatings*, vol. 3. Elsevier Ltd., 2012.
- [65] A. M. Al-Shukri, "Thin film coated energy-efficient glass windows for warm climates," *Desalination*, vol. 209, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 290–297, 2007.
- [66] G. K. Dalapati et al., "Color tunable low cost transparent heat reflector using copper and titanium oxide for energy saving application.," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. February, p. 20182, 2016.
- [67] T. O'Keefe and B. E. Yoldas, "Deposition of optically transparent IR reflective coatings on glass," *Chem. Phys.*, vol. 31, no. 2, pp. 526–535, 1959.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE V – BIBLIOGRAFIA

- [68] M. Kunz, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Optical and electrical properties of sputter-deposited Al films close to the percolation threshold," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 7, pp. 3740–3742, 1988.
- [69] M. M. Vale, "Guias de onda poliméricos para sensoriamento óptico e conversão de comprimento de onda," Universidade de São Paulo, 2010.
- [70] R. Hoogenboom, C. R. Becer, C. Guerrero-Sanchez, S. Hoepfner, and U. S. Schubert, "Solubility and Thermoresponsiveness of PMMA in Alcohol-Water Solvent Mixtures," *Aust. J. Chem.*, vol. 63, no. 8, pp. 1173–1178, 2010.
- [71] S. M. El-Bashir, F. M. Barakat, and M. S. AlSalhi, "Double layered plasmonic thin-film luminescent solar concentrators based on polycarbonate supports," *Renew. Energy*, vol. 63, pp. 642–649, 2014.
- [72] H. Pingan, J. Mengjun, Z. Yanyan, and H. Ling, "A silica/PVA adhesive hybrid material with high transparency, thermostability and mechanical strength," *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 7, no. 5, pp. 2450–2459, 2017.
- [73] I. Coropceanu and M. G. Bawendi, "Core/Shell Quantum Dot Based Luminescent Solar Concentrators with Reduced Reabsorption and Enhanced Efficiency," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 4097–4101, 2014.
- [74] J. M. Meijer, L. Aarts, B. M. Van Der Ende, T. J. H. Vlugt, and A. Meijerink, "Downconversion for solar cells in YF<sub>3</sub>: Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 3, pp. 1–9, 2010.
- [75] M. Sabino, "Desenvolvimento de filmes finos de óxidos condutores e transparentes de ZnO para aplicação em células solares," Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.
- [76] S. Michael, A. Sue, M. S. Isaacson, and S. A. Carter, "Low-Cost Photovoltaics: Luminescent Solar Concentrators And Colloidal Quantum Dot Solar Cells," University of California, 2014.
- [77] Philips, "Bright LED lighting." [Online]. Available: <https://www.philips.com.sg/c-p/8718696482506/led-bulb/overview>. [Accessed: 30-Sep-2017].
- [78] D. Depla, S. Mahieu, and J. Greene, "Sputter deposition processes," *Handb. Depos. Technol. Film. coatings*, vol. 281, pp. 253–296, 1991.
- [79] R. I. Ryan and I. Sumner, "Copper Indium Disulfide Nanocrystal Luminescent Solar Concentrators," Western Washington University, 2016.

## Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas

### PARTE V – BIBLIOGRAFIA

- [80] A. Bandyopadhyay, M. De Sarkar, and A. K. Bhowmick, "Poly(vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Synthesis and properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 19, pp. 5233–5241, 2005.
- [81] A. V. Nomoev, "Synthesis and properties of hollow silica nanoparticles," *Tech. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 5, pp. 466–469, 2012.
- [82] O. W. Guirguis and M. T. H. Moselhey, "Thermal and structural studies of poly (vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends," *Nat. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 57–67, 2012.
- [83] L. J. Borrero-González and L. A. O. Nunes, "Near-infrared quantum cutting through a three-step energy transfer process in Nd<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> co-doped fluoroindogallate glasses," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 38, p. 385501, 2012.
- [84] W. M. Posadowski and W. M. Posadowski, "Pulsed magnetron sputtering of reactive compounds," *Thin Solid Films*, vol. 343–344, pp. 85–89, 1999.
- [85] D. Gupta, S. Mukhopadhyay, and K. S. Narayan, "Fill factor in organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 8, pp. 1309–1313, 2010.
- [86] M. A. Green, "Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions," *Solid State Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 788–789, 1981.
- [87] X. Liu, Y. Xiong, J. Shen, and S. Guo, "Fast fabrication of a novel transparent PMMA light scattering materials with high haze by doping with ordinary polymer," *Opt. Express*, vol. 23, no. 14, p. 17793, 2015.
- [88] W. Suthabanditpong, C. Takai, M. Fuji, R. Buntem, and T. Shirai, "Improved optical properties of silica/UV-cured polymer composite films made of hollow silica nanoparticles with a hierarchical structure for light diffuser film applications," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 24, pp. 16293–16301, 2016.
- [89] I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, and C. K. Chee, "Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 328–332, 2009.



## ANEXOS

- **Anexo 1** – Dedução do valor energético dos fotões a partir do comprimento de onda

E – Energia dos Fotões (eV)

$\lambda$  – Comprimento de onda dos fotões (nm)

h – Constante de Planck ( $4,136 \times 10^{-15} \text{eV}\cdot\text{s}$ )

c – Velocidade da luz no vácuo ( $299792458 \times 10^9 \text{nm/s}$ )

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$eV (E) = \frac{4,136 \times 10^{-15} \text{eV}\cdot\text{s} \times \frac{299792458 \times 10^9 \text{nm}}{\text{s}}}{\text{nm} (\lambda)} = \frac{1239,942 \text{eV}\cdot\text{nm}}{\text{nm} (\lambda)}$$

Exemplo de cálculo:

$E_{\text{emissão,OR}}$  – Energia de emissão máxima dos fotões de Orange Red

$\lambda_{\text{emissão,OR}}$  – Comprimento de onda de emissão máximo do Orange Red (601 nm)

$$E_{\text{emissão,OR}} = \frac{1239,942 \text{eV}\cdot\text{nm}}{\lambda_{\text{emissão,OR}}} = \frac{1239,942 \text{eV}\cdot\text{nm}}{601 \text{nm}} = 2,063 \text{eV}$$



6. Anexo 2 – Ensaio de envelhecimento por radiação UV

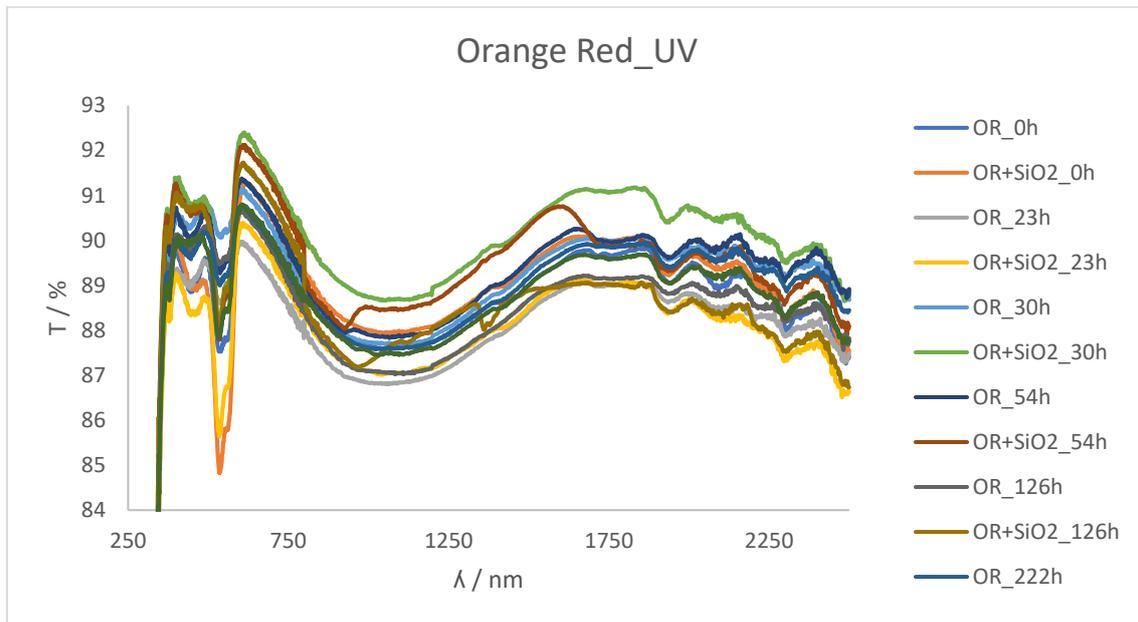


Figura 77 - Espectro de transmissância UV-Vis NIR do filme de OR + PVA com e sem SiO<sub>2</sub> com exposição UV ao longo do tempo.

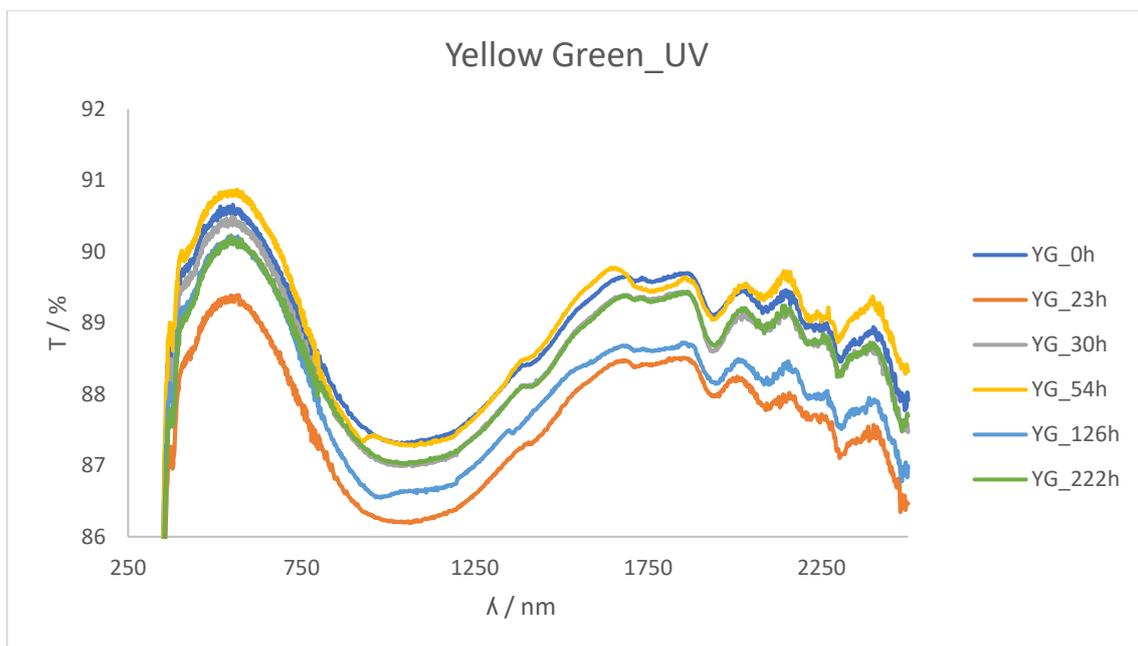


Figura 78 - Espectro de transmissância UV-Vis NIR do filme de YG + PVA com exposição UV ao longo do tempo.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
ANEXOS

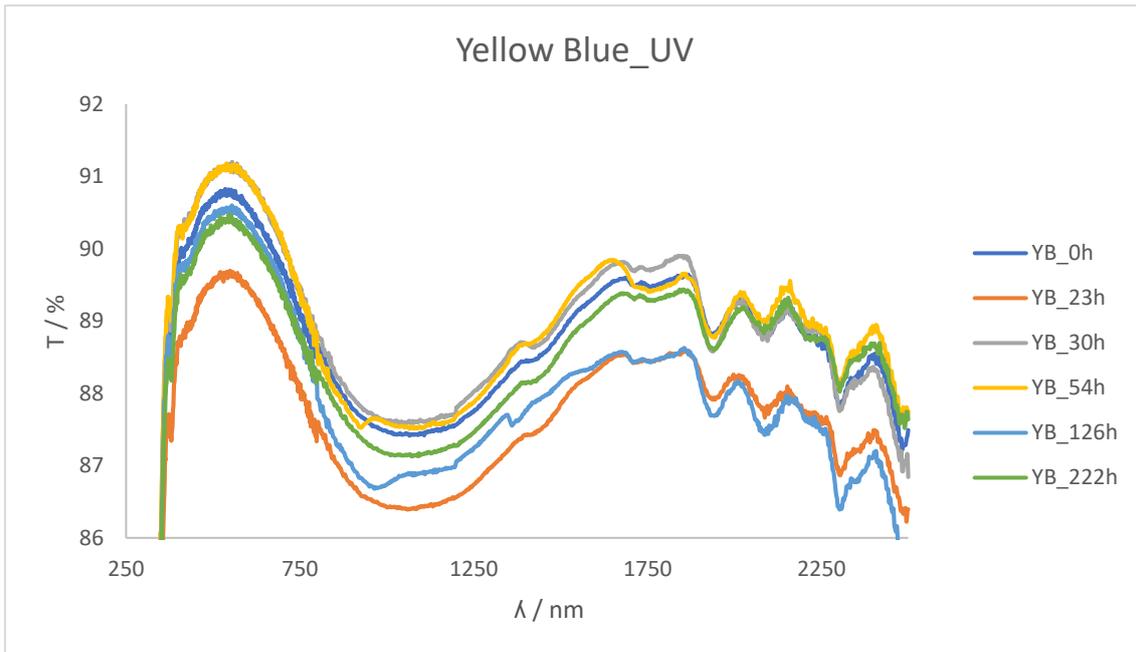


Figura 79 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de YG + PVA com exposição UV ao longo do tempo.

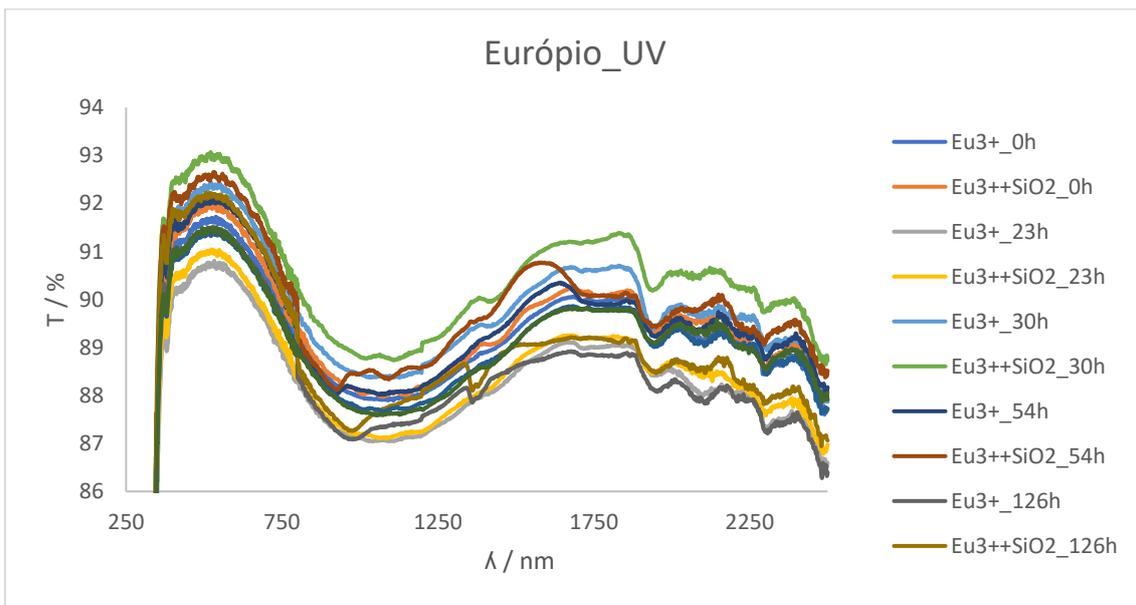


Figura 80 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de Eu<sup>3+</sup> + PVA com e sem SiO<sub>2</sub> com exposição UV ao longo do tempo.

Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes para aplicações óticas  
ANEXOS

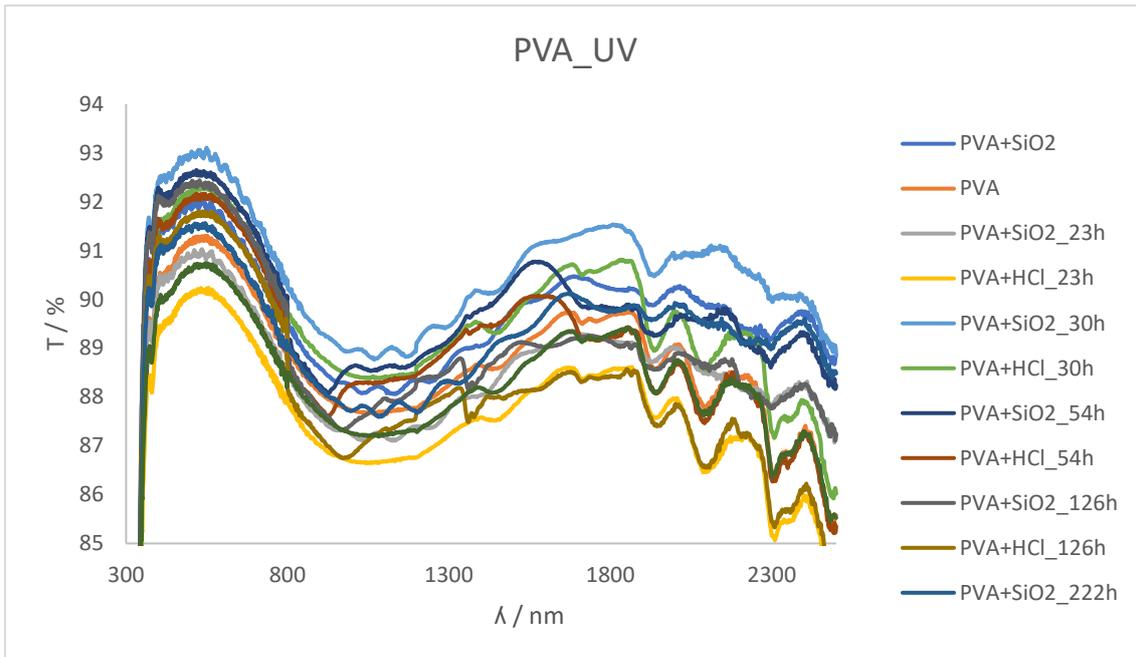


Figura 81 - Espectro de transmitância UV-Vis NIR do filme de PVA com e sem SiO<sub>2</sub> com exposição UV ao longo do tempo.