

21. Química

Síntese e caracterização de pontos de carbono para aplicação em células solares

Rodrigues, Wesley; Morais, Andreia; Nogueira, Ana Flávia

wesleyrodrigues018@gmail.com; andreia.morais@cti.gov.br; anaflavia@iqm.unicamp.br

Laboratório de nanotecnologia e energia solar

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

Resumo

Os pontos de carbono (CDs, do inglês, *carbon dots*) são uma classe de nanomateriais que estão adquirindo crescente interesse no âmbito científico. Os CDs devido a suas propriedades ópticas e emissões fluorescentes estão sendo muito utilizados em campos de sensores, biomedicina, optoeletrônica, fotocatalise, sendo úteis também para a aplicação em células solares.

Além disso, apresentam baixa toxicidade, excelente fotoestabilidade, baixo custo, boa biocompatibilidade e uma excelente solubilidade, isso ocorre, pois, sua superfície contém grupos carboxílicos, característica importante também para a reatividade.

A dopagem com nitrogênio garante um aprimoramento nas propriedades químicas da nanopartícula, além de aumentar o rendimento quântico de fluorescência, isso ocorre com a utilização de moléculas com grupos nitrogenados na síntese. Sendo assim, os N-CDs foram sintetizados através do tratamento térmico com fluxo de nitrogênio a partir dos precursores de carbono advindos do ácido cítrico e dicianodiamida.

Na área de células solares, cenário tratado neste projeto, os N-CDs foram empregados como sensibilizadores juntamente com o corante N-719 em células solares sensibilizadas por corante (DSSC) em que a deposição ocorreu sobre um filme de TiO_2 para investigar as propriedades fotovoltaicas. Os dispositivos construídos possuíram a seguinte configuração FTO | TiO_2 | corante N-719 e N-CDs | eletrólito (I_3^-/I^-) | Pt, com área ativa de $0,25 \text{ cm}^2$.

A caracterização dos N-CDs incluiu técnicas de espectroscopia de absorção no UV-Vis e de fluorescência, difração de Raios X e microscopia óptica. E para os dispositivos necessita-se medir as curvas de corrente-potencial (J-V) verificando a eficiência de conversão.

Palavras chaves: NCD, dopagem, célula solar, DSSC

1 Introdução

Os pontos de carbono (CDs, do inglês, *carbon dots*) foram descobertos acidentalmente em 2004 por Xu *et al.*^[1] durante uma separação por eletroforese, mas foi apenas em 2006 que a nanoestrutura foi conhecida por esse nome.^[1] É um material semicondutor que contém em sua estrutura quasi-esférica hibridizações de carbono sp^3 e sp^2 com grupos carboxílicos e hidroxilas em sua superfície, apresentando grande reatividade e uma excelente solubilidade em solvente polares (Figura 1)^{[1][2]}.

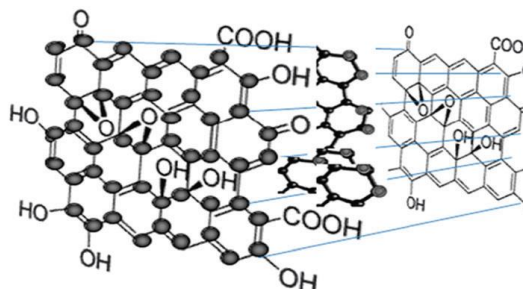


Figura 1. Estrutura do ponto de carbono. ^[3]

Em 2013, Zhu *et al.* sintetizaram *carbon dots* com rendimento quântico de 80,6 % através do método hidrotérmico, tendo como precursores o ácido cítrico e a etilenodiamina.^[4]

Em geral, os CDs têm atraído grande atenção científica devido as suas propriedades ópticas, baixa toxicidade, excelente fotoestabilidade, fluorescência, baixo custo e boa biocompatibilidade além de suas propriedades eletrônicas, permitindo atuar como doadores e receptores de elétrons. Isso os tornam um

material versátil, sendo aplicados em áreas da biomedicina, optoeletrônica, sensores e fotocatalise.^{[2][5]}

O aprimoramento das propriedades dessas nanopartículas pode ser realizado através da dopagem com heteroátomos, que incluem o nitrogênio, fósforo e enxofre. Essa estratégia permite alterar as propriedades eletrônicas, superfície e características químicas apenas com adição de moléculas orgânicas durante a síntese.^{[6][7]}

A dopagem com nitrogênio nos pontos de carbono (N-CDs) podem efetivamente apresentar um aumento no rendimento quântico de fluorescência, todavia o aumento do comprimento de onda de emissão para longas regiões no espectro e que sejam sintetizados de modo fácil ainda é um desafio, já que geralmente essas nanopartículas apresentam emissão na região do azul (430 – 460 nm).^[8]

Em 2016, Xu *et al.* desenvolveram uma síntese com tratamento térmico a partir de ácido cítrico e dicianodiamida como precursores. Os *carbon dots* obtidos apresentaram emissão na região do verde (528 nm), como mostrado na Figura 2 (a). Os pesquisadores também propuseram um mecanismo para a formação dos N-CDs que passa por etapas de desidratação da molécula de ácido cítrico, polimerização com a adição da

dicianodiamida e a carbonização para a formação do produto final (Figura 2 (b)).^[8]

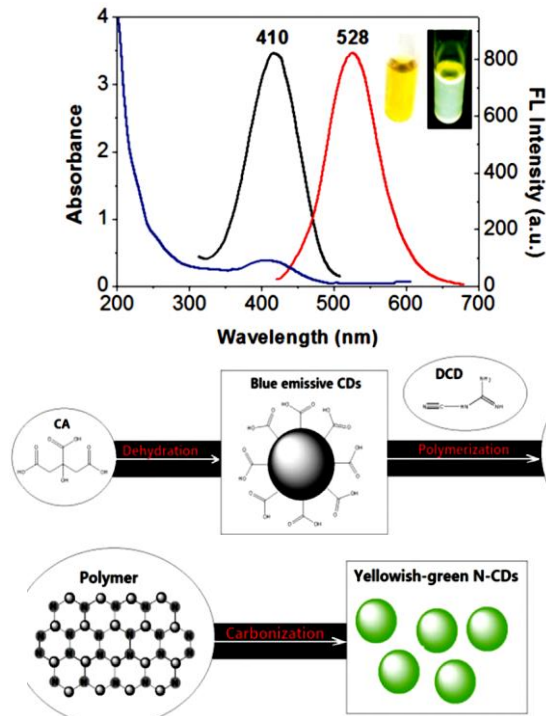


Figura 2. (a) Espectros de absorção, emissão e excitação para o N-CD **(b)** Esquema do mecanismo proposto para a síntese nos N-CDs. Adaptado da referência^[8]

Entre as diversas aplicações, os N-CDs também são utilizados como potenciais fotosensibilizadores em células solares sensibilizadas por corante (DSSC) devido a excelente transferência de elétrons e sua absorção que ocorre em uma ampla faixa do UV-Vívisível se estendendo até o infravermelho.^[9]

As DSSCs envolvem principalmente cinco componentes, o substrato condutor de suporte, um filme semiconductor, um sensibilizador, um eletrólito que possibilita a reação de oxirredução (par redox) e um contraeletrodo.^[10] Primeiramente foi demonstrado por O'Regan e Graetzel em 1991 um dispositivo utilizando um filme de

TiO₂ mesoporoso como material semiconductor adquirindo alta eficiência na conversão de energia solar e baixo custo nos processos.^[11]

O aprimoramento dos componentes desse dispositivo resulta no aumento da eficiência de conversão, como é o caso da utilização do eletrólito iodeto/triiodeto (I⁻/I₃⁻) juntamente com o corante de rutênio que alcançou mais de 11% de eficiência.^[12] A utilização da co-sensibilização os com corantes *silyl-anchor* (ADEKA-1) e *carboxy-anchor* (LEG4) sobre a camada de TiO₂ realizado por *Kakiage et al.* aumentaram a eficiência para 14,3%.^[13] Uma célula típica e os processos de transferência que ocorrem na DSSC podem ser observados na Figura 3(a) e 3 (b) respectivamente.

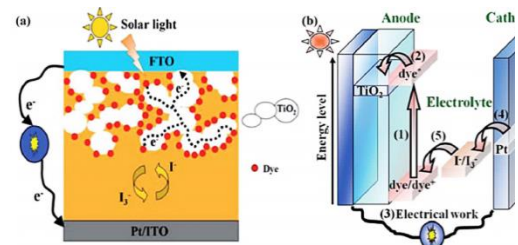


Figura 3. (a) Representação esquemática típica das DSSCs **(b)** Processos de transferência de portadores de carga no dispositivo. Adaptado da referência^[10]

Em DSSC, os pontos de carbono dopados com nitrogênio formam utilizados por Zhang *et al.* em um dispositivo baseado em TiO₂, aprimorando em relação ao CD a atividade catalítica devido a menor função de trabalho induzida pelo nitrogênio que se comporta como doador de densidade eletrônica, o que possibilitou uma melhor doação de elétrons para o

TiO₂ e conversão em espécies mais reativas. Utilizado primeiramente como sensibilizador que não utiliza metal, o dispositivo conseguiu uma eficiência de 0,13%.^{[14][15]}

N-CDs já foram utilizados como materiais sensibilizadores por Wang et al. em que foram depositados sobre a camada de TiO₂ aprimorando a região de absorção visualizada (400 – 500 nm) para o fotoanodo. No dispositivo produzido, os N-CDs auxiliam no acréscimo de elétrons que se transferem para a banda de condução do TiO₂ gerando o aumento da densidade de corrente.^[15]

No projeto de iniciação científica foi sintetizado N-CDs a partir de ácido cítrico e dicianodiamida verificando as suas propriedades ópticas de modo a apresentar características de emissão que favorecem a utilização com o corante N-719. Sendo assim, o projeto utilizou as estratégia de sensibilização, co-sensibilização e adição de um filme fino de N-CDs para a deposição dos sensibilizadores sobre a camada de TiO₂ na montagem de DSSC, verificando em cada dispositivo a eficiência na conversão de energia.

2 Objetivos

O projeto de iniciação científica tem como objetivo geral a preparação e caracterização de pontos de carbono dopados com nitrogênio (N-CDs) para aplicação em células solares sensibilizados por corante (DSSC). Para

isso, o projeto de pesquisa foi dividido em algumas etapas:

- ✓ Síntese e caracterização dos pontos de carbono dopados com nitrogênio;
- ✓ Caracterização estrutural e morfológica da nanopartícula;
- ✓ Montagem e caracterização das células solares usando os pontos de carbono sobre filmes de TiO₂ mesoporoso;
- ✓ Investigação da eficiência na conversão de energia nas DSSCs montadas.

3 Materiais e métodos

3.1 Síntese e purificação dos N-CDs

A síntese utilizada foi proposta previamente por *Hou et al*^[8]. Primeiramente, 0,9 g de ácido cítrico (CA) e 0,6 g de dicianodiamida (DCD) foram misturados até a obtenção de uma mistura homogênea. Em seguida o sólido foi transferido para um recipiente de vidro que foi acomodado em um forno com fluxo de nitrogênio para a realização do tratamento térmico a 230 °C por 1,5 h com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Após o resfriamento a temperatura ambiente, o produto foi triturado até a obtenção do pó, sendo transferido para um béquer contendo 50 mL de etanol. Para a extração dos N-CDs, a mistura foi colocada em um banho de ultrassom por 15 min seguida de centrifugação a 10000 rpm por 10 min. Finalmente, o sobrenadante foi filtrado utilizando-se filtro de membrana com poros de 0,22 μm.

3.2 Preparação das células solares sensibilizadas por corante

Para a obtenção das DSSCs com área ativa de $0,25 \text{ cm}^2$ o substrato condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, Hartford Glass Co. Inc., resistência da placa: $15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$) foi inicialmente limpo através de etapas de lavagem com água/detergente (5:1 v/v), água, acetona, metanol e isopropanol em sequência, em um banho de ultrassom por 10 minutos cada. Após secos em fluxo de ar comprimido, os substratos foram tratados em forno de UV-ozônio por 20 minutos.

O substrato foi imerso em uma solução aquosa de $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TiCl}_4$ a 70°C por 30 min e lavado com água e etanol. Em seguida, a suspensão de TiO_2 (DSL 18NR-T, DyeSol Ltd.) foi depositada pela técnica de *screen printing* com posterior sinterização a 500°C por 30 min de modo a obter uma camada próxima de $10 \mu\text{m}$. Depois do resfriamento a temperatura ambiente, foi realizado o segundo tratamento com TiCl_4 e sinterização a 500°C por 30 min.

A introdução dos N-CDs no dispositivo ocorreu de três modos diferentes visando avaliar a modificação na eficiência de conversão de energia. Primeiramente foi realizado a sensibilização do filme de TiO_2 com a solução etanólica de N-CD por 2 h, seguida de imersão em uma solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do corante [*cis-*

bis(isothiocyanate)bis(2,2-bipyridyl-4,4-dicarboxylate)ruthenium(II)bis(tetrabutyl ammonium)] em etanol por aproximadamente 18h a temperatura ambiente. O segundo modo consistiu na co-sensibilização em que ocorreu imersão na solução contendo corante: nanopartícula cuja proporção foi 1:1, 2:1, 3:1 4:1. O terceiro método foi realizado através da sensibilização do TiO_2 com o N-719 por 18 h seguido da inserção de filmes finos de 3 e 6 camadas no dispositivo.

Após a lavagem com porções de etanol, o contra-eletrodo de platina foi colocado e selado com *Surlyn* sobre os filmes possibilitando a adição do eletrólito I_3^-/I^- . Finalmente o dispositivo foi construído com a selagem do contra-eletrodo selado com *Surlyn* e um vidro fino. A representação da célula pode ser observada na Figura 4, assim como os processos de transferência de elétrons envolvidos.

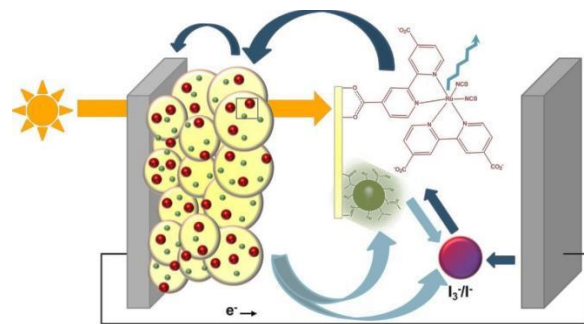


Figura 4. Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante N-719 e N-CDs.

3.3 Caracterização

A caracterização da morfologia dos N-CDs foi realizado através da microscopia óptica com e espalhamento de luz

dinâmica (DLS, Malvern, ZetasizerNano Zs-Zen3600) com estabilização da temperatura em 25 °C. O espectro de absorção no UV-Vis foi obtido na região entre 200 e 700 nm usando água como referência em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm através do equipamento Agilent Cary 60 UV-Vis com detector do tipo fotomultiplicador. Para o espectro de emissão utilizou-se o espectrofluorímetro ISS-PC1 operando com uma lâmpada de xenônio na faixa de 430 nm a 700 nm com comprimento de onda de excitação de 410 nm.

Para determinação do rendimento quântico de fotoluminescência (QY, ϕ) foram realizadas medidas de absorção no UV e de emissão para o N-CDs e um composto padrão, no caso Cumarina 153. Através disso, foi obtida a área integrada de fluorescência em função da absorbância. A linearização dos dados permitiu a obtenção do coeficiente angular para os dois compostos utilizados. Logo, o cálculo do QY é realizado pela Equação 1, em que η e α referem-se ao índice de refração do solvente e coeficiente angular respectivamente.

$$\phi_a = \phi_p \cdot \left(\frac{\alpha_a}{\alpha_p}\right) \cdot \left(\frac{\eta_a}{\eta_p}\right) \text{ (Equação 1)}$$

A análise termogravimétrica (TGA, TA Instruments 2950) foi realizada no intervalo de 25 e 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a condições atmosféricas e com fluxo constante de argônio (100 mL.min⁻¹). A difração de raios-x foi medida pelo equipamento

Shimadzu XRD-7000 no intervalo de 5 e 60° em que para o scan utilizou-se $\lambda = 1.54086 \text{ \AA}$ (Cu K α).

A identificação dos grupos funcionais presentes nos N-CDs foi realizada a partir na espectroscopia no IV (Agilent CARY 630 FTIR) no intervalo de 450 e 4000 cm⁻¹ e a composição em porcentagem de nitrogênio, carbono e hidrogênio através da análise elementar (Perkin Elmer, CHN2400).

Para a determinação dos níveis energéticos dos N-CDs utilizou-se medidas de voltametria cíclica (CV) seguindo o procedimento feito por *Papageorgiou et al.*^[16] na faixa de -0,8 a 1,8 V (Autolab PGSTAT 30).

A caracterização do dispositivo foi realizada através das curvas de densidade de corrente-potencial (J-V) que foram obtidas sob irradiação policromática de um simulador solar *Sciencetech*, contendo filtro AM 1.5G, com intensidade de 100 mW cm⁻². As curvas J-V no escuro também foram obtidas. Os dados foram coletados por um potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT10 (Eco Chemie), interfaciado a um computador.

4 Resultados e discussão

4.1 Avaliação da temperatura na síntese de N-CDs

Para avaliar os efeitos de modificação na estrutura e propriedades ópticas dos pontos de carbono dopados com nitrogênio foram realizadas sínteses com os precursores DCD e CA em

diferentes temperaturas, 170, 200, 230 e 260 °C.

Os resultados de DRX, Figura 5, indicam a ocorrência da reação devido ao aparecimento de $2\theta = 27,3^\circ$ em que não se observava nos materiais precursores, sendo esse sinal característico dos N-CDs^{[8][17][18]}. Além disso, a alteração na temperatura não influenciou em desordens na estrutura dos N-CDs caracterizado principalmente pelo plano 002.

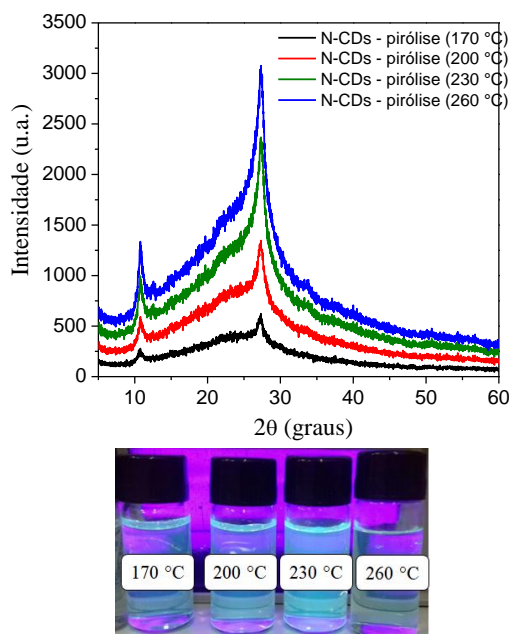


Figura 5. Análise de DRX para os N-CDs sintetizados nas temperaturas 170, 200, 230 e 260 °C e materiais precursores.

Após a purificação, os N-CDs foram diluídos com água destilada para a realização das análises de espectroscopia de absorção e emissão com o intuito de verificar as características ópticas e qual condição é apropriada, para a posterior aplicação em célula solar DSSC.

Ao analisar os espectros de absorção, Figura 6 (a) verificou-se que em todas as sínteses houve o aparecimento da banda em 230 nm, característico da transição $\pi-\pi^*$ das ligações C=C ou C=N. Além disso, exibiram as bandas em 334 nm e 410 nm, associados a grupos aromáticos e transição $n-\pi$ na superfície da nanopartícula, respectivamente.^{[6][19]} Nota-se que na medida em que se aumentou a temperatura gerou a diminuição da banda na região de 334 nm, e, conseqüentemente, aquela banda em 410 nm aumentou, o que evidencia a dopagem de nitrogênio ao ponto de carbono.^[8]

Pelo espectro de emissão foi possível observar que as nanopartículas emitem em 530 nm independentemente da temperatura, permitindo a visualização da coloração verde sob iluminação ultravioleta. Observou-se ainda um ombro em 490 nm, indicando uma possível mistura de N-CDs com diferentes propriedades ópticas (Figura 6 (b)).

Com isso, a temperatura escolhida para a síntese e aplicação dos N-CDs foi a 230°C, pois a banda de absorção no UV-Vis de 410 nm apresentou maior absorbância e as bandas no espectro de emissão maior intensidade.

4.2 Caracterização dos N-CDs

Para a caracterização da morfologia dos N-CDs foi realizada imagens através da microscopia óptica, Figura 7 (a) e (b), que possibilitaram a visualização do tamanho das nanopartículas que se

distribuiu entre 500 e 1600 nm em estruturas quasi-esféricas, além disso, foi possível observar que a formação de filmes necessária para análise acarretou na aparente agregação, o que se comprova através da Figura 7 (c) em que se nota pela técnica de espalhamento de luz dinâmica (DLS) uma distribuição de tamanho centrada em 120,5 nm.

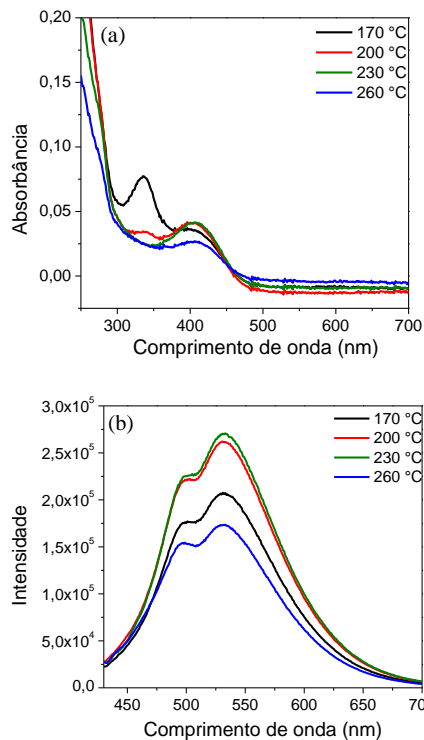


Figura 6. (a) Espectros de absorção **(b)** Espectros de emissão dos N-CDs sintetizados nas temperaturas 170, 200, 230 e 260 °C com comprimento de onda de excitação de 410 nm.

As características ópticas foram obtidas através da espectroscopia de absorção e emissão, como evidenciadas anteriormente, mostrando bandas máximas em 410 nm e 533 nm respectivamente (Figura 7 (d)).

Para a obtenção do rendimento quântico do N-CD foi necessário a linearização dos dados obtidos através

das análises de espectroscopia de absorção no UV-Vis e de emissão para a solução etanólica da nanopartícula e de um composto padrão, no caso, a Cumarina 153, pois sua fluorescência ocorre em região próxima ao N-CD.

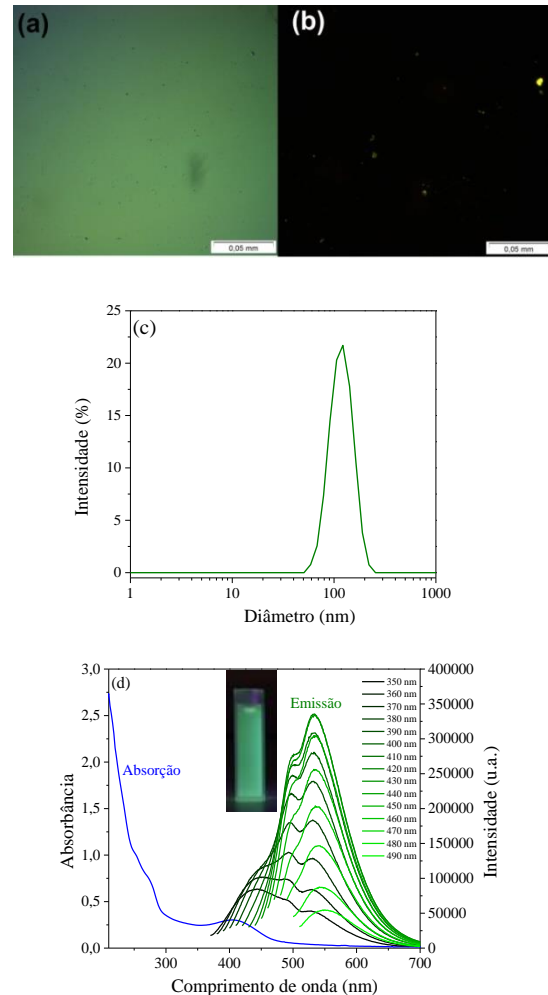


Figura 7. (a) e (b) Imagens de microscopia óptica dos N-CDs. **(c)** Distribuição do diâmetro dos N-CDs obtida pela técnica de DLS **(d)** Espectros de absorção e emissão dos N-CDs com comprimento de onda de excitação de 410 nm.

Sendo assim foi construída a Figura 8 que relaciona a intensidade de fluorescência integrada em função da absorbância. Portanto, com a substituição dos parâmetros na Equação 1 obteve-se

que o QY dos N-CDs sintetizados foi de 16%.

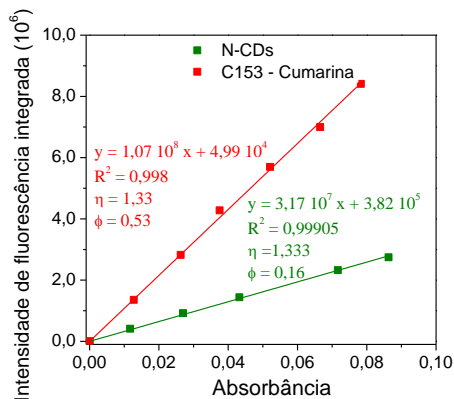


Figura 8. Linearização dos dados referentes à absorbância e área de intensidade para a solução de N-CDs e C153 em etanol

A Figura 9 descreve as curvas referentes à análise de TGA nas atmosferas oxidante e inerte que se observa que ocorre uma perda de massa significativa, aproximadamente 50,7 %, quando a nanopartícula é aquecida a 600 °C na presença de oxigênio, enquanto que para a atmosfera inerte obteve-se uma perda contínua com o aumento da temperatura. Logo, são necessárias temperaturas menores que 200 °C durante a aplicação para evitar a perda de grupos funcionais na superfície do N-CDs, principalmente grupos nitrogenados que caracterizam o aumento na região de emissão.^[18]

Para se determinar os grupos funcionais presentes nos N-CDs foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho (IV), identificando as frequências relacionadas às vibrações das ligações na nanopartícula. Pelo espectro IV, Figura 10, é possível observar que

ocorreu a dopagem de nitrogênio nos PCs, evidenciado pelas bandas em 3175, 1639, 1544 e 1186 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações das ligações N-H, C=O de grupos amidas, C=N e C-N, respectivamente.

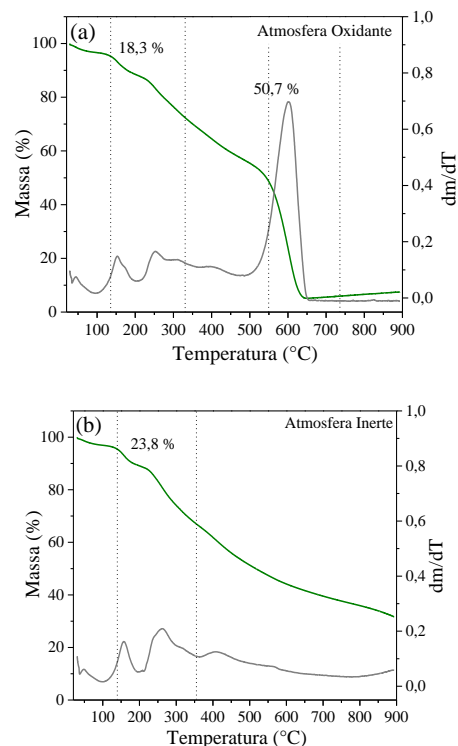


Figura 9. Curvas de TGA para a amostra de N-CDs (pirólise, 230 °C) obtidas em atmosferas (a) oxidante e (b) inerte.

Observou-se também a presença da banda na frequência de 3324 cm^{-1} relacionada à vibração da hidroxila, além de 2924, 1704, 1620, 1460 e 1378 cm^{-1} correspondendo as vibrações de C-H alifáticos, C=O de ácidos carboxílicos, C=C de anel aromático, C=C e C-H, respectivamente.

A análise elementar possibilitou a determinação das quantidades de carbono, nitrogênio e hidrogênio, conseqüentemente foi possível a

identificação da porcentagem de oxigênio na amostra de N-CDs, verificando-se que ocorreu a dopagem de nitrogênio na nanopartícula (Tabela 1).

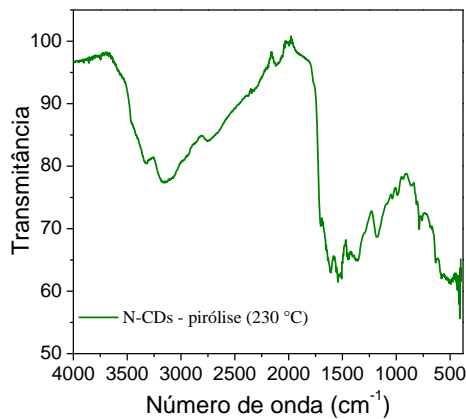


Figura 10. Espectro IV dos N-CDs preparados

Tabela 1. Resultado referente a porcentagem de C, H e N através da análise elementar

C	H	N	O
40,40%	5,06%	25,91%	28,63%

Os níveis energéticos, HOMO e LUMO, foram determinados por voltametria cíclica, Figura 11 (a), adotando como referência o sal $(\text{Bu})_4\text{NBF}_4$ em DMF como referência, consequentemente foi obtido o *band gap* da nanopartícula.

A determinação foi realizada a partir do primeiro pico anódico em que através da intersecção entre duas retas encontrou-se o valor de potencial de 0,78 V; já que utilizou-se o eletrodo de trabalho de Ag/AgCl, obteve-se que o valor do HOMO e LUMO foi de -5,6 eV e -3,0 eV respectivamente, logo, o *band gap* apresentou 2,6 eV de energia. A Figura 11 (b) mostra os níveis energéticos dos N-

CDs além dos compostos necessários para a montagem da DSSC.

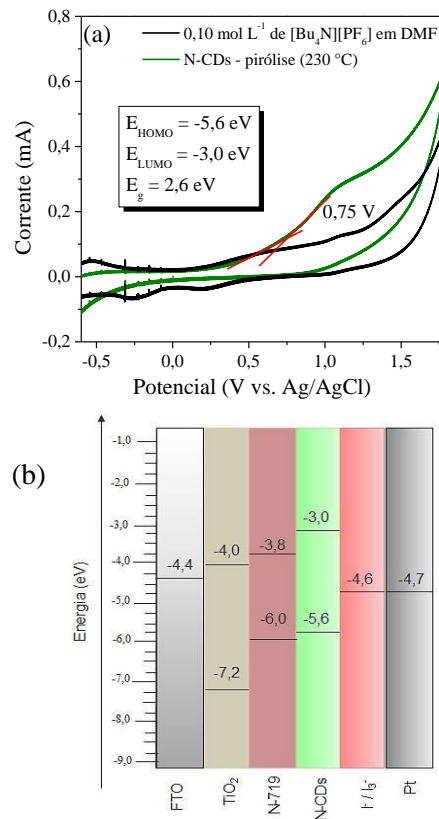


Figura 11. (a) Voltamograma cíclica dos N-CDs dissolvida no eletrólito suporte $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ em DMF ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Velocidade de varredura de potencial de 50 mV s^{-1} . (b) Diagrama dos níveis energéticos dos materiais utilizados na preparação das DSSCs.

Devido suas propriedades de absorção e principalmente de emissão, os NCDs podem atuar como sensibilizante no dispositivo, depositando-os sobre a camada de TiO_2 mesoporoso, além disso, a adição juntamente com o corante de rutênio, N-719, que apresenta forte emissão na região de 535 nm, pode conferir um aprimoramento na colheita de luz e estabilidade no dispositivo.^{[15][20]}

4.3 Aplicação dos N-CDs em DSSC

Os primeiros dispositivos foram montados utilizando apenas o corante de rutênio (N-719) ou os N-CDs, individualmente, como fotosensibilizadores (Figura 12(a)). Importantes parâmetros foram calculados através das curvas de J-V tais como a densidade de corrente de curto-circuito (*short circuit current density* - J_{sc}), o potencial de circuito aberto (*open circuit voltage* - V_{oc}), o fator de preenchimento (*fill factor* - FF) e a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade (*power conversion efficiency* - PCE) e foram apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros fotovoltaicos obtidos pelas DSSCs utilizando N-719 e N-CDs, individualmente, como fotosensibilizadores

NCDs: N-719	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
0:1	15,80	0,68	0,65	6,96
1:0	1,46	0,49	0,70	0,50

De acordo com a Tabela 2, os dispositivos baseados em filmes de TiO_2 sensibilizados por N-CDs apresentaram J_{sc} de 1,46 $mA\ cm^{-2}$, V_{oc} de 0,49 V, FF de 0,70 e PCE de 0,50 % que são valores próximos ou até mesmo superiores em relação a alguns dispositivos relatados na literatura. Com a mesma configuração, por exemplo, Zhang *et al.*^[14] obtiveram os melhores dispositivos com J_{sc} de 0,69 $mA\ cm^{-2}$, V_{oc} de 0,46 V, FF de 43 % e PCE de 0,13 %. Em outro trabalho, Zhang *et al.*^[21] relataram a obtenção de DSSCs com J_{sc} de 6,47 $mA\ cm^{-2}$, V_{oc} de 0,43 V, FF de

0,31 e PCE de 0,85 %. Já, Wang *et al.*^[15], os dispositivos apresentaram J_{sc} de 2,65 $mA\ cm^{-2}$, V_{oc} de 0,47 V, FF de 62,5 % e PCE de 0,79 %.

Outros dispositivos foram montados utilizando os métodos de sensibilização (Figura 12(b)) e co-sensibilização (Figura 12(c)), e alterando a proporção em massa entre N-CDs e N-719 de modo a apresentar a configuração FTO | TiO_2 | corante N-719 e/ou N-CDs | eletrólito (I_3^-/I^-) | Pt. A Tabela 3 mostra os parâmetros fotovoltaicos obtidos por esses dispositivos.

Tabela 3. Parâmetros fotovoltaicos obtidos pelas DSSCs utilizando os métodos da sensibilização e co-sensibilização, e alterando a proporção em massa entre N-CDs e N-719.

Métodos	N-CDs:N-719	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
Sensibilização	1:1	5,03	0,55	0,72	1,96
	1:2	5,07	0,55	0,73	2,05
	1:3	5,22	0,55	0,70	2,02
	1:4	4,30	0,56	0,70	1,67
Co-sensibilização	1:1	6,35	0,60	0,68	2,58
	1:2	6,30	0,60	0,75	2,83
	1:3	7,10	0,59	0,74	3,09
	1:4	6,59	0,62	0,73	3,01

Em geral, com o método de sensibilização, houve uma diminuição significativa nos valores dos parâmetros fotovoltaicos quando comparado ao dispositivo padrão contendo apenas N-719 como fotosensibilizador. Já com o

método de co-sensibilización, houve uma melhora nos resultados em relação ao método anterior. Os dispositivos baseados em filmes de $\text{TiO}_2/\text{N-CDs:N-719}$ (1:3) obtiveram os melhores resultados: J_{SC} de $7,10 \text{ mA cm}^{-2}$, V_{OC} de $0,59 \text{ V}$, FF de $74,0 \%$ e PCE de $3,09 \%$.

Outra estratégia utilizada foi através da inserção de 3 ou 6 camadas de filmes finos de N-CDs sobre o filme mesoporoso de TiO_2 já sensibilizado por N-719 (Figura 12(d)).

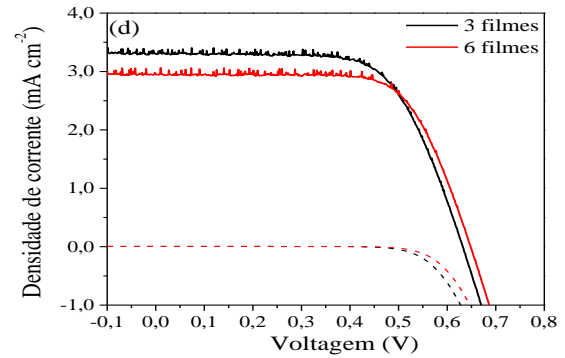
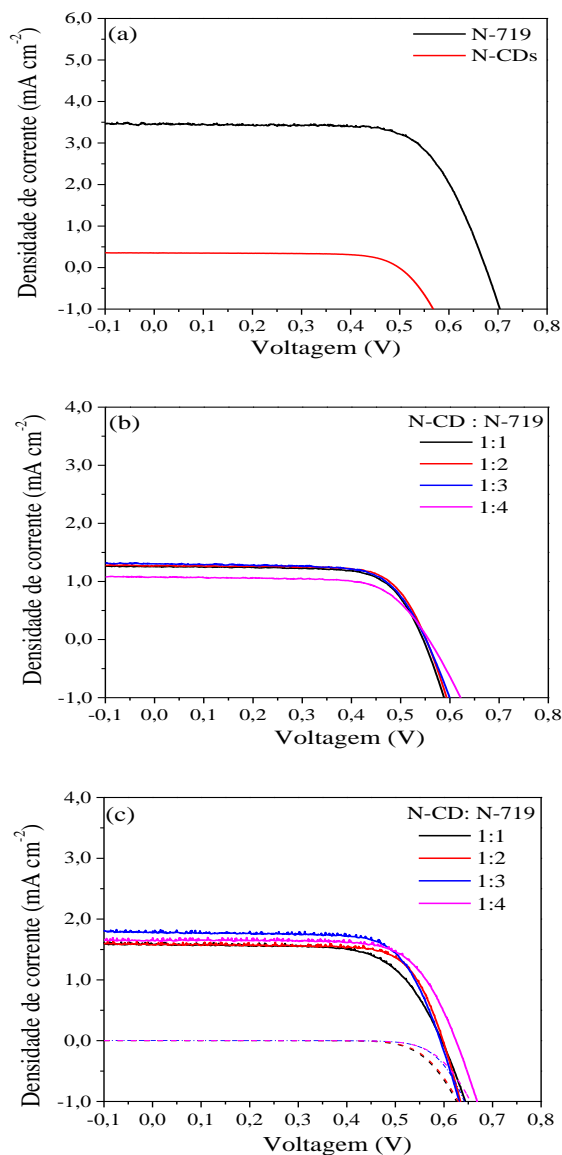


Figura 12. Curvas de J-V obtidos pelos dispositivos (a) padrão, (b) utilizando os métodos de sensibilização, (c) co-sensibilização e (d) com a adição de filmes finos de N-CDs sobre $\text{TiO}_2/\text{N-719}$.

Neste caso, as células solares contendo 3 camadas de N-CDs sobre $\text{TiO}_2/\text{N-719}$ apresentou uma eficiência de conversão de $5,87 \%$, que é $15,6 \%$ menor em relação ao dispositivo padrão de N-719 ($\text{PCE} = 6,96 \%$). O aumento da espessura da camada de N-CDs diminui ainda mais os valores dos parâmetros fotovoltaicos, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros fotovoltaicos obtidos pelas DSSCs utilizando algumas camadas de filmes finos de N-CDs sobre o $\text{TiO}_2/\text{N-719}$.

nº filmes	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
3	13,37	0,64	0,69	5,87
6	11,86	0,62	0,75	5,50

De maneira geral, os N-CDs apresentaram potencial para serem aplicados como fotosensibilizadores em filmes mesoporosos de TiO_2 para DSSCs, alcançando eficiência de conversão de $0,5 \%$. Por outro lado, a aplicação em

conjunto de N-CDs e N-719 como fotosensibilizadores ocasionó en una caída en los valores de los parámetros fotovoltaicos, lo que se atribuyó a la saturación de los sitios de TiO_2 utilizados para el anclaje del colorante. Vale resaltar que el N-719 presenta una amplia gama de absorción en la región del visible al infrarrojo cercano, además de propiedades fotoelectroquímicas y alta estabilidad en el estado oxidado.^{[10][22]} Luego, el gran desafío es desarrollar nuevos métodos de preparación con el fin de obtener N-CDs de tamaño controlado y con alta luminiscencia y, optimizar su aplicación como fotosensibilizadores en DSSCs.

Conclusión

En este trabajo, los N-CDs sintetizados por pirólisis a 230°C presentaron un diámetro promedio de 120 nm y una emisión intensa de coloración esverdeada. En películas de N-CDs, se observó la formación de agregados de estas nanopartículas con tamaños que varían entre 500-1600 nm. Primero, los N-CDs fueron aplicados como fotosensibilizadores en DSSCs, obteniendo J_{SC} de $1,46 \text{ mA cm}^{-2}$ y PCE de 0,50 %. Estos valores fueron considerados cercanos e incluso superiores a los reportados en algunos trabajos de la literatura. Otros dispositivos también fueron montados utilizando los métodos de sensibilización y co-sensibilización, y cambiando la proporción en masa entre N-

CDs y el colorante de rutenio (N-719). En general, la aplicación en conjunto de los N-CDs y N-719 ocasionó en una caída en los valores de los parámetros fotovoltaicos, lo que se atribuyó a la saturación de los sitios de TiO_2 utilizados para el anclaje del colorante. Entre las estrategias, las células solares con 3 capas de N-CDs sobre $\text{TiO}_2/\text{N-719}$ fueron las que presentaron mayor eficiencia de conversión (PCE = 5,87 %), pero sigue siendo menor en relación al dispositivo estándar de N-719 (PCE = 6,96 %).

Por lo tanto, los próximos trabajos deberán enfocarse en la mejora de los procesos de purificación de los N-CDs, con el fin de disminuir la formación de agregados en películas. Se espera, por lo tanto, que este material pueda convertirse en más atractivo para el futuro desarrollo de nuevos dispositivos, con buena estabilidad química y mejor funcionalidad.

Referencias bibliográficas

- [1] Lim, S. Y., Shen, W., & Gao, Z. (2014). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362–381.
<https://doi.org/10.1039/c4cs00269e>
- [2] Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2, 6921.
<https://doi.org/10.1039/c4tc00988f>
- [3] Demchenko, A. P., & Dekaliuk, M. O. (2013). Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging.

Methods and Applications in Fluorescence

1, 042001 <https://doi.org/10.1088/2050-6120/1/4/042001>

[4] Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H. & Yang, B. (2013). Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angewandte Chemie*, 52(14), 3953–3957.

<https://doi.org/10.1002/anie.201300519>

[5] Roy, P., Chen, P. C., Periasamy, A. P., Chen, Y. N., & Chang, H. T. (2015). Photoluminescent carbon nanodots: Synthesis, physicochemical properties and analytical applications. *Materials Today*, 18(8), 447–458.

<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.04.005>

[6] Xu, M., Xu, S., Yang, Z., Shu, M., He, G., Huang, D., ... Zhang, Y. (2015). Hydrophilic and blue fluorescent N-doped carbon dots from tartaric acid and various alkylol amines under microwave irradiation. *Nanoscale*, 7, 15915

<https://doi.org/10.1039/c5nr04209g>

[7] Liu, H., Zhao, Q., Liu, J., Ma, X., Rao, Y., Shao, X. & Wu, M. (2017). Synergistically enhanced activity of nitrogen-doped carbon dots/graphene composites for oxygen reduction reaction. *Applied Surface Science*, 423, 909–916.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.225>

[8] Hou, J., Wang, W., Zhou, T., Wang, B., Li, H., & Ding, L. (2016). Synthesis and formation mechanistic investigation of

nitrogen-doped carbon dots with high quantum yields and yellowish-green fluorescence. 8, 11185–11193 *Nanoscale*. <https://doi.org/10.1039/c6nr02701f>

[9] Ma, Z., Zhang, Y. L., Wang, L., Ming, H., Li, H., Zhang, X. & Lee, S. T. (2013). Bioinspired photoelectric conversion system based on carbon-quantum-dot-doped dye-semiconductor complex. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 5, 5080 <https://doi.org/10.1021/am400930h>

[10] Obotowo, I. N., Obot, I. B., & Ekpe, U. J. (2016). Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.080>

[11] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737. <https://doi.org/10.1038/353737a0>

[12] Yu, Q., Wang, Y., Yi, Z., Zu, N., Zhang, J., Zhang, M., & Wang, P. (2010). High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. *ACS Nano*, 4, 6032. <https://doi.org/10.1021/nn101384e>

[13] Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J. I., & Hanaya, M. (2015). Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes.

Chemical Communications, 51, 15894.

<https://doi.org/10.1039/c5cc06759f>

[14] Zhang, Y. Q., Ma, D. K., Zhang, Y. G., Chen, W., & Huang, S. M. (2013). N-doped carbon quantum dots for TiO₂-based photocatalysts and dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2(5), 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.07.010>

[15] Wang, H., Sun, P., Cong, S., Wu, J., Gao, L., Wang, Y., ... Zou, G. (2016). Nitrogen-doped carbon dots for “green” quantum dot solar cells. *Nanoscale Research Letters*, 11, 1-6. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1231-1>

[16] Papageorgiou, N., Athanassov, Y., Armand, M., Bonhôte, P., Pettersson, H., Azam, A., & Grätzel, M. (1996). Molten Salts for Solar Cell Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(10), 3099–3108.

[17] Chen, Y., Lu, Q., Yan, X., Mo, Q., Chen, Y., Liu, B., ... Wang, Q. (2016). Enhanced Photocatalytic Activity of the Carbon Quantum Dot-Modified BiOI Microsphere. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1262-7>

[18] Zhang, Y., Wang, Y., Feng, X., Zhang, F., Yang, Y., & Liu, X. (2016). Effect of reaction temperature on structure and fluorescence properties of nitrogen-doped carbon dots. *Applied Surface Science*, 387, 1236.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.048>

48

[19] Ding, H., & Xiong, H. M. (2015). Exploring the blue luminescence origin of nitrogen-doped carbon dots by controlling the water amount in synthesis. *RSC Advances*, 5, 66528-66533. <https://doi.org/10.1039/c5ra11796h>

[20] Amiri, O., Salavati-Niasari, M., Bagheri, S., & Yousefi, A. T. (2016). Enhanced DSSCs efficiency via Cooperate co-absorbance (CdS QDs) and plasmonic core-shell nanoparticle (Ag@PVP). *Scientific Reports*, 6(1), 25227. <https://doi.org/10.1038/srep25227>

[21] Zhang, Q., Zhang, G., Sun, X., Yin, K., & Li, H. (2017). Improving the Power Conversion Efficiency of Carbon Quantum Dot-Sensitized Solar Cells by Growing the Dots on a TiO₂ Photoanode In Situ. *Nanomaterials*, 7(6), 130. <https://doi.org/10.3390/nano7060130>

[22] Nazeeruddin, M. K., Péchy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Cointe, P., ... Grätzel, M. (2001). Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 1613-1624. <https://doi.org/10.1021/ja003299u>

Financiamiento

CNPq, SAE, CAPES, FAPESP e INEO