



# Síntese de nanopartículas e aplicação em dispositivos fotovoltaicos

## *SYNTHESIS AND APPLICATION OF NANOPARTICLES IN PHOTOVOLTAIC DEVICE*

**Manoel Artur Oliveira da Silva<sup>1</sup> (orientado),**

**Renato Márcio Ribeiro Viana<sup>2</sup> (colaborador),**

**Marco Aurélio Toledo da Silva<sup>3</sup> (orientador)**

### RESUMO

O intuito deste trabalho foi realizado o estudo da transferência de energia entre polímeros semicondutores e nanopartículas metálicas. Para isso, foram sintetizadas nanopartículas de ouro (AuNPs) e prata (AgNPs), as nanopartículas foram caracterizadas opticamente. Em seguida foram preparadas soluções com o polímero poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(1,4-benzo[2,1,3]thiadiazole)] (F8BT) e o reagente [1,3,4-tris-(p-β-D-glucosiloxifenilazo)-2,4,6-triidroxibenzeno] (Yariv). As soluções preparadas do (F8BT) e (Yariv) foram misturadas as nanopartículas metálicas de (AuNPs) e (AgNPs) para intensificar a absorção de luz na região do espectro visível, o F8BT foi utilizado como material doador (D) de elétrons, e o Yariv como material aceitador (A). Com esse objetivo, foram feitas medidas de eficiência quântica de fotoluminescência (PLQY) e tempo de vida de PL. Com as misturas espera-se uma maior transferência de energia, pois as misturas serão utilizadas como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos híbridos.

**Palavras-chave:** síntese, caracterização óptica, nanopartículas de ouro e prata, transferência de energia.

### ABSTRACT

The purpose of this work was to study the energy transfer between semiconducting polymers and metallic nanoparticles. For this, gold (AuNPs) and silver (AgNPs) nanoparticles were synthesized, the nanoparticles were characterized optically. Then solutions were prepared with the polymer poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(1,4-benzo[2,1,3]thiadiazole)] (F8BT) and the reagent [1,3,4-tris-(p-β-D-glucosyloxyphenylazo)-2,4,6-trihydroxybenzene] (Yariv). The prepared solutions of the (F8BT) and (Yariv) were mixed with the metallic nanoparticles of (AuNPs) and (AgNPs) to intensify light absorption in the visible spectrum region, the F8BT was used as electron donor (D) material, and the Yariv as acceptor (A) material. To this end, measurements of photoluminescence quantum efficiency (PLQY) and PL lifetime were made. With the blends a higher energy transfer is expected, as the blends will be used as an active layer in hybrid photovoltaic devices.

**Keywords:** synthesis, optical characterization, gold and silver nanoparticles, energy transfer.

## 1 INTRODUÇÃO

Existem várias propriedades que em escala nanométrica podem ser moldadas. Como a excitação e a emissão, que estão relacionadas aos elétrons absorverem luz em um determinado comprimento de onda, conduzindo o elétron do estado fundamental para um estado mais energético, e posteriormente, o retorno ao seu estado fundamental emitindo luz em um comprimento de onda diferente. Este trabalho, consistiu na síntese de nanopartículas de (AuNPs) e (AgNPs), que foram utilizadas para ampliar a absorção de luz em conjunto

\* Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil; [manoelartur@alunos.utfpr.edu.br](mailto:manoelartur@alunos.utfpr.edu.br)

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina; [renatoviana@utfpr.edu.br](mailto:renatoviana@utfpr.edu.br)

‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil; [marcosilva@utfpr.edu.br](mailto:marcosilva@utfpr.edu.br)



com o (F8BT) e (Yariv). Foram selecionadas nanopartículas metálicas e semicondutoras, por possuir ressonância plasmônica na região do visível e atuam aumentando o desempenho da transferência de energia.

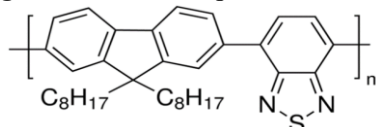
O objetivo foi estudar a transferência de energia e ressonância plasmônica que ocorre no conjunto (AuNPs, F8BT e Yariv). Para isso, foi utilizado um material que atua como aceitador de elétrons (Yariv) e outro como doador (F8BT). Quando os elétrons do material doador (F8BT) são excitados, pelo laser de 405 nm, é criado um par elétrons-buraco. Ao decair para o estado fundamental é emitida radiação na região de absorção do aceitador (Yariv), resultando em uma transferência de energia do tipo Förster (SOUZA e SIGOLI, 2012).

## 2 PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA

Para a síntese de nanopartículas de prata, preparou-se uma solução com os seguintes materiais: (AgNO<sub>3</sub>) como precursor do metal; oleilamina 70% como agente redutor; estireno foi o solvente na síntese, e como estabilizantes, foram usados o ácido oléico e o poli(etilenoglicol) com massa molar de 200,0 g/mol (PEG 200, Sigma Aldrich), concentrações 0,01 mol/L e 0,005 mol/L respectivamente (BEZERRA, 2015). A síntese foi iniciada adicionando ao balão volumétrico, 20,0 mL do solvente estireno, 2,467 mL de oleilamina 70% o agente redutor para o metal, 80,0 µL do ácido oleico 0,01 mol/L e 22,0 µL PEG 200 que foram os estabilizantes da reação, essa solução foi agitada e aquecida. Após atingir a temperatura, uma segunda solução contendo 100,0 mg de AgNO<sub>3</sub> em 5,0 mL de estireno foi adicionada ao balão, iniciando-se a formação das (AgNPs).

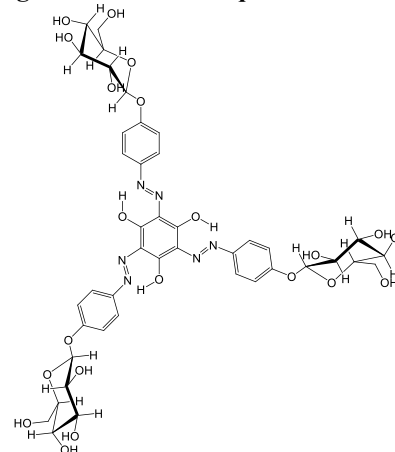
Para sintetizar as nanopartículas de ouro, foi preparada uma solução contendo 0,23 mg de (NaBH<sub>4</sub>) em 600,0 µL de água. Em seguida, preparou-se uma solução com 364,45 mg de brometo de cetrimônio (CTAB) em 9,75 mL de água, e também 1,0 mg de (HAuCl<sub>4</sub>) em 250,0 µL de água. As soluções foram misturadas e deixada sob repouso. Depois, foi preparada uma solução de CTAB (346,23 mg em 9,5 mL de água). Preparou-se uma segunda solução com HAuCl<sub>4</sub> (2,0 mg em 500,0 µL de água). Em outro béquer preparou-se uma solução de AgNO<sub>3</sub> (0,068 mg em 40,0 µL de água). Após, foi preparada uma solução com (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) (0,985 mg em 55,0 µL de água). Em seguida, a solução com AgNO<sub>3</sub> e a solução de HAuCl<sub>4</sub> foi adicionada à solução de CTAB. Logo depois, adicionou-se, a solução de (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>). Posteriormente, adicionou-se, 0,012 mL da solução deixada sob repouso. Por fim, preparou-se soluções com o F8BT, em diclorobenzeno, obtidos na LUMITEC, sua estrutura química (Fig. 1), e com o Yariv, sua estrutura química (Fig. 2). O reagente Yariv foi sintetizado pelo Grupo de Biomateriais e Biomoléculas orgânicas da UTFPR-LD, em dimetilsulfóxido.

Figura 1- Estrutura química do F8BT



Fonte: Sigma-Aldrich (2020)

Figura 2 - Estrutura química do Yariv

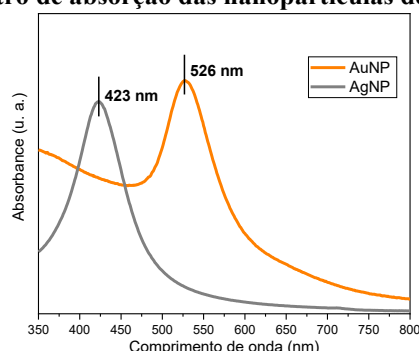


Fonte: J. Agric. Food Chem. (2004)

### 3 RESULTADOS

Na Figura 3, é mostrada a região de absorção das amostras sintetizadas, pela região de absorção – banda plasmônica – foi comprovada a formação de AgNPs, curva em cinza, máximo em 423 nm. Também é apresentado o espectro das AuNPs, curva em amarelo, máxima em 526 nm. Com os picos de absorção em regiões diferentes do espectro visível, é previsto um ganho, a partir da intensificação da coleta de luz.

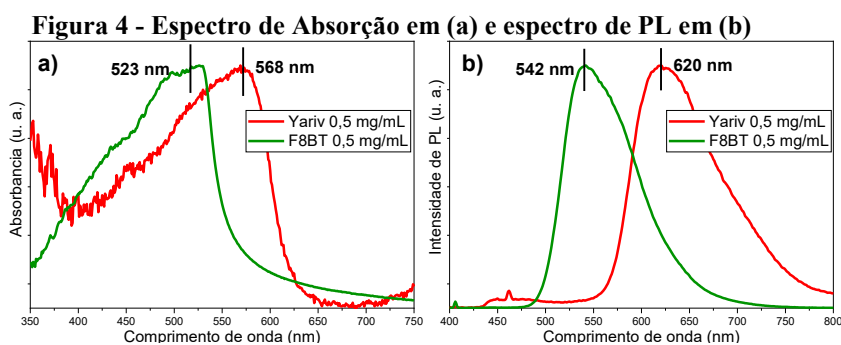
Figura 3 - Espectro de absorção das nanopartículas de ouro e prata



Fonte: Autoria própria (2021)

Os elétrons livres na superfície de uma nanopartícula metálica formam uma nuvem eletrônica que se move com a interação de uma onda eletromagnética (luz). Com o aumento do tamanho da nanopartícula essa superfície muda, logo, modifica-se a maneira em que essa nuvem interage com a luz. A interação da luz com os elétrons da superfície da nanopartícula é chamada de Ressonância Plasmônica (ZANONI, 2015).

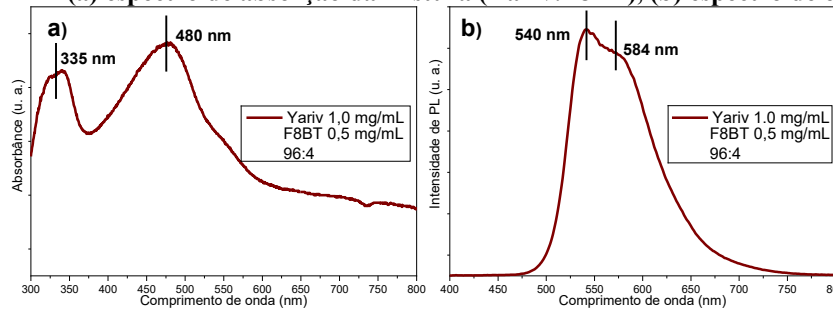
“Pelo princípio da Transferência de Energia de Ressonância Förster (FRET), uma molécula doadora (D) energeticamente excitada transfere sua energia de excitação a uma molécula receptora (R, no estado fundamental) que finalmente pode perder a energia adquirida através de diferentes vias de desexcitação” (CLEEG, 2009). Este tipo de transferência é conhecido como transferência não radiativa, pois a transferência da energia de excitação se origina mediante um acoplamento dos momentos dipolares (de emissão) do D e (de excitação) do R e não através de eventos separados de emissão e absorção de fótons (SCHOLE, 2003).



Fonte: Autoria própria (2021)

A molécula doadora selecionada, foi o polímero F8BT. Na figura 4(a), é mostrado o espectro de absorção da solução do F8BT e do Yariv, e a Fig. 4(b) é mostrado o espectro de PL das amostras. Para o Yariv a absorção começa a ser mais expressiva a partir de 400 nm e se aproxima de 600 nm, com pico em 568 nm. O Yariv foi escolhido como material aceitador pela sua absorção e intensidade de emissão baixa em relação ao F8BT.

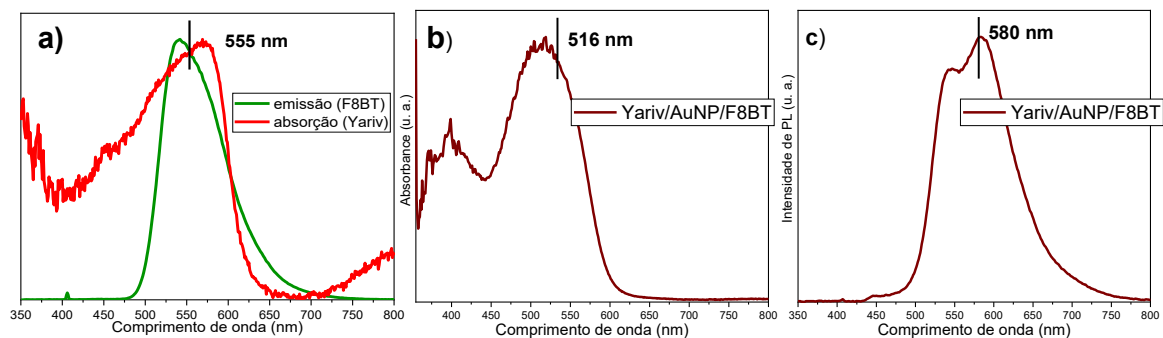
**Figura 5 – Em (a) espectro de absorção da mistura (Yariv:F8BT), (b) espectro de emissão**



Fonte: Autoria própria (2021)

Também foi medida a absorção e emissão da mistura com melhor relação de contribuição entre o material D e R. Na Figura 5, a) é mostrada o espectro de absorção, e em b) a emissão da mistura, o F8BT é responsável pelo pico em 540 nm e o Yariv em 584 nm. Para que a probabilidade de que a energia da emissão do D coincida exatamente com a energia de transição da absorção do R, os espectros de emissão e absorção do par D-R devem se sobrepor. Seguidamente, na Fig. 6 (a), temos a de absorção do R em conjunto com o espectro de emissão do D. Logo, quando os elétrons do D e R são excitados há uma interação coletiva em ressonância com o campo elétrico da luz e pela sobreposição dos espectros, esse critério foi satisfeito.

**Figura 6 – Em a) absorção do Yariv, com emissão do F8BT, em (b) absorção da mistura Yariv/AuNP/F8BT, em c) PL da mistura**



Fonte: Autoria própria (2021)

Para somar a mistura Yariv:F8BT, foram utilizadas as AuNPs, por estarem mais próxima da região de emissão do F8BT. Na Figura 6 (b) e (c) é apresentado os efeitos da dispersão de luz após a incorporação das AuNPs. Estudando o efeito de transferência de energia por ressonância plasmônica, destacam-se os plasmon. Os plasmons são as oscilações coletivas dos elétrons livres do metal, seguida pela produção de dipolos localizados nas proximidades das superfícies das (NPs) do metal, que são decorrentes das fortes interações com a luz incidida (BARNES e A., 2003). Para que ocorra a transferência de energia é necessária uma condição ressonante entre as oscilações dos campos elétricos do estado excitado do doador e do estado fundamental do receptor, além da sobreposição entre a emissão do doador e a absorção do receptor e de uma orientação espacial entre os dipolos elétricos dos dois estados diretamente envolvidos (SOUZA e SIGOLI, 2012). Desta forma, a produção de dipolos pela ressonância plasmônica favorece a transferência de energia D-A.

Os resultados das medidas de eficiência quântica de PL, apresentaram maiores resultados para o polímero F8BT, que possui uma emissão bastante intensa, cerca de 70%. Na Tabela 1 é mostrado os tempos médios de decaimento para emissão do Yariv, F8BT e AuNPs. As amostras foram excitadas com laser em 405 nm.



**Tabela 1 – Tempo de decaimento de emissão de luminescência das amostras de Yariv, F8BT e AuNPs**

Amostras	Deteção (nm)	$\tau$ médio (ns) (Média em Intensidade)	$\tau$ médio (ns) (Média em Amplitude)	PLQY (%)	$k_r$ (s <sup>-1</sup> )
Yariv	623	0,531	0,0063	0,9	2,57E+06
F8BT	536	3,500	2,589	69,7	1,31E+09
Yariv:F8BT	623	1,322	0,508	7,6	5,75E+07
Yariv:F8BT	536	1,144	0,348	7,6	6,64E+07
Yariv:F8BT:Au	536	2,837	2,039	1,9	6,70E+06

**Fonte: Autoria própria (2021)**

A partir das medidas do F8BT puro e do Yariv:F8BT, em 536 nm, é possível estimar a eficiência da transferência de energia do F8BT para o Yariv, usando a seguinte relação  $1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$ , sendo  $\tau_{DA}$  tempo de decaimento médio obtido para o doador na presença do aceitador e  $\tau_D$  o tempo médio em intensidade para o doador sozinho. O resultado obtido é de 67% de transferência de energia do F8BT para o Yariv. Fazendo a mesma análise realizada para o cálculo da eficiência da transferência de energia do F8BT para o Yariv, mas agora na presença das nanopartículas de ouro, encontrou-se 19 % de eficiência. Este valor é menor que o calculado sem a introdução das nanopartículas de ouro na blenda Yariv:F8BT.

Matematicamente, a Eq. (1) representa o tempo de vida para um material em seu estado excitado até o decaimento onde  $\tau_s$  é o tempo de decaimento de emissão do estado excitado;  $k_r$  representa a constante da taxa de decaimento radiativo;  $k_{ic}$  é a constante de taxa de decaimento por conversão interna e  $k_{isc}$  é a constante de taxa para cruzamento intersistema (VALEUR, 2001).

$$\tau_s = \frac{1}{k_r + k_{ic} + k_{isc}} \quad (1)$$

Tendo o termo referente ao tempo de decaimento de emissão dos estados excitados para os estados fundamentais, é possível então definir a equação referente à eficiência quântica ( $\Phi_F$ ) de fluorescência do material de acordo com a Eq. (2).

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{ic} + k_{isc}} = k_r \tau_s \quad (2)$$

$$k_{ic} + k_{isc} = k_{nr} \quad (3)$$

onde  $k_{nr}$  representa a parcela das taxas de decaimentos não radiativos, logo a Eq. (3) fica

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau_s \quad (4)$$

$$k_r = \frac{\Phi_F}{\tau_s}$$

Na Tabela 1, última coluna, são apresentados os valores da taxa de decaimento radiativos. A taxa de fótons que são emitidos  $k_r$  é menor quando são inseridas as (AuNPs), isso ocorre pela redução da eficiência quântica de PL e da eficiência de transferência de energia calculada dos resultados de tempo de emissão de luminescência.



## 4 CONCLUSÃO

A partir das técnicas de caracterização utilizadas, foi confirmado que a síntese foi eficiente para a obtenção das nanopartículas de prata e ouro. Os métodos espectroscópicos empregados, como fotoluminescência e espectroscopia de absorção, também possibilitaram a caracterização das soluções do polímero F8BT e reagente Yariv, destacando a sua região de maior absorção e emissão. Com as medidas espectroscópicas obtidas e as medidas de tempo de vida das misturas, foi possível analisar a transferência de energia no conjunto. Percebeu-se que, quando as nanopartículas foram adicionadas, houve uma intensificação na região de dissociação dos exciton, e que houve transferência de energia não radiativa.

Por conseguinte, o conjunto (Yariv:AuNP:F8BT) será utilizado como camada ativa para dispositivos fotovoltaicos híbridos. O destaque dado aos dispositivos fotovoltaicos híbridos são por oferecer uma fonte de energia limpa, não poluente e renovável. No Brasil, a utilização desta tecnologia é indispensável. Com praticamente toda sua extensão territorial situada em uma faixa de clima tropical, o país apresenta uma grande área de incidência de luz solar durante todo o ano.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva pelos ensinamentos, orientações e todo apoio durante a realização deste trabalho. À Fundação Araucária pelo fornecimento da bolsa, ao LABMULT-LD da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, e aos laboratórios multiusuários LARX, de óptica e optoeletrônica (LOO) e multiusuário LABSPEC da Universidade Estadual de Londrina.

## REFERÊNCIAS

- BARNES, W. L; DEREUX, A; EBBESEN, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. **Nature**. v. 424. p. 824-830, 2003. ISSN 1476-4687.
- BEZERRA, A. V. A. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade biocida de nanopartículas de prata em filmes de poliestireno**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, p. 93. 2015.
- CLEEG, R. M. Chapter 1 Forster resonance energy transfer-FRET what is, why do it, and how it's done. **Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology**, v. 33, p. 57. 2009. ISSN 1476-4687.
- SCHOLLES, G. D. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. **Annual review of physical chemistry**, v. 54, 2003.
- SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. S. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, Campinas - SP, v. 35, n. 9, p. 1841-1847, 2012.
- VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications.**, Wiley-VCH Verlag GmbH, v. 8, 2001. ISSN 3-527-29919-X.
- ZANONI, E. T. **As peculiaridades do ouro**. Nanomateriais, 2015. Disponível em: <<https://nanomateriais.wordpress.com/tag/nanopartículas-de-ouro/>>. Acesso em: 06 agosto 2021.