


LETÍCIA FERNANDA GONÇALVES LARSSON



**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CÉLULA SOLAR HÍBRIDA
UTILIZANDO JUNÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES
P3AT'S**

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA - PR

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA
ÁREA DE BIOCOMBUSTÍVEIS E ENERGIAS RENOVÁVEIS

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CÉLULA SOLAR HÍBRIDA UTILIZANDO JUNÇÃO
DE POLÍMEROS CONDUTORES P3AT'S**

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual do Centro-Oeste, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Bioenergia, área de
concentração em Energias Renováveis, para a
obtenção do título de Mestre.

Letícia Fernanda Gonçalves Larsson
Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

GUARAPUAVA-PR

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

LETÍCIA FERNANDA GONÇALVES LARSSON

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CÉLULA SOLAR HÍBRIDA UTILIZANDO JUNÇÃO
DE POLÍMEROS CONDUTORES P3AT'S**

Aprovada em 21 de fevereiro de 2019.

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek – UNICENTRO

Prof(a). Dr(a). Silvia do Nascimento Rosa – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Cynthia Beatriz Furstenberger – UNICENTRO

GUARAPUAVA-PR

2019

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

Larsson, Letícia Fernanda Gonçalves

L334e Estudo da produção de célula solar híbrida utilizando junção de polímeros condutores P3AT`S / Letícia Fernanda Gonçalves Larsson. – – Guarapuava, 2019.

xv, 40 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Energias Renováveis, 2019.

Orientador: Everson do Prado Banczek

Banca examinadora: Everson do Prado Banczek, Sílvia do Nascimento Rosa, Cynthia Beatriz Furstemberger

Bibliografia

1. Bioenergia. 2. Energia renovável. 3. Coprecipitação. 4. Fotocronoamperometria. 5. Fotossensibilizador. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 660

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe, que não mediu esforços para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à UNICENTRO e ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia pela oportunidade;

Ao meu orientador Professor Dr. Everson do Prado Banczek por sempre estar disposto a me ajudar e me ensinar. Obrigada por todo o apoio e por solucionar todas as minhas dúvidas sempre.

Ao Professor Dr. Guilherme Arielo Rodrigues Maia por esses quatro anos de ajuda, ideias e conselhos. Obrigada por me acolher desde a IC!

À minha mãe Elenice C. Gonçalves pois sem ela nada disso seria possível.

Ao meu namorado Eric Wichinhoski por todo apoio e compreensão. Obrigada por sempre me incentivar e por estar comigo em todos os momentos.

Obrigada aos meus amigos de laboratório Ana, Dani, Gideã, Bianca, Rodrigo e Tati que compartilharam comigo seus conhecimentos, ideias, incentivos e tardes de conversas e sorvete no Drop's. Vocês tornaram essa jornada mais leve.

Agradeço aos professores Maico e Paulo por todas as ideias e auxílios com reagentes e equipamentos.

A Professora Doutora Eryza Guimarães de Castro pelo auxílio e ideias na síntese do ZnO.

Obrigada também, a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a produção deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
I - INTRODUÇÃO	1
II - OBJETIVOS	8
Objetivo geral:	8
Objetivos específicos:.....	8
III – METODOLOGIA.....	9
3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO	9
3.2 CÉLULA SOLAR	9
3.2.1 Preparação do filme.....	9
3.2.2 Deposição, secagem e calcinação.....	10
3.2.3 Adsorção dos portadores de carga.....	11
3.2.4 Contra eletrodo	11
3.2.5 Eletrólito.....	12
3.2.6 Montagem da célula solar:	12
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ZnO.....	13
3.3.1 Difração de raios-x (DRX):.....	13
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	13
4.1.3 Sistema de Energia Dispersiva (EDS).....	13
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS P3AT'S	13
3.4.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS).....	13
3.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS SOLARES	14
3.5.1 Potencial de Circuito aberto (V_{oc}).....	14
3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	15
3.5.3 Medidas de Fotocronoamperometria.....	15
3.5.4 Densidade de corrente <i>versus</i> Potencial – Determinação da eficiência da célula	15
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE ZINCO	16

4.1.1	Difração de raios-X (DRX)	16
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
4.1.3	Determinação da composição por Energia Dispersiva (EDS) do filme	18
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS P3AT's	20
4.2.1	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	20
4.3	APLICAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ZnO: CÉLULA SOLAR.....	21
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	21
4.3.2	Densidade de corrente <i>versus</i> potencial - Determinação da eficiência da célula	22
4.3.1	Potencial de Circuito Aberto (V_{oc})	24
4.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	26
4.3.3	Fotocronoamperometria	29
4.3.4	Densidade de corrente <i>versus</i> Potencial – Determinação da eficiência da célula	31
4.3.5	Decaimento de Potencial – Extração de carga	33
V	CONCLUSÕES	36
VI	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos polímeros poli (3-metiltiofeno) (P3MT), poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) e poli (3-octiltiofeno) (P3OT) respectivamente.	5
Figura 2. Representação esquemática da curva I-V para células solares (CRESESB, 2014).....	6
Figura 3. Síntese de ZnO pelo método da coprecipitação (LARSSON; <i>et al</i> , 2018)	9
Figura 4. Fluxograma da preparação do filme de óxido de zinco (PARUSSOLO, 2012)	10
Figura 5. Método de <i>spin coating</i> para deposição da pasta de ZnO sobre o FTO (MAIA, 2016).....	11
Figura 6. Copolímeros: P3HT/P3OT, P3HT/P3MT e P3OT/P3MT em meio de tolueno, respectivamente.	11
Figura 7. Célula solar em interface ZnO/copolímero P3AT montada no formato "sanduíche"	12
Figura 8. Representação esquemática do funcionamento da célula solar híbrida de ZnO/P3AT.....	14
Figura 9. Difratoograma de raios X para as partículas de ZnO.	16
Figura 10. (A) Imagens de MEV para óxido de zinco de morfologia esférica sintetizado por co-precipitação. (B) Raio médio das partículas de ZnO.	17
Figura 11. Mapeamento dos elementos químicos presentes nos filmes de ZnO por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).	19
Figura 12. Espectro de absorção UV-Vis para os copolímeros (—) P3HT/P3MT, (—) P3OT/P3MT e (—) P3HT/P3OT.....	20
Figura 13. Influência do número de camadas na espessura do filme de ZnO.	21
Figura 14. Variação na espessura de ZnO depositado em FTO de 1 a 4 camadas... Erro! Indicador não definido.	
Figura 15. Curvas j-V obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares de ZnO com diferentes espessuras de óxido depositado.	23
Figura 16. Potencial de circuito aberto obtido na (A) ausência e (B) presença de luz para as células solares de ZnO e óxido de zinco com os polímeros estudados. Incidência de luz de 100 mW cm^{-2}	25

Figura 17. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de ZnO e ZnO com os polímeros estudados sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	27
Figura 18. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de ZnO com o polímero P3OT/P3MT (■) sem luz e (●) sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	28
Figura 19. Diagrama de Bode: Módulo da impedância $ Z $ para células de ZnO e ZnO com os copolímeros estudados.	29
Figura 20. Medidas de fotocronoamperometria para as amostras sob iluminação de 100 mW cm^{-2} com luz ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s.	30
Figura 21. Curvas J-V obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares de ZnO e ZnO com seus respectivos polímeros.	31
Figura 22. (A) Decaimento do potencial em função do tempo; (B) Variação da carga em função do tempo para as células de ZnO com os copolímeros adsorvidos.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Elementos constituintes do filme de ZnO depositado em FTO determinados por EDS.	19
Tabela 2. Espessura dos filmes de ZnO obtida pela variação do número de camadas depositadas.	22
Tabela 3. Valores de potencial de circuito aberto para as células na ausência e presença de luz (100 mW cm^{-2}).	26
Tabela 4. Parâmetros (para iluminação de 100 mW cm^{-2}) obtidos através das curvas j-V das células solares de ZnO com diferentes polímeros.	32

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	7
Equação 2	7
Equação 3	14

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

DRX – Difração de Raios X

EDR – Eletrodo de disco rotatório

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FF – fator de preenchimento

FTO – Óxido de estanho dopado com fluor, (*Fluor-doped Tin Oxide*)

HOMO – Orbital ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

I_{sc} – Corrente de curto-circuito

I/I_3^- - Eletrólito de iodeto- triiodeto

j_xV – Técnica de densidade de corrente versus potencial

LUMO – orbital não ocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

η - Eficiência de conversão de energia

$P_{m\acute{a}x}$ – Potência máxima

Pt – platina

P3AT's – Poli (3 -alquiltiofenos)

P3HT – Poli (3-hexiltiofeno)

P3MT – Poli (3-metiltiofeno)

P3OT – Poli (3-octiltiofeno)

P3HT/P3OT – copolímero poli (3-hexiltiofeno) / poli (3-octiltiofeno)

P3HT/P3MT – copolímero poli (3-hexiltiofeno) / poli (3-metiltiofeno)

P3OT/P3MT – copolímero poli (3-octiltiofeno) / poli (3-metiltiofeno)

Voc – Tensão de circuito aberto

Zn(NO₃).6H₂O – nitrato de zinco hexahidratado

ZnO – óxido de zinco

RESUMO

LARSSON, Letícia Fernanda Gonçalves. **Estudo da produção de célula solar híbrida utilizando junção de polímeros condutores P3AT's** 2019. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2019.

O crescente avanço tecnológico requer que sejam desenvolvidas fontes de energia limpas e renováveis para que a maior fonte atual de energia, o combustível fóssil seja substituído. O sol, fonte praticamente inesgotável de energia, além de não emitir nenhum tipo de ruído ou poluição, mostra-se como uma promissora alternativa de energia. As células solares híbridas inorgânicas-orgânicas surgem como alternativa para obtenção de energia, devido à grande quantidade de radiação solar disponível e por possuir baixo custo de produção. Estes sistemas baseiam-se em uma interface envolvendo a presença de um material orgânico e um óxido semiconductor no qual é formada uma junção do tipo p-n. O objetivo deste trabalho foi sintetizar óxido de zinco por coprecipitação, produzir célula solar híbrida de ZnO e avaliar a junção dos polímeros poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(3-octiltiofeno) (P3MT) e poli(3-metiltiofeno) (P3OT) como portadores de carga. A célula solar foi construída na forma de "sanduíche" utilizando como eletrodo de trabalho FTO/ZnO/copolímero em contato com Pt/FTO como contra eletrodo e uma solução eletrolítica contendo o par redox I^-/I_3^- situada entre os eletrodos. Empregou-se as técnicas de caracterização difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o óxido de zinco, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) para caracterização dos copolímeros e para caracterização eletroquímica das células foram aplicadas as técnicas: potencial de circuito aberto (V_{oc}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), fotocronoamperometria, extração de carga e curva de densidade de corrente versus potencial ($j \times V$) para determinação da eficiência da célula. As microscopias eletrônicas de varredura mostraram que o óxido produzido apresentou morfologia esférica para o ZnO sintetizado e o difratograma de raios X indicou a formação de uma fase única cristalina hexagonal wurtzita para o ZnO. As medidas eletroquímicas indicaram que o polímero P3OT/P3MT proporcionou à célula solar de óxido de zinco menor resistência à transferência de carga, maiores valores de densidade de corrente $j_{P3OT/P3MT}=0,642$ mA cm⁻² e eficiência de $\eta=0,19\%$.

Palavras-Chave: Energia renovável, coprecipitação, fotocronoamperometria, fotossensibilizador.

ABSTRACT

LARSSON, Letícia Fernanda Gonçalves. **Study of hybrid solar cell production using conductive polymer P3AT's junction.** 2019. Dissertation (Master in Bioenergy) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2019.

The growing technological advancement requires more and more each day that are developed clean and renewable energy sources so that the largest source of energy, fossil fuel subsidies should be replaced. The sun, practically inexhaustible source of energy, and not emit any noise or pollution, appears as a promising alternative energy. The solar cells hybrid inorganic-organic appear as an alternative to obtaining energy due to the large amount of solar radiation available and by having the low cost of production. These systems are based on an interface involving the presence of an organic material and a semiconductive oxide a p-n-junction is formed. The objective of this work was to synthesize zinc oxide by coprecipitation method, to produce hybrid ZnO solar cell and to evaluate the junction of the polymers poly (3-hexylthiophene) (P3HT), poly (3-octylthiophene) (P3MT) and poly (3-methylthiophene) (P3OT) as charge carriers. The solar cell was assembled in the form of "sandwich" using as an electrode of work FTO/ZnO/copolymer contact Pt/FTO as a counter electrode and an electrolyte solution containing the pair of redox I^-/I_3^- located between the electrodes. The techniques of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were employed for zinc oxide, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) to characterization of the copolymers and for electrochemical characterization of the cells were applied the techniques: open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), photocurrentamperometry, charge extraction and current curve x potential (I_xV) to determine the efficiency of the cell. Scanning electron microscopy showed that the oxide produced presented spherical morphology for the synthesized ZnO and the XRD indicated the formation of a single phase crystalline hexagonal wurtzite for the ZnO. The electrochemical measures indicated that the P3OT/P3MT polymer provided the zinc oxide solar cell with less load transfer resistance, higher current density values $j_{P3OT/P3MT} = 0,642 \text{ mA cm}^{-2}$ and efficiency of $\eta = 0,19\%$.

Key Words: Renewable energy, coprecipitation, photocurrentamperometry, photosensitizer.

I - INTRODUÇÃO

Apesar do crescimento constante da tecnologia ao longo dos anos, os combustíveis fósseis continuam sendo a principal fonte de energia consumida no mundo, correspondendo a 81,1% da demanda mundial, enquanto que as energias renováveis somam apenas 14% sendo a biomassa a mais utilizada entre elas (EPE, 2018).

O uso dos combustíveis fósseis possui diversas desvantagens. Além de ser uma fonte de energia não renovável, a queima do mesmo ocasiona a liberação dos gases do efeito estufa, principal responsável pelo aquecimento global. Somado a isso, o petróleo ainda é motivo de muitos conflitos entre os países, principalmente os que dependem quase que exclusivamente dessa fonte energética (TORRES, 2012).

A partir desta situação e do crescimento tecnológico e populacional, surge à necessidade de buscar fontes de energia alternativas que possam substituir o uso de combustíveis fósseis, e que sejam renováveis e não poluentes (OLIVEIRA, 2008).

Grande parte das energias primárias existentes é obtida indiretamente a partir do sol, e a radiação proveniente deste é uma promissora fonte energética por não produzir ruídos nem qualquer tipo de poluição e por ser praticamente inesgotável, além do fator de o Brasil estar localizado em uma posição geográfica que favorece o uso deste tipo de energia (TRINO, 2014). A energia solar pode ser utilizada como fonte de energia térmica e elétrica, sendo a elétrica obtida pelo efeito fotovoltaico através de células solares.

As células solares são dispositivos de conversão direta de luz solar em eletricidade através do efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez por Edmond Becquerel em 1839, quando o físico observou que certos materiais geram corrente elétrica quando expostos à luz e pode ser explicado como o desenvolvimento de uma fotovoltagem entre dois eletrodos de materiais diferentes imersos em uma solução eletrolítica quando incide sobre eles energia luminosa (VITORETI; *et al*, 2017).

O funcionamento de um dispositivo fotovoltaico se dá geralmente com a presença de um doador e um aceitador de elétron e ocorre em três etapas, absorção da luz incidente, formação de portadores de carga e transporte e armazenamento em seus respectivos eletrodos (TRINO, 2014).

Os dispositivos fotovoltaicos são geralmente classificados como células de primeira, segunda e terceira geração com base na natureza dos materiais utilizados, limite de eficiência de conversão de energia e custo de fabricação (VITORETI; *et al*, 2017).

As células solares de primeira geração detêm atualmente cerca de 85% do mercado e utilizam silício cristalino ou multicristalino em junções p-n e apresentam eficiências em torno de 25% de conversão energética. Em contrapartida os processos de purificação do silício são complexos e os custos de produção são consideravelmente altos (VITORETI *et al*, 2017).

Conhecidas como células de filmes finos inorgânicos, as células de segunda geração são constituídas por finas películas de materiais nanoestruturados como óxidos metálicos e compostos organometálicos depositados sobre um substrato como um vidro que possuam espessura menor que 1 μm e um contraeletrodo (FAVERI, 2008; TRINO, 2014).

As células solares de primeira e segunda geração, apesar de dominarem o mercado, apresentam um problema no limite termodinâmico de conversão de energia, conhecido como Limite de Shockley-Queisser, que descreve a máxima eficiência teórica de uma célula fotovoltaica. As principais aproximações realizadas por Shockley-Queisser são baseadas no fato de que os fótons com energia inferior ao *bandgap* não são absorvidos no processo, e fótons com energia superior ao *bandgap* liberam a energia em excesso em forma de calor (VITORETI *et al*, 2017).

Novas tecnologias como células solares sensibilizadas por corante, células solares de pontos quânticos, células de heterojunção orgânica, células híbridas inorgânica-orgânica e células de perovskitas são classificadas como células de terceira geração e recentemente apresentam crescentes pesquisas e são uma favorável alternativa para substituir as comerciais de silício, pois oferecem a possibilidade de ultrapassar o limite termodinâmico de conversão de Shockley-Queisser além de apresentar baixo custo, facilidade de produção e baseiam-se em uma interface envolvendo a presença de um material orgânico e um óxido semiconductor onde é formada uma junção do tipo p-n (FREITAS, 2009).

As células solares sensibilizadas são compostas por três estruturas principais: material orgânico sensibilizador capaz de coletar energia solar e gerar éxcitons (pares de elétron-buraco), óxido semiconductor para promover o transporte de elétrons eficientemente e eletrólito redox (VITORETI; *et al*, 2017).

As células são formadas por duas placas de vidro recobertas por um substrato condutor transparente de óxido de estanho (SnO_2) ou similar. Em uma dessas placas é depositado um

semicondutor em escala nanométrica no lado condutor do vidro, e posteriormente este é sinterizado a 450 °C para que adquira características de semicondutor nanoporoso de elevada área superficial. Essa superfície é sensibilizada com um material orgânico para facilitar o processo de geração de pares de elétrons-buracos. Sobre a outra placa de vidro é depositada uma camada de platina ou grafite e esta placa é utilizada como contra eletrodo na célula, ou eletrodo positivo. As faces depositadas de ambas as placas são colocadas em contato através de um eletrólito líquido não aquoso que contém o par redox I⁻/I₃⁻. Ao operar a célula o iodeto (I⁻) é convertido em triiodeto (I₃⁻) dentro do eletrólito de forma regenerativa (AGNALDO, 2005).

Ao incidir luz na célula os elétrons da banda de valência (BV) do corante ou pigmento orgânico (PO) são excitados e dois processos podem acontecer: a relaxação, que é quando o elétron excitado libera energia e retorna ao seu estado inicial e a injeção eletrônica, onde o elétron da BV do polímero passa para a banda de condução do óxido. Neste último processo surgem buracos nas moléculas do PO e instantaneamente são preenchidos por iodo do eletrólito. Os íons de I⁻ se juntam ao preencher os buracos e se convertem em I₃⁻ na superfície do óxido. No eletrodo positivo acontece o processo inverso, quando recebe elétrons que completam o ciclo através do circuito externo (AGNALDO, 2005).

Entre os óxidos semicondutores mais estudados nos últimos anos, o óxido de zinco (ZnO) se destaca devido a sua alta transparência óptica na faixa do visível, boa condutividade elétrica e alta mobilidade eletrônica, além de apresentar custo consideravelmente menor em comparação aos mais utilizados em célula solar (GIANNOULI, 2012). O óxido de zinco é um composto inorgânico covalente, com hibridização sp³, encontrado naturalmente no mineral zincita e possui estrutura cristalina na forma hexagonal (wurtzita).

O ZnO apresenta-se na classe de óxidos condutores transparentes sendo altamente transparente a luz visível e eletricamente condutor. Tem aspecto branco na forma de um pó fino e possui densidade igual a 5,6 g cm⁻³. É um semicondutor intrínseco do tipo n, possui energia de *band gap* de aproximadamente 3,37 eV, alta energia de ligação de excitação (60 meV), transmitância óptica na região do visível acima de 80%, elevada estabilidade química, atoxicidade, baixa resistividade e boa mobilidade eletrônica (COSTA, 2007; TRINO, 2014).

As propriedades elétricas, magnéticas e ópticas do ZnO variam de acordo com o método de produção empregado. Portanto, o método de produção deve ser escolhido de acordo com as propriedades desejadas, como a estrutura cristalina, morfologia e composição

(MAYRINCK, 2014). Entre os métodos de obtenção de partículas de óxido de zinco em escala nanométrica está o método de precipitação ou coprecipitação (KASHYOUT, 2005), sendo uma das formas mais simples de produção e consiste em precipitar óxidos de metais em solução a partir da adição de uma base na solução aquosa do sal do metal (OZGUR, 2005).

Grande parte dos semicondutores são condutores elétricos insatisfatórios, logo, ao incidir luz solar sob a camada doadora de elétrons da célula, poucos elétrons terão energia suficiente para transpor o *band gap*. Para garantir um melhor funcionamento da célula solar são adicionados materiais fotossensibilizadores para que ocorra a transferência de elétrons dentro do circuito da célula. Normalmente são utilizados complexos de rutênio N-719, porém, seu alto custo tem viabilizado a aplicação de outros materiais como corantes orgânicos ou polímeros conjugados (AGNALDO, 2005).

Em 1977 os pesquisadores H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger descobriram que, ao dopar o poliacetileno, o polímero adquire condução metálica. Até então acreditava-se que cadeias carbônicas apresentavam propriedades isolantes. A partir daí compostos baseados em moléculas orgânicas conjugadas passaram a ser utilizadas em atividades optoeletrônicas por possuírem processamento fácil, flexibilidade mecânica, mobilidade relativamente elevada e boa estabilidade (FREITAS, 2009).

Nos polímeros conjugados com orbitais híbridos sp^2 , há alternância entre ligações químicas simples (σ) e duplas (π) na cadeia, a sobreposição dos orbitais pz que causa uma deslocalização das ligações π ao longo da cadeia, tornando os orbitais ligante e antiligante degenerados. Como consequência há a formação de um nível quase contínuo de energia, que são divididas entre banda de valência (BV) e banda de condução (BC). O valor do *band gap* entre o HOMO, banda de valência e LUMO, banda de condução, determina se o polímero será condutor, semicondutor ou isolante. A medida que a sobreposição dos orbitais aumenta pelo aumento do número de elétrons π , as bandas se alargam e o *band gap* diminui. O *gap* determina também as propriedades de absorção e emissão do material. Portanto, em células solares híbridas os polímeros atuam como fornecedores de elétrons para a banda de condução do óxido, ou seja, eles auxiliam na fotossensibilização dos óxidos para melhor eficiência da célula (FREITAS, 2009).

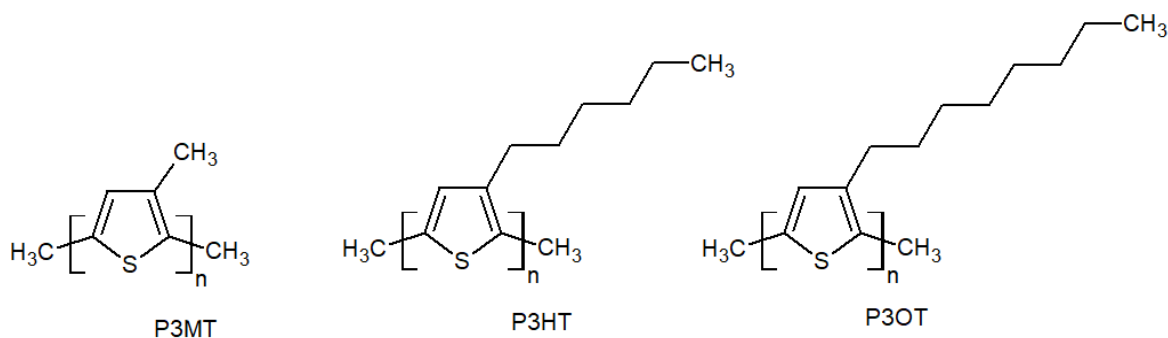
Dentre os polímeros condutores mais empregados nas células fotovoltaicas está o poli(3-hexiltiofeno), P3HT. Este pode ser obtido a partir de monômeros de 3-octiltiofeno (3OT) e 3-hexiltiofeno (3-HT) e é considerado um material alternativo para aplicação em

células solares e em eletrônica orgânica por apresentar boa flexibilidade, facilidade e baixo custo de processamento, elevada mobilidade de cargas. Além de aplicações em células fotovoltaicas, os polímeros poli(alquiltiofenos) em geral, são empregados em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED's), baterias recarregáveis, transistores orgânicos e células fotovoltaicas poliméricas devido exibirem boa estabilidade térmica e química (SANTANA, 2013).

As primeiras células fotovoltaicas com eficiência superior a 2% baseadas em polímeros condutores foram preparadas com derivados de PPV, poli(2-metoxi-5-(3,7-dimetiloctiloxi)-*p*-fenilenovinileno), e poli(2-metoxi-5-(2-etilhexoxi)-*p*-fenilenovinileno), MEH-PPV (FREITAS, 2009).

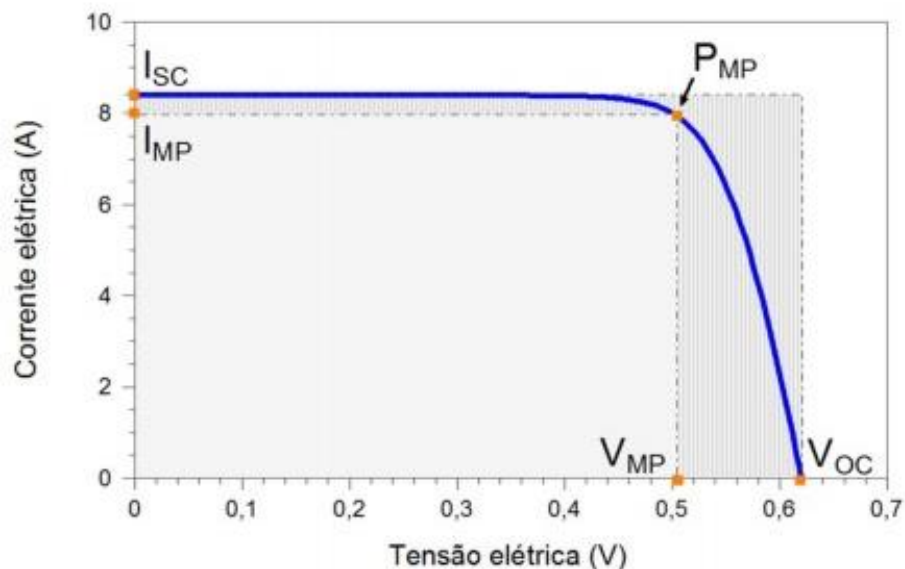
Neste trabalho serão utilizados três polímeros: P3MT, P3HT e P3OT, conforme representados na figura 1.

Figura 1. Estrutura dos polímeros poli (3-metiltiofeno) (P3MT), poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) e poli (3-octiltiofeno) (P3OT) respectivamente.



Para caracterizar o desempenho de uma célula solar utiliza-se a curva tensão-corrente ($I \times V$ ou $j \times V$) ou também conhecida como curva característica (TRINO, 2014).

Figura 2. Representação esquemática da curva I-V para células solares (CRESESB, 2014)



A curva j-V (figura 2) de um dispositivo fotovoltaico apresenta-se no quarto quadrante (corrente negativa e tensão positiva, geradora de energia). Para fins de apresentação, essa curva é sempre invertida, considerando-se a corrente como positiva (CARVALHO, 2014).

- Tensão de circuito aberto (V_{oc}): É a tensão entre os terminais quando não há corrente elétrica circulando pelo sistema e é a tensão máxima que a célula pode produzir. É o ponto de interseção entre a curva e o eixo das tensões. Sempre invertida, considerando-se a corrente como positiva (CARVALHO, 2014).
- Corrente de curto-circuito (I_{sc}): É medida quando a tensão elétrica entre os terminais da célula é zero, ou seja, com resistência de carga nula, e é a máxima corrente que se pode obter, isto é, a corrente de curto-circuito é a interseção entre a curva e o eixo das correntes. A corrente obtida depende da área da célula, da irradiância solar e da probabilidade de coleta de pares de elétron-buraco. A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) pode ser calculada dividindo-se a corrente de circuito aberto (I_{sc}) pela área da célula.
- Ponto de máxima potência (M_{PP} ou $P_{MÁX}$): É o produto entre os valores máximos tensão de circuito aberto e a corrente de curto-circuito. Nesse ponto os valores de tensão e corrente são denominados tensão (V_{MP}) e corrente máxima de potência (I_{MP}) e ele representa o máximo de potência que a célula pode fornecer

- Fator de preenchimento (*fill factor*, FF): É a razão entre a potência máxima gerada e a potência teórica, sendo esta última obtida pelo produto entre a densidade de corrente de curto circuito e a tensão de circuito aberto. O FF define-se como a razão entre a potência máxima ideal e a potência máxima real da célula (TAVASHI, 2009). O fator de preenchimento é demonstrado na equação abaixo:

$$FF = \frac{J_{m\text{ax}} \times V_{m\text{ax}}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

Equação 1

Células de alta qualidade possuem um fator FF maior que 0,7, enquanto que células experimentais ou de segunda linha possuem um fator entre 0,4 e 0,7.

- Eficiência (η): É o parâmetro que define o quão efetivo é o processo de conversão de radiação solar em energia elétrica. Demonstra a relação entre a potência de energia que chega à célula (através dos fótons incididos) e a potência elétrica produzida por ela. A eficiência de um dispositivo fotovoltaico é definida pela equação 2.
-

$$\eta = \left(\frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{I_0} \right) \times 100\%$$

Equação 2

onde I_0 é o fluxo de fótons irradiados, $I_0 = 100 \text{ mWcm}^{-2}$ (CRESESB, 2014).

O uso de copolímeros de tiofeno, uma combinação de dois ou mais polímeros, já foi demonstrado e foi estudado por Freitas *et al* (2009), que observaram suas vantagens em relação àquelas obtidas usando polímeros individuais separadamente, mas nenhum estudo comparativo do uso de óxidos diferentes foram publicados ainda. A partir deste contexto, este trabalho tem por objetivo produzir célula solar híbrida de terceira geração de óxido de zinco como semicondutor utilizando junções de polímeros P3AT's e avaliar a influência dos portadores de carga no funcionamento da célula.

II - OBJETIVOS

Objetivo geral:

Estudar célula solar híbrida composta pela junção de polímeros P3AT's e ZnO.

Objetivos específicos:

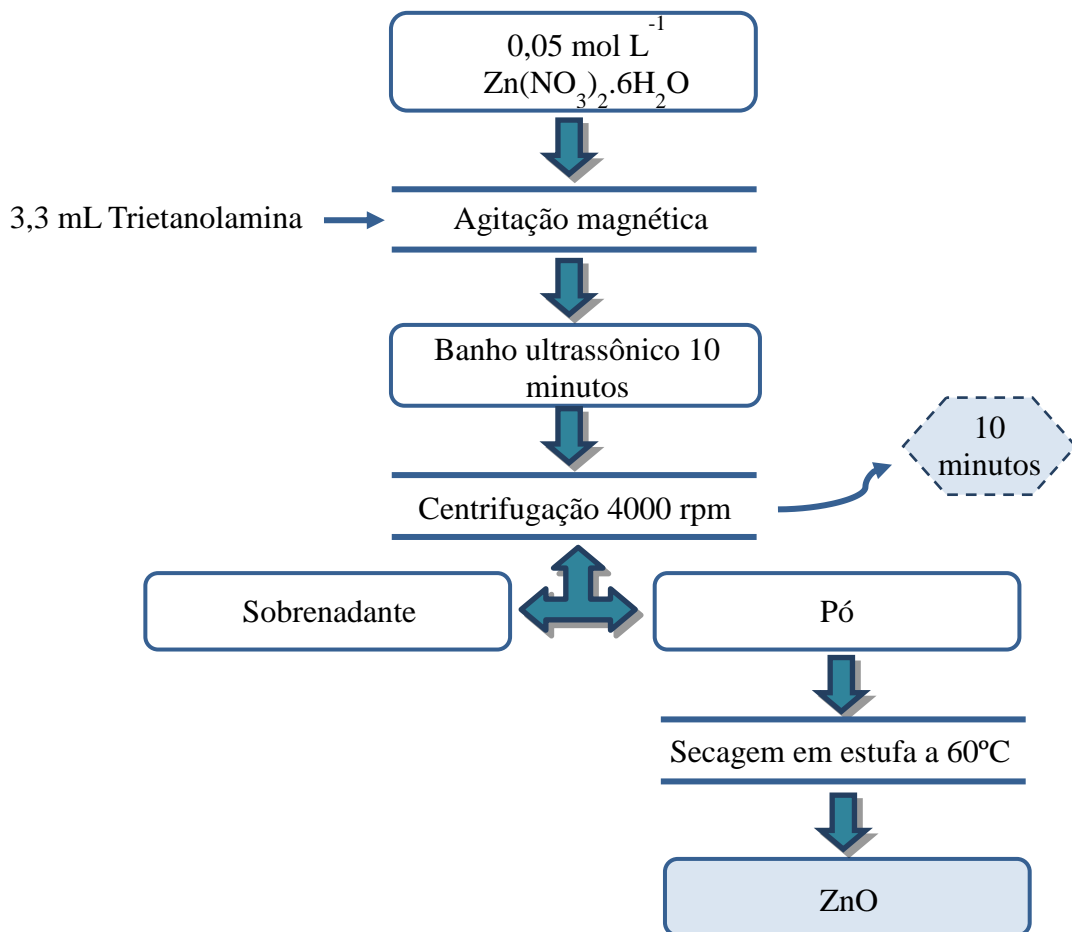
1. Sintetizar e caracterizar óxido de zinco;
2. Caracterizar os copolímeros P3AT'S.
3. Caracterizar as células solares híbridas com interface ZnO/P3AT's.

III – METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco foi sintetizado por coprecipitação de acordo com o fluxograma da figura 3.

Figura 3. Síntese de ZnO pelo método da coprecipitação (LARSSON; *et al*, 2018)

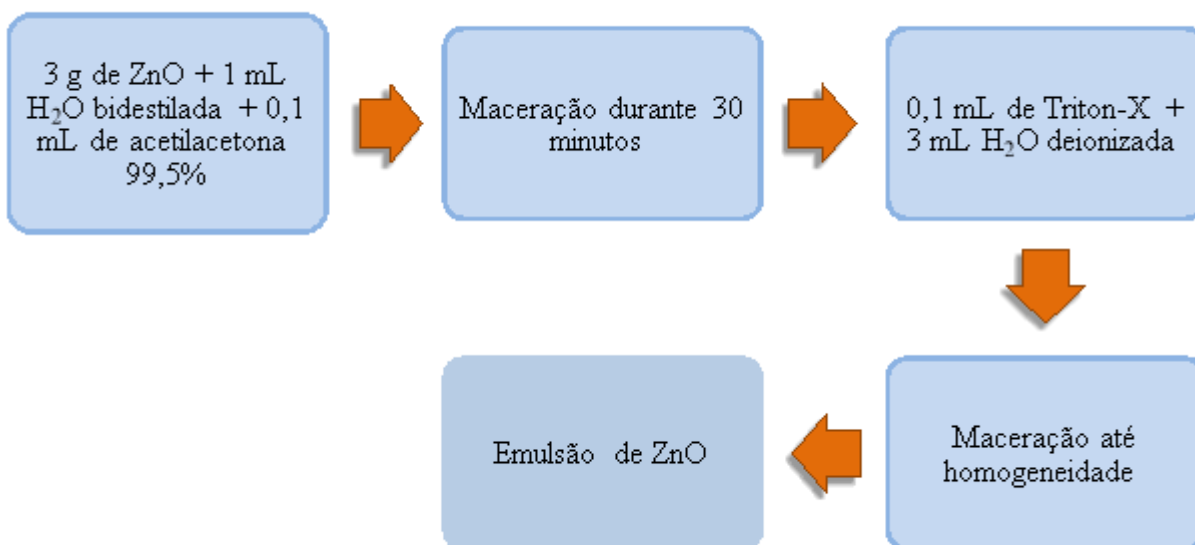


3.2 CÉLULA SOLAR

3.2.1 Preparação do filme

Para possibilitar a deposição do ZnO em vidro condutor FTO preparou-se uma microemulsão em 4 etapas, conforme descrito no fluxograma da figura 4.

Figura 4. Fluxograma da preparação do filme de óxido de zinco (PARUSSOLO, 2012).

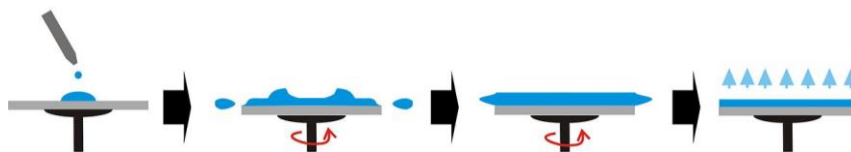


3.2.2 Deposição, secagem e calcinação

As placas de FTO foram limpas por ultrassom durante 10 minutos com solução de acetona (P.A), álcool etílico (P.A) e água destilada e secas em temperatura ambiente. A deposição foi feita adaptando um eletrodo de disco rotatório invertido para que a deposição fosse semelhante à realizada com o aparelho de *spincoating* (NASSAR, 2003). A técnica consistiu em fixar o substrato vítreo ao eletrodo de disco rotatório (EDR), aplicou-se 0,2 mL da emulsão com o auxílio de uma seringa e espalhou-se com um bastão de vidro, depois de feito isso, aplicou-se a rotação de 2500 rpm durante 20 segundos. Por fim a amostra foi levada para a mufla para a calcinação a 450 °C utilizando rampa de aquecimento de 1,00 °C por minuto. Na figura 5 apresenta-se o esquema de deposição pelo método de spin coating.

Para estudar a influência da espessura na eficiência da célula, foram realizados testes depositando diferentes números de camadas em cada placa de FTO. A variação foi de 1 a 4 camadas de ZnO onde, após a deposição da primeira camada, a placa era deixada para secagem prévia para, posteriormente, ser levada novamente ao EDR e por fim mais uma camada ser aplicada. As amostras foram levadas à calcinação apenas ao final da aplicação das diferentes camadas.

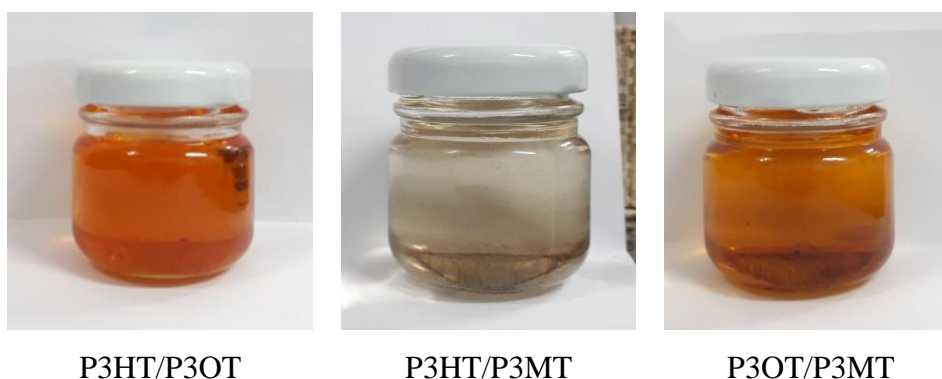
Figura 5. Método de *spin coating* para deposição da pasta de ZnO sobre o FTO (MAIA, 2016^[B]).



3.2.3 Adsorção dos portadores de carga

As amostras de óxido de zinco depositado em FTO foram imersas na solução polimérica durante 24 horas. Os copolímeros condutores (figura 6) foram cedidos pelo Laboratório de Espectroscopia da UEL (LabSPEC).

Figura 6. Copolímeros: P3HT/P3OT, P3HT/P3MT e P3OT/P3MT em meio de tolueno, respectivamente.



3.2.4 Contra eletrodo

Utilizou-se platina eletrodepositada sobre FTO como contra eletrodo. Montou-se uma cela com o eletrodo de Ag/AgCl como referência, uma placa de platina como contra eletrodo e utilizou-se vidro semiconductor como eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução de K_2PtCl_6 8 mmol L^{-1} em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Realizou-se a deposição por voltametria cíclica em quatro ciclos com intervalo de potencial de $-0,5$ a $0,5 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} e o equipamento utilizado foi o Potenciostato Gamry PCI-G300.

3.2.5 Eletrólito

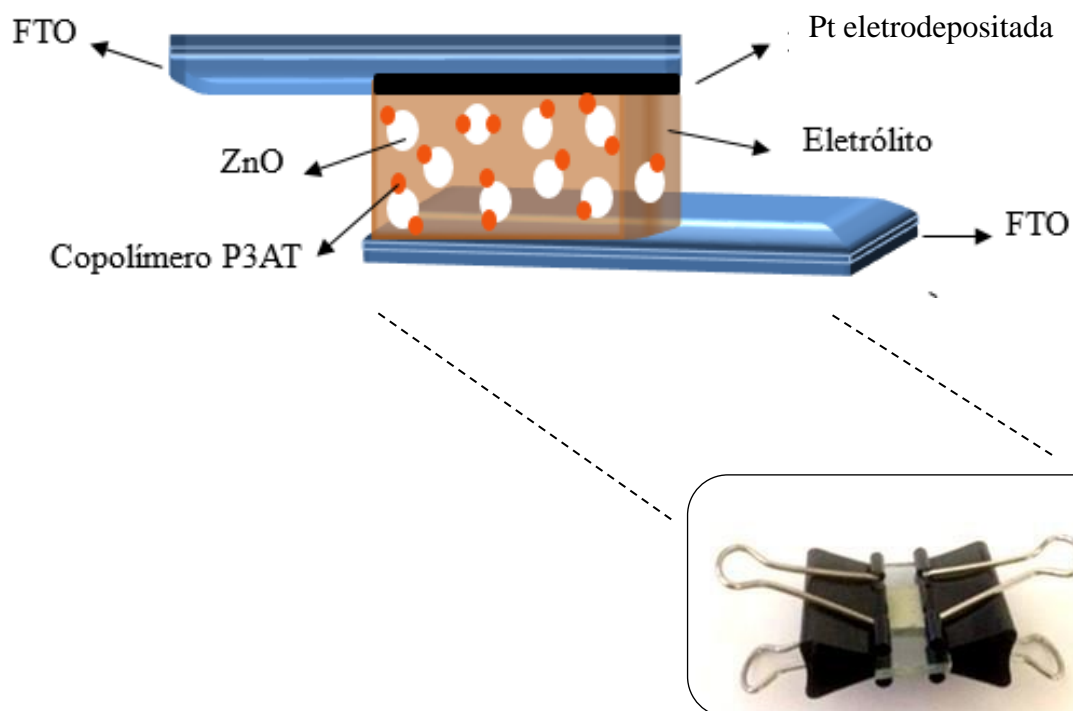
A solução eletrolítica utilizada para a montagem da célula solar foi preparada com o par redox iodeto/triodeto (I/I_3^-), que consiste em uma solução de etileno glicol com a mistura de iodeto de lítio (LiI) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com iodo ressublimado (I_2) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (CORREIA, 2014). Preparou-se a solução com agitação magnética.

3.2.6 Montagem da célula solar:

Na montagem da célula solar utilizou-se como eletrodo de trabalho ZnO depositado em FTO e polímero adsorvido, com interface FTO/ ZnO /P3AT's.

Utilizou-se platina depositada sobre FTO (Pt/FTO) como contra eletrodo e eletrólito com par redox I/I_3^- . Demarcou-se a área da célula com uma fita selante e as placas foram colocadas em contato e fechadas na forma de "sanduíche" com uma gota de eletrólito entre as placas como representado na figura 7.

Figura 7. Célula solar em interface ZnO /copolímero P3AT montada no formato "sanduíche"



3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ZnO

3.3.1 Difração de raios-x (DRX):

Foram realizadas as análises de raios-X para identificação e caracterização do óxido de zinco sintetizado. Utilizou-se o equipamento difratômetro D2 Phaser, Bruker, com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54$ em 30 kV, 10 mA com velocidade de varredura $0,5 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$ e detector LynxEye, Bruker e ângulo varrido de 20 a 120 graus.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Avaliou-se a morfologia do óxido de zinco, espessura da seção transversal do filme e tamanho de partícula por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento Tescan® Vega3 com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 5, 10 e 15 mm.

4.1.3 Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

Esta técnica de análise foi utilizada a fim de determinar a composição superficial de óxido de zinco ao longo do filme. Realizou-se esta análise em seguida das análises de MEV utilizando o equipamento Tescan® Vega3.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS P3AT'S

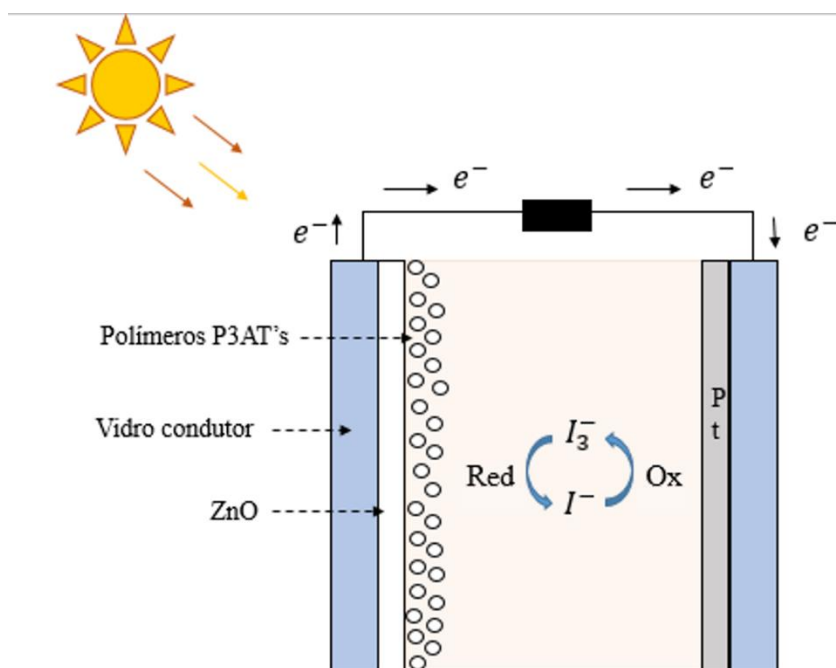
3.4.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)

As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível para os polímeros estudados foram realizadas em um espectrofotômetro ultravioleta-visível da Shimadzu, modelo UV-2600 com faixa de comprimento de onda de 190 a 900 nm.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS SOLARES

A célula solar constituída pelo eletrodo de trabalho (FTO/ZnO, P3AT) e contra eletrodo de Pt (FTO/Pt) pode ser representada pelo esquema da Figura 8. Sendo assim o diagrama proposto para a célula solar pode ser descrito pela Equação 3.

Figura 8. Representação esquemática do funcionamento da célula solar híbrida de ZnO/P3AT.



Equação 3

3.5.1 Potencial de Circuito aberto (V_{oc})

O potencial de circuito aberto foi alcançado quando o V_{oc} se manteve em um valor com variação de ± 5 mV após 10 minutos de estabilização. Foi utilizado um potenciostato Zahner modelo Zennium Electrochemical Worktstation, acoplado ao XPot e LOT Oriel –

Quantum Design GmbH simulador solar, com lâmpada de Xenon e diâmetro do feixe de 25 mm.

3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Foram realizadas as medidas de EIE em um potenciostato Zahner modelo Zennium Electrochemical Workstation, acoplado ao XPot e LOT Oriel – Quantum Design GmbH simulador solar, com lâmpada de Xenon e diâmetro do feixe de 25 mm. As medidas foram realizadas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} , com faixa de frequência de 10 kHz a 0,01 Hz, em uma área da célula de $0,2 \text{ cm}^2$. O potencial de perturbação aplicado foi de $\pm 10 \text{ mV}$ em relação ao V_{oc} .

3.5.3 Medidas de Fotocronoamperometria

Foram realizadas as medidas de fotocronoamperometria em um potenciostato Zahner modelo Zennium Electrochemical Workstation, acoplado ao XPot e LOT Oriel – Quantum Design GmbH – simulador solar, com lâmpada de Xenon e diâmetro do feixe de 25 mm. Ligou-se e desligou-se a luz no intervalo de 60 s, em uma área da célula de $0,2 \text{ cm}^2$.

3.5.4 Densidade de corrente *versus* Potencial – Determinação da eficiência da célula

Realizou-se o teste com a finalidade de calcular a eficiência global de conversão de energia solar em energia elétrica. O rendimento global da célula foi medido pelo Potenciostato Zahner modelo Zennium Electrochemical Workstation, acoplado ao XPot e LOT Oriel – Quantum Design GmbH-simulador solar, com lâmpada de Xenon e diâmetro do feixe de 25 mm. As medidas foram realizadas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} em uma área da célula de $0,2 \text{ cm}^2$.

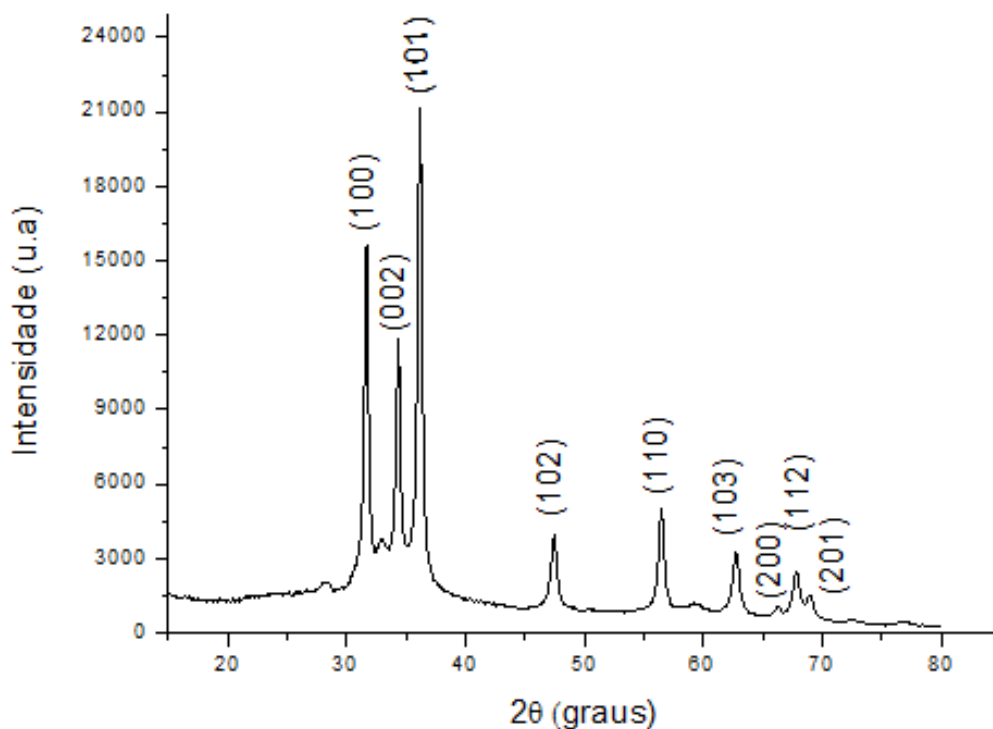
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE ZINCO

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de raios X (DRX) apresentado na figura 9 foi realizado com o intuito de determinar a estrutura cristalina do óxido de zinco sintetizado por coprecipitação.

Figura 9. Difratograma de raios X para as partículas de ZnO.



Por meio do difratograma de raios X foi possível afirmar que houve a formação de uma fase única cristalina hexagonal wurtzita para as partículas de ZnO (GUSATTI, 2009), com picos de difração intensos em 2θ : 31,78; 34,78; 36,30, correspondendo respectivamente aos planos (100), (002) e (101), e picos em 2θ : 47,83; 56,52; 63,12; 66,78; 67,89 e 69,37, correspondendo respectivamente aos planos (102), (110), (103), (200), (112) e (201), que

representa célula unitária no sistema hexagonal compacto característica do ZnO (MAIA, 2016^[A]). Pode-se constatar apenas a presença de picos primários característicos do ZnO sem a formação de picos secundários correspondentes a impurezas. Isso indica que o óxido de zinco sintetizado apresentou pureza elevada. Os picos apresentados são bem definidos, estreitos, indicando uma organização da estrutura e conseqüentemente um pó cristalino e homogêneo (HERMÍNIO, 2012).

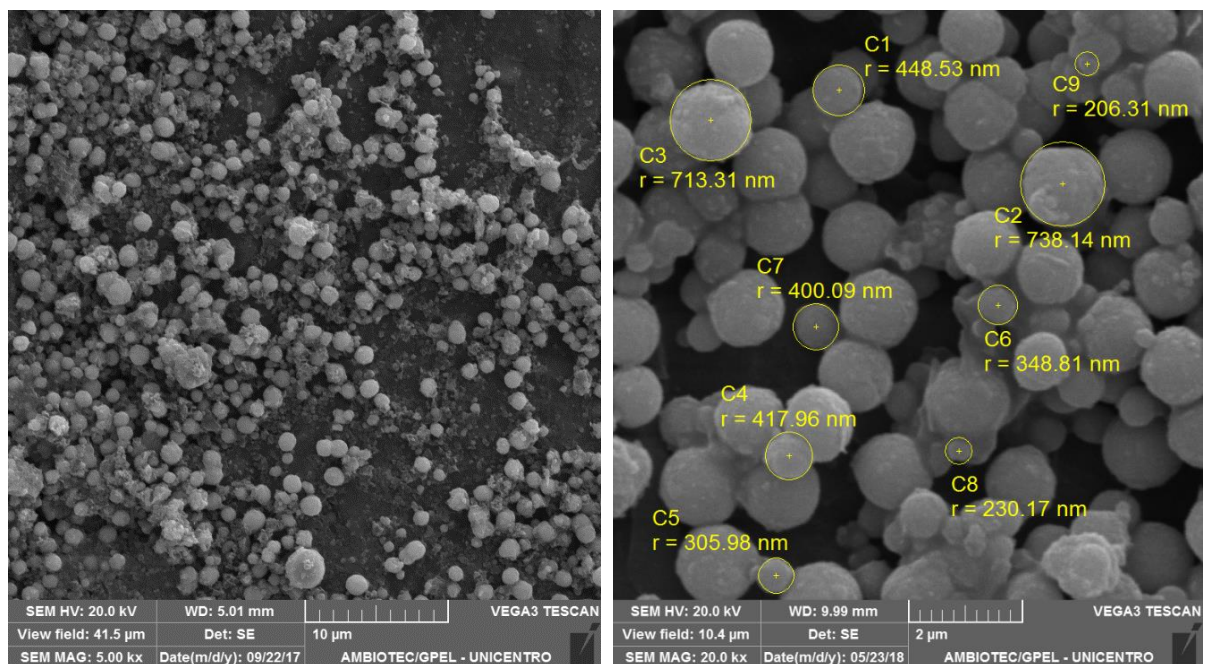
De acordo com os valores dos índices de Müller, a intensidade relativa do pico aumenta de uma amostra para outra devido à abundância da respectiva fase cristalina, assim como à sua orientação preferencial, que no caso do ZnO é a *c* axial (HERMÍNIO, 2012).

Executou-se a catalogação dos picos por comparação com a ficha cristalográfica PDF 01-075-0576 do software EVA[®], referente ao ZnO puro.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 10 estão apresentadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para a morfologia do ZnO.

Figura 10. (A) Imagens de MEV para óxido de zinco de morfologia esférica sintetizado por co-precipitação. (B) Raio médio das partículas de ZnO.



A partir das micrografias eletrônicas de varredura foi possível observar que a morfologia do óxido sintetizado resultou na formação de esferas e com valores médios de diâmetro de partícula de 412 nm a 1476 nm. Sabe-se que a morfologia das partículas de ZnO é muito sensível às condições de preparação bem como ao método de produção (SILVA, 2010). A morfologia esférica é característica do método de coprecipitação. Fan (2011) relata a formação de nanoesferas a partir deste método de produção, utilizando outros precursores, hexametilenotetramina, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, nitrato de zinco, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e citrato de sódio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, como surfactante (MAYRINCK, 2014).

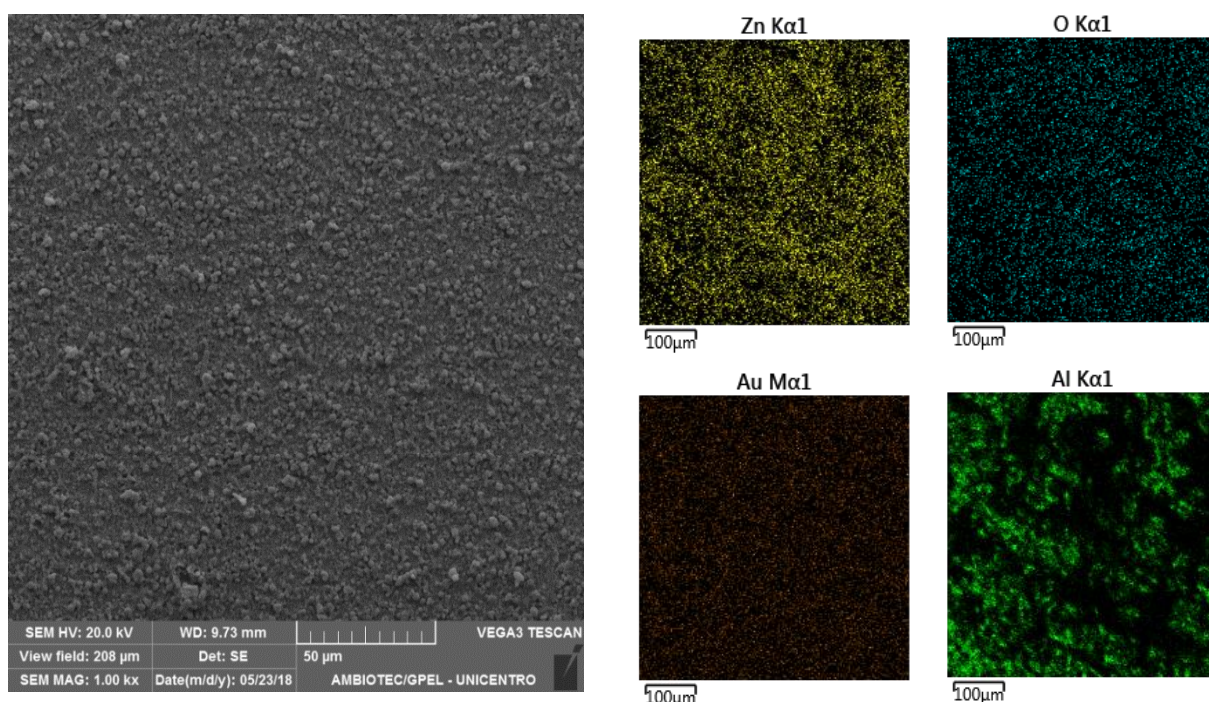
De acordo com Costa (2007), Pratsinis (1997) e Hong (2009), partículas com tamanhos menores que $1\mu\text{m}$ geralmente tendem a se aglomerar devido à elevada energia superficial associada à extensa área superficial das partículas (SILVA, 2010).

A partir das micrografias foram obtidos os tamanhos médios de partícula de ZnO e é possível observar que as partículas apresentaram uma grande variação no tamanho, sendo o tamanho médio de 600 ± 100 nm.

4.1.3 Determinação da composição por Energia Dispersiva (EDS) do filme

A figura 11 mostra o mapeamento das amostras da superfície do filme e seus respectivos constituintes.

Figura 11. Mapeamento dos elementos químicos presentes nos filmes de ZnO por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).



Como pode ser observado nas imagens, a presença de zinco e oxigênio foram detectadas pelo mapeamento de EDS comprovando a formação de Óxido de zinco nas amostras. Na tabela 1 estão contidos os constituintes do filme de ZnO depositado sobre FTO.

Tabela 1. Elementos constituintes do filme de ZnO depositado em FTO determinados por EDS.

	Elementos (% m/m)			
	Zn	O	Al	Au
Amostra	54,12	35,07	6,43	4,38

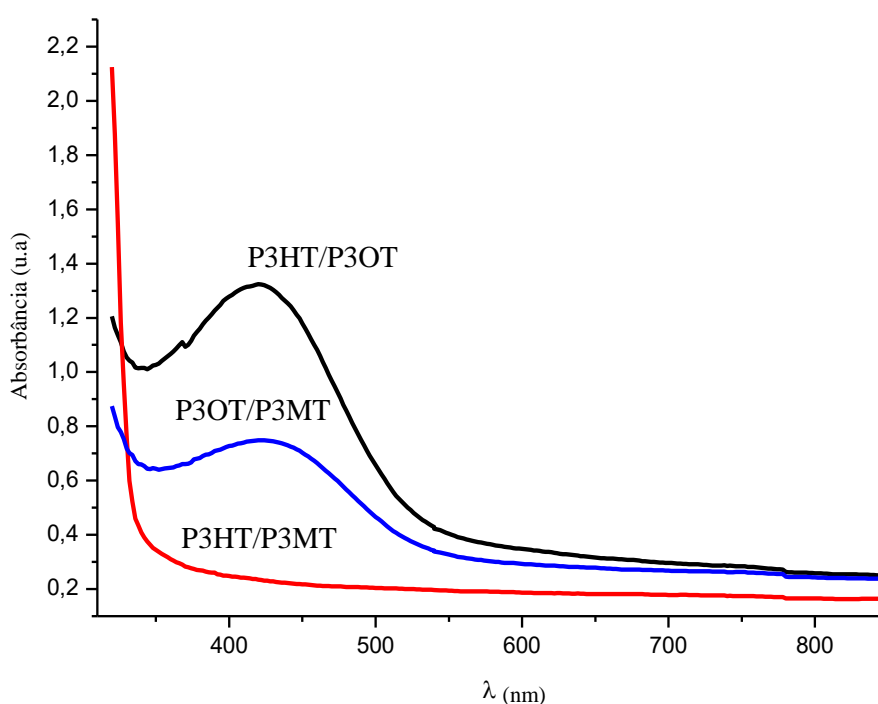
Na tabela 1 estão representados os percentuais de cada elemento constituinte da amostra, sendo apresentada a quantidade percentual da partícula de ZnO correspondente ao espectro da figura 10. Nota-se que zinco e oxigênio são os constituintes majoritários das amostras e houve a detecção de pequenas quantidades de alumínio e ouro correspondentes ao equipamento utilizado para a realização das análises.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS P3AT's

4.2.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A Figura 12 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis para os três copolímeros empregados nas células.

Figura 12. Espectro de absorção UV-Vis para os copolímeros (—) P3HT/P3MT, (—) P3OT/P3MT e (—) P3HT/P3OT.



Os espectros de absorção UV-Vis apresentaram absorção no mesmo comprimento de onda da região do visível, aproximadamente 450 nm, que corresponde à transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semiconductor (MAIA, 2016). A absorbância dos polímeros aumentou no sentido: P3HT/P3MT < P3OT/P3MT < P3HT/P3OT.

O polímero P3HT/P3OT apresentou maior intensidade de absorbância entre os três polímeros analisados e o polímero P3HT/P3MT não apresentou absorbância na região de varredura do equipamento.

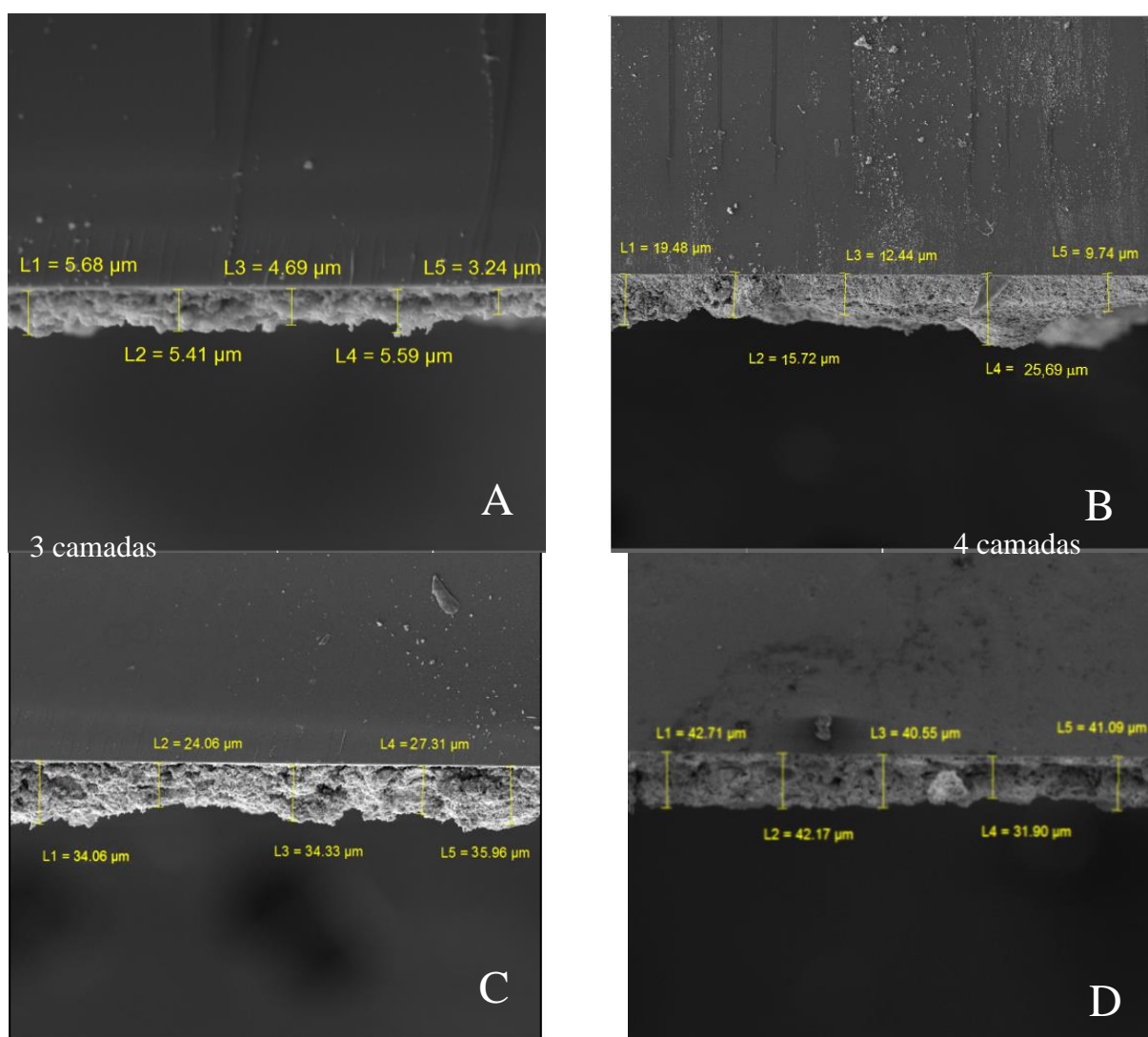
4.3 APLICAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ZnO: CÉLULA SOLAR

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 13 (A-D) são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos filmes de ZnO depositados de uma a quatro camadas

Figura 13. Influência do número de camadas na espessura do filme de ZnO.

respectivamente sobre FTO.



Número de camadas	Variação Espessura / μm
1	$4,99 \pm 0,910$
2	$16,6 \pm 5,58$
3	$31,1 \pm 4,62$
4	$39,7 \pm 3,96$

Tabela 2. Espessura dos filmes de ZnO obtida pela variação do número de camadas depositadas.

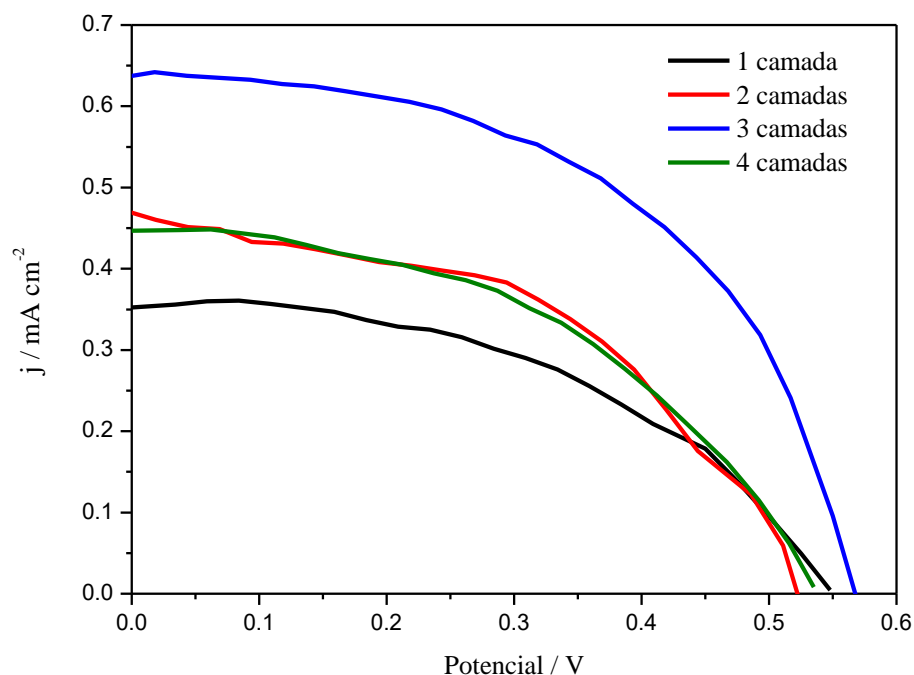
Entre os parâmetros estudados para elevar eficiência da célula solar está a espessura dos filmes. De acordo com a literatura, uma camada de óxido muito fina impede que o polímero se adsorva eficientemente na célula e camadas muito espessas garantem uma maior distância a ser percorrida pelo elétron aumentando assim o processo de recombinação eletrônica (SHIN, 2010).

A partir das micrografias de MEV observou-se um crescimento linear da espessura de acordo com a quantidade de óxido depositado, entretanto, houve a formação de alguns aglomerados ao longo do filme, aumentando abruptamente a espessura em algumas regiões do filme. Este efeito pode ser explicado pelo método de deposição por spin coating utilizado neste trabalho. De acordo com a literatura, a técnica de spin coating não permite uma espessura uniforme nos filmes, portanto, fatores como tempo, velocidade e volume da amostra devem ser otimizados (VITORINO, 2011).

4.3.2 Densidade de corrente versus potencial - Determinação da eficiência da célula

Para avaliar a influência da espessura de ZnO no funcionamento da célula e determinar as melhores condições de preparação foram realizados testes de variação da espessura por meio de diferentes números de camadas de óxido depositadas em FTO e sensibilização com o copolímero P3OT/P3MT. Os resultados das medidas de Curva de densidade de corrente x potencial estão representados na figura 15.

Figura 14. Curvas j-V obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares de ZnO com diferentes espessuras de óxido depositado.



Foram realizadas variações de 1 a 4 camadas de óxido depositado em FTO e a partir da figura 15 é possível observar que os valores de densidade de corrente e potencial aumentaram proporcionalmente à quantidade de óxido depositado até a amostra correspondente a 3 camadas de óxido, sendo que a amostra correspondente a três camadas de óxido de zinco, com $31,1 \pm 4,62 \mu\text{m}$ apresentou um aumento significativo em relação às demais amostras, demonstrando os maiores valores de densidade de corrente de curto circuito (j_{sc}), $0,642 \pm 0,0583 \text{ mA cm}^{-2}$ e potencial de $-0,568 \pm 0,0342 \text{ V}$, indicando que houve um aumento no número de moléculas de corante absorvidas no óxido (TSAI; *et al*, 2013). Observou-se um decaimento nos parâmetros fotovoltaicos para a amostra com 4 camadas de ZnO depositado, correspondente a $39,7 \pm 3,96 \mu\text{m}$ de espessura.

Para maximizar a eficiência existe um valor ideal para a espessura, porém, não existe um valor específico e definido para uma maior eficiência das células solares em geral. Tang (2009) relatou em seu trabalho que a espessura ideal para um melhor funcionamento da célula foi de $12 \mu\text{m}$, enquanto que Shin (2010) em sua pesquisa mostrou que a eficiência máxima é atingida com $20 \mu\text{m}$.

Os baixos valores apresentados pelas amostras com uma e duas camadas depositadas podem estar associados com a insuficiência de elétrons disponíveis pela baixa adsorção do polímero no filme.

De acordo com Tang *et al* (2009), com um aumento de espessura de filme, há maior adsorção de polímero no óxido depositado no FTO, e maior a corrente produzida pelo aumento da quantidade de elétrons no meio, como demonstrado pela amostra 3, com $31,1 \pm 4,62 \mu\text{m}$.

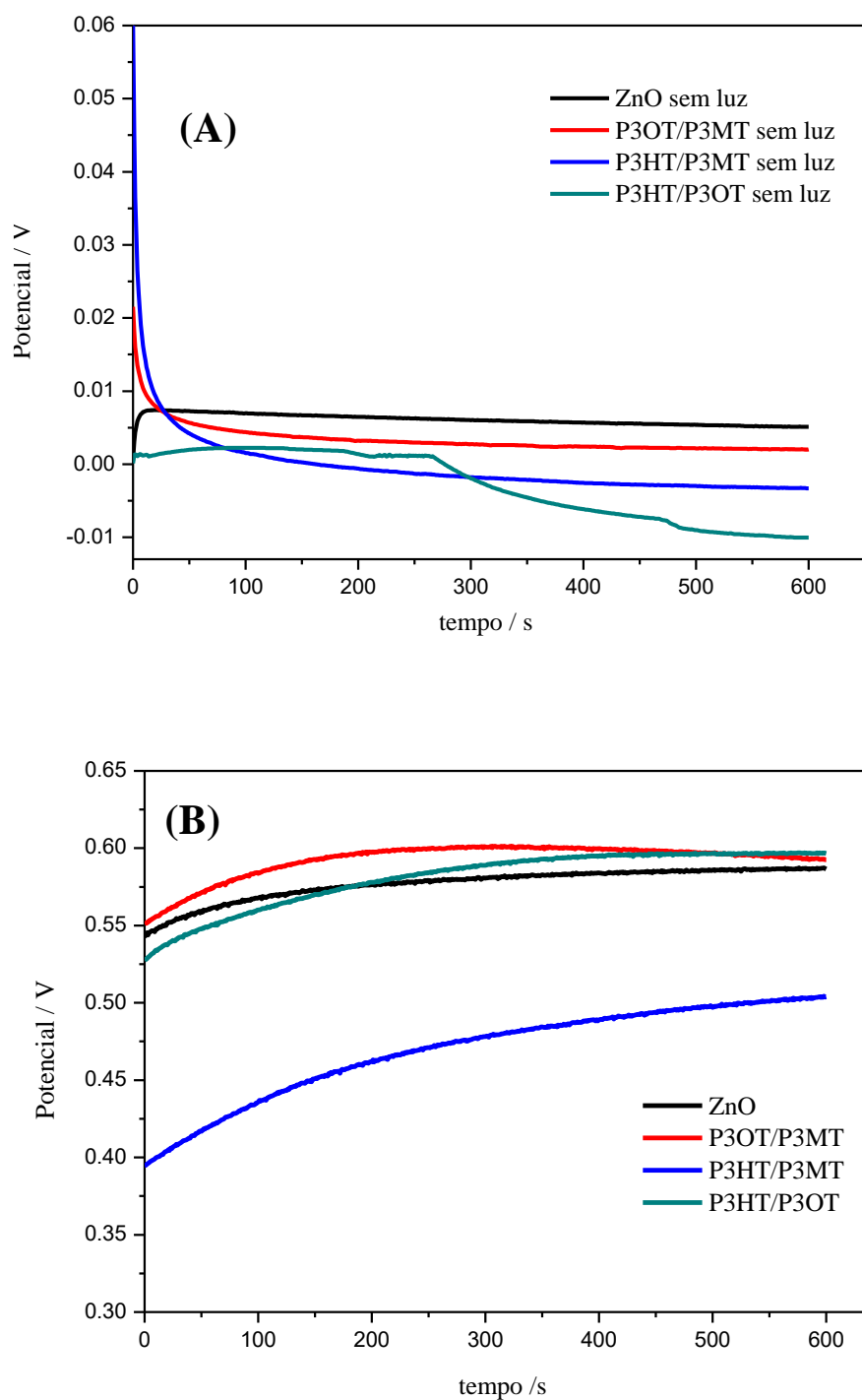
Acredita-se que um aumento significativo na espessura implica em uma maior distância percorrida pelo elétron para que este chegue ao FTO, facilitando assim a recombinação eletrônica. Isto justifica o fato de a célula de ZnO com quatro camadas apresentar um decaimento nos valores de potencial e densidade de corrente. Uma vez que o elétron tenha a tendência a se recombinar, ele deixa de percorrer o circuito da célula, consequentemente diminuindo sua eficiência.

A partir do estudo de variação de espessuras, assumiu-se a espessura ideal de aproximadamente $31,1 \pm 4,62 \mu\text{m}$ para este estudo, utilizada em todos os demais ensaios 3 camadas de óxido depositado.

4.3.1 Potencial de Circuito Aberto (V_{oc})

Na figura 16, são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto (V_{oc}), para as células solares na ausência e presença de luz.

Figura 15. Potencial de circuito aberto obtido na (A) ausência e (B) presença de luz para as células solares de ZnO e óxido de zinco com os polímeros estudados. Incidência de luz de 100 mW cm^{-2} .



Observa-se que na ausência de luz, todas as células apresentam potencial de equilíbrio próximo de zero, e na presença de luz as células apresentaram potenciais de equilíbrio catódico. Todas as células mostraram um aumento significativo do V_{oc} quando foram

submetidas à incidência de luz, caracterizando assim, um processo fotoeletroquímico (MAIA, 2016).

Tabela 3. Valores de potencial de circuito aberto para as células na ausência e presença de luz (100 mW cm⁻²).

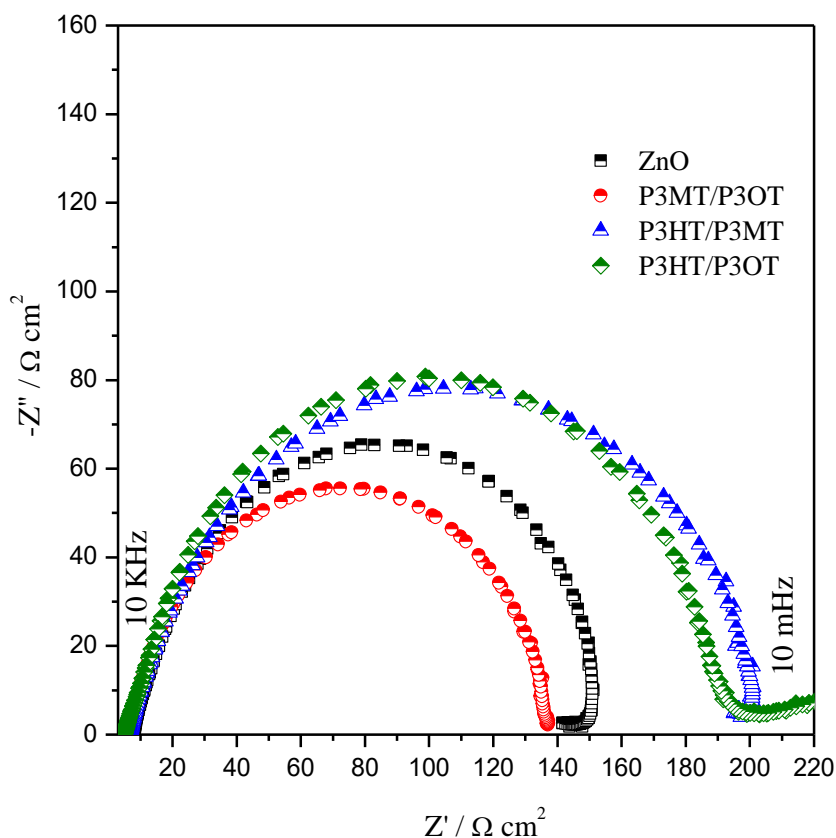
Célula	V _{oc} (V)	
	Ausência de luz	Presença de luz
ZnO	-0,0048 ± 0,001	-0,587 ± 0,0344
ZnO/P3HT-P3MT	-0,0030 ± 0,002	-0,504 ± 0,0620
ZnO/P3HT-P3OT	-0,0099 ± 0,001	-0,597 ± 0,0128
ZnO/P3OT-P3MT	-0,0021 ± 0,004	-0,593 ± 0,0272

O potencial de circuito aberto está diretamente associado aos processos de transferência eletrônica que ocorrem nas interfaces das células solares (PAULA, 2014). As células apresentaram valores de potencial de circuito aberto próximos. Os processos de recombinação que acontecem na interface FTO/eletrólito das células fazem com que o valor do V_{oc} seja menor, como observado para a célula ZnO/P3HT-P3MT com potencial de -0,504 ± 0,0620 V. Já para a célula ZnO/P3HT-P3OT, o valor maior de V_{oc} -0,597 ± 0,0128 V indica que os processos de recombinação foram diminuídos.

4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE permite a análise dos aspectos estruturais das interfaces presentes nas células solares estudadas, podendo ser possível avaliar o transporte dos elétrons no filme. Os resultados obtidos a partir dos diagramas de Nyquist para as células de óxido de zinco e ZnO utilizando três diferentes polímeros: P3HT/P3OT, P3HT/P3MT e P3OT/P3MT, são apresentados na figura 17.

Figura 16. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de ZnO e ZnO com os polímeros estudados sob iluminação de 100 mW cm^{-2} .



O diagrama de Nyquist mostra que em altas frequências é formado o primeiro semicírculo quase imperceptível, correspondente ao processo de transferência de carga no contra eletrodo de platina. Em regiões de frequência intermediária, com maior arco capacitivo, equivale à recombinação de elétrons e processos envolvendo o transporte de elétrons na banda de condução do eletrodo de trabalho ZnO, e a baixas frequências o processo que ocorre indica a difusão nerstiana no eletrólito I^-/I_3^- . Esse processo de transferência de carga de elétrons com os íons I_3^- ocorre na interface semiconductor/eletrólito e não é possível observar no diagrama (GUIMARAES, 2017).

Observou-se variações de diâmetro dos semicírculos correspondentes a mudanças nas resistências de transferência de carga do filme com diferentes polímeros. Os valores de R_{tc} aumentaram na sequência: $\text{P3OT/P3MT} < \text{ZnO} < \text{P3HT/P3OT} < \text{P3HT/P3MT}$.

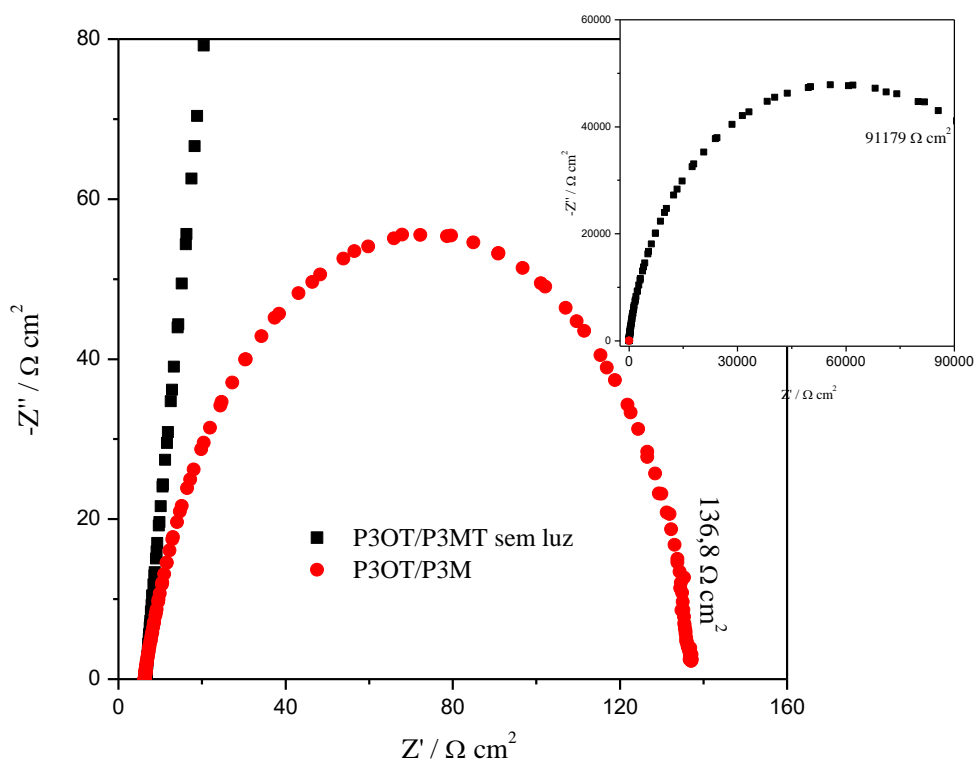
A célula de ZnO utilizando o polímero P3MT/P3OT apresentou o menor semicírculo, indicando menor resistência à transferência de carga, mostrando ser mais fotossensível que a demais estudadas. Os filmes com os polímeros P3HT/P3MT e P3HT/P3OT apresentaram os maiores semicírculos, com valores muito próximos, indicando maior resistividade e,

consequentemente menor condutividade. Estes filmes mostraram maior resistência se comparadas a célula produzida apenas com ZnO, sem a presença de fotossensibilizador.

Os semicírculos não foram perfeitos e essas imperfeições podem indicar possíveis dependências da frequência com a condutividade e a constante dielétrica (BENTO, 2013).

Para avaliar a resposta da célula à incidência de luz, foi realizada a medida de EIE para a célula de ZnO/P3OT-P3MT na ausência e presença de luz e o resultado pode ser observado no diagrama de Nyquist representado na figura 18.

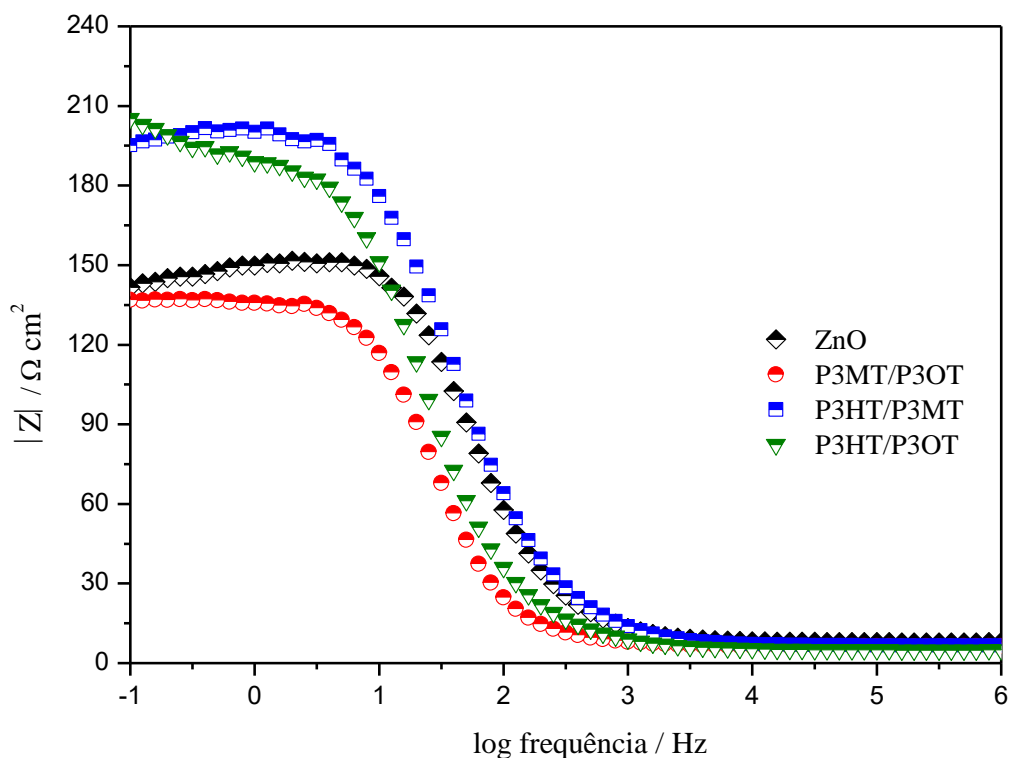
Figura 17. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de ZnO com o polímero P3OT/P3MT (■) sem luz e (●) sob iluminação de 100 mW cm^{-2} .



Verificou-se grande variação no diâmetro dos semicírculos quando a célula foi submetida a presença de luz. A célula sem luz apresentou maior resistividade, tendendo para o infinito. Enquanto que a célula com incidência de luz apresentou menor resistência devido ao semicírculo de menor diâmetro, na ordem de $136,6 \Omega \text{ cm}^2$, indicando menor resistência à transferência de carga.

Na figura 19 está representado o gráfico de módulo da impedância para as células de ZnO e óxido de zinco com os polímeros estudados.

Figura 18. Diagrama de Bode: Módulo da impedância $|Z|$ para células de ZnO e ZnO com os copolímeros estudados.



Todas as células apresentaram deslocamento no módulo de impedância e observou-se que a célula de ZnO + P3OT/P3MT apresentou menor resistência à transferência de carga, pois menores valores de módulo de impedância foram determinados para esta célula. O aumento da resistividade seguiu na seguinte ordem: P3MT/P3OT < ZnO < P3HT/P3OT < P3HT/P3MT. Sendo assim, pela variação no módulo de impedância, a célula de ZnO+ P3MT/P3OT apresentou o menor módulo e por consequência, menos resistência à transferência de carga.

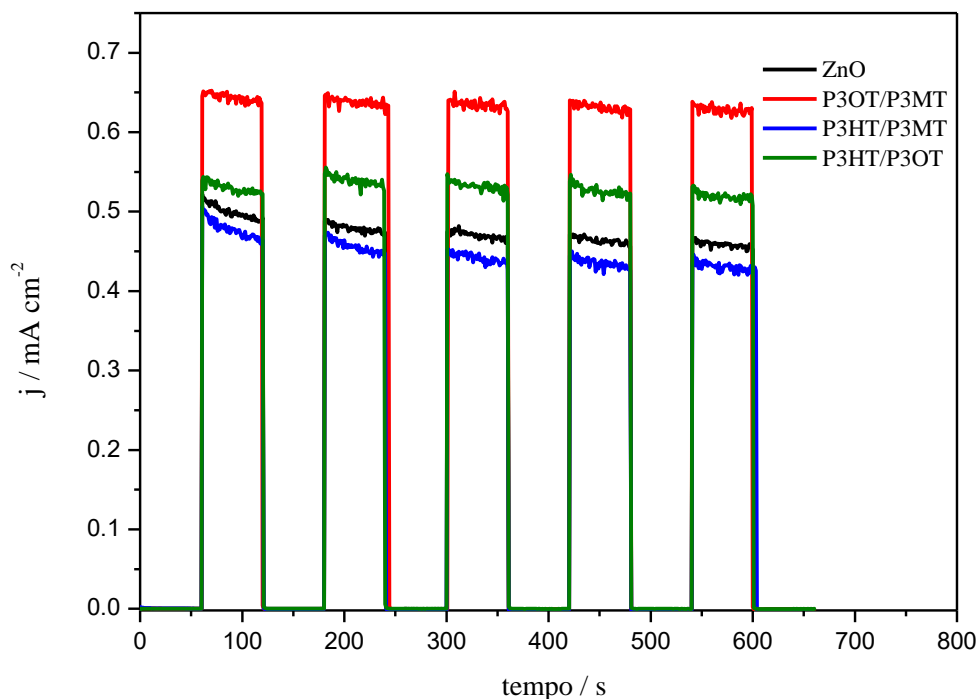
As células de ZnO com os polímeros P3HT/P3OT e P3HT/P3MT aumentaram a resistência da célula solar quando comparada à célula de óxido de zinco sem fotossensibilizador.

4.3.3 Fotocronoamperometria

As medidas de fotocronoamperometria foram realizadas para avaliar a resposta da célula à incidência de luz. As curvas foram obtidas em intervalo de tempo de 60 segundos

com luz e sem luz. Na figura 20 são apresentadas as curvas de fotocronoamperometria para as células de ZnO e ZnO com diferentes copolímeros.

Figura 19. Medidas de fotocronoamperometria para as amostras sob iluminação de 100 mW cm^{-2} com luz ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s.



Notou-se que todas as células apresentaram resposta imediata quando foram submetidas à incidência de luz. A célula de ZnO/P3OT-P3MT apresentou maior resultado de densidade de corrente em presença de luz em relação às demais estudadas, chegando a valores máximos de $j_{\text{P3OT/P3MT}} = 0,642 \text{ mA cm}^{-2}$. E apenas a célula ZnO/P3HT-P3MT mostrou menor densidade de corrente $j_{\text{P3HT/P3MT}} = 0,475 \text{ mA cm}^{-2}$ em relação à célula de óxido de zinco sem polímero $j_{\text{ZnO}} = 0,535 \text{ mA cm}^{-2}$. O que indica que os demais polímeros, em exceção ao P3HT/P3MT, contribuem na fotossensibilização da célula.

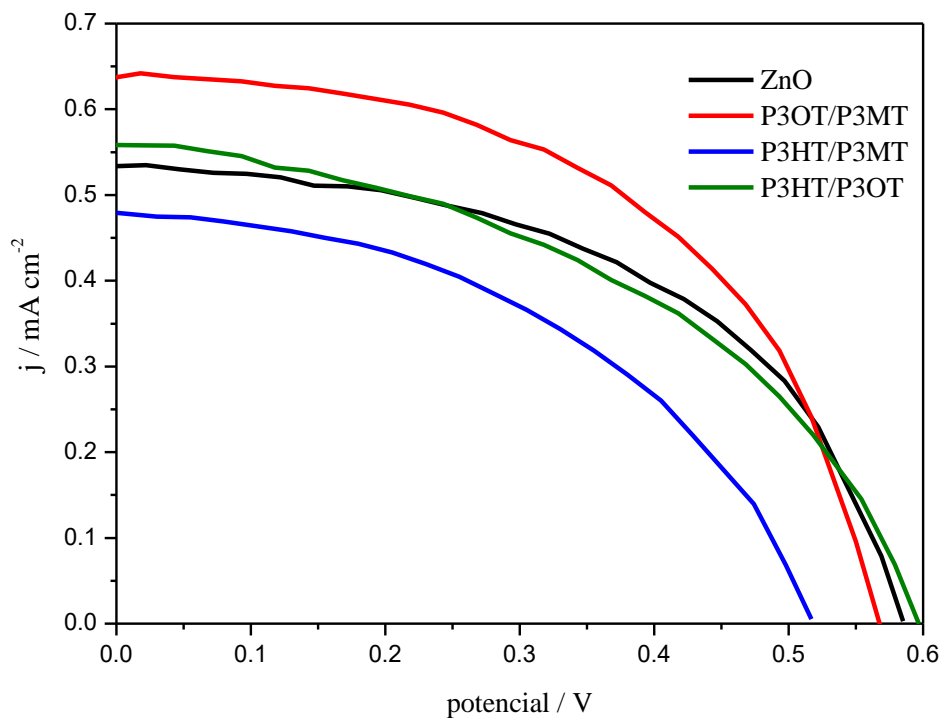
Durante o período da análise as células ZnO/P3OT-P3MT e ZnO/P3HT-P3OT não apresentaram decaimento nesse valor máximo de densidade de corrente, que indica não haver tendência à degradação. Enquanto que a célula constituída apenas de ZnO, sem polímero sensibilizador e a célula de ZnO/P3HT-P3MT, apresentaram decaimento de densidade de corrente, relacionadas aos processos de difusão na interface do dispositivo. Segundo Valério et. al (2018) e Essner (2011), a taxa de redução dos íons triiodeto no cátodo não segue a taxa de oxidação dos íons iodeto no ânodo, então algumas moléculas de polímero permanecem no

estado oxidado até que uma molécula triiodeto possa alcançar o óxido para reduzir isto. No momento em que a espécie reduzida do eletrólito chega à superfície do ânodo é imediatamente oxidada sem ser capaz de penetrar no óxido poroso, então as moléculas de polímero que estão nas camadas mais profundas do óxido permanecem oxidadas e a queda na corrente pode ser observada. Porém, como a variação na densidade de corrente foi pequena, indica que os processos difusionais foram minimizados.

4.3.4 Densidade de corrente versus Potencial – Determinação da eficiência da célula

A figura 21 mostra as características da curva J-V para a célula de óxido de zinco com diferentes junções de polímeros.

Figura 20. Curvas J-V obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares de ZnO e ZnO com seus respectivos polímeros.



A eficiência foi calculada pela equação 2 e os valores da eficiência de conversão (η), fator de preenchimento (FF), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão fotoelétrica de circuito aberto ($V_{m\acute{a}x}$) estão resumidos na tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros (para iluminação de 100 mW cm^{-2}) obtidos através das curvas j-V das células solares de ZnO com diferentes polímeros.

Célula solar	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{m\acute{a}x} / \text{V}$	FF	$\eta \%$
ZnO	$0,535 \pm 0,067$	$-0,585 \pm 0,072$	$0,51 \pm 0,039$	$0,16 \pm 0,065$
ZnO + P3HT/P3MT	$0,475 \pm 0,092$	$-0,517 \pm 0,084$	$0,46 \pm 0,046$	$0,11 \pm 0,058$
ZnO + P3OT/P3MT	$0,642 \pm 0,058$	$-0,568 \pm 0,034$	$0,52 \pm 0,033$	$0,19 \pm 0,032$
ZnO + P3HT/P3OT	$0,548 \pm 0,025$	$-0,605 \pm 0,058$	$0,48 \pm 0,015$	$0,16 \pm 0,047$

Quando a tensão elétrica é nula, a corrente atinge o seu máximo. A corrente está associada ao mecanismo de injeção de elétrons e ao transporte de carga dos portadores (MAIA, 2016 ^[B]). À medida que o potencial é aplicado a corrente decai, pois, há um aumento de resistência.

A célula de ZnO utilizando o polímero P3OT/P3MT apresentou o maior valor de eficiência, $\eta=0,19\%$, e o maior valor de densidade de corrente, $j=0,642 \pm 0,058 \text{ mA cm}^{-2}$.

Todas as células apresentaram eficiências similares e baixas quando comparadas à literatura. Rodríguez (2011) obteve eficiência de 1,80% de célula solar de Óxido de zinco utilizando o corante rutenado N-719. Pauporté (2014) atingiu 2,04% de eficiência com o mesmo tipo de célula.

A célula de ZnO/P3HT-P3OT apresentou um alto valor de V_{oc} , de 0,605 V, similar aos valores encontrados para células utilizando corantes de alto desempenho. Guimarães e colaboradores atingiram valores de V_{oc} de 0,60 V e 0,61 V para células de TiO_2 utilizando corantes rutenados.

As baixas eficiências obtidas podem ser entendidas pela adsorção insuficiente de polímero, tamanho de partícula e pela recombinação eletrônica. A não adsorção do polímero reduziu a fotossensibilização na célula e conseqüentemente, com a quantidade reduzida de elétrons no sistema, a eficiência foi abaixo do esperado de acordo com literatura.

Outro fator imitante para a injeção de cargas na célula solar é o tamanho de partícula. De acordo com Grätzel (2003), ao atingir dimensões nanométricas, os materiais adquirem novas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas, pois ocorre o confinamento de elétrons em seu interior, tornando suas propriedades mais acentuadas. Entre eles, o aumento

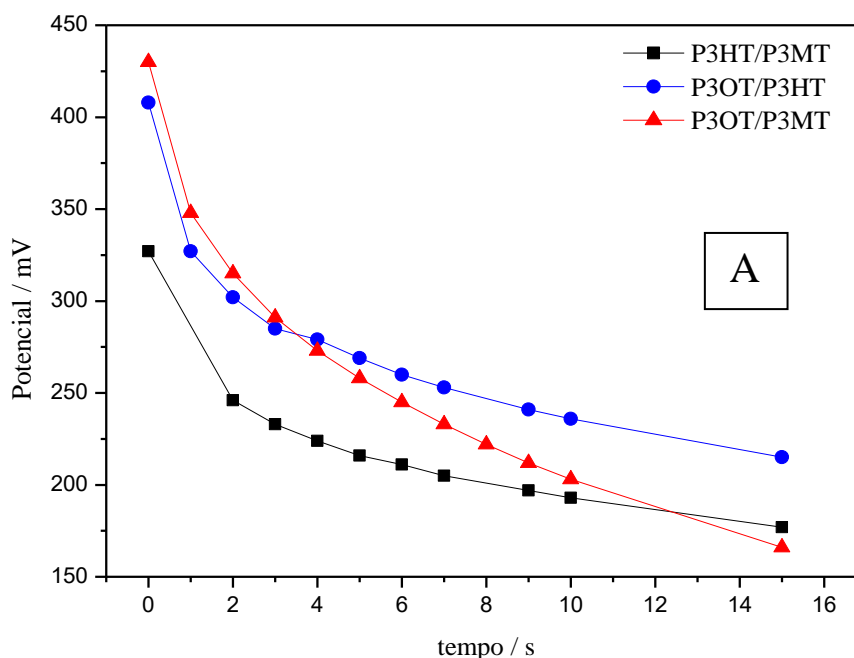
da área superficial das partículas e uma maior porosidade, permite maiores quantidades de polímero adsorvido, gerando células solares de alta eficiência.

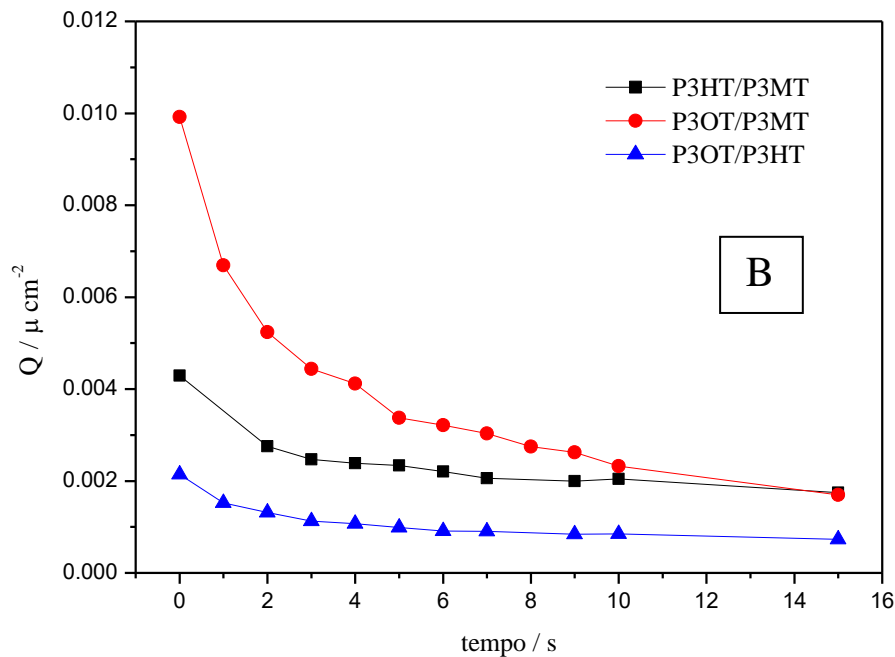
A recombinação eletrônica é um dos fatores limitantes da eficiência da célula solar. Este processo ocorre quando os portadores de carga que estão na superfície do óxido reagem com os íons triiodeto (I_3^-) do eletrólito antes de os portadores deixarem o semiconductor. Ao se recombinar, o elétron deixa de percorrer o circuito externo e fica no meio eletrolítico (AGNALDO, 2005).

4.3.5 Decaimento de Potencial – Extração de carga

A análise de extração de carga permite quantificar a carga estocada no dispositivo sob condições operacionais. Os ensaios de extração de carga foram feitos para a célula de ZnO com diferentes copolímeros. Os resultados são apresentados na Figura 22.

Figura 21. (A) Decaimento do potencial em função do tempo; (B) Variação da carga em função do tempo para as células de ZnO com os copolímeros adsorvidos.





Na figura 22 (A – B) são apresentados gráficos de decaimento de potencial e curva de carga *versus* tempo respectivamente. A técnica de extração de carga permite a quantificação de carga no dispositivo estudado.

A curva de decaimento de potencial (figura 22-A) estuda os efeitos de recombinação na célula solar e a técnica é realizada aplicando-se um potencial de circuito aberto (V_{oc}) em condições de corrente de curto-circuito. O tempo de decaimento é o tempo medido do instante que a luz é apagada até o momento em que a célula é curto-circuitada.

Ao aplicar iluminação a célula, o potencial atinge um valor de estado estacionário dependente da intensidade da lâmpada. Ao interromper iluminação o potencial diminui e os elétrons presentes no óxido se recombinam com o eletrólito. Ao curto-circuitar a célula, os elétrons que não se recombinaram dão origem a corrente transiente. Sem a passagem de carga para a banda de condução do óxido, o decaimento de potencial pode ser atribuído aos efeitos de recombinação dos elétrons (VIOMAR; *et al*, 2018; TRACTZ; *et al*, 2018).

Observa-se na figura 22 - A que todas as amostras apresentaram comportamento similar de decaimento de potencial por tempo. Entretanto, a amostra correspondente a célula sensibilizada por P3OT/P3MT apresentou no tempo de zero segundos, os maiores valores de potencial, de 433 mV, quando comparada as demais, que apresentaram valores de 408,4 mV e

326,1 mV para as células de P3OT/P3HT e P3HT/P3MT respectivamente. Portanto, sugere-se o sistema P3OT/P3MT, por apresentar os maiores valores de potencial de circuito aberto, possui reações de recombinação menos pronunciáveis.

Na Figura 22 – B é apresentado o gráfico de carga em função do potencial em cada tempo de decaimento. A técnica é feita em condição de curto-circuito, onde o potencial de circuito aberto (V_{oc}) é igual a zero e assume-se que não existem efeitos de recombinação, portanto, toda a carga é extraída para a banda de condução do ZnO.

A carga está relacionada com a concentração de elétrons no dispositivo, portanto, em potenciais mais baixos a concentração de elétrons é menor. Considerando que no momento que a célula é curto-circuitada todos os elétrons são extraídos e dão origem a corrente é possível estimar a concentração total de elétrons do dispositivo em cada potencial (VIOMAR, 2018).

Na figura 22 - B observa-se que a carga decresce com o decaimento do potencial para ambas as amostras, sendo que a célula sensibilizada por P3OT/P3MT, que apresentou o maior valor de potencial (fig. 22-A) apresentou também um maior valor de densidade de elétrons no fotoanodo ($0,010 \mu\text{C cm}^{-2}$), enquanto que as demais células apresentaram valores de $0,004 \mu\text{C cm}^{-2}$ e $0,002 \mu\text{C cm}^{-2}$ para as células com P3HT/P3MT e P3OT/P3HT respectivamente.

Na figura 12, foram apresentados os espectros de absorção UV-Vis para os polímeros e a partir dele foi possível observar que o polímero P3OT/P3HT apresentou a maior intensidade de absorbância em relação aos demais, porém, quando comparado aos valores de decaimento de potencial e curva de carga *versus* tempo, nota-se que a célula P3OT/P3HT apesar de apresentar relativamente um alto valor de potencial (408,4 mV), foi a célula que apresentou o menor valor de densidade de elétrons ($0,002 \mu\text{C cm}^{-2}$). Isto pode ser associado a dificuldade do polímero de se adsorver à superfície do óxido semiconductor, limitando então o funcionamento da célula solar pela baixa injeção de elétrons.

V – CONCLUSÕES

1. Para as partículas sintetizadas, a análise de DRX apontou a formação de óxido de zinco (ZnO) de fase cristalina hexagonal wurtzita. O espectro apresentou picos primários característicos de ZnO, sem a formação de picos correspondentes a impurezas ou outros materiais. As imagens de MEV indicaram a formação de morfologia esférica para as partículas de ZnO.

2. Os polímeros P3HT/P3OT e P3OT/P3MT apresentaram absorção na região do visível, com comprimento de onda em aproximadamente 450 nm, com diferentes intensidades. O polímero P3HT/P3MT não apresentou absorção na região de varredura do equipamento. A absorbância dos polímeros cresceu no sentido: P3HT/P3MT < P3OT/P3MT < P3HT/P3OT.

3. As medidas de fotocronoamperometria mostraram respostas imediatas das células quando expostas à iluminação, com densidade de corrente máxima obtida de $j_{P3OT/P3MT}=0,642 \text{ mA cm}^{-2}$ para a célula solar de ZnO+P3OT/P3MT.

4. As medidas de EIE e a determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos mostraram que a célula ZnO/P3OT-P3MT apresentou uma menor resistência no processo de transferência de elétrons e maior rendimento global das células estudadas, com $\eta = 0,19\%$.

5. As análises de extração de carga demonstraram que a célula sensibilizada por P3OT/P3MT apresentou maiores valores de potencial de circuito aberto (433 mV) e maiores valores de densidade de elétrons no fotoanodo ($0,010 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$), sugerindo ser a célula com efeitos menos pronunciáveis de recombinação eletrônica e maior concentração de carga na célula.

6. A célula solar de ZnO sensibilizada com P3OT/PTMT apresentou os maiores valores de densidade de corrente ($0,642 \pm 0,58 \text{ mA cm}^{-2}$), FF de $0,52 \pm 0,33$ e eficiência (η) de $0,19\% \pm 0,32$. A célula ZnO/P3OT-P3MT também apresentou menor resistência à transferência de carga, indicado pelas análises de EIE e maiores valores de potencial e densidade de elétrons no fotoanodo ($0,010 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$), indicando assim, que a célula possui propriedades fotovoltaicas e o copolímero P3OT/P3MT atuou como um satisfatório sensibilizador.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista brasileira do ensino de física**, Maceió, v. 28, n. 1, p.77-84, 2005.

BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; RODRIGUES, P. R. P.; MOORE, G. J.; LOUAM, G.; SANTANA, H. Poly (3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 12, n. 24, p. 4732-4738, 2013.

CARVALHO, André Luiz Costa de. **Metodologia para análise, caracterização e simulação de células fotovoltaicas**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

CORREIA, Gil Alexandre Natário. **Desenvolvimento de filmes de TiO₂ para aplicação em células solares de Grätzel**. 2014. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2014.

COSTA, A. C. F. M; RAMALHO, M. A. F; NEIVA, L. S; ALVES-Jr, S; KIMINAMI, R. H. G. A; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p.14-19. 2007.

CRESESB. **Manual de Engenharia para sistemas fotovoltaicos**. 2014. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/index.php?section=publicacoes&task=livro&cid=481>. Acesso em: 23 nov. 2017.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Matriz Energética e Elétrica**. 2018. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 05 jan. 2019.

ESSNER, Jeremy. Dye Sensitized Solar Cells: Optimization Of Grätzel Solar Cells Towards Plasmonic Enhanced Photovoltaics. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Kansas State University, Manhattan, Kansas, 2011.

FAN M.; JING Y.; YUE-QIN D.; ZHI-HAO Y.; LI-JIAN B. Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, n. 2, p. 703-708, 2011.

FÁVERI, Cintia de. Aplicação de moléculas auto-organizáveis (SAM) em filmes finos de SnO₂. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

FREITAS, Jilian Nei de. **Células Fotovoltaicas Híbridas de Polímeros Condutores e Nanopartículas Inorgânicas**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GIANNOULI, M.; SPILIOPOULOU, F.; Effects of the morphology of nanostructured ZnO films on the efficiency of dye-sensitized solar cells. **Renewable Energy**, v. 41, p. 115-122, 2012.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 4 p. 145-153, 2003.

GUIMARAES, R. R.; PARUSSULO, A. L. A.; MATIAS, T. A.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. Electrostatic blocking barrier as an effective strategy to inhibit electron recombination in DSSCs. **Electrochimica Acta** v. 255, p 92-98. 2017.

GUSATTI, M.; ROSÁRIO, J.A.; BARROSO, G. S.; CAMPOS, C. E. M.; RIELLA, H. G.; KUNHEN, N. C. Synthesis of ZnO Nanostructures in Low Reaction Temperature. **Chemical Engineering Transactions**. v. 17, p. 1017-1021, 2009.

HERMÍNIO, Daniela Fernandes. **Desenvolvimento de óxido de zinco nanoestruturado para uso em protetor solar**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Departamento de Ciências Farmacêuticas – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

HONG, R. Y.; LI, J. H.; CHEN, L. L.; LIU, D. Q.; LI, H. Z.; ZHENG, Y.; DING, J. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. **Powder Technol.**, v. 189, p. 426–432, 2009.

KASHYOUT, A. B., SOLIMAN, M.; EL GAMAL M.; FATHY, M. Preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye-sensitized solar cells, **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, p. 230-233, 2005.

LARSSON, L. F. G.; TRACTZ, G. T.; MAIA, G. A. R.; ALVES, G. J. T.; RODRIGUES, P. R. P.; CUNHA, M. T.; BANCZEK, E. P. Comparative study of TiO₂ and ZnO application in hybrid solar cells using copolymer P3OT/P3MT. **Química Nova**, Guarapuava. No prelo.

MAIA, G. A. R.; LARSSON, L. F. G.; VIOMAR, A.; MATOS, L. A. C.; ANTUNES, S. R. M.; MAIA, E. C. R.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene). **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. v. 27, p.8271-7278. 2016. ^[A]

MAIA, G. A. R.; LARSSON, L. F. G.; VIOMAR, A.; MAIA, E. C. R.; SANTANA, H.; RODRIGUES, P. R. P. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. **Cerâmica**. v. 62. p. 91-97. 2016. ^[B]

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, propriedades e aplicações de Óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204. 2014.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674-677. 2003.

OLIVEIRA, Hallyson Eduardo. **Tecnologia fotovoltaica em filmes finos**. 2008. Monografia (Pós-graduação Lato Sensu em Formas Alternativas de Energia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H., A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 413011-413013, 2005.

PARUSSOLO, A. L. A. ; IGLESIAS, B. A. ; TOMA, H. E. ; ARAKI, KOITI, Sevenfold enhancement on porphyrin dye efficiency by coordination of ruthenium polypyridine complexes, **Chemical Communications**, v. 48, p. 6939-6941, 2012.

PAULA, Leonardo Ferreira de. **Síntese e caracterização de filmes de óxidos metálicos nanoparticulados para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSCs)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química), - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

PAUपोर्टÉ, T. H.; MAGNE, C., Impedance spectroscopy study of N719-sensitized ZnO-based solar cells, **Thin Solid Films**, v. 560, p. 20-26, 2014.

PRATSINIS, S. E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24, p. 197-219, 1997.

RODRÍGUEZ, Elena Guillén. **Photoelectrochemical characterization of dye solar cells based on nanostructured zinc oxide substrates**. 2011. Tese (Doutorado) - Universidad Pablo de Olavide, Department of Physical, Chemical and Natural Systems, Sevilla, 2011.

SANTANA, H.; MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; CERVANTES, T. N. M.; MOORE, G. J., Spectroscopic study of poly(3-alkylthiophenes) electrochemically synthesized in different conditions, **Journal Material Science: Materials in Electronics**, v. 24, p. 3352-3358, 2013.

SEQUEIRA, Sara Isabel Holbeche **Células solares sensibilizadas por novos corantes de cumarinas**, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia da energia e do ambiente) – Universidade de Lisboa, DEG – Faculdade de Ciências, Lisboa, 2012.

SHIN, I.; HYUNWOONG, S.; MIN-KYU, S.; JIN-KYOUNG K.; K. P. ; HEE-JE, Analysis of TiO₂ Thickness Effect on Characteristic of a Dye-Sensitized Solar Cell by Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 3, p. 422– 424, 2010.

SILVA, Rafael Hubert. **Obtenção de óxido de zinco nanoestruturado pelo método de aspersão de solução em chama: Caracterização e avaliação da atividade**

fotocatalítica. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2010.

TANG, X.; JUESHI Q.; ZHI, W.; HUA, W.; QING, F.; GAOBIN, L. Comparison of Low Crystallinity TiO₂ Film with Nanocrystalline Anatase Film for Dye-Sensitized Solar Cells, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 386–91, 2009.

THAVASI, V.; RENUGOPALAKRISHNAN, V.; JOSE R.; RAMAKRISHNA S., Controlled Electron Injection and Transport at Materials Interfaces in Dye Sensitized Solar Cells, *Materials Science and Engineering. Reports*, v. 63, n. 3, p. 81–99, 2009.

TORRES, Regina Célia. **Energia solar fotovoltaica como fonte alternativa de geração de energia elétrica em edificações residenciais.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2012.

TSAI, J. K.; HSU, W. D.; WU, T. C.; MEEN, T. H.; CHONG, W. J. Effect of compressed TiO₂ nanoparticle thin film thickness on the performance of dye-sensitized solar cells. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 2-6, 2013.

TRACTZ, G. T.; VIOMAR, A.; DIAS, B. V.; de LIMA, C. A.; BANCZEK, E. P.; da CUNHA, M. T.; ANTUNES, S. R. M.; RODRIGUES, P. R. P. Recombination Study of Dye Sensitized Solar Cells with Natural Extracts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 371-378, 2019.

TRINO, Luciana Daniele. **Desenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos para células solares sensibilizadas.** 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) –Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências , Bauru, 2014.

VALÉRIO, T. L.; MAIA, G. A. R.; VIOMAR, A.; DIAS, B. V.; RODRIGUES, P. R. P. Study of the influence of Nb₂O₅ in ZnO Solar Cells. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n;. 3, p. 234-238, 2018.

VIOMAR, A. **Desenvolvimento e caracterização de célula solar sensibilizada por corantes composta de TiO₂ e Nb₂O₅.** 2018. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Unicentro, 2018.

VITORETI, A. B. F.; PENA, A. L.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A.; Aplicação de dióxido de titânio em células solares. **Revista Virtual de Química.** v. 9, n. 4, p. 1481-1510. 2017.

VITORINO, Ana Raquel Alonso Martins. **Estudo de técnicas de deposição de filmes finos poliméricos à base de silanos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2011.