



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**VANJA FONTENELE NUNES**

**SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE ZnO  
SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

**FORTALEZA**

**2018**

VANJA FONTENELE NUNES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE ZnO SENSIBILIZADAS  
POR CORANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Energia Solar Fotovoltaica.

Orientadora: Prof. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- N929s Nunes, Vanja Fontenele.  
Síntese e caracterização de células solares de ZnO sensibilizadas por corante / Vanja Fontenele Nunes. –  
2018.  
56 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.  
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.
1. Células solares sensibilizadas por corante. 2. Óxido de zinco. 3. Eletrodeposição. I. Título.  
CDD 620.1
-

VANJA FONTENELE NUNES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE ZnO  
SENSIBILIZADAS POR CORANTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 11/05/2018

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Fabíola Leite Almeida (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Yguatyara de Luna Machado  
Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU)

À Deus.

À minha família e ao LAFFER.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por tudo.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

À minha família pelo apoio.

Aos meus orientadores por me guiarem pelo caminho.

Aos integrantes da banca, por disporem de seu tempo para estarem presentes.

Aos companheiros do LAFFER por me ajudarem em todas as etapas do mestrado.

Ao departamento de Engenharia Mecânica e todos os seus integrantes.

## RESUMO

Células solares são dispositivos desenvolvidos para o aproveitamento da energia solar e sua conversão em eletricidade pelo efeito fotovoltaico. As células solares ainda precisam aperfeiçoar sua estabilidade e rendimento, por isso são desenvolvidos novos materiais e meios de síntese dessas células. O óxido de zinco é um semicondutor que apresenta potencial para o uso em células solares sensibilizadas por corante (DSSC), como, boa mobilidade eletrônica, alta transparência e estabilidade. A eletrodeposição consiste de uma técnica simples para deposição e montagem da célula. Neste trabalho foram eletrodepositados filmes de óxido de zinco em óxido transparente condutor, controlando os parâmetros de deposição, como: temperatura e concentração, e variando o potencial de deposição aplicado. Os potenciais escolhidos foram -1,0, -1,2 e -1,4 V. As técnicas utilizadas na caracterização dos filmes foram: microscopia eletrônica de varredura, raio-x e espectrofotometria do UV-Vis, enquanto, para as células montadas, foram obtidos dados como potência de circuito aberto e corrente de curto circuito, além da eficiência de conversão obtida. A DSSC montada com o filme a -1,4 V apresentou a maior eficiência fotovoltaica, 0,031%, além de valores para o fator de forma de 0,52, densidade de corrente de 0,13 mA/cm<sup>2</sup> e resistência em série de 8,87 kΩ/cm<sup>2</sup>. A célula montada com o fotoanodo depositado a -1,0 V demonstrou eficiência de 0,012%, densidade de corrente de 0,048 mA/cm<sup>2</sup> e resistência em série de 1,38 kΩ/cm<sup>2</sup>.

**Palavras-chave:** Células solares sensibilizadas por corante. Óxido de zinco. Eletrodeposição

## ABSTRACT

Solar cells are devices used for electricity conversion from solar energy through the photovoltaic effect. These devices still need to improve its stability and output, which motivates researches for materials and methods to solar cells (DSSC) set up. Zinc oxide is a semiconductor with advantages for dye sensitized solar cells applicability, such as good electronical mobility, transparency and stability. Electrodeposition is a simple method to the deposition and the fabrication of the cell. In this work, zinc oxide films were electrodeposited on transparent conductor oxide, controlling deposition parameters, such as, temperature and precursor concentration, and changing the potential deposition. The chosen applied potentials were -1.0, -1.2 and -1.4 V. The techniques used to characterize the films were scanning electron microscopy, x-ray and UV-Vis spectrophotometry, and, from the cells, it was obtained data such as open circuit voltage and short circuit current, besides its conversion efficiency. The DSSC assembled with the -1.4 V film presented better photovoltaic efficiency, 0.031%, besides 0.52 fill factor, 0.13 mA/cm<sup>2</sup> of short-circuit current density and 8.87 kΩ/cm<sup>2</sup> series resistance. The cell assembled with the -1.0 V photoanode film presented efficiency of 0.012%, 0.048 mA/cm<sup>2</sup> of short-circuit current density and 1.38 kΩ/cm<sup>2</sup> series resistance.

**Keywords:** Dye sensitized solar cells. Zinc oxide. Electrodeposition



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Eficiência do Silício Amorfo, em filmes finos, ao longo dos 16 anos.....	16
Figura 2	– Gerações de células solares.....	17
Figura 3	– Funcionamento de uma DSSC.....	18
Figura 4	– Esquema dos níveis de energia de um semicondutor.....	19
Figura 5	– Energia de banda proibida para semicondutores.....	20
Figura 6	– Estrutura Wurtzita do ZnO.....	22
Figura 7	– Esquema de uma DSSC de ZnO.....	22
Figura 8	– Esquema de eletrodeposição.....	24
Figura 9	– Esquema de célula eletroquímica.....	28
Figura 10	– Obtenção dos dados IxV de uma DSSC.....	30
Figura 11	– Padrão de raio-X para os 3 filmes de óxido de zinco.....	32
Figura 12	– MEV dos filmes depositados (a) -1,0 V (b) -1,2 V e (c) -1,4 V.....	34
Figura 13	– EDX do filme A.....	35
Figura 14	– EDX do filme B.....	36
Figura 15	– EDX do filme C.....	37
Figura 16	– Absorbância comparada dos três filmes de ZnO. ....	38
Figura 17	– Aproximação de Tauc para estimação dos valores de Eg. ....	39
Figura 18	– Transmitância dos três filmes depositados. ....	41
Figura 19	– Gráfico J-V, DSSC (filme A).....	42
Figura 20	– Gráfico J-V, DSSC (filme B) ....	43
Figura 21	– Gráfico J-V, DSSC (filme C) ....	43
Figura 22	– Análises dos filmes de ZnO imersos em corante N719.....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades de alguns dos materiais que compõem os filmes finos. ....	16
Tabela 2	– Características do anodo de Grafeno-TiO <sub>2</sub> .....	21
Tabela 3	– Propriedades do óxido de zinco.....	23
Tabela 4	– Lista de reagentes.....	27
Tabela 5	– Nominação dos filmes depositados a diferentes potenciais.....	29
Tabela 6	– Valores de E <sub>g</sub> e espessura correspondente de cada filme.....	39
Tabela 7	– Parâmetros Fotovoltaicos para as células de ZnO.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs.	Absorbância
DRX	Difração de Raio-X
DSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
FTO	Óxido Transparente dopado com flúor
FF	Fator de forma
FV	Fotovoltaica
EDX	Energia dispersiva de raio-x
$E_c$	Energia da banda de condução
$E_f$	Energia do nível de Fermi
$E_g$	Energia de <i>band gap</i>
$E_v$	Energia da banda de valência
eV	Elétron Volts
J <sub>cc</sub>	Densidade de Corrente de Curto Circuito
LED	Diodo Emissor de Luz
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
nm	Nanômetro
P <sub>máx</sub>	Potência máxima
P <sub>in</sub>	Potência Incidente
R <sub>s</sub>	Resistência em série
R <sub>sh</sub>	Resistência em paralelo
T (%)	Transmitância (porcentagem)
V <sub>ca</sub>	Potência de circuito aberto
Wt%	Porcentagem em peso

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVO.....	14
2.1	Objetivos Gerais .....	14
2.1.1	<i>Objetivos Específicos</i> .....	14
3	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....	15
3.1	Células Solares .....	15
3.1.1	<i>Células Solares sensibilizadas por corante</i> .....	17
3.2	Semicondutores.....	19
3.2.1	<i>Óxido de Zinco</i> .....	21
3.3	Eletrodeposição.....	24
3.3.1	<i>Eletrodeposição do óxido de zinco</i> .....	25
4	METODOLOGIA.....	27
4.1	Reagentes.....	27
4.2	Solução de nitrato de zinco.....	27
4.3	Preparação do FTO.....	27
4.4	Eletrodeposição dos filmes de ZnO.....	28
4.5	Técnicas de Caracterização dos filmes.....	29
4.6	Montagem da DSSC.....	29
4.7	Caracterizações da DSSC.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1	Deposição do Óxido de Zinco em FTO.....	31
5.2	Difração de Raio-X.....	31
5.3	Morfologia.....	33
5.4	Espectroscopias de energia dispersiva.....	35
5.5	Caracterização Óptica .....	37
5.5.1	<i>Absorbância e Energia de band gap</i> .....	37
5.5.2	<i>Transmitância</i> .....	40
6	Propriedades Fotovoltaicas.....	41
7	CONCLUSÃO.....	48
8	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	49
	REFERÊNCIAS .....	50

## 1 INTRODUÇÃO

Para diversificar as fontes de energia renovável disponíveis, células solares estão sendo pesquisadas para produção e geração de energia fotovoltaica. É necessário que elas tenham baixo custo, alta conversão, durabilidade e estabilidade (HUANG et. al.,2011). Células solares de silício ainda são as mais usadas, porém o alto custo do silício limita a sua aplicabilidade (HUANG et. al.,2011). Células solares sensibilizadas por corante (DSSC) apresentam potencial para uso fotovoltaico por suas vantagens, como baixo custo e simples processo de fabricação (GONG et. al., 2017).

Células solares sensibilizadas por corante são formadas por um anodo transparente, uma camada de óxido para condução dos elétrons, um corante para melhorar a absorção de luz, um eletrólito e um contra eletrodo para captura dos elétrons (SHARMA et al., 2017). Alguns dos óxidos semicondutores são o CdS, CdSe, CdTe, TiO<sub>2</sub> e ZnO (OMAR e ABDULLAH, 2014).

ZnO é um óxido semicondutor com diferença de energia entre a banda de valência e a de condução de aproximadamente 3,4 eV e energia de excitação entre o par elétron-buraco de 60 meV (DAI et. al., 2013). É um óxido de baixo custo com ótimas propriedades elétricas e ópticas (DALCHIELE et. al., 2001). Suas aplicações estão direcionadas a materiais piezoelétricos, diodos transmissores de luz e filmes finos transparentes. O ZnO absorve a parte ultravioleta do espectro solar, é antirreflexivo, tem boa transparência na região visível, alta condutividade térmica e forte luminescência em temperatura ambiente (KUMAR e SASIKUMAR, 2014).

Os filmes finos de ZnO tem alta versatilidade quanto ao seu modo de produção, deposição química de vapor, deposição de laser pulsada, pirólise de spray, deposição de banho químico, pulverização e eletrodeposição (KUMAR e SASIKUMAR,2014). O método de eletrodeposição possui diversas vantagens, como baixo custo, simplicidade, operação a baixas temperaturas e altas taxas de deposição. Há também a possibilidade de controlar as características dos filmes, como o formato de cristais, bastões ou fios, a espessura, a orientação no espaço e as características ópticas, através de parâmetros, como a densidade de corrente, voltagem aplicada, tempo de deposição e a concentração da solução precursora usada (KUMAR e SASIKUMAR, 2014).

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Sintetizar e aplicar estruturas de filmes de óxido de zinco (ZnO) em células solares sensibilizadas por corante (DSSC).

#### **2.1.1 Objetivos Específicos**

- Crescer filmes de ZnO sobre FTO por eletrodeposição potencioestática.
- Variar as condições de deposição tais como, temperatura, voltagem, tempo e concentração.
- Sensibilizar os filmes de óxido de zinco com corante natural e comercial.
- Caracterizar as estruturas de ZnO pelas técnicas: Difração de raio-x (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Energia dispersiva do raio-x (EDX) e Espectrofotometria do UV-Vis.
- Preparar as DSSC (células solares sensibilizadas por corante) com os filmes de ZnO fabricados em diferentes parâmetros.
- Caracterizar os dispositivos, gerando as curvas I x V (corrente vs. voltagem), para obter a eficiência da célula.
- Calcular a eficiência da célula

### 3 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Células Solares

A energia solar é a forma de energia mais básica e fundamental para a humanidade, fornecendo calor e eletricidade para usos domésticos, comerciais e outros (RICHHARIYA et al., 2017). A radiação solar pode ser convertida em potência mecânica que movimenta um gerador, produzindo eletricidade (OMAR e ABDULLAH,2014). Outra forma de produzir eletricidade usando a radiação é através do efeito fotovoltaico (FV). Células solares fotovoltaicas convertem radiação solar diretamente em eletricidade (RICHHARIYA et al., 2017).

Até o momento, existem 3 gerações de células solares. A primeira geração, mais usada no mercado de energia fotovoltaica, é formada por uma junção única de pastilhas de silício (Si) na forma cristalina (SHARMA et al., 2017). Silício é achado em abundância, é seguro ao meio ambiente e tem maior eficiência que outros materiais usados em células solares (RICHHARIYA et al., 2017). No entanto, o Si ainda custa em torno de US\$ 4/W, o que o torna, aproximadamente, quatro vezes mais caro do que o estimado para ter competitividade no mercado de energia (SHARMA et al., 2017). Para reduzir o custo e tornar a célula FV mais competitiva, além de aumentar a sua flexibilidade e torná-la mais leve, a segunda geração é formada por filmes finos (RICHHARIYA et al., 2017). Esses filmes reduzem o material usado na construção da célula. Os filmes são formados por junções únicas de materiais, como  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$  (CIGS),  $\text{CdTe/CdS}$ , ou Si amorfo (a-Si) (Figura 1), depositados em superfícies de baixo custo, como vidro (SHARMA et al., 2017). A Tabela 1 compara propriedades físicas de alguns dos materiais usados na composição dos filmes finos (LEE e EBONG,2017). Esses materiais absorvem energia de forma mais eficiente do que as pastilhas de Si, e requerem bem menos material, espessuras de ordem mili ou micrométricas, porém, problemas de reprodutibilidade e eficiência ainda é um desafio para sua produção em larga escala (SHARMA et al., 2017). Para superar os problemas enfrentados nas duas primeiras gerações de células FV, a terceira geração de células solares surge com novos materiais de alto potencial de estabilidade, camadas ativas de baixo custo e simplicidade no

*design* (IBN-MOHAMMED et al., 2017). A terceira geração de FV inclui as células orgânicas, as de perovskita, as do tipo quantum dot, nanocristais produzidos a partir de semicondutores para os quais são aplicadas as leis da física quântica (IBN-MOHAMMED et al., 2017), e as células solares sensibilizadas por corante. A Figura 2 esquematiza as três gerações de células solares encontradas no mercado e em pesquisas.

Tabela 1: Propriedades de alguns materiais que compõem os filmes finos.

	<b>a-Si</b>	<b>CdTe</b>	<b>CIGS</b>
<b>Coefficiente de Absorção</b>	$1,7442 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$1,1148 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$> 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
<b>Band Gap</b>	1,75 eV	1,44 eV	1,0-1,6 eV
<b>Espessura do filme</b>	1 $\mu\text{m}$	3–5 $\mu\text{m}$	1–2 $\mu\text{m}$
<b>Coefficiente de Temperatura</b>	-0,3%/°C	-0,25%/°C	-0,26%/°C
<b>Toxicidade</b>	Nenhuma	Cádmio	Nenhuma

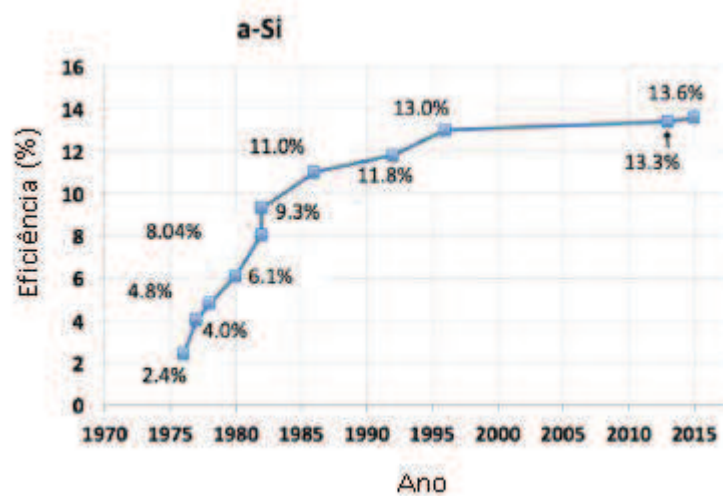
Fonte: Adaptado de (Lee e Ebong, 2017).

\* a-Si: Silício Amorfo

\* CdTe: Cádmio-Telúrio

\* CIGS: Cobre-Índio-Gálio-Selênio

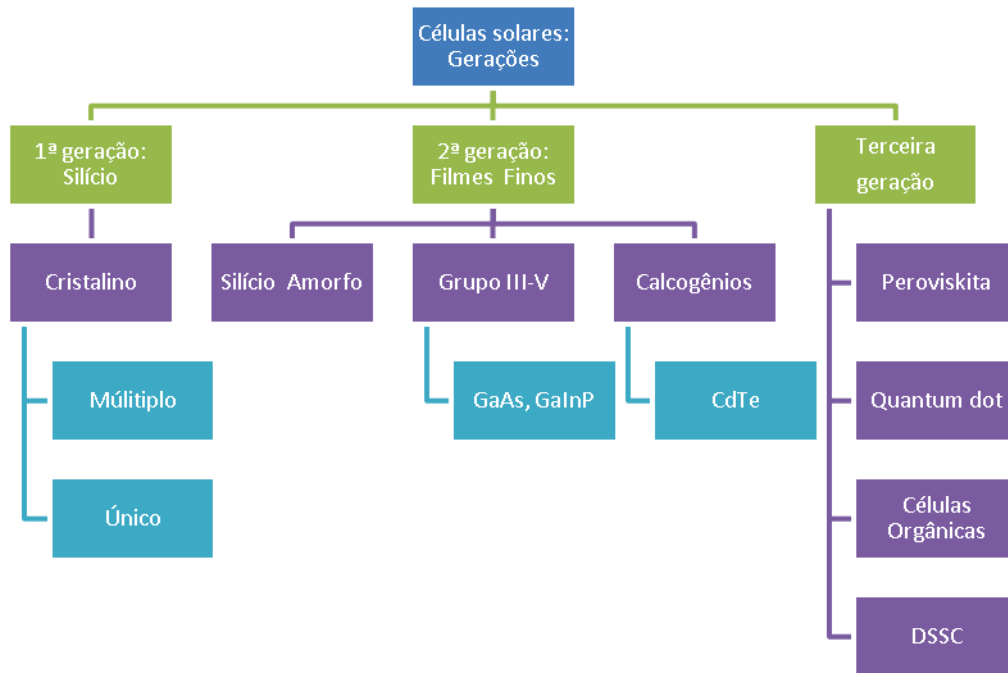
Figura 1: Eficiência do Silício Amorfo, em filmes finos, ao longo dos anos.



Fonte: Adaptado de Lee e Ebong (2017).



Figura 2: Gerações de células solares.



Fonte: Próprio Autor

### 3.1.1 Células Solares Sensibilizadas por Corante

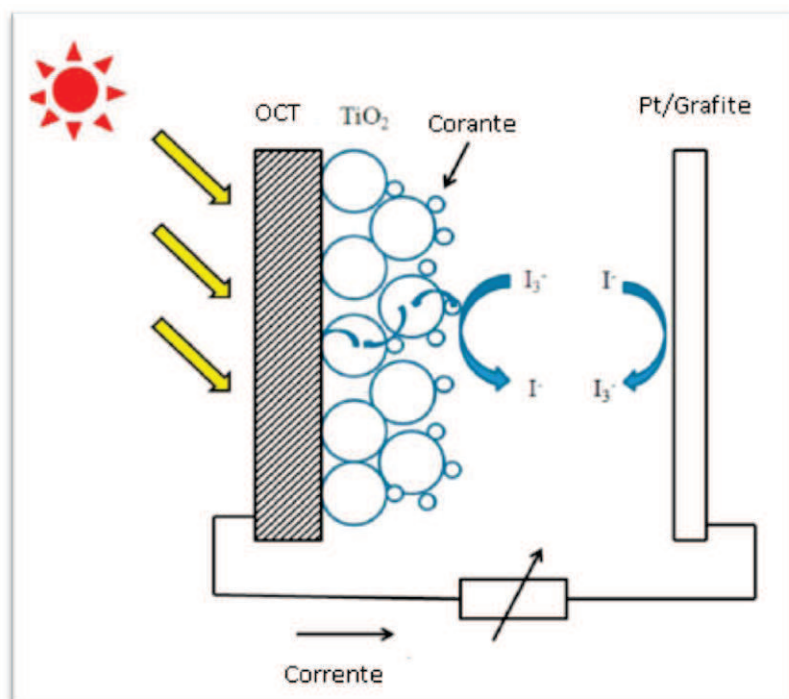
Em comparação com as células de primeira geração, células de silício, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC) tem menor custo de fabricação, por seus componentes de baixo custo e fácil processo de montagem (GONG et al.,2017). A eficiência desse tipo de célula progrediu de 7,1% em 1991 a 13% em 2014 (GONG et al.,2017). São células compostas por materiais menos onerosos do que as demais gerações funcionam em ambiente escuro, são processados a temperatura ambiente e sem contaminantes (GONG et al.,2017).

Uma célula solar sensibilizada por corante é formada por um fotoanodo depositado em um vidro condutor, um contra eletrodo que funciona como catodo, um sensibilizador e um eletrólito, para regeneração dos elétrons (RICHHARIYA et al., 2017).

O fotoanodo é formado por óxidos de metais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (OMAR e ABDULLAH, 2014). O sensibilizador é um corante, natural ou sintético, associado ao fotoanodo por ligações covalentes. O corante

absorve a luz, gerando elétrons excitados que são injetados na banda de condução do óxido de metal que percorrem o circuito externo ligado à célula, depois são coletados pelo eletrólito, usualmente  $I^-/I_3^-$ , no contra eletrodo, e por fim são absorvidos para regenerar o sensibilizador (GONG et al.,2017). O contra eletrodo é um vidro condutor revestido por um condutor do tipo p, como por exemplo, a platina (Pt) ou a grafite. A Figura 3 (GONG et al., 2017) exemplifica o funcionamento de uma DSSC, usando  $TiO_2$  como fotoanodo associado a um óxido condutor transparente (OCT) depositado em vidro.

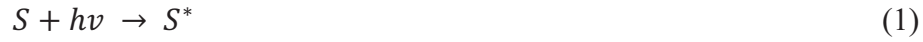
Figura 3: Funcionamento de uma DSSC.



Fonte: Adaptado de Gong et al., 2017.

As Equações 1, 2, 3, 4 e 5 explicam mais detalhadamente como ocorre o transporte de elétrons dentro de uma célula solar sensibilizada por corante. Na Equação 1, uma molécula do corante  $S$  absorve um fóton, gerando um estado excitado  $S^*$ . O elétron excitado é, então, injetado na banda de condução do semiconductor, deixando o corante no estado oxidado  $S^+$  (Equação 2). O elétron liberado por essa reação se dispersa nas camadas do semiconductor até o contra eletrodo, fechando o circuito (Equação 3), porém pode haver recombinações indesejadas dentro da célula (Equações 4 e 5). O elétron pode retornar ao corante (Equação 4) ou pode haver uma recombinação entre a superfície do fotoanodo e o

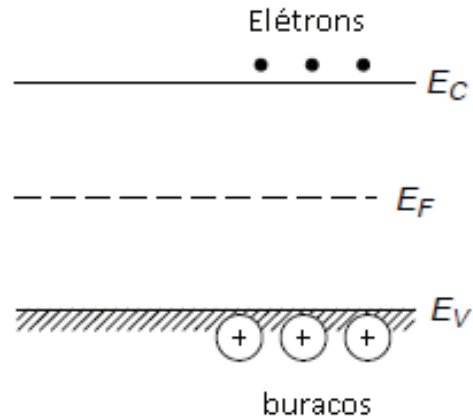
eletrólito (Equação 5). Para que a DSSC tenha alta eficiência fotovoltaica, é importante minimizar ou eliminar a ocorrência das reações 4 e 5 (OMAR E ABDULLAH, 2014).



### 3.2 Semicondutores

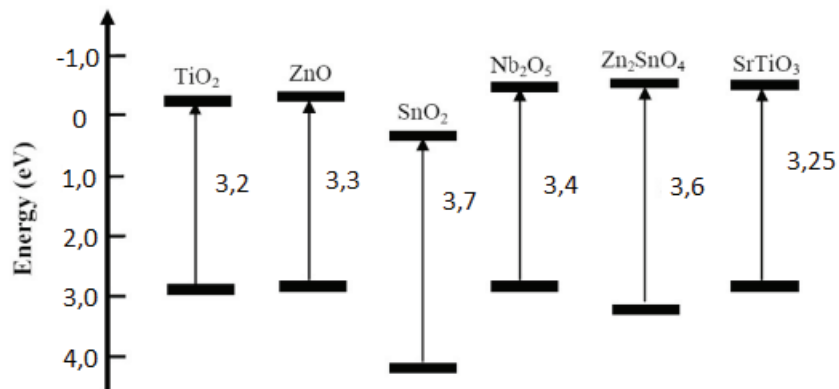
Uma substância de estrutura cristalina, com poucos elétrons livres em temperatura ambiente, é um semicondutor (RAHMAN, 2014). A condutividade elétrica em um semicondutor ocorre pelo movimento de elétrons livres e “buracos”, que são transportadores de carga (RAHMAN, 2014). Ao absorver fótons com energia maior do que a energia de *band gap*, os elétrons excitados do semicondutor se deslocam da banda de valência, deixando “buracos”, em direção à banda de condução (LI e WU, 2015). A Figura 4 ilustra esse transporte de elétrons, onde  $E_c$  é a energia de condução,  $E_v$  é a energia de valência e  $E_f$  é a energia de Fermi, nível de energia cuja probabilidade de ocupação por um elétron é de  $\frac{1}{2}$  (BOTT, 1998). Essa energia de *band gap*, nos semicondutores, varia entre 0 e 4 eV (YU e CARDONA, 2010). Na Figura 5, está ilustrada a média de *band gap* observada para diferentes tipos de semicondutores usados em células solares (SENGUPTA et al., 2016).

Figura 4: Esquema dos níveis de energia de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Bott (1998).

Figura 5: Energia de banda proibida para semicondutores.



Fonte: Adaptado de Sengupta et al. (2016).

A condutividade elétrica pode ser controlada, por exemplo, pela temperatura. A maiores temperaturas ocorre o aumento da condutividade elétrica, e pela adição de impurezas à estrutura do semicondutor, processo chamado dopagem (RAHMAN, 2014). Quando o material que será usado na dopagem tem excesso de elétrons livres, a dopagem é do tipo n, por outro lado, se houver excesso de “buracos” na sua estrutura, a dopagem é chamada do tipo p (RAHMAN, 2014).

Pesquisas em semicondutores usados em DSSC buscam tornar a estrutura morfológica do filme mais organizada e menos aleatória (GRÄTZEL, 2003). A morfologia desejada para um filme de óxido semicondutor em uma DSSC é mesoporosa ou na forma de

nanotubos, paralelos entre si e perpendiculares em relação ao óxido condutor transparente (GRÄTZEL, 2003). Além dessas características, o filme deve possuir espessura de ordem nanométrica e pode ser sinterizado para aumentar a condução eletrônica. O filme do  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, tem espessura na ordem de 5–20  $\mu\text{m}$ , com o tamanho médio dos poros em 15 nm (GRÄTZEL, 2003). O dióxido de titânio é um semicondutor muito usado nas células sensibilizadas por sua ótima capacidade de transporte de cargas, estabilidade química, morfologia nanocristalina com alta área de superfície para a adsorção do sensibilizador e sua natureza benéfica ao meio ambiente (SURYA et al., 2017).

Em adição ao  $\text{TiO}_2$ , vários outros óxidos metálicos são pesquisados para aplicação em DSSC, tais como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{ZnO}$ . O  $\text{SnO}_2$  demonstra ter alta mobilidade eletrônica, em torno de  $100\text{-}200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e rápida difusão de elétrons causada por uma *band gap* com valor de 3,7 eV (SURYA et al., 2017). No entanto, sua eficiência é ainda baixa. Pela baixa eficiência e outros problemas enfrentados, algumas pesquisas fazem combinações entre diferentes óxidos para melhorar a eficiência de conversão elétrica. Surya et al. (2017) testou a eficiência de conversão de um fotoanodo combinando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  (10%).  $\text{TiO}_2$  também foi combinado com outros materiais, tais como o grafeno, para aumentar a eficiência de geração fotoelétrica (Tabela 2).

Tabela 2: Características do anodo de Grafeno- $\text{TiO}_2$

Amostras	Vca (V)	Jcc ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Eficiência (%)
$\text{TiO}_2$	0,77	8,69	4,42
Grafeno (1,0wt%)- $\text{TiO}_2$	0,68	12,89	6,05
Grafeno (5,0wt%)- $\text{TiO}_2$	0,71	11,15	5,22
Grafeno(10,0wt%)- $\text{TiO}_2$	0,70	6,75	3,31

Fonte: Adaptado de Sharma et al. (2017).

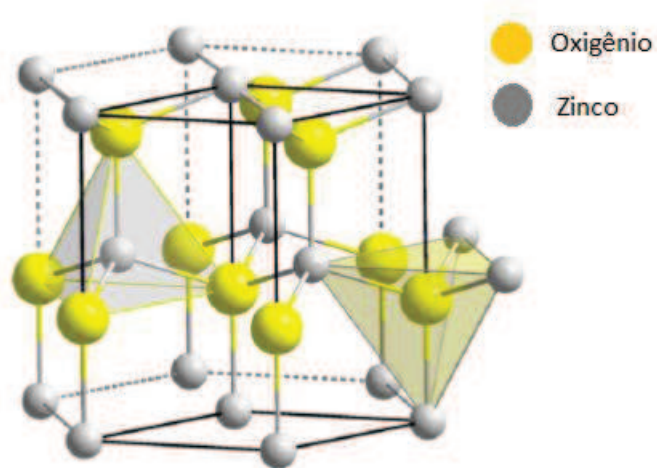
Um dos óxidos semicondutores mais recentemente pesquisado para uso como fotoanodo em células solares sensibilizadas por corante é o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ).

### 3.2.1 Óxido de Zinco

$\text{ZnO}$  é um semicondutor inorgânico do tipo n, devido aos seus defeitos intrínsecos como vacâncias do oxigênio e átomos de zinco intersticiais e, na sua forma estável, sua célula

unitária é um cristal hexagonal do tipo wurtzite (Figura 6) (KUMAR e SASIKUMAR, 2017). Entre suas várias aplicações, podemos listar sensores, células fotovoltaicas, diodos emissores de luz, e nano geradores (ILLY et al., 2011). O ZnO pode ser usado em diferentes tipos de células solares, como as orgânicas poliméricas, as sensibilizadas por corante (Figura 7) e as do tipo quantum dot (BISWAS et al.,2016). A Tabela 3 lista algumas das propriedades do óxido de zinco.

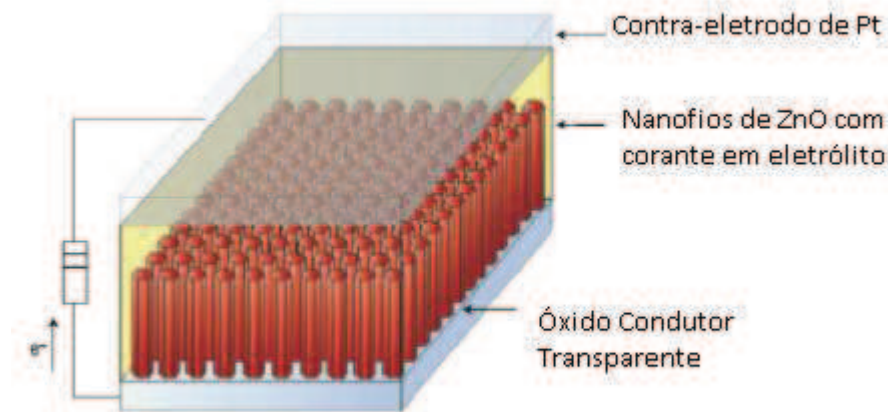
Figura 4: Estrutura Wurtzita do ZnO. Bolas cinzas representam o Zn e as amarelas, o oxigênio.



Fonte: Adaptado de Correia (2013).

Várias características do ZnO o tornam uma viável alternativa como fotoanodo em uma DSSC. O óxido de zinco apresenta boa transparência no espectro visível e infravermelho, possui alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica e forte luminescência em temperatura ambiente (KUMAR e SASIKUMAR, 2014). Entre os óxidos semicondutores de alta energia de *band gap*, o ZnO, cuja *band gap* é de 3,4 eV, pode ser fabricado em diferentes morfologias, fios, bastões, gaiolas e anéis, todas capazes de serem aplicadas em dispositivos nano eletrônicos (SHARMA et al., 2017). A

Figura 5: Esquema de uma DSSC de ZnO.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2009).

Tabela 3: Propriedades do óxido de zinco.

Propriedade	Valor
Densidade	5,606 g/cm <sup>3</sup>
Parâmetro de rede	a=b=3.2458 Å, c=5.2006Å
Fase estável a 300 K	Hexagonal, wurtzite
Ponto de fusão	1975°C
Constante dielétrica	8,656
Índice de refração	2,008
Energia de <i>band gap</i>	3,40 eV
Solubilidade em água	0,16 mg/100 ml (30°C)

Fonte: Adaptado de Kumar e Sasikumar (2014).

Várias pesquisas foram e estão sendo realizadas para a fabricação de filmes finos de óxido de ZnO para aplicação em células solares. Biswas et al. (2016) formou filmes finos de ZnO pelos métodos combinados de deposição química de vapor e sol-gel em células poliméricas, alcançando eficiência de 4,23%. Lima et al. (2015) obteve eficiência de conversão de 2,27%, através da sintetização eletroquímica de filmes mesoporosos de ZnO, para DSSC. Mahmud et al. (2017) depositou ZnO a baixas temperaturas pelo método de sol-gel, com 8,77% de eficiência em células solares. Rahman et al. (2015) sintetizou nanotubos de ZnO, dopado com ácido bórico (2wt%), obtendo uma DSSC com densidade de corrente de 2.67 mA cm<sup>-2</sup>. Ren et al. (2015) eletrodepositou filmes finos de ZnO, para montagem de células, com resultados de  $V_{ca}$  (potência de circuito aberto) de 2,117 V e eficiência de 9,67%.

### 3.3 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma reação eletroquímica que se inicia a partir de íons precursores dissolvidos em solução e pode ocorrer de forma catódica ou anódica (LINCOT, 2005). No processo catódico (Equação 6), ocorre a redução dos íons dissolvidos em solução, com o ganho de elétrons do eletrodo de trabalho (ZANDONAY, 2007). Enquanto no processo anódico (Equação 7), as espécies perdem elétrons para o eletrodo, sofrendo oxidação (ZANDONAY, 2007). As equações abaixo representam os processos, onde M é um metal qualquer,  $e$  é a representação para elétrons e  $a$  é uma quantidade genérica de elétrons.



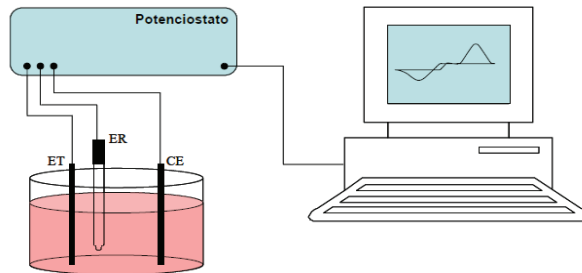
No processo de eletrodeposição de semicondutores, há a montagem de uma célula eletroquímica formada por um eletrodo de trabalho (ET), onde ocorre a redução, um contra eletrodo (CE), que sofre oxidação, um eletrodo padrão de referência (ER), que monitora a diferença de potenciais entre o ET e o CE, e uma solução eletrolítica com as espécies precursoras do semicondutor (ZANDONAY, 2007). Para que ocorra a deposição, deve ser aplicada uma tensão externa entre os dois eletrodos, função realizada por um potenciostato (ZANDONAY, 2007). No potenciostato, o usuário pode controlar os parâmetros de deposição, como o tempo e a potência aplicada. Se a tensão durante a reação for constante, com variação de corrente, a eletrodeposição se diz do tipo potenciostática (ZANDONAY, 2007). A Figura 8 esquematiza todos os componentes do processo de eletrodeposição.

A eletrodeposição de filmes de semicondutores apresenta vantagens sobre os demais processos, como deposição química de vapor, por ser de baixo custo e operado a baixas temperaturas, com altas taxas de deposição, além da possibilidade do controle das características do filme, como espessura e cristalização, através da manipulação dos parâmetros do processo (COŞKUN et al., 2009). Entre os óxidos semicondutores eletrodepositados, o ZnO é um dos mais estudados, por sua versatilidade de aplicação, como lasers e transistores (LINCOT, 2005). A eletrodeposição de ZnO ocorre, principalmente, por



via de duas rotas, a de oxigênio (Equação 8) (LINCOT, 2005), e a de nitrato (Equação 9) (ILLY et al., 2011).

Figura 8: Esquema de eletrodeposição.



Fonte: Zandonay (2007)



### 3.1 Eletrodeposição do Óxido de Zinco

O esquema de eletrodeposição do ZnO está baseado na redução do oxigênio  $\text{O}_2$  em  $\text{OH}^-$  e na reação da hidroxila com o  $\text{Zn}^{2+}$ . O hidróxido de zinco formado desidrata, formando o ZnO. Para que a reação de desidratação ocorra é necessário que a temperatura esteja acima dos  $40^\circ\text{C}$  (KUMAR et al., 2014).

O crescimento do ZnO em óxido condutor transparente é determinado pela proporção entre a taxa de difusão de  $\text{Zn}^{2+}$  e a geração dos íons  $\text{OH}^-$ . Se a taxa de difusão do zinco for menor do que a taxa de geração da hidroxila, o crescimento longitudinal é favorecido, e vice-versa (KICIR et al., 2016). Para se obter uma forma 2D de formação do óxido de zinco, é necessário que a concentração (0,1 M) e o potencial de deposição sejam altos (-1,1 V) (KICIR et al., 2016).

As duas formas mais comuns de eletrodepositar ZnO são através de soluções aquosas de  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . As vantagens principais do uso do nitrato de zinco é sua alta solubilidade, em forma de sal, em água, além de ser, ao mesmo tempo, a solução precursora

que fornece ambos a fonte de hidroxila e de íons de zinco (SKOMPESKA et al., 2014). Quando o cloreto de zinco é usado, é necessária uma fonte extra de oxigênio na solução (SKOMPESKA et al., 2014).

As concentrações das soluções precursoras são variadas para o estudo do efeito da mudança na estrutura do filme. Lima et al. (2015) usou nitrato de zinco em 12,5 mM, 25 mM e 50 mM, Lv et al. (2016) eletrodepositou a 0,05 M, enquanto Meng et al. (2014) variou as concentrações entre 5 e 50 mM, Özdal et al. (2015) utilizou  $Zn(NO_3)_2$  a 0,05 e 0,1 M e Ren et al. (2015) testou a 25, 30, 35, 40 e 45 mM de  $Zn(NO_3)_2$ .

Além da solução precursora, parâmetros de eletrodeposição incluem temperatura de deposição e potencial aplicado durante o processo. Junwei et al. (2011) testou o efeito do potencial catódico e da temperatura nas características ópticas do filme. Foi observado que, ao aumentar a temperatura até 70°C, a transmitância dos filmes também aumentava e que, para o valor de -1,1 V de deposição, o valor de transmitância foi 63,3%. Marimuthu et al. (2017) eletrodepositou mantendo os parâmetros constantes a -1,3 V e 70°C, para, posteriormente, obter uma célula com 1,76% de eficiência. Sielmann et al. (2015) variou as temperaturas de deposição entre 65 a 85°C, para valores de -1,0, -1,1 e -1,2 V, observando, a altos potenciais, a formação de zinco metálico. Yang et al. (2015) usou -2,0V de potencial catódico e obteve filmes com picos de absorção no UV-Vis em 300 nm, aproximadamente.

Os parâmetros são variados para estudar o efeito isolado ou combinado dos mesmos. É possível manter a temperatura constante, mudando o potencial e a concentração, ou variar a temperatura, mantendo fixo o potencial da ED, além de muitas outras combinações. Posteriormente, são estudados os efeitos causados nas características, morfológicas, ópticas, eletrônicas, entre outras.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Reagentes

A Tabela 4 apresenta os reagentes que foram usados, com seus respectivos fabricantes.

A acetona, o nitrato de zinco hexahidratado, o fluoreto de amônio e o cloreto de estanho foram utilizados sem nenhuma purificação adicional.

Tabela 4: Lista de reagentes.

Reagentes	Fabricante
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (96%)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.
Acetona (99,5%)	Qhemis
Cloreto de Estanho Dihidratado II P.A.	NEON
Fluoreto de Amônio P.A.	Sigma-Aldrich
<i>Iodolyte</i> AN-50	SOLARONIX
<i>Ruthenizer</i> 535-bistra	SOLARONIX
Água deionizada	LAFFER

Fonte: Próprio autor

### 4.2 Soluções de nitrato de zinco

A solução precursora usada na eletrodeposição foi uma solução aquosa de nitrato de zinco hexahidratado Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, na concentração de 0,2 M preparada em temperatura ambiente.

### 4.3 Preparações do FTO

Lâminas de vidro para microscopia (Adlin Diagnóstico) de dimensões 26x76 mm foram recobertas por óxido de estanho transparente dopado com flúor, na proporção molar Sn:F de aproximadamente 1:1, (Equações 10 e 11) (Gordillo et al., 1994).



Foram depositados em lâminas de vidro de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  filmes de óxido de estanho transparente, dopados com flúor, nas quantidades de 10,0 g de cloreto de estanho II e 1,65 g de fluoreto de amônio, em 15 mL de água deionizada. A formação do filme de FTO ocorreu pelo método de *spray* pirólise, na temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (forno) (LIMA et al.,2015) .

#### 4.4 Eletrodeposição dos filmes de ZnO

Os filmes de ZnO foram depositados de acordo com o esquema apresentado na Figura 9. O eletrodo de trabalho foi o FTO, o contra eletrodo, a platina (Pt), o eletrodo de referência, o Ag/AgCl e a solução precursora foi o  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Os parâmetros testados na deposição foram: temperatura de  $67 \text{ }^\circ\text{C}$ , tempo de deposição 30 minutos e potenciais -1,0, -1,2 e -1,4 V, os sinais negativos indicam que está ocorrendo uma reação de deposição.

Figura 9: Esquema da célula eletroquímica.



Fonte: Próprio autor.

Anterior à eletrodeposição, os vidros de FTO foram limpos, para ativar a superfície do vidro, em banho ultrassom (Quimis<sup>®</sup> Modelo 93360) por períodos de 20 minutos, com acetona, e 10 minutos, com água deionizada. E, durante a eletrodeposição, a solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi mantida em banho térmico para alcançar a temperatura desejada.

O potenciostato usado foi do tipo AUTOLAB PGSTAT302N Metrohm e o eletrodo de referência fornecido pela CEQUÌMICA LTDA.

Os três filmes de óxido de zinco nos diferentes potenciais foram denominados filmes A (-1,0 V), filme B (-1,2 V) e filme C (-1,4 V) (Tabela 5).

Tabela 5: Nomenclatura dos filmes depositados a diferentes potenciais.

Filme A	Filme B	Filme C
-1,0 V	-1,2 V	-1,4 V

Fonte: Próprio Autor.

#### 4.5 Técnicas de Caracterização dos filmes

Os filmes de ZnO nos vidros de FTO foram caracterizados por espectrofotometria de UV-Vis (Agilent Technologies- Cary Series). O UV-vis fornece dados de absorção do ZnO na região de 190- 900 nm do espectro. A partir dos dados de absorção, foram calculados os valores de transmitância dos filmes para a mesma faixa do espectro.

Para caracterizar a composição e estrutura do ZnO, as técnicas usadas foram microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raio-x EDX e difração de raio-x. O MEV também mediu as espessuras dos 3 filmes. As análises de raio-x foram realizadas em um aparelho Bruker D8 Advance, com  $\text{CuK}\alpha 1$  ( $\lambda = 0,154$  nm) como a fonte de radiação. O ângulo de trabalho usado foi entre  $20^\circ$ -  $70^\circ$ , operado a 40 kV. O aparelho de análise Quanta 450 FEG-FEI escaneou as superfícies dos filmes, registrando suas morfologias, além de medir as espessuras dos mesmos. O mesmo aparelho foi utilizado para as o EDX de cada amostra.

#### 4.6 Montagem da DSSC

A célula solar sensibilizada por corante montada teve como componentes um fotoanodo de FTO recoberto por um filme de ZnO, nas condições de deposição mencionadas, um contra eletrodo de platina (Pt), um eletrólito de *iodolyte* AN-50 e corante *Ruthenizer* N719, ambos fornecidos pela SOLARONIX<sup>®</sup>, em solução de álcool etílico 0,0003 M. Cada filme esteve imerso na solução corante por 24 h antes de ser usado para a montagem de cada célula.

A platina foi o contra eletrodo escolhido devido à sua estabilidade, transparência e alta atividade electrocatalítica para a redução do  $\Gamma$ . Pode ser mencionado, também, a propriedade refletiva da Pt que aumenta a eficiência de coleta da luz (THOMAS et al., 2014)

#### 4.7 Caracterizações da DSSC

A caracterização da célula sensibilizada por corante com semicondutor de ZnO foi realizada por curvas  $I \times V$ , a partir de iluminação LED (Diodo emissor de luz) de cor branca. As informações foram coletadas por *software* conectado ao potenciostato, que, por sua vez, fica conectado à célula por contatos elétricos (Figura 10). As leituras de irradiância da célula foram realizadas de 0 a  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Após as leituras, os dados coletados foram usados para cálculo de eficiência das células e os demais parâmetros, densidade curto-circuito, voltagem de circuito aberto, resistência em série, resistência em paralelo e fator de forma foram calculados segundo procedimentos descritos em Li et al. (2005).

Figura 10: Obtenção dos dados  $I \times V$  de uma DSSC.



Fonte: Próprio autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Eletrodeposição do Óxido de Zinco em FTO

As reações que ocorreram na superfície do FTO para a formação das nanoestruturas de ZnO podem ser explicadas pelas reações 12, 13, 14 e 15 (XUE et al.,2011). A reação 13 descreve a redução do nitrato  $\text{NO}_3^-$  no eletrodo de trabalho em solução aquosa de  $\text{Zn}^{2+}$ . Posteriormente, esses íons de zinco reagem com os íons hidroxila  $\text{OH}^-$  formados durante a reação de redução, resultando, assim, em hidróxido de zinco (reação 14). O  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , posteriormente, desidrata, causando a formação e precipitação do óxido de zinco (reação 15) (LV et al.,2016).

As reações de hidroxilação e desidratação controlam a velocidade da formação do óxido de zinco na camada de FTO. Essas reações, por sua vez, são afetadas, principalmente, pela concentração de  $\text{Zn}^{2+}$ , a temperatura e o potencial aplicado durante a deposição (LV et al.,2016). A reação 15 de desidratação do hidróxido de zinco só ocorre porque a ED está acima de 34 °C (XUE et al., 2011).

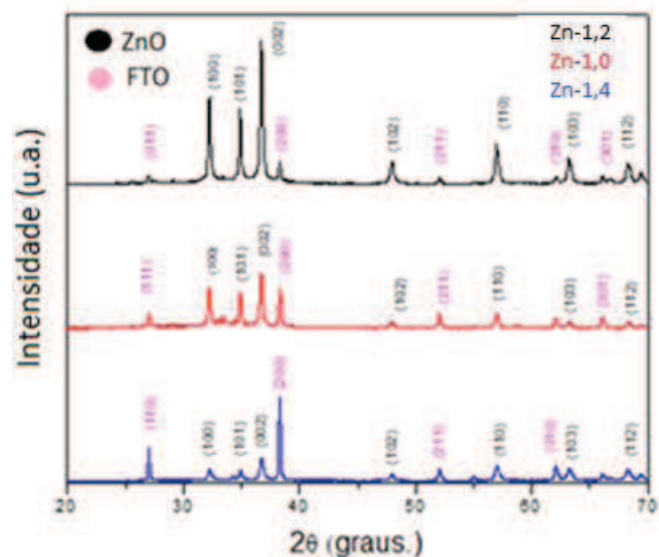


### 5.2 Difração de raio-x.

A Figura 11 ilustra os padrões DRX dos filmes de óxido de zinco nos três potenciais usados neste trabalho. Todos os picos do ZnO foram observados a (100), (002) e (101), o que está de acordo com a estrutura hexagonal wurtzite do ZnO (MARIMUTHU et al.,2017). Todos os picos do óxido de zinco estão entre 30 e 40°, o mesmo verificado por Ismail et al. (2017) que também depositou ZnO a altos potenciais catódicos, usando nitrato de

zinco como solução precursora. O pico (002) tem uma intensidade um pouco acima dos demais o que indica que a formação do ZnO enfrentou menores barreiras de energia nessa direção (MENG et al., 2014). Esse resultado está de acordo com o obtido por Frade et al. (2016), cujos picos de difração estiveram na direção preferencial (002), através de eletrodeposição a -1,3 V. Illy et al. (2011) observou que para valores de temperatura entre 60 e 70°C, a direção de crescimento é a (002). Os filmes com essa orientação preferencial apresentam maior transparência (ILLY et al.,2011). No filme C, porém o crescimento nessa orientação decresce porque o potencial de deposição é muito negativo e ocorre uma formação de zinco metálico como intermediário (ILLY et al.,2011). Xue et al. (2011) também observa que a redução na direção 002 pode indicar a formação de nanofolhas nos filmes.

Figura 11: Padrão de raio-x para os 3 filmes de óxido de zinco.



Fonte: Próprio Autor.

Todos os picos observados têm limitada largura, assim como foi observado por Ismail et al. (2017), o que indica uma boa cristalinidade dos filmes. Esta cristalização ocorre, principalmente, pela temperatura, 67 °C, usada no banho durante a ED, já que as temperaturas de eletrodeposição catódica devem ser superiores a 60 °C para que ocorra a formação cristalina das nanoestruturas de óxido de zinco (ISMAIL, et al.,2017).

Além dos picos de óxido de zinco, foram observados os picos referentes ao óxido condutor transparente, nesse caso, o óxido de estanho dopado com flúor.



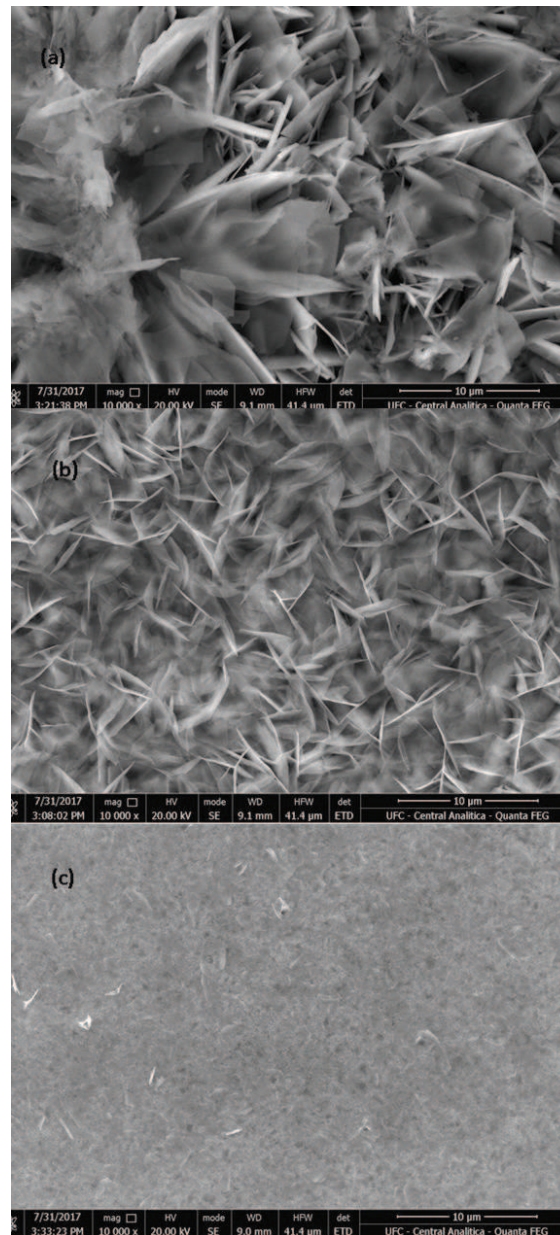
### 5.3 Morfologia

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 12) ilustram os efeitos na morfologia causados pelas mudanças de potencial na ED. A presença de poros na estrutura difere entre os filmes A, B e C. Os filmes A e B apresentam uma estrutura mais porosa, enquanto, no filme C, esses mesmos poros não são observados com a mesma regularidade e o filme é mais nodular, o que pode ser explicado pelo aumento no valor absoluto do potencial de eletrodeposição (JUNWEI et al., 2011).

Mahalingam et al. (2005) reportam que essas formações são características do crescimento do ZnO. As estruturas observadas nos filmes A e B podem ser atribuídas às concentrações de  $Zn^{+2}$  em solução (YANG et al., 2015). Quando o potencial aumenta para -1,4 V, essas estruturas não são mais observadas. O crescimento aleatório nos filmes A e B é observado porque a deposição ocorreu rapidamente, a um menor potencial do que o filme C, sem tempo adequado para a formação na orientação preferencial de menor energia, e, conseqüentemente, houve a formação de nucleações aleatórias de ZnO (ISMAIL et al., 2017). De acordo com Goux et al. (2005), o processo de nucleação do óxido de zinco é lento, que ocorre após um processo de indução. O tempo de 30 minutos não foi o suficiente para que o crescimento do ZnO progredisse de forma mais ordenada na superfície do FTO. Esse crescimento desordenado tem por consequência a não cobertura completa da superfície do óxido de estanho, o que afeta na conversão de luz incidente em fotocorrente.

De acordo com Ismail et al. (2017), para potenciais maiores que -1,3 V, as nanopartículas tendem a crescer mais próximas umas das outras, indicando um crescimento na taxa de deposição para potenciais mais catódicos.

Figura 12: MEV dos filmes depositados (a) -1,0 V (b) -1,2 V e (c) -1,4 V.



Fonte: Central-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES

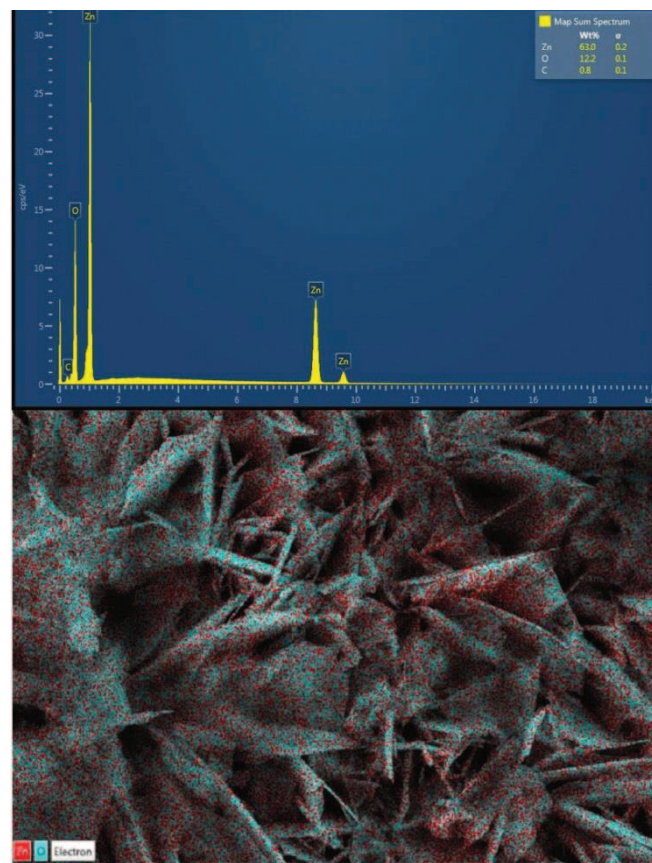
A fonte de  $Zn^{2+}$  e da hidroxila  $OH^-$  foi o nitrato de zinco hexahidratado. Os íons de zinco movem para o catodo de trabalho recoberto por FTO, induzidos pelo campo elétrico, o que causa o aumento da concentração de  $OH^-$ , e a formação de  $Zn(OH)_2$  (MENG et al., 2014). Posteriormente, a conversão do hidróxido de zinco para óxido de zinco a  $67^\circ C$  estimula a criação de centros de nucleação do ZnO (MENG et al., 2014). O potencial catódico controla essa nucleação durante o processo de deposição, desde que todos os demais parâmetros permanecem constantes. A baixos potenciais (filmes A e B) a redução do nitrato ocorre mais lentamente e uma menor quantidade de  $OH^-$  é formada, em consequência, os filmes formados

são menos densos (Figura 12 (a) e (b)). Quando o potencial de -1,4 V é aplicado, as taxas de redução do  $\text{NO}_3^-$  e nucleação do ZnO são maiores, ocasionando uma formação mais densa e menos dispersa (Figura 12 (c)). Isso ocorre porque a altos potenciais, filme C, o crescimento do ZnO enfrenta menores barreiras de energia, com maiores taxas de deposição e filmes mais densos e uniformes (AHMED et al.,2015).

#### 5.4 Espectroscopias de energia dispersiva

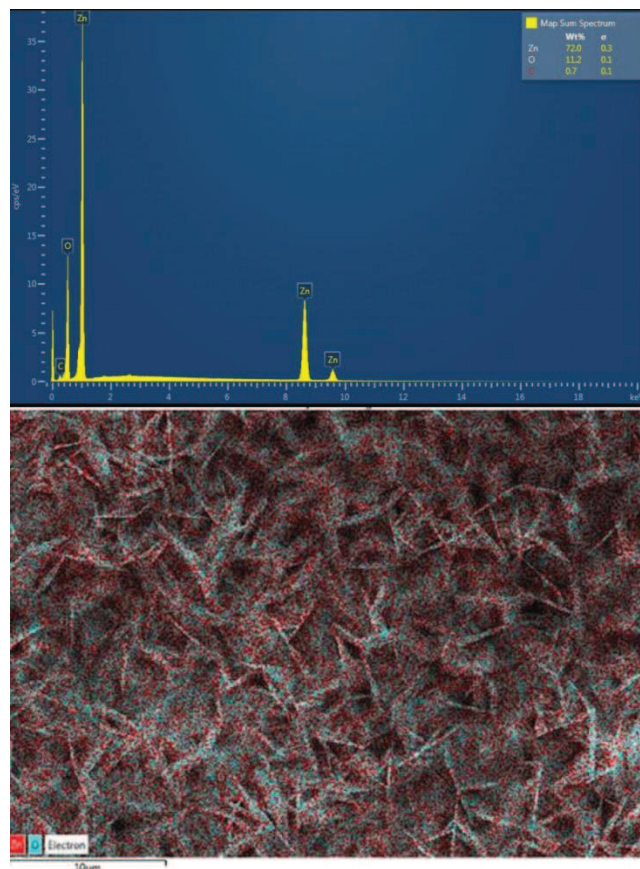
Áreas do filme foram escaneadas pelo MEV, gerando as imagens e espectroscopias de energia dispersiva nas Figuras 13, 14 e 15. As análises de EDX permitiram avaliar as proporções relativas (m%) dos elementos encontrados nas áreas escaneadas. Para o filme A (Figura 13), a proporção mássica de Zn foi de 63%, 72% para o filme B (Figura 14) e 77,8% para o filme C (Figura 15). Os três filmes apresentaram baixa concentração mássica de impurezas.

Figura 13: EDX do filme A



A razão entre as proporções de zinco e oxigênio foram 5,16 (filme A), 6,42 (filme B) e 7,86 (filme C), o que indica uma maior proporção de zinco, comparativamente ao oxigênio nos três filmes formados. A maior razão no filme C é uma indicação da maior taxa de redução do nitrato e nucleação do ZnO por eletrodeposição a altos potenciais. O aumento no valor absoluto do potencial no filme C causa a formação de partículas mais densas (LV et al., 2016).

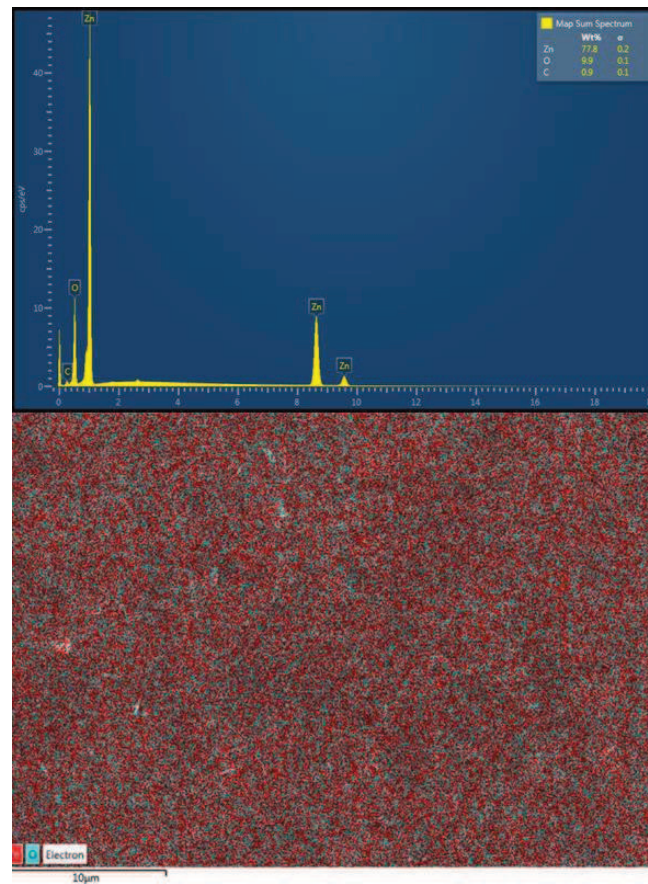
Figura 14: EDX do filme B



Fonte: Central-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES

Os espectros confirmam a presença dos átomos de zinco (Zn) e oxigênio (O). Para a amostra C, além da maior proporção de átomos de Zn (77,8%), houve também maior número de contagens de raio-x para os átomos de zinco, o que pode ser observado pela imagem escaneada da Figura 15. A presença de picos de Zn e O nos espectros confirma a formação de ZnO nas amostras eletrodepositadas (HITKARI et al., 2017).

Figura 15: EDX do filme C.



Fonte: Central-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES

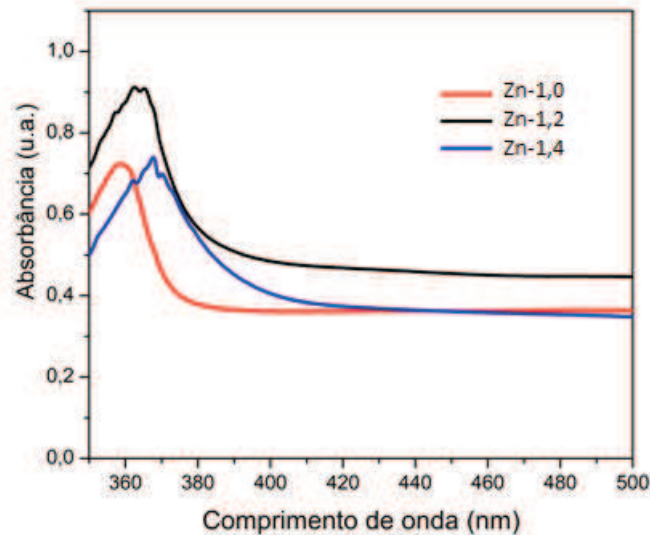
## 5.5 Caracterizações Ópticas

### 5.5.1 Absorbância e Energia de band gap

As propriedades ópticas das nanoestruturas do óxido de zinco foram analisadas por medidas de absorbância na faixa de 190-900 nm em temperatura ambiente. As lâminas recobertas por FTO foram usadas como branco para cada análise de filme, para subtrair os efeitos do óxido de estanho dopado com flúor e do vidro (THOMAS et al., 2014). Os filmes de ZnO exibiram absorbância entre 0,6 e 0,9 em comprimentos de onda curto (Figura 16), entre, aproximadamente 360-380 nm, e menores valores para a região IR (infra-vermelho). Os picos de absorbância foram observados abaixo do comprimento de 380 nm, o mesmo observado por Yang et al. (2015). Yang et al. (2015) observa que esses picos ocorrem devido

às transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução da banda proibida do óxido de zinco.

Figura 16: Absorbância comparada dos três filmes de ZnO.



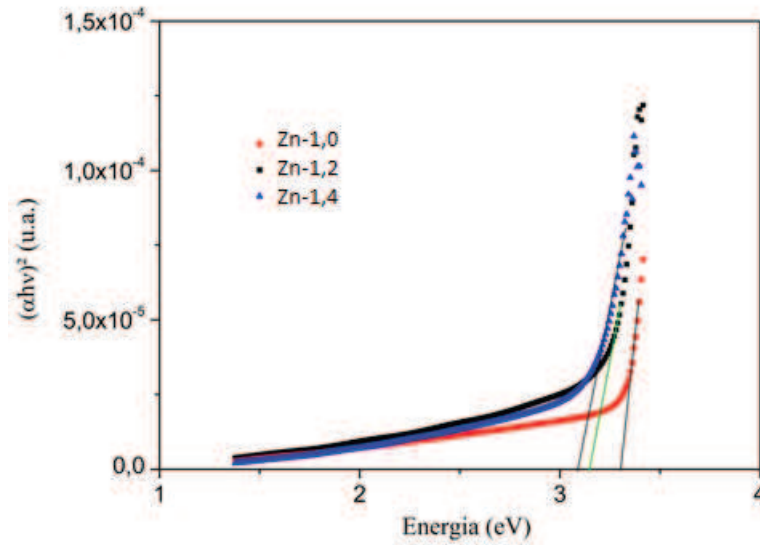
Fonte: Próprio Autor

A energia de banda proibida ( $E_g$ ) foi estimada para os três filmes A, B e C através da equação de Tauc (Equação 16) (TAUC, 1974):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (16)$$

Onde o valor  $A$  é a constante de proporcionalidade,  $h\nu$  é a energia de fóton incidente e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção. O valor de  $\frac{1}{2}$  é aplicado devido à característica de transição direta do material de óxido de zinco (JUNWEI et al., 2011). Os valores de *band gap* (banda proibida) foram obtidos pela extrapolação das curvas  $(\alpha h\nu)^2$ , como função da energia incidente  $h\nu$  (Figura 17) (JUNWEI et al., 2011). Os valores de *band gap* foram encontrados entre 3,05 eV e 3,32 eV, como descritos na Tabela 6. Todos os valores de  $E_g$  ficaram abaixo dos 3,37 eV reportados na literatura (MAHALINGAMA et al., 2005).

Figura 17: Aproximação de Tauc para estimação dos valores de  $E_g$ .



Fonte: Próprio autor

Tabela 6: Valores de  $E_g$  e espessura correspondente de cada filme.

Potencial Aplicado (V)	Valor de $E_g$ (eV)	Espessura (nm)
Filme A	3.32	619,86
Filme B	3.25	650,54
Filme C	3.05	551,75

Fonte: Próprio autor

Esses valores podem ser associados à presença de oxigênio nas amostras, pois não houve tratamento térmico dos filmes de ZnO. De acordo com Coşkun et al. (2009), a presença de oxigênio nos filmes de ZnO reduzem sua energia de banda proibida, comparativamente às amostras ricas em Zn, que foram tratadas termicamente (COŞKUN et al.,2009). Madlol et al. (2017) também verificou que as amostras não tratadas apresentam menores valores de  $E_g$ , isso ocorre porque o oxigênio poderia produzir um nível eletrônico extra na banda proibida que pode “capturar” os elétrons energizados (MADLOL et al.,2017).

O menor potencial aplicado depositou o filme com maior energia de *band gap*, enquanto o menor valor de  $E_g$  foi obtido para a amostra C. Com o decréscimo do valor  $E_g$ , há um deslocamento do espectro de absorvância na direção da região do visível (Figura 16).

Quando o potencial de -1,4 V foi aplicado, a espessura do filme eletrodepositado catodicamente foi a menor (551,75 nm). De acordo com Sielmann et al. (2015), esse efeito na espessura é o resultado da formação de íons  $H^+$  em excesso no contra eletrodo (Equação 17), a altos potenciais. A formação desses íons causa a redução do pH da solução aquosa de nitrato de zinco, o que inibe a formação do filme, em meio ácido (SIELMANN et al., 2015).



### 5.5.2 Transmitância

Na Figura 18, há os valores de transmitância (%) das amostras de óxido de zinco, onde a referência foi o FTO/vidro. Os valores de transmitância (%) foram calculados a partir dos valores de absorvância medidos pelo UV-Vis de acordo com a equação 18 (DIAS, 2003):

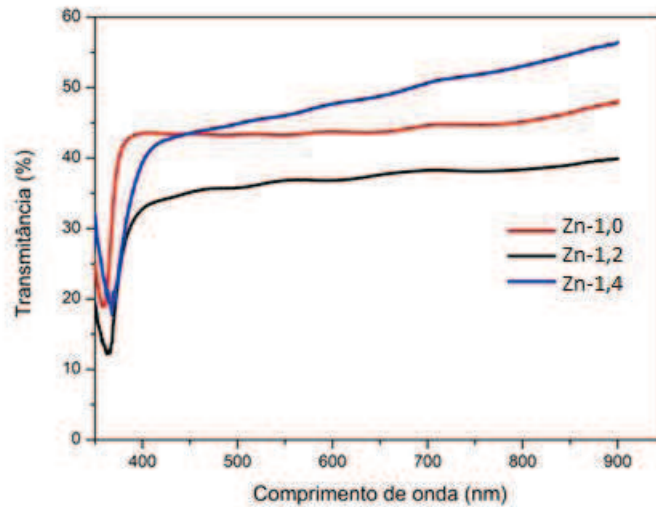
$$T(\%) = 10^{-abs} * 100 \quad (18)$$

Onde *abs* é a absorvância dos filmes no espectro, variando do visível ao ultravioleta.

Os valores de transmitância estão abaixo de 60% porque não foi incluída a refletância das amostras (DALCHIELE et al.,2001). Em torno de 375 nm, há um decaimento abrupto das curvas para as três amostras. De acordo com Dalchiele et al. (2001) essa ocorrência é uma indicação da qualidade estrutural do filme. O filme A registra os maiores valores de transmitância na região do visível, o que indica boa transparência do zinco nessa faixa do espectro.



Figura 18: Transmitância dos três filmes depositados.



Fonte: Próprio autor.

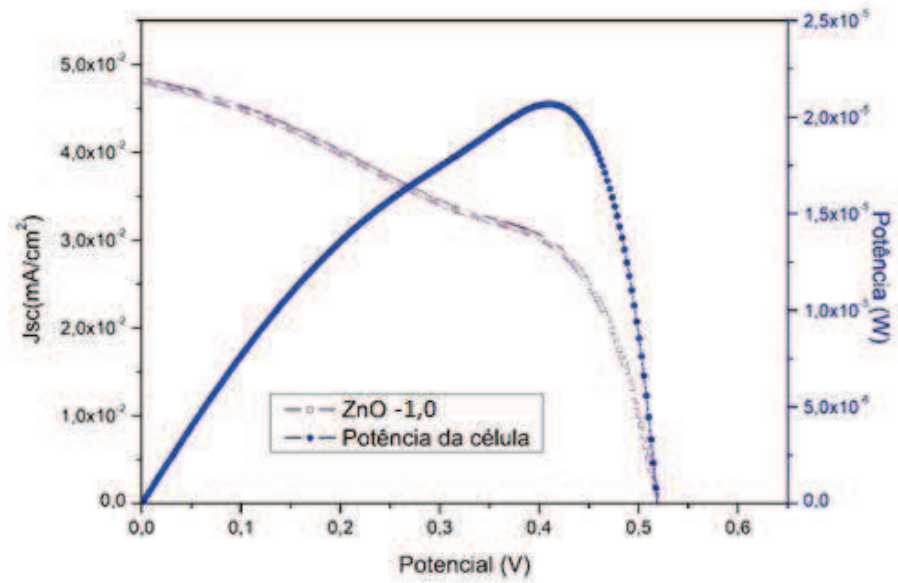
Pode ser observado que os valores de transmitância diminuem com o aumento da espessura do filme. Para o filme B (650,54 nm), há menores valores de transmitância, comparativamente aos dois outros filmes, enquanto para o filme mais fino (551,75 nm), os valores de transmitância se aproximam dos 60%.

Os valores de transmitância estão em acordo com os obtidos por Madlol et al. (2017), para os filmes finos sem tratamento térmico. Para esses filmes, Madlol et al. (2017) alcançou transmitância abaixo de 60%. Esses resultados também estão de acordo com Biswas et al. (2016) que afirma que os valores de transmitância para o ZnO decrescem para a região do ultravioleta.

## 5.6 Propriedades Fotovoltaicas

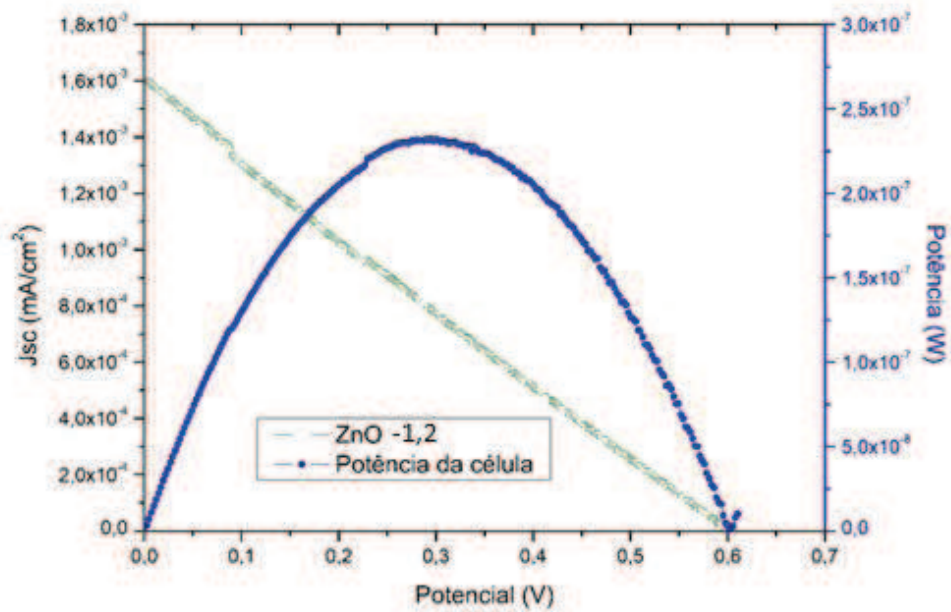
Os parâmetros fotovoltaicos das três células foram comparados. As Figuras 19, 20 e 21 reportam as curvas de Potência *versus* Densidade de Corrente (J-V) sob a iluminação de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

Figura 19: Gráfico J-V, DSSC (filme A).



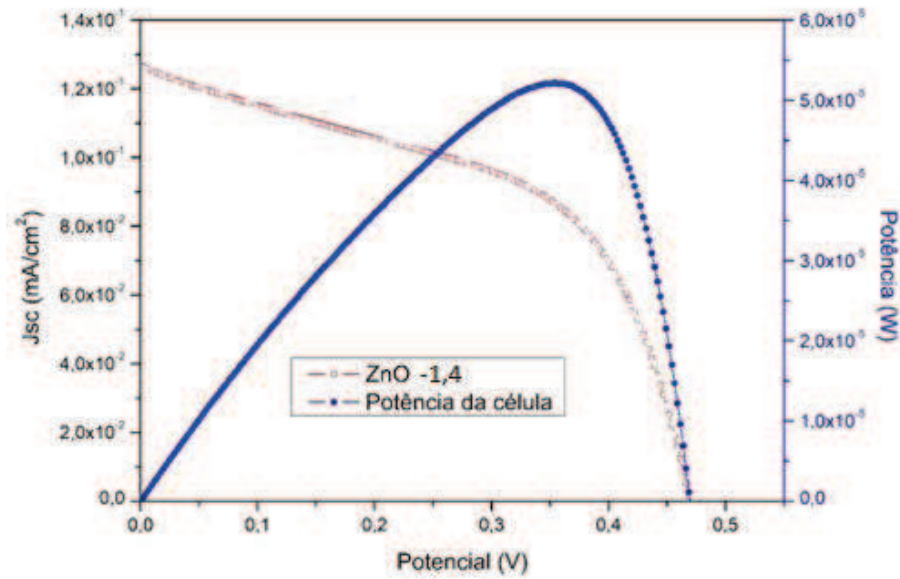
Fonte : Próprio autor.

Figura 20: Gráfico J-V, DSSC (filme B).



Fonte: Próprio autor.

Figura 21: Gráfico J-V DSSC (filme C).



Fonte: Próprio autor.

A eficiência ( $\eta$ ) foi calculada pela Equação 19 (VITTAL et al., 2017):

$$\eta = \frac{V_{ca} \times J_{cc} \times FF}{P_{inc}} \quad (19)$$

Onde,  $V_{ca}$  é o potencial de circuito aberto,  $J_{cc}$ , a densidade de corrente de curto-circuito,  $FF$ , o fator de forma e  $P_{inc}$ , a potência da luz incidente. Os demais parâmetros estão listados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros Fotovoltaicos para as células de ZnO.

Célula	Rsh (kΩ/cm²)	Rs (kΩ/cm²)	Jcc (mA/cm²)	Vca (V)	$\eta$ (%)	FF	Pmáx (W/cm²)
A	315,5	1,38	0,048	0,52	0,012	0,486	$1,22 \times 10^{-5}$
B	340,5	666,3	0,0016	0,603	0,000283	0,24	$2,32 \times 10^{-7}$
C	8,862	0,586	0,13	0,47	0,031	0,52	$3,07 \times 10^{-5}$

Fonte: Próprio autor.

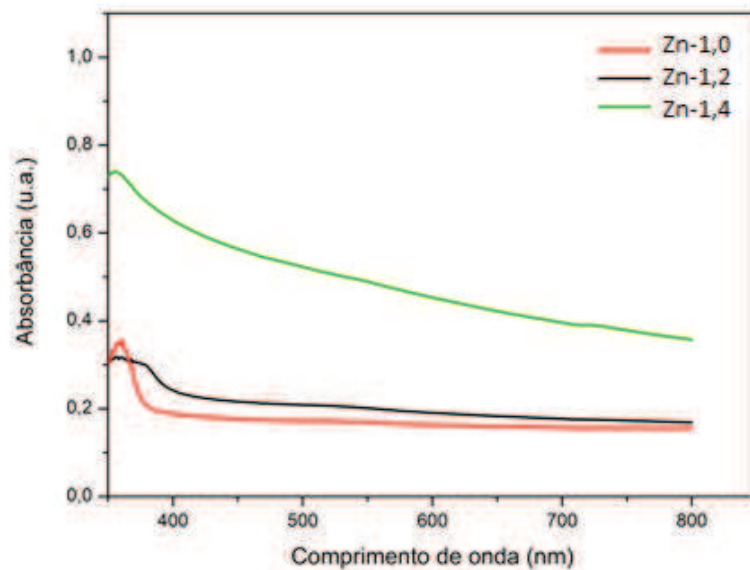
A DSSC com o filme mais espesso de óxido de zinco (650,54 nm) apresentou uma eficiência de 0,00023%, e  $J_{cc}$  de 0,0016 mA/cm<sup>2</sup>, enquanto o filme C (551,75 nm) compôs uma célula solar de 0,031% de eficiência. Esse valor de eficiência está próximo ao obtido por Zi et al. (2014) de 0,018 % e 0,025%. Esses resultados demonstram que mais moléculas de corante N719 foram adsorvidas no filme C, resultando em uma maior densidade de corrente de 0,13 mA/cm<sup>2</sup> (MENG et al., 2014). Na Figura 22, o filme C, sensibilizado pelo corante N719, apresentou maior absorção no UV comparativamente aos filmes A e B, especialmente a 350 nm, aproximadamente. Essa maior absorção causa mais cargas fotogeradas e, por consequência, alta densidade de curto-circuito (CHEN et al., 2017).

A maior densidade de corrente  $J_{cc}$  foi o principal parâmetro que contribuiu para a melhor eficiência da célula a -1,4 V (filme C) (HITKARI et al., 2017). A  $J_{cc}$  do filme C foi 80,25% maior do que a  $J_{cc}$  da nanoestrutura do filme B. Sanchez et al. (2012) também alcançou melhores valores de  $J_{cc}$  para filmes menos espessos (SANCHEZ et al., 2012).

Apesar dos melhores valores de densidade de corrente de curto circuito, pode ser observado pela Figura 22, que, para os três filmes depositados, não houve os picos acentuados que geralmente são observados para o N719 na faixa aproximada de 350 nm. Isso indica que não houve uma sensibilização eficiente do corante no filme, o que prejudicou a eficiência global de passagem de corrente através do circuito da célula.

Adicionalmente, a maior espessura do filme B, 650,54 nm, contribuiu para o aumento da resistência em série ( $R_s$ ) do filme, devido aos seus defeitos intrínsecos (ÖZDAL et al., 2015). O alto valor da  $R_s$  afetou o fator de forma dos três filmes, onde a maior resistência de 667,3 k $\Omega$ /cm<sup>2</sup> está associada a um fator de forma de 0,24. Quando a  $R_s$  é alta, ocorre uma queda de potencial na célula e maior resistência ao processo de transferência eletrônica (ZI et al., 2014). Esses resultados estão de acordo com Pietruzka et al. (2015), que explica que filmes espessos dificultam a passagem de luz e aumentam a recombinação.

Figura 22: Análises dos filmes de ZnO imersos em corante N719.



Fonte: Próprio autor.

Por outro lado, o aumento do fator de forma FF indica, no filme C, uma redução na recombinação de cargas entre o fotoanodo de zinco e o eletrólito  $I/I_3$  (MADLOL et al., 2017). O baixo FF no filme B aponta para a presença de defeitos na sua superfície (MARIMUTHU et al., 2018).

A  $V_{ca}$  dos filmes A e C ficaram bem próximas. Como a  $V_{ca}$  representa a diferença entre o potencial redox do mediador e o nível Fermi do semicondutor, essa proximidade indica que as energias dos níveis Fermi dos filmes A e C são aproximadamente as mesmas (LIMA et al., 2015).

As eficiências das células estão próximas às obtidas por Lu et al. (2015), que obteve de 0,16% e 0,24% para estruturas de nanobastões de zinco. Lu et al. (2015) tratou os filmes de ZnO, eletrodepositados a -1,0 V, por sinterização a 350 °C. Os potenciais de circuito-aberto dos nanobastões, por sua vez, foram de 0,44 V, valor próximo ao filme A, ED a -1,0V, correspondente a 0,48 V.

Uma das causas para a perda por recombinação na célula solar sensibilizada por corante com ZnO como fotoanodo é a área do FTO não coberta pelo óxido de zinco (MADLOL et al., 2017). Essas áreas não cobertas não foram sensibilizadas pelo corante e

estavam mais próximas ao eletrólito, incrementando a recombinação entre o elétron da banda de condução do ZnO e os buracos no eletrólito (MADLOL et al., 2017).

As baixas eficiências das células A e B podem também ser explicadas pelas formações de aglomerados entre os íons  $Zn^{2+}$  e as moléculas do corante. Os grupos dos ácidos carboxílicos do corante N719 dissolvem partes da nanoestrutura do óxido de zinco, formando partículas insolúveis de  $Zn^{2+}$ /corante que precipitam nos poros do filme, causando a formação de moléculas inativas do corante (LIMA et al., 2015). Essas aglomerações previnem a injeção do elétron do corante na banda de condução do semicondutor, causando uma redução na conversão de luz em corrente (MADLOL et al., 2017).

As eficiências das células montadas foram reduzidas, quando comparadas a uma célula padrão de dióxido de titânio. Tasić et al. (2016) obteve uma eficiência de 4,92% para uma célula sensibilizada de  $TiO_2$ , onde o semicondutor foi tratado termicamente. Esta baixa eficiência pode ser explicada pela instabilidade do zinco em corante de característica ácida, mencionada anteriormente.

Para superar a instabilidade do zinco em meio ácido, diferentes corantes têm sido estudados, como o Z907 e o N3, porém esses corantes também apresentam suas limitações. Chang et al. (2015) utilizou o sensibilizador orgânico W3 com óxido de zinco, porém obteve 24,7% de redução na eficiência devido ao aumento na resistência para transferência de carga. Logo, é ainda necessário investigar melhores condições para a combinação ZnO/corante que evite a formação de agregados e a recombinação de cargas na interface do fotoanodo, o que causa a deterioração da DSSC (CHANG et al., 2015).

Outra explicação para os valores de parâmetros fotovoltaicos obtidos é o fato de que o óxido de zinco usado na montagem das células não sofreu nenhum tratamento, para que fosse estudado apenas os efeitos da variação de potencial nas características morfológicas, ópticas e fotovoltaicas do ZnO.

Apesar de que as células baseadas em ZnO como único fotoanodo apresentaram baixa eficiência, o óxido de zinco pode ser empregado com diferentes semicondutores para aperfeiçoar a injeção de elétrons e a dispersão de luz (NIAKI et al., 2014). Niaki et al. (2014) montou uma célula de titânio dopada com óxido de zinco (0,5%), obtendo  $\eta$  de 6,58%. Mozaffari et al. (2015) eletrodepositou nanoestruturas de ZnO combinadas com nanopartículas de  $TiO_2$ , alcançando uma melhoria na densidade de corrente de 22%. Kouhestanian et al. (2016) também incrementou sua  $J_{cc}$  de 9.75 mA/cm<sup>2</sup> (Puro  $TiO_2$ ) para 10.24 mA/cm<sup>2</sup> ( $TiO_2$  dopado com ZnO a 0,001 M). Reddy et al., (2018) sintetizou uma

combinação de CdO/ZnO, reduzindo a recombinação elétron/buraco e diminuindo o valor de *band gap* de 3,21 eV (puro ZnO) para 2,97 eV.

As células montadas obtiveram baixos valores fotovoltaicos, resumidamente, devido à baixa coleta de luz e alta recombinação de elétrons, porém, o estudo possibilita examinar as condições de eletrodeposição catódicas do ZnO, para que este seja empregado, por exemplo, em combinação com outros semicondutores para incrementar os valores de parâmetros fotovoltaicos, tais como o fator de forma e a densidade de corrente

## 5 CONCLUSÃO

Fotoanodos de óxido de zinco foram sintetizados por eletrodeposição nos potenciais de -1,0 V (filme A), -1,2 V (filme B) e -1,4 V (filme C). Todos os filmes foram eletrodepositados sem dopagem com outros elementos e não houve nenhum tratamento dos mesmos após a síntese. *Nanosheets* e estruturas nodulares foram obtidas mudando o potencial. Posteriormente, esses filmes de ZnO foram usados na montagem de 3 células solares sensibilizadas por corante. O filme com melhor desempenho fotovoltaico foi a nanoestrutura do filme C. Análises de UV-Vis revelaram que para o filme a -1,4 V, houve um deslocamento na região visível do espectro. Adicionalmente, nesse potencial, houve maior absorção do filme imerso em corante, o que pode ser indicado pelo valor da densidade de corrente de curto-circuito de  $0.13 \text{ mA/cm}^2$ . Esse parâmetro contribuiu para incrementar o valor de eficiência dessa célula. Outro parâmetro favorável na célula do filme C foi a resistência em série, a menor entre os três filmes, o que reduziu a resistência ao transporte de elétrons dentro do circuito da célula do fotoanodo ao contra- eletrodo. A célula sensibilizada por corante montada com o filme C apresentou fator de forma de 0,52 e eficiência de 0,031%.

O óxido de zinco apresentou atividade fotovoltaica que pode ser utilizada para aplicação como fotoanodo em células solares sensibilizadas por corante, porém é necessário aperfeiçoar a sua eficiência na conversão de luz em fotocorrente.



## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como trabalhos futuros, visando a melhoria da capacidade fotovoltaica do óxido de zinco como semicondutor em células solares sensibilizadas por corante, é possível a variação dos demais parâmetros de eletrodeposição ou tratamento do filme. A lista abaixo cita algumas atividades futuras para a melhoria da atividade fotovoltaica dos filmes finos de óxido de zinco:

- Tratamento térmico dos filmes.
- Dopagem com elementos, como o níquel, o titânio e o alumínio.
- Variação nas concentrações de  $Zn^{2+}$ .
- Variação na fonte de zinco usada.
- Estudo de outros corantes em combinação com o zinco.
- Variação na temperatura de deposição do filme.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, M. S.; PANDEY, A. K.; RAHIM, N. A. Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 89-108, 2017.

AHMED, N. A.; HAMMACHE, H.; MAKHLOUFI, L.; EYRAUD, M.; SAM, S.; KEFFOUS, A.; GABOUZE, N. Effect of electrodeposition duration on the morphological and structural modification of the flower-like nanostructured ZnO. **Vacuum**, v. 120, p. 100-106, 2015.

BISWAS, C.; MA, Z.; ZHU, X.; KAWAHARAMURA, T.; WANG, K. L. Atmospheric growth of hybrid ZnO thin films for inverted polymer solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 157, p. 1048-1056, 2016.

BOTT, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. **Current Separations**, v. 17, n. 3, 1998.

CHANG, S. M.; LIN, C. L.; CHEN, Y. J.; WANG, H. C.; CHANG, W. C.; LIN, L. Y. Improved photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells with ZnO films co-sensitized by metal-free organic sensitizer and N719 dye. **Organic Electronics**, v. 25, p. 254-260, 2015.

CHEN, X.; TANG, Y.; LIU, W. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanoflower-like ZnO Photoelectrode. **Molecules**, v. 22, p. 284, 2017.

CORREIA, N. V. **Deposição De Zno E Sua Aplicação Em Células Solares Para Geração De Energia Fotovoltaica**. TCC (Graduação ao curso de Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

COŞKUN, C.; GÜNEY, H.; GÜR, E.; TÜZEMEN, S. Effective Annealing of ZnO Thin Films Grown by Electrochemical Deposition Technique. **Turk J Phys**, v. 33, p. 49-56, 2009.

DAI, S.; LI, Y.; DU, Z.; CARTER, K. R. Electrochemical deposition of ZnO hierarchical nanostructures from hydrogel coated electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 4, p. 156-162, 2013.

DALCHIELE, E. A.; GIORGI, P.; MAROTTI, R. E.; MARTÌN, F.; RAMOS-BARRADO, J. R.; AYOUCI, R.; LEINEN, D. Electrodeposition of ZnO thin films on n-Si(1 0 0). **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 70, p. 245-254, 2001.

DIAS, C. A. C. **Caracterização de Filmes Finos de CdTe Depositados pela Técnica de Evaporação Térmica Resistiva a Vácuo.** (Mestrado em Ciências dos Materiais)- Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2003.

FRADE, T.; LOBATO, K.; CARREIRA, J. F. C.; RODRIGUES, J.; MONTEIRO, T.; GOMES, A. TiO<sub>2</sub> anatase intermediary layer acting as template for ZnO pulsed electrodeposition. **Materials and Design**, v. 110, p. 18-26, 2016.

GONG, J.; SUMATHY, K.; QIAO, Q.; ZHOU, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 234-246, 2017.

GORDILLO, G.; MORENO, L. C.; DE LA CRUZ, W.; TEHERAN, P. Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl<sub>2</sub> and SnCl<sub>4</sub> precursors. **Thin Solid Films**, v. 252, p. 61-66, 1994.

GOUX, A.; PAUपोर्टÉ, T.; CHIVOT, J.; LINCOT, D. Temperature effects on ZnO electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2239-2248, 2005.

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

HITKARI, G.; SINGH, S.; PANDEY, G. Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO-ZnS synthesized by chemical method. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 12, p. 1-9, 2017.

HUANG, J.; YIN, Z.; ZHENG, Q. Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells. **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 3861-3877, 2011.

IBN-MOHAMMED, T.; KOH, S. C. L.; REANEY, I. M.; ACQUAYE, A.; SCHILEO, G.; MUSTAPHA, K. B.; GREENOUGH, R.; Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 1321-1344, 2017.

ILLY, B. N.; CRUICKSHANK, A. C.; SCHUMANN, S.; DA CAMPO, R.; JONES, T. S.; HEUTZ, S.; MCLACHLAN, M. A.; MCCOMB, D. W.; RILEY, D. J.; RYAN M. P. Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic applications: controlling film thickness and orientation. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p.12949-12957, 2011.

ISMAIL, A. H.; ABDULLAH, A. H.; SULAIMAN, Y. Physical and electrochemical properties of ZnO films fabricated from highly cathodic electrodeposition potentials. **Superlattices and Microstructures**, v. 103, p. 171-179, 2017.

JUNWEI, L.; ZHIFENG, L.; LEI, E.; ZHICHEN, Z. Effects of Potential and Temperature on the Electrodeposited Porous Zinc Oxide Films. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci.**, v. 26, n.1, 2011.

KICIR, N.; TÜKEN, T.; ERKEN, O.; GUMUS, C.; UFUKTEPE, Y. Nanostructured ZnO films in forms of rod, plate and flower: Electrodeposition mechanisms and characterization. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 191-199, 2016.

KOUHESTANIAN, E.; MOZAFFARI, S. A.; RANJBAR, M.; SALARAMOLI, H.; ARMANMEHR, M. H. Electrodeposited ZnO thin film as an efficient alternative blocking layer for TiCl<sub>4</sub> pre-treatment in TiO<sub>2</sub>-based dye sensitized solar cells. **Superlattices and Microstructures**, v. 96, p. 85-94, 2016.

KUMAR, M.; SASIKUMAR, C. Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Film: A Review. **American Journal of Materials Science and Engineering**, v. 2, n. 2, p. 18-23, 2014.

LEE, T. D.; EBONG, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1286-1297, 2017.

LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J. S.; Yao, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. **Nat Mater**, v. 4, n. 11, p. 864-868, 2005.

LI, J.; WU, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n.3, p. 1337-1972, 2015.

LIMA, F. A. S.; VASCONCELOS, I. F.; LIRA-CANTU, M. Electrochemically synthesized mesoporous thin films of ZnO for highly efficient dye sensitized solar cells. **Ceramics International**, v. 41, p. 9314-9320, 2015.

LINCOT, D. Electrodeposition of semiconductors. **Thin Solid Films**, v. 487, p. 40-48, 2005.

LU, H.; ZHAI, X.; LIU, W.; ZHANG, M.; GUO, M. Electrodeposition of hierarchical ZnO nanorod arrays on flexible stainless steel mesh for dye-sensitized solar cell. **Thin Solid Films**, v. 58, p. 46-53, 2015.

LV, J.; SUN, Y.; ZHAO, M.; CAO, Li.; XU, J.; HE, G.; ZHANG, M.; SUN, Z. Rectifying properties of ZnO thin films deposited on FTO by electrodeposition technique. **Applied Surface Science**, v. 366, p. 348-352, 2016.

MADLOL, R. A. A. Structural and optical properties of ZnO nanotube synthesis via novel method. **Results in Physics**, v. 7, p. 1498–1503, 2017.

MAHALINGAMA, T.; JOHNA, V. S.; RAJAA, M.; SUB, Y. K.; SEBASTIAN, P. J. Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 88, p. 227–235, 2005.

MAHMUD, M. A.; ELUMALAI, N. K.; UPAMA, M. B.; WANG, D.; CHAN, K. H.; WRIGHT, M.; XU, C.; HAQUE, F.; UDDIN, A. Low temperature processed ZnO thin film as electron transport layer for efficient perovskite solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 159, p. 251-264, 2017.

MARIMUTHU, T.; ANANDHAN, N.; THANGAMUTHU, R.; SURYA, S. Facile growth of ZnO nanowire arrays and nanoneedle arrays with flower structure on ZnO-TiO<sub>2</sub> seed layer for DSSC applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p.1011-1019, 2017.

MARIMUTHU, T.; ANANDHAN, N.; THANGAMUTHU, R. Electrochemical synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures on ZnO seed layer for DSSC applications. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 385-394, 2018.

MENG, Y.; LIN, Y.; LIN, Y. Electrodeposition for the synthesis of ZnO nanorods modified by surface attachment with ZnO nanoparticles and their dye-sensitized solar cell applications. **Ceramics International**, v. 40, p.1693-1698, 2014.

MOZAFFARI, S. A.; RANJBAR, M.; KOUHESTANIAN, E.; AMOLI, H. S.; ARMANMEHR, M. H. An investigation on the effect of electrodeposited nanostructured ZnO on the electron transfer process efficiency of TiO<sub>2</sub> based DSSC. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 285-292, 2015.

NIAKI, A. H. G.; BAKHSHAYESH, A. M.; MOHAMMADI, M. R. Double-layer dye-sensitized solar cells based on Zn-doped TiO<sub>2</sub> transparent and light scattering layers: Improving electron injection and light scattering effect. **Solar Energy**, v.103, p. 210-222, 2014.

OMAR, A.; ABDULLAH, H. Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 149-157, 2014.

ÖZDAL, T.; TAKTAKOĞLU, R.; ÖZDAMAR, H.; ESEN, M.; TAKÇI, D. K.; KAVAK, H. Crystallinity improvement of ZnO nanorods by optimization of low-cost electrodeposition technique. **Thin Solid Films**, v. 592, p. 143–149, 2015.

PIETRUSKA, R.; WITKOWSKI, B. S.; GIERALTOWSKA, S.; CABAN, P.; WACHNICKI, L.; ZIELONY, E.; GWOZDZ, K.; BIEGANSKI, P.; PLACZEK-POPKO, E.; GODLEWSKI, M. New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 99-104, 2015.

RAHMAN, M. Y. A.; UMAR, A. A.; TASLIM, R.; SALLEH, M. M. Effect of organic dye , the concentration and dipping time of the organic dye N719 on the photovoltaic performance of dye-sensitized ZnO solar cell prepared by ammonia-assisted hydrolysis technique. **Electrochimica Acta**, v. 88, p. 639-643, 2013.

RAHMAN, M. A. A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductor. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)**, v. 7, n. 1, p. 50-70, 2014.

RAHMAN, M. Y. A.; UMAR, R. A. A.; SALLEH, M. M. Effect of boric acid composition on the properties of ZnO thin film nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cell (DSSC). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 86-91, 2015.

REDDY, C. V.; BABU, B.; SHIM, J. Synthesis, optical properties and efficient photocatalytic activity of CdO/ZnO hybrid nanocomposite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 112, p. 20-28, 2018.

REN, X.; ZI, W.; MA, Q.; XIAO, F.; GAO, F.; HU, S.; ZHOU, Y.; LIU, S. Topology and texture controlled ZnO thin film electrodeposition for superior solar cell efficiency. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 134, p. 54-59, 2015.

RICHHARIYA, G.; KUMAR, A.; TEKASAKUL, P.; GUPTA, B. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 706-718, 2017.

SANCHEZ, S.; BERSON, S.; GUILLERREZ, S.; LÉVY-CLÉMENT, C.; VALENTINA, I.; Toward High-Stability Inverted Polymer Solar Cells with an Electrodeposited ZnO Electron Transporting Layer. **Advanced Energy Materials**, v. 2, p. 541-545, 2012.

SENGUPTA, D.; DAS, P.; MONDAL, B.; MUKHERJEE, K. Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 356-376, 2016.

SHARMA, S.; SIWACH, B.; GHOSHAL, S. K.; MOHAN, D. Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 529-537, 2017.

SIELMANN, C.; WALUS, K.; STOEBER, B. Zinc exhaustion in ZnO electrodeposition. **Thin Solid Films**, v. 592, p. 76–80, 2015.

SKOMPСКА, M.; ZAREBSKA, K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review. **Electrochimica Acta**, v. 127, p. 467-488, 2014.

SURYA, S.; THANGAMUTHU, R.; KUMAR, S. M. S.; MURUGADOSS, G. Synthesis and study of photovoltaic performance on various photoelectrode materials for DSSCs: Optimization of compact layer on nanometer thickness. **Superlattices and Microstructures**, v. 102, p. 424-441, 2017.

TASIĆ, N.; STANOJEVIĆ, Z. M.; BRANKOVIĆ, Z.; LAČNJEVAC, U.; RIBIĆ, V.; ŽUNIĆ, M.; NOVAKOVIĆ, T.; PODLOGAR, M.; BRANKOVIĆ, G. Mesoporous films prepared from synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 606-614, 2016.

TAUC, J. **Amorphous and Liquid Semiconductors**. Plenum Press, London and New York: 1974.

THOMAS, S.; DEEPAK, T. G.; ANJUSREE, T. S.; ARUN, T. A.; NAIR, S. V.; NAIR, A. S. A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. **J. Mater.Chem.A**, v. 2, p. 4474, 2014.

VITTAL, R.; HO, K. C. Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 920–935, 2017.

XUE, B.; LIANG, Y.; DONGLAI, L.; ERYONG, N.; CONGLI, S.; HUANHUAN, F.; JINGJING, X.; YONG, J.; ZHIFENG, J.; XIAOSONG, S. Electrodeposition from ZnO nano-rods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 10317-10321, 2011.

YANG, J.; WANG, Y.; KONG, J.; JIA, H.; WANG, Z. Synthesis of ZnO nanosheets via electrodeposition method and their optical properties, growth mechanism. **Optical Materials**, v. 46, p.179–185, 2015.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**. •4rd. ed. Springer, 2010.

ZANDONAY, R. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ZHANG, Q.; DANDENEAU, C. S.; ZHOU, X.; CAO, G. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 21, p. 4087-4108, 2009.

ZI, M.; ZHUA, M.; CHENA, L.; WEIC, H.; YANGA, X.; CAO, B. ZnO photoanodes with different morphologies grown by electrochemical deposition and their dye-sensitized solar cell properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 7965–7970, 2014.