



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS**

EDWALDER SILVA TEIXEIRA

FOTOELETRODO HÍBRIDO FORMADO POR TiO_2 /LIGNINA DEPOSITADOS POR
SPIN COATING COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADA POR
CORANTE (CSSC).

FORTALEZA

2022

EDWALDER SILVA TEIXEIRA

FOTOELETRODO HIBRIDO FORMADO POR TiO_2 /LIGNINA DEPOSITADOS POR
SPIN COATING COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADA POR
CORANTE (CSSC)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- T265f Teixeira, Edwalder Silva.
Fotoeletrodo híbrido formado por TiO₂/lignina depositados por spin coating com aplicação em células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs) / Edwalder Silva Teixeira. – 2023.
107 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.
1. Células solares. 2. CSSC. 3. TiO₂. 4. Lignina. 5. Spin coater. I. Título.

CDD 620.11

FOTOELETRODO HIBRIDO FORMADO POR TiO₂/LIGNINA DEPOSITADOS POR SPIN COATING COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADA POR CORANTE (CSSC)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

Aprovada em: 24/06/2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho
Instituto Federal do Ceará

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça
Universidade Aveiro - Portugal

À Deus.

À Minha Família.

AGRADECIMENTOS

À Instituição, Funcap, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Agradeço a minha Mãe, Maria Terezinha Silva Bandeira, pelo apoio e carinho ao longo de minha vida.

A minha esposa, Gabriela Jucá de Melo, pelo carinho e compreensão.

E aos meus filhos Luís Heitor Jucá Silva e Maria Melissa Jucá Silva minhas fontes de inspiração para superar os desafios do dia a dia.

Ao professor, Francisco Nivaldo, pelo apoio e orientação durante esse período.

Ao professor, Men de Sá, pela parceria desenvolvida.

A todos os professores do programa de pós-graduação em engenharia e ciências de materiais, pela contribuição no meu aperfeiçoamento profissional e acadêmico.

Aos colegas membros do Laboratório de Filmes Finos em Energia Renováveis (LAFFER).

Aos profissionais dos laboratórios da Universidade Federal do Ceará (UFC) em especial do Departamento de Engenharia mecânica, Bonfim.

Aos profissionais do laboratório da Embrapa Fortaleza em especial, Adriano, Aldo Jean e Alisson.

RESUMO

O consumo crescente de energia mundial com um possível esgotamento dos combustíveis fósseis apresenta uma necessidade cada vez maior para o desenvolvimento e a utilização de fontes de energias renováveis. E a energia solar apresenta-se com uma alternativa e dentre as diversas categorias de dispositivos fotovoltaicos, as células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) apresentam-se excelentes eficiências na conversão da energia luminosa em elétrica, baixo custo de fabricação e fácil montagem. Desse modo, nesta tese de doutorado, filmes finos híbridos formados por TiO_2 (dióxido de titânio 99% de pureza, fase anatase) juntamente com lignina sem modificação na sua estrutura foram depositados através da técnica de spin coating com aplicação nos fotoeletrodos das CSSC. Os filmes finos híbridos depositados por “spin coating” foram caracterizados morfológicamente (UV-vis, MEV, EDS e Difração Raio-X) e eletricamente. Os resultados indicaram que os filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ transparente (comercial) apresentaram espessura de 65,9 μm e eficiência de $\eta = 12,74\%$, valor já próximo dos atuais 13% da tecnologia. E para os filmes finos híbridos, TiO_2 /lignina, o filme com 15% de lignina (EST15LG) foi o que apresentou os melhores resultados. Espessura de 11,59 μm , com redução do band gap de 3,66 para 2,84 eV, densidade de corrente de 11,06 mA/cm^2 e uma eficiência de $\eta = 4,65\%$, valor superior da célula solar montada somente com o filme fino de TiO_2 comercial opaco ($\eta = 2,00\%$). Os resultados morfológicos indicaram também que a presença da lignina na matriz do TiO_2 se comportou tanto como um bom absorvedor dos raios ultravioletas quanto para luz visível do espectro solar. E o espectro de difração de raio X indicou que a adição da lignina na matriz do TiO_2 não modificou a sua estrutura com a presença dos picos característicos do TiO_2 fase anatase. E a análise de EDS permitiu identificar redução das proporções relativas das quantidades (Wt%) dos principais elementos presentes (Ti/O) em uma área específica, de 4,54 (EST5LG) para 3,66 (EST15LG). Esta redução permitiu obter filmes finos com maior área superficial e tamanho do grão, de modo que mais corante pode ser adsorvidos na superfície do filme e conseqüentemente maior a eficiência da célula solar. Diante dos resultados foi possível concluir que filmes finos de TiO_2 e TiO_2 /lignina apresentaram um bom controle da espessura e morfologia. De modo a indicar à possibilidade da obtenção de filmes finos TiO_2 /lignina com aplicação nos fotoeletrodos das CSSC de forma eficiente, econômica e sustentável.

Palavras-chave: células solares; CSSC; TiO_2 ; lignina; spin coater.

ABSTRACT

The growing world energy consumption with a possible depletion of fossil fuels presents an increasing need for the development and use of renewable energy sources.. And solar energy presents itself as an alternative and among the various categories of photovoltaics devices, dye-sensitized solar cells (DSSC) have excellent efficiencies in converting light energy into electrical energy, low manufacturing cost and easy assembly. Thus, in this doctoral thesis, thin hybrid films formed by TiO₂ (99% pure titanium, anatase phase) together lignin without modification in its structure were deposited using the “spin coating” technique applied to the DSSC photoelectrodes. The thin films deposited by “spin coating” were characterized morphologically (UV-vis, SEM, EDS and X-ray diffraction) and electrically. The results indicated that the transparent TiO₂/TiO₂ thin films (commercial) had a thickness of 65.9 μm and an efficiency of $\eta = 12.74\%$, a value already close to the current 13% of the technology. And for the TiO₂/lignin hybrid thin films, the film with 15% lignin (EST15LG) showed the best results. Thickness of 11.59 μm, with band gap reduction from 3.66 to 2.84 eV, current density of 11.06 mA/cm² and an efficiency of $\eta = 4.65\%$, superior value of the solar cell mounted only with the opaque thin film ($\eta = 2.00\%$). The morphological results also indicated that the presence of lignin in the TiO₂ matrix behaved both as a good absorber of ultraviolet rays and for the absorption of visible light. And X-ray indicated that the addition of lignin in the structure of TiO₂ did not change its structure with the presence of peaks characteristic of TiO₂ anatase phase. And the EDS analysis allowed to identify a reduction in the relative proportions of the amounts (Wt%) of the main elements present (Ti/O) in a specific area, from 4.54 (EST5LG) to 3.66 (EST15LG). This reduction allowed to obtain thin films with larger surface area and grain size, so that more dye can be adsorbed on the surface of the film and consequently higher the efficiency of the solar cell. In view of the results, it was possible to conclude that thin films of TiO₂ and TiO₂/lignin showed good control of thickness and morphology. In order to indicate the possibility of obtaining TiO₂/lignin thin films with application in DSSC photoelectrodes in an efficient, economical and sustainable way.

Key-words: solar cells; DSSC; TiO₂;lignin; spin coater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Atlas solarimétrico brasileiro.....	15
Figura 3.1	Estimativa para o consumo mundial de energia por fonte energética.....	18
Figura 3.2	Estimativa de geração de eletricidade no mundo.....	19
Figura 3.3	Distribuição da irradiância solar no mundo.....	19
Figura 3.4	Total de insolação no plano horizontal Alemanha (A) e Brasil (B).....	20
Figura 3.5	Distribuição espectral da radiação solar.....	21
Figura 3.6	Célula solar.....	22
Figura 3.7	Célula de silício.....	23
Figura 3.8	Representação esquemática de uma célula solar.....	25
Figura 3.9	Funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante (CSSC).....	26
Figura 3.10	Caracterização elétrica de célula fotovoltaica genérica.....	27
Figura 3.11	Influência de R_s	28
Figura 3.12	Influência de R_p	28
Figura 3.13	Potência em função da tensão.....	29
Figura 3.14	Parâmetros fotoelétricos das células.....	29
Figura 3.15	Circuito elétrico equivalente.....	30
Figura 3.16	Comportamento da radiação incidente sobre um material.....	32
Figura 3.17	Esquema genérico da interação de elétrons com a matéria.....	34
Figura 3.18	Classificação dos materiais em relação às bandas de energia.....	36
Figura 3.19	Condução elétrica em termos das bandas de energia e da banda proibida a) materiais isolantes, b) metais e c) semicondutores.....	37
Figura 3.20	Semicondutor absorvendo radiação (fóton).....	38
Figura 3.21	Processo de absorção por transição (a) direta e (b) indireta.....	39
Figura 3.22	Processos em célula solar irradiada.....	40
Figura 3.23	Estrutura do cristal do TiO_2	43
Figura 3.24	Constituição de uma fibra vegetal.....	45
Figura 3.25	Estrutura básica da lignina.....	45
Figura 4.1	Estágios do processo de deposição por spin coating.....	49
Figura 4.2	Modelos 3d do spin coater desenvolvido.....	53
Figura 4.3	Modelo 3d do motor com o engrenamento (a) e após a usinagem (b).....	54
Figura 4.4	Sensor infravermelho.....	55
Figura 4.5	Diagrama elétrico do spin coater.....	56

Figura 4.6	Interface do programa desenvolvido para o spin coater	57
Figura 4.7	Porta substrato.....	58
Figura 4.8	Vista explodida.....	59
Figura 4.9	Célula TiO ₂ depositado por spin coating desenvolvido	61
Figura 4.10	Espectro de absorbância do filme de TiO ₂ depositado através do spin coater desenvolvido versus TiO ₂ comercial	63
Figura 4.11	Curva J _{SC} versus V do filme de TiO ₂ comercial	64
Figura 4.12	Curva J _{SC} versus V do filme de TiO ₂ depositado através do spin coater desenvolvido	65
Figura 5.1	Espectro de absorção óptica dos filmes (TiO ₂ , EST5LG, EST10LG, EST15LG) versus comprimento de onda na ausência da camada do corante no semiconductor	73
Figura 5.2	Espectro de transmitância óptica dos filmes (TiO ₂ , EST5LG, EST10LG, EST15LG) versus comprimento de onda após contato com o corante (24h)	74
Figura 5.3	Espectro de transmitância óptica dos filmes (TiO ₂ , EST5LG, EST10LG, EST15LG) versus comprimento de onda.....	75
Figura 5.4	Espectro de reflectância óptica dos filmes (TiO ₂ , EST5LG, EST10LG, EST15LG) versus comprimento de onda.....	75
Figura 5.5	Energia band gap dos filmes EST5LG, EST10LG e EST15LG	77
Figura 5.6	Análise SEM da distribuição dos aglomerados e da espessura dos filmes EST5LG (a), EST10LG (b) e EST15LG (c).....	81
Figura 5.7	Dados do EDS dos filmes EST5LG (a), EST10LG (b) e EST15LG (c).....	82
Figura 5.8	Raio X do filme TiO ₂ /lignina (EST15LG).....	84
Figura 5.9	Dados elétricos dos filmes (EST5LG, EST10LG e EST15LG) das curvas J _{SC} versus tensão	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Dados do motor.....	54
Tabela 4.2	Lista de componentes.....	60
Tabela 4.3	Valores das rotações (rpm) obtidos do spin coater desenvolvido	62
Tabela 4.4	Parâmetros elétricos da célula de TiO ₂ comercial.....	64
Tabela 4.5	Parâmetros elétricos da célula de TiO ₂	65
Tabela 5.1	Energia de band gap e espessura do filme	77
Tabela 5.2	Diâmetro médio dos poros e a espessura dos filmes.....	78
Tabela 5.3	Parâmetros elétricos da célula solar montada com os filmes de dupla camada TiO ₂ comercial (Solaronix – 74111)/TiO ₂ /Lignina	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.1.1	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
<i>3.1</i>	<i>Aspectos gerais da energia solar: fonte de energia renovável</i>	18
<i>3.1.1</i>	<i>Distribuição do espectro solar</i>	20
3.2	Célula solar	21
<i>3.2.1</i>	<i>Célula solar primeira geração</i>	22
<i>3.2.2</i>	<i>Célula solar segunda geração</i>	23
<i>3.2.3</i>	<i>Célula solar terceira geração</i>	23
<i>3.2.3.1</i>	<i>Células solares sensibilizadas por corantes (CSSC)</i>	24
<i>3.2.4</i>	<i>Célula solar quarta geração</i>	26
3.3	Técnica de caracterização	27
<i>3.3.1</i>	<i>Caracterização elétrica célula solar</i>	27
<i>3.3.2</i>	<i>Espectroscopia nas regiões ultravioleta-visível-infravermelho (Uv-vis)</i>	31
<i>3.3.3</i>	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	33
<i>3.3.4</i>	<i>Difração de raios-X</i>	35
3.4	Semicondutores	36
<i>3.4.1</i>	<i>Dióxido de titânio (TiO₂)</i>	42
3.5	Lignina	44
4	Construção e teste de um spin coater para deposição de filmes finos em CSSC	47
4.1	Introdução	47
4.2	Processo spin coating	49
4.3	Projeto conceitual e construtivo do spin coater	51
<i>4.3.1</i>	<i>Especificações Técnicas</i>	51
4.4	Procedimentos	60
<i>4.4.1</i>	<i>Materiais</i>	60
<i>4.4.2</i>	<i>Preparação e deposição da solução de TiO₂</i>	60
<i>4.4.3</i>	<i>Montagem da célula solar sensibilizada por corante (CSSC)</i>	61
4.5	Resultados e discussão	62
<i>4.5.1</i>	<i>Determinação da velocidade (rpm)</i>	62

4.5.2	<i>Caracterização óptica</i>	62
4.5.3	<i>Caracterização elétrica da célula solar</i>	63
4.6	Considerações finais	67
5	Efeito do desempenho da lignina na matriz do semicondutor de TiO₂ com aplicação nas CSSC	68
5.1	Introdução	68
5.2	Materiais e métodos	71
5.2.1	<i>Preparação e deposição da solução de TiO₂/Lignina</i>	71
5.2.2	<i>Montagem da célula solar sensibilizada por corante (CSSC)</i>	71
5.3	Resultados e discussões	72
5.3.1	<i>Caracterização Óptica</i>	72
5.3.2	<i>Energia Band Gap</i>	76
5.3.3	<i>MEV(Microscopia de varredura eletrônica) e EDX (Espectroscopia de energia dispersiva de raio X)</i>	77
5.3.4	<i>Difração raio - X</i>	83
5.3.5	<i>Caracterização elétrica da célula solar</i>	84
5.4	Considerações finais	89
6	Conclusão	91
7	Trabalhos futuros	93
	REFERÊNCIAS	94

1. INTRODUÇÃO

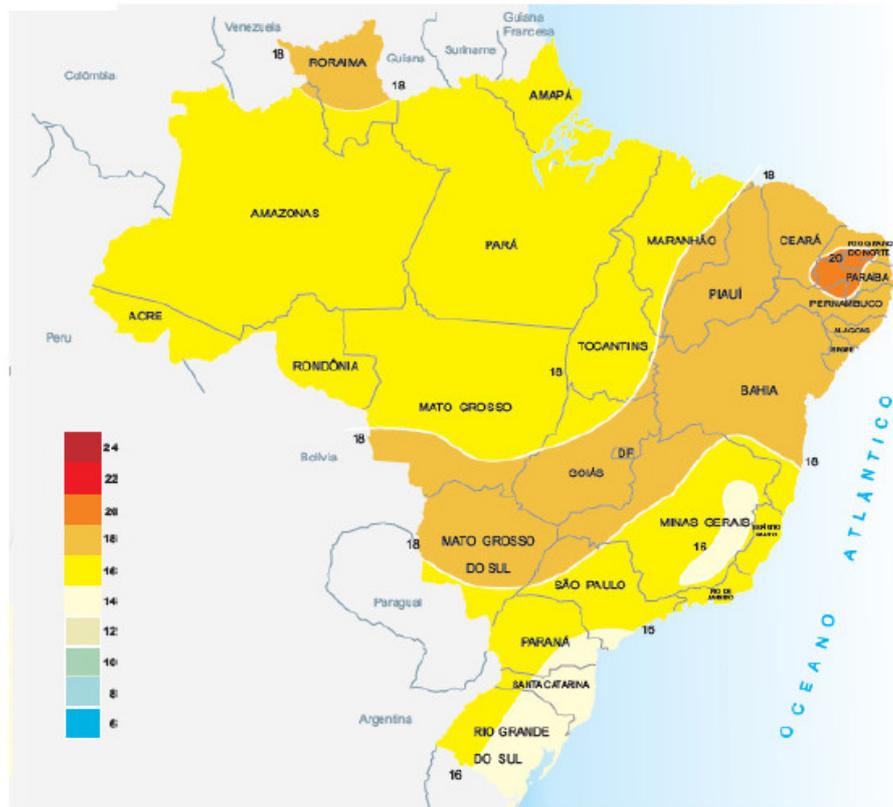
Desde o início da civilização, o consumo de energia tem aumentado a cada ano, com os combustíveis fósseis representando 85% da energia global consumida (COSTA, 2016). No Brasil, por exemplo, a produção brasileira de petróleo e gás natural em junho de 2020 alcançou a média de 3,821 milhões de barris de óleo por dia. Esta produção representou um aumento de 9,64% em relação ao mês anterior (BRASIL, 2021). E esse aumento tem ocasionado ao meio ambiente diversos problemas que são, cada vez mais, perceptíveis por toda a sociedade.

Diante desses fatos, fica evidente o desenvolvimento de tecnologias inovadoras que viabilizem a utilização de fontes de energia ambientalmente sustentáveis. E é neste contexto, que a energia solar é uma opção na busca por alternativas menos agressivas ao meio ambiente, pois consiste em uma fonte energética renovável, limpa, abundante e que contribui para o desenvolvimento sustentável. Além de suprir as necessidades das gerações presentes sem afetar a disponibilidade das gerações futuras (SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL, 2021).

E o Brasil por sua localização e extensão territorial, possui um ótimo índice de radiação solar, destacando-se o Nordeste brasileiro com índices entre 1752 a 2190 kWh/m² por ano de radiação incidente (MARQUES; KRAUTER; LIMA, 2009). No Ceará, por exemplo, a radiação global diária, média anual chega a um valor de 20 MJ/m².dia, equivalente a 2027 kWh/m² por ano de radiação solar incidente (Figura 1)(TIBA; FRAIDENRAICH, 2000). Isto coloca a região entre os locais do mundo com maior potencial de uso de energia solar.

Além do mais, na última década a indústria fotovoltaica global vem crescendo a uma taxa superior a 35% e com todo esse crescimento a inovação também não para de acontecer (WILSON *et al.*, 2020). Em que é perceptível o desenvolvimento de novos materiais e/ou dispositivos que convertem a energia luminosa em eletricidade. Por exemplo, as células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) desde que foram desenvolvidas em 1990 por Michael Grätzel e O'Regan também conhecidas como células de Grätzel, são consideradas uma categoria promissora para os dispositivos fotovoltaicos, por apresentarem baixos custos de fabricação e fácil montagem (LEE; LI; HO, 2017).

Figura 1 – Atlas solarimétrico brasileiro



Fonte: Atlas solarimétrico do Brasil: banco de dados solarimétricos (TIBA; FRAIDENRAICH, 2000).

Nos projetos das CSSC, o TiO_2 é um dos fotocatalisadores mais utilizados nos semicondutores por apresentar baixo custo em comparação ao silício utilizados nas células solares de primeira geração, alta atividade fotocatalítica, resistência química a várias condições, excelente condução na banda de condução, baixa toxicidade e abundante (ABBAS *et al.*, 2020; CORREIA, 2014).

O TiO_2 apresenta três formas estruturais, a anatase ($E_g = 3,2$ eV), rutilo ($E_g = 3,0$ eV) e a brookita ($E_g = 3,5$ eV) (MOHAMAD, 2016). A característica de ambas as formas do TiO_2 é que absorvem energia somente na região do ultravioleta do espectro solar o que pode ser uma desvantagem, pois mais de 40% da energia solar que incide na superfície da Terra está na região do visível (MÜLLER *et al.*, 2021) e para que o TiO_2 possa ser utilizado nas CSSC é necessário que a absorção da luz incidente ocorra nessa região.

É importante mencionar que o TiO_2 (99% de pureza, fase anatase) é um material com características não favoráveis para aplicações em células solares e para que possa ser aplicado

é utilizado uma mistura comercial, TiO₂ P25 (70% anatase e 30% rutilo) na forma de nanopartículas, que é um material amplamente utilizado nas CSSC por apresentar alta área superficial de adsorção do corante, o que contribui para adsorver a energia incidente da região do ultravioleta ao visível do espectro solar.

No entanto, a mistura comercial apresenta valores elevados em comparação ao TiO₂ (99% de pureza, fase anatase) e assim diversos materiais orgânicos foram investigados para formar compósitos com o TiO₂ para contribuir tanto para sustentabilidade ambiental quanto econômica. Por exemplo, foi possível encontrar a formação de um híbrido composto por: TiO₂/lignina depositados nos fotoânodos das CSSC através da técnica bastão de vidro (KHAN *et al.*, 2018; SALEEM *et al.*, 2021). A lignina utilizada para a formação dos filmes finos híbridos foi alterada com a inserção de grupos sulfônicos, também conhecidos como lignina sulfonada. E os resultados indicaram eficiência na conversão da energia solar em elétrica de 2,95% (ABBAS *et al.*, 2020) e 2,30% (SALEEM *et al.*, 2021) respectivamente. Todo esse progresso da lignina nas CSSC está associado a sua alta capacidade de aumentar à área de adsorção da solução eletrolítica nos poros dos semicondutores, conseqüentemente maior a eficiência da célula solar (KHAN *et al.*, 2018).

A lignina (LG) é uma molécula tridimensional aromática com estrutura amorfa, considerada o segundo polímero natural mais abundante dos vegetais depois da celulose (GARCIA-NEGRON *et al.*, 2017). Apesar da LG apresentar uma estrutura complexa, têm-se observado que a mesma já tem chamado à atenção da comunidade científica por ser um material de alta disponibilidade, baixo custo e renovável (LUIS, 2014).

Face ao exposto, este trabalho visou a utilização da lignina sem modificação na sua estrutura para formar um semicondutor híbrido com o TiO₂ (99% de pureza, fase anatase), com o objetivo de avaliar sua atividade fotovoltaica nos fotoanodos das CSSC e também para avaliar as características morfológicas e ópticas ao alterar a proporção da lignina na matriz do TiO₂. É importante frisar que até o presente momento desse projeto de pesquisa não foi evidenciado a formação de filmes finos híbridos de TiO₂ (99% de pureza, fase anatase)/LG pura nos fotoanodos das CSSC depositados através da técnica “spin coating”. Neste método uma solução é depositada sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação, tendo como parâmetros: velocidade, aceleração, tempo de rotação e viscosidade da solução (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009; WAGH; ROY; PATIL, 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

A presente pesquisa tem como foco o desenvolvimento de filmes finos híbridos formados por TiO_2 (99% de pureza, fase anatase) /lignina depositados através da técnica de spin coating com aplicação nos fotoeletrodos das células solares sensibilizadas por corantes.

2.1.1 Objetivos específicos

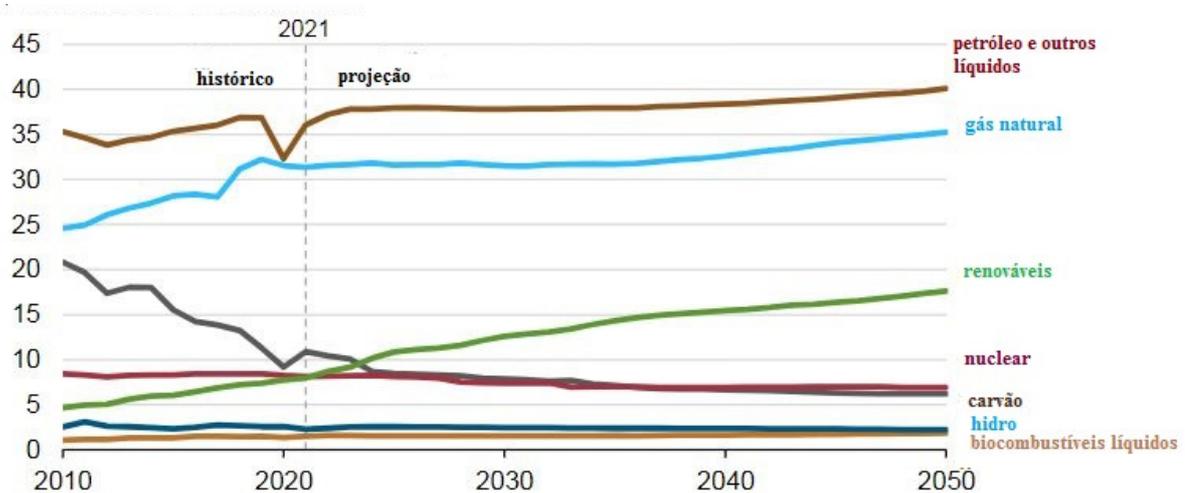
- a) Desenvolver um equipamento de spin coater para deposição de filmes de TiO_2 e TiO_2 /lignina sobre substratos condutores com aplicação nos fotoeletrodos das CSSC;
- b) Caracterizações morfológicas (MEV, EDS, Difração de Raios X, UV-Vis) dos filmes de TiO_2 e TiO_2 /LG;
- c) Caracterização elétrica da célula montadas com os filmes de TiO_2 + TiO_2 (transparente) e TiO_2 /Lignina + TiO_2 (opaco) por medição de curvas de densidade de corrente com auxílio de um simulador solar.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos gerais da fonte de energia renovável: energia solar

Na Figura 3.1 apresenta-se um panorama do consumo de energia mundial de diversas fontes energéticas até 2050, em que é possível observar o aumento do consumo de energia por fontes não renováveis. Esse aumento propicia dois grandes desafios para qualquer nação: um deles é a rápida redução das reservas dos combustíveis fósseis e o outro é a poluição ambiental (ANNUAL ENERGY OUTLOOK, 2022).

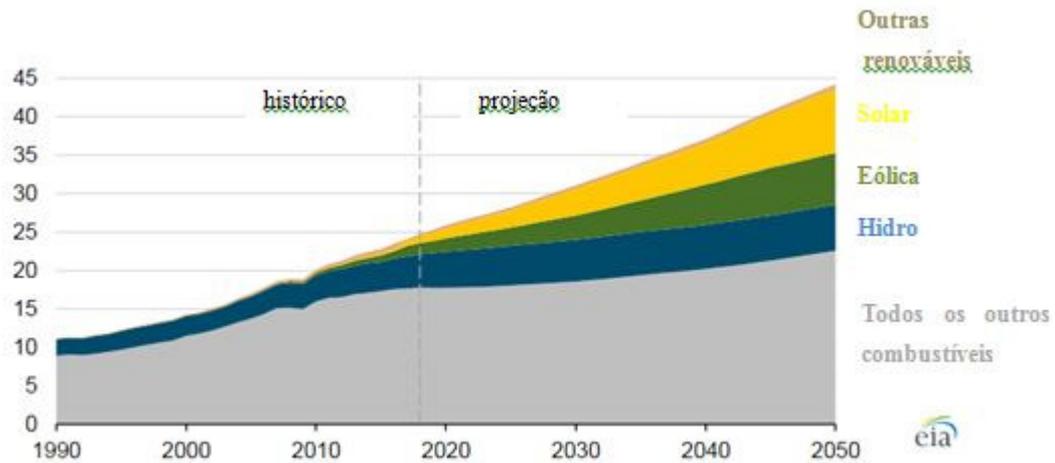
Figura 3.1 - Estimativa para o consumo mundial de energia por fonte energética. (BTU - quadrilhões unidades térmicas britânicas)



Fonte: ANNUAL ENERGY OUTLOOK (2022, com adaptações).

Desse modo, as fontes de energia renovável, ambientalmente sustentável, surgem como uma opção para a redução dos efeitos do aquecimento global, substituição dos combustíveis fósseis, além da diversificação da matriz energética mundial. A Figura 3.2 representa um panorama mundial para geração de eletricidade através de fontes renováveis até 2050, com destaque para energia solar que apresenta o maior crescimento nesse período.

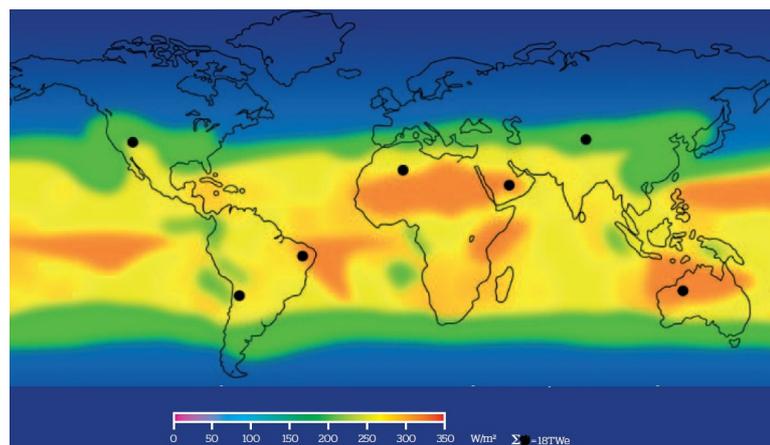
Figura 3.2 - Estimativa de geração de eletricidade no mundo.
(BTU - quadrilhões unidades térmicas britânicas)



Fonte: ANNUAL ENERGY OUTLOOK (2022, com adaptações).

A distribuição da irradiação mundial pode ser visualizada na Figura 3.3, em que os pontos pretos indicam as regiões mais favoráveis para instalações de plantas com painéis fotovoltaicos. Estima-se que a quantidade de energia solar que atinge a Terra em um ano (3×10^{24} J) seja 10.000 vezes maior que toda a energia consumida no planeta em um ano. Em outras palavras, se somente 0.1% da superfície da Terra fosse coberto por painéis solares com uma eficiência de até 10%, seria suficiente para abastecer toda a energia consumida pela humanidade (WU *et al.*, 2008).

Figura 3.3 – Distribuição da irradiância solar no Mundo.

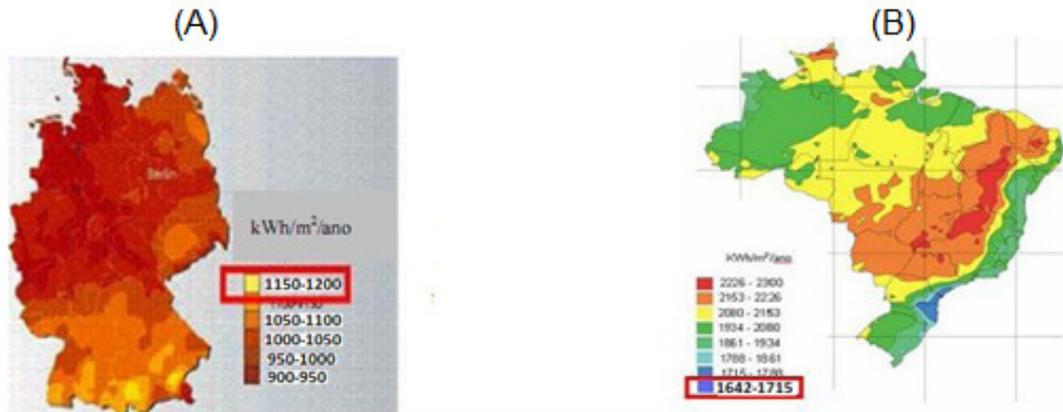


Fonte: Energias renováveis: políticas públicas e planejamento energético (PEREIRA, 2014).

Observa-se que apesar da Alemanha ser um país não favorável à instalação de painéis solares, em que a sua região de maior incidência de irradiação como apresentado na Figura 3.4A é aproximadamente 40% menor do que a pior região do Brasil como indicado na Figura

3.4B (PEREIRA, 2014). No entanto, representa a quarta maior potência de sistemas fotovoltaicos conectados à rede, 45.930 Mega Watts (MW), ficando atrás da China (175.018 MW), Japão (55.500 MW) e Estados Unidos (49.692 MW) (NASPOLINI; RÜTHER, 2015).

Figura 3.4 –Total de insolação no plano horizontal Alemanha (A) e Brasil (B).



Fonte: Agregação da energia solar ao banho na moradia popular do Brasil (NASPOLINI; RÜTHER, 2015).

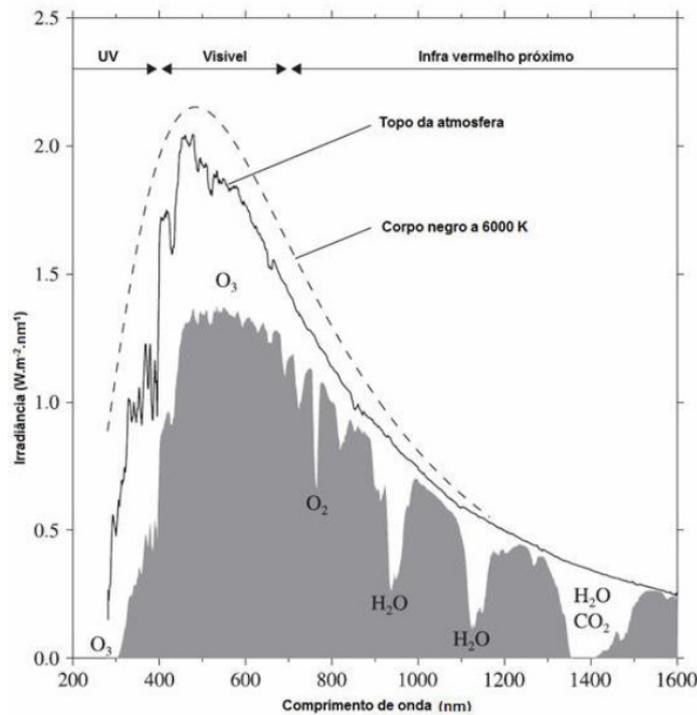
3.1.1 Distribuição do espectro solar

O espectro da radiação solar que atinge a Terra é influenciado pela absorção da radiação pela atmosfera e pelo percurso percorrido pelo fóton. O comprimento do percurso é chamado de massa de ar (AM) e seu valor é de aproximadamente $AM=1/\cos\theta_z$, onde θ_z é o ângulo zênite (ANDREWS, 2010).

O espectro de radiação solar padrão usado para caracterização de células solares é AM 1.5 G (global). Neste caso, o ângulo de elevação do Sol $\theta_z = 48,2^\circ$, o que corresponde a uma radiação provinda do sol que atinge a superfície da Terra com um valor total aproximado de 1000 W/m^2 ao meio dia, em condições climáticas específicas. Na verdade, a intensidade que chega à atmosfera é bem maior, porém, há perdas, principalmente em contato com atmosfera onde ocorre reflexão, absorção e dispersão. Estima-se que os níveis de irradiação são formados por 45% de radiação na região do visível, 50% do infravermelho e 5% de radiação na região do ultravioleta (ANDREWS, 2010).

Assim, o que interessa para o funcionamento das células fotovoltaicas são os fótons com comprimento de onda do visível até ao infravermelho próximo, o que corresponde a comprimentos de onda de cerca de 390 a 1100 nm, ou em termos de energia, 1,1 a 3,1 eV. A Figura 3.5 mostra como está distribuído o espectro da radiação solar.

Figura 3.5 – Distribuição espectral da radiação solar

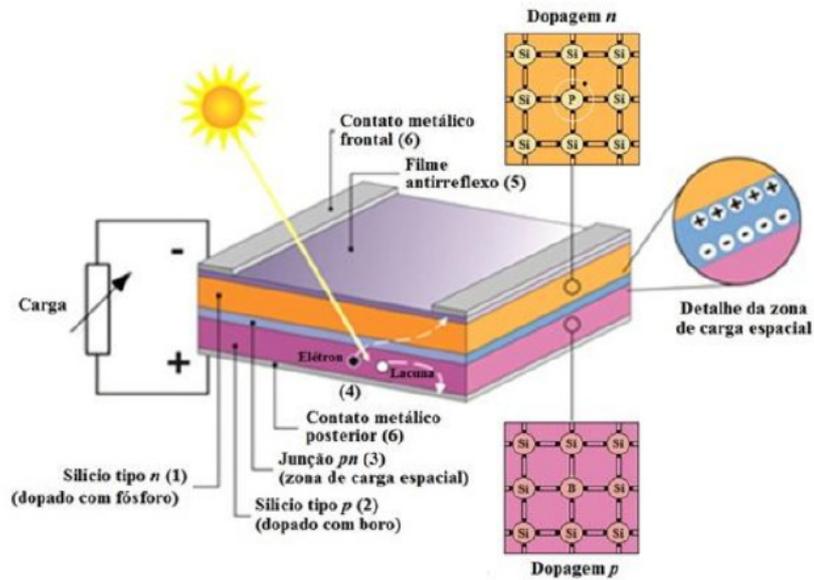


Fonte: An introduction to atmospheric physic (ANDREWS, 2010).

3.2 Célula solar

Células solares são dispositivos que convertem a energia luminosa, fótons, em energia elétrica através do efeito fotovoltaico (FV), em que consiste na geração de tensão ou corrente em um material sob exposição à luz (FREITAS, 2005). E o efeito FV nada mais é do que uma diferença de potencial entre dois materiais semicondutores de propriedades elétricas diferentes devido à incidência de luz na região de junção destes materiais. Quando esses materiais são colocados em contato e ao serem iluminados através de uma energia luminosa, os elétrons começam a migrar espontaneamente da interface no sentido do semicondutor n para o p, de modo a formar os pares elétrons-buracos e através de um circuito externo criam uma diferença de potencial (Figura 3.6). A primeira observação deste efeito foi em 1839, pelo físico francês Alexandre-Edmundo Becquerel (ANDREWS, 2010; CHAPIN, 1954; MATSUMOTO, 2013).

Figura 3.6 – Célula solar.



Fonte.: Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos (PINHO; GALDINO; PEARSON, 2014).

Ao passo que quando o elétron é emitido de uma dada superfície através da incidência de luz, o efeito que ocorre é o fotoelétrico. E esse efeito foi observado inicialmente por Heinrich Hertz em 1887, que verificou que uma centelha passava de uma esfera metálica para outra quando as suas superfícies carregadas eram iluminadas pela luz de outra centelha (LUIS, 2014).

Atualmente os dispositivos fotovoltaicos são classificados em diferentes categorias, de acordo com o processo de conversão da luz em energia e os materiais utilizados para absorção da radiação variam muito de acordo com o tipo de célula solar.

3.2.1 Célula solar primeira geração

Os dispositivos da primeira geração foram estudados em 1954, pelo cientista Darryl Chapin e os colaboradores do laboratório Bell. Este grupo produziu a primeira célula solar de junção p-n (Figura 3.7) de silício cristalino e no final da década de 90 com a evolução das pesquisas conseguiram que estas células chegassem a 25% de eficiência (MATSUMOTO, 2013), valor este que já está próximo do limite desta tecnologia 30% (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954; HAGFELDT *et al.*, 2010), sob intensidade de 1000 W/m^2 (AM1.5G – Espectro de referência terrestre global).

Atualmente, 90% do mercado de energia solar fotovoltaica são compostos por dispositivos de primeira geração, células solares de silício (Figura 3.8). Os materiais utilizados para sua produção devem apresentar alta pureza e estrutura cristalina perfeita,

conhecido como silício grau solar. Apesar de apresentar alta eficiência na conversão de energia, entretanto, apresentam elevados custos de fabricação, o que dificulta uma maior competitividade com as outras fontes de conversão de energia (BAXTER, 2012; PINHO; GALDINO; PEARSON, 2014).

Figura 3.7 - Célula de silício



Fonte.: Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos
(PINHO; GALDINO; PEARSON, 2014)..

3.2.2 Célula solar segunda geração

A segunda geração encontram-se as células solares de filmes finos de materiais amorfos com alto coeficiente de absorção (band gap entre 1 e 2 eV) da radiação solar, e que também são baseadas em junções p-n. Nesta classe estão as células de arsenieto de gálio (GaAs), telureto de cádmio (CdTe) ou disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) que apresentam eficiência entre 20 – 30% (HAGFELDT *et al.*, 2010). Dentre as desvantagens destacam-se a toxicidade e escassez dos materiais usados, que acabam limitando o aumento de escala destes dispositivos (HAGFELDT *et al.*, 2010).

3.2.3 Célula solar terceira geração

As células de terceira geração ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento, testes e produção em pequena escala. Compreende a nanotecnologia para a formação de finas películas sobre substratos flexíveis. Baseadas em células orgânicas e células sensibilizadas por corantes, com uma combinação de materiais que possuem um maior aproveitamento do espectro solar e eficiência em torno de 13% (PINHO; GALDINO; PEARSON, 2014). Apresentam vantagens como: flexibilidade, transparência, baixo custo de produção e matéria prima com custos acessíveis.

Desse modo, a necessidade de produzir células solares com baixo custo, faz com que os materiais abundantes na natureza e com o melhor aproveitamento dos coeficientes de absorção da luz incidente do espectro solar sejam cada vez mais procurados. E as células

solares sensibilizadas por corante (CSSC) ou célula de Grätzel apresentam essas características e representam uma fonte potencial ambientalmente sustentável e econômica para os dispositivos fotovoltaicos.

3.2.3.1 Células solares sensibilizadas por corantes (CSSC)

Nas últimas décadas, as CSSC têm atraído bastante interesse da comunidade científica por apresentar baixos custos de fabricação, fácil montagem e alta eficiência na conversão de energia solar em elétrica. Além da possibilidade de combinar diferentes materiais para um melhor aproveitamento para converter em eletricidade os fótons da região do ultravioleta, visível e infravermelho do espectro solar (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954; HAGFELDT *et al.*, 2010).

As células de terceira geração diferem dos dispositivos de primeira e segunda geração, em que o semicondutor, junção p-n, são os responsáveis por absorver a luz e separar as cargas. Nessas células o corante é o responsável pela absorção da luz e a separação das cargas (GOSWAMI, 2015; HAGFELDT *et al.*, 2010; MATSUMOTO, 2013). Outra vantagem desta tecnologia é que não utilizam materiais de baixa abundância na natureza, exemplificados na segunda geração.

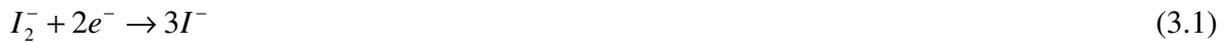
As Células de Grätzel são constituídas basicamente por 3 componentes principais: o eletrodo (EL), contra eletrodo (CE) e eletrólito inserido entre o eletrodo e o contra eletrodo que contém um mediador redox e o selante (Figura 3.8).

O EL é constituído por um substrato isolante transparente (vidro ou polímero), o qual é depositado uma fina camada de óxido condutor transparente, óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou óxido de estanho dopado com índio (ITO) e assim o substrato torna-se condutor de eletricidade.

A partir do substrato condutor transparente é depositado um filme nanocristalino, o semicondutor, que pode ser o TiO_2 (dióxido de titânio), SnO_2 (dióxido de estanho) ou ZnO (óxido de zinco). Sobre este filme é depositado e sensibilizado um corante baseado em complexos bipyridínicos de Ru(II), como o N719 (cis-[$\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$]:2TBA onde L = 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxilato e TBA = Tetrabutylamônio), com a função de assegurar a absorção da radiação eletromagnética na gama do visível e ser um sensibilizador para transferência de carga (Figura 3.8) (GOSWAMI, 2015).

O CE com a função de coletar os elétrons oriundos do circuito externo, além de reduzir o triiodeto a iodeto (Equação 3.1), na interface entre o FTO e o eletrólito (MELO, 2016). É constituído por um substrato posterior transparente (vidro ou polímero) em que é

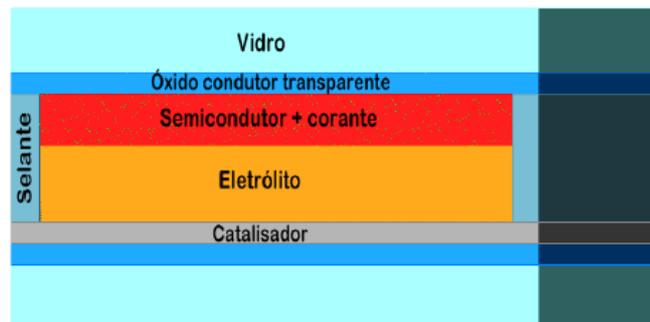
depositada uma camada de FTO. Em seguida, é realizada uma deposição de uma fina camada de um catalizador (prata, grafite, nanotubos de carbono, polímeros condutores entre outros) para reduzir a resistência do FTO e facilitar o transporte dos elétrons (Figura 3.8).



O selante, por sua vez é constituído por um polímero termoplástico com a função de evitar possíveis vazamentos dos solventes orgânicos presentes no eletrólito líquido ou a inserção de umidade e oxigênio no interior da célula. Além de atuar como espaçador entre os eletrodos para evitar possíveis curtos-circuitos da célula e parâmetro para controlar a espessura do eletrólito.

A montagem da CSSC é realizada através da junção do eletrodo com o contra eletrodo unido e selado com um polímero termoplástico, selante, permitindo a introdução do líquido eletrólito (I^-/I_3^-) a partir de pequenos orifícios realizados no contra eletrodo (Figura 3.8).

Figura 3.8 – Representação esquemática de uma célula solar



Fonte.: Montagem e caracterização de células solares fotovoltaicas de TiO_2 (MELO, 2016).

O princípio básico de funcionamento de uma CSSC é semelhante ao processo de fotossíntese realizado para o desenvolvimento e crescimento das plantas, que envolve o processo de absorção da luz solar por um corante, a clorofila.

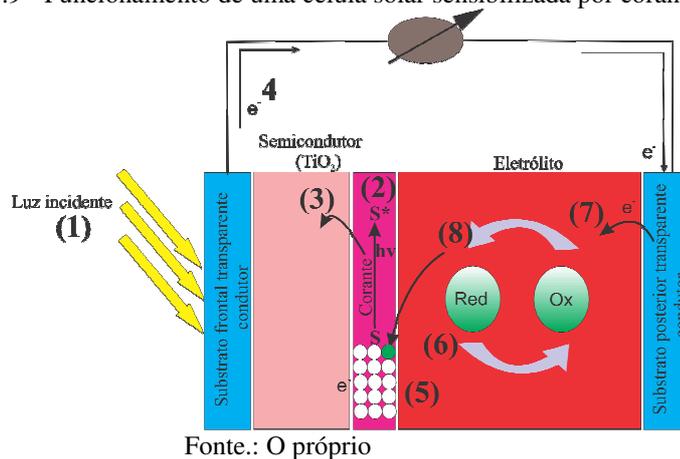
Quando a luz do sol atinge a célula solar (1) (Figura 3.9), o corante absorve o fóton incidente e adquire energia suficiente para passar do seu estado fundamental (S – maior energia) para o estado excitado (S^* - menor energia). Neste estado, os elétrons escapam da superfície do corante (2) e saltam para a banda de condução do TiO_2 (3) através da camada condutora e realizam trabalho através de um circuito externo (4). Ao perder elétrons o corante oxida-se e deixa espaços vazios (5) que são rapidamente regenerados através dos elétrons da

redução do eletrólito (6) (Equação 3.2). Os elétrons que chegam ao contra eletrodo por meio do circuito externo, são então transferidos da platina para o eletrólito (7). Um mediador redox (8), o iodeto, fornece elétrons para o corante que passa a ficar estável, repetindo este ciclo sucessivamente com a geração de corrente elétrica para um circuito externo.



Durante a excitação dos elétrons no corante existem os processos de recombinação, que desempenha um papel crucial no rendimento das CSSC. Uma efetiva transferência de carga ocorre quando, o tempo de recomposição do corante para seu estado fundamental for menor que o tempo de injeção do elétron na banda de condução do óxido semiconductor através do circuito externo.

Figura 3.9 - Funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC)



E a voltagem de circuito aberto entregue pelo dispositivo sob iluminação é calculada através da diferença de energia entre o nível quasi-Fermi do elétron no óxido semiconductor e o potencial redox do eletrólito (SONAI, 2018).

3.2.4 Célula solar quarta geração

Nas células de quarta geração, apresentam-se as células solares de perovskitas (PSCs) baseadas em haleto (orgânico-inorgânico) que têm chamado a atenção da comunidade científica nos últimos anos por apresentar eficiência superior a 20% (SNAITH, 2013). O termo perovskita é utilizado para representar um grupo de compostos com uma estrutura cristalina que se assemelha à estrutura da perovskita mineral, titanato de cálcio ($CaTiO_3$). Sua fórmula geral é ABC_3 , em que A e B são cátions e C é um ânion, o qual geralmente é o íon óxido O^{2-} , ou íons haleto (Cl^- , Br^- , F^-)

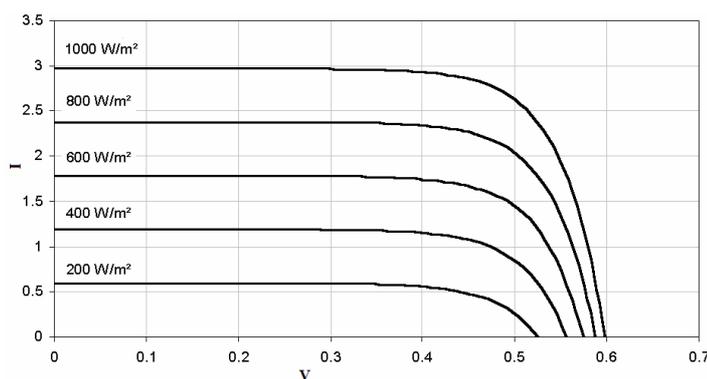
Além de terem alta eficiência, as PSCs podem ser preparadas com materiais e técnicas de baixo custo, tornando-se extremamente interessantes para comercialização em larga escala (PARK, 2014; RAPHAELA *et al.*, 2018). Apresentam vantagens como: elevado coeficiente de absorção na região visível do espectro solar; band gap direto (devido ao alinhamento das bandas de valência e condução) e tunelável (em que elétrons podem escapar de regiões cercadas por barreiras de potencial, mesmo quando sua energia cinética é menor que a energia potencial da barreira), com a alteração dos cátions e ânions; alta mobilidade de elétrons e buracos comparados com semicondutores orgânicos e comprimento de difusão que excede micrometros em monocristais (Jr *et al.*, 2013; RAPHAELA *et al.*, 2018; WOLF *et al.*, 2014). Apesar das numerosas vantagens, as células de perovskita apresentam baixa durabilidade, sendo sensível a água e à umidade, a outra desvantagem é o uso do chumbo na montagem da célula, um elemento químico que traz riscos à saúde e ao meio ambiente. Assim, para a compreensão e/ou entendimento dos fenômenos envolvidos nas células solares é necessário um conjunto de técnicas de caracterização.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Caracterização elétrica célula solar

A principal caracterização de qualquer tipo de célula fotovoltaica é a elétrica. A caracterização é realizada através de análise do gráfico da corrente (I) em função da tensão (V), curva I vs V, a fim de obter a eficiência das células solares (Figura 3.10).

Figura 3.10 – Caracterização elétrica de célula fotovoltaica genérica

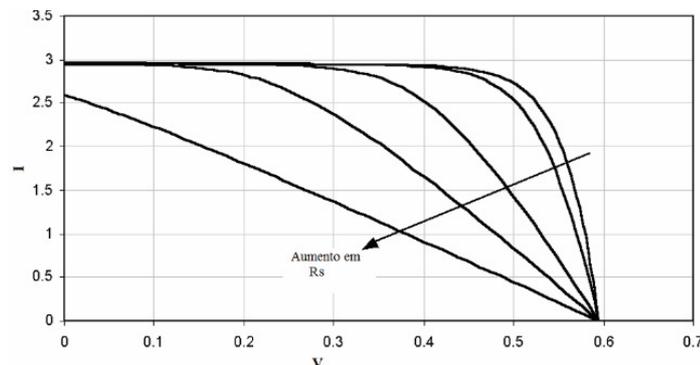


Fonte: Montagem e caracterização de células solares fotovoltaicos de TiO₂ (MELO, 2016).

A partir do perfil desses gráficos pode-se extrair informações importantes a respeito do funcionamento desses dispositivos, como por exemplo, corrente de curto-circuito (I_{SC}), a tensão de circuito aberto (V_{OC}), fator de forma (FF) (Equação 3.3) e a eficiência de conversão de fótons em elétrons η (Equação 3.4) (COUTINHO, 2014).

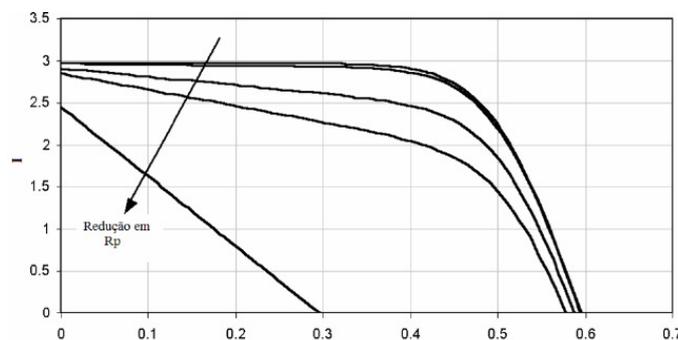
Os valores de I_{SC} e V_{OC} são os valores máximos de corrente e tensão, respectivamente, que a célula pode gerar sem está conectada a nenhuma carga. Para qualquer célula fotovoltaica, à medida que a densidade de potência da radiação solar incidente ($P_{inc.}$) aumenta, os valores de corrente e tensão devem aumentar como mostra a Figura 3.10. No entanto, sob condições reais pode haver desvio da idealidade que resulta em baixo desempenho da célula, como ilustrados nas Figuras 3.11 e 3.12. Em que a resistências em série (R_s) é a própria da célula juntamente com a resistência elétrica do material e dos contatos metálicos, denominados de perdas por efeito Joule (Figura 3.11). E a resistência em paralelo (R_p) está relacionada com o processo de fabricação e montagem da célula, com a caracterização das correntes parasitas que circulam na célula que ocorrem principalmente devido a pequenas imperfeições na estrutura do material (Figura 3.12) (GIANNUZZI; MANCA; GIGLI, 2012; QUASCHNING, 2005; SEQUEIRA, 2012). Ainda das Figuras 3.11 e 3.12, um aumento em R_s (Figura 3.11) ou diminuição em R_p (Figura 3.12) tem como efeito a alteração do perfil ideal da célula (Figura 3.10) para um perfil linear.

Figura 3.11 – Influência de R_s .



Fonte: Montagem e caracterização de células solares fotovoltaicos de TiO_2 (MELO, 2016).

Figura 3.12 – Influência de R_p .



Fonte: Montagem e caracterização de células solares fotovoltaicos de TiO_2 (MELO, 2016).

Os valores R_s e R_p podem ser estimados pelas inclinações de retas nas regiões de tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito, respectivamente (QUASCHNING,

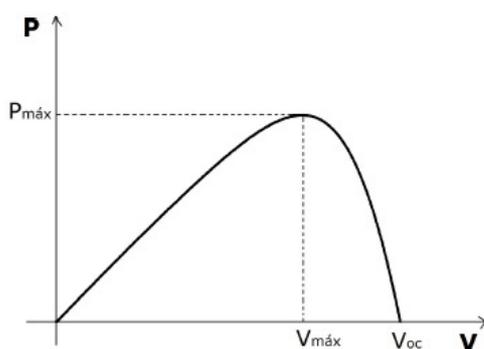
2005). Em termos de equações matemáticas, R_s e R_p podem ser descritas em forma de derivadas parciais (COTFAS DT; COTFAS PA; KAPLANIS, 2016; GIANNUZZI; MANCA; GIGLI, 2012; QUASCHNING, 2005; SEQUEIRA, 2012). Assim, um aspecto importante em relação a R_s e R_p é que ambos podem ser determinados a partir das Equações 3.3 e 3.4 ou determinadas pelas inclinações das retas nos pontos $V=V_{ca}$ e $I=I_{cc}$.

$$R_s = \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{V=V_{ca}} \quad (3.3)$$

$$R_p = \left(\frac{\partial V}{\partial I} \right)_{I=I_{cc}} \quad (3.4)$$

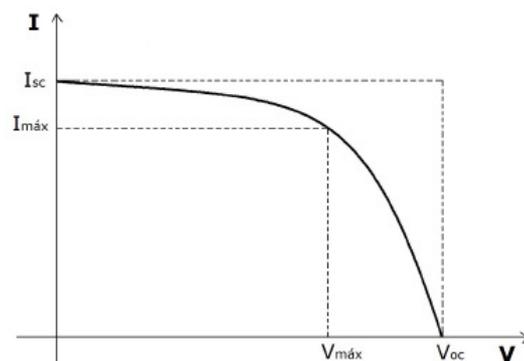
A potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$) (Figura 3.13) é o ponto na curva I vs V em que o produto da corrente ($I_{m\acute{a}x}$) pela tensão ($V_{m\acute{a}x}$) possui valor máximo (Equação 3.5). O fator de forma (FF) (Equação 3.6) é uma grandeza que expressa o quanto a curva característica se aproxima de um retângulo no gráfico I vs V. Ou seja, o quanto a curva pontilhada menor aproxima-se da maior (Figura 3.14) e definido como a razão entre a potência elétrica máxima ($P_{m\acute{a}x}$) e a potência elétrica teórica (P_{te}), produto $I_{sc} \times V_{oc}$. E a eficiência (η) é a razão entre $P_{m\acute{a}x}$ e o produto entre P_{inc} . (Equação 3.7).

Figura 3.13 – Potência em função da tensão



Fonte: Células solares sensibilizadas por corantes (COUTINHO, 2014).

Figura 3.14 – Parâmetros fotoelétricos das células



Fonte: Células solares sensibilizadas por corantes (COUTINHO, 2014).

$$P_{m\acute{a}x} = I_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x} \quad (3.5)$$

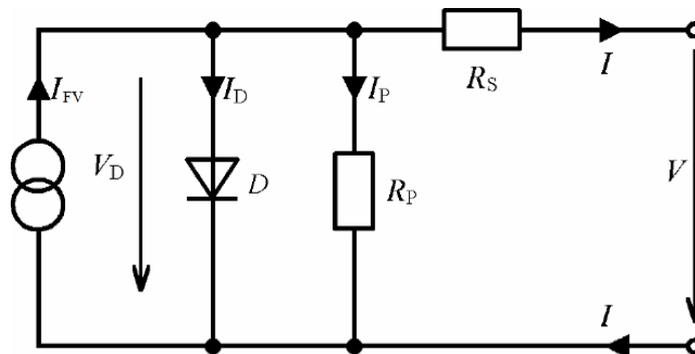
$$FF = \frac{P_{\max.}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{I_{\max} \cdot V_{\max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (3.6)$$

$$\eta = \frac{P_{\max.}}{P_{inc.}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{inc.}} \quad (3.7)$$

Onde J_{SC} é a densidade de corrente de curto-circuito, em A/cm^2 , dada pela razão entre I_{SC} e área ativa da célula solar.

O perfil I vs. V para uma célula solar pode ser obtido através de dados experimentais ou com o auxílio de um modelo matemático através de circuitos elétricos equivalentes (QUASCHNING, 2005). A Figura 3.15 ilustra o modelo de um circuito elétrico utilizado para estudar o comportamento elétrico de uma célula fotovoltaica. Neste modelo, a célula é modelada como uma fonte de corrente gerando uma corrente I_{FV} , conectada a um diodo (D) e a dois resistores (R_p e R_s), com os valores de corrente e voltagem representados por I e V no circuito.

Figura 3.15 – Circuito elétrico equivalente.



Fonte: Understanding renewable energy system (QUASCHNING, 2005, com adaptações).

A Equação 3.8 é resultante da primeira lei de Kirchhoff e representa o circuito mostrado na Figura 3.16.

$$I = I_{FV} - I_S \left[\exp\left(\frac{V + IR_S}{mV_T}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V + IR_S}{R_P}\right) \quad (3.8)$$

em que, I_S é a corrente de saturação do diodo, m é o fator do diodo e V_T é a voltagem térmica. Além disso, com o auxílio da constante de Boltzmann (k_b) e da carga elétrica (q), a voltagem térmica em função da temperatura absoluta [$T(K)$] pode ser obtida através da Equação 3.9. A voltagem térmica (V_T) induz a perda de energia na célula devido à temperatura na junção.

$$V_T = \frac{k_b T}{q} \quad (3.9)$$

3.3.2 Espectroscopia nas regiões ultravioleta-visível-infravermelho

Quando a radiação eletromagnética incide em uma superfície de um material com intensidade I_o , uma fração pode ser transmitida (I_T), outra absorvida (I_A) e uma outra refletida (I_R) (RAPHAELA *et al.*, 2018; WOLF *et al.*, 2014). Estas intensidades podem ser relacionadas através da equação 3.10 ou 3.11 (PADILHA, 2020; SEQUEIRA, 2012). Materiais com $T_t \gg A_a + R_e$ são denominados transparentes, enquanto que para baixo T são translúcidos e quando $T_t \ll A_a + R_e$ são opacos (PADILHA, 2020).

$$I_T + I_A + I_R = I_O \text{ (W/m}^2\text{)} \quad (3.10)$$

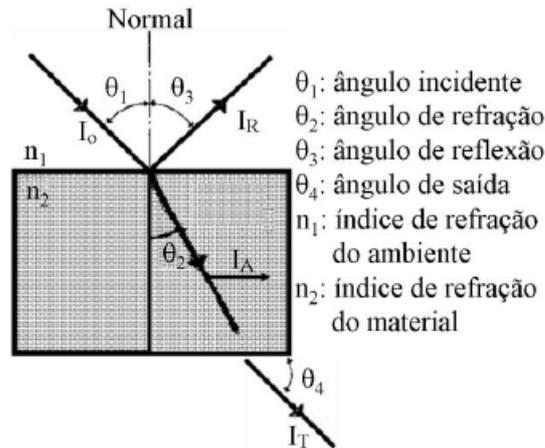
$$T_t + A_a + R_e = I \quad (3.11)$$

onde T_t é a transmitância (I_T/I_o); A_a é a absorbância (I_A/I_o) e R_e é a refletância (I_R/I_o).

A Figura 3.16 ilustra a interação entre a radiação e o sólido. Os fenômenos de transmissão, absorção e reflexão são resultantes da composição dos materiais. Por exemplo, a tendência de camadas finas de metais a formar estruturas não uniforme limita o uso de tais materiais como condutores transparentes (GIANNUZZI; MANCA; GIGLI, 2012). Em oposição aos metais, os materiais não metálicos que não dispõem de elétrons livres para absorver os fótons da radiação podem ser transparentes sob a radiação visível (400 - 700nm) (PADILHA, 2020). A região visível tem sido usada para produção de eletricidade através de

células fotovoltaicas (PARK, 2014; SONAI, 2018; SNAITH, 2013).

Figura 3.16 – Comportamento da radiação incidente sobre um material.



Fonte.: Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades (PADILHA, 2020, com adaptações)

A região do ultravioleta pode ser usada para determinar a banda proibida (E_g), enquanto que o infravermelho permite estimar o limite de transmitância (T_l), o qual está associado à frequência de ressonância de plasma (COSTA, 2016). Também, a radiação absorvida depende da espessura (t) do filme e do coeficiente de absorção (α) do material (QUASCHNING, 2005).

A espessura (t) de um filme depende de vários parâmetros, como o tipo de material depositado, o tipo de substrato, temperatura do substrato, a presença de centros de nucleação adicionados antes do processo de deposição e outros (GINLEY, 2010; WANG; WAGENDRISTEL, 1994). Adicionalmente, a adição de elementos (dopantes) em semicondutores para gerar condutividade elétrica normalmente induz alguma absorção na região visível (WANG; WAGENDRISTEL, 1994).

A espessura do filme pode ser estimada usando técnicas, tais como perfilometria, elipsometria, MEV e DRX (GINLEY, 2010). Também, a espessura de materiais na forma de filme tem sido estimada usando dados de transmitância no ultravioleta-visível (GINLEY, 2010; WANG; WAGENDRISTEL, 1994) e imagens de MEV (QUASCHNING, 2005). O conhecimento da espessura do filme permite a medição da resistividade, densidade de portadores e da banda proibida óptica (E_g) (GINLEY, 2010; KOSYACHENKO, 2011). A Equação 3.12 ilustra a relação de Tauc que permite estimar E_g (TEIXEIRA *et al.*, 2021; XIONG *et al.*, 2016).

$$\alpha h\nu = t(h\nu - E_g)^i \quad (3.12)$$

sendo que h é a constante de Planck, ν a razão entre a constante da velocidade da luz e o comprimento de onda (λ), $i = 1/2$ para semicondutor com transição direta e $i = 2$ para quando a transição indireta. Adicionalmente, o coeficiente de absorção do filme (α) pode ser estimado a partir da transmitância (T_t) usando a Equação 3.13.

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln(T_t) \quad (3.13)$$

Outras formas alternativas têm sido relatadas para determinar a espessura de um filme, tais como uso da densidade teórica do material e dados de transmitância (TEIXEIRA *et al.*, 2021; XIONG *et al.*, 2016). A espessura estimada através dos dados de transmitância está baseada nas franjas de interferência (vales e picos) presentes em perfil de transmitância do material (TEIXEIRA *et al.*, 2021; XIONG *et al.*, 2016). De forma que, a espessura (t) do material transparente pode ser estimada a partir de um conjunto de equações (Equação 3.14, 3.15 e 3.16), considerando dois picos consecutivos (TEIXEIRA *et al.*, 2021).

$$C(\lambda) = \frac{T^+(\lambda) - T^-(\lambda)}{2T^+(\lambda)T^-(\lambda)} \quad (3.14)$$

$$n_{film}(\lambda) = \frac{[8n_{sub}C(\lambda) + (n_{sub} + 1)^2]^{1/2} + [8n_{sub}C(\lambda) + (n_{sub} - 1)^2]^{1/2}}{2} \quad (3.15)$$

$$t = (2[\frac{n_{film}(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n_{film}(\lambda_2)}{\lambda_2}])^{-1} \quad (3.16)$$

em que, n_{film} é o índice de refração do filme, $T^+(\lambda)$ e $T^-(\lambda)$ são as transmitâncias no topo e na base para mesmo pico e mesmo comprimento de onda (λ).

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os microscópios eletrônicos de maneira geral são equipamentos que funcionam por meio de um feixe de elétrons e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é indicado quando se precisa estudar a topografia de superfície de objetos sólidos, embora não conheça

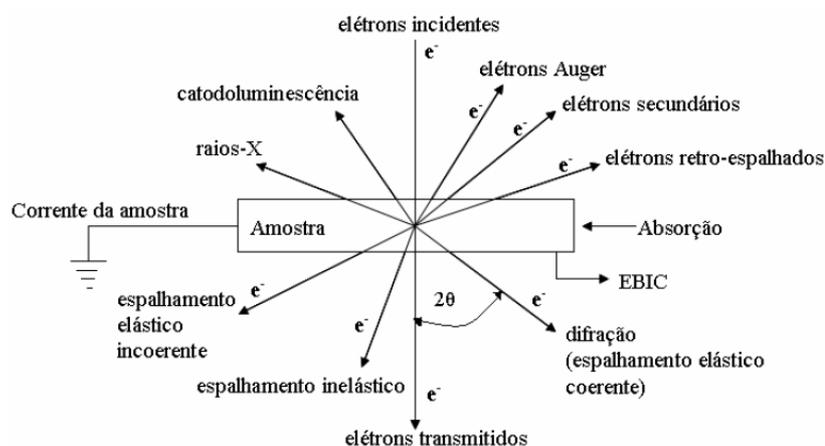
ou conheça muito pouca alguma informação sobre a estrutura interna do material em estudo.

No MEV, os elétrons emitidos por um filamento de tungstênio são acelerados e focados num ponto da amostra em análise, pelas lentes condensadoras do microscópio. Essa energia adequada incidente desencadeará na matéria um sinal como resposta a excitação (Figura 3.17) (MANNHEIMER, 2002). Os sinais respostas são oriundos dos elétrons secundários (ES), elétrons retro-espalhados (ERE) (GOLDSTEIN *et al.*, 2002; MANNHEIMER, 2002). A imagem do microscópio é formada essencialmente a partir dos sinais dos ES e pelos ERE, uma vez que a sua interação com a amostra ocorre principalmente na zona da superfície, permitindo obter informações relativas à topografia da superfície. O modo de observação mais utilizado no MEV resulta de imagens produzidas por ES, já que a emissão destes elétrons está limitada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de elétrons, obtendo-se assim uma maior resolução.

A aparência tridimensional das imagens é o resultado da profundidade de campo do MEV. Pode existir também, acoplado ao microscópio, um detector de radiação X característica que permite a identificação de elementos químicos, já que este tipo de radiação está associado à emissão de radiação X própria de cada elemento, como resultado do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra. Ao ser detectado, esta radiação origina picos característicos de cada elemento químico, que por recorrência a base de dados já conhecidos podem ser facilmente identificados, permitindo efetuar uma análise qualitativa e quantitativa sobre a composição química da amostra em causa (MANNHEIMER, 2002).

Em resumo esta técnica permite avaliar não só a morfologia do material, como detectar elementos químicos, fazer mapeamentos para estudar a distribuição dos mesmos na amostra, determinar dimensões, tais como diâmetro de nanopartículas, espessura de filmes e ainda conhecer os defeitos da amostra por análise da sua superfície em diversos locais.

Figura 3.17 – Esquema genérico da interação de elétrons com a matéria.



Fonte.: Solid state and semiconductor physics (MCKELVEY, 1966, com adaptações)

3.3.4 Difração de raios-X (DRX)

Os outros tipos de sinais (Figura 3.17) podem ser usados para obtenção de outros tipos de caracterização (GINLEY, 2010; GOLDSTEIN *et al.*, 2002; MANNHEIMER, 2002). Como mencionado anteriormente, a técnica MEV usa raios-X para obter informação dos elementos que compõem a superfície do material. Por outro lado, a técnica de difração de raios-X (DRX) usa o sinal de raios-X para identificar as fases dos materiais cristalinos (MANNHEIMER, 2002). De modo geral, DRX é uma ferramenta para caracterização de materiais cristalinos, enquanto MEV pode ser usada tanto em microanálise de materiais cristalinos quanto amorfos.

Os materiais cristalinos podem ter um monopico de difração ou mais de um pico de difração, os quais são identificados usando a técnica de DRX (GINLEY, 2010). Os picos gerados obedecem à lei de *Bragg* (Equação 3.17). O DRX tem sido usado para identificação de fases de materiais utilizados na construção de CSSC (GINLEY, 2010). Também, a partir da técnica pode ser estimado o tamanho de cristalitos usando a equação de Scherrer (Equação 3.18) (GINLEY, 2010). De tal forma que as técnicas MEV e DRX foram adotadas neste trabalho como uma das ferramentas de caracterização dos materiais produzidos via técnica spin coating.

$$n_b \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.17)$$

em que n_b é um múltiplo do comprimento de onda de raios-X (λ), θ é o ângulo de difração ou ângulo de Bragg e d é o espaçamento entre os planos cristalográficos paralelos associados aos índices de *Miller* (hkl).

$$D_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.18)$$

em que, D_c : tamanho do cristalito, θ : ângulo de *Bragg*, λ : comprimento de onda incidente, k : constante de *Scherrere* β : largura do pico de difração a meia altura.

Portanto, as técnicas relatadas anteriormente serão úteis para caracterização dos semicondutores através da técnica spin coating com aplicação nos eletrodos de trabalho das CSSC.

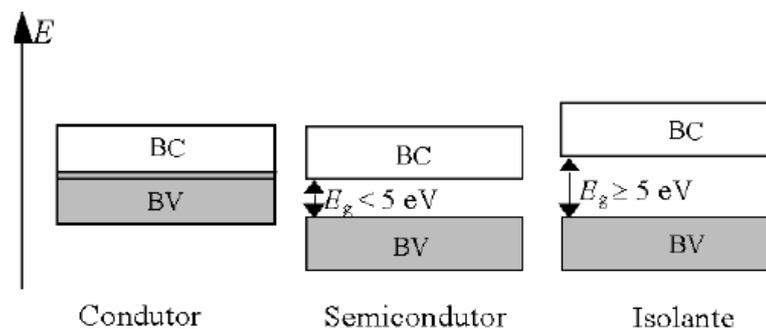
3.4 Semicondutores

Os materiais sólidos podem apresentar características condutoras, semicondutoras ou isolantes dependendo do arranjo e da ocupação das bandas de: valência (BV), condução (BC) e da banda proibida (E_g – *band gap*) (Figura 3.18 e 3.19) (QUASCHNING, 2005).

Nos materiais condutores não há uma barreira de energia que impeça a transição dos elétrons para níveis de energia desocupados, pois, ou a última banda de energia nesses metais (BC) se encontra parcialmente ocupada, ou há uma sobreposição das bandas de energia (Figura 3.18 e 3.19) (GIANNUZZI; MANCA; GIGLI, 2012; QUASCHNING, 2005). E os elétrons podem se mover livremente na BC que estão parcialmente preenchidas com a contribuição para a condutividade eletrônica e com valor da resistência elétrica específica muito baixa ($\rho < 10^{-5} \Omega.m$) (QUASCHNING, 2005).

Diferentemente dos metais (condutores), os isolantes apresentam resistência elétrica específica elevada ($\rho > 10^7 \Omega.m$) e a BC está completamente vazia e é necessária uma energia relativamente alta para levar um elétron da banda de BV para a de BC, devido os valores elevados da E_g ($\geq 5 \text{ eV}$) (Figura 3.18 e 3.19). Tanto nos materiais isolantes quanto nos semicondutores os elétrons estão localizados na banda de valência (BV) e os primeiros estados desocupados que poderão receber alguns destes elétrons estão localizados na banda de condução (BC) (QUASCHNING, 2005).

Figura 3.18 – Classificação dos materiais em relação as bandas de energia



Fonte.: Understanding renewable energy system (QUASCHNING, 2005, com adaptações).

Já os materiais semicondutores possuem a propriedade de uma pequena incidência de energia térmica ser capaz de remover um elétron da BV para a BC, devido à absorção da energia luminosa (fótons) ser igual ou superior à E_g do material (COUTINHO, 2014). Isto ocorre, pois, a condução elétrica nos semicondutores é aumentada com o aquecimento desses sólidos que possuem E_g ($< 5 \text{ eV}$), com resistência elétrica específica entre $10^{-5} \Omega.m$ a $10^7 \Omega.m$. Ao contrário dos metais, que tem sua resistência elétrica aumentada com o aquecimento destes sólidos. Nos materiais isolantes um pequeno aumento da temperatura não é capaz de

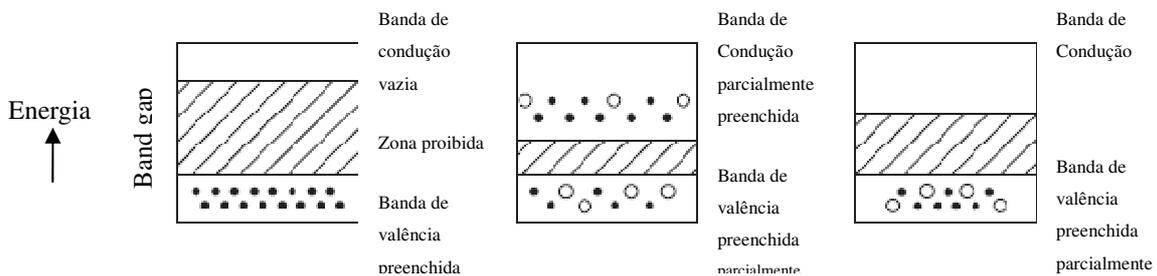
remover um elétron da BV para a BC, fazendo-os possuir uma condutividade elétrica muito baixa (COUTINHO, 2014).

O espaçamento ou a diferença entre as bandas de condução (E_c) e valência (E_v), recebe o nome de banda proibida (E_g) ou band gap (Equação 3.19) (COUTINHO, 2014; QUASCHNING, 2005). Nos casos ideais não são permitidos níveis de energia no intervalo da banda proibida. Logo, fótons com energia maior ou igual à E_g poderá levar um elétron da banda de valência para a banda de condução. E os elétrons que passam para a BC deixa uma carga positiva em excesso, que recebe o nome de buracos; esses buracos também são responsáveis pela condução elétrica nos dispositivos fotovoltaicos (Figura 3.19) (GOSWAMI, 2015).

$$E_g = E_c - E_v \quad (3.19)$$

Figura 3.19 – Condução elétrica em termos das bandas de energia e da banda proibida.

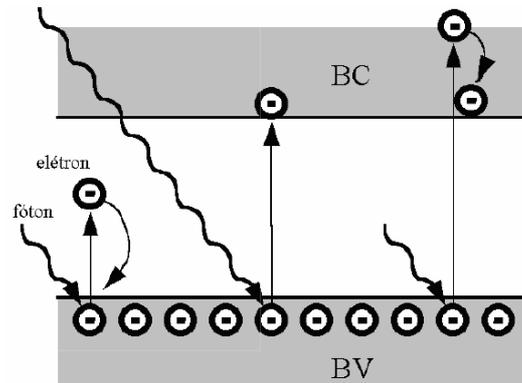
a) materiais isolantes, b) metais e c) semicondutores.



Fonte.: Principles of solar engineering (GOSWAMI, 2015, com adaptações).

Uma das maneiras de se determinar a E_g que separa a banda de condução da banda de valência é através das propriedades ópticas de absorção do material. Quando o fóton é absorvido, a energia é transferida para um elétron que está mais próximo da banda de valência. Com essa excitação o elétron passa para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência que será ocupado por um elétron que esteja no nível mais próximo e assim haverá condução em pares por elétrons e buracos (Figura 3.20).

Figura 3.20 – Semicondutor absorvendo radiação (fóton)



Fonte.: Understanding renewable energy system (QUASCHNING, 2005, com adaptações).

A análise dos semicondutores feitas através das bandas de energias com regiões de máximo, mínimos e separados por E_g pode ser adotada dependendo de qual informação se deseja obter (ARCHER; NOZIK, 2006; COTFAS DT; COTFAS PA; KAPLANIS, 2016; HE *et al.*, 2015; MCKELVEY, 1966). Se o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estiverem associados ao mesmo ponto no espaço recíproco k , a energia de excitação de um elétron entre as bandas pode ser determinado diretamente através da diferença da energia mínima da banda de condução e o máximo da banda de valência no espaço k (Equação 3.20) (QUASCHNING, 2005). Esse processo é denominado de processo direto de absorção e os semicondutores com essa característica são chamados de semicondutores de gap direto.

$$E_g = h\omega \quad (3.20)$$

Onde, ω é o limiar de absorção óptica e h a constante de Planck.

Quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência não estão no mesmo ponto no espaço recíproco k , o semicondutor é dito de gap indireto. Neste caso, para promover um elétron, além da absorção de energia do fóton $h\omega$, a absorção de um fônon de energia $h\Omega$ e do momento linear hk serão necessários para satisfazer a conservação do momento. Ou seja, a energia para promover o elétron para a banda de condução será:

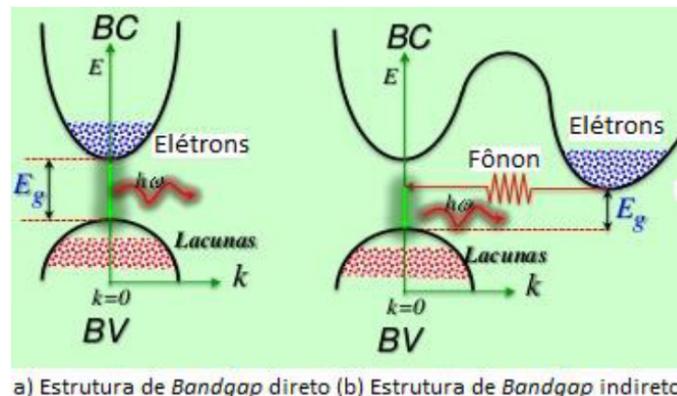
$$h\omega' = E_g - h\Omega \quad (3.21)$$

Num semicondutor de gap direto, um fóton de energia maior ou igual à E_g pode

promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (produzir um par elétron-buraco) com bastante facilidade porque não precisa ser dado muito momento ao elétron. No entanto, para ser promovido para a banda de condução de um semiconductor de gap indireto, um elétron deve sofrer uma mudança de momento que não pode ser fornecida por um fóton. Portanto, uma transição indireta é realizada por uma absorção simultânea, de um fóton e um fonôn onde o primeiro fornece energia necessária e o último o momento necessário.

A Figura 3.21 mostra os dois processos de absorção, onde são consideradas apenas as transições eletrônicas entre o máximo e o mínimo das bandas. A possibilidade de ocorrer às transições eletrônicas em outros níveis de energia das duas bandas existirá, se e somente se, houver conservação de energia e momento.

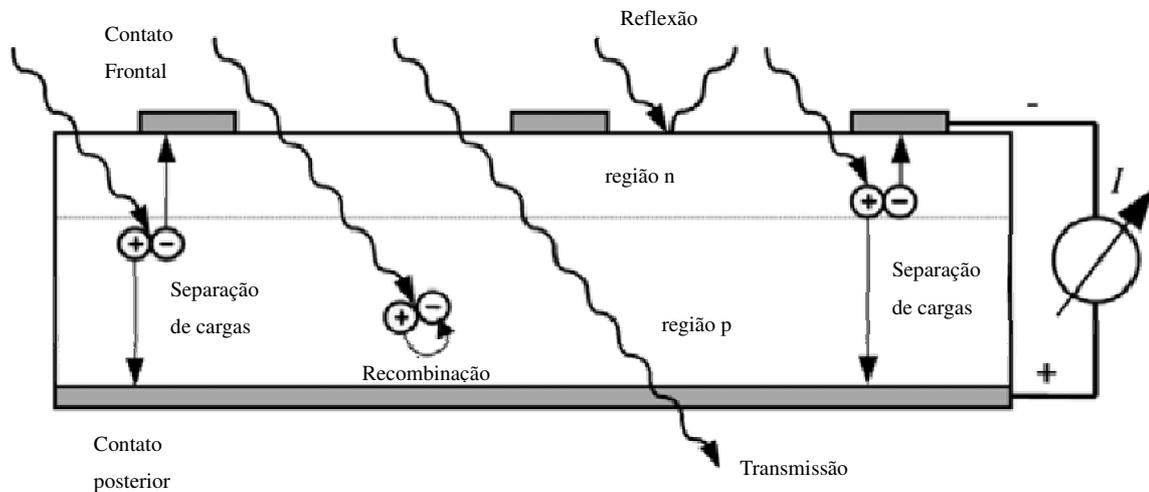
Figura 3.21 – Processo de absorção por transição (a) direta e (b) indireta.



Fonte.: Semicondutores: Diodo laser (LUIS, 2014, com adaptações).

É interessante notar que nem todos os fótons com energia próximo do band gap são convertidos em eletricidade. Parte da luz pode ser refletida e parte transmitida, além da ocorrência do processo no qual um elétron passa por uma transição da banda de condução de volta para a de valência para aniquilar um par elétron-buraco que é chamado recombinação (Figura 3.22). Este processo de recombinação é muito mais presente para um semiconductor de faixa de banda direta do que para um semiconductor de intervalo de banda indireta, onde o processo deve ser mediado por um fonôn.

Figura 3.22 – Processos em célula solar irradiada



Fonte: Understanding renewable energy system (QUASCHNING, 2005, com adaptações).

Ainda da Figura 3.22, o tempo de vida útil do transportador de carga é definido como o tempo médio que leva para que os portadores de carga se recombinem. E o comprimento de difusão do elétron é a distância média que esses portadores viajam antes de se recombinarem.

Outra característica importante nos sólidos semicondutores é o nível de Fermi (NF). O NF é definido como nível ao qual acima não há estados ocupados à temperatura de 0 K e o seu conceito é útil para entender a condutividade elétrica dos semicondutores. Assim, o NF é definido como a energia medida a partir de um referencial, para a qual a probabilidade de um dado nível eletrônico de energia conter elétrons é $\frac{1}{2}$ (KITTEL, 1962). Desta forma, para que ocorra condução é necessário que o elétron na banda de valência seja promovido à banda de condução e a equação que governa a probabilidade de ocupação de um dado estado de energia permitida é dada pela função distribuição de Fermi-Dirac:

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \quad (3.22)$$

Onde E_F é a Energia de Fermi, a energia do elétron mais energético à temperatura 0K.

Em alguns casos, a adição de pequenas quantidades de átomos no semicondutor denominadas de dopagem tem efeitos sobre a condutividade elétrica devido à interação com as bandas de energias. A dopagem é um processo útil que pode servir para alterar o tamanho e a orientação de grãos, propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos materiais (CRONEMEYER; GILLO, 1951). A dopagem com átomos com mais elétrons que o

semicondutor gera é do tipo n e a com menos é do tipo p (COUTINHO, 2014; CRONEMEYER; GILLES, 1951).

Nos semicondutores do “tipo n” o nível de Fermi está mais próximo da banda de condução facilitando a passagem de elétrons entre os níveis de energia. Já nos semicondutores do “tipo p” este nível está mais próximo da banda de valência facilitando o surgimento de portadores de cargas positivas (CRONEMEYER; GILLES, 1951).

A densidade de probabilidade de encontrarmos elétrons de condução, n , em semicondutores intrínsecos em equilíbrio térmico a uma determinada temperatura sem excitações externas, tal como luz ou campo elétrico é dada por:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E)P(E)dE \quad (3.23)$$

onde, $N(E)$ é o número de estados na banda de condução e $P(E)$ é a probabilidade de ocupação destes estados. Por meio da integral de Fermi-Dirac e estatísticas de Boltzmann, n pode ser escrito como:

$$n = N_C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} \quad (3.24)$$

onde, N_C é a densidade efetiva de estados na banda de condução.

De forma similar, a densidade de buracos na banda de valência pode ser escrito como:

$$p = N_V e^{\frac{-(E_F - E_V)}{kT}} \quad (3.25)$$

onde, N_V é a densidade efetiva de estados na banda de valência.

Dessa maneira, a junção PN é parte mais importante para a formação de células fotovoltaicas e para a geração de eletricidade a partir da absorção da luz. Na montagem de uma célula solar, o semicondutor tipo N , possui excesso de elétrons livres, enquanto o semicondutor do tipo P possui deficiência ou excesso de portadores positivos (lacunas). Ao colocar em contato as faces do tipo N e P , ocorre a tendência de equilíbrio entre a concentração desses portadores próximos da junção. Assim, na vizinhança da junção PN um dipolo é formado, constituído de doadores do lado N , íons positivos, e de aceitadores do lado P , íons negativos. Se a junção for exposta à luz, com energia maior que o band gap, ocorrerá à

formação de pares elétrons-lacunas, havendo aceleração e separação de cargas onde o campo é diferente de zero, produzindo uma corrente através da junção. Surge então uma diferença de potencial, que é o efeito fotovoltaico. Através de um condutor externo liga-se a parte positiva a negativa e gera-se um fluxo de elétrons (Figura 3.7).

3.4.1 Dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) na forma nanoestruturada tem atraído bastante interesse em várias áreas de pesquisas da engenharia e ciência dos materiais por possibilitar uma vasta gama de aplicações na indústria em geral. Essas aplicações são baseadas nas propriedades elétricas e óticas do TiO_2 , que é um semiconductor com gap de energia na região ultravioleta (BARBÉ *et al.*, 2005; BRANDÃO, 1997; HURUM *et al.*, 2003; SEDGHI; MIANKUSHKI, 2012).

A presença de impurezas e defeitos em cristais do TiO_2 confere ao material propriedades distintas das apresentadas em materiais puros e estequiométricos. Esses defeitos são facilmente induzidos através de tratamentos em atmosfera redutora, que produzem vacâncias de oxigênio intersticial (BRANDÃO, 1997). Estudos comprovam que tratamentos térmicos de monocristais de anatásio e rutilo mostraram mudanças significativas nos espectros de absorção, como o aparecimento de uma banda larga de absorção (BARBÉ *et al.*, 1997; BRANDÃO, 1997).

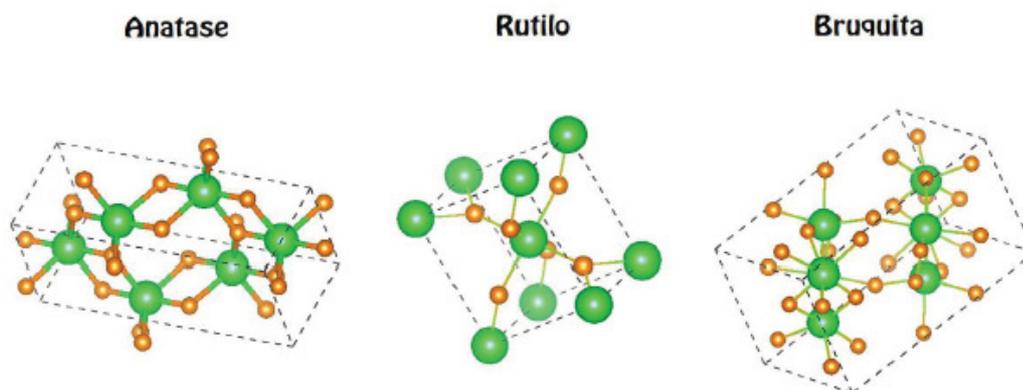
O TiO_2 pode ser encontrado na natureza sob a forma de três diferentes polimorfos: a rutilo ($E_g = 3,0$ eV), anatase ($E_g = 3,2$ eV) e a broquita ($E_g = 3,5$ eV) (Figura 3.23) (BRANDÃO, 1997; HURUM *et al.*, 2003). Esses valores de band-gap (E_g) indicam que os elétrons fotogerados da taxa de recombinação entre os pares elétrons-buracos serão menores para as células solares que usem rutilo ($E_g = 3,0$ eV) e maiores para as que usam broquita ($E_g = 3,5$ eV) (ETACHERI *et al.*, 2015). Na literatura é consensual que a melhor fase cristalina do TiO_2 para a construção de células solares sensibilizadas por corantes é a anatase (SANTULLI *et al.*, 2011). Na qual apresenta boa capacidade dos corantes se ligarem a ela, com uma estrutura de fases tetragonal e orientação dominantes das faces (101) (Figura 3.23), dado que esta orientação apresenta menor área superficial e mais fácil o corante se liga a ela. Apesar do rutilo possuir também uma estrutura de fase tetragonal, porém tem como orientação dominante os planos (110), o que dificulta a absorção do corante e apresenta um baixo transporte de elétrons (MAGNE *et al.*, 2012). Já a fase broquita consiste de pequenos oligômeros, com alta taxa de condensação ao longo da cadeia do octaedro, com uma estrutura ortorrômbica e com planos dominante mais estável em (121) e forte tendência de aglomerados

entre os grãos em comparação a anatase e a rutilo, com diminuição da área superficial do filme e menor a eficiência da célula solar (CHEN; MAO, 2007; REYES-CORONADO *et al.*, 2008).

A fase termodinamicamente mais estável é a rutilo, normalmente com partículas maiores do que 35 nm e com comprimentos de onda de excitação na região do visível de 410 nm (ETACHERI *et al.*, 2015; YAMAKATA; VEQUIZO, 2019). Por outro lado, a fase rutilo apresenta uma atividade fotocatalítica menor do que a anatase (ETACHERI *et al.*, 2015). E surpreendentemente, a fase broquita apresenta reações fotocatalíticas superiores a anatase e a rutilo, porém é a mais difícil de ser sintetizada, apresenta pouca aplicabilidade e alto custo de produção (BRIGHAM; MEYER, 2014; VITORETI *et al.*, 2017).

Nas fases rutilo e anatase, o TiO_2 puro e estequiométrico, apresenta alto índice de refração, cerca de 2,55 e 2,73 respectivamente (ETACHERI *et al.*, 2011; HURUM *et al.*, 2003). Essa propriedade, em conjunto com partículas medindo aproximadamente metade do tamanho do comprimento da onda a ser espalhado, faz com que mais de 95% da luz visível incidente nesse material seja refletida, o que o torna o principal pigmento branco utilizado em tintas (ALFRED; WANG, 1994; HURUM *et al.*, 2003).

Figura 3.23 – Estrutura do cristal do TiO_2 fase anatase.



Fonte.: Aplicação de dióxido de titânio em células solares (VITORETI *et al.*, 2017).

Apesar da aparente superioridade em relação performance da fase anatase existe uma mistura comercial de anatase e de rutilo que consegue em muitos casos rendimentos fotocatalíticos superiores em comparação ao TiO_2 fase 100% anatase. Essa mistura é comercialmente conhecida como P25 (AEROXIDE TiO_2 P25), trata-se de uma mistura de cerca de 70% anatase e 30% rutilo (CRONEMEYER; GILLO, 1951; SOBRINHO, 2017).

Muito do sucesso do P25 é devido à morfologia do filme que é possível produzir com este pó. Em que apresentam distribuição homogênea das partículas no filme criado com a presença de grandes aglomerados que criam fenômenos de retenção de luz e filmes com 10 micrômetros de espessura sem a necessidade de usar aglomerantes (ARCHER; NOZIK, 2006; HE *et al.*, 2015; SANTULLI *et al.*, 2011).

Apesar de todo o sucesso do P25, esse material apresenta valores elevados para aquisição em comparação ao TiO₂ puro (100 % anatase). Para contornar essa problemática e produzir células solares de baixo custo, surgiu a necessidade de produzir um semicondutor híbrido: formado através do TiO₂ puro (fase anatase) juntamente com um material de origem orgânica e abundante na natureza. E a lignina segue esses critérios, é de origem orgânica e encontra-se abundantemente na natureza.

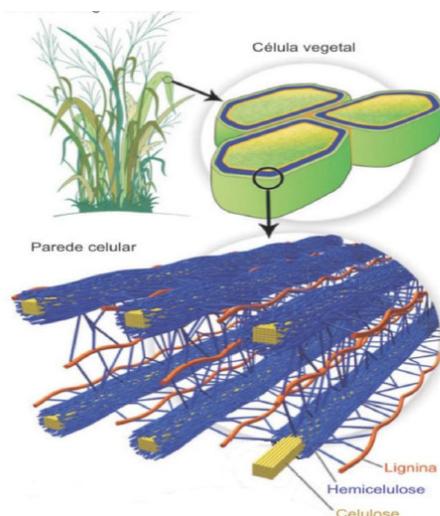
Nesse sentido, na literatura já foi possível encontrar a formação de um semicondutor híbrido composto por: TiO₂/lignina depositados nos fotoanodos das CSSC através da técnica doctor blade (bastão de vidro) (HO; LIN; WANG, 2015; MOHAMAD, 2016). E os resultados indicaram eficiência na conversão da energia solar em elétrica de 2,95% e 2,30% respectivamente (HO; LIN; WANG, 2015; MOHAMAD, 2016). É importante frisar que a lignina utilizada para formar um semicondutor híbrido com o TiO₂ foi modificada através da inserção de grupos sulfônicos em sua estrutura, conhecidos como lignossulfonatos (HO; LIN; WANG, 2015; MOHAMAD, 2016). Todo esse progresso da lignina nas CSSC está associado a sua alta capacidade de aumentar a área de adsorção da solução eletrolítica nos poros dos semicondutores, de modo a aumentar interação com os elementos receptores e doadores de elétrons com uma maior eficiência da célula solar (ASSIM *et al.*, 2014).

Desse modo, um desenvolvimento pioneiro foi utilizado nessa pesquisa: a incorporação da lignina kraft na matriz do TiO₂ sem a modificação da sua estrutura através de grupos sulfônicos, formando filmes finos híbridos de TiO₂/lignina em porcentagens de 5, 10 e 15% depositados nos fotoanodos das CSSC por meio da técnica de spin coating.

3.5 Lignina

A constituição da parede celular é composta por: celulose, hemicelulose e a lignina, responsável por unir a hemicelulose à celulose (Figura 3.24). A palavra lignina vem do latim *lignum* que significa madeira (SOBRINHO, 2017). É o segundo polímero natural mais abundante da Terra depois da celulose, apresenta estrutura amorfa e é compreendido por três unidades básicas de fenilpropano que são: siringila (S), guaiacila (G) e p-hidroxifenila (H) (Figura 3.25) (KASETSART, 2010; SOBRINHO, 2017).

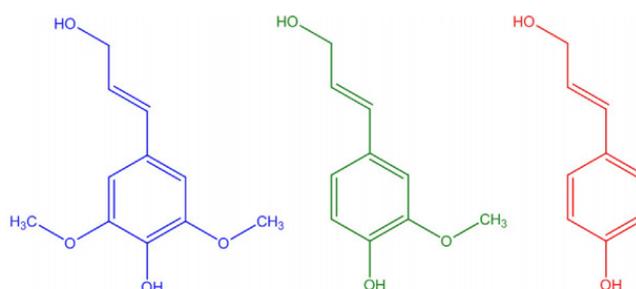
Figura 3.24 – Constituição de uma fibra vegetal



Fonte.: Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol (SANTOS *et al.*, 2012).

Figura 3.25 – Estrutura básica da lignina.

(a) siringila, (b) guaiacila, (c) *p*-Hidroxifenila



Fonte.: Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol (SANTOS *et al.*, 2012).

A lignina apresenta uma estrutura complexa e varia com o tipo da espécie vegetal, da localização morfológica na parede celular, idade da planta, estação do ano e do estágio de desenvolvimento do tecido celular (KASETSART, 2010; PINHEIRO, 2014).

Atualmente a maior parte da lignina é obtida em biorefinarias e na indústria de papel como um subproduto do processo de polpação da madeira (BRIGHAM; MEYER, 2014; ETACHERI *et al.*, 2011; VITORETI *et al.*, 2017). O processo de polpação tem o objetivo de quebrar a matriz da hemicelulose e lignina para assim ter acesso à celulose e no final obtêm-se uma polpa rica em celulose e um líquido rico em lignina degradada (SILVA *et al.*, 2013).

As excelentes características que a lignina possui a tornam um precursor para uma ampla variedade de produtos, que necessitam de estabilidade térmica, devido à presença de anéis aromáticos, fácil preparação de enxertos de copolímeros, influenciado através da

presença de grupos funcionais reativos. Além de ser insolúvel em água (hidrofóbico) e de possuir enorme potencial para transformações químicas para formação de novos produtos (HURUM *et al.*, 2003).

Para a conversão da biomassa em produtos de alto valor agregado são utilizados no geral os seguintes processos para extração da lignina: (i) processo Kraft, (ii) polpação sulfito, (iii) polpação soda e (iv) organosolv. A maior parte da lignina produzida mundialmente vem do processo Kraft, em que se utiliza sulfeto de sódio e hidróxido de sódio para cozimento da biomassa em temperaturas de 150 a 170°C (SANTOS *et al.*, 2012; VITORETI *et al.*, 2017). O processo de polpação sulfito, a matéria-prima lignocelulósica reage com uma mistura de dióxido de enxofre e um sal de sulfito (de sódio, cálcio, magnésio ou de amônio), em temperaturas de 80 e 145°C. O processo causa clivagem das ligações α -éter e β -éter da lignina catalisada pelo ácido sulfuroso e produzindo lignossulfonatos de sódio, cálcio, amônio ou magnésio (PINHEIRO, 2014).

O processo de polpação soda utiliza uma mistura de soda/antraquinona que ocasiona a quebra das ligações β -O-4 da lignina (SANTOS *et al.*, 2012). O método organosolv se caracteriza por utilizar solventes orgânicos para clivagem das ligações éter da lignina. Ácido acético, ou etanol, diluído em água que são comumente usados e às vezes é adicionado um catalisador, podendo ser HCl ou H₂SO₄ em concentrações baixas (BARBÉ *et al.*, 1997; SANTOS *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2013).

No presente trabalho para a formação de um semicondutor híbrido de TiO₂/lignina com aplicação nos fotoanodos das CSSC, utilizou-se a lignina extraída por meio do processo Kraft adquirida da empresa Suzano. Portanto, esse projeto de pesquisa visa a introdução da lignina em diferentes proporções (5, 10 e 15%) na matriz do TiO₂ (99% fase anatase), para formar um semicondutor híbrido com aplicações nos fotoanodos das células solares sensibilizada por corante (CSSC) que representam uma fonte potencial ambientalmente sustentável e econômica.

4 CONSTRUÇÃO E TESTE DE UM EQUIPAMENTO DE SPIN COATER PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS EM CSSC.

4.1 Introdução

O avanço da nanotecnologia e da nanociência possibilitou surgimento de componentes eletrônicos cada vez mais miniaturizados e funcionais, fabricados através da aplicação de filmes finos. As técnicas para deposição desses filmes são diversas, spray pyrolysis (NUNES *et al.*, 2018), dip coating (TAKAHASHI *et al.*, 1997), doctor blad (KIM; RHO; KANG, 2011), e com destaque o processo de spin coating (CHEN; KOSHY; SORRELL, 2016). Esses métodos compartilham um potencial em comum para aplicação nos vários setores industriais com benefícios tecnológicos e econômicos.

Spin coating é uma técnica em que uma solução é gotejada sobre um substrato em um movimento de rotação, onde há o controle dos parâmetros: velocidade, aceleração, tempo de rotação e viscosidade da solução. No momento da deposição ocorre a evaporação dos solventes mais voláteis, iniciados através do contato com a umidade ou o ar ambiente, de modo a acelerar os processos de hidrólises e condensação (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009).

Os equipamentos de spin coater são amplamente utilizados para formação de películas finas de espessura uniforme da ordem do micrômetro (μm) até o nanômetro (nm) (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009), com aplicações para fabricação de diversos dispositivos: filmes finos de transistores (CHOI; SHIRAHATA; MASUDA, 2020; REN *et al.*, 2019), sensores de gás (JAIWAL *et al.*, 2020; SHINDE *et al.*, 2020), supercapacitores (KALIARAJ; RAMADOSS, 2020; KUMAR *et al.*, 2019), diodos emissores de luz (QUE; UDDIN; HU, 2006; YU *et al.*, 2017) e para a fabricação dos filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) depositados em substratos, vidros condutores transparentes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou óxido de estanho dopado com índio (ITO), para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) (BISWAS *et al.*, 2016; SADIKIN *et al.*, 2017; WAGH; ROY; PATIL, 2017).

O TiO_2 , um material semicondutor de gap largo, é o material tradicional da CSSC e tem a função de capturar os elétrons oriundos da oxidação do corante por meio da absorção da luz solar e de transportá-lo através da sua banda de condução para o vidro condutor, com a transferência dos elétrons para o circuito externo (ZHAO *et al.*, 2018). Além de apresentar excelente transmitância na região do visível, sendo um dos semicondutores mais utilizados nos centros de pesquisa em energia solar fotovoltaica.

O desenvolvimento de eletrodos a base do TiO_2 usando a técnica de deposição por spin coating tem potencial para fazer com que as CSSC apresentem-se como uma alternativa comercialmente viável em contraponto as células solares fotovoltaicas de silício. Por exemplo, através desse método de deposição dos filmes finos de TiO_2 nos eletrodos das CSSC, foi possível encontrar eficiências de 5,62% (WAGH; ROY; PATIL, 2017), 6,35% (YIN *et al.*, 2020), e 6,4% (ZHAO *et al.*, 2018).

Spin coating é uma técnica simples, fácil aplicação, formação de filmes homogêneos de espessura reduzida, deposição em baixas temperaturas, redução dos custos de fabricação e a da utilização de substratos poliméricos flexíveis (AGUILAR; LÓPEZ, 2011; BOMSIDE; MACOSKO; SCRIVEN, 1989; EMSLIE; BONNER; PECK, 1958; KIM *et al.*, 2020; YONKOSKI; SOANE, 1992). No entanto, os equipamentos de spin coater comerciais apresentam altos valores agregado para aquisição por apresentar elementos como: controle de aceleração, rotação, velocidade e tempo de funcionamento que são programados por circuitos eletrônicos.

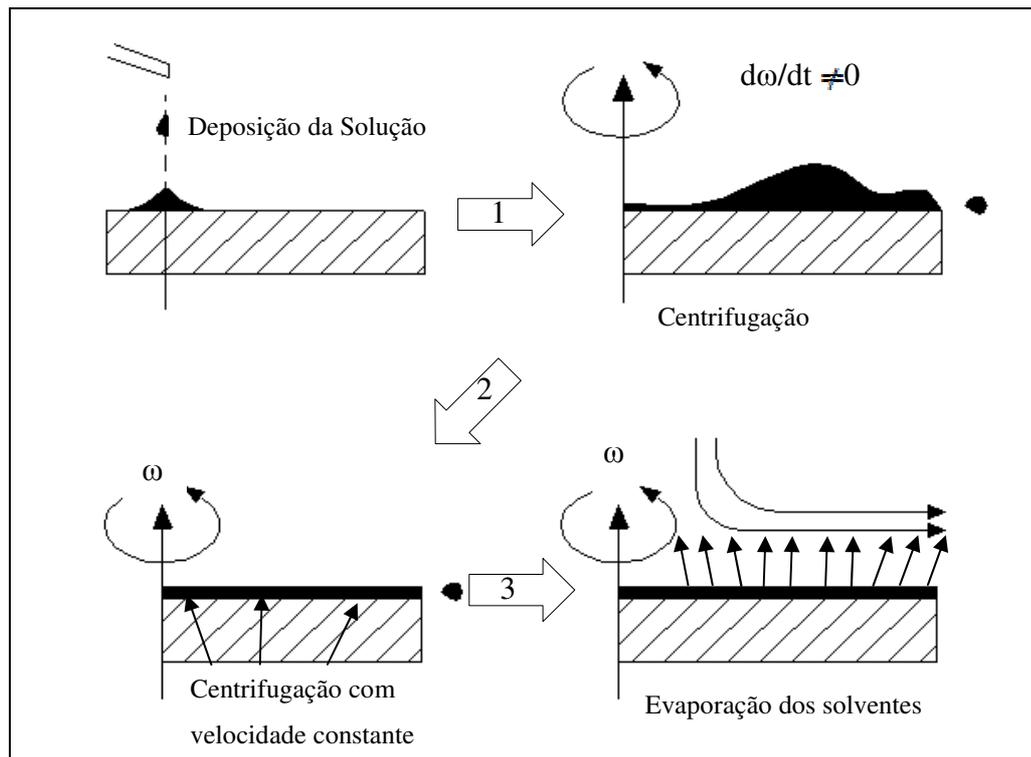
É neste contexto, que o presente trabalho apresentou o desenvolvimento e testes de um equipamento de spin coater para deposição de filmes finos de TiO_2 sobre substratos condutores de FTO para aplicação em CSSC, com a utilização de componentes de materiais alternativos para a fabricação do equipamento. Para o efetivo controle da espessura do filme, um programa desenvolvido na linguagem C# sharp permitiu controlar a velocidade angular (ω) de forma eficiente e interativa via porta serial do computador, com a consequente eliminação de componentes eletrônicos utilizados atualmente no spin coater comercial. Outro ponto de destaque foi o desenvolvimento de uma porta substrato que permitiu fixar o substrato sem a necessidade de fitas adesivas ou bomba de vácuo.

Um dos objetivos desse trabalho foi o desenvolvimento de um equipamento simples de spin coater com um custo acessível para a produção de eletrodos a base de TiO_2 e aplicação em CSSC. Para validação, as CSSC foram montadas com dois diferentes fotoanodos. O primeiro de camada simples, comercial (Solaronix), formado pelo FTO e TiO_2 transparente depositado por screen print. O segundo, de camada dupla, composta por uma camada do TiO_2 transparente (comercial) e uma camada do TiO_2 depositada por spin coating sobre o TiO_2 (transparente). As CSSC foram caracterizadas eletricamente através das curvas de densidade de corrente (J_{SC}) versus voltagem (V) para determinação da eficiência da célula solar (CS).

4.2 Processo de spin coating

O processo spin coating é basicamente um procedimento para depositar filmes finos uniforme em substratos planos. O seu processo consiste de vários estágios distintos: 1) A solução é depositada sobre o substrato que inicialmente pode estar em repouso ou em rotação. Após a deposição, o substrato é acelerado e através da força centrífuga obtida por meio da rotação, o fluido é disperso radialmente em direção à borda (TYONA, 2013; UKLISTYI *et al.*, 1976). 2) A velocidade é mantida constante, com o equilíbrio entre a força centrífuga e a força viscosa para formação do filme homogêneo. 3) Por fim, o substrato é mantido na velocidade constante de rotação máxima para a evaporação dos solventes ainda presentes (Figura 4.1) (TYONA, 2013; UKLISTYI *et al.*, 1976). Além de manter o equilíbrio entre as forças, a velocidade constante mantém também a taxa de evaporação constante, fator importante do processo para formação de um filme homogêneo (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009).

Figure 4.1 – Estágios do processo de deposição por spin coating.



Fonte.: Low cost instrumentation for spin-coating deposition of thin films in an undergraduate laboratory (AGUILAR; LÓPEZ, 2011).

Diversos outros parâmetros são importantes também para o processo: velocidade final de rotação (ω), aceleração angular de rotação (α), viscosidade do fluido (η), tempo de rotação (t) e concentração da solução (C) (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009).

Os parâmetros mencionados anteriormente são úteis para modelar ou mapear os

processos de spin coating que envolvem modelos analíticos com expressões matemáticas sofisticadas e que para seu modelamento devem-se seguir algumas premissas:

- 1 Despreza-se o efeito da gravidade, da força de Coriolis, da evaporação dos solventes;
- 2 Considera-se que o fluído é Newtoniano e incompressível;
- 3 O fluxo é radialmente simétrico;
- 4 Viscosidade e densidade são constantes;
- 5 Aplica-se a equação da continuidade do movimento e das coordenadas polares cilíndricas.

Baseado nessas premissas e que durante a formação do filme homogêneo a velocidade angular é mantida constante, com a igualdade entre a força viscosa e a centrífuga obtêm-se a (Equação 4.1)(EMSLIE; BONNER; PECK, 1958; TYONA, 2013).

$$-\eta\left(\frac{d^2v}{dz^2}\right) = \rho\omega^2 r \quad (4.1)$$

η = viscosidade absoluta;

ρ = densidade do fluído;

v = velocidade na direção radial (r);

ω = velocidade angular de rotação.

Ao analisar as condições de fronteiras na superfície do substrato ($z=0$) em que $v=0$,

$\frac{\partial v}{\partial z} = 0$ e na superfície do líquido depositado ($z=h$) com a existência da força viscosa e através

da integração da equação 4.1 com os limites declarados obtêm-se a velocidade linear na superfície do líquido (Equação 4.2).

$$v = \frac{1}{\eta} \left(-\frac{1}{2} \rho\omega^2 r z^2 + \rho\omega^2 r h z \right) \quad (4.2)$$

E que o fluxo radial, q , por unidade de comprimento da circunferência é dado por:

$$q = \int_0^h v(z) dz = \frac{\rho\omega^2 r z h^3}{3\eta} \quad (4.3)$$

A equação da continuidade é utilizada para obter a diferencial de h .

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{r} \left(\frac{\partial(rq)}{\partial r} \right) = -K \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r} (r^2 h^3) \quad (4.4)$$

Em que, $K = \frac{\partial\omega^2}{3\eta}$

O resultado da equação 4.4 considera uma solução que relaciona h com o tempo. Assim,

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -2Kh^3 + 3Krh^2 \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right) \quad (4.5)$$

Desse modo, ao considerar um filme uniforme no início, h é independente de r e

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial r} &= 0 \text{ então,} \\ \frac{\partial h}{\partial t} &= -2Kh^3 \end{aligned} \quad (4.6)$$

E com a separação de variáveis têm a taxa de redução da espessura do filme:

$$\frac{\partial h}{h^3} = -2K\partial t \quad (4.7)$$

Integrando ambos os lados da equação 4.7 com os limites em $t=0, h=h_0$ e em $t, h=ht$.

Assim,

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + 4Kh_0^2 t}} = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4h_0^2 \rho w^2 t}{3\eta}}} \quad (4.8)$$

Em que h_0 representa a espessura inicial do filme no tempo t igual à zero. No entanto, esse significado não faz sentido por que no início da centrifugação a solução é instável. Outra observação importante é que para longos períodos de tempo, elevadas quantidades de soluções depositadas no substrato não afetam a espessura final do filme. Além do mais, h é proporcional para o inverso da raiz quadrada do tempo, com a redução da espessura com o aumento da velocidade angular (Equação 4.9) (TYONA, 2013; UKLISTYI *et al.*, 1976).

$$h = \frac{\sqrt{3\eta}}{2w} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (4.9)$$

A equação 4.9 está de acordo com as primeiras investigações teóricas do processo que consideraram a deposição de fluidos Newtonianos em substratos planos e no final foi possível verifica que espessura do filme está relacionada com a velocidade angular (ω) e por um fator

$$\frac{1}{\sqrt{t}} \text{ (EMSLIE; BONNER; PECK, 1958).}$$

4.3 Projeto conceitual e construtivo do Spin Coater

4.3.1 Especificações Técnicas

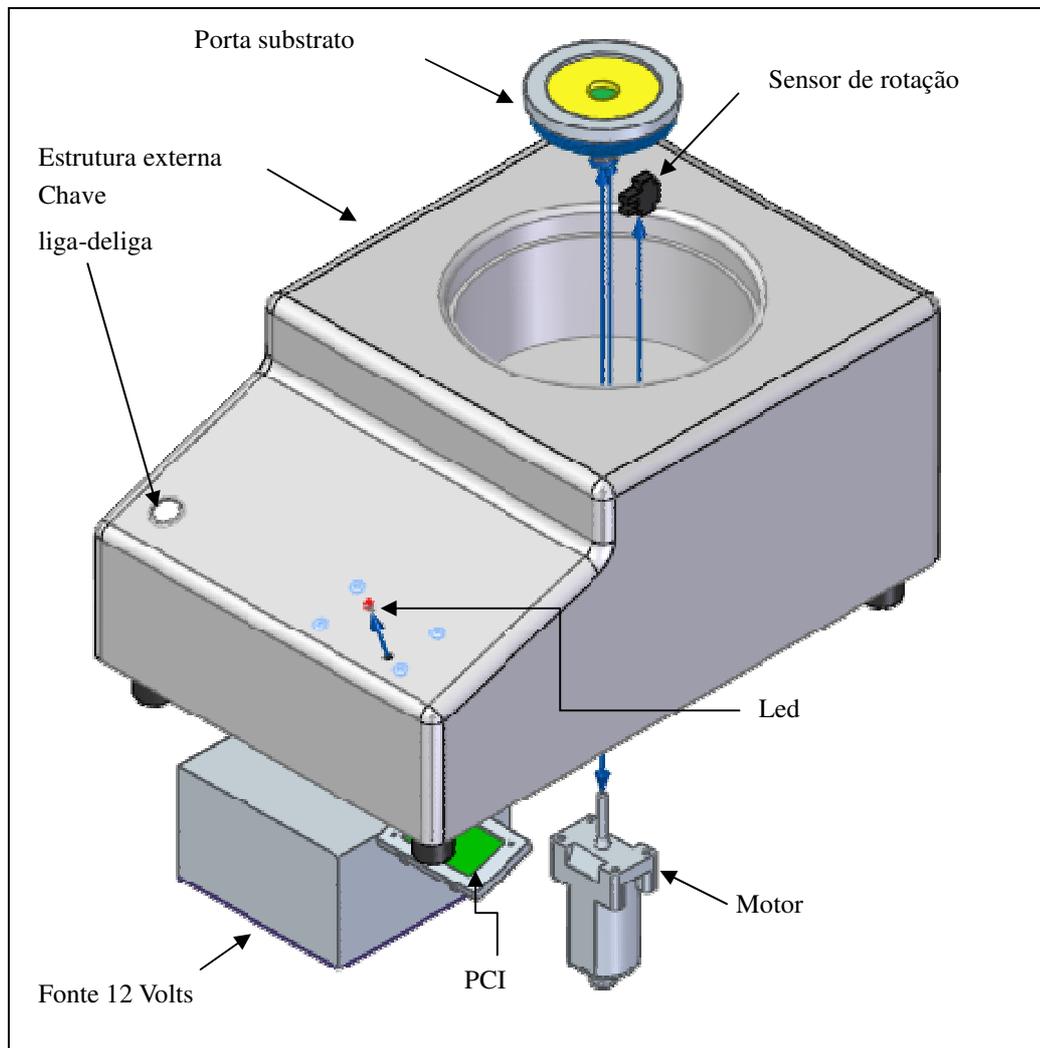
O entendimento dos modelos matemáticos do spin coating são extremamente uteis para compreender com detalhes todas as variáveis envolvidas no processo e para o desenvolvimento de equipamentos de spin coater que apresentem uma maior eficiência na

deposição dos filmes (Equações 4.1 - 4.9).

Deve-se considerar que: a rotação é um fator que afeta diretamente a espessura e a homogeneidade do filme (TYONA, 2013; UKLISTYI *et al.*, 1976). O motor deve apresentar torque suficiente para rotacionar o substrato juntamente com a solução depositada e garantir a eficiência do processo; o equipamento deve ser livre de vibrações para evitar filmes não homogêneos e por fim, a máquina desenvolvida deve apresentar baixo custo de fabricação para deposição de filmes finos.

Após o entendimento dos possíveis riscos e da modelagem 3d dos componentes, iniciaram-se os detalhes construtivos das peças. A primeira peça a ser construída foi a estrutura do aparelho, confeccionada em chapa de poliestireno nas dimensões 300 x 400 x 200 mm e espessura de 4,0mm. Este componente apresentou a função de sustentação do motor, porta substrato, placa eletrônica, fonte de alimentação e dos cabos para conexão com a rede externa Figura 4.2.

Figura 4.2 – Modelo 3d do spin coater desenvolvido.



Fonte.: O autor.

No corpo central do equipamento foi acoplado um motor de corrente contínua utilizado para o levantamento e abaixamento elétrico dos vidros das portas dos veículos automotores, adquiridos em locais para vendas de materiais alternativos (Figura 4.3a). Estes motores apresentam elevados torques (12 N.m) (KUMAR R.; KUMAR A., 2013), além de altas rotações, aproximadamente 5000 rotações por minuto (rpm), sem o sistema de engrenagens (Figura 4.3 b). Já com o sistema de engrenagem (Figura 4.3a) a rotação é bastante reduzida para evitar acidentes para os usuários tabela 4.1.

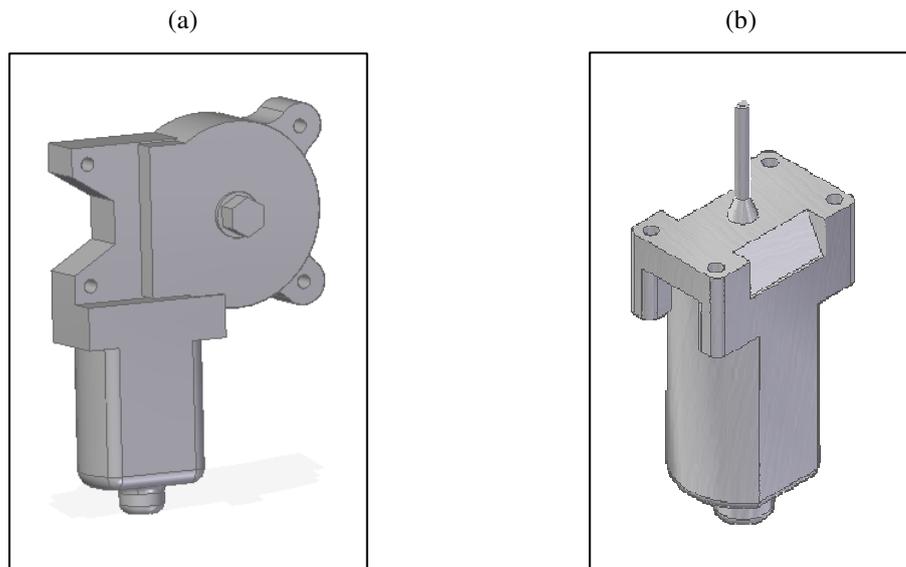
Tabela 4.1 – Dados do motor.

Parâmetros	Valor
Tensão do motor	12V
Máx. torque nominal	12 N.m
Corrente sem carga	2.8 ^a
Velocidade sem carga	(80 – 100) rpm
Corrente nominal	8 A

Fonte.: Design and hardware development of power window control mechanism using microcontroller (KUMAR R.; KUMAR A., 2013).

Para a sua utilização no spin coater foi retirado à engrenagem sem fim, também conhecida como coroa e torneado o eixo para retirada da rosca. Após a usinagem do eixo (Figura 4.3b), este foi acoplado na parte central do equipamento com 2 parafusos auto-atarraxante $\varnothing 3,5 \times 30$ mm para fixação.

Figure 4.3 – a) modelo 3d com o sistema de engrenamento e b) modelo 3d depois da usinagem.

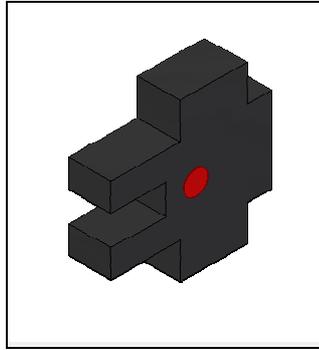


Fonte.: O próprio.

O controle de rotação do motor foi realizado através da comunicação via porta serial do computador com uma placa eletrônica desenvolvida, com a função de fazer o elo de comunicação entre o usuário, computador e o motor. O operador ao informar a rotação desejada, esta informação foi transmitida via porta serial do computador para a placa controladora que por sua vez envia um sinal para o motor e através de um sensor infravermelho (Figura 4.4) essa informação foi lida e corrigida por meio de um comando pwm. Além de fazer o controle de comunicação, o circuito integrado visou também fornecer

suporte elétrico para alimentar as bobinas do motor através de uma fonte de tensão conforme indicado no esquema elétrico figura 4.5.

Figura 4.4 – Sensor infravermelho.



Fonte.: O próprio.

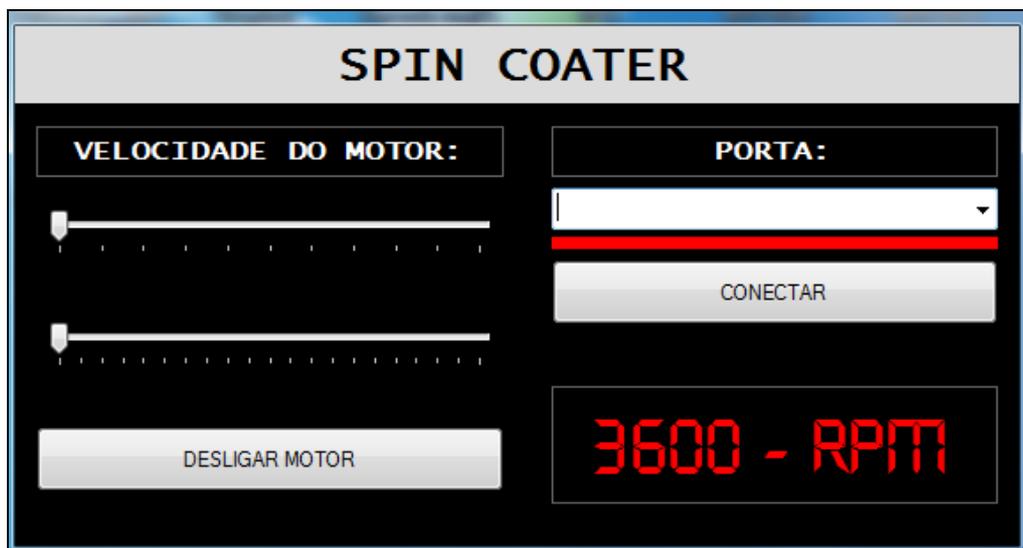
A alimentação de tensão do motor foi realizada por meio da adaptação de uma fonte obtida através de um computador que estava fora de uso. A sua utilização permitiu converter um sinal elétrico CA (corrente alternada) 220 Volts em sinal CC (corrente contínua) 12 Volts correspondente à tensão do motor.

Um LED foi fixado na parte superior direita do aparelho, a fim de orientar o usuário sobre o envio das informações à porta serial do computador e o funcionamento do equipamento. Assim, ao ligar o equipamento com a chave na posição ON, o motor envia um pulso elétrico ao LED. Do mesmo modo, ao enviar os dados de rotação através da porta serial do computador para o motor, o LED emite um pulso elétrico.

Um programa desenvolvido na linguagem C#(Sharp) permitiu o controle das informações de forma eficiente via porta serial do computador. O sistema desenvolvido com funções de repetições e laços possibilitou que os parâmetros pré-definidos possam ser informados pelo usuário de forma interativa. A Figura 4.6 representou o design do programa em uma única janela, em que foi possível fazer o ajuste grosso e fino da velocidade desejada.

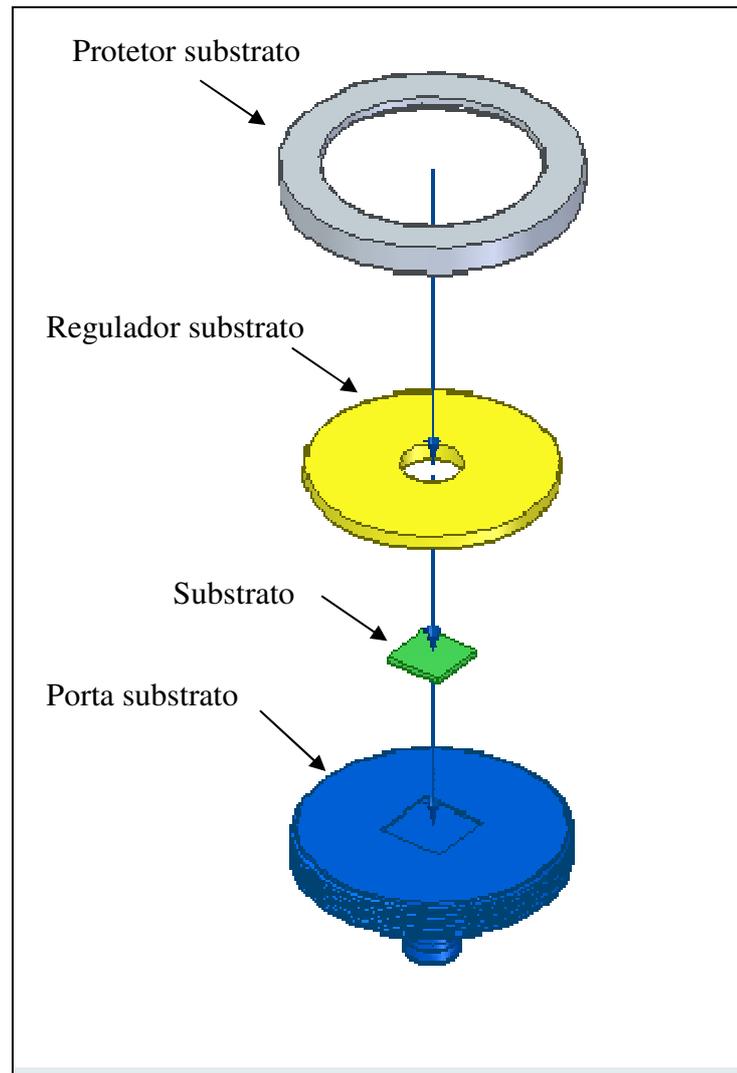
Outro diferencial deste projeto referiu-se ao porta substrato (Figura 4.7), com a inserção do substrato no equipamento sem a necessidade de bomba de vácuo ou a fixação de fitas adesivas. Além do mais, o desenvolvimento do software permitiu a eliminação de componentes eletrônicos com a consequente redução dos custos finais de fabricação do produto. A Figura 4.8 representou a vista explodida do spin coater e a tabela 4.2 apresenta-se a lista de todos os componentes utilizados para a montagem do equipamento, com as devidas especificações.

Figure 4.6 – Interface do programa desenvolvido para o spin coater.



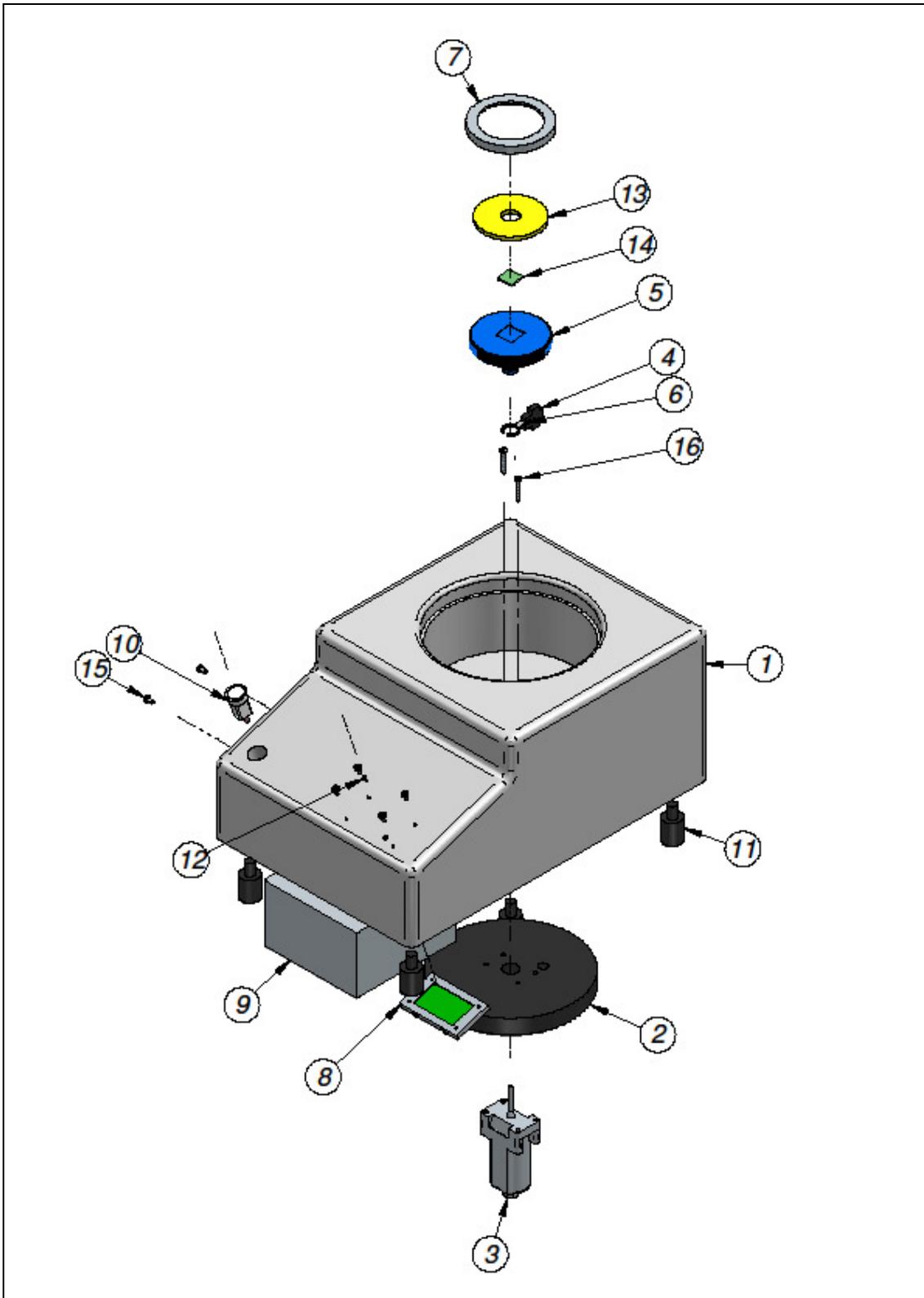
Fonte.: O próprio.

Figura 4.7 – Porta substrato



Fonte.: O próprio.

Figura 4.8 – Vista explodida.



Fonte.: O próprio.

Tabela 4.2 – Lista de componentes.

Item	Descrição	Material	Quantidade	Fabricante
1	Estrutura externa	Chapa de poliestireno # 4,0 mm	1	-
2	Anti-impacto motor	Acetato vinilo de etileno	1	-
3	Engine	-	1	Bosh
4	Sensor infravermelho	-	1	Sense eletrônica Ltda.
5	Porta substrato	Teflon	1	-
6	Marcador sensor	Polypropileno	1	-
7	Cobertura substrato	Polyamida	1	-
8	PCI	Phenolite	1	-
9	Fonte 12 Volts	-	1	-
10	Botão Liga-Desliga	Polypropylene	1	-
11	Suporte botão	Acetato vinilo de etileno	4	-
12	Led	-	1	-
13	Regulador substrato	Polyamida	1	-
14	Substrato	FTO	1	Solaronix
15	Parafuso auto-atarraxante Ø 3,5 x 15 mm	Aço sae 1020	6	-
16	Parafuso auto-atarraxante Ø 3,5 x 30 mm	Aço sae 1020	2	-

Fonte.: O próprio.

4.4 Procedimentos

4.4.1 Materiais

Todos os produtos químicos (Aldrich, Vetec e Dynamic) foram usados como recebidos sem purificação adicional nos processos. Os vidros comerciais de FTO (Solaronix) foram utilizados como substrato, com resistência média na superfície entre 20-30 Ω/m^2 e dimensões de 25 x 25 x 2 mm.

4.4.2 Preparação e deposição da solução de TiO_2

Uma solução foi preparada a partir da adição de 1,5g de pó TiO_2 (Aldrich) (99%), fase anatase e tamanho médio da partícula 21 nm em 2,5 ml ácido acético glacial (Vetec) (99,7%) e 0,5 ml de Triton X (Vetec) (99%). A solução foi submetida a uma agitação magnética por 30 minutos a temperatura ambiente.

Antes da deposição da solução, os substratos foram limpos em banho de ultrassom em acetona (Dynamic) (15 minutos), álcool isopropílico (Dynamic) (99,8%) (15 minutos) e água deionizada (15 minutos).

A solução de TiO_2 , 0,08 ml, foi depositada sobre o vidro condutor (FTO) em repouso

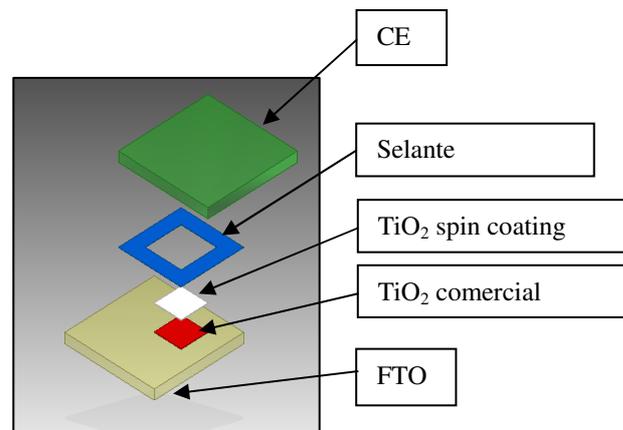
montado no porta substrato (Figura 4.7). Inicialmente o substrato foi rotacionado a 1800 (rpm) por 30 segundos e no final a 5000 (rpm) por 30 segundos para evaporação dos solventes ainda presentes, controle da espessura e homogeneidade final do filme. Após a deposição os vidros foram aquecidos em forno mufla a 450°C por 30 minutos a uma taxa de aquecimento de 10°C/minutos.

4.4.3 Montagem da célula solar sensibilizada por corante (CSSC)

As CSSC foram montadas em uma estrutura com dois diferentes fotoanodos (FA). O primeiro, formado pelo FTO e TiO₂ comercial (Solaronix), com apenas uma camada do TiO₂ depositado pela técnica doctor blad sobre o substrato. E o segundo, foi composto com a deposição da solução de TiO₂ preparadas conforme seção 4.2, sobre o primeiro através do spin coater desenvolvido, com a formação de camada dupla do TiO₂ figura 4.9. Ambas as células apresentaram área ativa de 0,25 cm².

Os FA foram imersos em uma solução de álcool isopropílico e corante N719 (Solaronix) (0.0003M) por um período de 24 horas. Em seguida os FA foram montados em estrutura sanduíche ao contra-eletrodo (CE) de platina (Pt) (Solaronix). Onde foram unidos e separados através de um polímero termoplástico (Surlyn@ 1702) e aquecidos a 60°C por 1 minuto. Entre o FA e o CE foi injetada uma solução eletrolítica com o par iodeto/triodeto NA-50 (Solaronix). A montagem dessas células é semelhante às células de Grätzell (CHANDIRAN *et al.*, 2014; GRÄTZEL, 2003; GRAETZEL *et al.*, 2012; ITO *et al.*, 2006).

Figura 4.9 – Célula TiO₂ depositado por spin coater desenvolvido.



Fonte.: O próprio.

4.5 Resultados e discussão

4.5.1 Determinação da velocidade (rpm)

Os testes iniciais foram conduzidos através de um tacômetro DT – 2234C S216605 com sensor, para a determinação e/ou validação das velocidades do spin coater. A Tabela 4.3 mostrou as velocidades medidas no equipamento através do tacômetro e as indicadas por meio do software. De posse desses dados foi possível constatar um erro percentual no máximo de 5% entre os valores medidos e os nominais (software).

Tabela 4.3 – Valores das rotações (rpm) obtidos do spin coater desenvolvido.

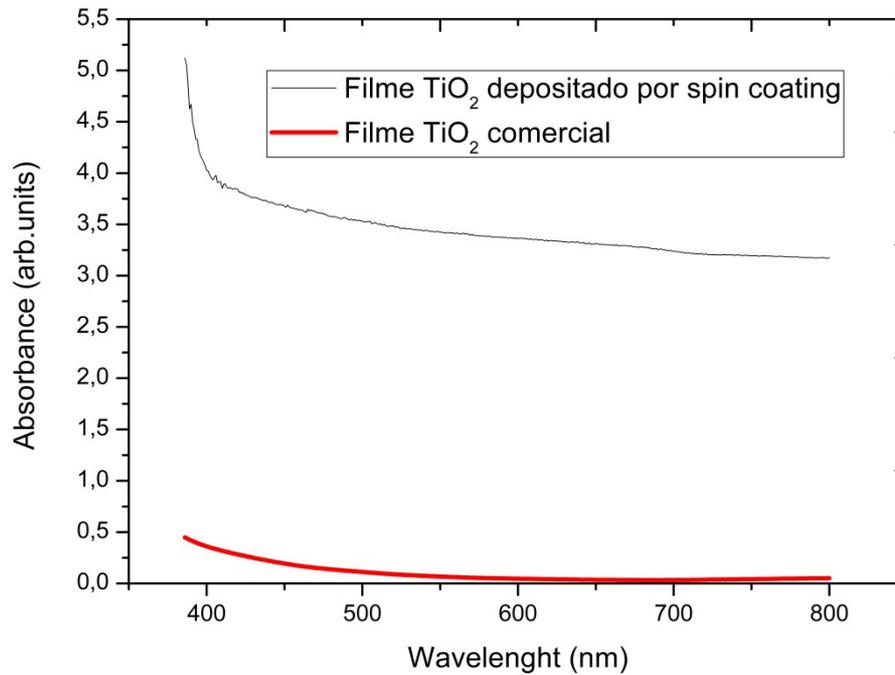
Valor nominal (software)	Medidas de velocidades (rpm)			
	1ª medida (rpm)	2ª medida (rpm)	3ª medida (rpm)	(Média ± 3) rpm
0	0	0	0	0
60	63,00	64,00	62,00	63,00
300	302,3	305,9	304,4	304,2
900	907,6	905,5	903,9	905,7
2520	2531	2535	2533	2533
3000	3034	3032	3030	3032
3300	3343	3347	3345	3345
3600	3615	3620	3618	3618
4140	4147	4143	4145	4145
4380	4381	4385	4383	4383
4500	4500	4503	4505	4504
5100	5115	5110	5101	5111

Fonte.: O próprio.

4.5.2 Caracterização óptica

Os espectros de absorção óptica dos filmes de TiO₂ depositados sobre o FTO transparente sem camada de TiO₂ foram realizados na temperatura ambiente em um espectrômetro Cary100 UV-Vis (UV-VIS), com o comprimento de onda variando entre 350 – 800 nm. A Figura 4.10 mostrou o coeficiente de absorção versus o comprimento de onda do filme de TiO₂ depositados em substratos condutores (FTO) através do equipamento desenvolvido. O filme depositado através da técnica de spin coating apresentou um coeficiente de absorção maior 5,12 (a.u) que o filme de TiO₂ comercial, 0,449 (a.u), depositado sobre o FTO. É importante mencionar que o espectro de absorção aumenta com o aumento da espessura do filme (SINGH *et al.*, 2012; TYAS *et al.*, 2017). Nota-se que a espessura e área superficial do TiO₂ pode influenciar no desempenho da CSSC (GRÄTZEL, 2003; ITO *et al.*, 2006).

Figura 4.10 – Espectro de absorbância do filme TiO₂ depositado através do spin coater desenvolvido versus TiO₂ comercial.



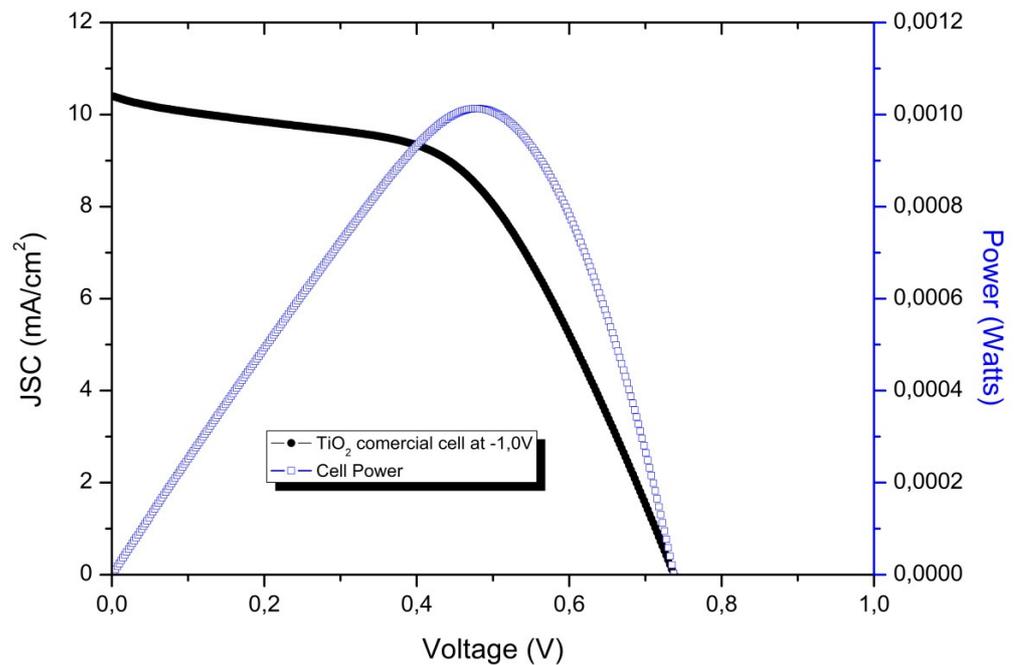
Fonte.: O próprio.

4.5.3 Caracterização elétrica da célula solar

As CSSC foram caracterizadas eletricamente usando potenciostato /galvanostato PGSTAT302N (Metrohm, Suíça) para obtenção de curvas densidade de corrente (J_{SC}) versus voltagem (V). As medidas J-V foram obtidas sob iluminação solar simulada com luz de LED com 100 mW/cm^2 . A caracterização das medidas J-V é um método para determinar a capacidade da CSSC em converter a luz solar em energia elétrica (JENG *et al.*, 2013; TYAS *et al.*, 2017).

A partir da curva característica J – V Figura 4.11 foi possível obter a corrente de curto circuito (I_{SC}) e o potencial de corte (V_{OC}). Além, da corrente máxima ($I_{m\acute{a}x}$), tensão máxima ($V_{m\acute{a}x}$), potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$) e com esses dados encontrou-se a eficiência da célula (equação 4.10) (GRÄTZEL, 2003; ITO *et al.*, 2006). Os resultados da curva característica J – V (figura 4.11) para a célula montada com o filme de TiO₂ comercial podem ser visualizados na Tabela 4.4.

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{inc.}} \quad (4.10)$$

Figura 4.11 – Curva $J_{SC} - V$ do filme de TiO_2 comercial.

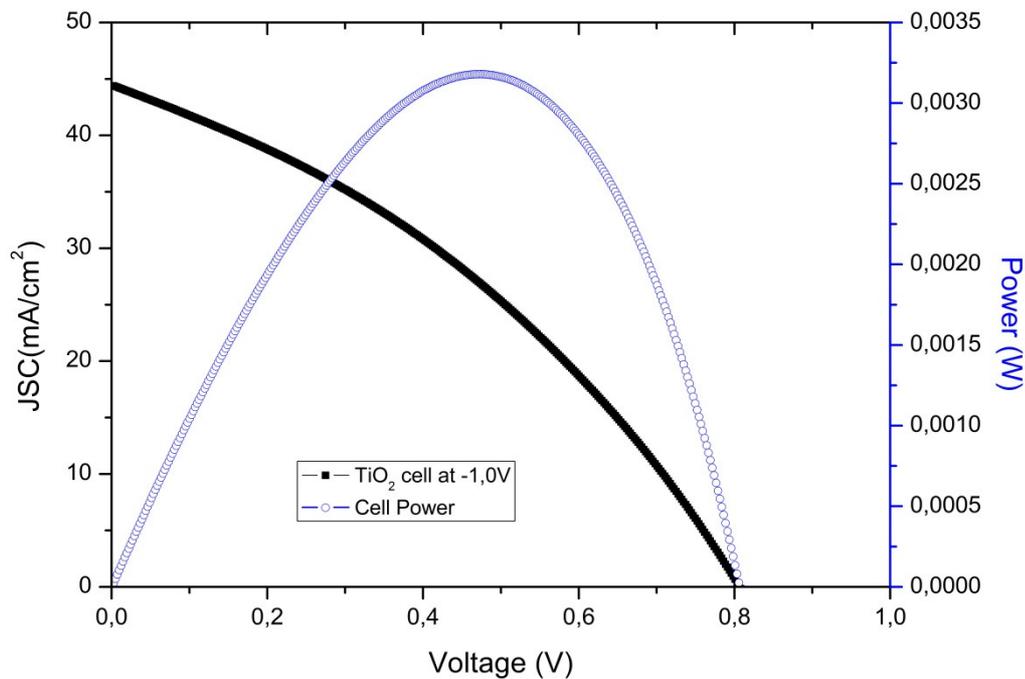
Fonte.: O próprio.

Tabela 4.4 - Parâmetros elétricos da célula de TiO_2 comercial.

J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	I_{SC} (mA)	$V_{m\acute{a}x}$ (V)	Potência máxima (W)	η (%)
10,39	0,7373	0,5292	10,39	0,4736	$1,012 \times 10^{-3}$	4,056

Fonte.: O próprio.

A Figura 4.12 representa a curva J-V para a CSSC montada com os filmes de TiO_2 em duas camadas. A primeira com o TiO_2 comercial e a segunda com o filme de TiO_2 preparado conforme seção 4.2 e depositados através do spin coater desenvolvido (Figura 4.8). Os dados da curva J-V podem ser visualizados na tabela 4.5.

Figura 4.12 – Curva J_{SC} – V do filme de TiO_2 depositados através do spin coater desenvolvido.

Fonte.: O próprio.

Tabela 4.5 – Parâmetros elétricos da célula de TiO_2 .

J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	I_{SC} (mA)	$V_{m\acute{a}x}$ (V)	Potência máxima (W)	η (%)
44,39	0,8056	0,3561	44,39	0,4736	$3,180 \times 10^{-3}$	12,74

Fonte.: O próprio.

Os resultados das eficiências das CSSC tabela 4.4 e 4.5 mostrou que a célula solar montada com a camada dupla do filme TiO_2 (doctor blad + spin coating) apresentou uma eficiência maior, $\eta = 12,74\%$, em relação a célula com única camada TiO_2 (doctor blad - comercial) $\eta = 4,056$. Esse aumento com a deposição do TiO_2 por spin coating ficou evidente que mais fótons foram capturados na superfície do TiO_2 , de modo a facilitar a conversão fotoelétrica com o conseqüente aumento da eficiência da célula solar (GRÄTZEL, 2003; GRAETZEL *et al.*, 2012; ITO *et al.*, 2006).

Foi possível constatar também que a eficiência $\eta = 12,74\%$ obtida através da deposição do filme de TiO_2 por meio do equipamento desenvolvido apresentou um resultado muito próximo dos atuais 13% (MATHEW *et al.*, 2014). O que evidencia que o equipamento

desenvolvido com materiais de baixo custo, atende as necessidades para a escala de laboratório para deposição de filmes finos em células solares sensibilizadas por corantes.

4.6 Considerações finais

Através dos dados obtidos, foi possível constatar um erro máximo de 5% na leitura das rotações no equipamento em relação ao software, o que evidencia que as rotações informadas pelo software estão com uma precisão aceitável.

Além do mais, os filmes de TiO_2 depositados em substrato condutores apresentaram um coeficiente de absorção superior em relação ao filme de TiO_2 comercial, de modo que o coeficiente de absorção está relacionado com a espessura do filme.

Constatou-se ainda que a eficiência da CSSC com dupla camada do filme de TiO_2 (comercial + desenvolvido) foi igual a $\eta = 12.74\%$. E a CSSC somente com uma camada TiO_2 (comercial) foi $\eta = 4.056\%$. A eficiência, $\eta = 12.74\%$, obtida através da deposição do filme de TiO_2 por meio do equipamento desenvolvido apresentou um resultado muito próximo dos atuais 13%.

Desse modo, ficaram evidentes que o spin coater desenvolvido com materiais alternativos atende as especificações para equipamentos em escala de laboratório para deposição de filmes finos através da técnica por spin coating, além de reduzi os custos para produção de CSSC utilizadas na fabricação dos módulos fotovoltaicos.

5 Efeito do desempenho da lignina na matriz do semicondutor (TiO_2) com aplicação nas CSSC.

5.1 Introdução

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC) ou (DSSC, do termo em inglês Dye - sensitized Solar Cell) desde que foram desenvolvidas em 1990 por Michael Grätzel e O'Regan, também conhecidas como células de Grätzel, são consideradas uma categoria promissora para os dispositivos fotovoltaicos, por apresentarem baixos custos de fabricação e fácil montagem (AL-ATTAFI *et al.*, 2017; FAN; YU; HO, 2017; GRÄTZEL, 2003; KAKIAGE *et al.*, 2015; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991).

Em CSSC, o TiO_2 (dióxido de titânio) é um dos semicondutores mais utilizado nos fotoanodos por apresentar baixo custo em comparação ao silício utilizado nas células solares de primeira geração, alta atividade fotocatalítica, resistência química a várias condições, excelente condução na banda de condução, baixa toxicidade e abundante (BEZIRA *et al.*, 2017; DONAR; BILGE; SINAGE, 2020). O TiO_2 apresenta três formas estruturais: a anatase (energia de band gap (E_g) = 3,2 eV), rutilo (E_g = 3,0 eV) e a broquita (E_g = 3,5 eV). A característica de ambas as formas do TiO_2 puro é que absorvem energia somente na região do ultravioleta do espectro solar, o que pode ser uma desvantagem, pois mais de 40% da energia solar que incide na superfície da Terra está na região do visível, sendo que para que o TiO_2 possa ser utilizado nas CSSC é necessário o uso de materiais auxiliares para que ocorra absorção da luz incidente nessa região (MÜLLER *et al.*, 2021).

Várias estratégias têm sido utilizadas para melhorar a absorção do fotoanodo a base de TiO_2 na região do visível do espectro solar, além da busca para reduzir os efeitos da recombinação entre os pares elétrons-buracos e aumentar a eficiência das CSSC. Exemplificase a codopagem de materiais metálicos e não metálicos na nanoestrutura do TiO_2 como Al (Alumínio)/N(Nitrogênio) (DHONDE KS.; DHONDE M.; MURTY, 2018), Cu(Cobre)/N

(DHONDE M. *et al.*, 2018) Cu/S(enxofre) (GUPTA *et al.*, 2020) e os materiais carbonáceos não metálicos, grafenos (DHONDE; SAHU; MURTY, 2021) e nanotubos de carbono (LEE; RHEE; CHOI, 2012). Todos esses materiais incorporados na matriz do TiO₂ apresentaram a propriedade de possuírem elevada porosidade, maior área superficial específica e maior quantidade de adsorção do corante na superfície do TiO₂, o que favorece o aumento na densidade de corrente (J_{SC}), com o conseqüente aumento na eficiência das CSSC ($\eta = 11.08\%$, $\eta = 11.70\%$, $\eta = 10.44\%$, $\eta = 9.81\%$, $\eta = 4.57\%$) (DHONDE K.S.; DHONDE M.; MURTY V.V.S., 2018; DHONDE K.S.; SAHU; MURTY V.V.S., 2018; GUPTA *et al.*, 2020; LEE; RHEE; CHOI, 2012).

Ao considerar os componentes e/ou dispositivos para serem usados na conversão de energia e no armazenamento, os materiais de natureza orgânicos nos fotoeletrodos das CSSC têm sido considerados. Por exemplo, fibras de nanoceluloses extraídas das plantas de lírio incorporadas na matriz do TiO₂, resultou em uma estrutura altamente porosa, com maior adsorção do corante e uma eficiência de conversão de energia luminosa em elétrica, $\eta = 2.30\%$ (SALEEM *et al.*, 2021). Em outro trabalho, as fibras foram extraídas da planta taboa para serem adicionadas na matriz do TiO₂ para aumentar a área superficial e os resultados indicaram $\eta = 2.95\%$ (ABBAS *et al.*, 2020).

A lignina (LG) é uma molécula tridimensional aromática com estrutura amorfa, considerada o segundo polímero natural mais abundante dos vegetais depois da celulose (LEONOWICZ *et al.*, 1999; LU *et al.*, 2017). É responsável pela resistência mecânica, elasticidade dos vegetais, proteção dos tecidos contra o ataque dos microorganismos, além de conter alta concentração de teor de carbono (GARCIA – NEGRON *et al.*, 2017). A lignina tem sido utilizada para a produção de nanotubos de carbono, com a função de oferecer uma

alternativa de natureza orgânica aos materiais de origem fóssil (GINDL – ALTMUTTER *et al.*, 2019).

Apesar da LG apresentar uma estrutura complexa, têm-se observado que a mesma já tem chamado à atenção da comunidade científica por ser um material de alta disponibilidade, baixo custo e renovável (KLAPISZEWSKI; SIWINSKA – STEFANSKA; KOLODYN, 2017). O motivo para o potencial uso da lignina nas CSSC está associado a sua alta capacidade de aumentar à área de adsorção da solução eletrolítica nos poros dos semicondutores, com maior área superficial de adsorção do corante e conseqüentemente maior a eficiência da célula solar (KHAN *et al.*, 2018).

No presente trabalho é relatado o efeito da introdução da lignina na matriz do TiO₂ para melhorar a eficiência das CSSC e também para investigar as características morfológicas e ópticas ao alterar a proporção da lignina na matriz do TiO₂.

5.2 Materiais e métodos

A lignina kraft foi adquirida da empresa Suzano e o TiO_2 (Aldrich) (99%), fase anatase e tamanho médio da partícula 21 nm foi utilizado para formar um semicondutor híbrido com a lignina. Os vidros comerciais de TiO_2 opacos (Solaronix 74101) com área ativa de $0,25 \text{ cm}^2$ e dimensões de $25 \times 25 \times 2 \text{ mm}$ foram utilizados para deposição do filme fino híbrido de TiO_2 /Lignina, formando um filme multicamadas. Todos os produtos (Aldrich, Vetec, Dynamic, Suzano e Solaronix) foram usados sem prévios processos de limpeza nos processos.

5.2.1 Preparação e deposição da solução de TiO_2 /Lignina

Os vidros comerciais (Solaronix - 74101) de TiO_2 opaco depositados por bastão de vidro foram utilizados para a deposição por spin coating do filme fino híbrido de TiO_2 /Lignina nas seguintes proporções: 95/5(wt%) (EST5LG), 90/10(wt%) (EST10LG) e 85/15(wt%) (EST15LG).

Uma solução foi preparada a partir da adição de 1,5g do TiO_2 em álcool isopropílico (1 mL) e agitada em agitador magnético por 15 minutos. Ao considerar a massa da lignina para o cálculo das proporções em relação ao TiO_2 , 95/5(wt%), 90/10(wt%) e 85/15(wt%), o TiO_2 foi adicionado em álcool isopropílico (1 ml) e agitada em agitador magnético por 15 minutos. Em seguida a massa da lignina na devida proporção do TiO_2 foi solubilizada em uma solução formada por: 1:1 (Dimetil Sulfoxido - (DMSO)/ álcool isopropílico), com 0,25% (m/m) Triton X e 20% (m/m) glicerol e levadas para um banho de ultrassom por 15 minutos. Por fim, a solução de TiO_2 foi adicionada na solução da lignina e levadas para o banho de ultrassom por 15 minutos.

A solução de TiO_2 /Lignina, 0,08 mL, foi depositada sobre o TiO_2 opaco comercial (Solaronix – 74101) em repouso. Em seguida, foi rotacionado a 1800 (rpm) por 15 segundos e no final a 5000 (rpm) por 15 segundos para evaporação dos solventes ainda presentes, controle da espessura e homogeneidade final do filme. Após a deposição os vidros foram aquecidos em forno mufla a 450°C por 30 minutos a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minutos}$.

5.2.2 Montagem da célula solar sensibilizada por corante (CSSC)

Os filmes finos de TiO_2 /Lignina foram depositados por spin coating sobre vidros comerciais de TiO_2 opaco (Solaronix) para formar os semicondutores híbridos. Todos os fotoanodos (FAs), formados através do semicondutor de TiO_2 com e sem lignina, foram feitos

com área ativa de 0.25 cm².

Os FAs (EST5LG, EST10LG e EST15LG) em formatos de triplicatas foram imersos em uma solução de álcool isopropílico e corante N719 (Solaronix) (0.0003M) por um período de 24 horas. Em seguida foram montados em estrutura sanduíche ao contra-eletródo (CE) de platina (Pt) (Solaronix). As estruturas sanduíches foram unidas através de um polímero termoplástico (Surlyn@ 1702) e aquecidos a 60°C por 1 minuto. Entre o FA e o CE foi injetada uma solução eletrolítica com o par iodeto/triodeto NA-50 (Solaronix). A montagem dessas células é semelhante à metodologia adotada na montagem das CSSC (GRÄTZEL, 2003; GRÄTZEL *et al.*, 2012 ITO *et al.*, 2006; JENG *et al.*, 2013; MATHEW *et al.*, 2014).

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Caracterização Óptica

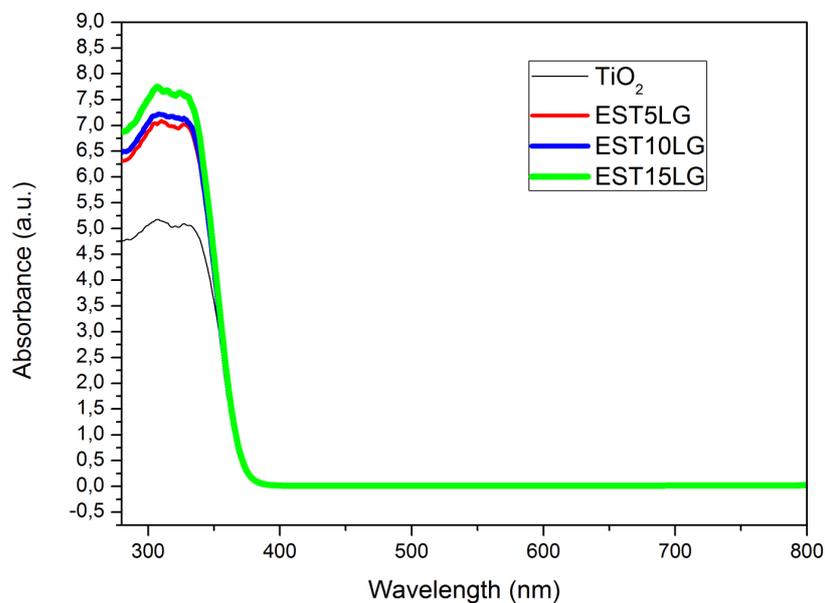
Os espectros de absorção óptica dos filmes finos de TiO₂ e TiO₂/Lignina depositados por spin coating sobre os substratos transparentes, vidros condutores transparentes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), sem a camada de TiO₂ comercial foram realizados na temperatura ambiente em um espectrômetro Cary100 UV-Vis (UV-VIS), com o comprimento de onda variando entre 220–800 nm.

Inicialmente os espectros dos filmes foram analisados sem a camada do corante N719 sobre o filmes de TiO₂ e TiO₂/Lignina nas devidas proporções da lignina (EST5LG – 5%, EST10LG-10%, EST15LG-15%) na matriz do TiO₂ (Figura 01). Ao analisar o espectro dos filmes sem a presença do corante (Figura 5.1), foi possível observar que a região compreendida com o comprimento de onda entre 220 a 400 nm representa o intervalo em que ocorre a incidência dos raios ultravioletas (UVA, UVB) (GARCIA – NEGRON *et al.*, 2017; LEKELEFAC *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2021). E nesse intervalo foi possível observar que amostra com o maior percentual de lignina (EST15LG – 15% lignina) na estrutura do TiO₂ foi a que apresentou maior absorção óptica na região do UV em comparação ao TiO₂ sem a adição da lignina em sua estrutura.

Vale salientar que a radiação UVA (320 – 400 nm) e a UVB (280-320nm) podem causar sérios danos biológicos para a saúde humana, amarelecimento de filmes plásticos e a para degradação de componentes orgânicos (GARCIA – NEGRON *et al.*, 2017). E como as CSSC utilizam componentes orgânicos em sua estrutura, a incidência desses raios poderá

reduzir a sua eficiência. Um dos meios para minimizar os efeitos dos raios UV nos componentes das CSSC é a utilização de materiais que são bons absorvedores de radiação ultravioleta e assim possa aproveitar os raios UV (280 – 400nm) para aumentar a sua eficiência na conversão da energia luminosa em elétrica (LANZALUNGA; BIETTI, 2000) e a lignina possui essa característica por apresentar grupos funcionais de fenol, cetona e várias unidades fenilpropano metoxiladas dos quais são compostas (FU *et al.*, 2020; LANZALUNGA; BIETTI, 2000; LEKELEFAC *et al.*, 2015).

Figura 5.1 – Espectro de absorção óptica dos filmes (TiO_2 , EST5LG, EST10LG, EST15LG) versus comprimento de onda na ausência da camada do corante no semiconductor.

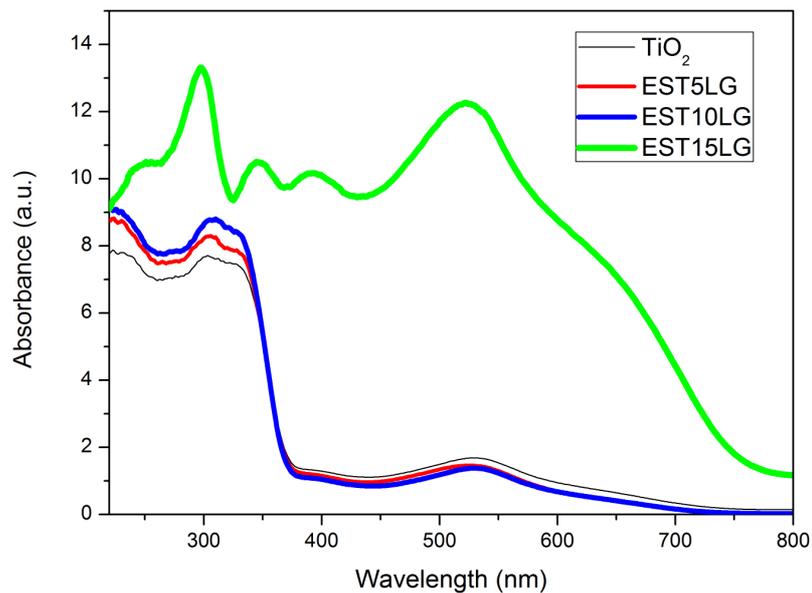


Fonte.: O próprio.

A Figura 5.2 ilustra o espectro de absorção óptica dos filmes de TiO_2 e TiO_2 /lignina (EST5LG – 5% , EST10LG – 10%, EST15LG – 15%) após os filmes ficarem em contato por 24 h com o corante N719. A faixa onde ocorre a conversão da energia luminosa em elétrica corresponde ao intervalo de 400 – 700 nm, compreendido na faixa do visível do espectro solar (WANG *et al.*, 2021). E diante dos resultados indicados no espectro, a amostra com 15% de lignina (EST15LG) na estrutura do TiO_2 foi a que apresentou maior absorção óptica na região do visível com um intenso pico em 522 nm. Esse intenso pico na região do visível (522 nm) coincide com o relatado para uma eficiente coleta de fótons para conversão da energia luminosa em elétrica das CSSC (GHANN *et al.*, 2017). Essa maior absorção pode ter acontecido devido a maior espessura do filme e maior a quantidade de adsorção do corante na superfície do filme TiO_2 /lignina, com uma possível redução do band gap. E a introdução de

elementos dopantes na estrutura do TiO_2 é uma das estratégias utilizadas para modificar os fotoanodos para aumentar a captura de fótons no favorecimento de aumentar a eficiência de conversão da energia luminosa em elétrica em CSSC (KUMARI *et al.*, 2016; MATTHEWS; INFELTA; GRÄTZEL, 1996; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991).

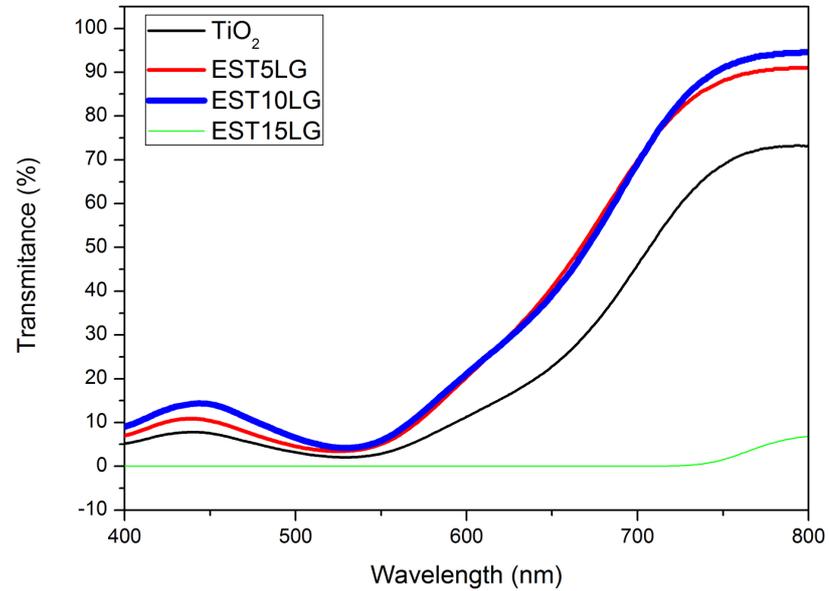
Figura 5.2 – Espectro de absorção óptica dos filmes (TiO_2 , EST5LG, EST10LG, EST15LG) versus comprimento de onda após contato com o corante (24h).



Fonte.: O próprio.

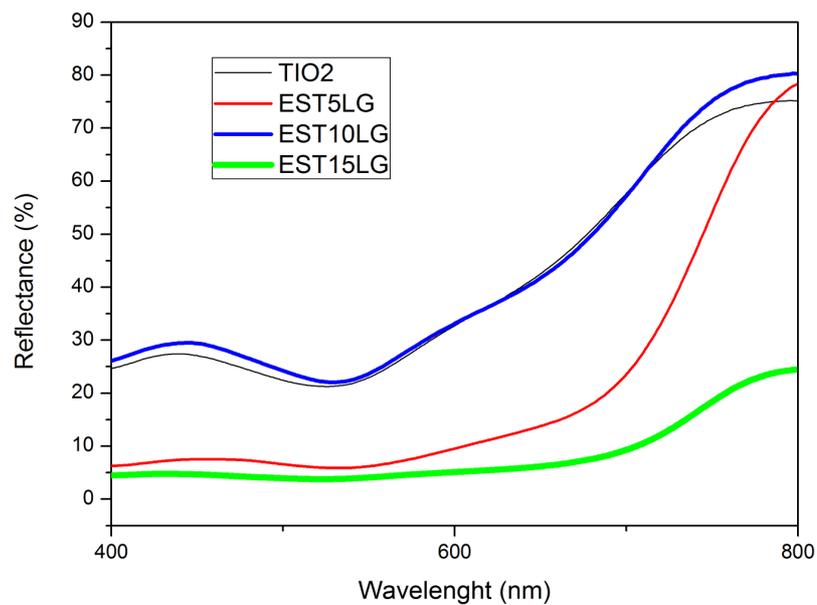
Já em relação ao espectro de transmitância (Figura 5.3), a amostra com 15% de lignina (EST15LG) na matriz do TiO_2 apresentou baixa transmitância na região do visível e baixa transmitância implica em menor espalhamento da luz incidente e filmes com baixos espalhamentos da luz incidente tem sido utilizados para melhorar a eficiências de células solares (WANG *et al.*, 2021). E para comprovar a relação do espalhamento da luz incidentes dos filmes através da transmitância, os dados de reflectância foram plotados (Figura 5.4). E os dados confirmaram que o filme fino (EST15LG) apresentou baixa reflectância, com a obtenção do melhor caminho interno para a luz incidente, o que favorece a atividade de fotocorrente (WANG *et al.*, 2021). E valores com reflectância baixos é característicos de filmes finos e podem ser encontrados utilizando a relação de KHELLADI and SARI (NUNES *et al.*, 2021).

Figura 5.3 – Espectro de transmitância óptica dos filmes (TiO_2 , EST5LG, EST10LG, EST15LG) versus comprimento de onda.



Fonte.: O próprio.

Figura 5.4 – Espectro de reflectância óptica dos filmes (TiO_2 , EST5LG, EST10LG, EST15LG) versus comprimento de onda.



Fonte.: O próprio.

Após as análises ópticas dos filmes (Figuras 5.2, 5.3 e 5.4) é possível inferir que o

filme com 15% de lignina (EST15LG) na matriz do TiO₂ foi o que apresentou melhor desempenho na caracterização óptica. Os resultados ópticos estão relacionados não somente com as caracterizações ópticas, mas também com o band gap, morfologia, espessura e outros parâmetros. É importante frisar que o espectro de absorção aumenta com o aumento da espessura do filme (KUMARI *et al.*, 2016; NUNES *et al.*, 2021; MATTHEWS; INFELTA; GRÄTZEL, 1996). E esse é um fator que está diretamente relacionado com a eficiência da célula solar, pois os fótons que são capturados pela molécula do sensibilizador, realizam o processo de adsorção química na superfície do TiO₂, de modo que mais fótons podem ser adsorvidos para alcançar a conversão fotoelétrica e melhor o desempenho das CSSC (KUMARI *et al.*, 2016).

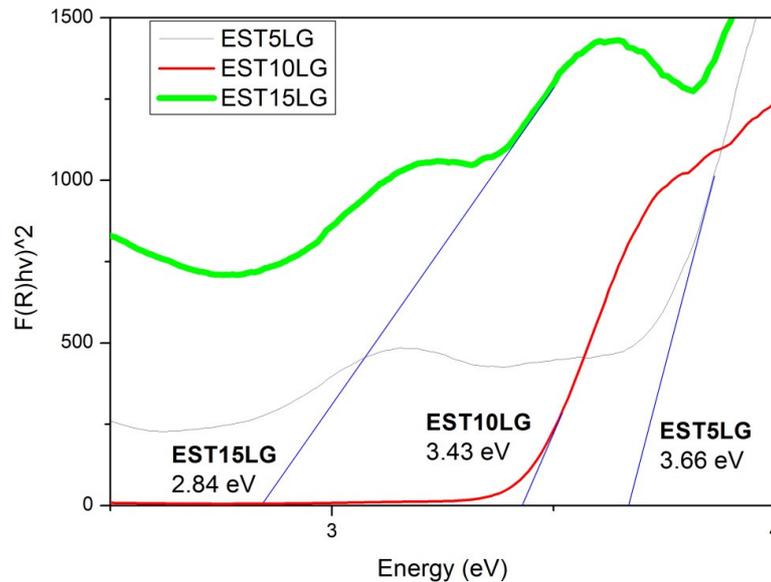
5.3.2 Energia Band Gap

A energia de band gap (E_g) foi calculada utilizando o método de Kubelka-Munk, com os valores de $(F(R) \cdot hv)^n$ versus (hv) , em que para uma transição indireta $n=2$ (ABA - GUEVARA *et al.*, 2017). No cálculo da E_g é assumido que Kubelka-Função Munk $F(R)$ são aproximações de zero (Figura 5.5). E os resultados aproximados das energias de band gap (Figuras 5.5) para os filmes com 5% (EST5LG), 10% (EST10LG), 15% (EST15LG) de lignina na matriz do TiO₂ foram respectivamente, 3,66 eV, 3,43 eV e 2,84eV (tabela 5.1). Diante desses resultados foi possível compreender que o filme formado com 15% de lignina (EST15LG) na matriz do TiO₂ (Figura 5.5), foi o que apresentou menor band gap de energia, 2,84 eV, valor menor que band gap do TiO₂ fase anatase (3,2eV) (JENG *et al.*, 2013)(ETACHERIA *et al.*, 2015)(GUO *et al.*, 2020). Valores baixos de band gap implicam em resistência menor e maior será a facilidade dos elétrons da banda de valência receber um acréscimo de energia, passando para o estado da banda de condução do semiconductor e melhor a eficiência da célula solar (ETACHERIA *et al.*, 2015; GARCIA – NEGRON *et al.*, 2017).

O TiO₂ puro (band gap 3.2 eV) não absorve a luz na região do visível do espectro solar e essa redução proporcionará um melhor desempenho das CSSC (GHANN *et al.*, 2017). Uma

vez que a introdução da lignina na matriz do TiO_2 (EST15LG), induziu um valor menor que 3,2 eV e maior absorção da luz na região do visível do espectro solar.

Figura 5.5 – Energia band gap dos filmes EST5LG, EST10LG e EST15LG.



Fonte.: O próprio.

Tabela 5.1 – Energia band gap e o valor da espessura do filme

Descrição	Valor energia band gap	
	(eV)	Espessura (μm)
EST5LG	3,66	1,66
EST10LG	3,35	1,84
EST15LG	2,84	2,59

Fonte.: O próprio.

5.3.3 MEV (Microscopia de varredura eletrônica) e EDX (Espectroscopia de energia dispersiva de raio X).

As caracterizações morfológicas dos filmes EST5LG, EST10LG, EST15LG e análise quantitativa dos elementos presentes nos filmes de TiO_2 /lignina foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) Quanta 450 FEG-FEI (Figuras 5.6a, b e c) com um detector EDX conectado (Figura 5.7a, b e c).

Observou-se que as partículas em todas as amostras apresentaram-se formato esférico

e forte presença de aglomerados com o aumento da proporção da lignina na matriz do TiO₂ (Figura 5.6a, b e c). Geometria esperada para partículas do TiO₂ (BARBÉ *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2020; JENG *et al.*, 2013; NI *et al.*, 2006; PAN *et al.*, 2011) .De modo a obter uma rápida informação sobre diâmetro médio e da distribuição dos poros encontrados através do software ImageJ que é amplamente utilizado na comunidade científica (Figura 5.6a, b e c, tabela 5.2) (CHILEV *et al.*, 2006).

A introdução da lignina na matriz do TiO₂ fez com que os filmes com maior proporção de lignina na matriz do TiO₂ (15% de lignina – EST15LG) apresentassem maior área superficial (0,490 nm²) e diâmetro médio de poros (178,6 nm) (Figura 5.6c, Tabela 5.2). O aumento na área superficial e no diâmetro médio das partículas é importante para aumentar o quantitativo de adsorção do corante na superfície do TiO₂, conseqüentemente mais fótons podem ser adsorvidos na superfície do semicondutor, com efeito direto na migração eletrolítica e no aumento da eficiência da célula solar (HUANG; HSIEH, 2020).

Tabela 5.2 – Diâmetro médio dos poros e o a espessura do filme

Descrição	Área superficial (nm ²)	Diâmetro médio poros (nm)	Espessura (µm)
EST5LG	0.322	116.5	1.66
EST10LG	0.371	134.6	1.84
EST15LG	0.490	178.6	2.59

Fonte.: O próprio.

O diâmetro médio dos poros também impacta na espessura dos filmes e conseqüentemente na eficiência das células solares (JENG *et al.*, 2013). A medição das espessuras dos filmes por MEV foi obtida com a fixação dos vidros no porta amostra do equipamento na posição vertical, com a obtenção das imagens (Figuras 5.6 a, b e c). Na tabela 5.2, foi possível perceber que o filme com maior diâmetro médio dos poros (178.6 nm) foi o que apresentou maior espessura (2.59 µm) (Figura 5.6c). E a espessura ideal depende do

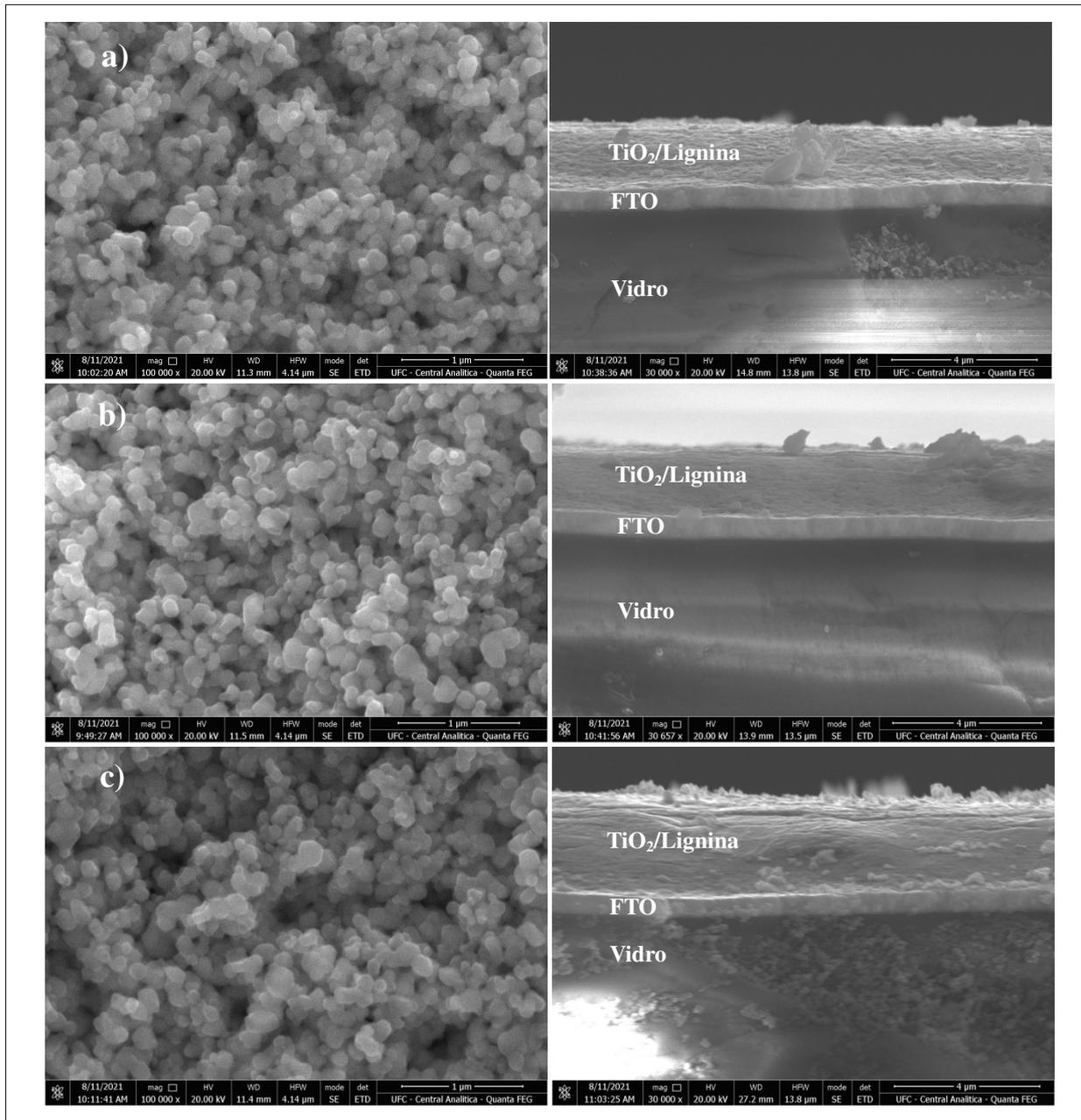
tamanho das partículas para alcançar a eficiência máxima das células solares. No entanto, a espessura ideal não é igual para todas as células. Por exemplo, o comportamento dos filmes finos de TiO_2 com diferentes espessuras (6, 10 e 14 μm) fabricados através da técnica spray-pirólise nas CSSC foram analisados (BAGLIO *et al.*, 2011). A célula montada com filme de TiO_2 de 10 μm , foi a que apresentou melhor performance $\eta = 1.44\%$. Em outro trabalho, foram analisados o efeito da espessura dos filmes de TiO_2 fabricados através da técnica doctor-blade nas propriedades dos fotoanodos das CSSC (KUMARI *et al.*, 2016). Os filmes apresentaram um intervalo de espessura entre 5.57 μm a 20.65 μm . Os resultados indicaram que o filme com 12.73 μm foi o que apresentou melhor $\eta = 6.07\%$. Em outro, filmes finos de TiO_2 foram depositados através da técnica de spin coating com diferentes espessuras (65.90, 90.17, 106.7 μm) (TEIXEIRA *et al.*, 2020). Os resultados indicaram que a célula montada com o filme de TiO_2 com espessura de 65.90 μm foi a que apresentou melhor $\eta = 12.74\%$. É importante mencionar que a partir de 20% de lignina na matriz do TiO_2 , espessura (4.55 μm), a célula solar começou a apresentar redução na sua eficiência, portanto, a espessura ideal para o semicondutor híbrido TiO_2 /lignina foi igual a 2.59 μm com 15% de lignina. Além disso, uma maior espessura dificulta a fotoexcitação dos elétrons do corante adsorvido mais internamente à camada, o que reduz a formação de éxcitons (pares elétron-buracos) nas interfaces.

E a análise de EDX (Figura 5.7a, b e c) dos filmes híbridos TiO_2 /lignina permitiu identificar que os dois picos principais presentes nas amostras foram o Ti(titânio) e o O(oxigênio) que são os elementos presentes no TiO_2 . E ao analisar as proporções relativas das quantidades (Wt%) dos principais elementos presentes (Ti/O) em uma área específica, observou-se redução das proporções: 4,54 (filme EST5LG), 4,10 (filme EST10LG) e 3,5 (filme EST15LG). Tal redução proporcionará uma área superficial maior e conseqüentemente maior o tamanho do grão e mais corante podem ser adsorvidos na superfície do filme para

aumentar a eficiência de fotocorrente da célula solar (MOHAMAD, 2016). A presença de Na (sódio) nas amostras ocorreu por causa da camada do FTO e o S (enxofre) devido ao processo de extração da lignina kraft que utiliza no processo sulfeto de sódio (Na_2S) para isolar a lignina da celulose e da hemicelulose e a presença do P em todas as amostras ocorreu por conta da interação da lignina com a matriz do TiO_2 que é importante para facilitar a conversão da energia luminosa em elétrica (IBRAHIM *et al.*, 2019; KHAN *et al.*, 2018).

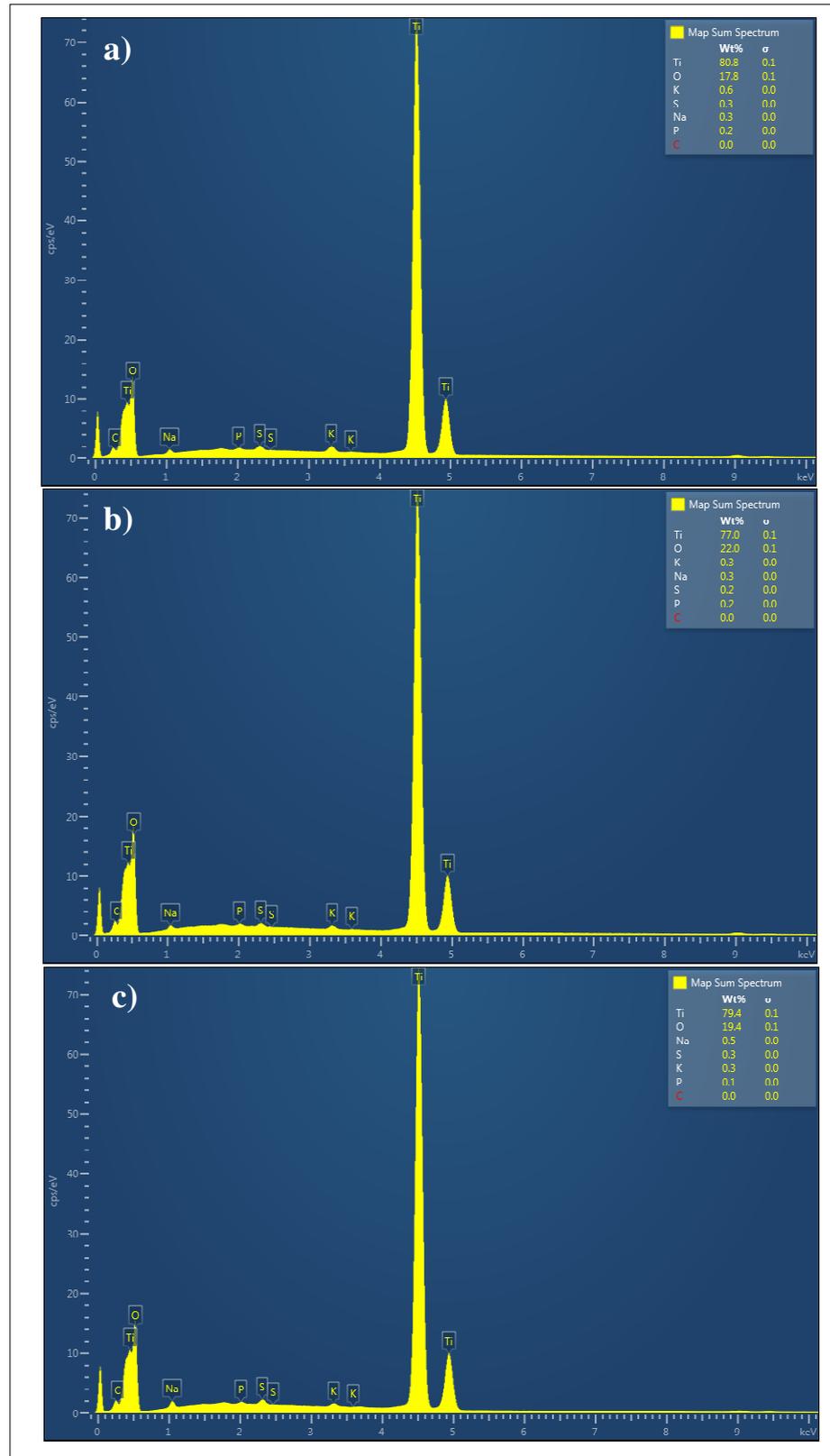
Observou-se que a introdução da lignina na matriz do TiO_2 proporcionará um filme com partículas com diâmetro médio maiores e conseqüentemente maior a área de adsorção do corante e mais fótons poderão ser capturados para favorecer a densidade de corrente no processo de conversão da energia luminosa em elétrica

Figura 5.6 - Análise SEM da distribuição dos aglomerados e da espessura dos filmes EST5LG (a), EST10LG (b) e EST15LG (c).



Fonte.: O próprio.

Figura 5.7 – Dados do EDS dos filmes (EST5LG (a), EST10LG (b) e EST15LG (c)).



Fonte.: O próprio.

5.3.4 Difração de Raio X

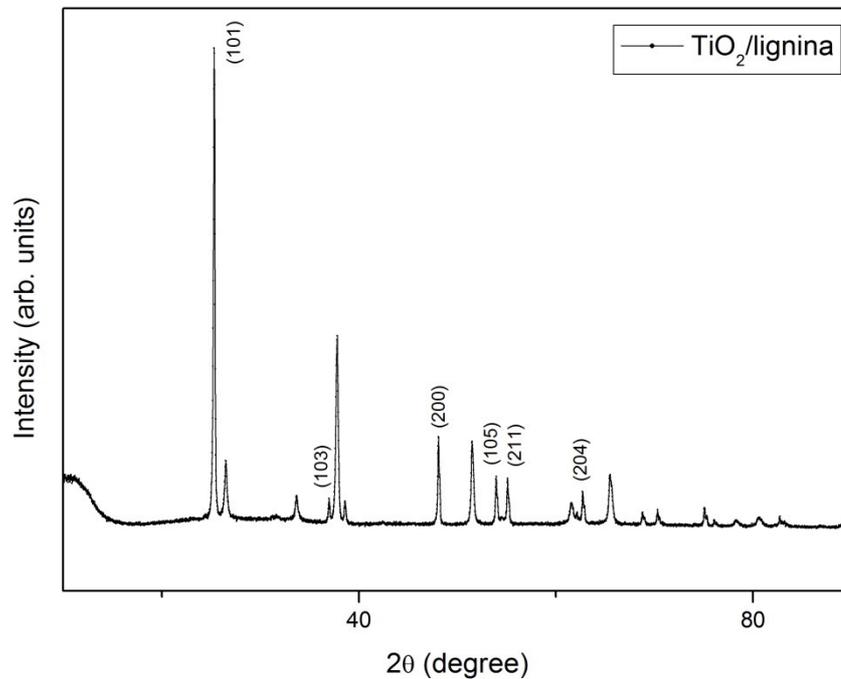
De posse dos resultados das caracterizações óptica, MEV e do band gap escolheu-se apenas a amostra EST15LG para a determinação das fases presente que foi caracterizado por difratometria de raios-X obtidos com auxílio de um difratômetro de raio-X (Rigaku DMAXB) com geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de $0,25^\circ/\text{min}$. A fonte de radiação utilizada no equipamento foi a Cu-K_α de $\lambda = 0,154\text{nm}$, com foco linear operado a 40kV e a 25mA. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo de $2\theta = 10-90^\circ$.

A fase cristalina e o tamanho médio do cristalito do $\text{TiO}_2/\text{lignina}$ na forma de filme ou pó podem ser avaliados a partir do espectro de difração de raio X após o refinamento (Figura 5.8). A partir da análise dos padrões de DRX do TiO_2 comercial versus o espectrograma do filme EST15LG (Figura 5.8) verifica-se que os picos de difração são muito bem indexados e representados através dos elementos de indexações (101), (103), (200), (105), (211), (204), na qual indicaram respectivamente os ângulos de espalhamento $2\theta = 25.32, 36.98, 48.06, 53.94, 55.08$ e 62.7 graus. Esse padrão de difração assemelha-se ao TiO_2 comercial fase anatase, ICSD collection code: 009852 que é indicado através dos ângulos de espalhamento $2\theta = 25,308, 36,951, 48,047, 53,885, 55,073$ e $62,692$ graus.⁷ Já os picos $2\theta = 26.47$ e 51.47 graus indica a estrutura de um material amorfo, confirmando que a lignina é um material de natureza amorfa (GUO *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2017). Diante do espectro obtido, confirmou-se que a amostras EST15LG é de fato o TiO_2 fase anatase e que a introdução da lignina na matriz do TiO_2 não apresentou alteração significativa em sua estrutura.

Baseado na equação de Scherrer (seção 3.3.4 e equação 3.18) é possível encontrar o tamanho médio do cristalito (D_{sc}) para as fases 1 e 2, a partir dos dados de largura à meia altura (FWHM). A partir dos dados de FWHM dos espectros dos $\text{TiO}_2/\text{lignina}$ na forma de filme, o tamanho médio dos cristalitos para as duas fases foram encontrados e os resultados foram 183,46nm e 227,02nm respectivamente. O tamanho do cristalito influencia na capacidade de adsorção do corante, para pequenos tamanhos de cristalito maior a área

superficial de adsorção do corante e melhor a eficiência da célula solar (LIANG *et al.*, 2014).

Figura 5.8 – Raio X do filme TiO₂/lignina (EST15LG)



Fonte.: O próprio.

5.3.5 Caracterização elétrica da célula solar (CS)

As CSSC foram caracterizadas eletricamente usando potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (Metrohm, Suíça) para obtenção de curvas densidade de corrente (J_{SC}) versus voltagem (V) e medidas de conversão de fótons incidentes para corrente elétrica (IPCE). As medidas J-V e IPCE foram obtidas sob iluminação solar simulada com luz de LED com 100 mW/cm².

A caracterização das medidas J-V é um método para determinar a capacidade da CSSC em converter a luz solar em energia elétrica (GRÄTZEL *et al.*, 2003; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). A medida J-V descreve o comportamento estático da célula solar e foi adotado neste trabalho por ser um método largamente usado em pesquisa e na caracterização de células solares fotovoltaicas comerciais.

A partir de uma tensão especificada, o produto da densidade de energia (IxV) ao

atingir valor máximo $(J \times V)_{\text{máx}}$ cai abruptamente até chegar zero, onde I é a corrente. De posse dos dados da curva característica $J - V$ (Figura 5.9) foi possível obter a corrente de curto circuito (I_{SC}), potencial de corte (V_{OC}) e o fator de forma (FF) e com esses dados encontrou-se a eficiência da célula solar, equação 5.1 (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991).

E o IPCE é uma medida do quão eficiente à célula pode converter a luz monocromática em corrente elétrica e está relacionada com capacidade do corante absorver fótons incidentes (SHAHRUL *et al.*, 2022). De maneira geral, o IPCE pode ser definido como o números elétrons gerados pela luz em um circuito externo dividido pelo número de fótons incidentes e calculado através da equação 5.2, em que λ (nm) representa a comprimento de onda incidente (SHAHRUL *et al.*, 2022).

Os resultados da curva característica $J - V$ (Figura 5.9) podem ser visualizados na Tabela 5.2. As células foram montadas com os filmes em dupla camada. A primeira composta através do TiO_2 opaco comercial (Solaronix – 74101 - 9 μm) e a segunda através do filme de TiO_2 /lignina depositados sobre a primeira por spin coating com a variação da proporção da lignina na estrutura do TiO_2 . Em que, EST5LG representa a amostra que contém 5%, EST10LG 10% e EST15LG 15% de lignina na estrutura do TiO_2 respectivamente.

$$\eta = \frac{V_{\text{OC}} \times I_{\text{SC}} \times \text{FF}}{P_{\text{inc.}}} \quad (5.1)$$

$$\text{IPCE} = \frac{1239 \times J_{\text{SC}}}{\lambda(\text{nm}) \times P_{\text{inc.}}} \quad (5.2)$$

Os resultados dos parâmetros elétricos das CSSC com diferentes espessuras dos filmes estão indicados na Figura 5.9, Tabela 5.3. A densidade de corrente aumentou de 7,55 para 11,06 mA/cm^2 e a espessura total de 10,66 (9+1,66) para 11,59 μm (9+2,59). O aumento da densidade de corrente (J_{SC}) que é observado para a célula (EST15LG) é associado ao aumento da corrente devido a maior quantidade de elétrons excitados da banda de valência do corante

para a banda de condução do TiO₂/lignina. Esse fato foi alcançado por conta da maior área de adsorção do corante na superfície do TiO₂ com a maior quantidade de elétrons capturados, de modo a facilitar o processo de transferência elétrons-buracos da superfície do corante para o semicondutor. Uma vez que o fóton incidente tenha sido adsorvido pelo corante e tenha gerado pares elétrons-buracos, essas cargas devem ser separadas e coletadas nas interfaces corante/semicondutor de forma eficiente (ANDERS *et al.*, 2010). Um material “bom” evita a recombinação de cargas e, portanto, uma queda no IPCE do dispositivo (SOUZA *et al.*, 2021). Diante dos dados (Tabela 5.3), percebe-se que o IPCE aumenta à medida que aumenta-se a espessura dos filmes.

Além disso, para a amostra com 20% de lignina na matriz do TiO₂ ocorreu uma diminuição do IPCE, o que implica que uma camada mais densa dificulta a dispersão da luz incidente, reduz a fotoexcitação do corante adsorvido e contribuir para a diminuição da fotocorrente gerada (SOUZA *et al.*, 2018).

De maneira geral para maximizar a eficiência das CSSC existe um valor ótimo de espessura. No entanto, esse valor não é igual para todas as células, por exemplo, filmes de TiO₂ foram fabricados por spin coating com um valor ótimo de espessura de 12 μm e encontrado uma eficiência da CSSC de 2,85% (JENG *et al.*, 2013). A maior espessura do filme promove maior imobilização do corante, mas pode ser menos eficaz na eficiência de conversão da CSSC.

A espessura ideal para o semicondutor híbrido TiO₂/lignina foi igual a 2.59 μm com 15% de lignina (EST15LG). Assim, para o filme de TiO₂/lignina (EST15LG) com 15% de lignina na matriz do TiO₂ depositado por spin coating sobre o TiO₂ opaco comercial (74101) apresentou uma espessura total de 11,59 μm, J_{SC} = 11,06 mA/cm², IPCE = 21.9% e uma eficiência encontrada de η = 4.65%, resultado superior em 103,95% em relação ao TiO₂ sem a introdução da lignina em sua estrutura (Tabela 5.3).

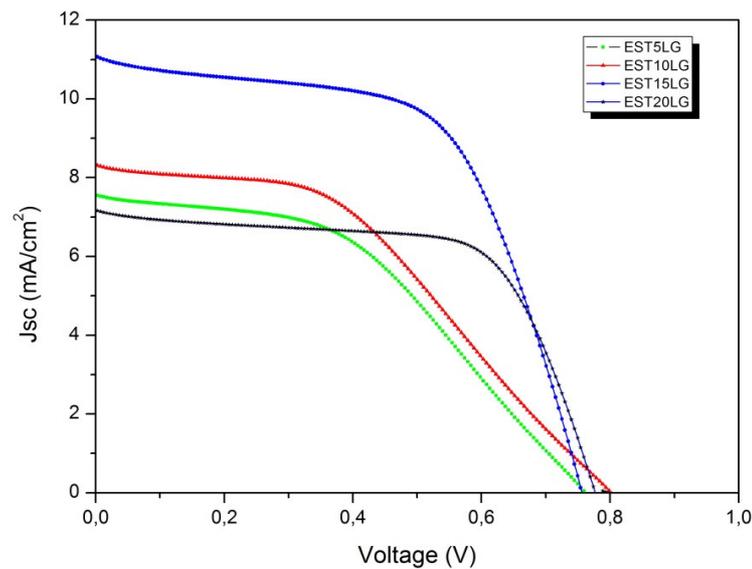
Evidentemente que o aumento do percentual da lignina na matriz do TiO₂ filme (EST15LG) fez com que aumentasse a área superficial do filme (Tabela 5.1) e isso aumentou a densidade de corrente, consequentemente maior a eficiência da CSSC (4,65%), com a maximização do espectro solar da região do visível (ABA – GUEVARA *et al.*, 2017; ETACHERIA *et al.*, 2015; KUMARI *et al.*, 2016; NUNES *et al.*, 2021).

Tabela 5.3 - Parâmetros elétricos da célula solar montada com os filmes de dupla camada TiO₂ comercial (Solaronix - 74101)/TiO₂-Lignina.

Primeira camada	Espessura (μm)	Segunda camada	Espessura (μm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	IPCE (%)	η (%)
TiO ₂ Solaronix (74101)	9	EST5LG	1.66	7.55	0.7592	0.3975	14.9	2.28
		EST10LG	1.84	8.31	0.8007	0.3987	16.4	2.65
		EST15LG	2.59	11.06	0.7568	0.5550	21.9	4.65
		EST20LG	4.55	7.16	0.7764	0.5868	14.15	3.26

Fonte.: O próprio.

Figura 5.9 – Dados elétricos dos filmes (EST5LG, EST10LG e EST15LG) das curvas J_{sc} versus voltage (V).



Fonte.: O próprio.

É importante mencionar que a partir de 20% de lignina na matriz do TiO₂, espessura

4.55 μm , a célula solar começou a apresentar redução no IPCE (14.15%) e na sua eficiência ($\eta = 3.26 \%$) (Tabela 5.3).

O aumento da eficiência é alcançado devido à lignina ser uma macromolécula orgânica de vários grupos OH eletronegativos e ao ser colocada em contato com íons metálicos carregados positivamente (TiO_2) apresenta uma forte interação (COLMENARES; VARMAB; LISOWSKI, 2016). Por exemplo, lignina com hidroxila fenólica, hidroxila alcoólica e grupos carboxila podem reagir quimicamente com outros polímeros para formar compósitos híbridos (COLMENARES; VARMAB; LISOWSKI, 2016).

Portanto, concluiu-se que a lignina representa uma fonte potencial para aplicações nos fotoânodos das CSSC, tendo em vista a forte interação apresentada com o TiO_2 para aumentar a absorção óptica da luz na região do visível do espectro solar, com o aumento da área de adsorção do corante na superfície do filme híbrido TiO_2 /lignina, de modo que mais fótons podem ser capturados para o favorecimento na eficiência de conversão da energia luminosa em elétrica.

5.4 Considerações finais

A introdução da lignina na matriz no TiO_2 nas proporções de 5, 10 e 15% depositados por spin coating com aplicação nos fotoanodos das CSSC apresentaram resultados promissores. Em que, os resultados ópticos (Absorbância, reflectância e transmitância) indicaram que a presença de 15% de lignina na matriz do TiO_2 se comportasse tanto como um bom absorvedor dos raios ultravioleta quanto da luz visível do espectro solar. A presença da lignina também reduziu o valor do band gap de 3,66 para 2,84eV valor menor que o do TiO_2 fase anatase (3,2eV).

E a caracterização morfológica indicou que o filme de TiO_2 /lignina (15% de lignina) apresentou uma espessura ótima de 2,59 μm e uma espessura total de 11,59 μm do filme de multicamadas (TiO_2 comercial/ TiO_2 -lignina). E esses resultados, juntamente com as caracterizações ópticas e band gap ajudou a melhorar os parâmetros das CSSC, especialmente o valor da densidade de corrente, 11.06 mA/cm^2 , na qual foi responsável para melhorar a eficiência da célula solar para 4.65%.

Diante dos resultados, concluiu-se que foi possível obter um bom controle da espessura, morfologia, band gap e eficiência dos filmes finos de TiO_2 /lignina depositados por spin coating sobre os filmes de TiO_2 opaco comercial. De modo a indicar a possibilidade da obtenção de filmes finos de TiO_2 /lignina nanocristalino com aplicação nos fotoanodos das CSSC de forma eficiente, econômica e sustentável.

6. Conclusão

Diante dos resultados obtidos foi possível concluir que o equipamento de spin coater desenvolvido no laboratório de filmes finos e energias renováveis (LAFER) juntamente com o software apresentou uma precisão aproximada de 95% dos valores medidos em relação nominais indicados através do software, com alta exatidão das rotações indicadas através do software projetado. O aumento da velocidade angular diminuiu o espectro de absorvância e a espessura dos filmes finos de TiO_2 depositados por spin coating.

Os resultados das caracterizações morfológicas indicaram que os filmes apresentaram microestrutura adequada para aplicação em CSSC quando comparados aos utilizados nos estudos pioneiros de Grätzel, por apresentarem: alta porosidade e com a formação de filmes homogêneos.

O aumento de velocidade através do equipamento desenvolvido permitiu diminuir a espessura do filme de dupla camada ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ transparente comercial) de 107,6 μm para 65,90 μm , com uma eficiência de $\eta = 12.74\%$. E a CSSC montada com o filme de apenas uma camada de TiO_2 (comercial transparente) apresentou uma eficiência de $\eta = 4.056\%$.

Já os filmes híbridos formados por TiO_2 /lignina em porcentagens de 5, 10 e 15% da lignina na matriz do TiO_2 depositados por spin coating sobre os filmes de TiO_2 opacos comercial com aplicação nos fotoanodos das CSSC representou um desenvolvimento pioneiro. Em que os resultados ópticos (Absorvância, reflectância e transmitância) indicaram que a presença de 15% de lignina na matriz do TiO_2 se comportou tanto como um bom absorvedor dos raios ultravioleta quanto da luz visível do espectro solar. A presença da lignina também reduziu o valor do band gap de 3,66 para 2,84 eV valor menor que o do TiO_2 fase anatase (3,2eV).

E a caracterização morfológica indicou que o filme de TiO_2 /lignina (15% de lignina) apresentou uma espessura ótima de 2,59 μm e uma espessura total de 11,59 μm do filme de multicamadas (TiO_2 comercial/ TiO_2 -lignina). Os espectrogramas obtidos através da análise de raio X permitiu concluir que a presença da lignina na estrutura do TiO_2 não modificou os seus picos característicos. E análise de EDS identificou que o aumento percentual da lignina reduziu as proporções relativas dos principais elementos Ti/O de 4,54 (EST5LG) para 3,66 (EST15LG), com o aumento da área superficial e do tamanho do grão.

Os resultados das caracterizações ópticas e band gap das células montadas com os filmes híbridos TiO_2 /lignina confirmou que a presença da lignina ajudou a melhorar os parâmetros das CSSC, especialmente o valor da densidade de corrente, 11.06 mA/cm^2 , na qual foi responsável para melhorar a eficiência da célula solar para 4.65%.

Diante dos resultados, concluiu-se que foi possível obter um bom controle da espessura, morfologia, band gap e eficiência dos filmes finos de TiO_2 /lignina depositados por spin coating sobre os filmes de TiO_2 opaco comercial. De modo a indicar a possibilidade da obtenção de filmes finos de TiO_2 /lignina nanocristalino com aplicação nos fotoanodos das CSSC de forma eficiente, econômica e sustentável.

7. Trabalhos Futuros

As excelentes propriedades da lignina a caracteriza como um material promissor para aplicação em células solares sensibilizada por corante. E o seu desenvolvimento em CSSC deve continuar prosseguindo e para isso sugere-se a formação de um semicondutor híbrido formado por ZnO (óxido de zinco) e lignina. Uma outra alternativa para semicondutores híbridos é a utilização da lignina sulfonada na matriz do TiO₂ e do ZnO. Assim, espera-se que as sugestões possam contribuir para o desenvolvimento de forma sustentável e econômica.

REFERÊNCIAS

- ABA-GUEVARA, CINTHIA G, MEDINA-RAMÍREZ, ILIANA, E., HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, ARACELY, JÀUREGUI-RINCÓN, JUAN, ANTONIO, L.A.J., LUIS, R.L.J. Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO₂ materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible Light. **Ceramics International**, México, v. 43, n. 6, p. 5068-5079, apr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.018>. Acesso em: 5 mar. 2018.
- ABBAS, Q., ILYAS, S., SALEEM, M., ALVI, F., DIN, R.U., SHAHZAD, M., SULTANA, I., RAZAQ, A. Fabrication and characterization of metal oxide and lignocelluloses fibers based working electrode for dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Materials Research Express**, Pakistam, v. 6, n. 12, p. 1 – 15, may 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab8cfa>. Acesso em: 25 jul. 2020.
- AGUILAR, R.G, LÓPEZ, J.O. Low cost instrumentation for spin-coating deposition of thin films in an undergraduate laboratory. **Lat. Am. J. Phys. Educ.**, México, vol. 5, n. 2, jun. 2011. Acesso em: 10 jan. 2017.
- AL-ATTAFI, K., NATTESTAD, A., YAMAUCHI, Y., DOU, S.X., KIM, J.H. Aggregated mesoporous nanoparticles for high surface area light scattering layer TiO₂ photoanodes in Dye-sensitized Solar Cells. **Scientific Reports**, Australia, v. 7, 10341, may 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09911-w>. Acesso em: 20 jan. 2018.
- ALFRED, W., WANG, Y. **An introduction to physics and technology of thin films**. Singapura: World scientific, 1994. ISBN 9810216165.
- ANDREWS, D.G. **An introduction to atmospheric physics**. 2. ed. Cambridge: University Press, 2010.
- ANNUAL ENERGY OUTLOOK. Disponível em: <https://www.eia.gov/outlooks/aeo>. Acesso em: 10 abr. 2022.
- ARCHER, M.D., NOZIK, A.J. Nanostructured and photoelectrochemical system for solar photon conversion. **Imperial College Press**, United Kingdom, v.2, n. 2, p. 185 – 186, feb. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.200800211>. Acesso em: 01 maio 2017.
- ASIM, N., AHMADI, S., ALGHOUL, M.A., HAMMADI, F.Y., SAEEDFAR, K., SOPIAN, K. Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells process for photovoltaic applications. **International Journal of Photoenergy**, Malaysia, v. 2014, jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2014/518156>. Acesso em: 24 ago. 2021.
- BAGLIO, V., GIROLAMO, M., ANTONUCCI, V., ARICÓ, A.S. Influence of TiO₂ Film Thickness on the Electrochemical Behaviour of Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Electrochemical Science**, Italy, v. 6, n. 8, p. 3375 – 3384, aug. 2011. Acesso em: 10 dez. 2018.
- BARBÉ, C.J., ARENDSE, F., COMTE, P., JIROUSEK, M., LENZMANN, F., SHKLOVER,

V., GRÄTZEL, M. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. **Journal of the American ceramic society**, Switzerland, v. 80, n. 12, p.3157 – 3171, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03245.x>. Acesso em: 20 jan. 2021.

BAXTER, J.B. Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, Philadelphia, v.30, n.2, p.1 – 19, feb. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1116/1.3676433>. Acesso em: 13 mar. 2022.

BEZIRA, N.Ç., EVCINB, A., KAYALIC, R., ÖZENC, M.K., BALYACI, G. Comparison of Pure and Doped TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method. **Acta Physica Polonica A**, Turkey, v. 132, n. 3, p. 620-624, Sept. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.620>. Acesso em: 26 Abr. 2019.

BISWAS, C., MA, Z., ZHU, X., KAWAHARAMURA, T., WANG, K. Atmospheric growth of hybrid ZnO thin films for inverted polymer solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, China, v.157, p.1048–1056, dec. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.022>. Acesso em: 20 nov. 2019.

BOMSIDE, D.E., MACOSKO, C.W., SCRIVEN, L.E. Spin coating: One dimensional model. **Journal of Applied Physisc**, Minnesota, v. 66, n.11, jun. 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.343754>. Acesso em: 10 abri. 2019.

BRANDÃO, F.D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. 2008, 130 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de pós - graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim de exploração e produção de petróleo e gás natural**. Disponível em: <http://antigo.mme.gov.br/documents/36212/1030569/08++Boletim+de+Explora%C3%A7%C3%A3o+e+Produ%C3%A7%C3%A3o+de+Petr%C3%B3leo+e+G%C3%A1s+Natural++Agosto+2020/420d4ed8-b279-c0ef-9b17-c91ae92a85f3>. Acesso em: 1 set. 2021.

BRIGHAM, E.C., MEYER, G.J. Ostwald Isolation to Determine the Reaction Order for TiO₂(e⁻)|S⁺ → TiO₂|S Charge Recombination at Sensitized TiO₂ Interfaces. **The Journal of physical chemistry**, United States, v.118, n. 15, p.7886 – 7893, mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp501814r>. Acesso em: 20 jan. 2020.

CHANDIRAN, A.K., YELLA, A., MAYER, M.T., GAO, P., NAZEERUDDIN, M.K., GRÄTZEL, M. Sub-Nanometer Conformal TiO₂ Blocking Layer for High Efficiency Solid-State Perovskite Absorber Solar Cells. **Advanced Materials**, Switzerland, v. 26, n. 25, Jul.2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201306271>. Acesso em: 20 ago. 2018.

CHAPIN, D.M., FULLER, C.S., PEARSON, G.L. New silicone p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, New Jersey, v. 25, p.676 – 677, may 1954. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1721711>. Acesso em: 23 out. 2019.

CHEN, W.F., KOSHY, P., SORRELL, C.C. Effects of film topology and contamination as a function of thickness on the photo-induced hydrophilicity of transparent TiO₂ thin films deposited on glass substrates by spin coating. **Journal of materials science**, New York, v.51, n.5,p.2465 – 2480, Mar.2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9559-y>. Acesso em: 20 jun. 2018.

CHEN, X., MAO, S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chem. Rev.**, California, v. 107, n. 7, p. 2891 – 2959, june 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr0500535>. Acesso em: out. 2021.

CHILEV, C., STOYCHEVA, Y., DICKO, M., LAMARI, F., LANGLOIS, P., PENTCHEV, I. A new procedure for porous material characterization. **International Journal of Science, Technology and Society**, France, v. 5, n. 4, p. 131-140, july 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.11648/j.ijsts.20170504.22>. Acesso em: 1 ago. 2021.

CHOI, P.G., SHIRAHATA, N., MASUDA, Y. Tin Oxide Nanosheet Thin Film with Bridge Type Structure for Gas Sensing. **Thin solid films**, Japan, v. 698, n. 31, Mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137845>. Acesso em: 01 abr. 2020.

COLMENARES, J.C., VARMAB, R.S., LISOWSKI, P. Sustainable hybrid photocatalysts: titania immobilized on carbono materials derived from renewable and biodegradable resources. **Green Chem.**, USA, v. 18, n. 21, p. 5736-5750, nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6gc02477g>. Acesso em: 10 out. 2021.

CORREIA, G.A. **Desenvolvimento de filmes de TiO₂ para aplicação em células solares de Grätzel**.2014, 102 f. Dissertação (Mestrado integrado em engenharias da energia e do ambiente) - Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências , Departamento de engenharia geográfica, geofísica e energia, Portugal, 2014.

COSTA, S.V. **Células solares utilizando substratos flexíveis baseados em celulose**. 2016, 136 f. Tese (Doutorado em ciências) – Programa de pós – graduação da Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2016.

COTFAS, D.T., COTFAS, P.A., KAPLANIS, S. Methods and techniques to determine the dynamic parameters of solar cells: Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Romania, v.61, p.213 – 221, aug. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.051>. Acesso em: 11 mar. 2022.

COUTINHO, N.D.F. **Células solares sensibilizadas por corantes**. 2014, 106 f. Dissertação (Mestrado em Física) Programa de pós – graduação do instituto de Física “ Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

CRONEMEYER, D.C., GILLES, M.A. The optical absorption and photoconductivity of Rutile. **Physical review journals archive**, Massachusetts, v.82, n. 6, p.975, June 1951. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.975>. Acesso em: 20 Jan. 2021.

DHONDE, K.S., DHONDE, M., MURTY, V.V.S. Novel synergistic combination of Al/N Co – doped TiO₂ nanoparticles for highly efficient dye – sensitized solar cells. **Solar Energy**, India, v.173, p.551-557, Oct. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.091>. Acesso em: 5 Jul. 2021.

DHONDE, M., SAHU, K., MURTY, V.V.S. Cu - doped TiO₂ nanoparticles/graphene composites for efficient dye – sensitized solar cells. **Solar Energy**, India, v. 220, p. 418-424, May 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.03.072>. Acesso em: 01 Set. 2021.

DHONDE, M., SAHU, K., MURTY, V.V.S., NEMALA, S.S., BHARGAVA, P., MALLICK, S. Enhanced photovoltaic performance of a dye sensitized solar cell with Cu/N Co – doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, India, v. 29, p. 6274 - 6282, Jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8605-3>. Acesso em: 1 Jul. 2021.

DONAR, Y.O., BILGE, S., SINAG, A. Utilisation of lignin as a model biomass component for preparing a highly active photocatalyst under UV and visible light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Turkey, v.118, n. 1, 105151, Nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105151>. Acesso em: 2 Jul. 2021.

EMSLIE, A.G., BONNER, F.T., PECK, L.G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. **Journal of Applied Physics**, Massachusetts, v. 29, n. 5, Jun. 1958. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1723300>. Acesso em: 10 Nov. 2019.

ETACHERI, V., VALENTIN, C.D., SCHNEIDER, J., BAHNEMANN, D., PILLAI, S.C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, United States, v.25, p.1–29, Aug. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>. Acesso em: 17 Dez. 2021.

ETACHERI, V., SEERY, M.K., HINDER, S.J., PILLAI, S.C. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst. **Advanced functional materials**, Ireland, v.21, n.19, p.3744 – 3752, Oct. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201100301>. Acesso em: 18 Dez. 2021.

FAN, K., YU, J., HO, W. Improving photoanodes to obtain highly efficient dye-sensitized solar cells: a brief review. **Materials Horizons**, China, v. 4, n. 3, p. 319-344, Jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6MH00511J>. Acesso em: 2 Mar. 2021.

FREEMAN, J.M., MIKOFSKI, M.A., JORDAN, D.C., TAMIZHMANI, G., SULAR-KERN, D.B. The 2020 photovoltaic technologies roadmap. **Journal of Physics D: Applied Physics**, United States, v. 53, n.49, p.1 – 47, Sept. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab9c6a>. Acesso em: 01 Jan. 2021.

FREITAS, J.N. D. **Módulo de células solares de TiO₂/corante e eletrólito polimérico.**

2005, 139 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Programa de Pós - Graduação do instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2005.

FU, H., GAO, W., WANG, B., ZENG, J., CHENG, Z., XU, J., CHEN, K. Effect of lignin content on the microstructural characteristics of lignocellulose nanofibrils. **Cellulose**, China, v. 27, p. 1327-1340, feb.2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02859-2>. Acesso em: 04 jun. 2021.

GARCIA-NEGRON, V., PHILLIP, N.D., Li, J., DANIEL, C., WOOD, D., KEFFER, D.J., RIOS, O., HARPER, D.P. Processing-Structure-Property Relationships for Lignin-based Carbonaceous Materials used in Energy Storage Applications. **Energy Technology**, United States, v.5, n.8, p.1311 – 1321, aug. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ente.201600646>. Acesso em: 25 nov. 2021.

GHANN, W., KANG, H., SHEIKH, T., YADAV, S., CHAVEZ - GIL T., NESBITT, F., UDDIN, J. Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. **Scientific reports**, United States, v. 7, 41470, jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep41470>. Acesso em: 08 abr. 2020.

GIANNUZZI, R., MANCA, M., GIGLI, G. A new electrical model for the analysis of a partially shaded dye-sensitized solar cells module. **Progress in photovoltaics: research and applications**, Italy, v. 21, n. 7, p. 1520 – 1530, may. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pip.2219>. Acesso em: 09 mar. 2022.

GINDL-ALTMUTTER, W., KÖHNKE, J., UNTERWEGER, C., GIERLINGER, N., JOZEF, K., ZALESKAK, J., ROJAS, O.J. Lignin – based multiwall carbon nanotubes. **Composites Part A**, Austria, v. 121, p. 175-179, June 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.026>. Acesso em: 5 fev. 2021.

GINLEY, D.S. **Handbook of transparente conductors**. New York: Springer, Boston, MA, 2010. ISBN 978-1-4419-1637-2.

GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., ECHLIN, P., JOY, D.C., LYMAN, C.E., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J.R. **Microscopia dos materiais**. 3 ed. Rio de Janeiro: Sociedade brasileira de microscopia e microanálise, 2002. ISBN: 0-306-47292-9.

GOSWAMI, D.Y. **Principles of solar engineering**. 3 ed. New York: Taylor & Francis group, 2015.

GRAETZEL, M., JANSSEN, R.A.J., MITZI, D.B., SARGENT, E.H. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics. **Nature**, Canada, v. 488, p. 304 - 312, aug. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature11476>.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Switzerland, v. 4, n. 2, p.145–153, oct. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1). Acesso em: 10 jun. 2019.

GUO D., ZHANG, J., SHA L., LIU, B., ZHANG, ZHANG, X., XUE, G. Preparation and characterization of lignin – TiO₂ UV – shielding composite material by induced synthesis with nanofibrillated cellulose. **BioResources**, China, v. 15, n. 4, p. 7374 – 7389, july 2020.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/10.15376/BIORES.15.4.7374-7389>. Acesso em: 5 ago. 2021.

GUPTA, A., SAHU, K., DHONDE, M., MURTY, V.V.S. Novel synergistic combination of Cu/S co – doped TiO₂ nanoparticles incorporated as photoanode in dye sensitized solar cell. **Solar Energy**, India, v. 203, p. 296-303, june 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.04.043>. Acesso em: 03 out. 2021.

HAGFELDT, A., BOSCHLOO, G., SUN, L., KLOO, L., PETTERSSON, H. Dye – sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, Sweden, v. 110, n. 11, p.6595 – 6663, oct. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr900356p>. Acesso em: 26 out. 2019.

HE, B., TANG, Q., YU, L., YANG, P. Cost - effective alloy counter electrodes as a new avenue for high - efficiency dye - sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, China, v.158, p.397–402, jan. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.194>. Acesso em: 11 mar.2021.

HO, C.Y., LIN, J.K., WANG, H.W. Characteristics of Boron Decorated TiO₂ Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cell Photoanode. **International Journal of Photoenergy**, Taiwan, v. 2015, p.1 – 8, sept. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/689702>. Acesso em: 30 dez.2021.

HUANG, W.Y., HSIEH, T.L. Dyes Amount and Light Scattering Influence on the Photocurrent Enhancement of Titanium Dioxide Hierarchically Structured Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Coatings**, Taiwan, v. 10, n. 1,13, dec. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings10010013>. Acesso em: 1 jun. 2021.

HURUM, D.C., AGRIOS, A.G., GRAY, K.A., RAJH, T., THURNAUER, M.C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. **J. Phys. Chem. B**, Illinois, v. 107, n. 19, p.4545 - 4549, apr. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp0273934>. Acesso em: 28 abr.2021.

IBRAHIM, M.N.M., IQBAL A., SHEN, C.C., BHAWANI, S.A., ADAM, F. Synthesis of lignin based composites of TiO₂ for potential application as radical scavengers in sunscreen formulation. **Ibrahim et al. BMC Chemistry**, Malaysia, v. 13, n. 17, feb. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13065-019-0537-3>. Acesso em: 17 jan. 2021.

ITO, S., NAZEERUDDIN, K., LISKA, P., COMTE, P., CHARVET, R., PÉCHY, P., JIROUSEK, M., KAY, A., ZAKEERUDDIN, S.M., GRÄTZEL, M. Photovoltaic Characterization of Dye-sensitized Solar Cells: Effect of Device Masking on Conversion Efficiency. **Prog. Photovolt: Res. Appl.**, Switzerland, v. 14, n. 7, p. 589–601, nov. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ppp.683>. Acesso em: 10 jul. 2018.

JAISWAL, J., SANGER, A., TIWARI, P., CHANDRA, R. MoS₂ hybrid heterostructure thin film decorated with CdTe quantum dots for room temperature NO₂ gas sensor. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, India, v. 305, feb. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127437>. Acesso em: 01 mar. 2020.

JENG, M.J., WUNG, Y.L., CHANG, L.B., CHOW, L. Particle Size Effects of TiO₂ Layers on the Solar Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, Orlando, v.2013, Article ID 563897, 9 pages, oct. 2013.

Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/563897>. Acesso em: 2 set. 2019.

JENG, M.J., WUNG, Y.L., CHANG, L.B., CHOW, L. Dye-Sensitized Solar Cells with Anatase TiO₂ Nanorods Prepared by Hydrothermal Method. **International Journal of Photoenergy**, Orlando, v. 2013, sept. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/280253>. Acesso em: 02 abr. 2020.

Jr., P.C.S., SAVENIJE, T.J., ABDELLAH, M., ZHENG, K., YARTSEV, A., PASCHER, T.M., HARLANG, T., CHABERA, P., PULLERITS, T., STEPANOV, A., WOLF, J.P., SUNDSTRÖM, V. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. **Journal of the american chemical society**, Sweden, v. 136, n. 14, p.5189 – 5192, mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja412583t>. Acesso em: 20 mar. 2021.

KAKIAGE, K., AOYAMA, Y., YANO, T., OYA, K., FUJISAWAB, J.I., HANAYA, M. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes†. **J. Name**, Japan, v. 51, n. 88, p.15894-15897, Nov. 2015.

Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5cc06759f>. Acesso em: 10 jan. 2019.

KALIARAJ, G.S., RAMADOSS, A. Nickel–zinc sulfide nanocomposite thin film as an efficient cathode material for high-performance hybrid supercapacitors. **Materials Science in Semiconductor Processing**, India, v. 105, jan. 2020.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104709>. Acesso em: 01 fev. 2020.

KASETSART, J. Optimum conditions for selective separation of Kraft Lignin. **Nat.Sci.**, Thailand, v.44, n. 4, p.680 – 690, july 2010. Disponível em: <https://li01.tci-thaijo.org/index.php/anres/article/view/244976>. Acesso em: 26 jan. 2021.

KHAN A., NAIR, V., COLMENARES, J.C., GLÄSER, R. Lignin-Based Composite Materials for Photocatalysis and Photovoltaics. **Top Curr Chem (Z)**, Poland, v.376, n.20, may. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0198-z>. Acesso em: 28 set.2019.

KIM, B.M., RHO, S.G., KANG, C.H. Effects of TiO₂ Structures in Dye-Sensitized Solar Cell. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Korea, vol. 11, n.2, p.1515–1517, feb.2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3419>. Acesso em: 10 nov. 2019.

KIM, D., WOO, H.K., LEE, Y.M., KIM, Y., CHOI, J.H., OH, S.J. Controllable Doping and Passivation of ZnO Thin Films by Surface Chemistry Modification to Design Low-cost and High-performance Thin Film Transistors. **Applied Surface Science**, Korea, v.509, n. 15, apr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145289>. Acesso em: 10 maio. 2019.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7 ed. Berkeley: Jonh wiley son,1962.

KLAPISZEWSKI, L., SIWINSKA-STEFAŃSKA, K., KOŁODYN. Preparation and

characterization of novel TiO₂/lignin and TiO₂-SiO₂/ lignin hybrids and their use as functional biosorbents for Pb(II). **Chemical Engineering Journal**, Poland, v. 314, p.169–181, apri.2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.114>. Acesso em: 01 jan. 2021.

KOSYACHENKO, L.A. **Solar cells new aspects and solutions**. London: Bod – Books on Deman, 2011.

KUMAR, P., WOON, K.L., WONG, W.S., SAHEED, M.S.M. Hybrid film of single-layer graphene and carbon nanotube as transparent conductive electrode for organic light emitting diode. **Synthetic Metals**, Malaysia, v. 257, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116186>. Acesso em: 1 dez. 2019.

KUMAR, R., KUMAR, A. Design and hardware development of power window control mechanism using microcontroller. **2013 International Conference on Signal Processing and Communication (ICSC)**, India, n.14047309, 2013, Noida, India, p. 361 – 365, IEEE, jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/ICSPCom.2013.6719813>. Acesso em: 01 jan. 2018.

KUMARI, K.W., SANJEEVADHARSHINI, N., DISSANAYAKE, L., SENADEERA, G.K.R., THOTAWATTHAGE, C.A. The effect of TiO₂ photoanode film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. **Ceylon Journal of Science**, Kandy, v. 45, n. 1, p. 33-41, june 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4038/cjs.v45i1.7362>. Acesso em: 05 fev. 2018.

LANZALUNGA, O., BIETTI, M. Photo – and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, Italy, v. 56, n. 2 – 3, p. 85–108, july 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(00\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(00)00054-3). Acesso em: 5 abr. 2018.

LEE, C.H., RHEE, S.W., CHOI, H.W. Preparation of TiO₂ nanotube/nanoparticle composite particles and their applications in dye – sensitized solar cells. **Nanoscale Research Letters**, Korea, v. 7, n. 48, jan. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-48>. Acesso em: 03 jun. 2020.

LEE, C.P., LI, C.T., HO, K.C. Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. **Materials Today**, Taiwan, v. 20, n. 5, june 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2017.01.012>. Acesso em: 12 fev. 2021.

LEKELEFAC, C.A., BUSSE, N., HERRENBAUER, M., CZERMAK, P. Photocatalytic based degradation processes of lignin derivatives. **International Journal of Photoenergy**, Germany, v. 2015, p. 1-18, feb. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/137634>. Acesso em: 05 abr. 2018.

LEONOWICZ, A., MATUSZEWSK, A A., LUTEREK, J., ZIEGENHAGEN, D., WOJTÁS-WASILEWSKA, M., CHO, N.S., HOFRICHTER, M., ROGALSKI, J. Biodegradation of lignin by white rot fungi. **Fungal Genetics and biology**, Poland, v. 27, n. 2-3, p. 175-185, july 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/fgbi.1999.1150>. Acesso em: 10 out. 2021.

LIANG, M.S., FONG, Y.K., KHAW, C.C., LIU, C.C. CHIN, S.P. Studies on the Effects of Crystallite Sizes and Scattering Layers on the Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar

Cell. **Journal of Power and Energy Engineering**, Malaysia, v. 2, n. 12, p. 18-24, dec. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/jpee.2014.212004>. Acesso em: 01 dez. 2018.

LU, Y., LU, Y.C., HU, H.Q., XIE F.J., WEI X.Y., FAN X. Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods. **Hindawi Journal of Spectroscopy**, China, v. 2017, 8951658, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/8951658>. Acesso em: 10 maio 2021.

LUIS, F.M.T. **Semicondutores: Diodo Laser**. Disponível em: <https://ptslideshare.net/MarioTimotius/semico-n-dutores-diodo-laser-31247907>. Acesso em: 15 jan. 2022.

MAGNE, C., DUFOUR, F., LABAT, F., LANCEL, G., DURUPHTY, O., CASSAIGNON, S., PAUPORTÉ, TH. Effects of TiO₂ nanoparticle polymorphism on dye – sensitized solar cell photovoltaic properties. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, France, v. 232, p. 22 – 31, mar.2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.01.015>. Acesso em: 29 set. 2021.

MANNHEIMER, W.A. **Microscopia dos materiais**. 1.ed. Rio de Janeiro: Sociedade brasileira de microscopia e microanálise 2002. ISBN 85-87922-54-8.

MARQUES, R.C., KRAUTER, S.C.W., LIMA, L.C. Energia solar fotovoltaica e perspectiva de autonomia energética para o nordeste brasileiro. **Revista de tecnologia de Fortaleza**, Fortaleza, v. 30, n. 2, p.153-162, dec. 2009. Disponível em: <https://ojs.unifor.br/tec/article/view/1049>. Acesso em: 06 jun. 2020.

MATHEW, S., YELLA, A., GAO, P., HUMPHRY-BAKER, R., CURCHOD, B.F.E., ASHARI-ASTANI, N., TAVERNELLI, I., ROTH LISBERGER, U., NAZEERUDDIN, M.K., GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature chemistry**, Switzerland, v. 6, p. 242 – 247, mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>. Acesso em: 19 out. 2019.

MATSUMOTO, A. **Desenvolvimento de células fotovoltaicas orgânicas e flexíveis**. 2013, 128 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Programa de pós – graduação da Faculdade de engenharia química da Unicamp, Campinas, São Paulo, 2013.

MATTHEWS, D., INFELTA, P., GRÄTZEL, M. Calculation of the photocurrent-potential characteristic for regenerative, sensitized semiconductor electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Switzerland, v. 44, n. 2, p. 119-155, nov. 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00036-0](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00036-0). Acesso em: 25 nov. 2019.

MCKELVEY, J.P. **Solid state and semiconductor physics**. Flórida: Robert E. Krieger Publishing Company Malabar, 1966.

MELO, P.K.P. **Montagem e caracterização de células solares fotovoltaicos de TiO₂**. 2016, 73 f. Dissertação (Mestrado em engenharia elétrica) Programa de pós – graduação em engenharia elétrica da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

MOHAMAD, A.A. Absorbency and conductivity of quasi-solid-state polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells: A characterization review. **Journal of Power Sources**, Malaysia,

v.329, p.57-71, oct.2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.064>. Acesso em: 30 dez.2021.

MÜLLER, A.V., WIERZBA, W.M., PASTORELLIA, M.N., POLO, A.S. Interfacial Electron Transfer in Dye-Sensitized TiO₂ Devices for Solar Energy Conversion. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Santo André, v.9, n.32,p.1711 - 1738, sept. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210083>. Acesso em: 17 dez.2021.

NASPOLINI, H.F., RÜTHER, R. **Agregação da Energia Solar ao Banho na Moradia Popular no Brasil**. 1. ed. Saarbrücken, Alemanha: OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2015. v. 1, p. 141.

NI M., LEUNG M.K.H., LEUNG D.Y.C., SUMATHY K. An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, n. 9, p. 1331–1344, may 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.08.006>. Acesso em: 10 jan. 2017.

NUNES, V.F., SOUZA, A.P.S., LIMA, F., OLIVEIRA, G., FREIRE, F.N., ALMEIDA, A.F. Effects of Potential Deposition on the Parameters of ZnO dye-sensitized Solar Cells. **Materials Research**, Fortaleza, v.4, n. 21, june. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0990>. Acesso em: 10 fev. 2019.

NUNES, V.F., LIMA, F.M., TEIXEIRA, E.S., JÚNIOR, P.H.F.M., ALMEIDA, A.F.L., FREIRE, F.N.A. Effects of tin on the performance of ZnO photoanode for DSSC. **Revista materia**, Fortaleza, v. 26, n. 4, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1312>. Acesso em: 26 dez. 2021.

O'REGAN, B.,GRÄTZEL, M. A low – cost, high-efficiency solar cell based on dye – sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, Switzerland, v.353, p. 737–739, oct. 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/353737a0>. Acesso em: 10 jan. 2018.

PADILHA, A.F. **Materiais de engenharia**. Curitiba: Hemus Livraria, distribuidora e editora S.A., Paraná, 2020.

PAN, K., ZHOU, W., TIAN, G., PAN, Q., TIAN, C., XIE, T., DONG, Y., WANG, D., FU, H. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Large-Pore Mesoporous TiO₂ with Controllable Pore Diameters. **Eur. J. Inorg. Chem.**, China, v. 2011, n. 30, p. 4730–4737, oct. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejic.201100395>. Acesso em: 3 maio 2018.

PARK, N.G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, Republic of Korea, v.00, n. 00, p.1 – 8, aug. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>. Acesso em: 20 mar. 2022.

PEREIRA, T.C.G. **Energias renováveis: Políticas pública e planejamento energético**. Curitiba: Copel, 2014. 303 p. ISBN 978-85-63914-03-3.

PINHEIRO, F.G.C. **Produção de lignossulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço da cana – de - açúcar**. 2014, 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de pós – graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

PINHO, J.T., GALDINO, M.A., PEARSON, G.L. **Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: CEPEL – DTE – CRESESB, 2014.

QUASCHNING, V. **Understanding renewable energy system**. 1 ed. UK: Earthscan, London – Sterling, 2005.

QUE, W., UDDIN, A., HU, X. Thin film TiO₂ electrodes derived by sol–gel process for photovoltaic applications. **Journal of Power Sources**, Singapore, v.159, n. 1, p.353–356, sept 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.009>. Acesso em: 30 mar. 2019.

RAPHAELA, E., SILVA, M.N., SZOSTAK, R., SCHIAVONA, M.A., Nogueira, A.F. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. **Química Nova**, Campinas, v.1, n.41, p.61 – 74, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170127>. Acesso em: 20 jan. 2021.

REN, J.H., HUANG, Y.T., LI, K.W., SHEN, J., ZENG, W.V., SHEHG, C-M and Shao J-J. Preparation of rare-earth thulium doped tin-oxide thin films and their applications in thin film transistors. **Applied Surface Science**, China, v. 493, n. 1, p. 63 – 69, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.300>. Acesso em: 30 nov. 2019.

REYES-CORONADO, D., RODRÍGUEZ-GATTOMO, G., ESPINOSA-PESQUEIRA, M.E., CAB, C., COSS, R.D., OSKAM, G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, México, v. 19, n. 14, mar. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>. Acesso em: 29 mar.2021.

SADIKIN, S.N., RAHMAN, M.Y., UMAR, A.A.A., SALLEH, M.M. Effect of Spin-Coating Cycle on the Properties of TiO₂ Thin Film and Performance of DSSC. **International Journal of Electrochemical Science**, Malaysia, v.12, p. 5529-5538, may. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.20964/2017.06.57>. Acesso em: 10 mar. 2019.

SAHU, N., PARIJA, B., PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. **Indian J. Phys**, India, v. 83, n.4, p. 493-502, aug. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>. Acesso em: 15 fev.2020.

SALEEM, M., IRFAN, M., TABASSUM, S., ALBAQAMI, M.D., JAVED, M.S.,HUSSAIN, S., PERVAIZ, M., AHMAD, I., AHMAD A., ZUBER, M. Experimental and theoretical study of highly porous lignocellulose assisted metal oxide photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. **Arabian Journal of Chemistry**, Pakistan, v.14, p.1 - 9, jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102937>. Acesso em: 22 mar.2022.

SANTOS, F.A., QUEIRÓZ, J.H.D., COLODETTE, J.L., FERNANDES, S.A., GUIMARÃES, V.M., REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana – de açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, Minas Gerais, v.35, n. 5, p.1004-1010, jan.2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>. Acesso em: 02 nov.2019.

SANTULLI, A.C., KOENIGSMANN, C., TIANO, A.L., DEROSA, D.,WONG, S.S. Correlating titania morphology and chemical composition with dye-sensitized solar cell performance. **Nanotechnology**, New York, v. 22, n. 24, apr. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/24/245402>. Acesso em: 20 jan. 2022.

SCIENTIFIC AMERICAN BRASIL.

Disponível em: https://issuu.com/ed_moderna/docs/sa7?e=2064801/2909084. Acesso em: 20 set. 2021.

SEDGHI, A., MIANKUSHKI, H.N. Influence of TiO₂ Electrode Properties on Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Electrochemical Science**, Irã, v.7, n. 12, p. 12078 – 12089, dec. 2012. Acesso em: 20 jan, 2022.

SEQUEIRA, S.I.H. **Células solares sensibilizadas por novos corantes derivados Cumarinas**. 2012, 89 f. Dissertação (mestrado em engenharia da energia e do ambiente) – Programa de pós – graduação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, 2012.

SHAHRUL A.M., ABDULLAH M.H., MAMAT M.H., ADILAH M.S., SAMAT A.A.A., HAMZAH I.H., YUSNITA M.A., SOH Z.H.C. Synergistic role of aluminium sulphate flocculation agent as bi-functional dye additive for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). **Optik – International Journal for Light and Electron Optics**, Malaysia, v. 258, 168945, may 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.168945>. Acesso em: 29 maio 2022.

SHINDE, S.K., YADAV, H.M., RAMESH, S., BATHULA, C., MAILE, N., GHODAKE, G.S. High-Performance Symmetric Supercapacitor; Nanoflower-Like NiCo₂O₄//NiCo₂O₄ Thin Films Synthesized by simple and highly stable chemical method. **Journal of Molecular Liquids**, South Korea, v. 299, n. 1, feb. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112119>. Acesso em: 01 mar. 2020.

SILVA, C.G.D., GREIER, S., PICHAVANT, F., FROLLINI, E., CASTELLAN, A. Adding value to lignins isolated from sugarcane bagasse and Miscanthus. **Industrial Crops and Products**, France, v. 42, p.87– 95, mar. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.040>. Acesso em: 26 jan. 2021.

SINGH, M., PATHAK, D., MAHAJAN, A., BEDI, R.K. Sol gel spin coated TiO₂ films for transparent window Applications. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, India, v. 14, n.7-8, p.624-629, jul. - aug. 2012. Acesso em: 5 fev. 2017.

SNAITH, H.J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. **The journal of physical chemistry letters**, United Kingdom, v.4, n. 21, p.3623 – 3630, oct. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz4020162>. Acesso em: 10 mar. 2022.

SOBRINHO, F.D.A.A.D.F. **Poliuretanos à base de lignina do endocarpo do coco seco como potencial sistema de liberação controlada de fertilizantes**. 2017, 161 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de pós – graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SONAI, G.G. **Eletrólito polimérico gel contendo mediador redox de cobalto para aplicação em células solares sensibilizadas por corante**. 2018, 159 f. Tese (Doutorado em ciências) – Programa de pós – graduação do instituto de química de Campinas, Campinas, 2018.

TAKAHASHI, Y., OKADA, S., TAHAR, R.B.H., NAKANO, K., BAN, T., OHYA, Y. Dip-

coating of ITO films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Japan. v. 83, p.129-134, jun. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.367025>. Acesso em: 20 mar. 2019.

TEIXEIRA, E.S., CAVALCANTI, R.C., NUNES, V.F., JÚNIOR, P.H.F.M., LIMA, F.M., PINHO, D.C., FILHO, M.D.S.M.D.S., ALMEIDA, A.F.L. FREIRE, F.N.A. Building and testing a spin coater for the deposition of thin films on DSSCs. **Materials Research**, Fortaleza, v. 23, n. 6, nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0214>. Acesso em: 10 nov. 2020.

TEIXEIRA, E.S., LIMA, F.M., NUNES, V.F., SOUZA, A.P.S., ALMEIDA, A.F.L., FREIRE, F.N.A. Copper decorated on fluorine doped tin oxide as a transparent conductor oxide for photovoltaic energy by DSSCs. **Global Journal of Science Frontier Research: H Environment & Earth Science**, Fortaleza, v.21, n.4, p.1-14, feb. 2021. Disponível em: <https://journalofscience.org/index.php/GJSFR/article/view/2965>. Acesso em: 10 jul. 2021.

TIBAS, C., FRAIDENRAICH, N. **Atlas solarimétrico do Brasil**: banco de dados solarimétricos. Recife: Editora Universitária, 2000.

TYAS, L.K., SURYANA, R., NUROSYID, F., ILAHI, N.A. Comparison of Titanium Dioxide (TiO₂) nanoparticle-nanofiber and nanofiber-nanoparticle on the application of dye-sensitized solar cell (DSSC). **IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series**, Indonesia, v. 795, nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/795/1/012019>. Acesso em; 3 mar 2017.

TYONA, M.D. A theoretical study on spin coating technique. **Advances in Materials Research**, Nigéria, v. 2, n. 4, p. 195 – 208, dec. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>. Acesso em: 18 jan. 2019.

UKLISTYI, A.E., TYABIN, N.V., RYABCHUK, G.V., LEPEKHIN, G.I. Spreading of a non-newtonian liquid over the surface of centrifugal atomizers. **Investigation and Design of Thermophysical Processes**, New York, v.12 p. 519 – 521, jun. 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01154404>. Acesso em: 20 mar. 2019.

VITORETI, A.B.F., VAZ, R., PENA, A.L., RAPHAEL, E., FERRARI, J.L., SCHIAVON, M.A. Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. **Revista Virtual de Química**, São João del – Rei – MG, v. 9, n. 4, p.1481 – 1510, july 2017. Acesso em: 29 set.2021.

WAGG, R.A., ROY, S.P., PATIL, R.S. Synthesis and Characterisation of TiO₂ thin film prepared by Spin Coating Technique. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, India, v. 6, n. 1, jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2017.0601086>. Acesso em: 10 mar. 2019.

WANG, X., GUO, H., LU, Z., LIU, X., LUO, X., LI, S., LIU, S., JIAN, L., WU, J.L., CHE, Z. Lignin Nanoparticles: Promising Sustainable Building Blocks of Photoluminescent and Haze Films for Improving Efficiency of Solar Cells. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, China, v. 13, n. 28, p. 33536 – 33545, july 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08209>. Acesso em: dez. 2021.

WILSON, G.M., Al-Jassim M., METZGER, W.K., GLUNZ, S.W., VERLINDEN, P., XIONG, G., MANSFIELD, L.M., STANBERY, B.J., ZHU, K., YAN, Y., BERRY, J.J.,

PTAK, A.J., DIMROTH, F., KAYES, B.M., TAMBOLI, A.C., PEIBST, R., CATCHPOLE, K., REESE, M.O., KLINGA, C.S., DENHOLM, P., MORJARIA M., DECEGLIE, M.G., WOLF, S.D., HOLOVSKY, J., MOON, S.J., LÖPER, P., NIESEN, B., LEDINSKY, M., HAUG, F.J., YUM, J.H., BALLIF, C. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. **The journal of physical chemistry letters**, Switzerland, v. 4, p.1035–1039, mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz500279b>. Acesso em: 15 jan. 2022.

WU, J., LAN, Z., HAO, S., LI, P., LIN, J., HUANG, M., FANG, L., HUANG, Y. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. **Pure Appl. Chem.**, China, v. 80, n. 11, p.2241 – 2258, jan. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac200880112241/html>. Acesso em: 08 dez.2018.

XIONG, D., ZHANG, Q., VERMA, S.K., BAO, X.Q., LIA, H., ZHAO, X. Crystal structural, optical properties and mottschottky plots of p-type Ca doped CuFeO₂ nanoplates. **Materials Research Bulletin**, China, v.83, p.141-147, nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.05.031>. Acesso em: 12 mar. 2022.

YAMAKATA, A., VEQUIZO, J.J.M. Curious Behaviors of Photogenerated Electrons and Holes at the Defects on Anatase, Rutile, and Brookite TiO₂ Powders: A Review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**, Japan, v. 40, p. 234 – 243, sept. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.12.001>. Acesso em: 28 ago. 2021.

YIN, H., YAN, C., HU, H., HO, J.K.W., ZHAN, X., LI, G., SO, S.K. Recent progress of all-polymer solar cells – From chemical structure and device physics to photovoltaic performance. **Materials Science & Engineering R**, Hong Kong, v. 140, apr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100542>. Acesso em: 10 maio 2020.

YONKOSKI, R.K., SOANE, D.S. Model for spin coating in microelectronic applications. **Journal of Applied Physisc**, Berkeley, v.72, n.2, jan. 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.351859>. Acesso em: 20 fev. 2019.

YU, F.X., ZHANG, Y., XIONG, Z.Y., MA X.J., CHEN, P., XIONG, Z.H., GAO, C.H. Full coverage all-inorganic cesium lead halide perovskite film for highefficiency light-emitting diodes assisted by 1,3,5-tri (m-pyrid-3-ylphenyl) benzene. **Organic Electronics**, China, v. 50, p.480 – 484, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.08.026>. Acesso em: 10 jan. 2019.

ZHAO, P., TANG, Q., ZHAO, X., TONG, Y., LIU, Y. Highly stable and flexible transparent conductive polymer electrode patterns for large-scale organic transistors. **Journal of Colloid and Interface Science**, China, v. 520, p. 58 – 63, jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.063>. Acesso em: 19 jan. 2019.