



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

**VANJA FONTENELE NUNES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO**  
**COMO ÓXIDO SEMICONDUTOR EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS**  
**POR CORANTE**

**FORTALEZA**

**2023**

VANJA FONTENELE NUNES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO COMO  
ÓXIDO SEMICONDUTOR EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR  
CORANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Linha de Pesquisa: Processo de Fabricação dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2023

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)

---

- N929s Nunes, Vanja Fontenele.  
Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco como óxido semicondutor em células solares sensibilizadas por corante / Vanja Fontenele Nunes. – 2023.  
126 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. Óxido de Zinco. 2. Filmes Finos. 3. Células Solares. 4. Eletroforeses. 5. Eficiência. I. Título.  
CDD 620.11
-

VANJA FONTENELE NUNES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO COMO  
ÓXIDO SEMICONDUTOR EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR  
CORANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Linha de Pesquisa: Materiais Para Sistema Solar Fotovoltaico.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia  
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça  
Universidade de Aveiro

---

Prof. Dr. Francisco Marcene Lima  
Centro Universitário Maurício de Nassau

## **AGRADECIMENTOS**

Sou grata imensamente a Deus, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, meu Orientador, Prof. Nivaldo, meus colegas do Laffer, e à minha família. Adicionalmente, aos membros integrantes do laboratório de Raio-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, à Central Analítica da UFC, e às técnicas de laboratório do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, Débora Brito e a Nadia Pitombeira, que fazem minhas análises do UV-Vis. Adicionalmente, agradeço a CAPES pelo suporte financeiro. Obrigada a todos que cooperam para a minha pesquisa e desenvolvimento.

## RESUMO

O desenvolvimento tecnológico e científico das fontes de energias renováveis é uma chave para a diversificação da matriz energética mundial e nacional. Uma das principais fontes é a energia solar fotovoltaica, pelas suas características técnicas e por sua abundância. A conversão fotovoltaica acontece por meio das células solares fotovoltaicas, que são desenvolvidas com o intuito de aumentar sua eficiência e competitividade no mercado energético. As células solares sensibilizadas por corante são células fotovoltaicas que utilizam, entre outros componentes, um óxido semiconductor para a passagem de elétrons na célula. O óxido de zinco (ZnO) é um óxido semiconductor que apresenta potencial para ser usado nas células solares, por suas características, como alta mobilidade eletrônica. Para aperfeiçoar as características fotoelétricas do óxido de zinco, este deve ser pesquisado em diferentes morfologias e composições por diferentes métodos de deposição. Este trabalho consiste em sintetizar e depositar ZnO pelo método sonoquímico e por eletroforeses, adicionando titânio, estanho e lítio, para montar células solares usando os filmes finos de ZnO, para otimizar os parâmetros das células solares fotovoltaicas. Adicionalmente, foram testados diferentes tempos de absorção dos filmes no corante. Ambos os métodos depositaram com sucesso filmes finos de ZnO do tipo wurtzita em FTO. Entre alguns dos resultados, vale ressaltar a eficiência de 7,56% com 5% cloreto de estanho dihidratado; 2,58% para o ZnO eletrodepositado a 50 V, o valor de energia de banda proibida de 3,22 eV (5% cloreto de estanho). Menor tempo de absorção no corante resultou em melhor densidade de corrente para as amostras de ZnO com titânio.

**Palavras-chave:** Óxido de Zinco, Filmes Finos, Células Solares, Eletroforeses, Eficiência.

## ABSTRACT

The scientific and technological development of renewable energy sources is a key to diversifying the national and global matrix of energy. One of the most important sources is photovoltaic solar energy, due to its technical characteristics and accessibility. The photovoltaic conversion happens through the photovoltaic solar cells, which are being developed to improve its efficiency and captivity in the energy market. The dye sensitized solar cells are photovoltaic solar cells which use, amongst other components, a semiconductor oxide to ease the pathway of electrons inside the cell. Zinc oxide (ZnO) is a semiconductor oxide with potential to be applied in solar cells for its characteristics, such as electronical mobility. To improve the photo electrical characteristics of the zinc oxide, ZnO synthesis must be researched through different techniques, with different morphologies and compositions. This study proposes to deposit ZnO on conductor glass, with different concentrations of dopants, and assemble solar cells using the ZnO thin films, to improve the photovoltaic parameters. The deposition methods were electrophoresed and ultrasound chemical. Additionally, different times of dye absorption were tested. Both methods successfully deposited thin films of the wurtzite type of ZnO on FTO. Amongst the results, it is listed 7.56% efficiency for 5% tin chloride dehydrated; 2.58% for the 50 V electrodeposited; 3.22 eV energia de banda proibida. Lower dye absorption time improved the current density for the ZnO with titanium (rutile).

**Key-words:** Zinc Oxide, Thin Films, Solar Cells, Electrophoreses, Efficiency.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Geração de energia FV, números projetados. ....	19
Figura 2	Porcentagem da capacidade de produção das energias renováveis no mundo.....	23
Figura 3	Funcionamento de uma DSSC.....	24
Figura 4	1) Injeção do elétron na banda de condução (c.b. em inglês) do semicondutor. 2) Percurso no fotoanodo. 3) Regeneração do corante pelo par redox. Recombinação entre fotoanodo e corante. 4) Recombinação entre fotoanodo e par redox.....	28
Figura 5	Diferentes estruturas do fotoanodo.....	29
Figura 6	Estrutura Wurtzita do ZnO.....	32
Figura 7	Célula Eletroquímica.....	34
Figura 8	Fenômeno de formação do ZnO.....	35
Figura 9	Exemplo do esquema de eletroforese.....	38
Figura 10	a) Deposição catódica. b) Deposição anódica.....	38
Figura 11	Representação dos raios-x incidentes em plano cristalográfico.....	40
Figura 12	Gráfico de Nyquist com as três regiões.....	42
Figura 13	Sequência do método sonoquímico neste trabalho.....	44
Figura 14	MEV da amostra pura de filme fino de ZnO em FTO pelo método sonoquímico.....	46
Figura 15	Raios-X da amostra de ZnO.....	48
Figura 16	(A) Absorbância e Transmitância (B) Refletância.....	49
Figura 17	Energia de banda proibida.....	50

Figura 18	<i>Urbach Energy</i> para o ZnO puro .....	51
Figura 19	Coefficiente de extinção do ZnO puro .....	52
Figura 20	Gráfico J x V x W da DSSC com ZnO puro. ....	54
Figura 21	EIS do ZnO pelo método sonoquímico.....	55
Figura 22	Raios-X das amostras de ZnO com cloreto de estanho dihidratado .....	56
Figura 23	(A) Absorbância (B) Transmitância.....	57
Figura 24	Refletância .....	58
Figura 25	Energia de banda proibida por Kubelka-Munk (A) 5% (B) 10% (C) 15% .....	59
Figura 26	Energia de Urbach Tail para (A) 5% (B) 10% (C) 15% cloreto de estanho dihidratado.....	60
Figura 27	Coefficiente de extinção (A) 5% (B) 10% (C) 15%.....	60
Figura 28	MEV para os filmes finos (A) 5% SnCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (B) 10% SnCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (C) 15% SnCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O.....	61
Figura 29	Gráficos J x V x P para as células com (A) 5% SnCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (B) 10% SnCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O (C) 15% SnCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O.....	63
Figura 30	Comparação entre as células com ZnO puro e com estanho.....	64
Figura 31	EIS das células de fotoanodos de Sn/ZnO.....	66
Figura 32	DRX das amostras com Ti (IV).....	67
Figura 33	(A) Absorbância (B) Energia de banda proibida.....	69
Figura 34	(A) Absorbância (B) Energia de banda proibida.....	70
Figura 35	MEV das amostras (A) 5% Ti (IV) (B) 10% Ti (IV) (C) 15% Ti (IV).....	71
Figura 36	Urbach Tail (A) 5% Ti (IV) (B) 10% Ti (IV) (C) 15% TI (IV).....	72
Figura 37	Coefficiente de Extinção (K <sub>0</sub> ) (A) 5% TiO <sub>2</sub> (B) 10% TiO <sub>2</sub> (C) 15% TiO <sub>2</sub> .....	73

Figura 38	Gráficos J x V x P (A) 5% Ti (IV) (B) 10% Ti (V) (C) 15% Ti (IV).....	74
Figura 39	Comparação entre as CSSCs com e sem Ti (IV).....	75
Figura 40	EIS das células com fotoanodo Ti/ZnO.....	76
Figura 41	DRX das amostras de filme fino com perclorato de lítio.....	77
Figura 42	MeV das amostras dos fotoanos de óxido de zinco com perclorato de lítio.....	78
Figura 43	(A) Absorbância (B) Refletância.....	79
Figura 44	Transmitância dos filmes finos de óxido de zinco com perclorato de lítio.....	80
Figura 45	Energia de banda proibida (A) 5% Li (B) 10% Li (C) 15% Li.....	81
Figura 46	<i>Urbach Tail</i> (A) 5% (B) 10% (C) 15% LiClO <sub>4</sub> .....	81
Figura 47	Coefficiente de extinção (A) 5% (B) 10% (C) 15% LiClO <sub>4</sub> .....	82
Figura 48	Gráficos J x V x P (A) 5% (B) 10% (C) 15% LiClO <sub>4</sub> .....	83
Figura 49	EIS das células montadas com o filme (A) 5% (B) 10% e (C) 15% perclorato de lítio	84
Figura 50	DRX das amostras eletrodepositadas.....	85
Figura 51	MeV dos filmes a (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V.....	86
Figura 52	(A) Absorbância (B) Transmitância.....	87
Figura 53	Refletância das amostras eletrodepositadas.....	88
Figura 54	Energia de banda proibida dos filmes eletrodepositados.....	89
Figura 55	<i>Urbach Tail</i> (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V.....	89
Figura 56	Coefficiente de extinção (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V.....	90
Figura 57	(A) 30 V por 2h (B) 30 V por 24 h; adsorvido no corante.....	91
Figura 58	(A) 30 V por 2h (B) 30 V por 24 h; absorvido no corante.....	91

Figura 59	(A) 50 V por 2 h (B) 50 V por 24 h absorvido no corante.....	92
Figura 60	EIS das células com os filmes a 24 h no corante a (A) 30V (B) 40 V e (C) 50V	93
Figura 61	EIS das células a 2h no corante (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V.....	95
Figura 62	DRX dos filmes eletrodepositados com 5% cloreto de estanho.....	96
Figura 63	MeV dos filmes eletrodepositados com 5% cloreto de estanho.....	97
Figura 64	Energia de banda proibida para os filmes eletrodepositados a 5% SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	98
Figura 65	A) Energia de Urbach (B) Coeficiente de Extinção (K <sub>0</sub> ) para os três filmes eletrodepositados a 5% de SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	99
Figura 66	A) Energia de Urbach (B) Coeficiente de Extinção (K <sub>0</sub> ) para os três filmes eletrodepositados a 5% de SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	100
Figura 67	EIS da célula a 30 V e 5% cloreto de estanho.....	102
Figura 68	EIS da célula a 40 V e 5% cloreto de estanho.....	102
Figura 69	EIS da célula a 50 V e 5% cloreto de estanho.....	103
Figura 70	DRX dos filmes eletrodepositados a 10% cloreto de estanho.....	104
Figura 71	MeV dos filmes eletrodepositados a 10% de cloreto de estanho.....	105
Figura 72	Tauc plot para as amostras a (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V a 10% de cloreto de estanho.....	106
Figura 73	(A) Energia de Urbach (B) Coeficiente de Extinção a 10% cloreto de estanho	106
Figura 74	Filmes eletrodepositados (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V a 10% SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	108
Figura 75	EIS a 30 V e 10% de cloreto de estanho.....	109
Figura 76	EIS a 40 V e 10% cloreto de estanho.....	110
Figura 77	EIS a 50 V e 10% cloreto de estanho.....	110
Figura 78	Comportamento J-V das DSSCs com 2h de adsorção a 5% de cloreto de	112

estanho (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V

Figura 79 J-V curvas para os filmes de 10% cloreto de estanho (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V 114

Figura 80 EIS das células a 5% e 2h no corante (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V..... 115

Figura 81 EIS das células a 10% e 2 h no corante (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V..... 116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Comparação entre características do corante natural e sintético. ...	27
Tabela 2	– Condições de sinterização de filmes de ZnO.....	31
Tabela 3	– Propriedades do óxido de zinco.....	31
Tabela 4	– Estruturas de zinco usadas em DSSC.....	32
Tabela 5	– Vantagens e desvantagens da eletroforese.....	37
Tabela 6	– Comprimento, energia e tipo de vibração no espectro.....	41
Tabela 7	– Reagentes usados na pesquisa .....	45
Tabela 8	– Dados da CSSCs com ZnO puro em FTO.....	53
Tabela 9	– Dados fotovoltaicos para as DSSCs.....	63
Tabela 10	– Parâmetros das CSSCs com Ti (IV).....	74
Tabela 11	– Dados das DSSCs com os filmes com LiClO <sub>4</sub> .....	83
Tabela 12	– Parâmetros fotovoltaicos das DSSCs com os filmes eletrodepositados a 2 h e 24 h de tempo de adsorção no corante N719.....	92
Tabela 13	– Parâmetros fotovoltaicos das células a 5% SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	101
Tabela 14	– Espessuras dos filmes eletrodepositados a diferentes porcentagens de cloreto de estanho.....	107
Tabela 15	– Parâmetros das células solares a 10% SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	109
Tabela 16	– Parâmetros fotovoltaicos das células montadas com 2 h de adsorção do corante.....	111
Tabela 17	– DSSCs montados com 2 horas de adsorção no N719 e fotoanodos de 10% Sn/ZnO.....	113

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DDP	Diferença de Potencial
DRX	Difração de Raio-X
CSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
$E_U$	Energia de Urbach
$E_g$	Energia de banda proibida
FTO	Óxido Transparente dopado com flúor
FV	Fotovoltaica
FF	Fator de Forma
EDX	Energia dispersiva de raio-x
ETENE	Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste
IEA	International Energy Agency
Jcc	Densidade de Corrente de Curto Circuito
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$R_s$	Resistência em série
$R_{sh}$	Resistência em paralelo/shunt
$V_{ca}$	Potencial de circuito aberto
wt%	Porcentagem em peso

## SUMÁRIO

RESUMO.....	23
ABSTRACT.....	24
1. INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
2.1 Células Solares Sensibilizadas por Corante .....	23
3.1.1 Transporte de elétrons nas DSSCs.....	26
3.1.2 Dopagem e Combinação de óxidos nas DSSCs .....	28
3.1.3 Efeito da temperatura de tratamento térmico .....	29
2.2 Óxido de Zinco .....	30
3.3 Método Sonoquímico.....	32
3.4 Eletrodeposição do ZnO .....	33
3.3.1 Eletroforese.....	35
3.4 Técnicas de Caracterização.....	38
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	38
3.4.2 Difração de Raios-X .....	38
3.4.3 Espectroscopia do UV-Visível .....	39
3.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	40
3. OBJETIVOS .....	42
3.1 Objetivo Geral.....	42
3.2 Objetivos específicos .....	42
4. METODOLOGIA .....	42
4.1 Eletroforeses .....	42
4.2 Sonoquímico .....	43
4.3 Montagem das células.....	43
4.4 Materiais.....	44
4.4.1 Reagentes .....	44
5 RESULTADOS.....	45
5.1 Métodos Sonoquímico .....	45
5.1.1 Influência do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	54
5.1.2 Influência do Óxido de Titânio (rutila).....	66
5.1.3 Influência do Perclorato de Lítio ( $\text{LiClO}_4$ ).....	75
5.2 Eletroforeses .....	83
5.2.1 Efeito do potencial de deposição e do tempo de corante .....	83

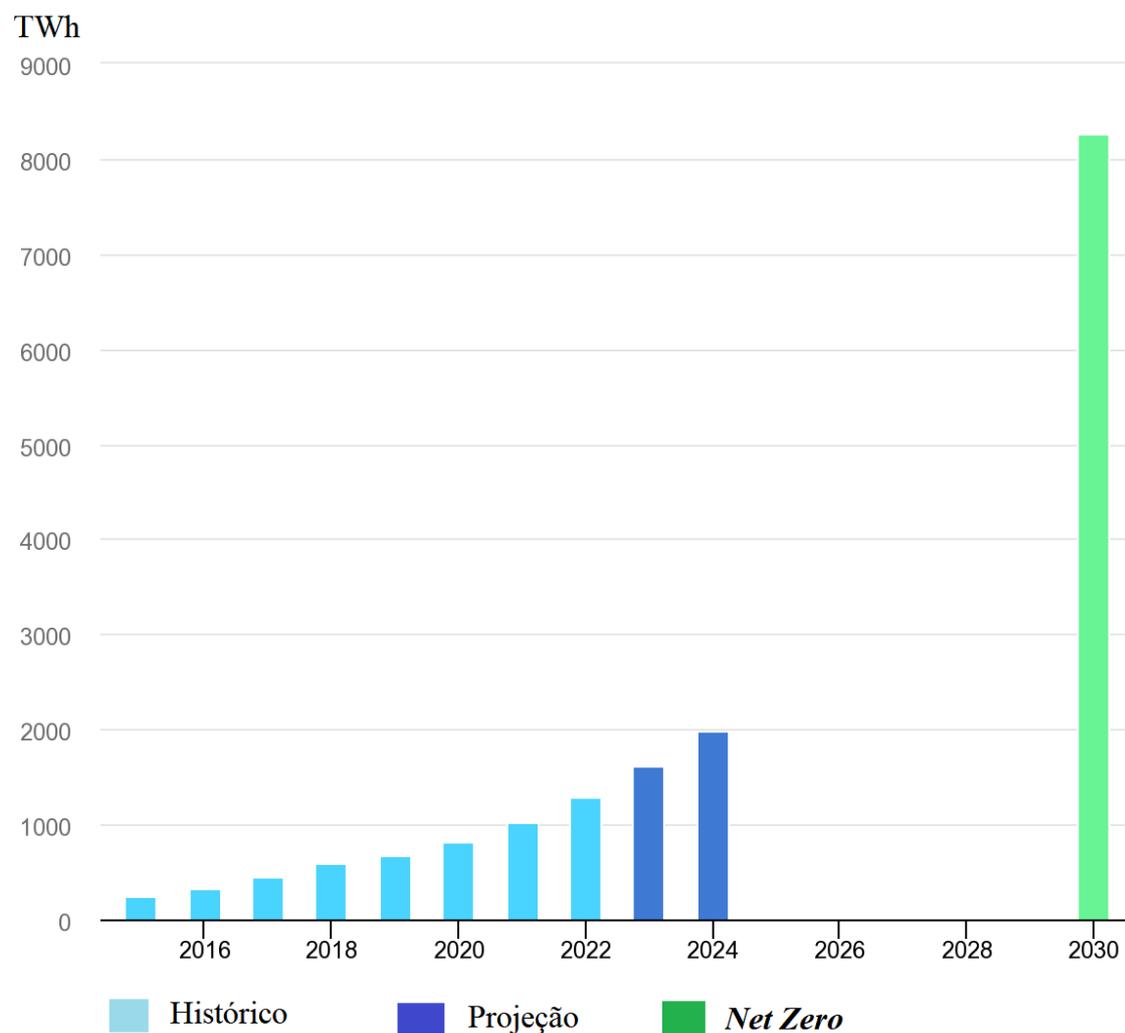
5.2.2 Efeito do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na eletroforese .....	94
6 CONCLUSÃO .....	116
REFERÊNCIAS .....	117
ANEXO .....	126

## 1. INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE

O consumo e deterioração das fontes de energia com origem em combustíveis fósseis estimulam o desenvolvimento e pesquisa de fontes alternativas de energia, como a das marés, os biocombustíveis, a eólica e a solar. Todas as fontes renováveis usadas mundialmente somam cerca de 1/8 do total de energia produzida no mundo (SALEEM *et al.*,2017). Dentre estas, a solar apresenta diversas vantagens, uma hora de luz solar rende quase o total de energia consumida no mundo, além de ser uma fonte limpa e acessível (SALEEM *et al.*,2017).

A energia do sol pode ser convertida diretamente em eletricidade através de dispositivos chamados células solares, que realizam a conversão pelo efeito fotovoltaico. As células solares são classificadas em vários tipos, como as orgânicas, de filmes finos, quantum dot, perovskita e sensibilizadas por corante. A Figura 1 representa o estudo da agência internacional de energia, que estima que a produção de FV cresça a 2000 TWh em 2024 no mundo. O objetivo, de acordo com o projeto *Net Zero* é que esse número cresça a valores próximos a 8300 TWh em 2030. China foi o principal produtor, com 38%, seguido pela União Européia, com 17% e os Estados Unidos com 15% (IEA, 2022).

Figura 1: Geração de energia FV, números projetados



Fonte: IEA (2022, com adaptações).

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC) possuem atrativos ao mercado por serem de fácil montagem e constituídos por materiais de relativamente baixo custo, como, por exemplo, os corantes sensibilizadores que podem ser extraídos de fontes naturais (GONG *et al.*,2017). Além dos corantes, as DSSCs também são montadas com um óxido semicondutor, um eletrólito redox regenerador e um contraeletrodo, como a platina e a grafite. Entre os óxidos semicondutores empregados, o óxido de zinco (ZnO) possui potencial para o uso em células solares por ter ótimas propriedades como alta mobilidade eletrônica, alto coeficiente de difusão elétrica e energia de banda proibida próxima ao óxido de titânio (~3,3 eV) (GOLSHEIKH *et al.*,2017). Adicionalmente, o ZnO pode ser sintetizado em diferentes formas e estruturas como tubos, nanopartículas e bastões

(GOLSHEIKH *et al.*,2017). Essa flexibilidade de forma pode incrementar a absorção de luz pela célula, a adsorção de corante pelo óxido e o transporte de elétrons (GOLSHEIKH *et al.*,2017).

Diversos estudos apresentam o uso do óxido de zinco em células solares e suas propriedades fotoelétricas. DAS *et al.* (2020) modificou nanoflocos de ZnO com Cu a diferentes porcentagens, alcançando valores de eficiência próximos a 0,34%; SHASHANKA *et al.* (2020) fabricou CSSCs com ZnO a 1,97% de eficiência; LAI *et al.* (2020) usou o método de spin coating para depositar nanoflores de óxido de zinco para aplicação em células solares; MEZIANE *et al.* (2021) alterou as propriedades de filmes finos de ZnO, dopado com lítio, alcançando energia de banda proibida de 3,19 eV; KIM *et al.* (2021) alinhou nanofios de ZnO com Si, obtendo 1,47 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente; CHAVA E KANG (2017) montaram DSSCs usando o ZnO dopado com índio e obtiveram valores de densidade de corrente de 12,58 mA/cm<sup>2</sup> e conversão de eficiência de 2,7%, EBADI *et al.* (2017) alcançaram 7,13% de eficiência da célula ao usar nanobastões de ZnO depositados por eletroforeses e JUNG (2017), ao sintetizar esferas agregadas de ZnO, conseguiu 6,01% de eficiência de conversão. LUO *et al.* (2017) eletrodepositaram nanofolhas de óxido de zinco com valores 2,97% de eficiência para suas células sensibilizadas e SALEEM *et al.* (2017) obteve valores de eficiência de conversão em eletricidade de 2,23%. Esses valores precisam ser otimizados para que as DSSCs, especificamente com o ZnO, sejam mais competitivas no mercado de energia fotovoltaica e aumentem a relação custo/benefício de instalação de painéis fotovoltaicos.

Para sintetizar os filmes finos de óxido de zinco, diferentes técnicas podem ser empregadas, tais como a de precipitação, sol-gel, hidrotérmica e eletroquímicas (CANTO-AGUILAR *et al.*,2017). As técnicas eletroquímicas, especialmente a eletrodeposição, apresentam vantagens por sua fácil manipulação e controle de parâmetros de deposição, como a espessura do filme de ZnO.

Um dos principais desafios na síntese de células solares sensibilizadas por corante é diminuir a recombinação de elétrons injetados na banda de condução do óxido semiconductor. Tal recombinação resulta em baixa eficiência de coleta de cargas (CHAVA E KANG, 2017). Para reduzir o efeito negativo da recombinação na eficiência de conversão fotovoltaica, as estruturas de ZnO podem ser dopadas com elementos como o alumínio (KUMAR *et al.*,2017), o cobalto (GODAVARTI *et al.*,2017), o índio (GOLSHEIKH *et*

*al.*,2017) e o cádmio, ou óxidos como o óxido de estanho (DUAN *et al.*,2017). KHADTARE *et al.* (2021) dopou ZnO com índio e estanho, otimizando os valores de conversão de fotocorrente.

Este estudo propõe depositar filmes de óxido de zinco por meios eletroquímicos, eletrodeposição e eletroforese, e usar diferentes elementos como dopantes. Posteriormente, as DSSCs serão montadas com os filmes dopados de ZnO, com o intuito de aumentar a eficiência de conversão fotovoltaica das células solares. Essa investigação pretende colaborar para o desenvolvimento da energia solar fotovoltaica como fonte de energia alternativa em países de grande potencial de radiação solar, como o Brasil.

Há duas formas principais de aproveitamento da energia solar como fonte de energia renovável: a fotovoltaica (FV) e a heliotérmica. A FV está em crescimento em todo do mundo, como países como China, adicionando 100 GW de capacidade em 2022, um aumento de 60% em relação a 2021; os Estados Unidos, com o ato de redução da inflação, acrescentou fundos de investimento à FV; e a Índia em 2022 adicionou 18 GW, 40% mais do que em 2021.

A fotovoltaica, que é a conversão direta de energia solar em eletricidade, é a mais usada no Brasil e representa 98% da capacidade de energia solar instalada em território nacional (EPE, 2016). Essa porcentagem é devida às muitas vantagens da energia FV, como as reduções de custos associados à transmissão e distribuição de energia, já que esta é consumida ao ser convertida em eletricidade, a redução nos custos de construção de linhas de distribuição e o fornecimento de eletricidade em horas de pico (FERREIRA *et al.*,2018). No Brasil, especificamente, essas características beneficiam áreas isoladas onde a eletricidade provida da forma convencional não é distribuída, devido aos altos custos de investimento e baixos retornos (FERREIRA *et al.*,2018).

O Brasil é um país em condições excelentes para instalação da energia solar fotovoltaica, mais de 90% do seu território é coberto por irradiação solar acima dos 4 kWh/m<sup>2</sup>, valor estimado para produção de eletricidade, e o potencial solar Brasileiro excede 230% do que é consumido em eletricidade hoje no país (PINTO *et al.*,2016). O território nacional é, em sua maioria, localizado próximo ao equador, o que indica baixas flutuações de fornecimento solar ao longo do ano. Adicionalmente, as plantas solares conectadas à rede de energia nacional se encontram principalmente em universidades e centros de pesquisa, o que indica uma falha na disseminação do conhecimento da tecnologia de conversão FV

(FERREIRA *et al.*,2018). Essa falha está associada à falta de informação científica por parte de investidores, que evitam tecnologias ainda não completamente desenvolvidas para não incorrerem em investimentos de alto risco financeiro (FERREIRA *et al.*,2018).

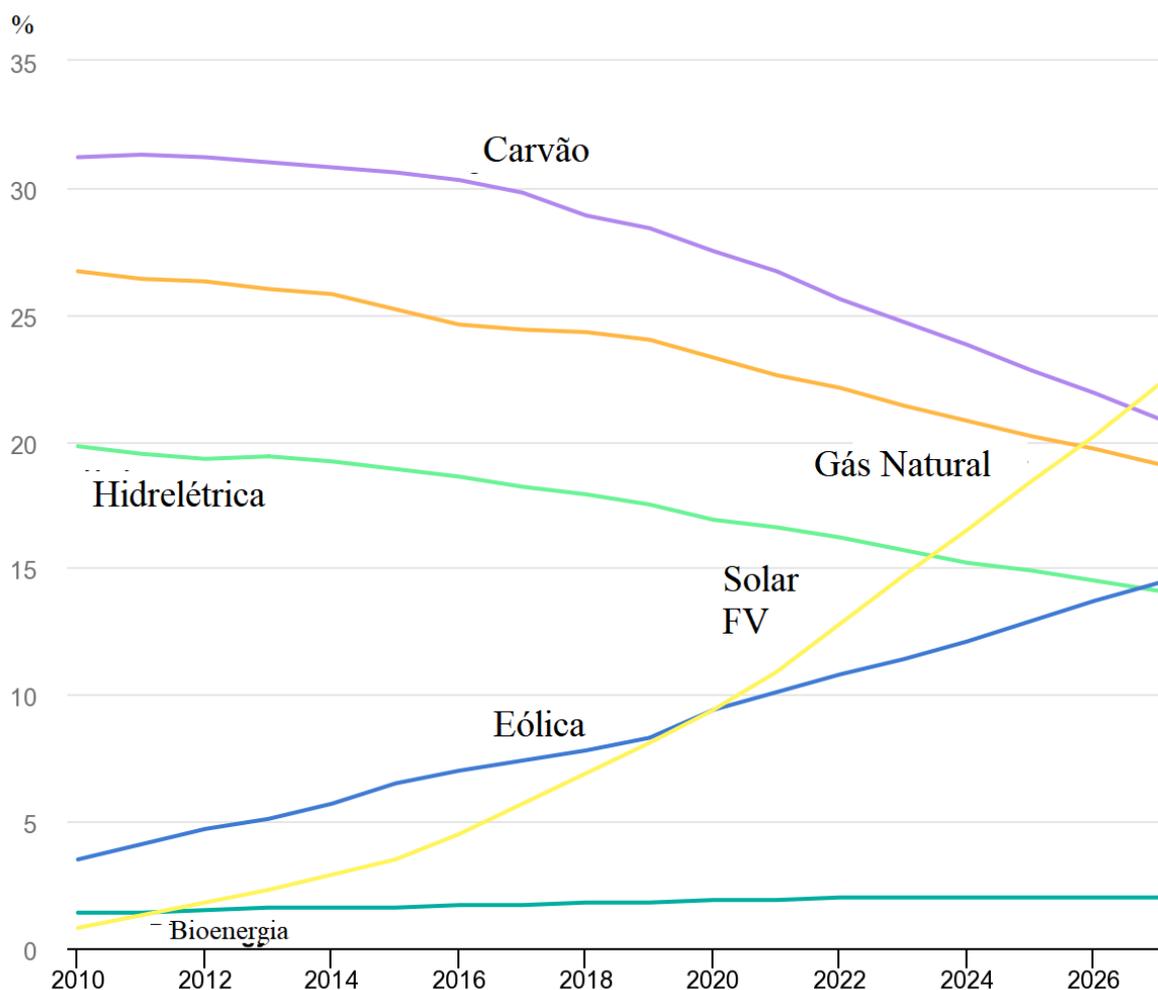
Para que a energia FV seja competitiva no mercado nacional e internacional é preciso o incentivo de políticas públicas, investimentos em tecnologias de redução de custos das células e pesquisa científica para aumento de conversão dos módulos solares (FERREIRA *et al.*,2018).

O Brasil adicionou quase 11 GW de capacidade fotovoltaica em 2022, dobrando o crescimento em 2021. O governo Brasileiro, adicionalmente, procura fornecer empréstimos com baixas taxas de interesse para investidores que adquiram módulos fotovoltaicos de montadores locais; no entanto, os preços fornecidos por empresas chinesas ainda são mais competitivos (DE SOUZA E CAVALCANTE, 2016). Adicionalmente, no Brasil não há empresas fabricantes de sistemas fotovoltaicos, o que motiva o investimento na indústria FV para alterar esse quadro.

A energia solar fotovoltaica Brasileira ainda precisa superar desafios associados ao desenvolvimento de sua tecnologia, como o aumento da capacidade de conversão de módulos solares, e à sua integração com o sistema elétrico nacional (EPE, 2016). Tais desafios devem ser superados com a pesquisa e a disseminação do conhecimento em energia fotovoltaica (EPE, 2016).

A Figura 2 ilustra a percentagem das diferentes formas de energias renováveis entre 2010 e 2026 . Segundo estudo da agência internacional de energia (2022) a produção dos painéis fotovoltaicos estão projetados para ultrapassar o carvão. No mundo, a produção de FV atingiu recorde em 2022 com um aumento de 270 TWh, somando 4,5% da energia elétrica, ocupando o terceiro lugar em energias renováveis, atrás da hidrelétrica e eólica (IEA, 2022).

Figura 2: Percentagem da capacidade de produção das energias renováveis no mundo



Fonte: IEA (2022, com adaptações).

Para aperfeiçoar a eficiência fotovoltaica dessas células, serão testadas combinações do óxido de zinco, com compostos como o cloreto de estanho, perclorato de lítio e óxido de titânio, pelo método sonoquímico. Por eletroforeses, o óxido de zinco, além de ser combinado com o cloreto de estanho, será sintetizado variando o potencial de eletrodeposição e o tempo de adsorção desses filmes no corante.

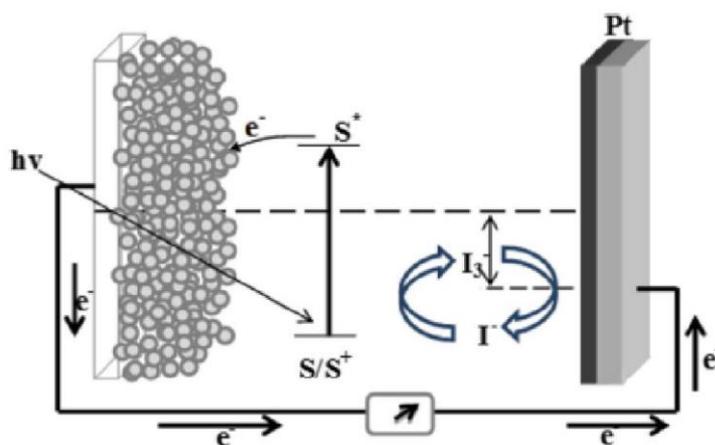
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Células Solares Sensibilizadas por Corante

As células solares sensibilizadas por corante são a terceira geração das células solares, com maior eficiência do que as células de filmes finos e menores do que a primeira geração de silício cristalino (Richhariya *et al.*, 2017). A primeira DSSC foi fabricada por O'Reagan e Gratzel em 1991 (Richhariya *et al.*, 2017). As células sensibilizadas por corante são versáteis, de fácil montagem, baixo custo de manufatura, flexíveis, integráveis com muitas superfícies e compatíveis com várias técnicas de produção. Entre alguns desafios a serem superados por essa tecnologia é a degradação de alguns corantes sob a luz solar, o que afeta a estabilidade da célula, baixos coeficientes de absorção e recombinação interfacial que causa baixas voltagens de circuito aberto (IBN-MOHAMMEDA *et al.*, 2017).

Uma DSSCs converte energia solar em eletricidade através da absorção de fótons pelo corante, natural ou sintetizado, que injeta o elétron excitado no fotoanodo, um semicondutor, e no vidro condutor. Posteriormente, esse elétron percorre o circuito externo da célula e é recapturado pelo contra-eletrodo, usualmente a platina ou a grafite, e usado para restaurar o par redox (GONG *et al.*, 2017). A figura 3 ilustra esse processo de geração de eletricidade pela célula.

Figura 3: Funcionamento de uma DSSC



Fonte: Richhariya *et al.*, (2017).

Alguns dos parâmetros fotovoltaicos das células solares sensibilizadas por corante são, eficiência, fator de forma (FF), potencial de circuito aberto (Vca) e densidade de

corrente de curto circuito ( $J_{cc}$ ). A eficiência da célula pode ser determinada pela equação 1 (GONG *et al.*, 2017):

$$\eta = \frac{V_{ca} \times J_{cc} \times FF}{P_{inc}} \quad (1)$$

Onde  $P_{inc}$  é a potência incidente, padronizada em  $100 \text{ mW/cm}^2$ . A  $V_{ca}$  representa a diferença entre o nível Fermi do semicondutor e do potencial redox do eletrólito. Por sua vez, o fator de forma,  $FF$ , é determinado pela equação 2 (SHARMA *et al.*, 2017):

$$FF = \frac{V_{m\acute{a}x} \times J_{m\acute{a}x}}{V_{ca} \times J_{cc}} \quad (2)$$

Ou seja, é a razão entre a potência realmente obtida da célula e a multiplicação da  $V_{ca}$  e da  $J_{cc}$  (GONG *et al.*, 2017).

Outro parâmetro para medir a capacidade da célula de converter luz em corrente é o IPCE (eficiência do fóton incidente em corrente), calculado pela equação 3 (OMAR e ABDULLAH, 2014):

$$IPCE = LHE \times \Phi_{inj} \times \eta_c \quad (3)$$

Onde,

LHE: eficiência de coleta de luz;

$\Phi_{inj}$  : eficiência de injeção do elétron excitado do corante no semicondutor;

$\eta_c$ : eficiência de coleta de carga.

Para incrementar a eficiência das células sensibilizadas, os parâmetros potencial de circuito aberto, fator de forma e densidade de corrente devem ser otimizados. Para aumentar o  $V_{ca}$ , é possível, por exemplo, usar o par redox Co (II/III) que, por ser mais positivo do que o eletrólito de iodeto/triiodeto, aumentaria a diferença entre os potenciais. Uma maior densidade de corrente resulta em maior eficiência e, para alcançar esse objetivo, é importante escolher um sensibilizador com absorção do visível até próximo ao infravermelho. Adicionalmente, o fator de forma pode ser otimizado reduzindo a resistência em série da célula e aumentando a resistência em paralelo da mesma. O tipo de semicondutor escolhido e suas propriedades afetam esses parâmetros previamente mencionados (GONG *et al.*, 2017).

Um dos fenômenos na DSSC que reduz sua eficiência é a recombinação. Essa reação de recombinação pode ocorrer entre o corante e o par redox, ou entre o semiconductor e o corante, por exemplo. Para evitar essas reações, são estudados semicondutores que possuem boa mobilidade eletrônica e baixa recombinação elétrica, como o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ). Além desses óxidos, há, também, o óxido de estanho, de nióbio, de tungstênio, entre outros. A energia de banda proibida (*energia de banda proibida*) do semiconductor escolhido é determinante para uma boa eficiência da célula (SHARMA *et al.*, 2017).

O corante também é um componente importante na constituição da célula. Algumas das características buscadas em um corante para uma DSSC são estabilidade, absorção no visível, não toxicidade e boa eficiência no transporte eletrônico (RICHHARIYA *et al.*, 2017). É importante, também, que o sensibilizador tenha boa compatibilidade com o semiconductor, para isso, deve haver, no corante, os grupos hidroxila e carboxila, por suas características de fortes ligações químicas. Há, resumidamente, três tipos de corante, metálicos, orgânicos livres de metais e os naturais. Os metálicos são os menos favoráveis ao meio ambiente, porém, são os que apresentaram até o momento os melhores resultados de absorção de luz. Os orgânicos possuem complexas rotas químicas de síntese e baixas eficiências. Os naturais são de fácil extração e podem ser encontrados de várias formas na natureza, por isso, continuam os esforços para a melhoria da sua eficiência como sensibilizador (RICHHARIYA *et al.*, 2017). A tabela 1 compara benefícios e desvantagens no uso de corantes sintéticos e naturais.

Tabela 1: Comparação entre características do corante natural e sintético

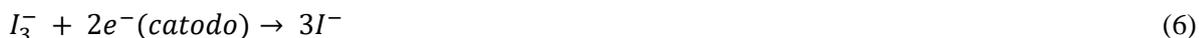
<b>Parâmetro</b>	<b>Corante Sintético</b>	<b>Corante Natural</b>
<b>Custo</b>	Maior do que o natural, por ser um material formado a partir de complexas reações entre diferentes elementos.	Baixo, por ser extraído através de plantas, frutas, etc.
<b>Efeitos ambientais</b>	Efeitos negativos ao meio ambiente por sua natureza química	Menores efeitos negativos.
<b>Estabilidade</b>	Degrada lentamente na presença da luz solar, portanto aumenta o tempo de vida da célula.	Apresenta uma degradação natural na presença de luz, o que afeta a eficiência da célula.
<b>Absorção no UV visível</b>	Corante do tipo N3, por exemplo, absorve até 800 nm.	Os corantes naturais absorvem na faixa de 400-700 nm.
<b>Eficiência</b>	Eficiência observada acima do corante natural.	-

Fonte: Richhariya *et al.*, (2017, com adaptações).

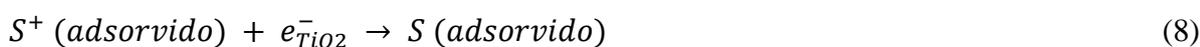
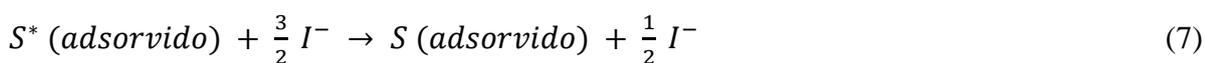
O contra-eletrodo escolhido também pode afetar os parâmetros da DSSC. O usualmente escolhido é a platina (Pt) (SENPUTA *et al.*, 2016). A platina possui transmitância em torno de 70% na região de luz visível. A transparência do contra-eletrodo não é determinante na eficiência de coleta de luz da célula, porém é requerido para as aplicações práticas de instalação das células em janelas, por exemplo. Pelo preço da platina, outros materiais são pesquisados para a sua substituição, como aqueles baseados em carbono, nanotubos de carbono e grafeno. O grafeno apresentou características de transmitância ~80 %, com boas propriedades catalíticas com o par redox  $I/I_3$ .

### 3.1.1 Transporte de elétrons nas DSSCs

O transporte de elétrons ocorre, de forma resumida, como descrito pelas equações 4, 5 e 6. Na equação 4, o sensibilizador (S) é excitado pelo fóton ( $h\nu$ ), posteriormente, o elétron é transferido para a banda de condução do semicondutor (5) e retorna ao contra-eletrodo e regenera o par redox (6) (OMAR e ABDULLAH, 2014).

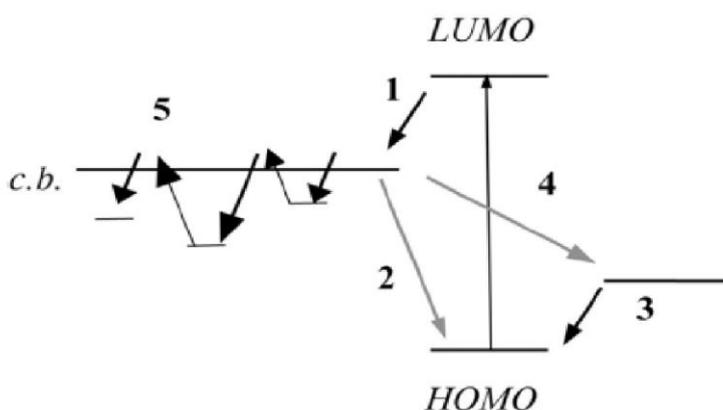


As reações de recombinação já descritas anteriormente são exemplificadas pelas reações 7, 8 e 9. Nesses casos, ocorre a recombinação entre o elétron excitado do corante e o par redox (equação 7), entre o corante e o fotoanodo (equação 8) ou entre o par redox e o semiconductor, nesse caso o  $TiO_2$ , (equação 9) (OMAR e ABDULLAH, 2014).



Estas equações da transferência de elétrons estão descritas graficamente na figura 4, onde LUMO e HOMO são o orbital molecular mais baixo não ocupado e o orbital molecular mais alto ocupado, respectivamente.

Figura 4: 1) Injeção do elétron na banda de condução (c.b. em inglês) do semiconductor. 5) Percurso no fotoanodo. 3) Regeneração do corante pelo par redox. 2) Recombinação entre fotoanodo e corante. 4) Recombinação entre fotoanodo e par redox

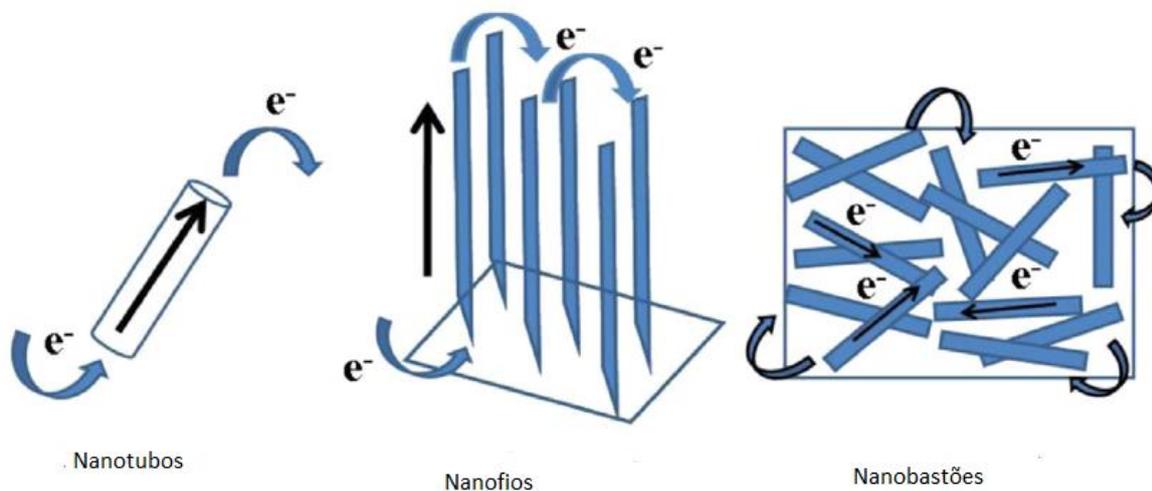


Fonte: Gong *et al.*, (2017).

Além do tipo de corante e do coeficiente de absorção, o formato do semiconductor sintetizado também influi na difusividade elétrica dentro do fotoanodo. O elétron pode

percorrer diferentes caminhos dependendo da nanoestrutura formada, como nanobastões, nanofios, nanotubos, flores, anéis e outros (Figura 5) (SENGUPTA *et al.*, 2016).

Figura 5: Diferentes estruturas do fotoanodo.



Fonte: Sengupta *et al.*, (2016, com adaptações).

### 3.1.2 Dopagem e Combinação de óxidos nas DSSCs

Para superar problemas de eficiência na célula, pesquisadores e estudos recentes escolhem combinar diferentes materiais para a constituição do semicondutor. Um exemplo comum é a combinação  $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$ . O óxido de estanho tem alta mobilidade eletrônica ( $\sim 100\text{-}200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e alta energia de *energia de banda proibida* ( $\sim 4,4 \text{ eV}$ ), além de ser um material estável. Porém, sua eficiência é menor quando comparada ao óxido de titânio, por exemplo, por isso, os autores usam o  $\text{SnO}_2$  em diferentes proporções para dopagem dos semicondutores na célula (SURYA *et al.*, 2017). Além do estanho, íons de metais como F, Nb, Mg, I e Cu também estão sendo testados para aumentar o tempo de vida do elétron no semicondutor e reduzir a recombinação (SURYA *et al.*, 2017).

Duan *et al.* (2017) dopou SnO em ZnO nas concentrações de 0,05%, 1% e 2% e obteve um material com maior absorção próxima à região do infravermelho. Gallegos *et al.* (2016) dopou íons de Mn em ZnO comercial nas concentrações mássicas (wt%) de 5,10,15 e 20%, observando um efeito dessa dopagem na energia de energia de banda proibida do semicondutor, alcançando 3,10 eV. Kumar *et al.* (2017) sintetizou filmes de ZnO dopados com alumínio, observando uma melhoria na qualidade estrutural cristalina dos filmes, bem como maior aderência ao substrato depositado.

Chava e Kang *et al.* (2017) dopou índio em nanopartículas de óxido de zinco para aplicação em células solares em concentrações variando entre 0,05 e 1 mM. Os autores verificaram que a 0,2 mM, a corrente de curto circuito da célula foi de 12,58 mA/cm<sup>2</sup>, o PCE (eficiência da conversão em potência) foi de 2,7%, comparativamente ao ZnO puro, nesse mesmo estudo, a corrente foi de 8,02 mA/cm<sup>2</sup> e o PCE de 1,8%. Os autores concluíram que a presença do In auxiliou a captura e transporte de elétrons fotogerados dentro da estrutura do óxido de zinco.

### 3.1.3 Efeito da temperatura de tratamento térmico

A temperatura dos filmes que constituem o semicondutor é outro fator que pode influenciar a estrutura do filme, a vacância de oxigênio nas estruturas e a espessura, por exemplo. KARAKOSE E ÇOLAK (2017) estudaram o efeito da temperatura do substrato na síntese das nanoestruturas de ZnO, com temperaturas variando entre 350 e 500°C. Ao aumentar a temperatura, a qualidade cristalina e a formação de nano bastões foram observadas, adicionalmente, a transmitância do filme alcançou valores de 95% para entre 450°C e 500° C. COŞKUN *et al.* (2009) tratou termicamente os filmes a 300°C, verificando o aumento da energia de banda proibida de 3,23 para 3,37 eV. WANG *et al.* (2017) tratou termicamente estruturas de ZnO para aplicação em DSSCs, a temperaturas de 350, 450 e 550°C. Os autores observaram o aumento dos cristais das nanoestruturas, variando de 14,3 nanômetros, não tratado, para 27,5 nm, a 450°C. Como consequência, a eficiência da célula aumentou em 22%, comparativamente ao óxido não tratado, com 5,10% de eficiência, Jcc de 13,9 mA/cm<sup>2</sup> e Vca de 0,578V. NGUYEN *et al.* (2016) variou o tempo de sinterização de 30 a 300 minutos, a 600°C de filmes de microesferas de ZnO, observando, por exemplo, que com o aumento do tempo de sinterização, aumentam os defeitos causados pelos efeitos intersticiais de oxigênio nos filmes, o que diminui a densidade de corrente de curto circuito e também reduziu a adsorção de corante pelo semicondutor. A tabela 2 resume o efeito de alguns tratamentos térmicos no *energia de banda proibida* em filmes de ZnO (KUMAR e SASIKUMAR, 2014).

Tabela 2: Condições de sinterização de filmes de ZnO

Condições	Energia de banda proibida (eV)
550 °C	3,20
300 °C	3,37
380 °C	3,29
500 °C	3,20

Fonte: Kumar e Sasikumar (2016)

## 2.2 Óxido de Zinco

Óxido de zinco (ZnO) é um óxido semicondutor com algumas de suas propriedades listadas na Tabela 3 (KUMAR e SASIKUMAR, 2014).

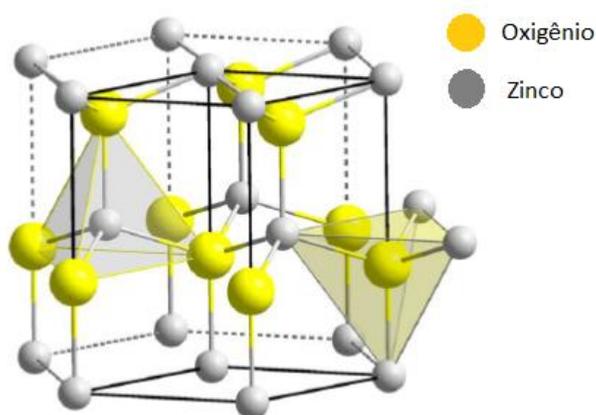
Tabela 3: Propriedades do óxido de zinco

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

Fonte: Kumar e Sasikumar (2014, com adaptações).

Entre suas várias aplicações, podemos listar sensores, células fotovoltaicas, diodos emissores de luz, e nano geradores (ILLY *et al.*, 2011). O ZnO pode ser usado em diferentes tipos de células solares, como as orgânicas poliméricas, as sensibilizadas por corante e as do tipo quantum dot (BISWAS *et al.*, 2016). A estrutura de uma célula padrão de óxido de zinco é do tipo wurtzite hexagonal, como ilustrado pela figura 6 (Correia, 2013).

Figura 6: Estrutura Wurtzita do ZnO



Fonte: Correia (2013).

ZnO tem propriedades favoráveis ao uso em células solares como *energia de banda proibida* próxima ao do  $\text{TiO}_2$ , em torno de 3,2 eV, alta difusividade eletrônica,  $115\text{--}155\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , o que favorece o transporte de elétrons e reduz a taxa de recombinação. Adicionalmente, é um material de baixo custo, estável a foto corrosão e disponível à aplicação fotovoltaica em vários formatos, como anéis, bastões, flores e outros (VITTAL *et al.*, 2016).. Por essas características, o ZnO é pesquisado para o seu uso em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs), como é exemplificado pela Tabela 4, com várias pesquisas de aplicação em DSSCs (VITTAL *et al.*, 2016). A tabela adaptada de Vittal *et al.* (2016) expõe as propriedades fotovoltaicas de algumas células com o óxido de zinco como fotoanodo.

Tabela 4: Estruturas de zinco usadas em DSSCs.

Nanoestrutura	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	Vca (V)	FF	Eficiência (%)	Corante
Nanotubos	11,51	0,69	0,22	1,60	Z907
Flores	5,50	0,65	0,53	1,90	N719
Microesferas	14,73	0,57	0,61	5,16	N719
Nanosheets	19,53	0,58	0,63	7,07	D-148
Nanoflocos	11,56	0,63	0,50	3,64	N719
Nanoplates	8,64	0,554	0,41	1,90	N719

Fonte: Vittal *et al.*, (2016).

Apesar de suas vantagens, o uso de ZnO em células solares ainda apresenta baixo rendimento. Isso ocorre devido a fatores como baixa porosidade e área superficial do óxido de zinco, que diminui a absorção do corante, instabilidade das interações do filme de ZnO com o corante, já que o óxido pode se tornar quimicamente instável com as interações ácidas de alguns corantes, ou, ainda a formação de complexos  $Zn^{2+}$ /corante, que podem aumentar a taxa de recombinação dentro da célula (POURJAFARI e OSKAM, 2019). Para superar tais obstáculos, é necessário uma maior investigação em todos os aspectos da construção da célula de ZnO, incluindo tempo de absorção de corante, controle da espessura do filme, escolha do elemento de dopagem do filme de zinco e escolha do método de síntese do filme.

### 3.3 Método Sonoquímico

O processo sonoquímico pode ser classificado como do tipo direto (ultrassom de ponta) e do tipo indireto (banho de ultrassom). Para ser classificado como ultrassônico, as ondas devem ter frequência acima de 20kHz. Para aplicação de síntese de nanomateriais, é comum ser usado o processo de frequência entre 20 kHz e 200 MHz (DOS SANTOS, 2021).

No processo de síntese de materiais conhecido como método sonoquímico, reagentes sólidos em suspensão líquida são expostos a ondas ultrassônicas por um determinado período de tempo, que pode variar, como 1 hora, 30 minutos, 15 minutos, etc. O tratamento de ultrassom pode alterar a morfologia superficial, composição e a reatividade do material particulado (LOURENÇO *et al.*, 2010).

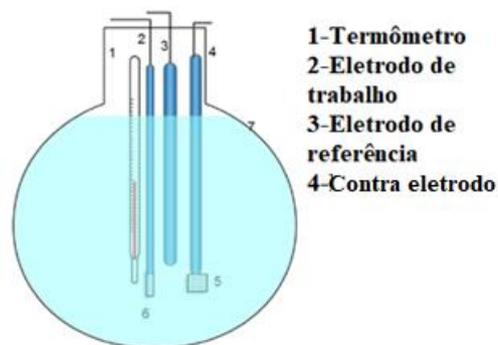
O material suspenso, após ser tratado em ultrassom, é submetido à secagem, que pode ser por evaporação natural ou por meio de estufa. A secagem produz um material sólido resultante que pode passar por tratamento térmico ou caracterização (Figura 7). Essa metodologia é comumente usada em materiais binários de  $CaO-Al_2O_3$  (aluminato de cálcio) para aumentar a reatividade desses elementos e reduzir o tamanho dessas partículas (LOURENÇO *et al.*, 2010). Adicionalmente, para deposição de óxidos e nanopartículas em superfícies cerâmicas e poliméricas e preparação de compósitos férricos e para síntese de  $TiO_2$  dopado com ferro e chumbo (FERREIRA, 2018) (DOS SANTOS, 2021) (RAMALHO, 2019). Também, foi testado como método para síntese de células solares sensibilizadas por corante (NUNES *et al.*, 2021).

### 3.4 Eletrodeposição do ZnO

Há várias formas de deposição do óxido semiconductor de zinco, como deposição a laser, método de sol-gel, eletrodeposição, eletroforeses e o método de banho químico. O método de eletrodeposição (ED) apresenta vantagens por ser a baixas temperaturas, pressão ambiente, sem o uso de tóxicos, em solução aquosa, além de produzir nanoestruturas de alta qualidade (ATOURLI *et al.*, 2016). Outras características favoráveis desse processo são as variedades de nano formas sintetizadas, o fácil controle dos parâmetros de deposição e a boa condução elétrica na célula eletroquímica (KHAJAVI *et al.*, 2012).

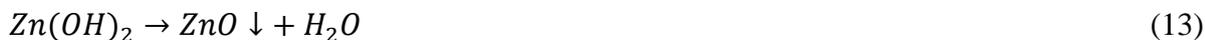
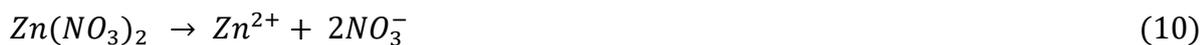
A eletrodeposição ocorre em uma célula eletroquímica (Figura 7), onde há a semi-reação de oxidação e a semi-reação de redução (equação 10) (XUE *et al.*, 2011), em um eletrólito, que no caso do ZnO, é uma solução aquosa de zinco, que pode ser nitrato de zinco,  $Zn(NO_3)_2$ , ou cloreto de zinco,  $ZnCl_2$ , os mais usados na literatura. O uso da solução de nitrato apresenta uma vantagem comparativamente ao do cloreto porque o nitrato é, simultaneamente, a fonte de íons de zinco e de íons hidroxila, pela redução do íon nitrato na semi-reação de redução (equação 11) (XUE *et al.*, 2011). Quando a solução cloreto é usada, é necessário o fornecimento de  $O_2$  em solução para a formação do íon hidroxila (SKOMPESKA *et al.*, 2014).

Figura 7: Célula Eletroquímica



Fonte: Atourki *et al.*, (2014, com adaptações).

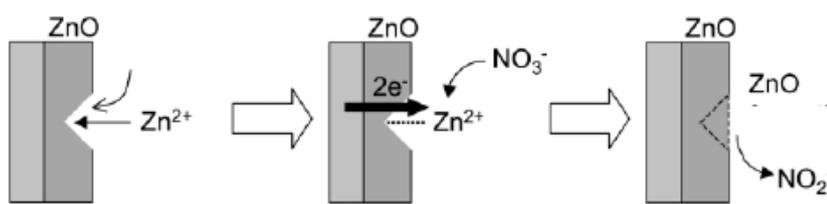
A solução aquosa de nitrato é dissolvida, formando íons de nitrato e íons de zinco (equação 10). Após a formação dos íons  $OH^-$  (equação 11), ocorre a formação do hidróxido de zinco (equação 12) e a consequente desidratação desse mesmo hidróxido, formando o óxido de zinco (equação 13) (XUE *et al.*, 2011).



Para que ocorra a eletrodeposição catódica do ZnO, é necessário o aumento do pH (7-12) nas proximidades do catodo, mais uma razão para o uso do nitrato de zinco, pois a redução do nitrato na equação 2 aumenta o pH na célula eletroquímica (KHAJAVI *et al.*, 2012). Além do pH, outros parâmetros podem ser controlados para a formação de diferentes estruturas de óxido de zinco, como a temperatura, o potencial de deposição e a concentração da solução aquosa de nitrato. Alterando esses parâmetros, é possível o controle da taxa de deposição e da taxa de redução na ED (KHAJAVI *et al.*, 2012). Por exemplo, ao aplicar um potencial mais negativo, mais íons  $\text{OH}^-$  são gerados e mais íons  $\text{Zn}^{2+}$  são atraídos ao catodo da célula devido a um maior campo elétrico gerado. Consequentemente, a taxa de deposição de cristais de ZnO aumenta no eletrodo de trabalho (HSIEH *et al.*, 2012).

A Figura 8 é uma representação gráfica da eletrodeposição em um substrato. Que, frequentemente, é o FTO (óxido transparente dopado com flúor) ou ITO (óxido transparente dopado com iodo) (YANG *et al.*, 2015). Por esse esquema, é possível observar que o íon de zinco exerce ambas as funções de reagente e catalítico (SKOMPSKA *et al.*, 2014).

Figura 8: Fenômeno de formação do ZnO



Fonte: Yang *et al.*, (2015).

O método de eletrodeposição é investigado na literatura para a síntese do ZnO. Wanotayan *et al.* (2018) eletrodepositou óxido de zinco a uma corrente de  $2 \text{ A/dm}^2$ , observando uma eficiência de fotodegradação alcançando valores próximos a 98,5%.

ATOURLI *et al.*. (2016) eletrodepositou nano bastões de óxido de zinco a -0,8 V, obtendo estruturas com valores de *energia de banda proibida* entre 3,02 e 3,22 eV. As partículas resultantes observadas foram da ordem de 32 nm e o autor observou que o potencial aplicado durante a ED afetou a densidade dos filmes de ZnO. Mozaffari *et al.*. (2015) eletrodepositou ZnO a -1,0 V, usando como eletrodo de trabalho FTO depositado com uma camada de 7.0 µm de óxido de titânio, para limitar a taxa de recombinação em uma célula solar. Como consequência, os autores conseguiram aumentar a densidade de corrente de curto circuito, tempo de vida do elétron e a eficiência em 22%, 63% e 1,8%, respectivamente. Marimuthu *et al.*. (2018) depositou nano bastões do óxido de zinco, com parâmetros de -1,3 V de potencial de deposição, a temperatura de 70°C, por 10 minutos, também submetendo a uma agitação constante, e usando uma solução eletrolítica de nitrato de zinco, adicionando diferentes concentrações de HTMA (hexametileno tetramina). Os autores estudaram o efeito do HTMA na qualidade cristalina dos filmes de zinco depositado, com maior cristalinidade para concentrações de HTMA próximas de 9 mM, além de eficiência da célula montada com o filme de 3,75%. Canto-Aguilar *et al.*. (2017) ED a -0.5 mA/cm<sup>2</sup> por 8427.12 s. Posteriormente, os filmes foram tratados termicamente por 450°C. Esses filmes foram, então, sintetizados com um corante orgânico (OD-8). As DSSCs montadas alcançaram valores de J<sub>is</sub> (densidade de curto circuito), aproximadamente, entre 4 e 7 mA/cm<sup>2</sup>. Adicionalmente, Nunes *et al.*. (2018) eletrodepositou filmes finos de ZnO e montou DSSCs, com valores de energia de banda proibida de 3,05 eV, fator de forma de 0,52 e voltagem de circuito aberto de 0,47 V.

### 3. 3.1 Eletroforese

Durante a eletroforese (EF), partículas carregadas e estáveis em solução são atraídas em direção ao eletrodo de carga oposta através de uma diferença de potencial aplicada entre os dois eletrodos negativo e positivo (MOHAMMADI *et al.*, 2018). A tabela 5 lista algumas das vantagens e desvantagens do processo de eletroforese (DIBA *et al.*. 2016).

Tabela 5 : Vantagens e desvantagens da eletroforese

Vantagens	Desvantagens
Equipamento simples	Necessita uma suspensão carregada e estável
Possível usar substratos flexíveis	Necessita um substrato condutor
Deposição a temperatura ambiente	Possíveis reações eletroquímicas paralelas
Taxa alta e controlada de deposição	Espessura limitada para materiais isolantes.
Uniformidade do depósito	-
Cinética de deposição previsível	-

Fonte: Diba *et al.*. (2016).

Um dos principais parâmetros calculados nesse método é a massa depositada por unidade de área (m) em gramas, sendo calculada pela equação 14 (FERRARI e MORENO, 2010):

$$m = Cs * \mu * S * E * t \quad (14)$$

Onde,

Cs (g/cm<sup>3</sup>): concentração da suspensão;

$\mu$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup>): mobilidade eletroforética;

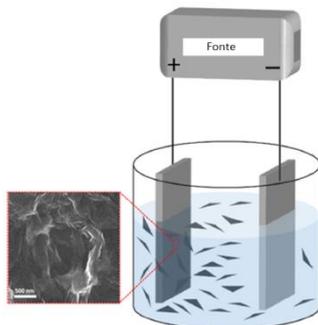
E (V/cm): campo elétrico;

S (cm<sup>2</sup>): área de deposição;

t(s): tempo de deposição.

A figura 9 ilustra o processo de eletroforese quando a solução é composta de cargas negativas que são atraídas ao eletrodo carregado positivamente. Nesse exemplo, o substrato é um composto de grafeno (DIBA *et al.*. 2016).

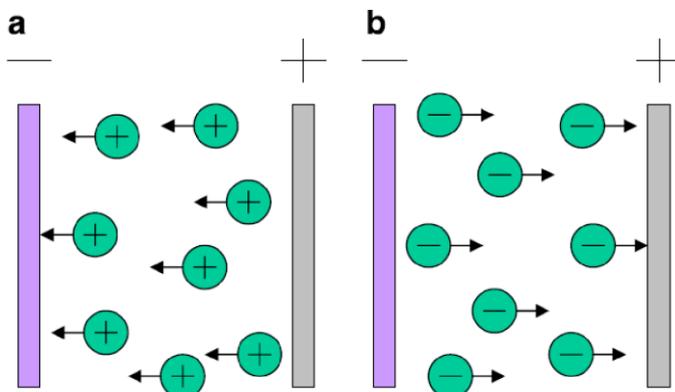
Figura 9: Exemplo do esquema de eletroforese



Fonte: Diba *et al.*.(2016).

Há dois tipos de EF, quando as partículas em suspensão estão carregadas positivamente, a deposição ocorre no catodo e o processo é chamado de eletroforese catódica. Quando as partículas são negativas, o depósito acontece no anodo, e a reação é a eletroforese anódica (Besra e Liu, 2007). É possível modificar o tipo de eletroforese controlando a carga das superfícies das partículas. A figura 10 ilustra a EF catódica e anódica.

Figura 10: a) Deposição catódica. b) Deposição anódica



Fonte: Besra e Liu (2007).

A eficiência do processo de eletroforese (EF) depende, entre outros fatores, da superfície química da partícula em suspensão, do comportamento da interface partícula-líquido sob campo elétrico, e das ligações partícula-partícula e partícula-substrato (FERRARI e MORENO, 2010).

Hossein-Babaei *et al.*. (2017) usou o método de eletroforese para depositar nano partículas de ZnO em *chips* de grafite de nanoestrutura altamente organizada. A voltagem aplicada na célula foi variada entre 0-60 V, com concentrações de suspensão entre 0,5- 50 mM pelo tempo de 10 minutos. A célula montada com essa estrutura ZnO-grafeno obteve corrente de 0,01 A. Hasanpoor *et al.*. (2016) depositou pelo mesmo método filmes de óxido de zinco e estudou o efeito da diferença de voltagem aplicada, 20 e 40 V, na porosidade e na massa depositada, usando metanol como solvente. Para o primeiro, os autores observaram um aumento de porosidade na ordem de 3,1% e 4,4%, e, para o segundo, o aumento, para 20 V, de 38% e, para 40 V, de 39%, no metanol. Mohammadi *et al.*. (2018) depositou por EF *nanosheets* e nano bastões de zinco, investigando a qualidade do depósito dessas nanoestruturas a diferentes potenciais. Os *nanosheets* depositaram a maiores taxas do que os nano bastões sob condições semelhantes e o filme formado resultou mais compacto.

### 3.4 Técnicas de Caracterização

#### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), filamentos de tungstênio emitem elétrons que são acelerados e focados em uma amostra com energia entre 30 eV e 50 eV. Os elétrons interagem com a amostra de forma primária, secundária e através de radiação característica. A formação das imagens ocorre principalmente através dos sinais emitidos por elétrons secundários na superfície da amostra que são captados pelo microscópio, com detectores positivamente polarizados (SEQUEIRA 2012).

Durante a análise, é necessário que a amostra esteja acoplada em uma porta amostra metálica e uma fita de carbono condutora. Adicionalmente, é importante que a amostra possua característica de condutividade elétrica superficial e seja estável química e fisicamente quando estiver interagindo com os feixes de elétrons (SIOPA, 2015).

Ainda, acoplado ao microscópio do MEV, pode haver uma unidade de detecção de raios-X (EDS-*energy dispersive spectroscopy*). Essa unidade permite a identificação dos elétrons, característicos do material a ser analisado, emitidos pelas colisões elásticas ou inelásticas com o feixe de elétrons do equipamento, bem como quantificar os elementos identificados na amostra (SEQUEIRA 2012).

#### 3.4.2 Difração de Raios-X

Difração de Raios-X (DRX) permite a análise estrutural de camadas de materiais de filmes finos de forma não destrutiva. Através do DRX, é possível obter informações sobre o

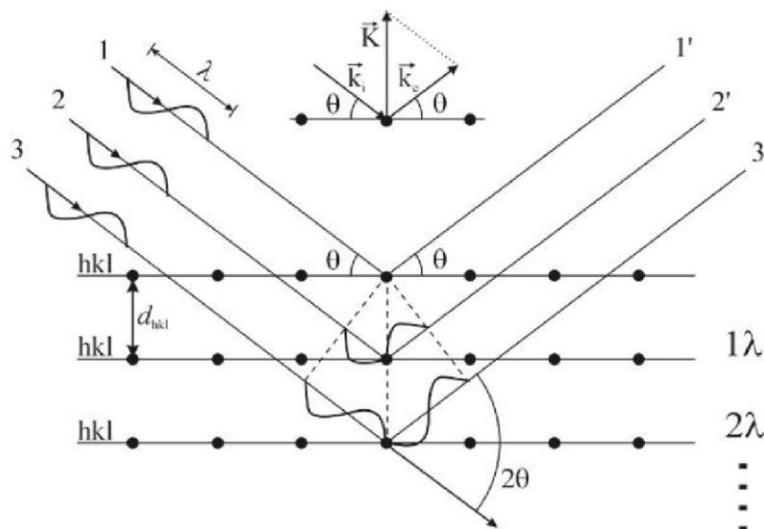
filme fino tais como, distância entre os planos, tamanho dos grãos, orientação dos picos característicos do material, parâmetros de *lattice* e a qualidade cristalina dos filmes.

O material é exposto a um feixe de raios-x de fonte Cu-K $\alpha$ , em geral, com comprimento de onda da mesma ordem (angstroms) das distâncias Inter atômicas do material. Ao dispersar os raios-x, o material reforça a direção dos raios característica ao material, por interferência construtiva. A equação de Bragg indica a posição angular dos feixes dispersados (EOM e MURDUCK, 2001):

$$n * \lambda = 2 * d * \text{sen}\theta \quad (15)$$

Onde  $n$  é a ordem da difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo entre o feixe de raios-x e o plano cristalográfico. Figura 11 é uma representação gráfica do fenômeno da análise de raio-x governada pela lei de Bragg.

Figura 11: Representação dos raios-x incidentes em plano cristalográfico



Fonte: Sequeira (2012).

### 3.4.3 Espectroscopia do UV-Visível

Os filmes finos de semicondutor podem absorver luz no visível, no ultravioleta ou no infravermelho. O espectro do visível corresponde entre 400 e 800 nm de comprimento de onda, infravermelho varia de 800 e 3000 nm.

Quando os elétrons incidem sobre o material, é possível que este absorva, transmita ou reflita a luz incidente, de acordo com a fórmula 16 (SEQUEIRA 2012). O UV-Vis

fornece a absorvância (A), ou a refletância do filme (R), com os quais obtemos a transmitância (T), ou vice-versa.

$$A + R + T = 1 \quad (16)$$

Adicionalmente a esses parâmetros, através da espectroscopia do visível podemos obter informações como a espessura do filme condutor, fórmula 17 e 18 (AJILI *et al.*, 2013).

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^n \quad (17)$$

Onde,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton, A é a absorção obtida no UV, e  $E_g$  é a energia de *energia de banda proibida*, e n é igual a  $\frac{1}{2}$  para *band gap* direto. O coeficiente se relaciona com a espessura através da fórmula 18 (AJILI *et al.*, 2013):

$$\alpha = -\frac{1}{e} * Ln \left[ \frac{T}{(1-R)^2} \right] \quad (18)$$

Onde e é a espessura, T a transmitância, e R, a refletância do filme (AJILI *et al.*, 2013). Plotando  $(hv)^2$  versus a energia do fóton  $hv$ , e podemos obter a energia de banda proibida (*energia de banda proibida*). A tabela 6 lista algumas dessas propriedades pra regiões de luz no espectro (FERREIRA, 2018).

Com o valor de  $\alpha$  obtido com as fórmulas acima mencionadas, é possível calcular a energia de Urbach, plotando  $\ln \alpha$  versus  $hv$  e traçando uma reta que intercepta o eixo x em um ponto, onde o inverso desse ponto é a Energia de Urbach. A energia de Urbach representa a criação de estados dentro da energia de banda proibida que capturem os portadores de carga, aumentando a recombinação (ZHANG *et al.*, 2022).

Tabela 6: Comprimento, energia e tipo de vibração no espectro.

Região Espectral	Energia (eV)	Comprimento de onda (nm)	Tipo de excitação
UV	6,89-3,10	200-400	Eletrônica
Visível	3,10-1,65	400-750	Eletrônica
IR	1,65-0,0496	750-25000	Eletrônica, vibracional, fótons.

Fonte: Ferreira (2018, com adaptações)

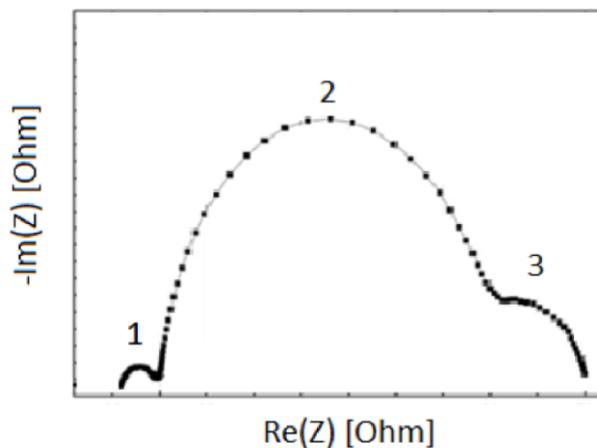
#### 3.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Através da espectroscopia de impedância eletroquímica, é possível obter a capacitância química e a resistência de recombinação, combinando os resultados com o

modelo de circuito elétrico desenvolvido. A resistência de combinação é a resistência à transferência de carga dos elétrons para o eletrólito e pode ser usado para avaliar a taxa de recombinação do processo de transferência dos elétrons e a capacitância química descreve a densidade de elétrons na nanoestrutura do óxido do semiconductor (POURJAFARI e OSKAM, 2019).

No caso das CSSC, a EI é representada por gráficos de Nyquist (Figura 12), com a parte real  $Z'$  e a parte imaginária  $Z$ , dividida em três regiões, (1) regiões de alta frequência com reações que ocorrem no contra eletrodo, (2) reações no semiconductor e (3) reações do eletrólito (SEQUEIRA 2012).

Figura 12: Gráfico de Nyquist com as três regiões (SEQUEIRA 2012).



Fonte: Sequeira (2012).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Para incrementar a eficiência das células solares e, conseqüentemente, os benefícios do uso da energia solar fotovoltaica, optou-se por obter células solares sensibilizadas por corante constituídas por filmes finos de óxido de zinco como o óxido semiconductor.

#### 3.2 Objetivos específicos

- 1- Sintetizar filmes finos de óxido de zinco por eletroforeses e método sonoquímico, variando os parâmetros de deposição, como potencial aplicado, tempo de deposição e concentração da solução precursora;
- 2- Combinar esses filmes com diferentes elementos, como o estanho, titânio e lítio e observar as mudanças ópticas e morfológicas nos filmes obtidos;
- 3- Analisar os filmes obtidos por caracterizações de UV-Vis, difratômetro de Raios-X, MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EIE.
- 4- Montar CSSCs com os diferentes filmes obtidos e observar o efeito fotovoltaico obtido pela combinação com outros elementos e pelas variações na deposição;
- 5- Caracterizar as células solares através dos parâmetros fotovoltaicos, tais como potencial de circuito aberto e densidade de corrente de curto circuito, obtidos pelos gráficos J versus V das células.

### 4. METODOLOGIA

#### 4.1 Eletroforeses

Por eletroforese, soluções aquosas de óxido de zinco foram dissolvidas em etanol (8 g/L), com 0,1 g/L de nitrato de magnésio para criar o efeito de geração de carga nas partículas em suspensão (HASANPOOR *et al.*, 2016). Adicionando concentrações de materiais (óxidos) na solução, estanho, na forma de cloreto de estanho, nas porcentagens em massa de 5, 10 e 15%. As soluções, em um béquer, foram usadas em células eletroquímicas para a eletrodeposição em vidro condutor transparente, por eletroforese. Nestas células eletroquímicas, o contra eletrodo usado foi a platina e o eletrodo, o vidro condutor. Os

parâmetros ajustados foram o potencial aplicado na célula eletroquímica, 30, 40 e 50 V; o tempo de deposição e a percentagem de estanho na solução de óxido de zinco. Esses parâmetros alteram propriedades dos filmes, como *energia de banda proibida* e espessura do filme. Esses efeitos foram observados por técnicas físico-químicas de caracterização, como o MEV, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e espectroscopia do uv-visível.

#### 4.2 Sonoquímico

No método sonoquímico, o óxido de zinco, sem purificações adicionais, foi dissolvido em água destilada na concentração de 5 g/L, adicionando, em porcentagem de massa, os dopantes de óxido de titânio (rutila), perclorato de lítio e cloreto de estanho dihidratado, nas proporções de 5, 10 e 15%. Após a dissolução, o sistema sólido-líquido em suspensão foi submetido a ondas ultrassônicas por um período de 30 minutos, com agitação eventual. Logo, a suspensão era usada para cobrir o vidro condutor de FTO. Após a evaporação, em temperatura ambiente do solvente, o sólido decantado resultante no vidro foi tratado termicamente em forno a 450°C por 30 minutos (Figura 13).

Figura 13: Sequência do método sonoquímico neste trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3 Montagem das células e caracterização

Após as deposições, por ambos os métodos, os filmes depositados e dopados foram tratados termicamente e usados na montagem de células solares sensibilizadas por corantes. Os outros componentes das células eram o contra eletrodo de platina, o corante sensibilizador, N719 de rutênio, e o eletrólito de iodo,  $I^-/I_3^-$ . As células foram submetidas à radiação solar, por um simulador solar, de 100 mW/cm<sup>2</sup>, para a obtenção de dados de densidade de corrente por voltagem, potência e medidas de espectroscopia de impedância foto eletroquímica (Figura 14). A partir destes dados, foram verificados parâmetros das células, tais como, eficiência, fator de forma, potencial de circuito aberto e densidade de corrente de curto circuito, além da resistência em série e resistência em paralelo. Outro

parâmetro estudado foi o impacto do tempo de absorção do corante no filme. Deve existir um balanço entre o tempo em que o filme de semicondutor é submerso no corante, de modo que haja eficiente absorção do corante no filme e, ao mesmo tempo, não cause a formação de complexos  $Zn^{2+}$ /corante no interior da estrutura cristalina, alterando a resistência interna, afetando a produção de corante. Os tempos de absorção dos filmes no corante variaram entre 4 e 24 horas.

As análises de UV-Visível foram operadas em aparelho de espectroscopia Cary Series, Agilent Techno, com comprimentos de onda entre 200 e 800 nm. Adicionalmente, foi usado um espectrofotômetro UV Shimadzu UV-2600, com ISR-2600Plus. As medidas de raios-X foram operadas através de um Rigaku DMAXB, entre 20 e 70°C, com radiação  $CuK\alpha$ . Para os testes de simulação solar, foi usado um potenciostato Autolab PGSTAT302N, Metrohm, com radiações variando entre 0; 0,033; 0,067 e 0,1  $W/cm^2$ . Para a eletrodeposição foi usado um aparelho de eletroforeses k33-300V, Kasvi. A microscopia eletrônica de varredura foi obtida com um Quanta 450 FEG, FEI. O aparelho de ultrassom usado foi banho ultrassom Quimis modelo Q336D com frequência de 40 kHz.

#### 4.4 Materiais

##### 4.4.1 Reagentes

Os reagentes e equipamentos listados a seguir são encontrados em laboratório e foram necessários para alcançar o objetivo do projeto (Tabela 7).

Tabela 7: Reagentes usados na pesquisa.

<b>Reagentes</b>	<b>Fabricante</b>
<b>Óxido de zinco</b>	Vetec
<b>Cloreto de estanho II</b>	Dinâmica
<b>Óxido de titânio (rutila)</b>	Sigma Aldrich
<b>Etanol</b>	CEQUÍMICA
<b>N719 corante</b>	Solaronix
<b>Perclorato de lítio</b>	Sigma Aldrich
<b>Eletrólito redox <math>I_3^-/I^-</math> AN50</b>	Solaronix
<b>Água destilada</b>	LAFFER
<b>Nitrato de magnésio</b>	Dinâmica
<b>Vidro FTO</b>	Solaronix

Fonte: Elaborado pelo autor.

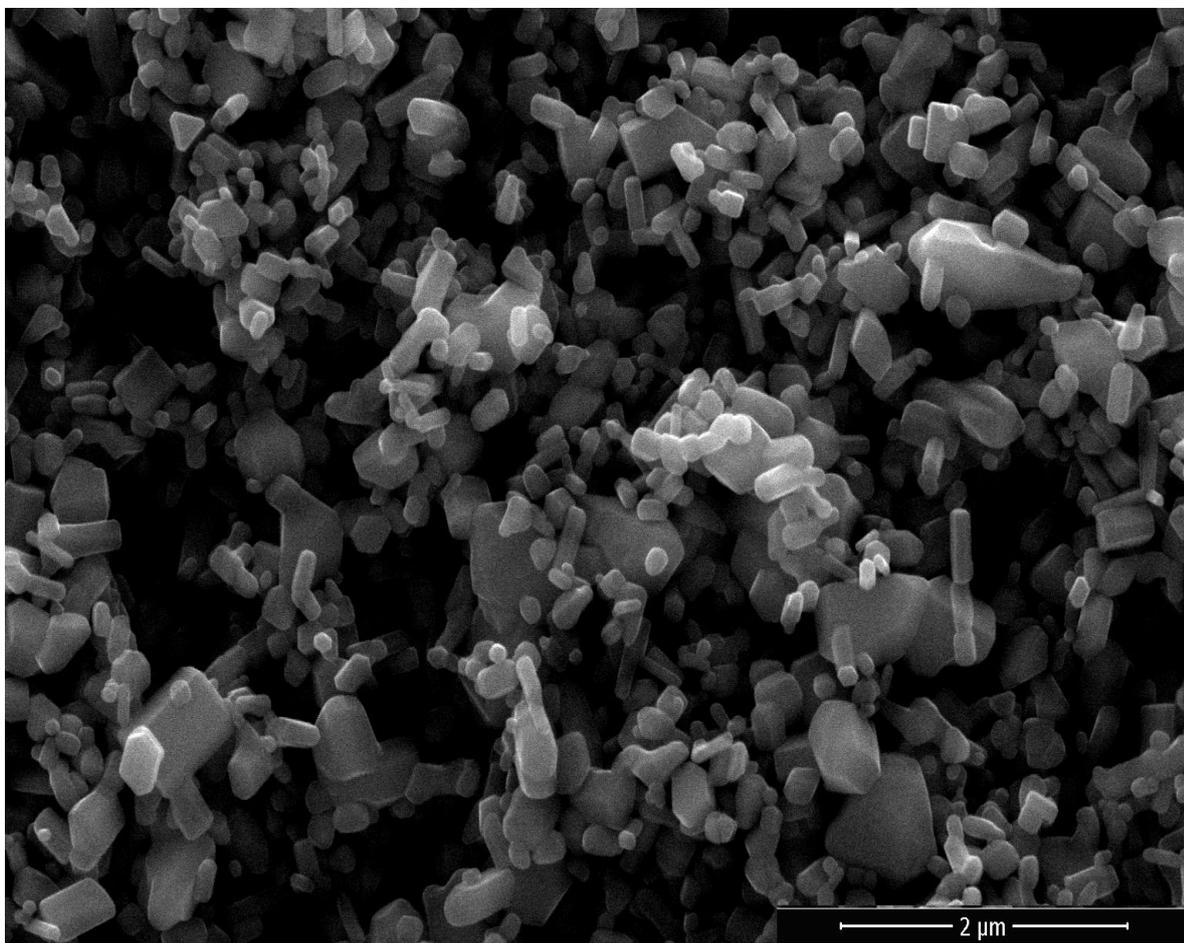
## 5 RESULTADOS

### 5.1 Métodos Sonoquímico

Óxido de zinco puro foi depositado em FTO, obtendo sua caracterização por MEV; raios-X, UV-visível para comparação com os efeitos causados pela adição de dopantes.

A figura 14 ilustra a microscopia eletrônica para o filme fino de ZnO sem dopagem em FTO após tratamento térmico a 450°C por 30 min. É possível observar no MEV figuras geométricas em três dimensões, com a presença esparsa de tubos. A superfície também apresentou poros em sua estrutura.

Figura 14: MEV da amostra pura de filme fino de ZnO em FTO pelo método sonoquímico.

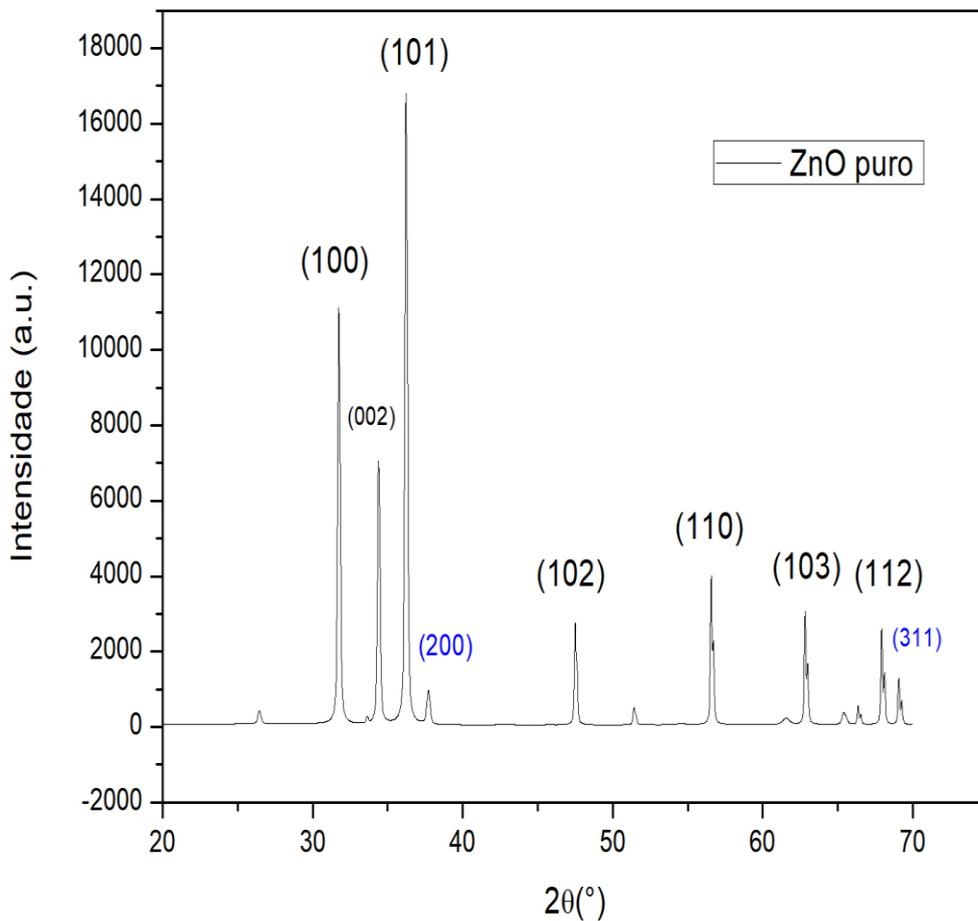


Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra pura de ZnO foi analisada por raios-X, e seu espectro revelou os picos (100); (002); (101); (102); (110); (103) e (112) para o óxido de zinco do tipo wurtzita e os

picos (200) e (211) para o óxido de estanho correspondente ao FTO no qual o filme fino foi depositado (Figura 15); a estrutura foi correspondente ao ICSD 086254. A equação de Scherrer para a dimensão do cristalito resultou no valor de 55,9 nm. As figuras 16 (A) e (B) e 17 respectivamente ilustram a absorbância, transmitância, refletância e energia de banda proibida da amostra de filme fino de óxido de zinco. Os picos de absorbância estavam no UV, como o esperado para o ZnO, entre 300 e 400 nm. A refletância esteve entre aproximadamente entre 80 e 90%. Os valores de transmissão foram baixos, em torno de 5%. Pelo método de Kubelka-Munk foi calculado um valor estimado para a energia de banda proibida, pela aproximação linear do gráfico  $(F(R) (hv))^2$ , obtendo 3,25 eV, aproximadamente. A refletância da amostra esteve acima de 80%, o que demonstra alta capacidade de espalhamento de luz característico de estruturas com boa qualidade cristalina (AKSOY *et al.*, 2019).

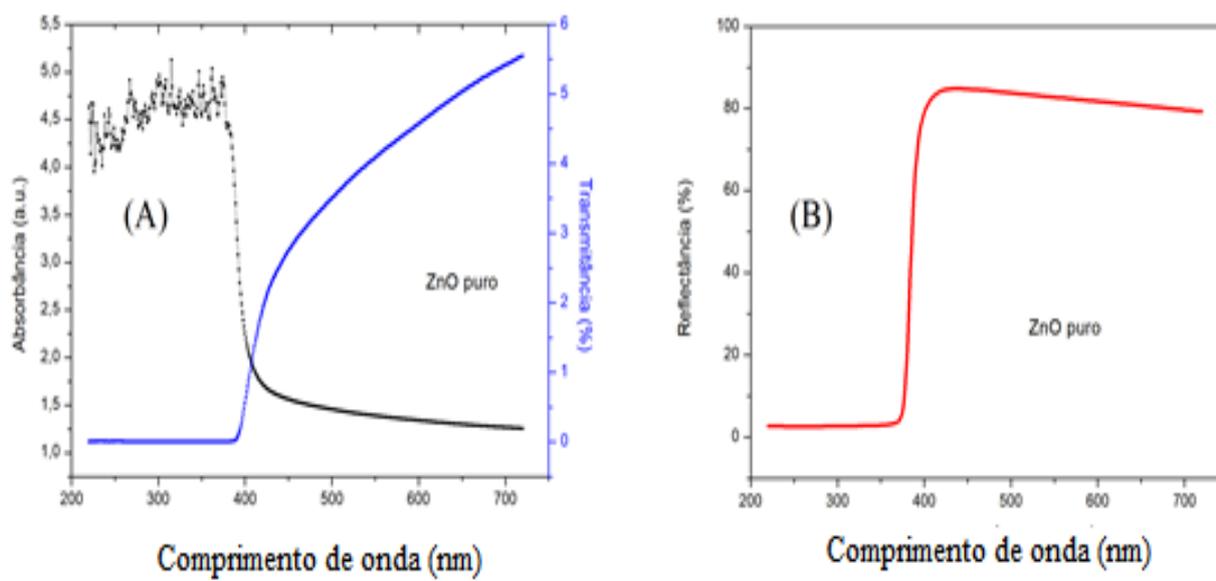
Figura 15: Raios-X da amostra de ZnO em FTO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

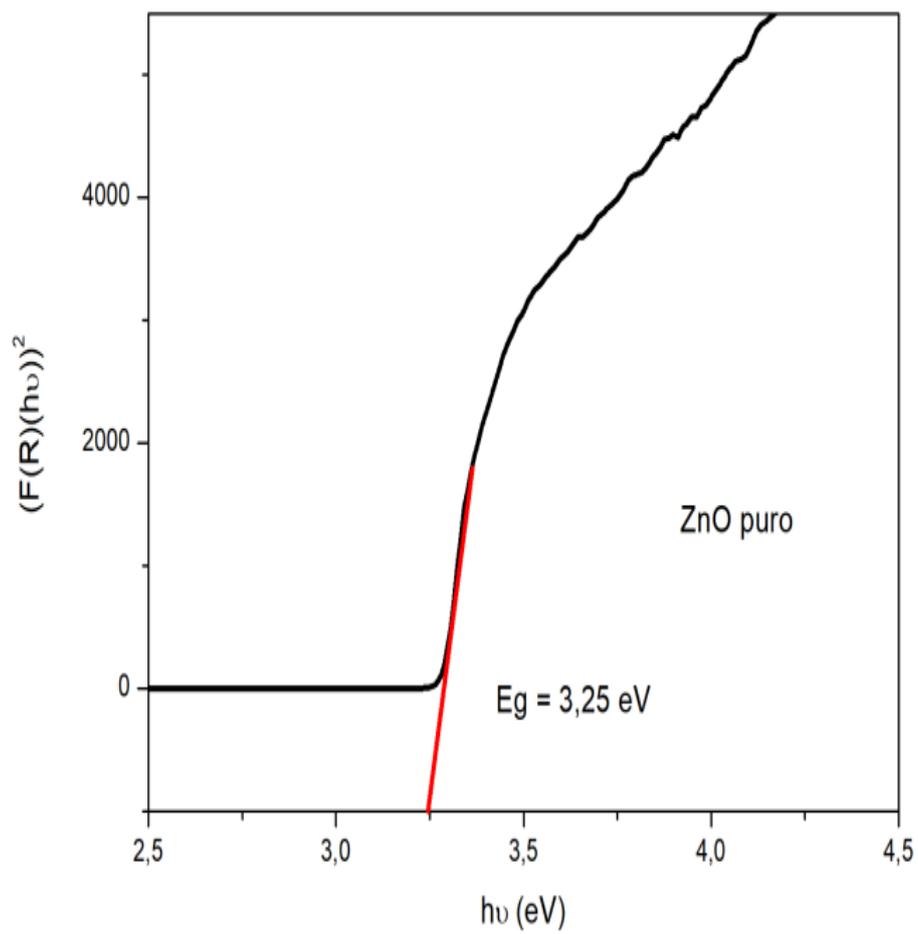
A energia de *Urbach Tail* foi plotada por  $\text{Log}(\alpha)$  versus  $h\nu$ , o inverso do *slope* indica o valor da energia de *Urbach*. (ANYAEGBUNAM e AUGUSTINE, 2018) (Figura 18). Para o filme fino de ZnO puro depositado em FTO pelo método presente, essa energia foi calculada em aproximadamente 0,32 eV. Essa energia indica a presença de sub-estados de energia no *energia de banda proibida*. A espessura do filme foi calculada em 5,89 micrômetros. O baixo valor do coeficiente de extinção ( $K_0$ ), com pico em 0,06, é uma indicação da baixa absorvidade do filme (Figura 19).

Figura 16: A) Absorbância Transmitância (B) Refletância

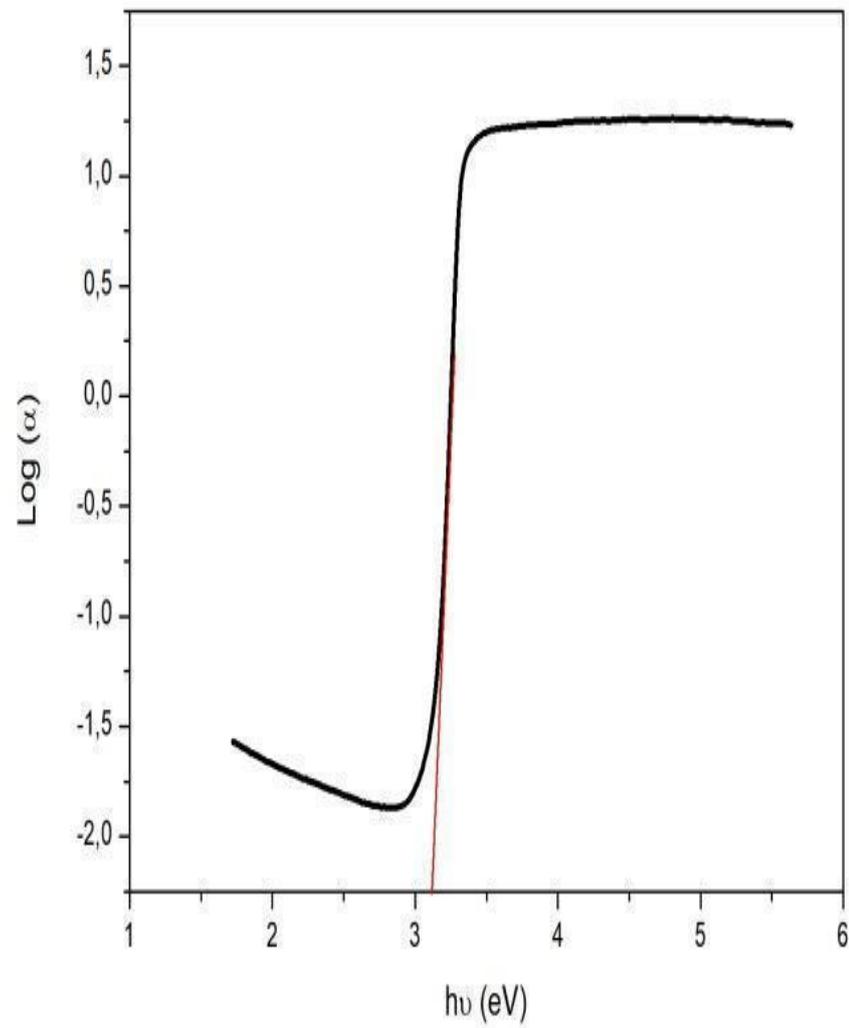


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17: Energia de banda proibida

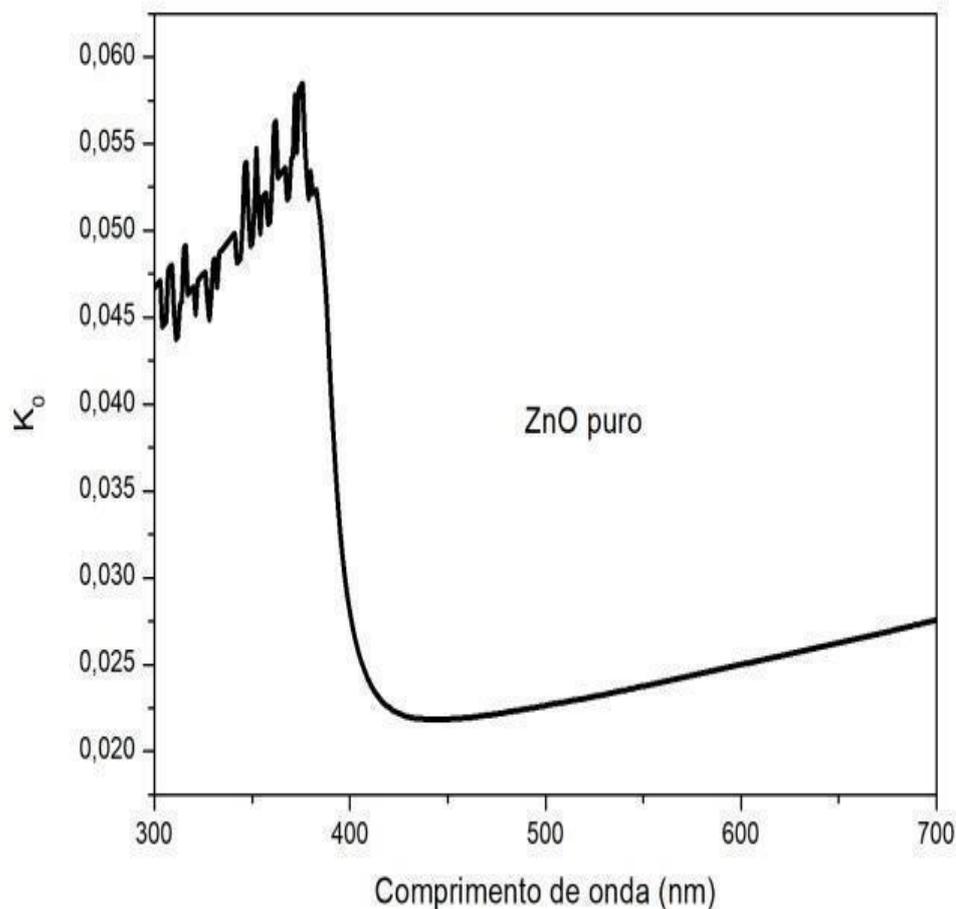


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18: *Urbach* Energy para o ZnO puro

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19: Coeficiente de extinção do ZnO puro



Fonte: Elaborado pelo autor.

A célula solar sensibilizada com corante (CSSC) foi montada usando o ZnO puro depositado em FTO pelo método sonoquímico. As propriedades dessa célula estão descritas na Tabela 8. Pode ser deduzido que o alto valor de resistência em série ( $R_s$ ) na célula causou baixa corrente ( $J_{cc}$ ) através da estrutura, o que por sua vez, reduziu a eficiência da célula. O  $V_{ca}$  (potencial de circuito aberto) ficou um pouco abaixo do esperado para o óxido de zinco, em torno de 0,6 V. O baixo fator de forma pode ser causado por diversos fatores, tais como: o tipo de combinação semicondutor/eletrólito/corante; a carga do íon sendo adicionado ao material, vazamentos do eletrólito, etc. A resistência em paralelo ( $R_{sh}$ ) também esteve muito alta, aumentando a resistência resultante da célula. Esses dados estão também representados

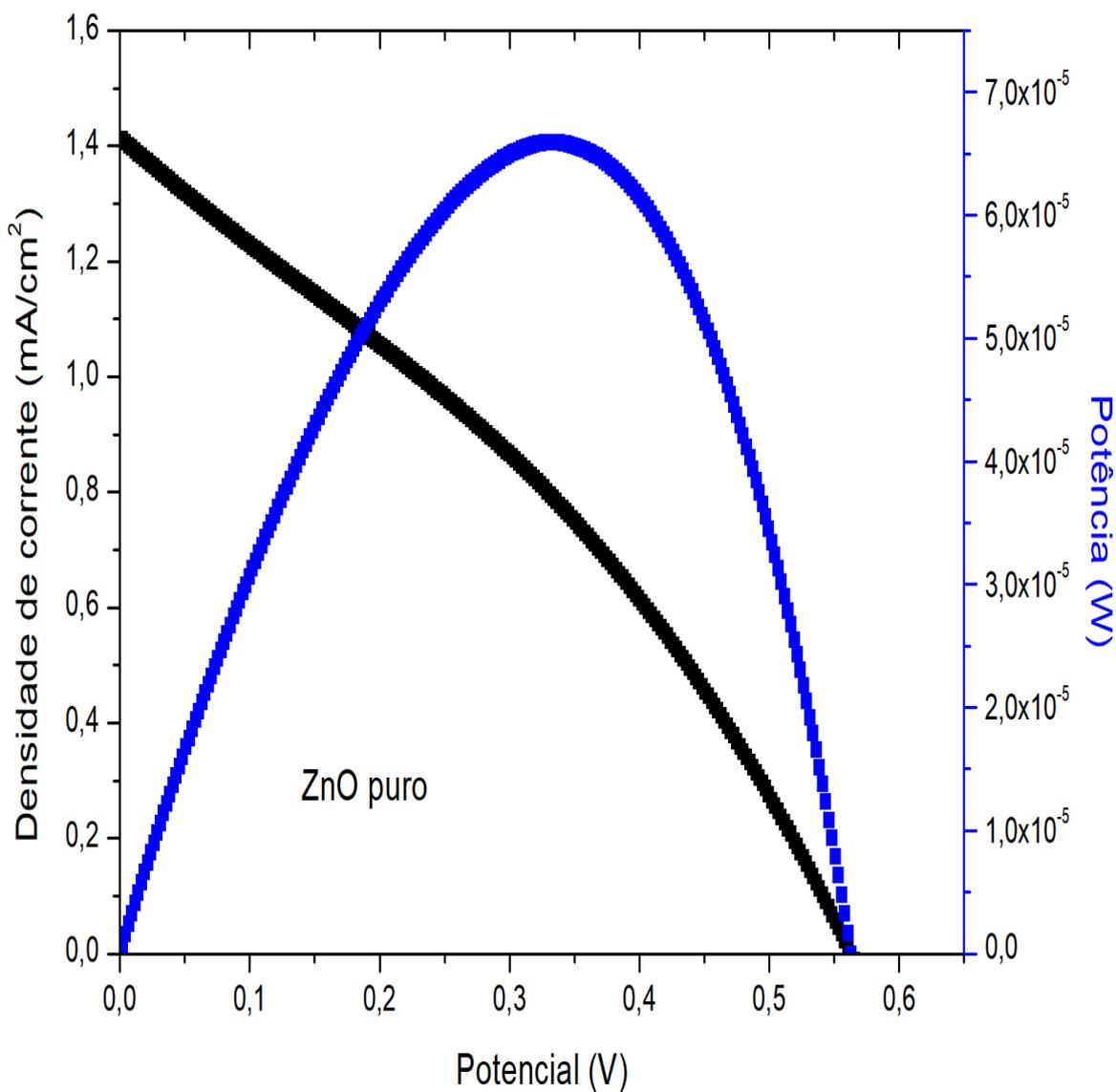
no gráfico JxV (Figura 20), onde é possível ver que o formato da curva JxV causada pelo baixo valor de FF. Para recuperar os valores de eficiência e corrente de curto circuito, as seções a seguir neste estudo adicionaram elementos como o estanho e o titânio ao filme fino de óxido de zinco.

Tabela 8: Dados da CSSCs com ZnO puro em FTO

<b>Jcc</b> <b>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Vca (V)</b>	<b>FF</b>	<b>Eficiência</b> <b>(%)</b>	<b>Rs</b> <b>(ohm/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Rsh (ohm/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1,41</b>	0,56	0,33	0,26	198,34	536,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

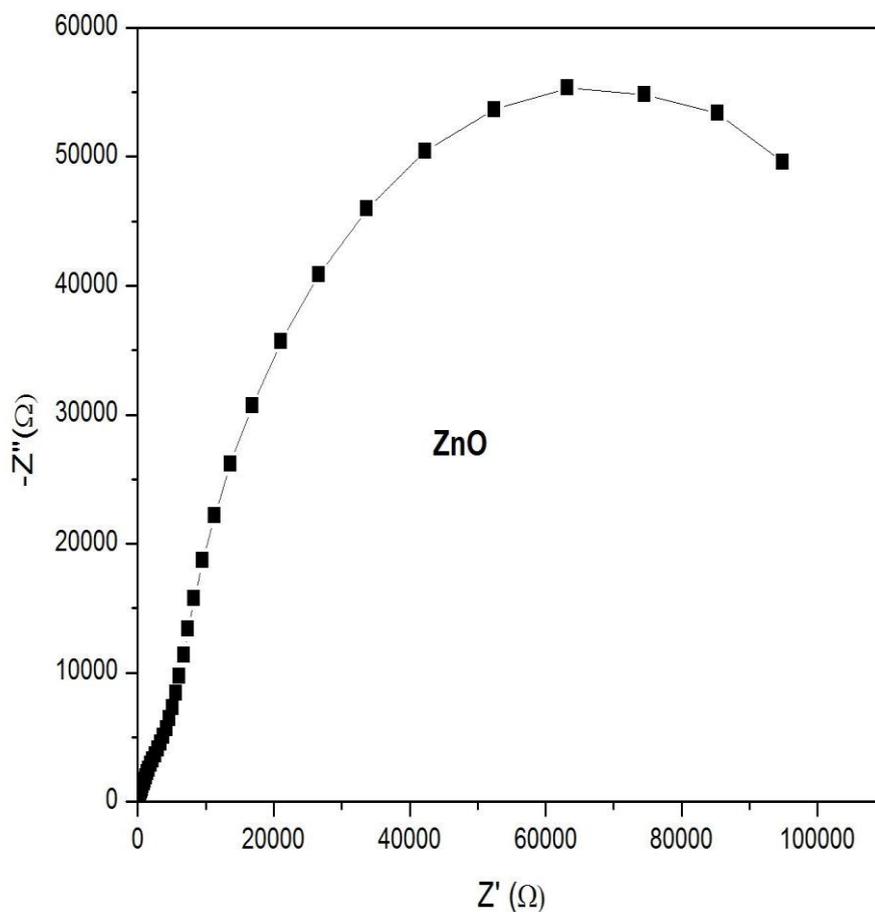
Figura 20: Gráfico J x V x W da DSSC com ZnO puro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As medidas de impedância eletroquímica (EIS) forneceram informações sobre as transferências de cargas internas nas interfaces das células. Na figura 21 é possível ver a formação de um semicírculo em altas frequências, indicando alta resistência no contra eletrodo da célula, entre a platina e o eletrólito  $I/I_3$  (Ranamagar *et al.*, 2023).

Figura 21: EIS do ZnO pelo método sonoquímico



Fonte: Elaborado pelo autor.

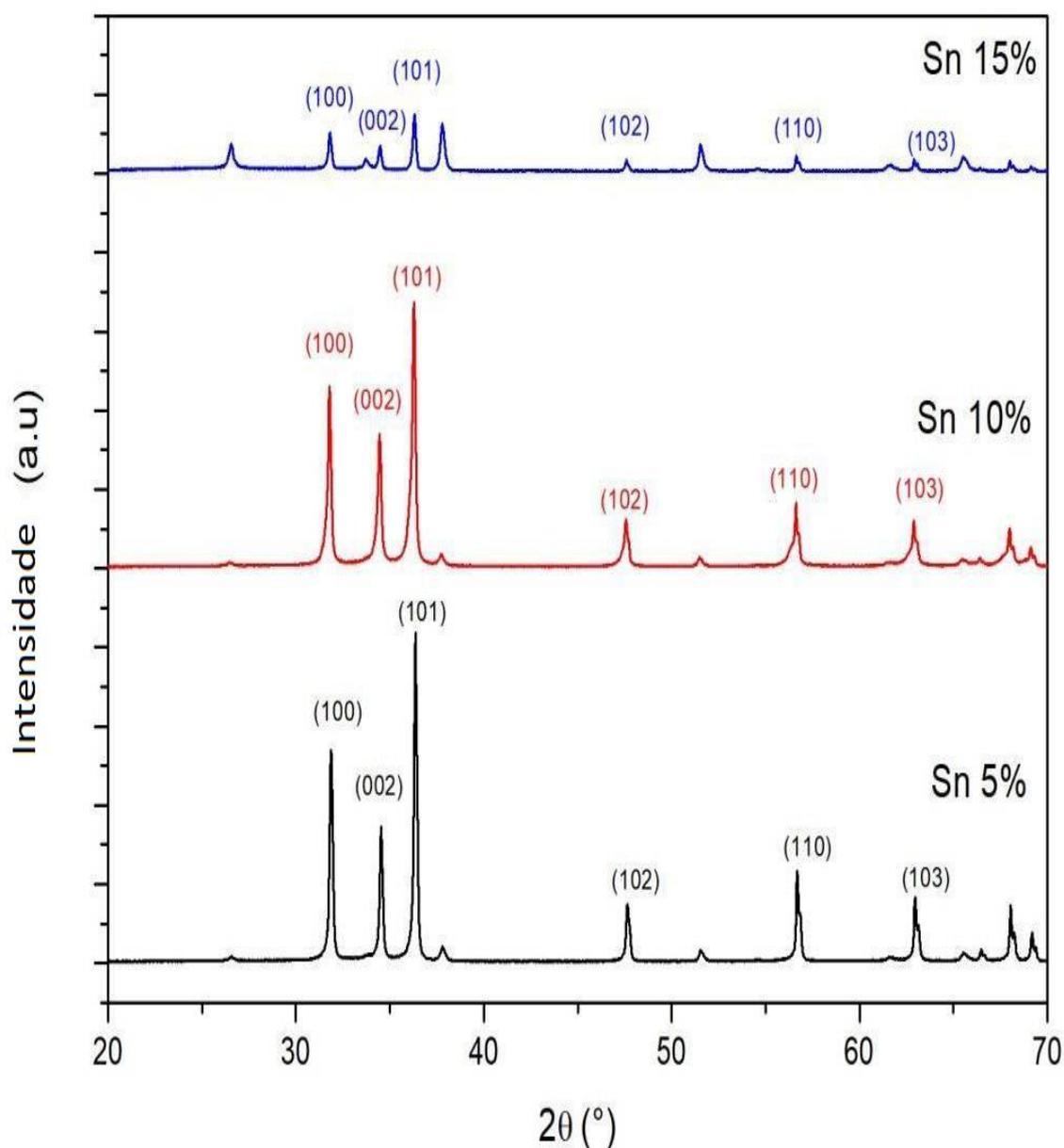
### 5.1.1 Influência do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O filme depositado no FTO pelo método sonoquímico com 5, 10 e 15% de cloreto de estanho foi caracterizado por difração de raio-X. Foram identificados os planos de difração (100), (002), (101), (102), (100) e (103), com número de ICSD correspondente a 082028. O posicionamento dos picos é característica da formação wurtzita do óxido de zinco. Nas três porcentagens, o plano de difração mais proeminente é o (101), uma indicação da natureza poli cristalina do material (WIDIYANDARI *et al.*, 2020), assim como o estreitamento dos picos, é um sinal da cristalinidade dos filmes (Figura 22).

Através da análise de raios-X também foi calculado o tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer ( $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ ), onde  $k$  é igual a 0,9 o  $\lambda$  é de 1,5406 Å; o  $\beta$  é a largura do

pico de difração a meia intensidade e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (IWANTONO *et al.*, 2018). Os resultados em nm foram de 53,74; 79,59; e 66,38 para 5, 10 e 15%, respectivamente. Esse tamanho de cristal é geralmente observado para tratamentos térmicos em altas temperaturas, como os 450°C usados para tratar os filmes obtidos em vidro. Outros autores também encontraram grandes cristalitos como 60 nm (VISHWAS *et al.*, 2012); (BEDIA *et al.*, 2015).

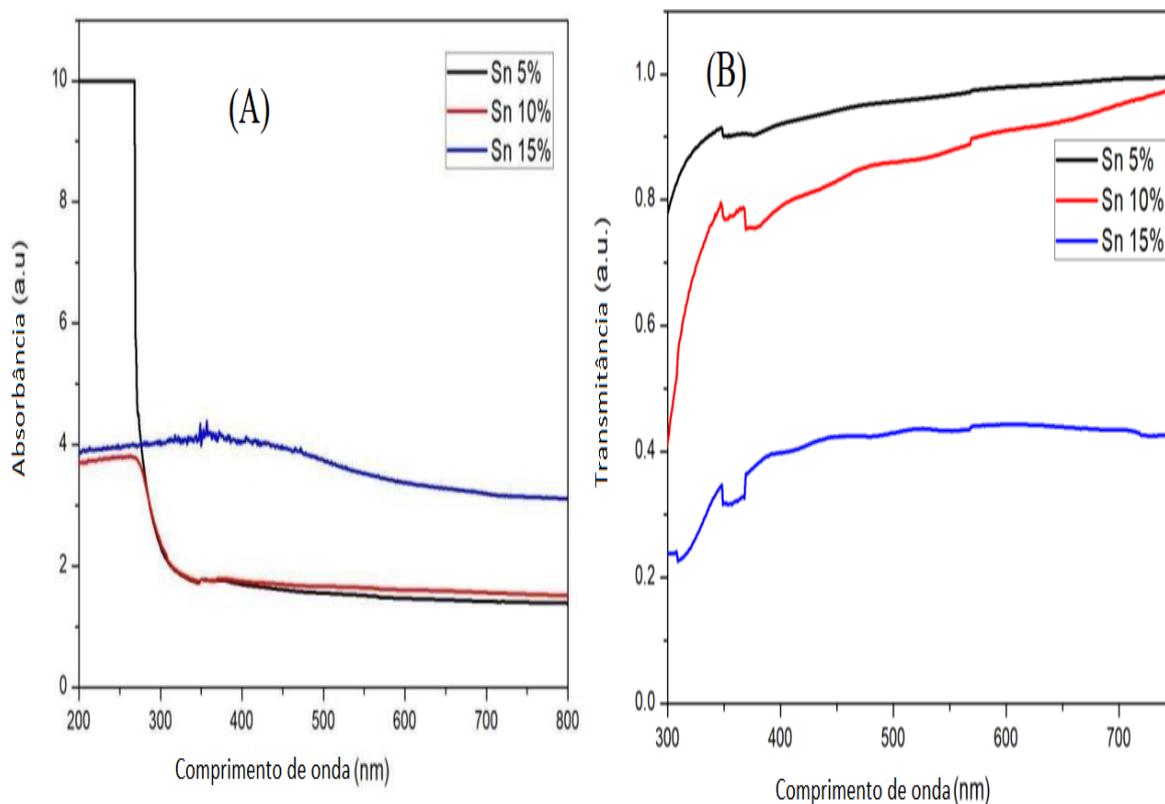
Figura 22: Raios-X das amostras de ZnO com cloreto de estanho dihidratado



Fonte: Elaborado pelo autor

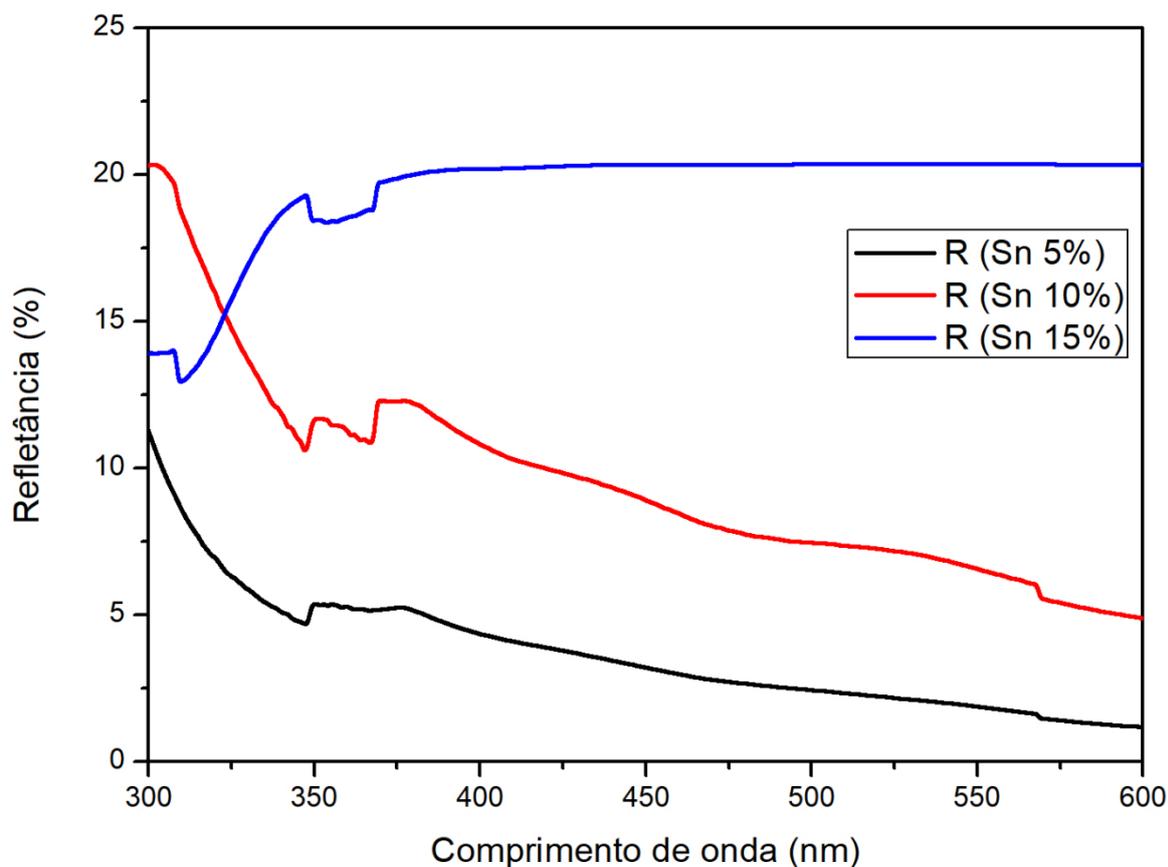
A caracterização no UV-Visível também apresentou comportamento característico do ZnO do tipo wurtzita hexagonal, com todos os picos de absorção entre 300-400 nm (Figura 23 (A)). O filme de zinco com 5% Sn demonstrou maior pico de absorção, quando comparado às outras percentagens, o que é um sinal de maior absorção de luz nessa faixa do espectro ultravioleta. Esse comportamento também foi observado quando se aumentou a concentração de estanho entre 0 e 8% (THIRUMOORTHY e PRAKASH, 2019), o que leva a indicar que há para o estanho um limite de solubilidade no óxido de zinco. Adicionalmente à absorbância, também foram medidos a transmitância (Figura 23 (B)) e a refletância (Figura 24) dos filmes. Como esperado, o filme com maior absorbância (5%) apresentou menor refletância. Os nanofilmes de 5% e 10% demonstraram boa transmitância no visível, entre 80% e 100%, o que favorece o seu uso em aparelhos ópticos. A nanoestrutura de 15% apresentou menor valor de transmitância, o que pode reforçar o limite de solubilidade do cloreto de estanho no óxido de zinco. Os valores de espessura do filme foram 561,2 nm (5%); 593,6 nm (10%) e 620,6 nm (15% Sn).

Figura 23: (A) Absorbância (B) Transmitância



Fonte: Elaborado pelo autor

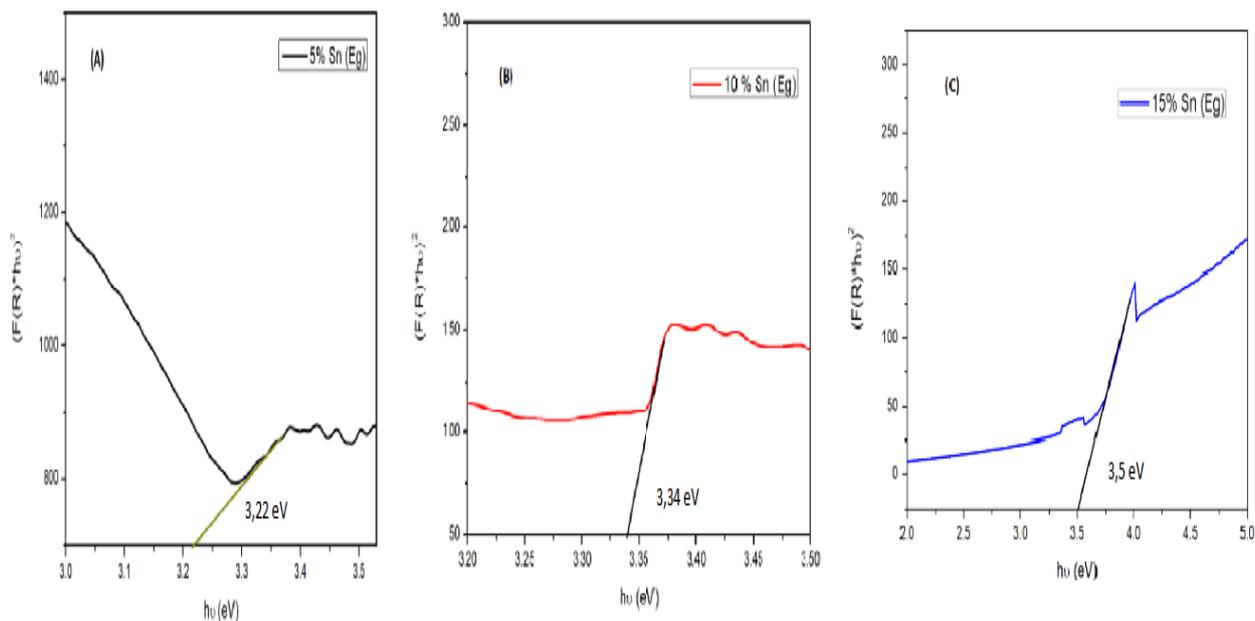
Figura 24: Refletância



Fonte: Elaborado pelo autor

O decréscimo da transmitância com o aumento da porcentagem indica a formação de uma camada mais espessa de filme, também observado por (AJLI *et al.*, 2013) e GANESH *et al.*, 2017). A baixa transmitância e alta refletância do filme a 15% indica que nessa porcentagem de estanho, houve mais espalhamento de luz, ao invés da luz ser absorvida pelo material, o que reduz a eficiência fotocatalítica. Já a baixa refletância a 5% aponta para um melhor caminho para os fótons na nanoestrutura do ZnO (WIDIYANDARI *et al.*, 2020). As energias de banda proibida foram calculadas de acordo com o método modificado de Kubelka-Munk, usando  $(F(R) \cdot hv)^n$  versus  $(hv)$ , com valor de  $n=2$ , para transições indiretas (ABA-GUEVARA *et al.*, 2017). Os valores calculados foram de 3,22 eV (5%); 3,34 eV (10%) e 3,5 eV (15%) (Figura 25). O aumento do valor de *energia de banda proibida* é explicado pelo efeito de Burstein-Moss, que causa variações da energia de banda proibida no ZnO, especialmente quando dopado ou decorado com estanho (CHONGSRI, *et al.* 2013).

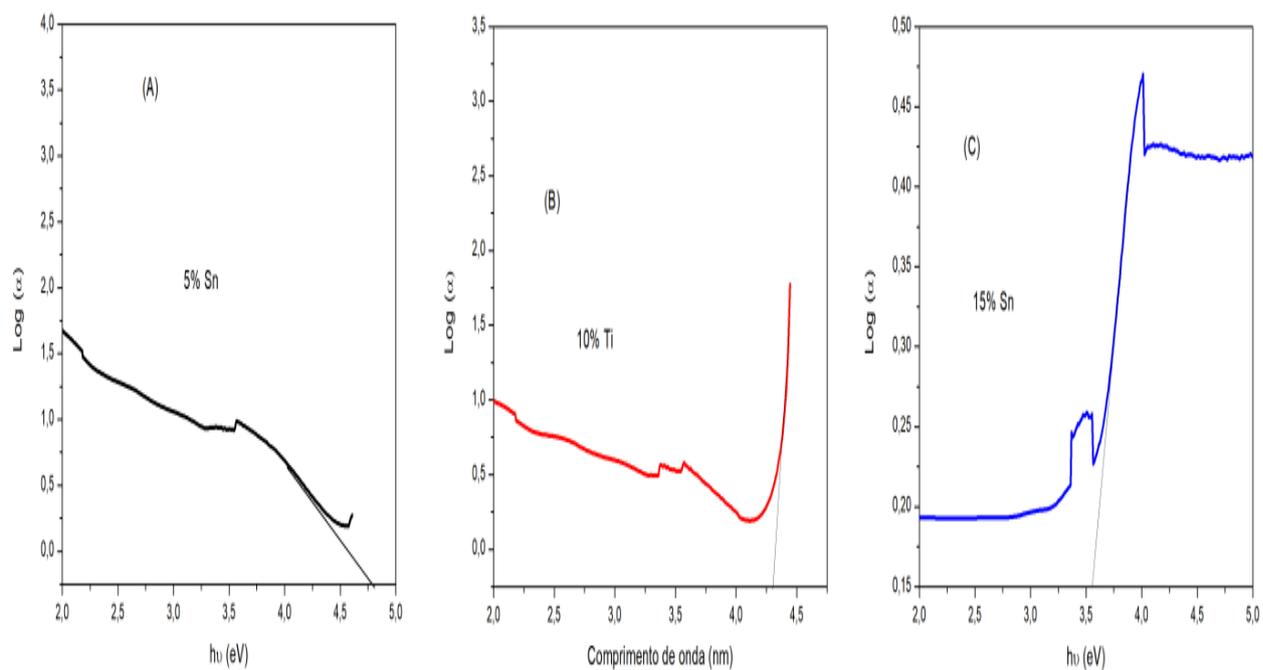
Figura 25: Energia de banda proibida por Kubelka-Munk (A) 5% (B) 10% (C) 15%



Fonte: Elaborado pelo autor

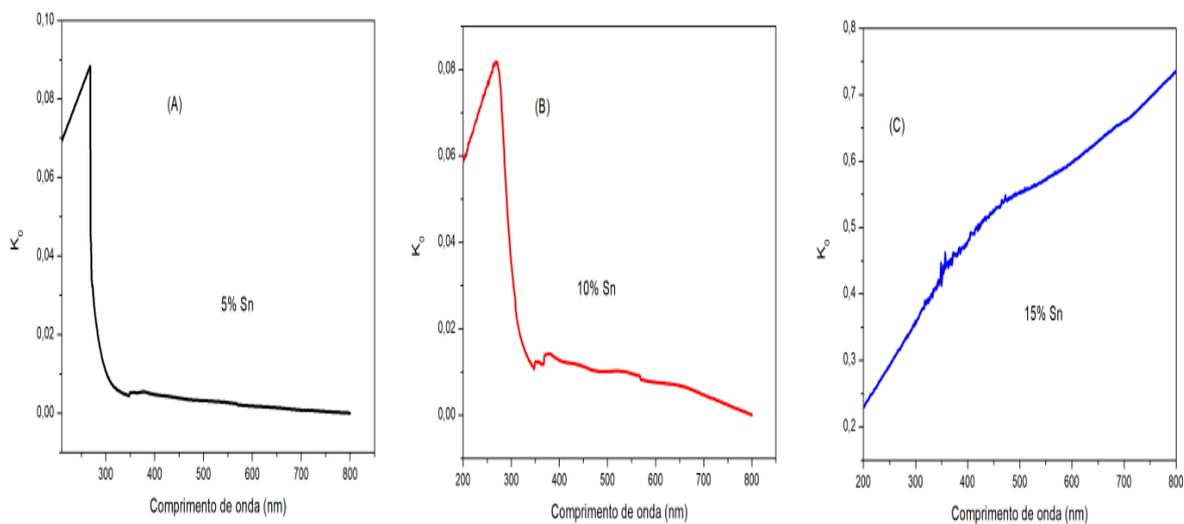
Também foram plotados os gráficos de Urbach Tail para as amostras dos filmes de Sn/ZnO: (A) 5% 0,2 e V (B) 10% 0,23 eV (C) 15% 0,28 eV (Figura 26). Os baixos valores de Energia de Urbach atestam boa qualidade cristalina dos filmes, além de indicar que não houve criação de sub-estados de energia dentro da banda proibida, portanto, houve baixa taxa de recombinação (NAGARAJA *et al.*, 2021). Na figura 27, estão os coeficientes de extinção ( $K_0$ ) das amostras com cloreto de estanho, variando entre 0,08 e 0,8, entre as porcentagens de 5 e 15% cloreto de estanho. O aumento do coeficiente de extinção acompanhou a espessura dos filmes, mas, como foi observado pelos resultados de eficiência, devido ao nível de desorganização estrutural, o qual também aumentou com a espessura (indicado pelo aumento do Urbach), houve perdas na luz absorvida, que não foi convertida totalmente em foto corrente.

Figura 26: Energia de Urbach Tail para (A) 5% (B) 10% (C) 15% cloreto de estanho dihidratado



Fonte: Elaborado pelo autor

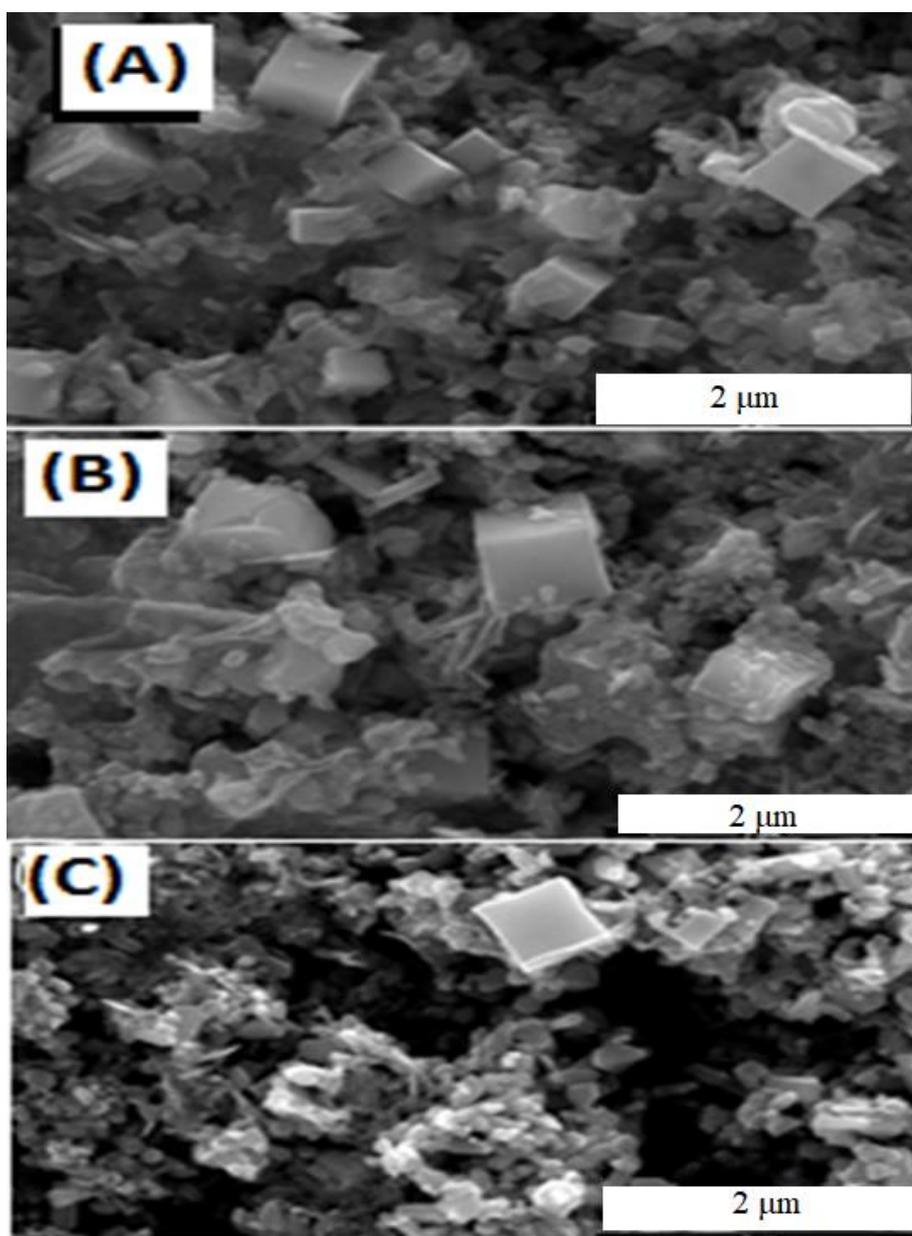
Figura 27: Coeficiente de extinção (A) 5% (B) 10% (C) 15%



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 28 retrata a análise de microscopia eletrônica de varredura feita nos filmes de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}$ . É possível observar o aumento da porosidade quando a concentração de cloreto de estanho aumenta para 15%. Nos três filmes, há a presença de nano cubos na nanoestrutura cristalina. O aumento da porosidade sugere que o estanho passou a se empilhar na estrutura em vez de ocupar os interstícios presentes na estrutura wurtzita hexagonal do óxido de zinco. Essa porosidade pode causar a formação de aglomerados de corante/nano filme, que impedem a passagem eletrônica.

Figura 28: MEV para os filmes finos (A) 5%  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (B) 10%  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C) 15%  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

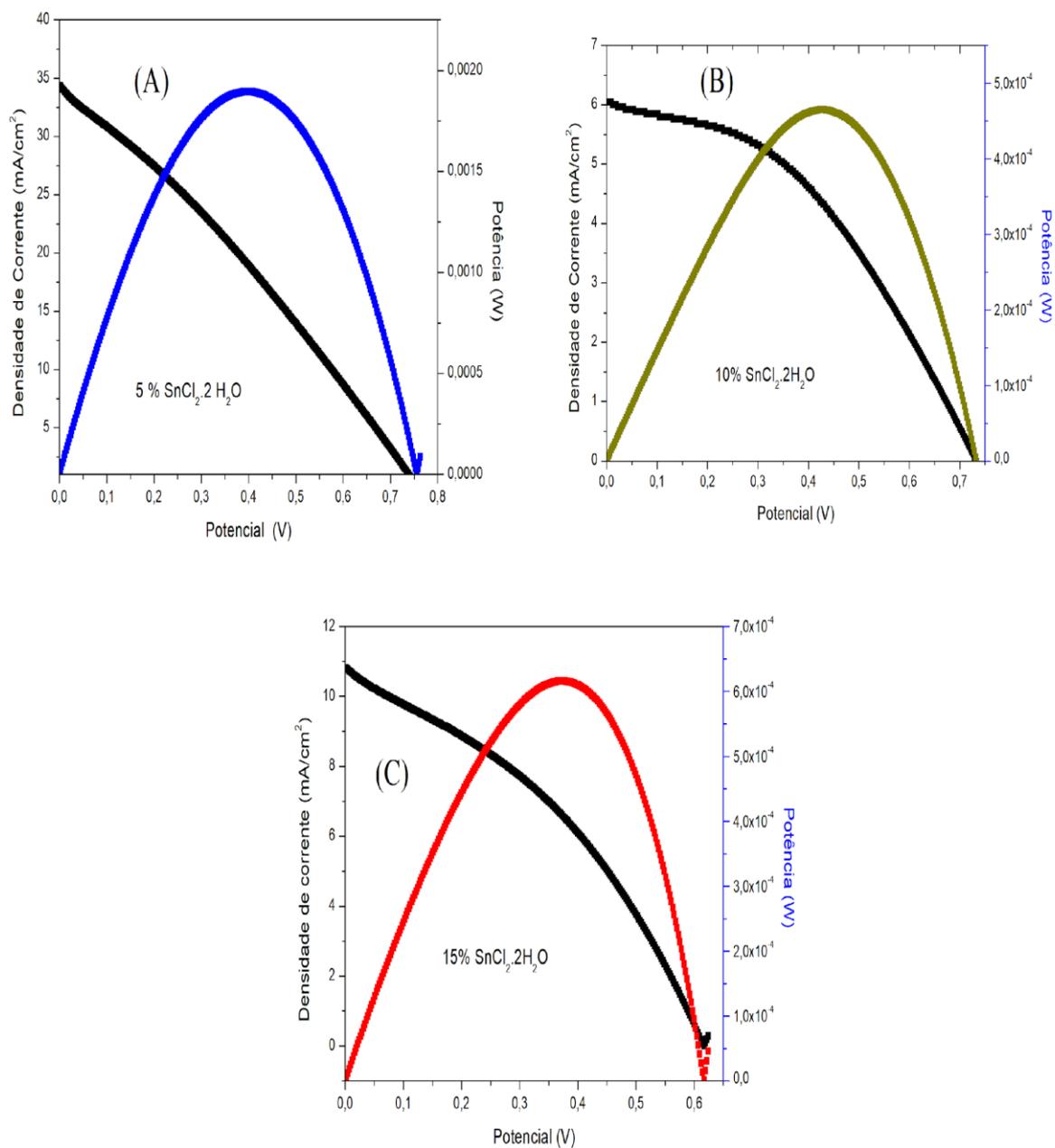


Fonte: Elaborado pelo autor

Os filmes foram usados para a montagem de células solares sensibilizadas por corante (CSSCs) usando platina como contra eletrodo, N719 rutênio como corante, e AN50 iodeto/triiodeto como eletrólito. Os eletrodos foram os filmes de  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}$  com 5%; 10% e 15% de cloreto. Os dados fotovoltaicos obtidos por testes das células sob iluminação de  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  estão listados na tabela 9 e ilustrados na figura 29.

A célula com melhor eficiência foi aquela que operou com 5% estanho, eficiência de 7,56%. Esse valor de eficiência foi causado principalmente pelo alto valor de densidade corrente ( $J_{cc}$ ), de  $34,35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . O que pode ser explicado pela melhor absorbância que esse filme obteve quando comparado com as demais porcentagens. Adicionalmente, esse filme foi o que demonstrou menor energia de banda proibida, 3,22 eV, abaixo dos 3,30 eV normalmente encontrados pelo ZnO e próximos ao visível. Os fatores de forma (FF) encontrados para as CSSC podem ter sido causados pela instabilidade da célula, que por sua vez, pode ser causada pelo aumento na taxa de recombinação. O potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) é próximo entre si, devido ao fato de que as células têm a mesma formação, além de ser um valor comum de  $V_{ca}$  para o óxido de zinco. O baixo valor de resistência em série ( $R_s$ ) para o filme a 5% ( $18,19 \text{ ohm}/\text{cm}^2$ ) também pode explicar o alto valor de corrente de curto circuito. Os valores de resistência em paralelo nos três casos foram maiores do que o em série, como o desejado. Porém, muito acima, no caso do filme a 10%, o que pode ter desfavorecido a eficiência. Os altos valores de voltagem de circuito aberto podem ser atribuídos ao estanho, que por ser um elemento do tipo n, que aumenta o nível Fermi entre a estrutura e o eletrólito (YE *et al.*, 2010). Os baixos valores de FF ocorrem com frequência em casos de longos períodos de exposição do filme ao corante (JUNG *et al.*, 2020).

Figura 29: Gráficos J x V x P para as células com (A) 5% SnCl<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O (B) 10% SnCl<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O (C) 15% SnCl<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O



Fonte: Elaborado pelo autor

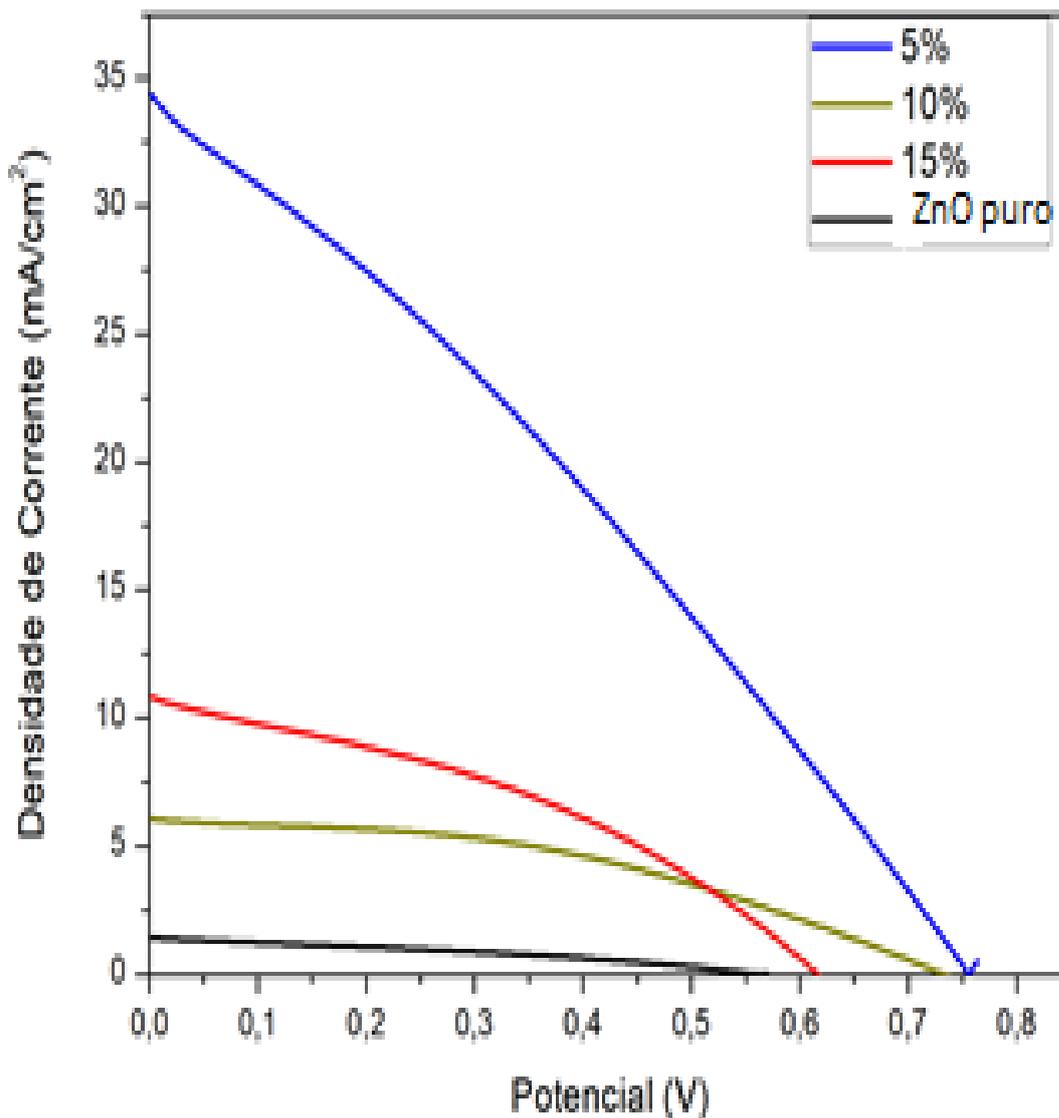
Tabela 9: Dados fotovoltaicos para as DSSCs

%SnCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	Vca (V)	FF	Eficiência (%)	Rs (ohm/cm <sup>2</sup> )	Rsh (ohm/cm <sup>2</sup> )
5%	34,35	0,76	0,29	7,56	64,3	87,65
10%	6,04	0,73	0,42	1,86	62,04	426,5
15%	10,81	0,62	0,37	2,46	34,87	100,77

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 30 abaixo ilustra uma comparação entre as densidades de corrente das células montadas com os três filmes de cloreto de estanho II.

Figura 30: Comparação entre as células com ZnO puro e com estanho

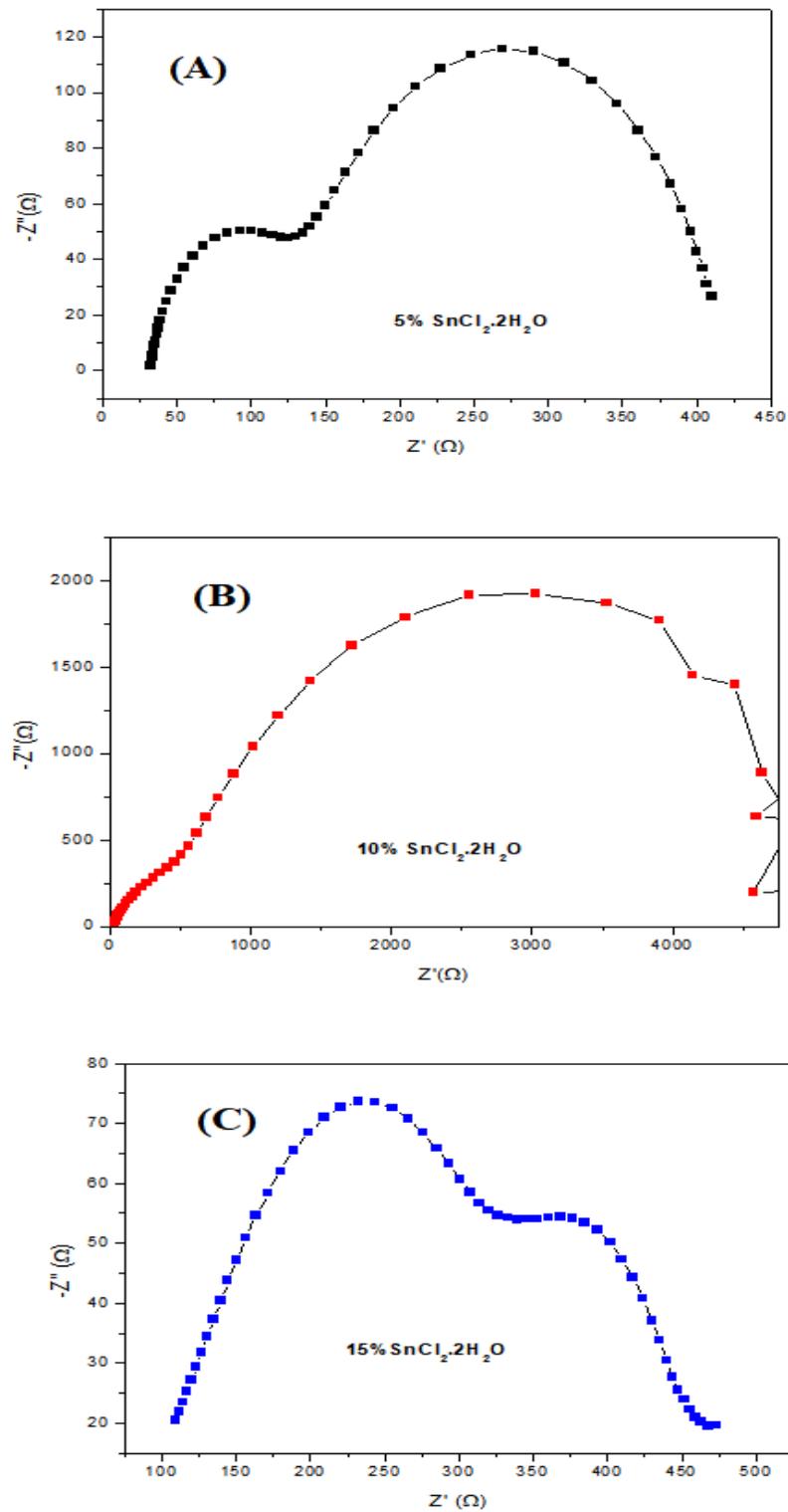


Fonte: Elaborado pelo autor

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) das células de óxido de zinco com estanho nas proporções mássicas de 5, 10 e 15% também foram plotadas nos gráficos da figura 31 (A); (B) e (C) para avaliar a resistência à passagem de fluxo elétrico ao ser

aplicado tensão entre os terminais das células. A menor resistência à passagem de fluxo elétrico foi observada na célula com 5% de cloreto de estanho dihidratado. O que está em acordo com a maior eficiência observada nessa célula. A maior resistência esteve presente nos mecanismos de transferência interna da célula com 10% de cloreto de estanho, a célula com menor eficiência entre as três porcentagens mássicas de estanho em zinco testadas neste estudo. Os semicírculos observados à esquerda no gráfico de Nyquist representam a resistência no contra eletrodo e os à direita representam impedância Nernst de difusão no eletrólito (ESAKKI, *et al.* 2023). O gráfico da figura 34 (A) obteve menor resistência no contra eletrodo, já a célula a 15% de cloreto de estanho obteve maior resistência no contraeletrodo.

Figura 31: EIS das células de fotoanodos de Sn/ZnO

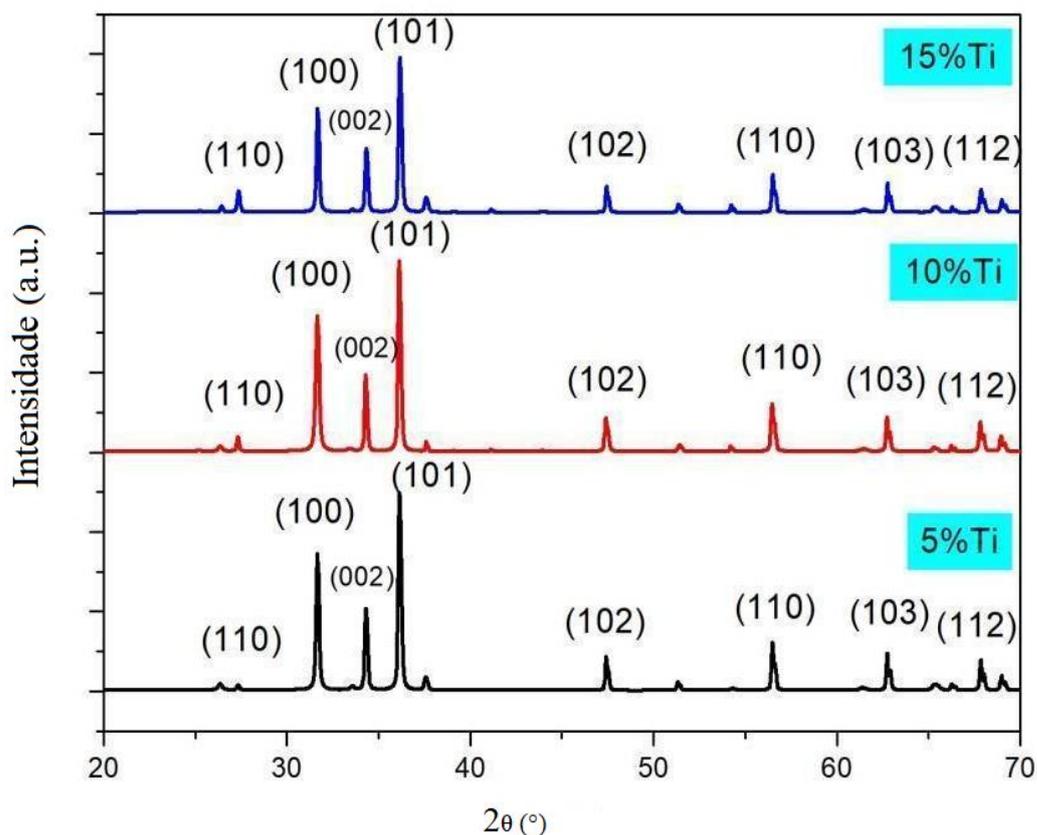


Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.1.2 Influência do Óxido de Titânio (rutila)

O espectro de raios-X das amostras de óxido de titânio em óxido de zinco (Figura 32) corresponde à ficha de ICSD 067848 com planos de difração de (110); (100); (101); (102) (110); (103); (112). O pico mais proeminente nas 3 amostras foi o de (101), também observado por Bhushan (2022). A presença dos três picos principais (100); (002) e (101), de largura estreita, segundo Javed *et al.* (2021) indica a boa cristalinidade dos filmes. Assim com observado em UPADHYAY *et al.* (2019), há a presença de um pico de reflexão a  $(2\theta)$   $37^\circ$  indicando a substituição do  $Zn^{2+}$  por  $Ti^{4+}$  em algumas partes da no estrutura.

Figura 32: DRX das amostras com Ti (IV)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Com os dados de raio-x, foram calculados, pela equação de Scherrer, os valores médios de cristalito das amostras, obtendo, para o de 5%, 10% e 15%, 53,13 nm; 54,8 nm e

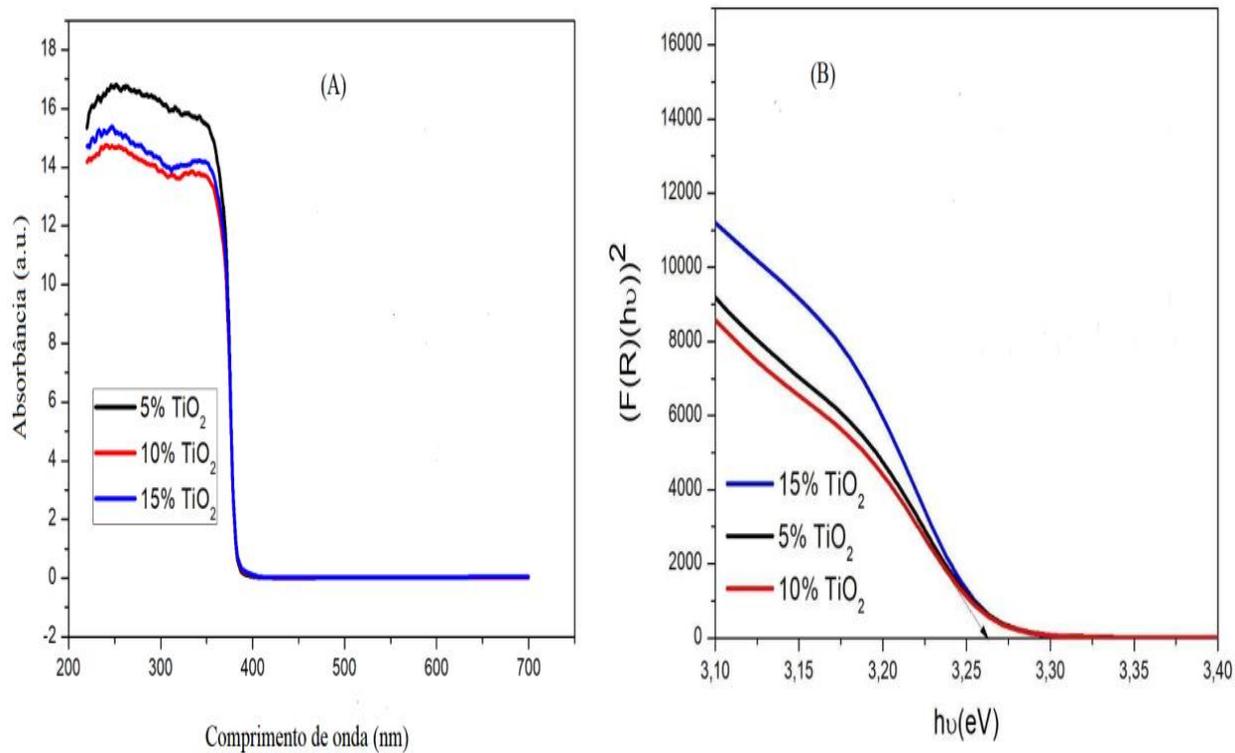
55,76 nm, respectivamente. Esses valores estão de acordo com o tratamento térmico usado e com a cristalinidade das amostras.

TOGHAN *et al.*, (2021) também observou a menor deformação para maior concentração de titânio, além de uma maior intensidade no pico (101), devido à difusão o  $Ti^{+4}$  na estrutura e sua substituição ao  $Zn^{2+}$ .

A Absorbância e os valores de banda proibida estão ilustrados em figura 33 (A) e figura 37 (B). Os valores de pico de absorbâncias estavam no ultravioleta, em torno de 300 nm, com pico do filme de 5%  $TiO_2$  (IV) um pouco acima das outras percentagens, o que pode favorecer aplicações fotovoltaicas. Os valores de banda proibida obtidos para as três porcentagens foram de aproximadamente 3,25 eV, abaixo dos valores de 3,30 comumente encontrados para o óxido de zinco. UPADHYAY *et al.* (2019) também observou valores semelhantes de *energia de banda proibida*, onde aumentando os valores de  $TiO_2$  e  $ZnO$ , o energia de banda proibida diminuiu de 3,30 e 3,10. Para os filmes de 10 e 15 %, são visíveis dois picos de absorbância, um próximo a 380 nm e outro na região do UV a aproximadamente 250 nm. As espessuras dos filmes de Ti/ZnO foram 6,625 (5%); 2,298 (10%) e 16,19 (15%) micrômetros.

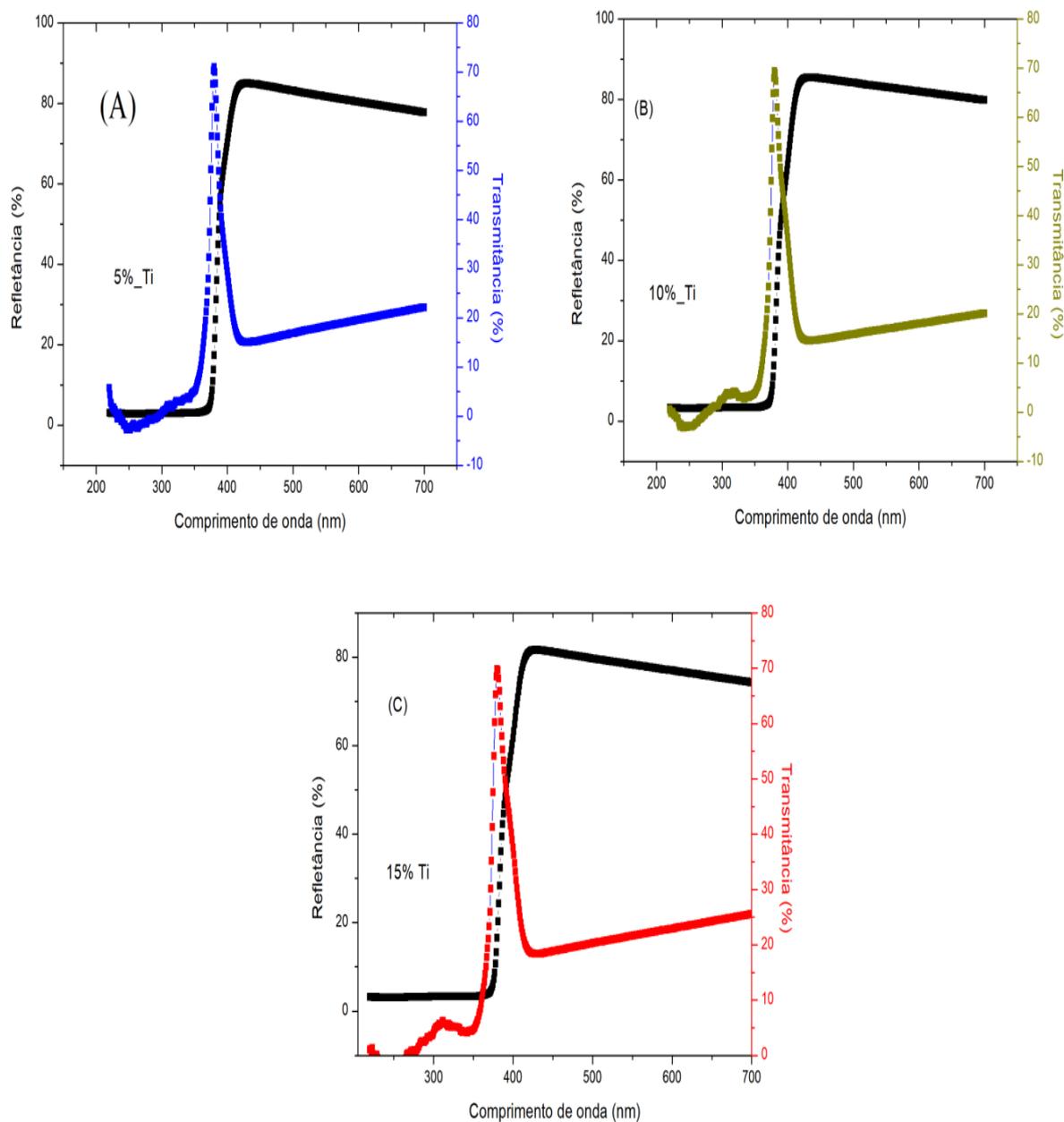
Logo abaixo (Figura 34) estão em gráficos as transmitâncias e refletâncias (%) das três amostras. Em todos os três casos, as refletâncias estavam acima de 80% no visível, um sinal da boa cristalinidade dos filmes. As transmissões, no visível, estavam em torno de 25%. E, ambas as transmitância e refletância estiveram abaixo dos 10% no UV, entre 200 e 300 nm, indicando que nessa região foi mais predominante à absorbância.

Figura 33: (A) Absorbância (B) Energia de banda proibida



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 34: Transmitância e refletância (A) 5% Ti (B) 10% Ti (C) 15% Ti

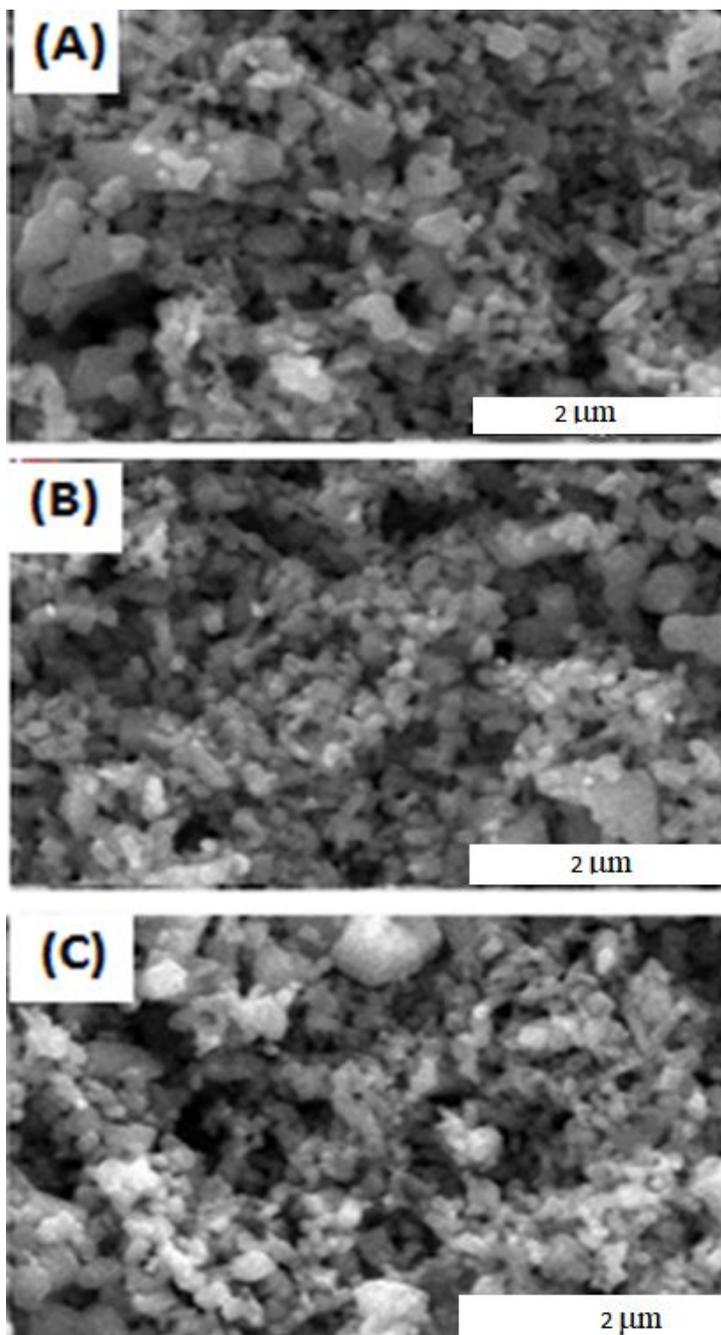


Fonte: Elaborado pelo autor

O MEV das amostras de TiO<sub>2</sub>/ZnO (Figura 35) revela nano filmes menos porosos que o filme puro de óxido de zinco, com mais aglomerados. Esses aglomerados podem favorecer ou reduzir a atividade fotocatalítica. Para longos períodos de tempo de absorção de corante no filme, é possível que ocorra a formação de barreiras à passagem eletrônica,

porém, para curtos períodos de tempo, o corante pode não ser suficiente absorvido pelo filme. Por isso, é importante encontrar um período de tempo ótimo para cada espessura e tamanho de cristalito.

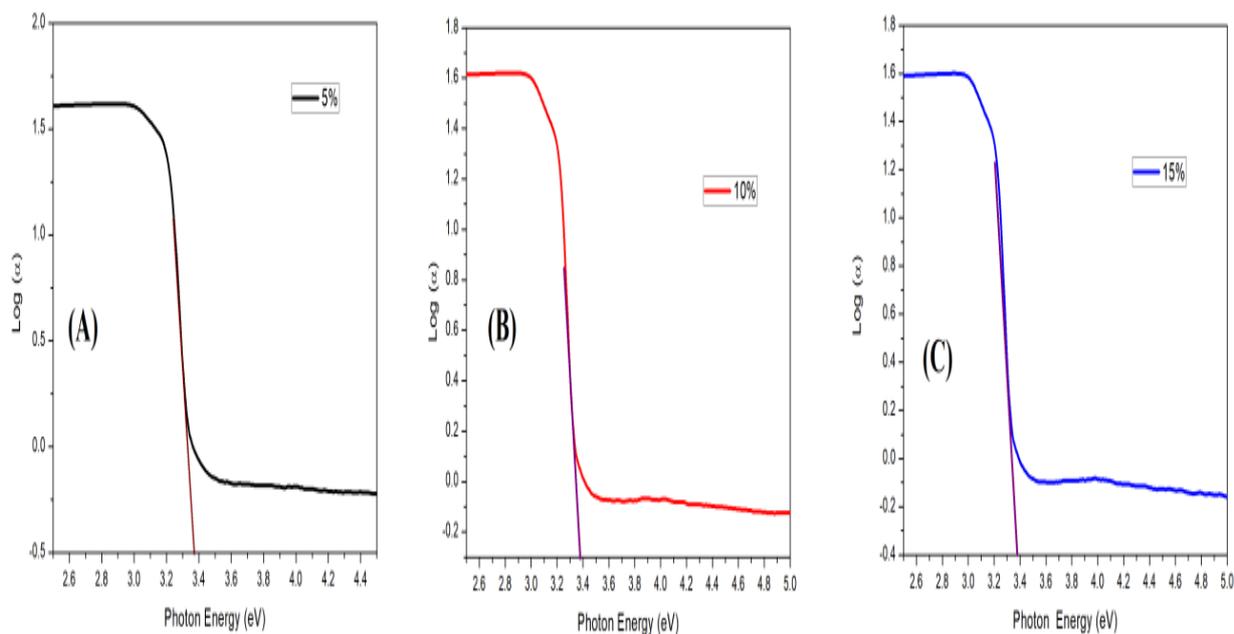
Figura 35: MEV das amostras (A) 5% Ti (IV) (B) 10% Ti (IV) (C) 15% Ti (IV)



Fonte: Elaborado pelo autor

Com os valores calculados do coeficiente de absorvidade ( $\alpha$ ) foram plotados os gráficos de *Urbach Tail* ( $E_U$ ) para as três amostras,  $\log(\alpha)$  versus energia do fóton (Figura 36). Para as amostras a 5%; 10% e 15%, o *Urbach Tail* foi achado aproximadamente 0,3 para as três percentagens de titânio. O aumento do Urbach indica que houve um aumento de vacâncias de oxigênio, o que forma agregados de corante nessas vacâncias (KATTA *et al.*, 2021).

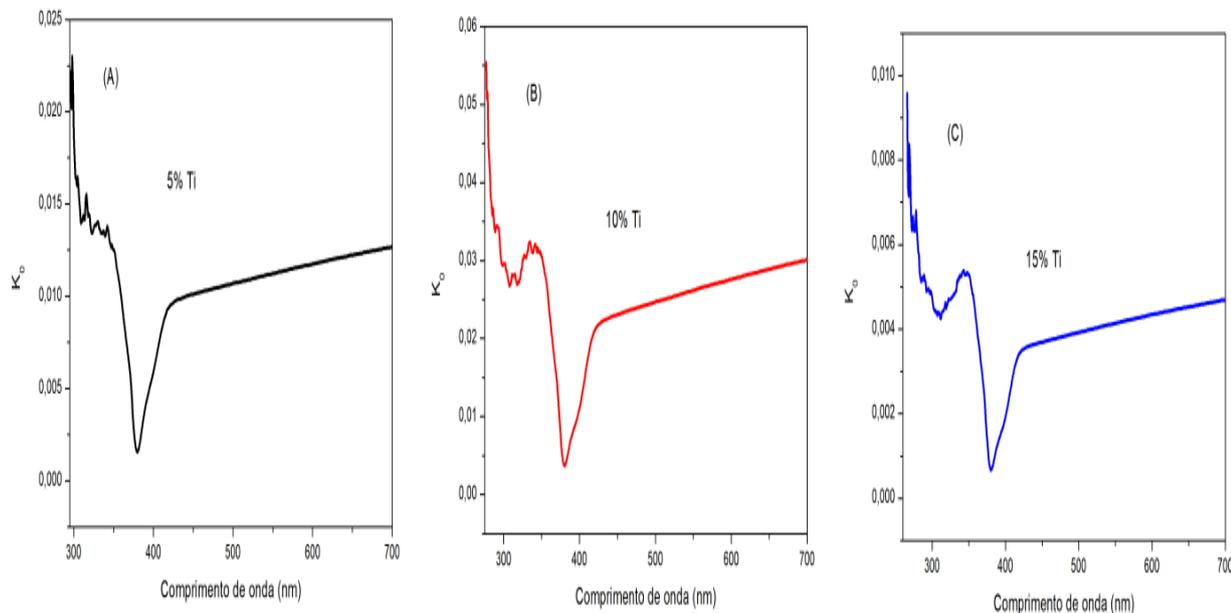
Figura 36: Urbach Tail (A) 5% Ti (IV) (B) 10% Ti (IV) (C) 15% TI (IV)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Também foram calculados e plotados em gráfico o coeficiente de extinção da combinação  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  (Figura 37). Os valores de  $K_0$  estiveram muito baixos, entre 0,01 e 0,06, indicando a baixa absorvidade dos filmes, onde a maior eficiência fotovoltaica foi obtida para o filme a 10% óxido de titânio com  $K_0$  de 0,06.

Figura 37: Coeficiente de Extinção ( $K_0$ ) (A) 5%  $\text{TiO}_2$  (B) 10%  $\text{TiO}_2$  (C) 15%  $\text{TiO}_2$



Fonte: Elaborado pelo autor

As células sensibilizadas por corante também foram montadas com os filmes de óxido de titânio (IV), obtendo os valores de parâmetros fotovoltaicos na Tabela 10. A célula de menor eficiência apresentou resistência mais alta entre as de titânio, o que pode ter aumentado a taxa de recombinação dentro da célula e, conseqüentemente, reduzido a densidade de corrente ( $J_{cc}$ ). O potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) em torno de 0,6 é característico das células de óxido de zinco. O melhor fator de forma foi o da célula com 10% de titânio, o que indica que os valores médios de corrente e voltagem estão mais próximos dos máximos valores (Figura 38). Essa célula também teve a menor resistência em série dentre as três. A melhoria na densidade de corrente ( $J_{cc}$ ) observada na figura 43 em relação ao ZnO puro é atribuída ao aumento da concentração de pares buracos-elétrons que ocorre quando o  $\text{TiO}_2$  é incorporado ao ZnO (UPADHYAYA *et al.*, 2019). A densidade de corrente e a eficiência diminuíram com o aumento da concentração de  $\text{TiO}_2$ , possivelmente porque foi observado que a adição de  $\text{TiO}_2$  após uma concentração ótima (neste caso 5%), diminui a condutividade elétrica do filme, devido à queda na concentração de portadores de carga (TOGHAN *et al.*, 2021). Níveis similares de eficiência foram observados para DSSCs com N719/ZnO combinados com cobre (Cu), a 1%; 3% e 5%, com eficiência de 0,89%; 0,47% e 0,34% (ESGIN *et al.*, 2021). Com o acréscimo da percentagem de cobre, a

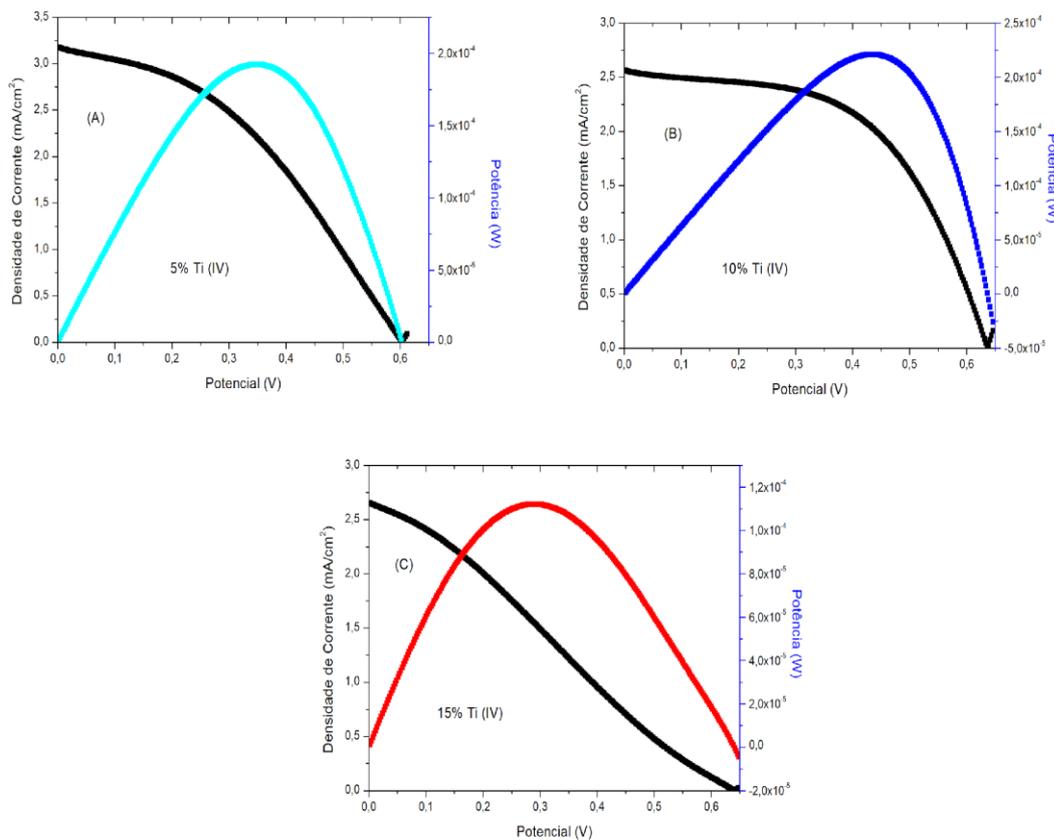
eficiência também diminuiu. Inicialmente, o íon adicionado é incorporado na estrutura wurtzite, aumentando assim a dispersão de luz dentro da nanoestrutura e prevenindo a formação de agregados no filme, porém, o aumento da percentagem provoca o aumento da taxa de recombinação, por criar mais níveis de energia dentro da banda de condução, que favorecem que o par elétron/buraco se recombinem dentro da célula. (ESGIN *et al.*,2021). Figura 39 faz uma comparação entre as Jcc da célula do ZnO com e sem Ti (IV).

Tabela 10: Parâmetros das CSSCs com Ti (IV)

Ti (IV)	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Vca	Eficiência (%)	Rsh (Ω/cm <sup>2</sup> )	Rs (Ω/cm <sup>2</sup> )
5%	3,17	0,4	0,61	0,77	764,5	106,7
10%	2,56	0,56	0,64	0,88	1785	84,8
15%	2,65	0,28	0,64	0,45	333,3	261,9

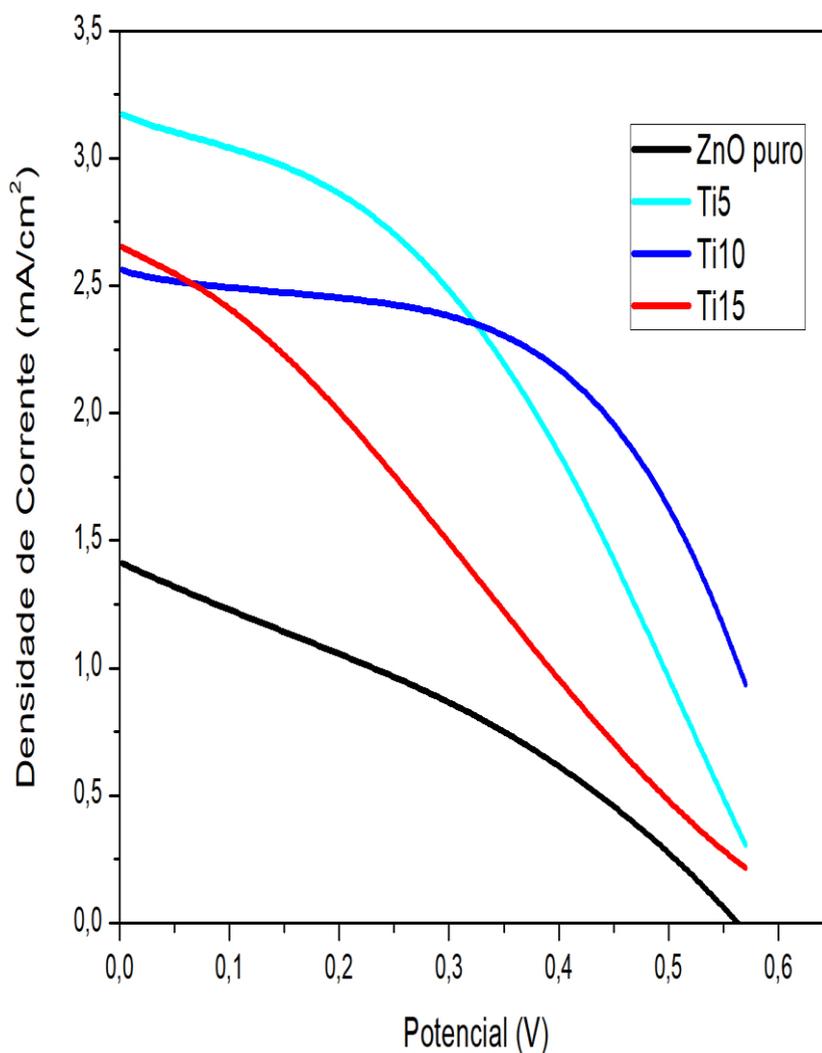
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 38: Gráficos J x V x P (A) 5% Ti (IV) (B) 10% Ti (V) (C) 15% Ti (IV)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 39: Comparação entre as CSSCs com e sem Ti (IV)

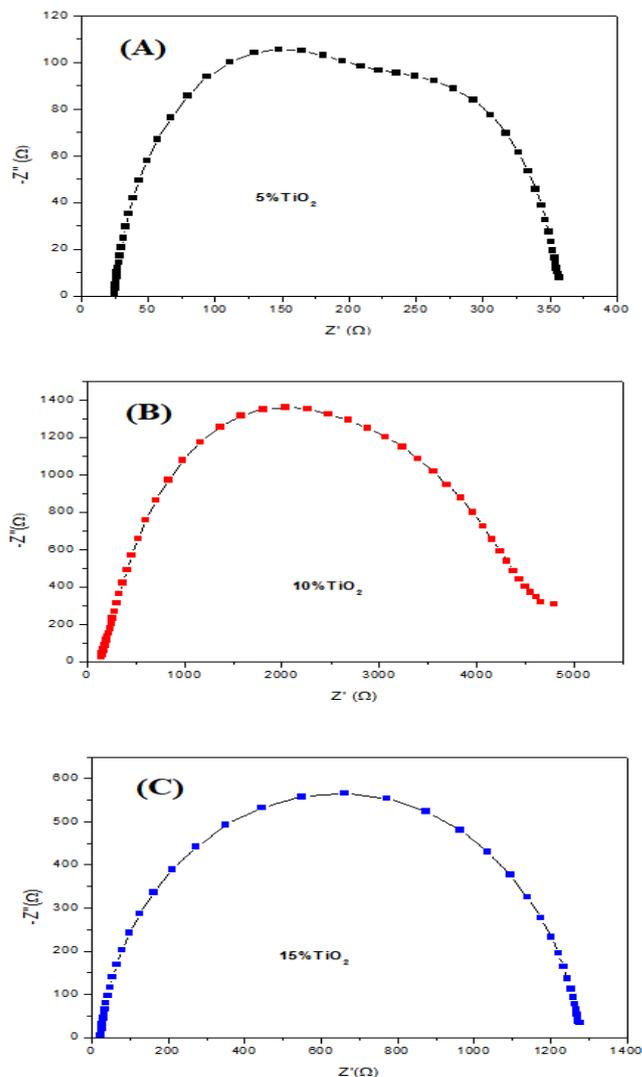


Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 (A); (B) e (C) ilustra os gráficos de impedância eletroquímica (EIS) medidos para as três porcentagens de combinação de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , a 5; 10 e 15% de porcentagem mássica de óxido de titânio (rutila). O menor valor do semicírculo foi encontrado para a célula testada com filme a 5% de  $\text{TiO}_2$ , o que pode explicar a maior densidade de corrente nesta célula. Os menores valores de fator de forma observados nas células de 5 e 15% potencialmente foram responsáveis pelos menores valores de eficiência quando comparados com a célula a 10% de óxido de titânio (rutila). Especialmente para a célula onde o fotoanodo foi formado com 5% de  $\text{TiO}_2$ , que obteve o maior valor de

densidade de corrente. Esta célula deveria ter obtido maior valor de eficiência entre as células com titânio, porém, o baixo valor de fator de forma, 0,4, possivelmente reduziu a eficiência. Este baixo valor de fator de forma pode ser causado como fatores como baixa estabilidade da célula, como vazamentos de eletrólito.

Figura 40: EIS das células com fotoanodo Ti/ZnO



Fonte: Elaborado pelo autor

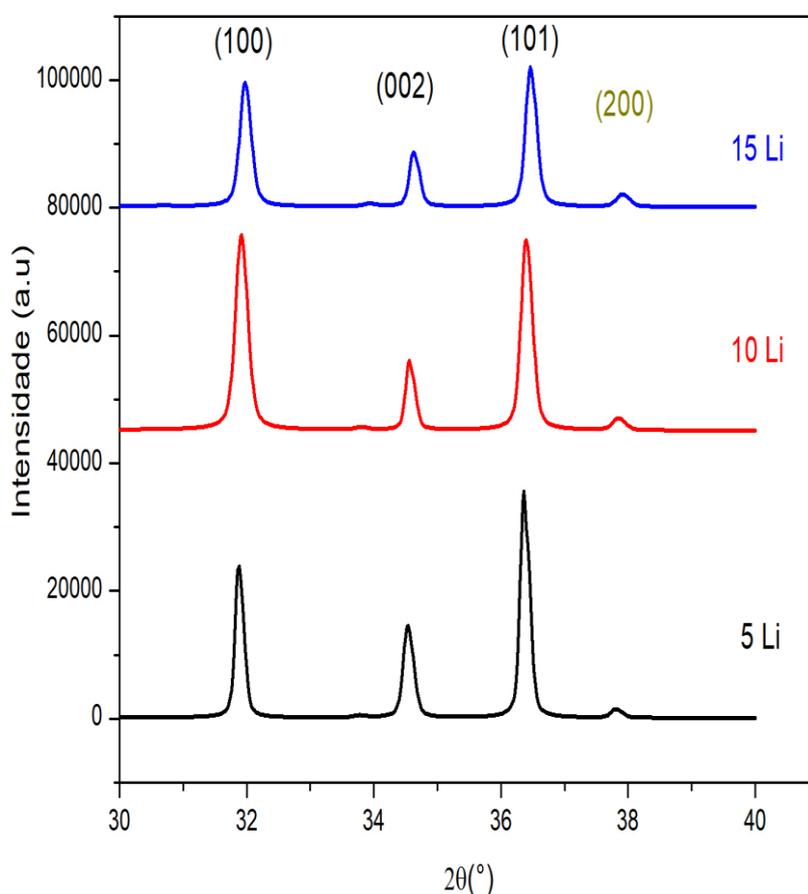
### 7.1.3 Influência do Perclorato de Lítio (LiClO<sub>4</sub>)

Figura 41 ilustra o difratômetro de raios-X das amostras com perclorato de lítio. Os dados de raios-X necessários para calcular o tamanho do cristalito resultaram em 57,53 nm (5%); 38,2 nm (10%); e 41,02 nm (15%). O tamanho do cristalito e o valor de deformação indicaram o melhor nível de cristalinidade para o filme de 15% de perclorato de lítio, o filme

que apresentou a melhor eficiência fotovoltaica, comparativamente aos filmes a 5 e 10%. Os tamanhos dos cristalitos podem ser explicados pela substituição de íons de  $Zn^{2+}$  na estrutura (0,068 nm) por íons  $Li^+$  (0,074 nm) (MEZIANE *et al.*, 2021)

Os picos identificados para as três amostras foram (100); (002); (101), característico do óxido de zinco hexagonal, correspondente ao código ICSD 029272. Ao aumentar a porcentagem de lítio na amostra, os picos diminuíram de intensidade, sendo o mais proeminente, o de (101). O (002) foi identificado como  $SnO_2$ , presente no FTO.

Figura 41: DRX das amostras de filme fino com perclorato de lítio

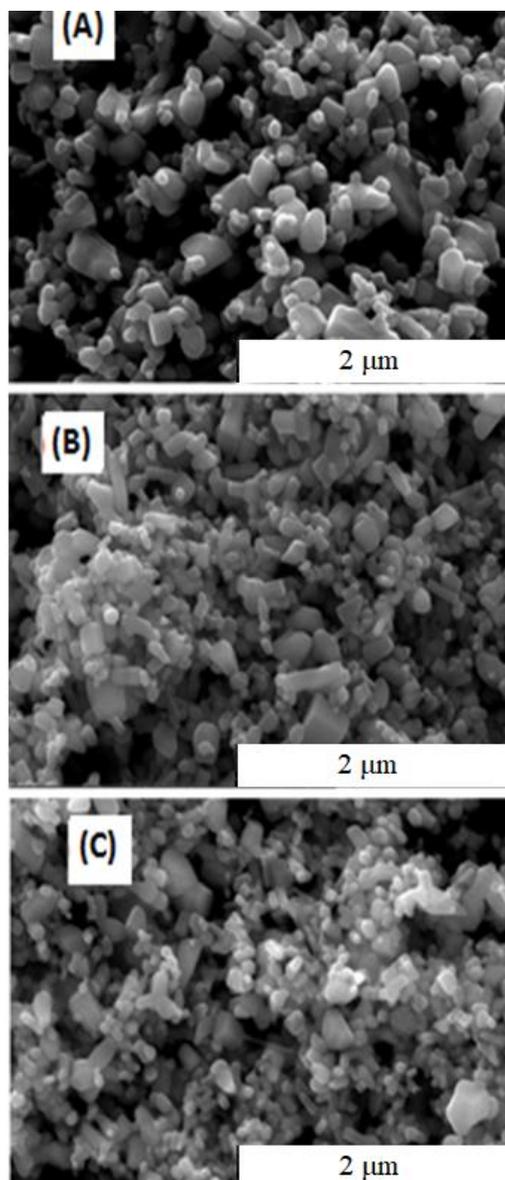


Fonte: Elaborado pelo autor

As formações das estruturas dos filmes finos de óxido de zinco combinados com perclorato de lítio nas proporções em massa de 5; 10 e 15% estão ilustradas nas microscopias eletrônicas de varredura das figuras 42 (A); (B) e (C), respectivamente. Na

figura 47 (A) é possível observar a maior presença de poros para o filme a 5%, porém quando a percentagem aumenta os filmes aparecem mais compactados e menos porosos (Figuras 47 (B) e (C)). As formações em 3D das imagens sugerem a presença de nano tubos e nano cubos e de geometrias não claramente definidas.

Figura 42: MeV das amostras dos fotoanos de óxido de zinco com perclorato de lítio.

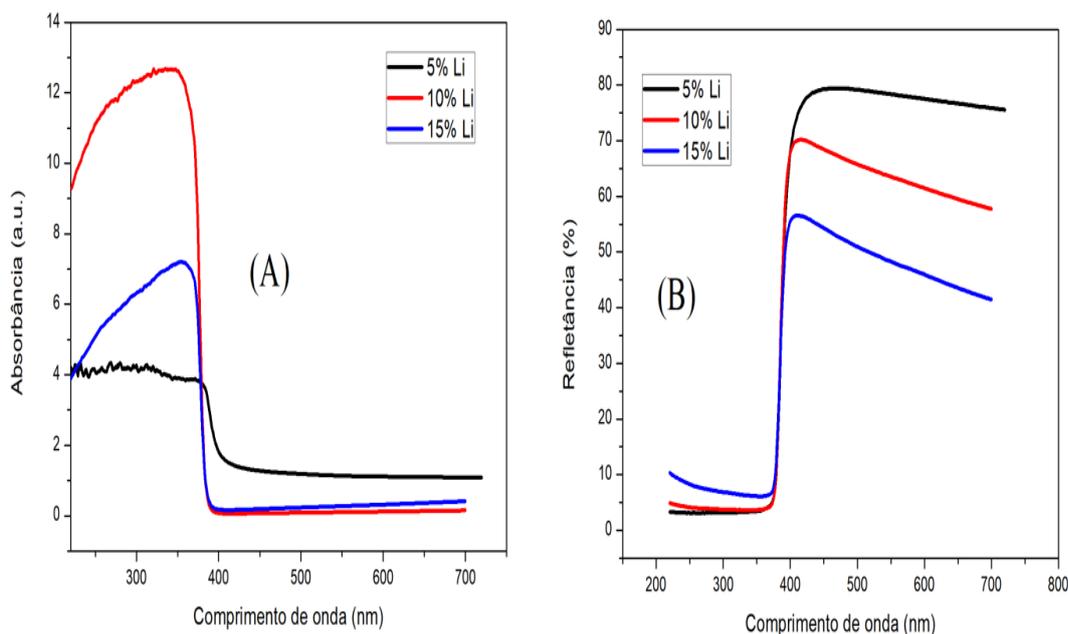


Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com as figuras 43 (A) e (B) de absorvância e refletância, o filme com menor absorvância, 5%, demonstrou a maior refletância, aproximadamente 85%. Os picos de absorvância no UV estavam todos em torno de 350 nm, com o filme a 10% se distanciando dos outros filmes em termos de intensidade. O maior grão do cristalito a 10%

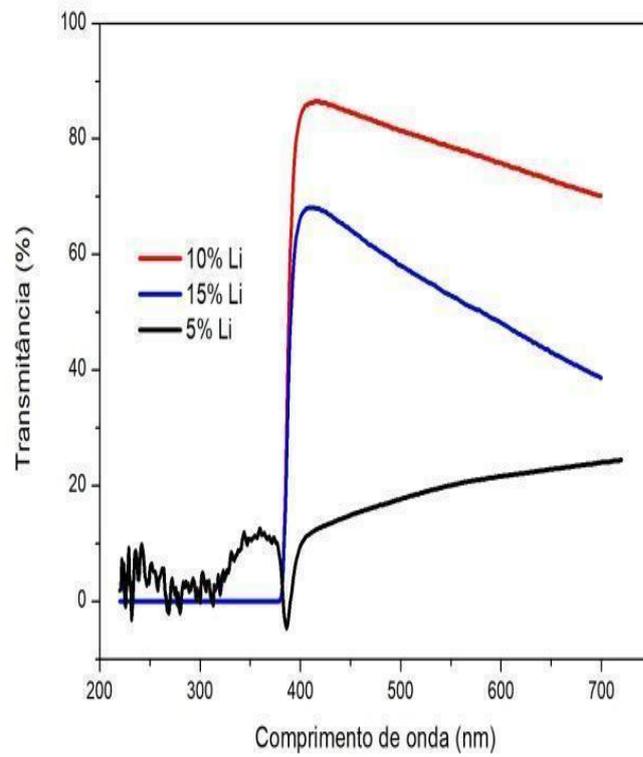
pode explicar a maior absorbância desse filme. A transmitância (Figura 44) do filme a 10% Li esteve em torno de 90%, assim como o obtido por MEZIANE *et al.* (2021). Esse valor de transmitância indica o filme para aplicação em aparelhos ópticos eletrônicos. O método de Kubelka-Munk (Figura 45) calculou aproximadamente valores de energia de *energia de banda proibida* em torno de 3,26 eV. HJIRI *et al.* (2019) depositou óxido de zinco por spin coating, dopado com lítio nas porcentagens entre 2 e 10 %, obtendo o mesmo valor de *energia de banda proibida*. As espessuras dos filmes foram calculadas em 0,835 (5%); 2,3 (10%); 2,3 (15%) micrômetros. A análise ótica dos filmes também inclui o cálculo da  $E_U$  e do coeficiente de extinção (Figuras 46 e 47). A energia de Urbach, pela extrapolação do inverso do *slope* das curvas  $\log(\alpha)$  versus  $h\nu$  (eV), foi calculada em aproximadamente 0,33 para os filmes com perclorato de lítio, indicando que houve redução da cristalinidade com o a adição dos íons de lítio (Figura 51 (A); (B) e (C)). Os valores de  $K_0$  estiveram próximos (0,2 e 0,35) dos valores encontrados para o óxido de zinco dopado com alumínio pela técnica do sol-gel, entre 0,2 e 0,45, também tratados a 450 °C (BAYDOGAN *et al.*, 2013).

Figura 43: (A) Absorbância (B) Refletância



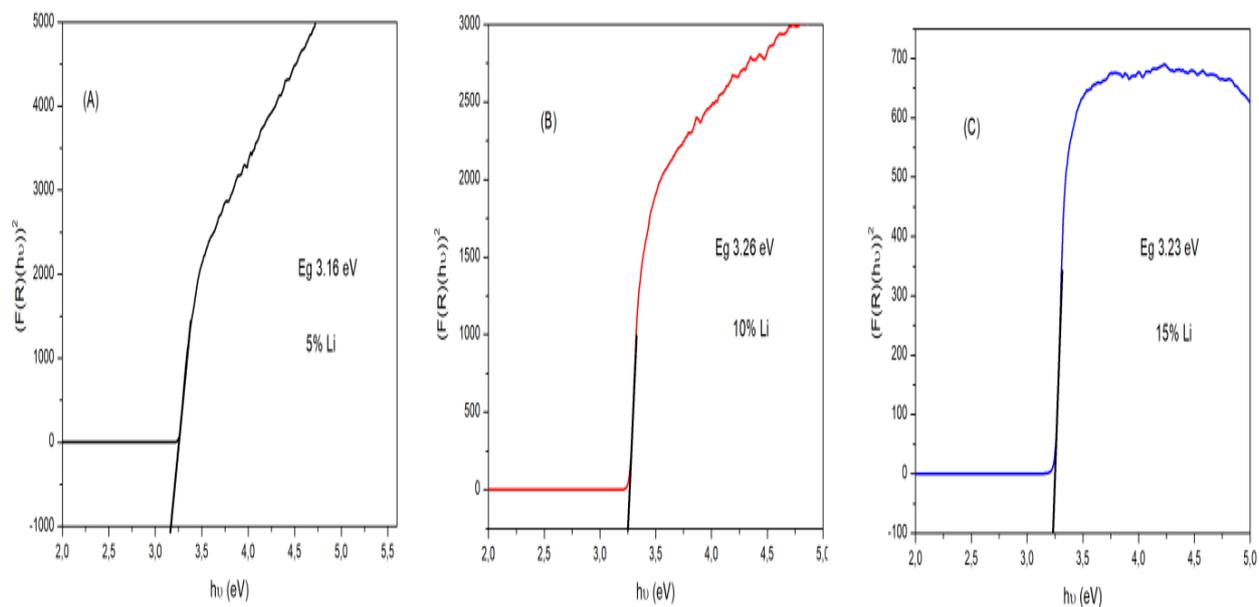
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 44: Transmitância dos filmes finos de óxido de zinco com perclorato de lítio



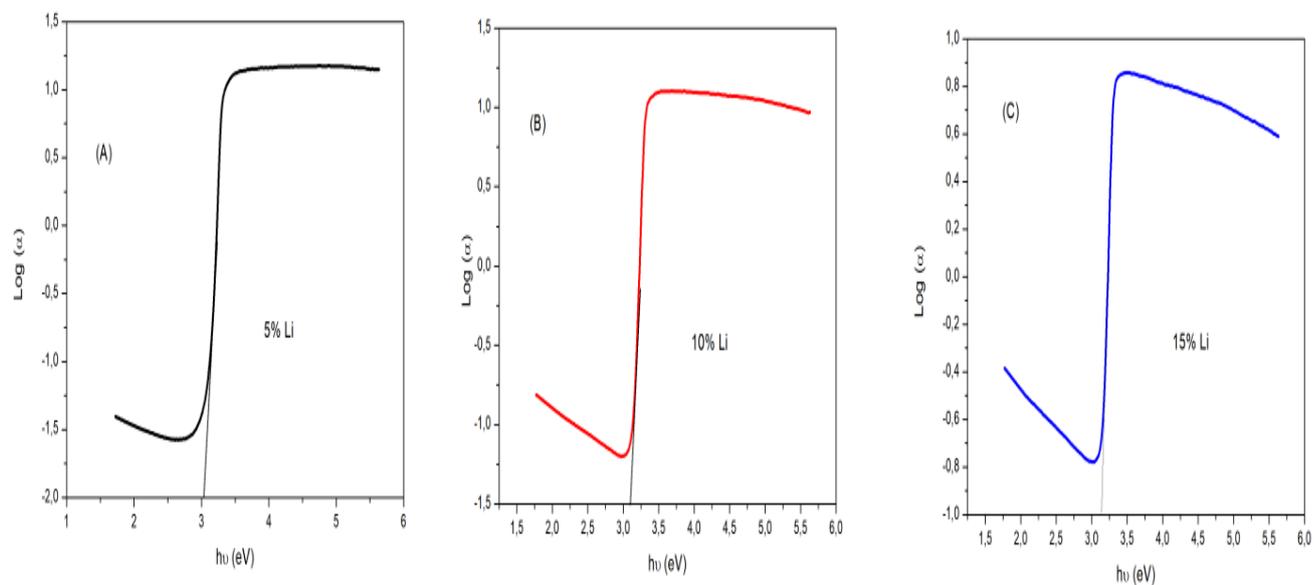
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 45: Energia de banda proibida (A) 5% Li (B) 10% Li (C) 15% Li



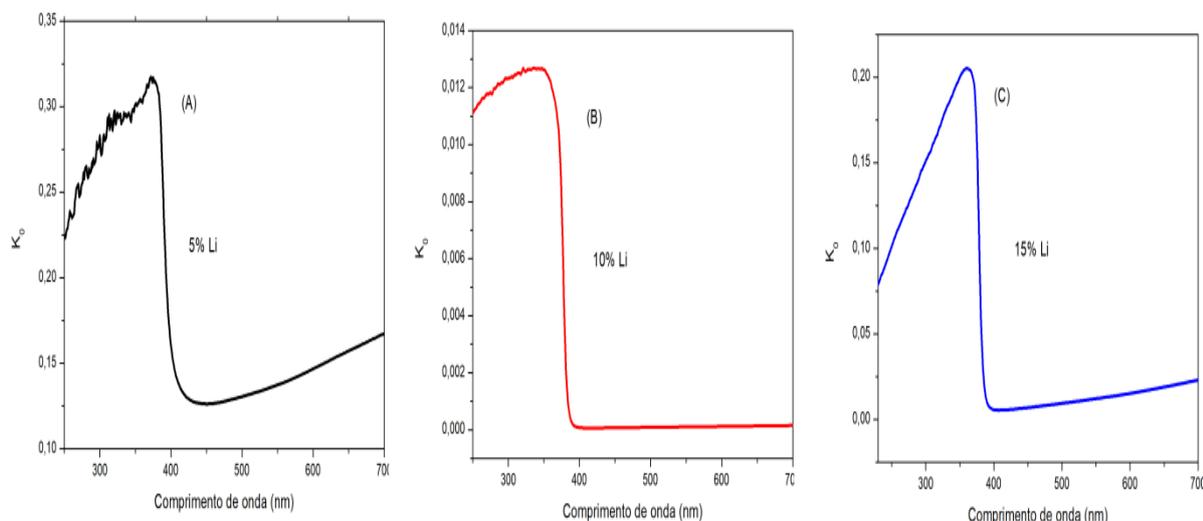
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 46: Urbach Tail (A) 5% (B) 10% (C) 15% LiClO<sub>4</sub>



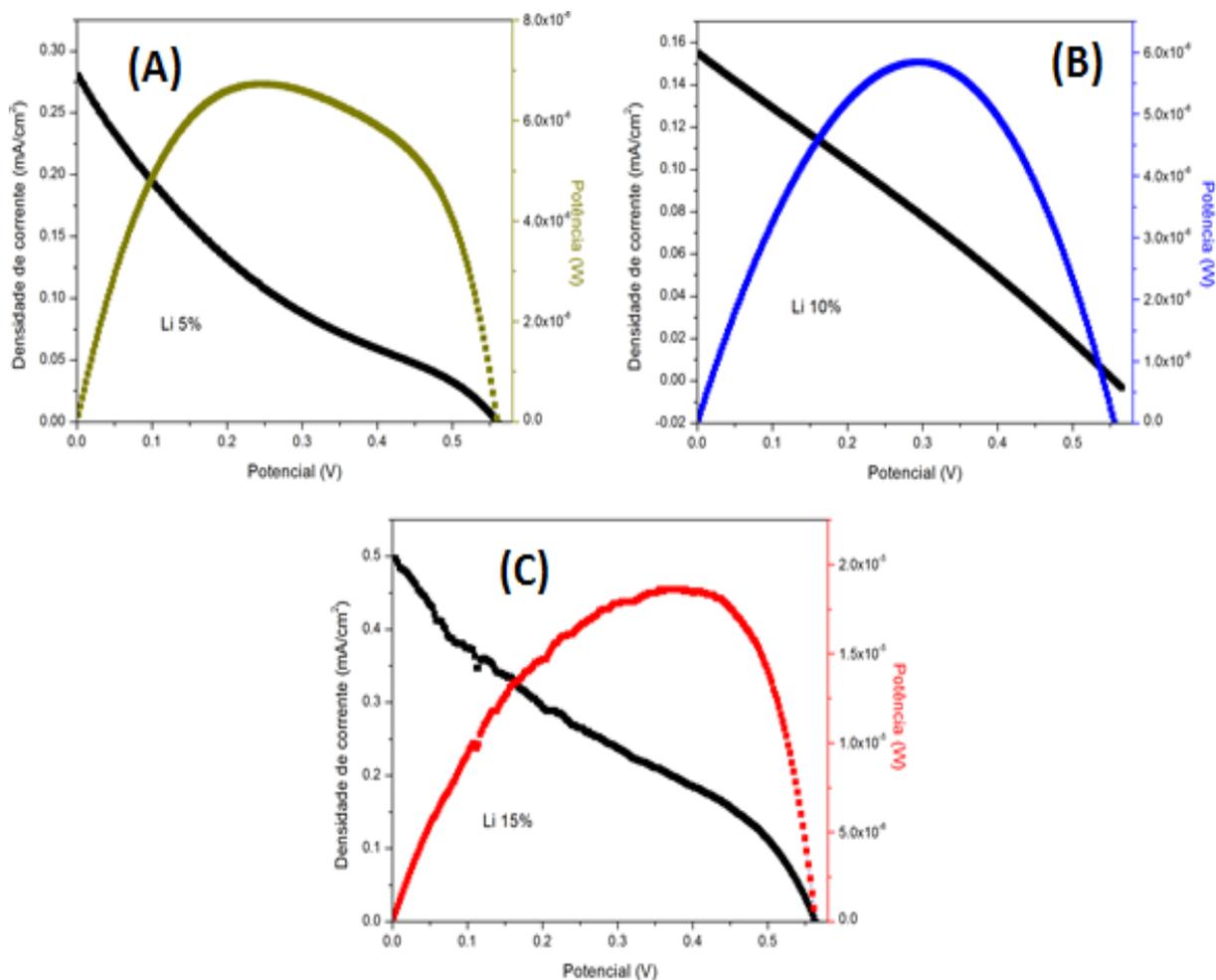
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 47: Coeficiente de extinção (A) 5% (B) 10% (C) 15%  $\text{LiClO}_4$



Fonte: Elaborado pelo autor

As CSSCs com  $\text{Li}^+/\text{ZnO}$  obtiveram baixas eficiências. As densidades de corrente foram muito baixas, o que foi causado por resistências em série muito altas, acima de  $2000 \text{ ohm/cm}^2$  (Figura 48). A adição de perclorato de lítio aumentou a taxa de recombinação e desfavorece o transporte eletrônico dentro da célula como demonstrados pelos valores dos parâmetros de resistência da tabela 11. O uso do perclorato como sal precursor do lítio pode ter aumentado o número de interstícios de oxigênio presentes na nanoestrutura, o que aumentou a resistência dentro dos filmes. Uma solução indicada para melhora desses valores é o uso de outro sal como precursor do lítio. AKSOY *et al.*, (2020) encontrou eficiência na DSSC de 1,23% quando dopou ZnO com acetato de lítio. Outra solução seria diminuir a percentagem de lítio no filme, AHMOUM *et al.*, (2019) encontrou que a mobilidade eletrônica do Li em ZnO diminui com o aumento da concentração de  $\text{Li}^+$ , causado pelo aumento do espalhamento da luz incidente, que aumenta com o aumento do lítio, ao invés de ser absorvido.

Figura 48: Gráficos J x V x P (A) 5% (B) 10% (C) 15% LiClO<sub>4</sub>

Fonte: Elaborado pelo autor

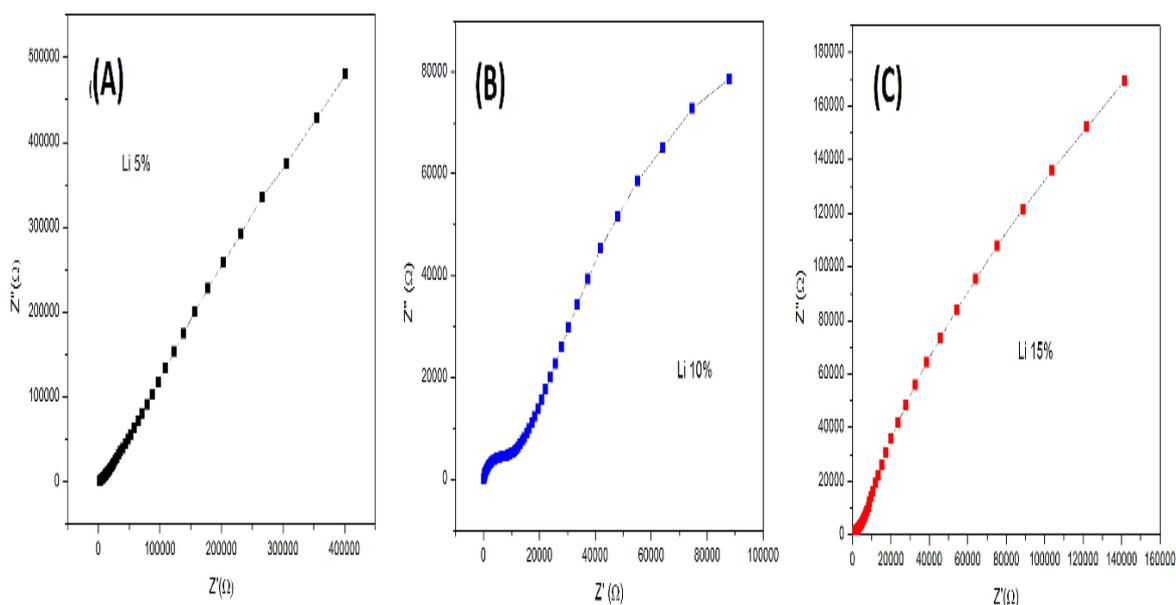
Tabela 11: Dados das DSSCs com os filmes com LiClO<sub>4</sub>

Amostra	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	V <sub>ca</sub> (V)	Eficiência (%)	R <sub>s</sub> (ohm/cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (ohm/cm <sup>2</sup> )
5% LiClO <sub>4</sub>	0,28	0,17	0,56	0,027	1174,03	1155,19
10% LiClO <sub>4</sub>	0,15	0,26	0,55	0,02	3200	4318,1
15% LiClO <sub>4</sub>	0,5	0,27	0,56	0,074	358,24	718,68

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 49 (A); (B) e (C) ilustra a impedância eletroquímica para os filmes finos de óxido de zinco combinados com o elemento do tipo p perclorato de lítio; para 5% (A); 10% (B) e 15% (C). Para as três células DSSCs testadas com perclorato de lítio, the Nyquist plot apresentou altos valores de resistência, o que pode indicar baixo nível de ligação entre o filme com lítio e o FTO, o que reduz a transferência de elétrons ou “buracos” do circuito externo para o contra eletrodo (Esakki *et al.*, 2023). Justificando, assim a baixa eficiência observada nestas células.

Figura 49: EIS das células montadas com o filme (A) 5% (B) 10% e (C) 15% perclorato de lítio



Fonte: Elaborado pelo autor

## 7.2 Eletroforeses

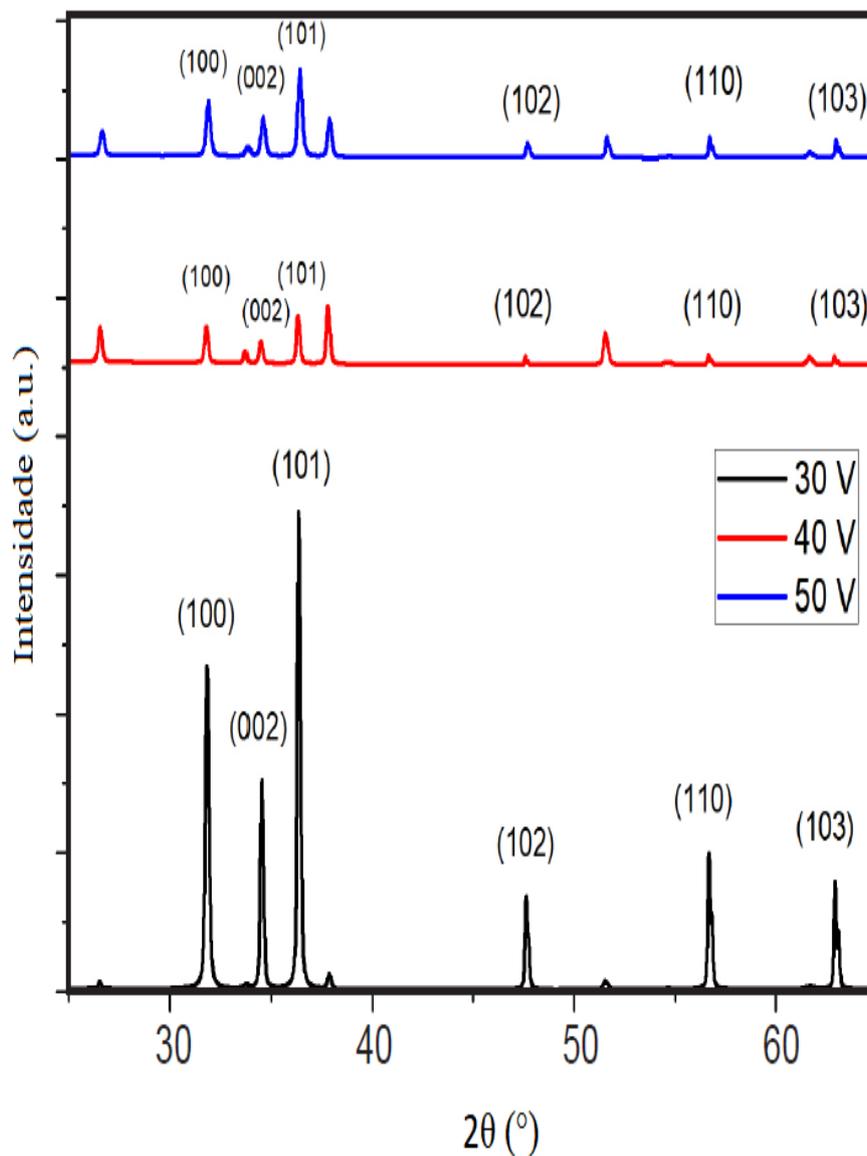
### 7.2.1 Efeito do potencial de deposição e do tempo de corante

#### 7.2.1.1 Caracterização dos filmes

O potencial de deposição por eletroforeses variou entre 30, 40 e 50 V por 5 minutos, depositando filmes finos de óxido de zinco em FTO. Os raios-X desses filmes revelaram o ICSD do ZnO correspondente a 29272 (Figura 50). Os picos observados foram de (100); (002); (101); (102); (110); (103). Para o tamanho dos cristalitos, a equação de Scherrer

revelou (em nm): 120,8 (30 V); 119,7 (40 V) e 116,8 (50 V). Com o aumento do potencial, é observada uma redução do tamanho do cristalito. Adicionalmente, há uma redução no plano de difração (002) entre 30 V a 40 e 50 V, o que pode indicar a formação de *nanosheets* na estrutura (XUE *et al.*, 2011).

Figura 50: DRX das amostras eletrodepositadas

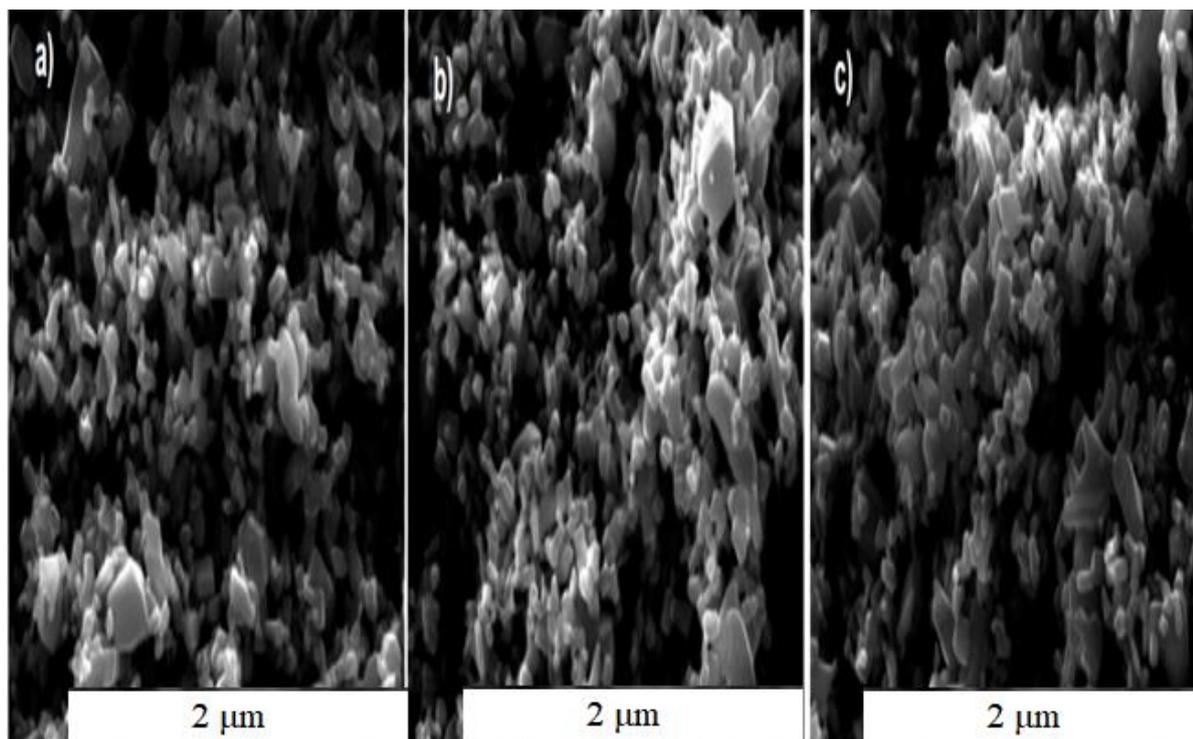


Fonte: Elaborado pelo autor

A microscopia eletrônica de varredura (Figura 51) revelou a alta porosidade dos filmes, de acordo com HASANPOOR *et al.* (2016) devido ao etanol usado na eletrodeposição do

óxido de zinco. Nos filmes, é possível ver com mais clareza a presença de nanoestruturas com formato geométrico tridimensional, também observado em HOSSEIN-Babaei *et al.* (2017). Esses poros podem favorecer a absorção do corante na montagem da DSSC, porém se o tempo de absorção for muito longo, pode haver a formação de agregados que aumentam a resistência interna da nanoestrutura e dificultam a passagem de elétrons.

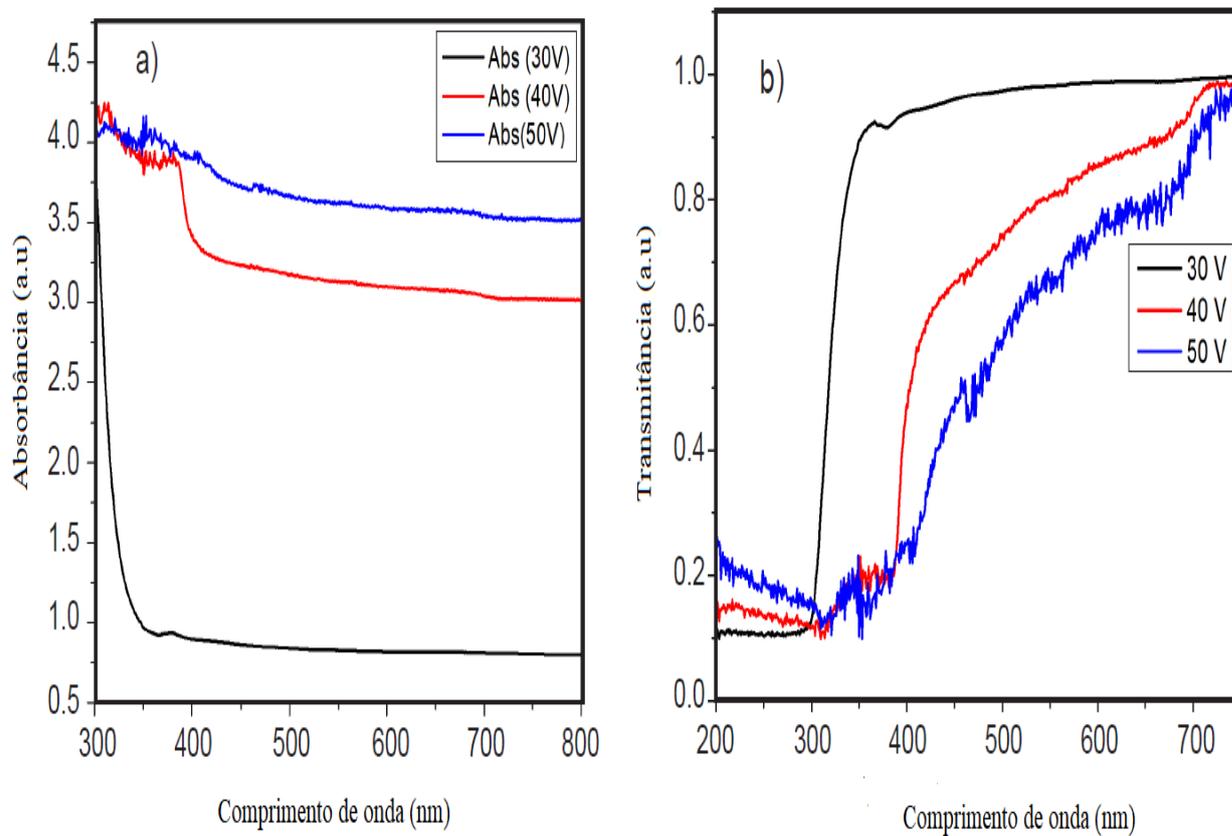
Figura 51: MeV dos filmes a (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V



Fonte: Elaborado pelo autor

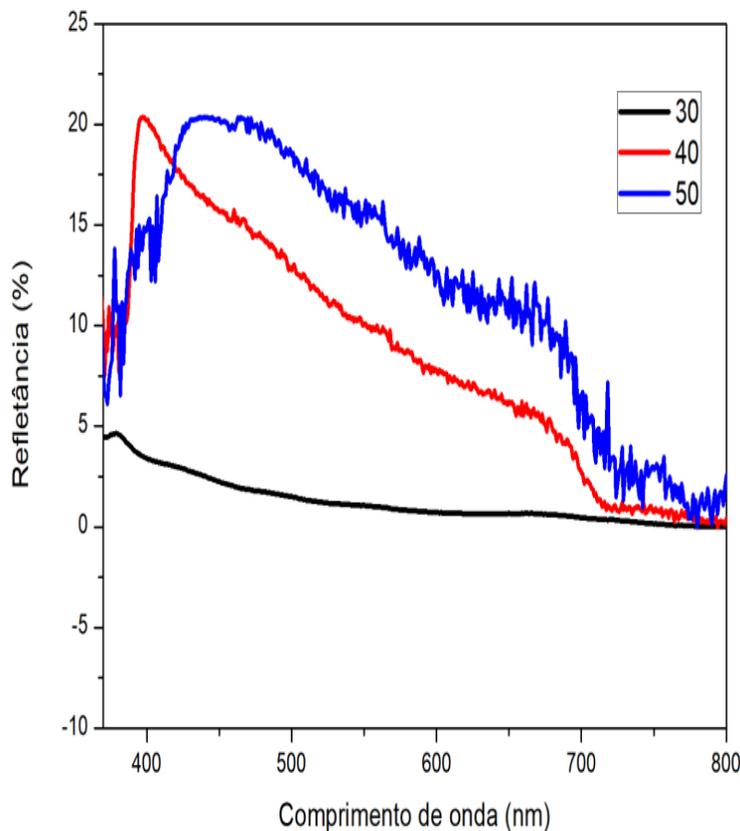
A Figura 52 (A) denota os espectros de absorbância para os três filmes eletrodepositados, onde os picos estão entre 300 e 400 nm, com maior absorbância para os filmes de 40 e 50 V. A maior intensidade de absorção nesses filmes favorece a foto eletrônica conversão em células solares. Adicionalmente à absorbância, foi calculada a transmitância (Figura 58 (B)) e a refletância (Figura 53). A refletância dos filmes a 30 V; 40 V e 50 V estavam abaixo dos 25%, com o filme depositado a 30 V apresentando valores de refletância em torno de 5%.

Figura 52: (A) Absorbância (B) Transmitância



Fonte: Elaborado pelo autor

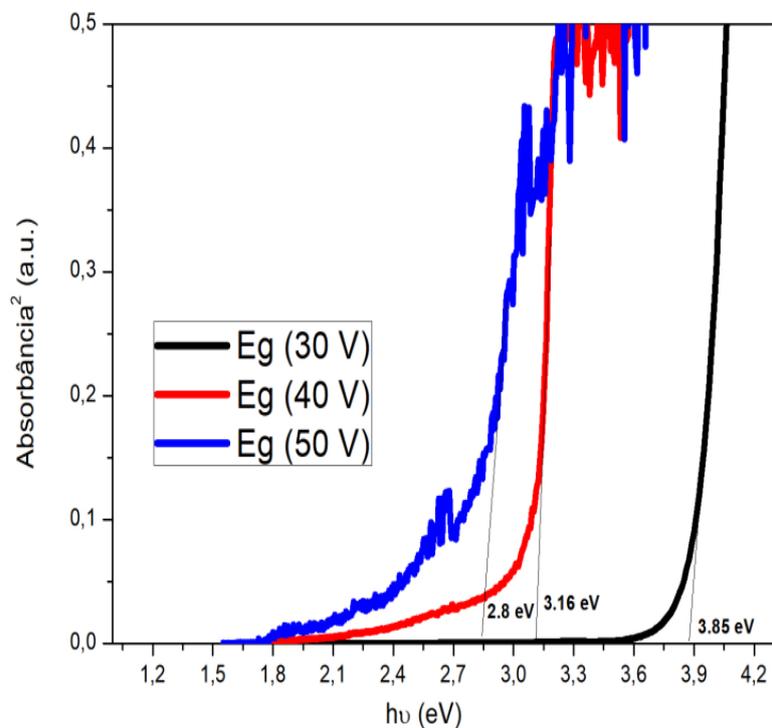
Figura 53: Refletância das amostras eletrodepositadas



Fonte: Elaborado pelo autor

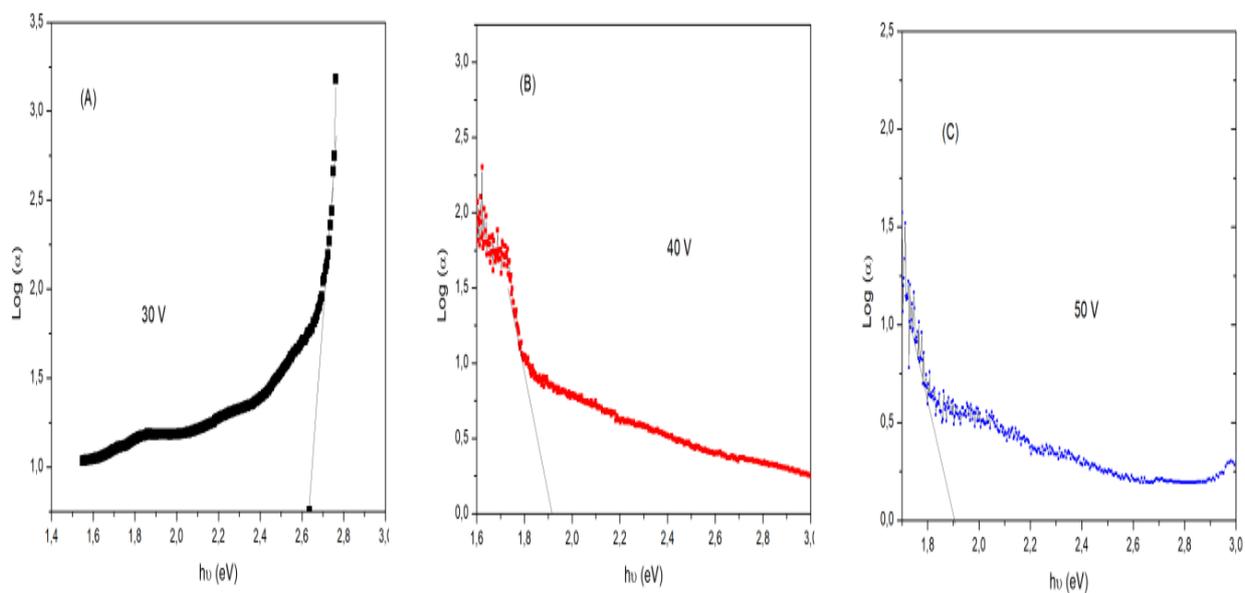
A energia de *energia de banda proibida* dos filmes eletrodepositados (Figura 54) foi calculada de acordo com o método descrito em SANDOVAL *et al.*(2014). O valor calculado esteve em aproximadamente em 2,8 eV (50 V); 3,16 eV (40 V) e 3,85 eV (30 V). O filme com menor deformação apresentou a menor energia de *energia de banda proibida*, e o filme com maior energia teve a menor eficiência. As espessuras dos filmes foram calculadas em micrômetros: 111,3 (30V); 84,97 (40 V); 211,01 (50 V). A energia de Urbach ( $E_U$ ) também foi calculada para os três filmes eletrodepositados a 30 V (0,38); 40V (0,52); 50V (0,52) (Figura 55). O coeficiente de extinção atingiu seus picos mais próximos do visível no gráfico a 50 V (Figura 56). A 30 V, o pico esteve em torno de 300 nm; a 40 V, os picos estiveram em torno de 300 nm e 400 nm, e alguns picos menores a 500 nm.

Figura 54: Energia de banda proibida dos filmes eletrodepositados



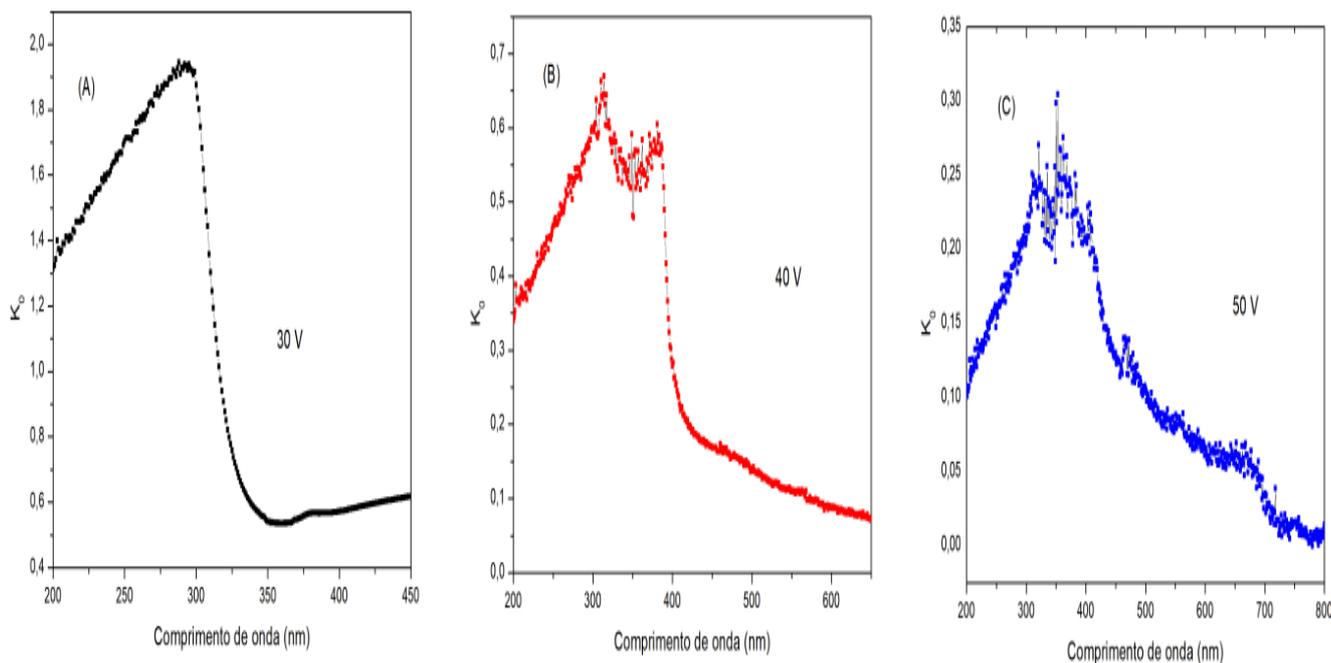
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 55: Urbach Tail (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 56: Coeficiente de extinção (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V

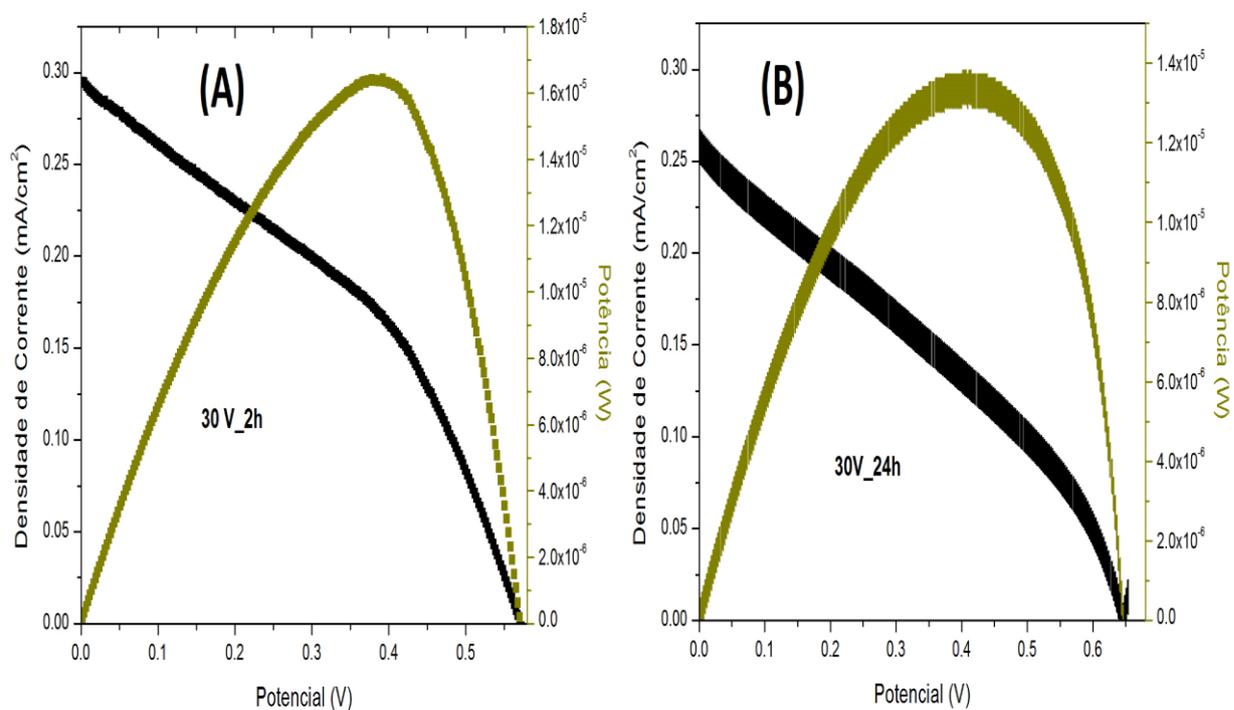


Fonte: Elaborado pelo autor

#### 7.2.1.2 Caracterização J-V das células

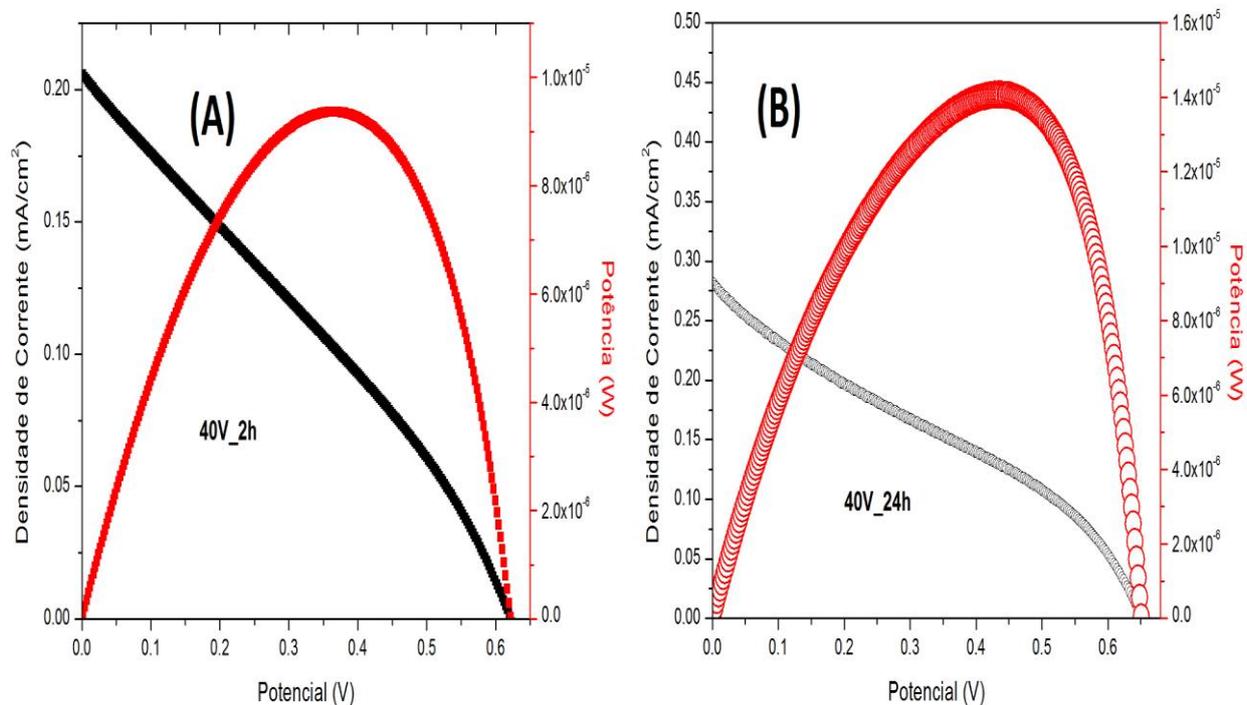
Nas Figuras 57, 58 e 59 estão representados os gráficos de densidade de corrente de curto circuito *versus* potencial *versus* potência para as células solares sensibilizadas por corante (CSSCs) montadas com os filmes eletrodepositados a 30; 40 e 50 V. Os filmes foram testados com diferentes tempos de absorção no corante N719 de rutênio, 2 horas e 24 horas, após os quais, os filmes, com corante absorvido em suas estruturas, foram usados para montar as CSSCs; Para os filmes a 30 V e 40 V, mais tempo de absorção no corante não alterou significativamente os parâmetros de densidade de corrente ( $J_{cc}$ ) e eficiência, porém, para o fotoanodo a 50 V, houve um aumento de densidade de corrente de 0,9 para 13  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Isso sugere que a espessura do filme de 50 V foi maior do que a de 30 e 40 V, portanto, o filme necessitou de mais tempo de absorção no corante. No caso da célula com o filme a 50 V de eletrodeposição, a resistência em série diminuiu de 439,18 (2h) para 25,67  $\text{ohm}/\text{cm}^2$  (24 horas) (Tabela 12).

Figura 57: (A) 30 V por 2h (B) 30 V por 24 h; adsorvido no corante



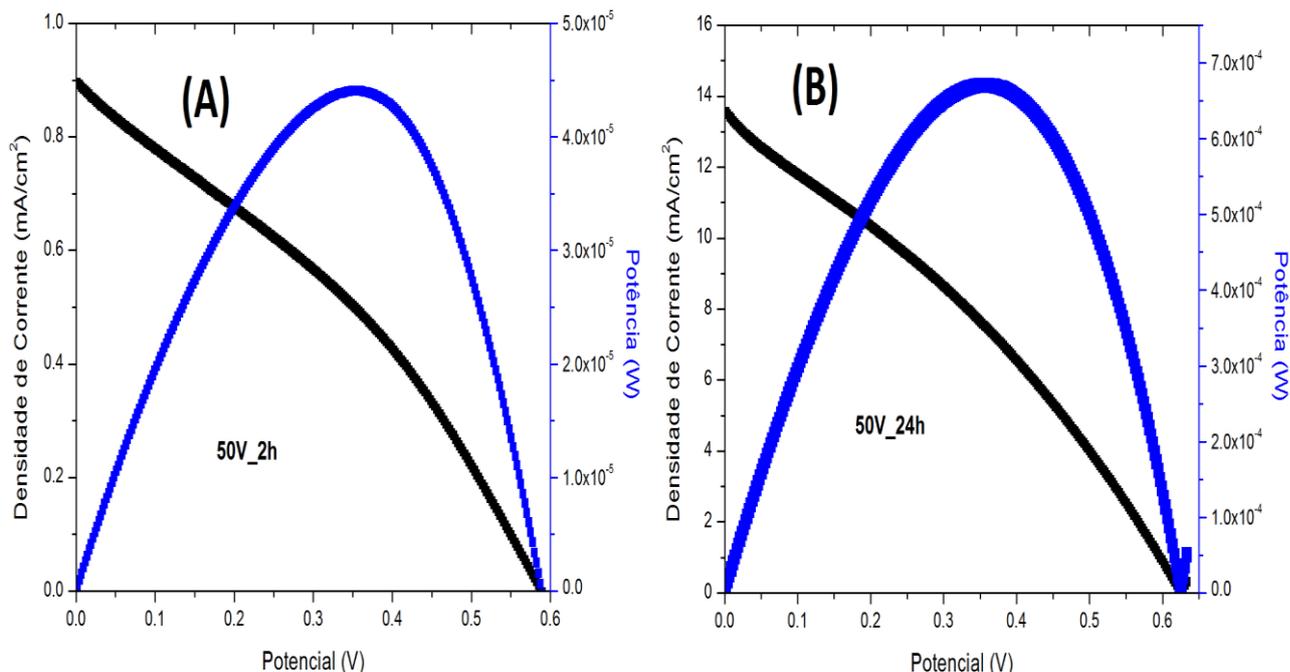
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 58: (A) 30 V por 2h (B) 30 V por 24 h; absorvido no corante



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 59: (A) 50 V por 2 h (B) 50 V por 24 h absorvido no corante



Fonte: Elaborado pelo autor

Além da densidade de corrente, foram calculados parâmetros como fator de forma (FF), potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ), resistência em série ( $R_s$ ) e paralelo ( $R_{sh}$ ), como listado na tabela 12. Os valores de  $V_{ca}$  são próximos, indicando que as células têm a mesma composição. Os baixos valores de FF indicam que ainda há considerável taxa de recombinação.

Tabela 12: Parâmetros fotovoltaicos das DSSCs com os filmes eletrodepositados a 2 h e 24 h de tempo de adsorção no corante N719

	$J_{cc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF	$\eta(\%)$	$V_{ca}(\text{V})$	$R_s (\Omega/\text{cm}^2)$	$R_{sh}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
<b>30 V (2h)</b>	0,29	0,38	0,064	0,57	876,2	3390,6
<b>30 V (24h)</b>	0,26	0,32	0,05	0,65	1773,7	3112,3
<b>40 V (2h)</b>	0,21	0,29	0,04	0,62	2176,1	3126,9

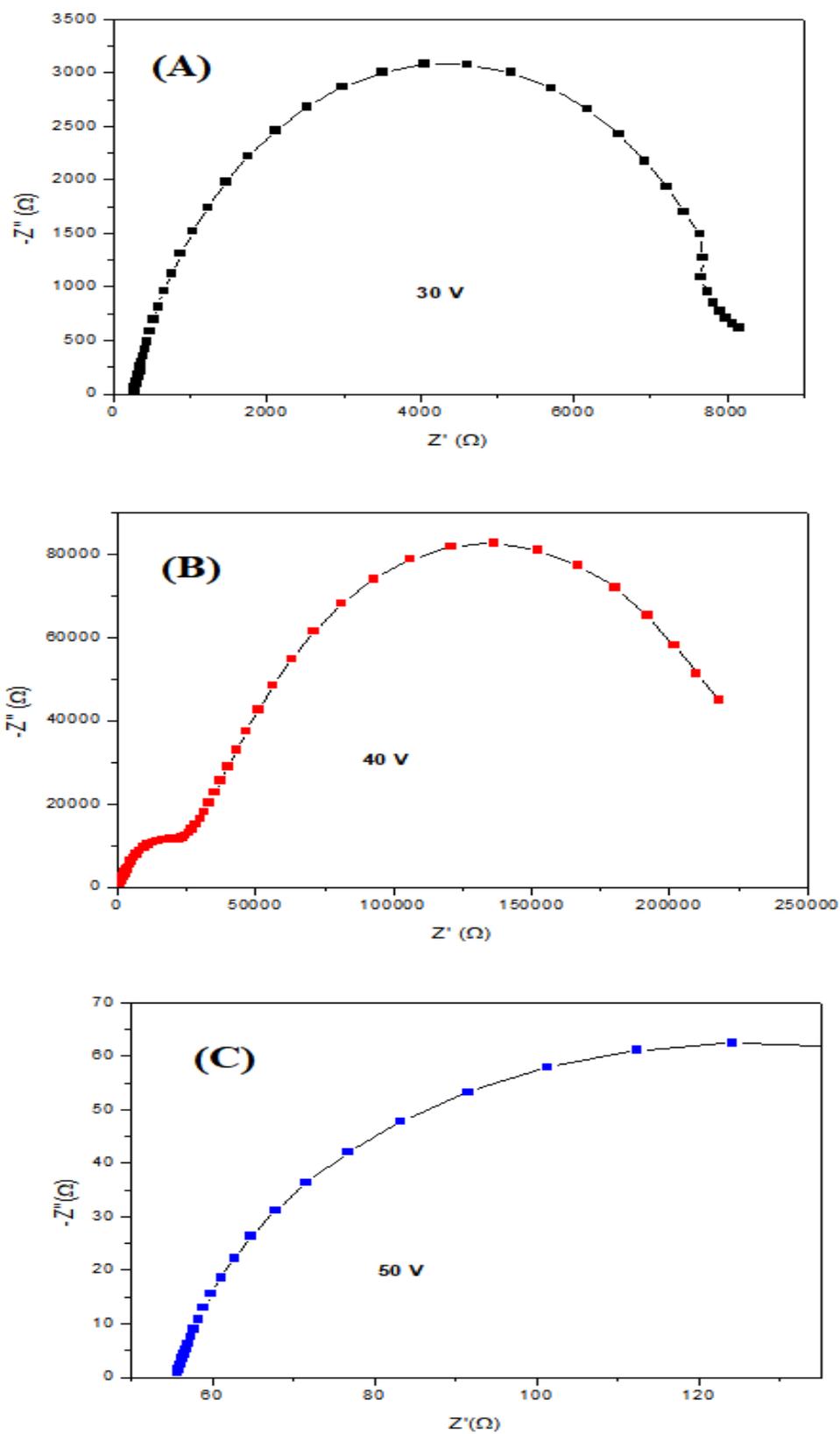
<b>40 V (24h)</b>	0,28	0,31	0,06	0,65	1665,6	2616,8
<b>50 V (2h)</b>	0,9	0,33	0,18	0,60	439,18	918,6
<b>50 V (24h)</b>	13,5	0,32	2,68	0,63	34,14	64,1

Fonte: Elaborado pelo autor

### 7.2.1.3 Caracterização por Impedância da célula

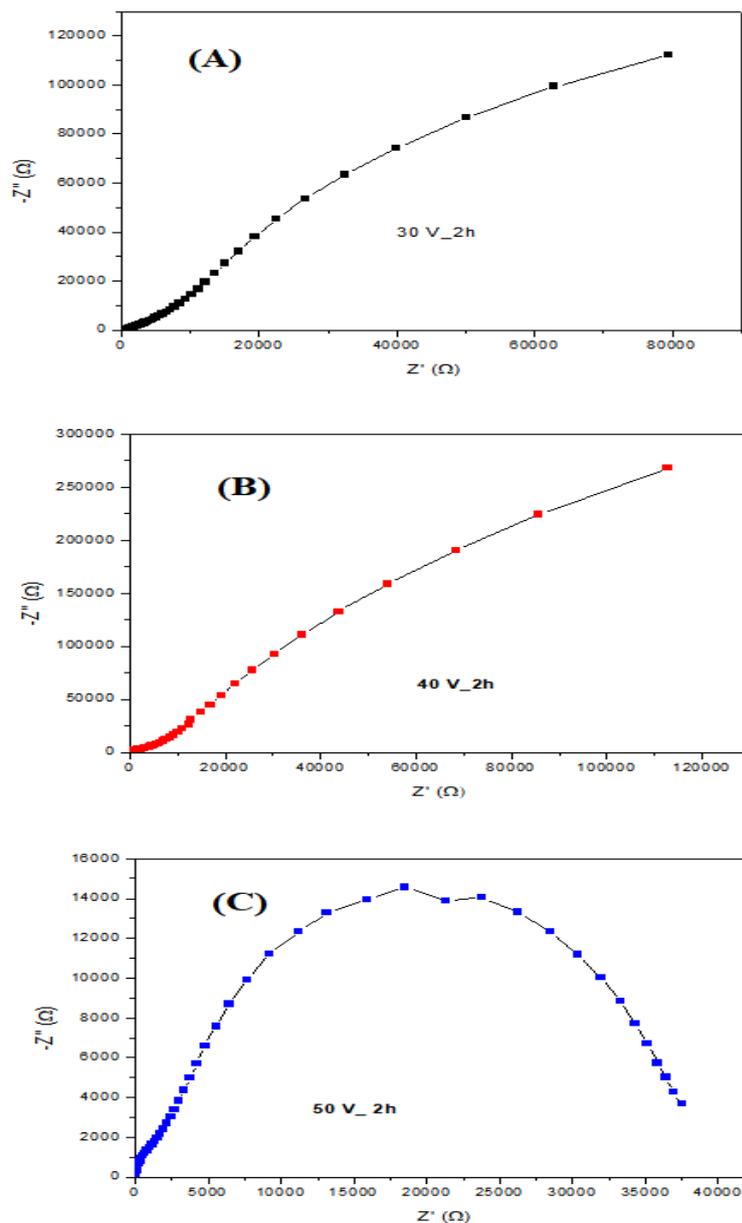
A figura 60 (A); (B) e (C) representa os gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica das células solares sensibilizadas com corante montadas com fotoanodo de filme fino de óxido de zinco eletrodepositados em FTO em três diferentes voltagens 30V (A); 40 V (B) e 50 V (C). Nesses gráficos, os filmes foram usados como fotoanodo posterior à submersão em corante N719 por 24 horas. Logo abaixo, os mesmos filmes eletrodepositados por eletroforeses foram submersos em corante N719 por 2 horas antes de serem aplicados como fotoanodos nas células solares (Figura 61). Por 2 horas (A) a 30 V; (B) a 40 V e a 50 V (C). Os semicírculos nas voltagens de 30 V e 40 V (ambos a 24 h e 2h) possuem altos valores de resistência, chegando a  $300000 \Omega$ , na célula de 40 V a 2 horas de corante, o que indica altas taxas de recombinação, comparados a outras células, neste mesmo estudo (Sufyan *et al.*, 2021). Altas taxas de recombinação são uma das principais causas, em células solares sensibilizadas por corante, pela baixa eficiência de conversão de luz em foto corrente. Em contraste, o menor valor de resistência foi medido para a célula com maior eficiência, a 50 V por 24 horas em corante.

Figura 60: EIS das células com os filmes a 24 h no corante a (A) 30V (B) 40 V e (C) 50V



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 61: EIS das células a 2h no corante (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V



Fonte: Elaborado pelo autor

## 7.2.2 Efeito do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na eletroforese

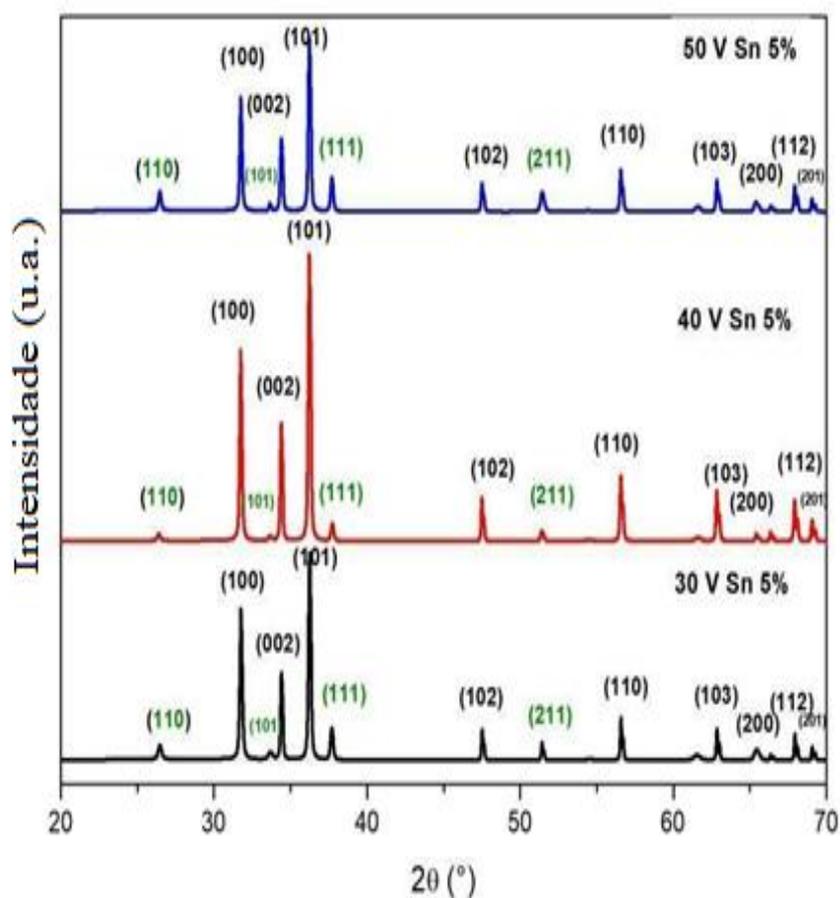
### 7.2.2.1 Caracterização dos filmes (5% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Aos filmes depositados por eletroforese a 30, 40 e 50 V como descritos anteriormente, foi adicionado cloreto de estanho dihidratado para ser observado o efeito nas características morfológicas, estruturais e ópticas dos filmes eletrodepositados. Adicionalmente, o estanho como elemento do tipo n foi adicionado às soluções eletrolíticas

durante a deposição para se observar os efeitos nos parâmetros das células montadas com esses filmes eletrodepositados com  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nas proporções mássicas de 5 e 10%.

Para as amostras de 5%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foram feitas análises de raio-x (Figura 62) que identificaram as amostras de ZnO (100) (002) e (101), a  $31,7^\circ$ ;  $34,4^\circ$  e  $36,3^\circ$ , respectivamente. Onde, nas três voltagens, o pico de (101) foi o mais proeminente, correspondente a ICSD 067454. Com base nos valores de FWHM encontrados nas análises de raio-x, foi calculado os valores de cristalito para os filmes eletrodepositados. Pela equação de Scherrer: 40,42 nm; 60,81 nm; 45,58 nm, para 30, 40 e 50 V, respectivamente.

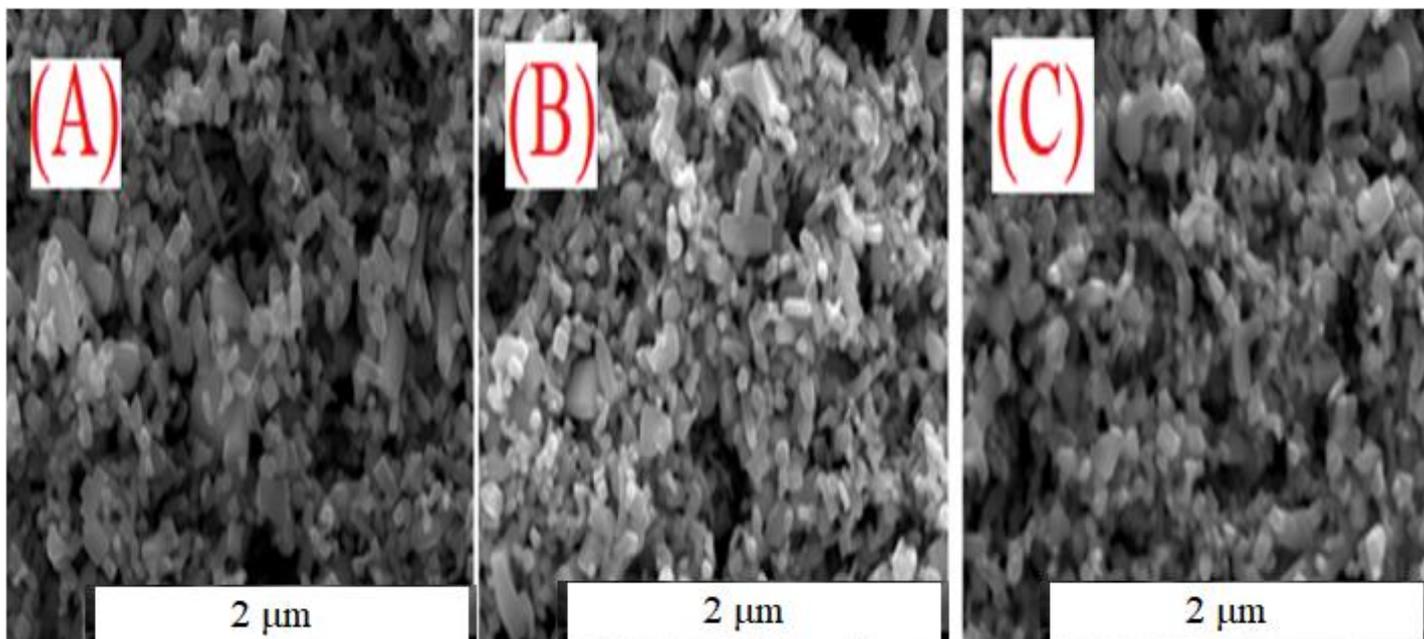
Figura 62: DRX dos filmes eletrodepositados com 5% cloreto de estanho



Fonte: Elaborado pelo autor

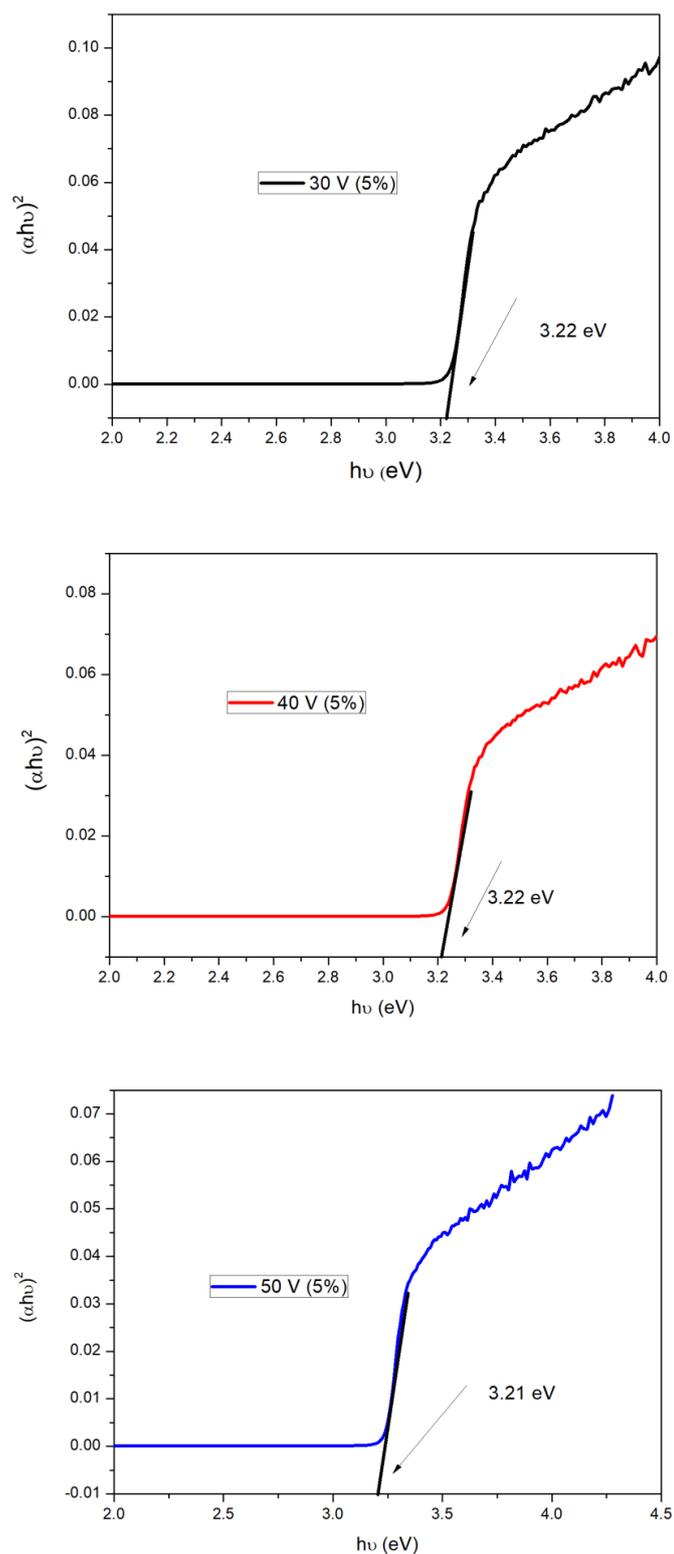
A microscopia eletrônica de varredura das amostras de eletroforese a 5% cloreto de estanho dihidratado a 30 V (Figura 63 A); 40 V (Figura 63 B) 50 V (Figura 63 C). A imagem por microscopia dos filmes revela a presença de poros nas três amostras, que vai reduzindo à medida que o potencial aumenta de 30 V para 40 V e 50 V.

Figura 63: MeV dos filmes eletrodepositados com 5% cloreto de estanho.



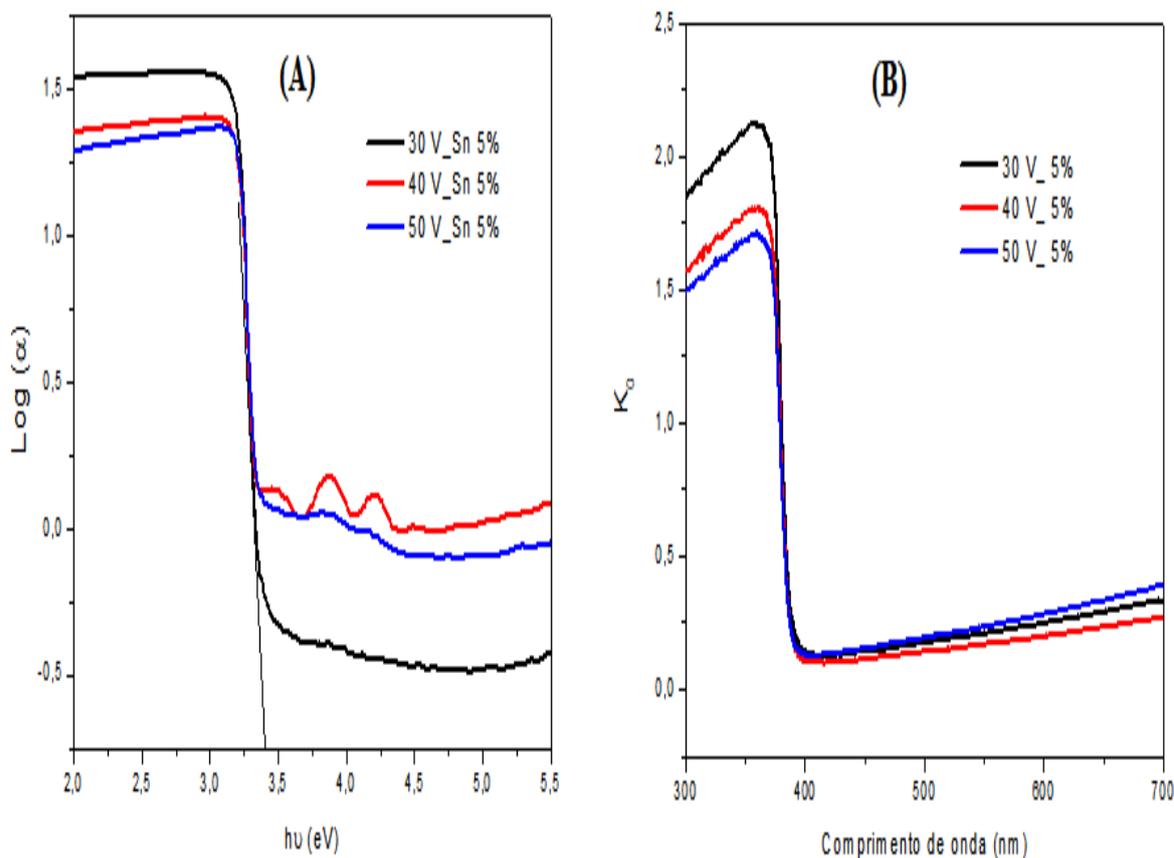
Fonte: Elaborado pelo autor

Na figura abaixo estão os gráficos de  $Tauc (\alpha hv)^2$  versus  $hv$ , com a energia de banda proibida de 3,22 eV (30V) (Figura 64 A); 3,22 eV (40 V) (Figura 64 B) e 3,21 eV (50V) (Figura 64 C). A adição de estanho no filme sintetizado a 30 V diminui a energia de banda proibida de 3,89 para 3,22 eV, o que favorece o uso como fotoanodo. As espessuras dos filmes foram calculadas em nm: 46,40 (30 V); 54,71 (40 V) e 58,06 (50 V). A energia de Urbach foi calculada em aproximadamente 0,29 e o perfil do coeficiente de extinção para as três voltagens teve pico em torno de 360 nm (Figura 65 (A) e (B)). O valor da energia de Urbach sugere que houve maior desorganização estrutural nos filmes, reduzindo sua cristalinidade, e aumentando a perda de eficiência da célula (ZHANG *et al.*, 2022). O aumento da espessura dos filmes reduziu o  $K_0$  dos filmes de 2 para 1,5, sugerindo que o aumento de espessura não gerou maior absorvidade.

Figura 64: Energia de banda proibida para os filmes eletrodepositados a 5%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 65: (A) Energia de Urbach (B) Coeficiente de Extinção ( $K_0$ ) para os três filmes eletrodepositados a 5% de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



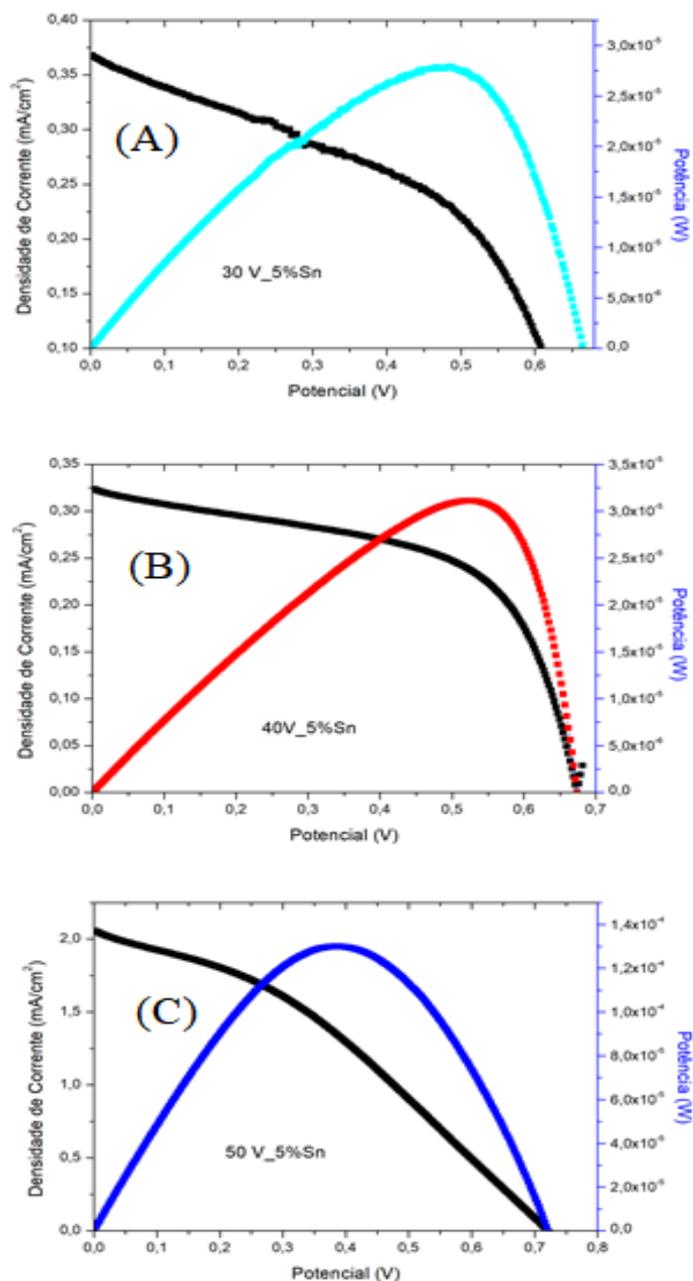
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 7.2.2.2 Caracterização J-V das células (5% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Na figura 66 e na tabela 13 abaixo estão listadas e representadas os parâmetros fotovoltaicos das células CSSCs montadas com os filmes de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}$  como fotoanodo. O fator de forma (FF) aumentou para as três voltagens aplicadas, quando usado com 5% cloreto de estanho II, especialmente em 40 V a 5%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , fato percebido pela curva na figura 66 (B). A eficiência das células, quando comparados os mesmos tempos de corante, ou seja, 24 horas, dobrou para os filmes de 30 e 40 V com 5% cloreto de estanho dihidratado, passando de 0,05 para 0,11. O estanho também aumentou a densidade de corrente observada nesses dois casos, passando de 0,26 e 0,28

para 0,37 e 0,32. Observando o comportamento dos gráficos, é possível ver que a adição de cloreto de estanho foi benéfica para as células de 30 V e 40 V, a 24 horas de corante, e diminui os valores fotovoltaicos para 50 V. O que sugere a formação de agregados de filmes/corante na estrutura que foi responsável pelo aumento da resistência nessas células, e, conseqüentemente, redução da injeção de elétrons do elétron excitado no nível de condução do semicondutor.

Figura 66: (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V a 5%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 13: Parâmetros fotovoltaicos das células a 5% SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O

<b>24 h</b>	<b>30 V (5%)</b>	<b>40 V (5%)</b>	<b>50 V (5%)</b>
<b>Vca (V)</b>	0,61	0,68	0,72
<b>FF</b>	0,45	0,56	0,35
<b>Jcc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0,37	0,32	2,06
<b>Rs (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	444,4	307,7	237,5
<b>Rsh (Ω/cm<sup>2</sup>)</b>	3333	9075	730,7
<b>η (%)</b>	0,11	0,12	0,5

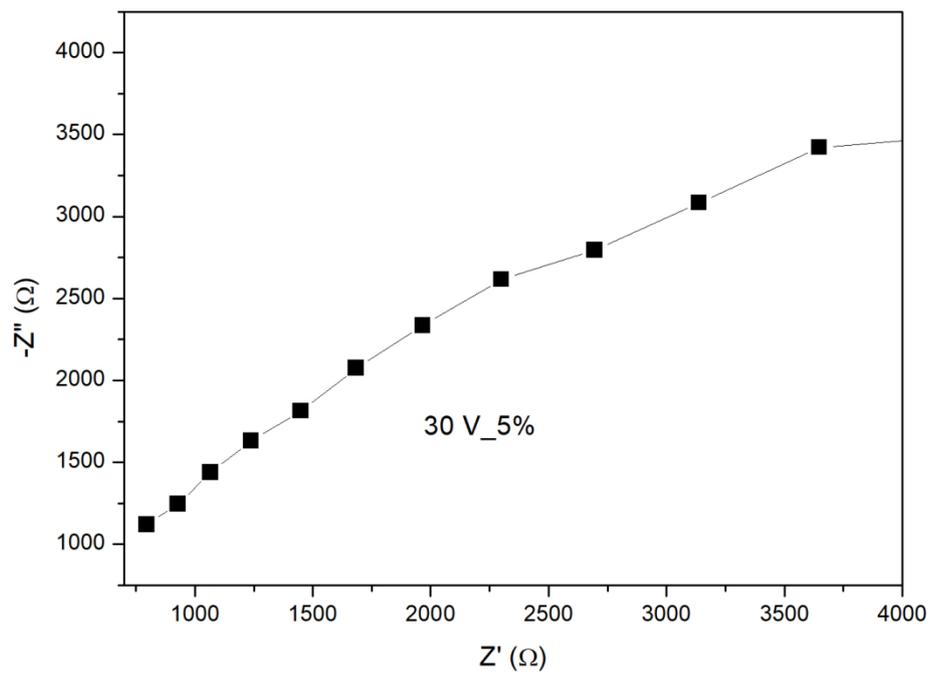
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 7.2.2.3 Caracterização por impedância (5% SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)

As figuras 67, 68 e 69 são a representação gráfica do EIS, espectroscopia por impedância eletroquímica das células DSSCs montadas com fotoanodos de filmes finos depositados por eletroforeses em FTO por 5 minutos a 30 V; 40 V e 50 V, adicionando no eletrólito das eletroforeses, a percentagem em massa de 5% cloreto de estanho II. A resistência de transferência nas interfaces diminui para as células testadas a 24 horas, 30 V e 40 V, porém, aumentou consideravelmente para a célula a 50 V, 24 horas no corante.

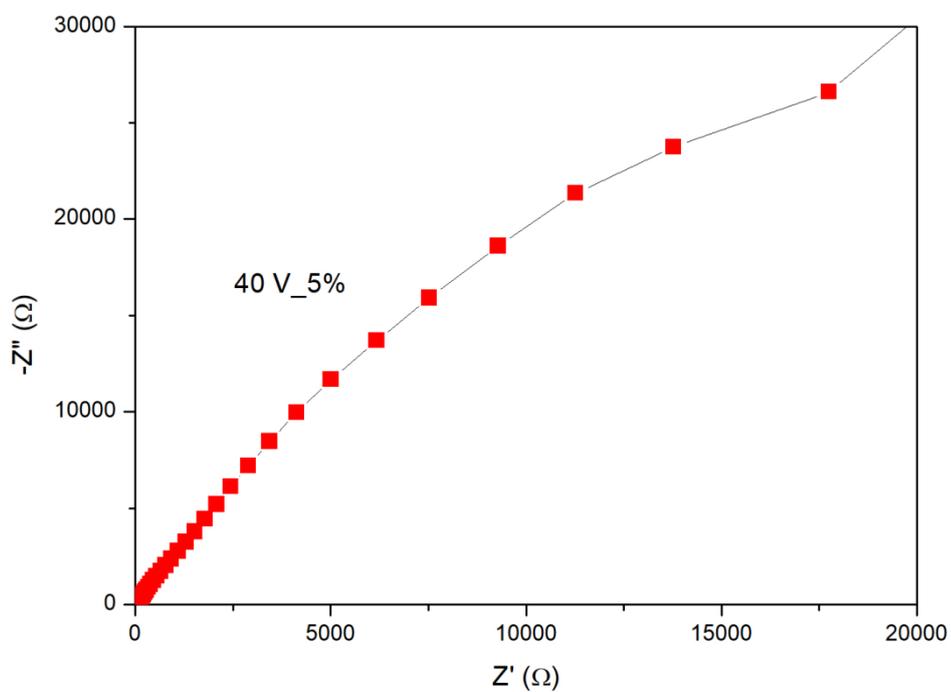
Essa redução na resistência de transferência eletrônica foi refletida para as voltagens a 30 V e 40 V. Nestas voltagens, para o período de 24 horas de adsorção no corante, aumentando a eficiência de 0,05 e 0,06 % para 0,11 e 0,12%. A redução na resistência à transferência aumentou o transporte de carga nas DSSCs, comparativamente (SALIM *et al.*, 2023).

Figura 67: EIS da célula a 30 V e 5% cloreto de estanho.



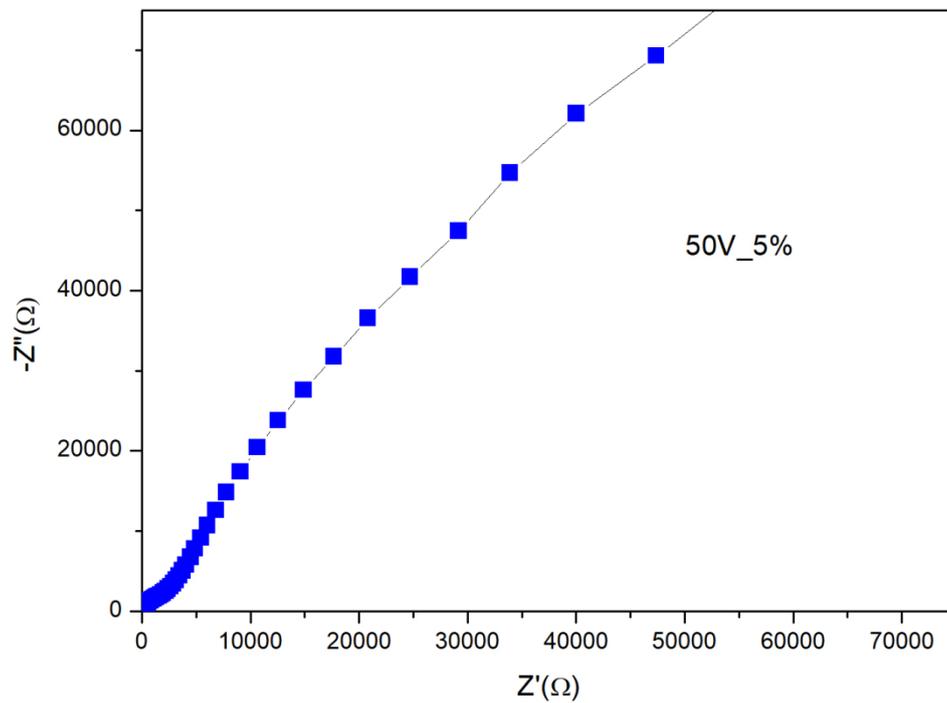
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 68: EIS da célula a 40 V e 5% cloreto de estanho.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 69: EIS da célula a 50 V e 5% cloreto de estanho

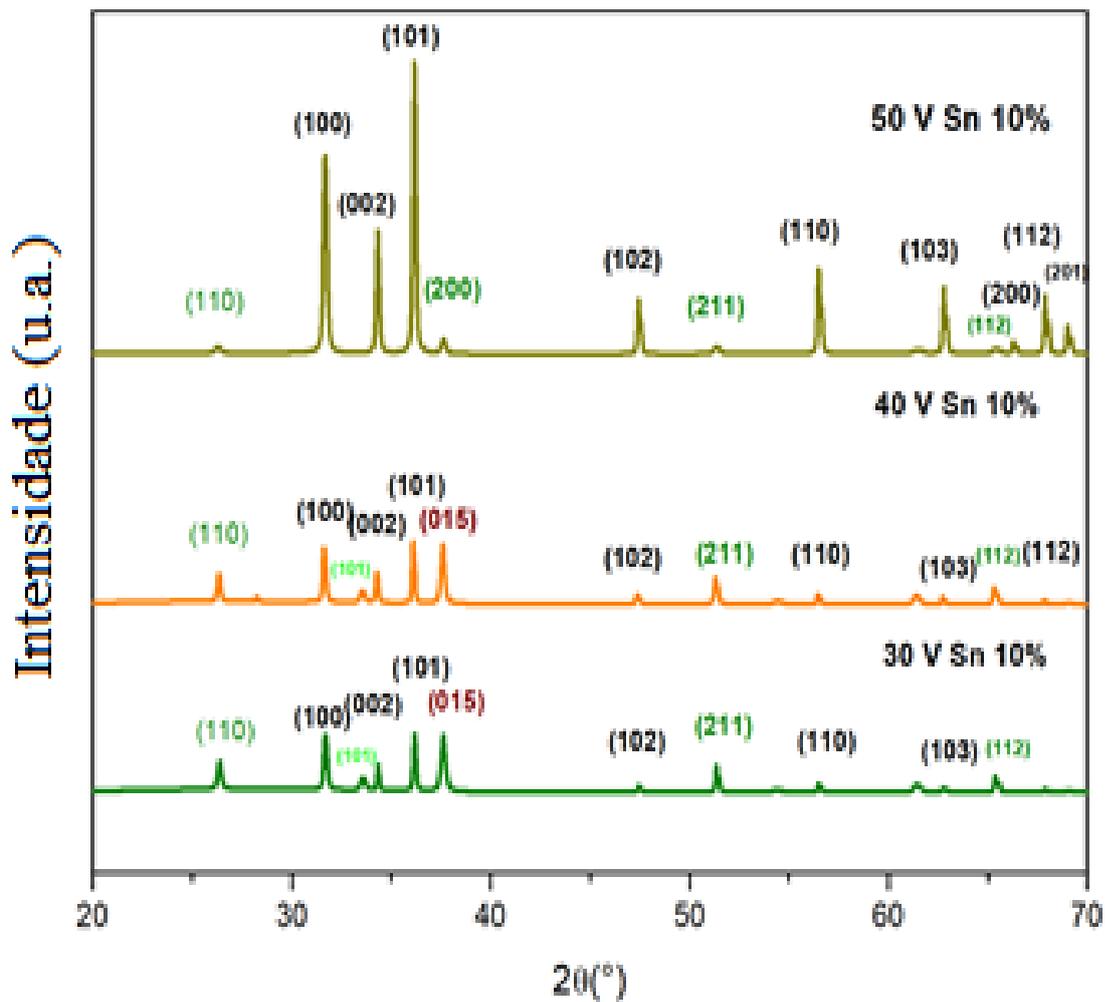


Fonte: Elaborado pelo autor

#### 7.2.2.4 Caracterização dos filmes (10% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Os filmes eletrodepositados a 10% de cloreto de estanho dihidratado possuem os mesmo picos característicos de (100); (002) e (101), identificado pelo ICSD 067454 (Figura 70). Adicionalmente (015) identificado como  $\text{ZnSnO}_3$ . A intensidade dos picos foi menor do que os filmes a 5% de cloreto de estanho. Pelos valores calculados pela equação de Scherrer, os cristalitos têm as seguintes dimensões: 44,72; 67,31 e 34,07 nm.

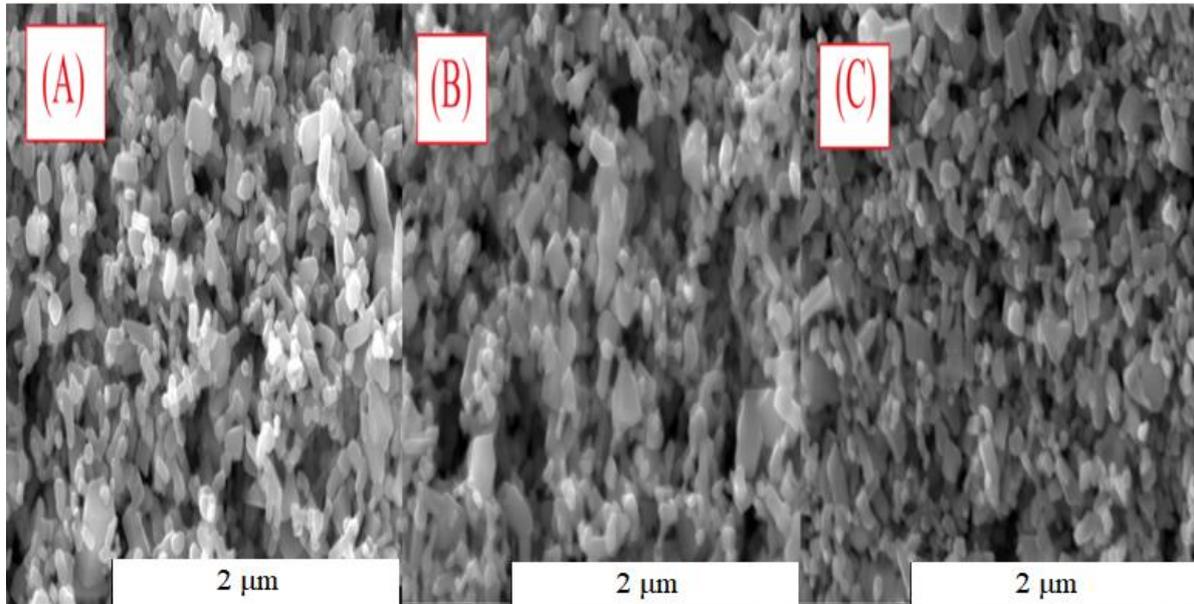
Figura 70: DRX dos filmes eletrodepositados a 10% cloreto de estanho



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 71 abaixo retrata as imagens de MeV dos filmes eletrodepositados e dopados com cloreto de estanho dihidratado a 10% a (A) 30 V; (B) 40 V e (C) 50 V. É possível observar que os nanofilmes são mais compactos do que os filmes eletrodepositados sem estanho, com menor porosidade observada para as três nano estruturas. Também, nas imagens de MeV, o filme (A) a 30 V têm suas nano estruturas mais bem definidas nas imagens, de formato hexagonal; porém com o aumento da intensidade da voltagem, esses formatos já não são mais visíveis de forma tão clara, o que pode ser explicado pelo aumento da distorção nos três filmes, calculados pela equação de Williamson Hall.

Figura 71: MeV dos filmes eletrodepositados a 10% de cloreto de estanho

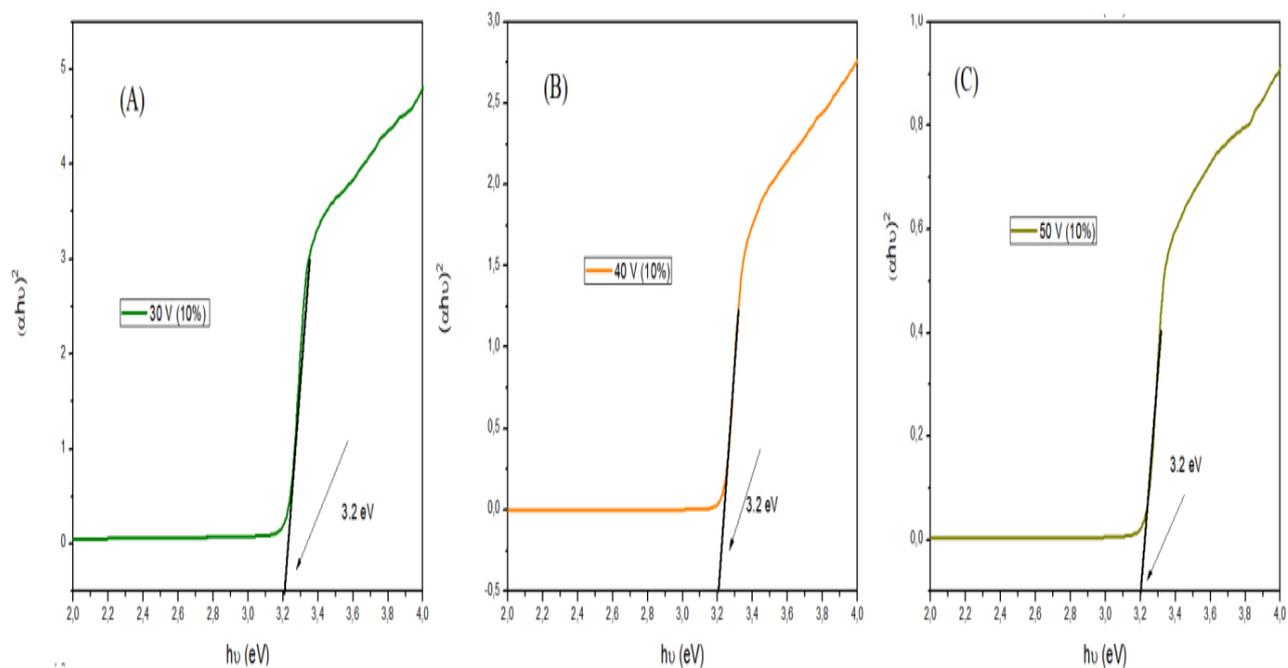


Fonte: Elaborado pelo autor

Os *Tauc plot* (Figura 72) também foram calculados para as amostras eletrodepositados a 10% de cloreto de estanho dihidratado. Para o cálculo da banda proibida, foram obtidos os valores de 3,2 eV para as três amostras. O cloreto de estanho reduziu o *energia de banda proibida* especialmente do filme eletrodepositados a 30 V; de 3,85 eV para 3,2 eV, tanto a 5% quanto à 10% do cloreto. Os valores de  $E_U$  foram de aproximadamente 0,29, para os filmes a 10% estanho, e os valores do coeficiente de extinção diminuíram com o aumento da voltagem, acompanhando a perda de eficiência, que também diminui de 30 V (10%) de 1,54% para 40 V (10%) 0,72% e 50 V (10%) 0,11% (Figuras 73 (A) e (B)).

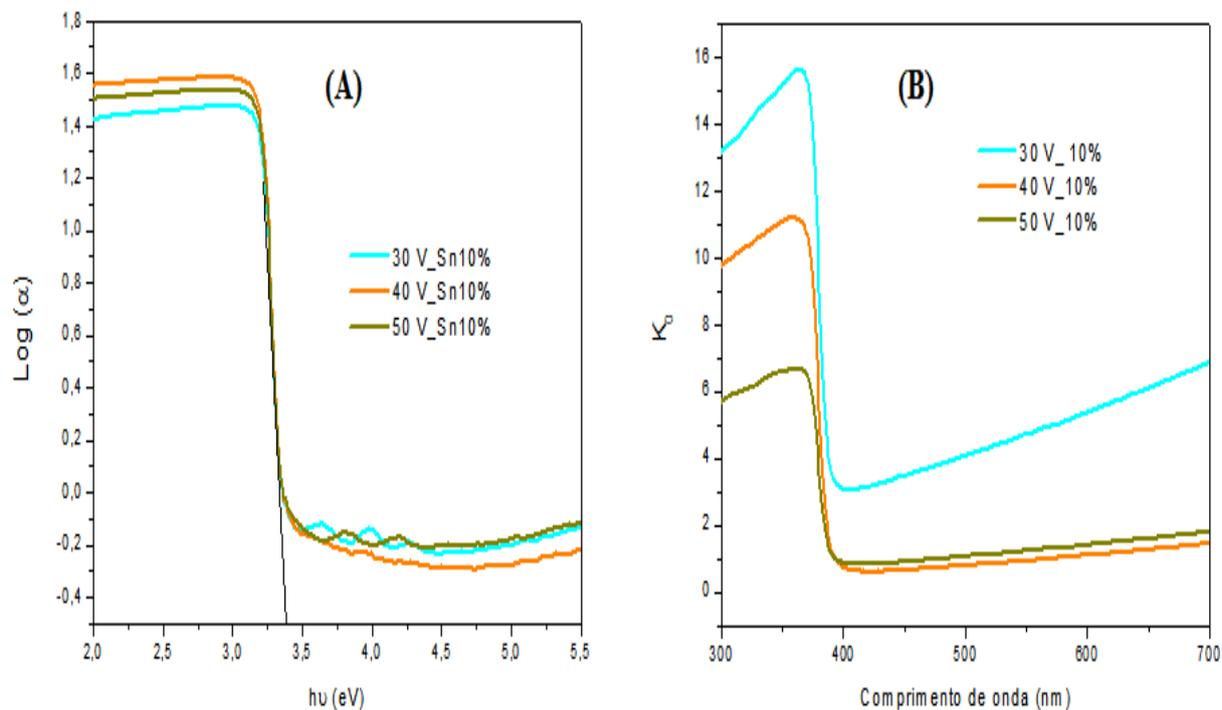
Logo abaixo (Tabela 14) estão as espessuras dos filmes sem e com 5 e 10%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em micrometros. Nota-se pelos valores de Tabela que quando a percentagem de cloreto de estanho aumenta, a espessura diminui para as três voltagens, o que indica que os filmes estiveram mais compactados, fato reforçado pelas imagens de MeV, onde é possível ver poucos poros nas estruturas, e que o cloreto ocupou os espaços da estrutura de óxido de zinco.

Figura 72: *Tauc plot* para as amostras a (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V a 10% de cloreto de estanho



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 73: (A) Energia de Urbach (B) Coeficiente de Extinção a 10% cloreto de estanho



Fonte: Elaborado pelo autor

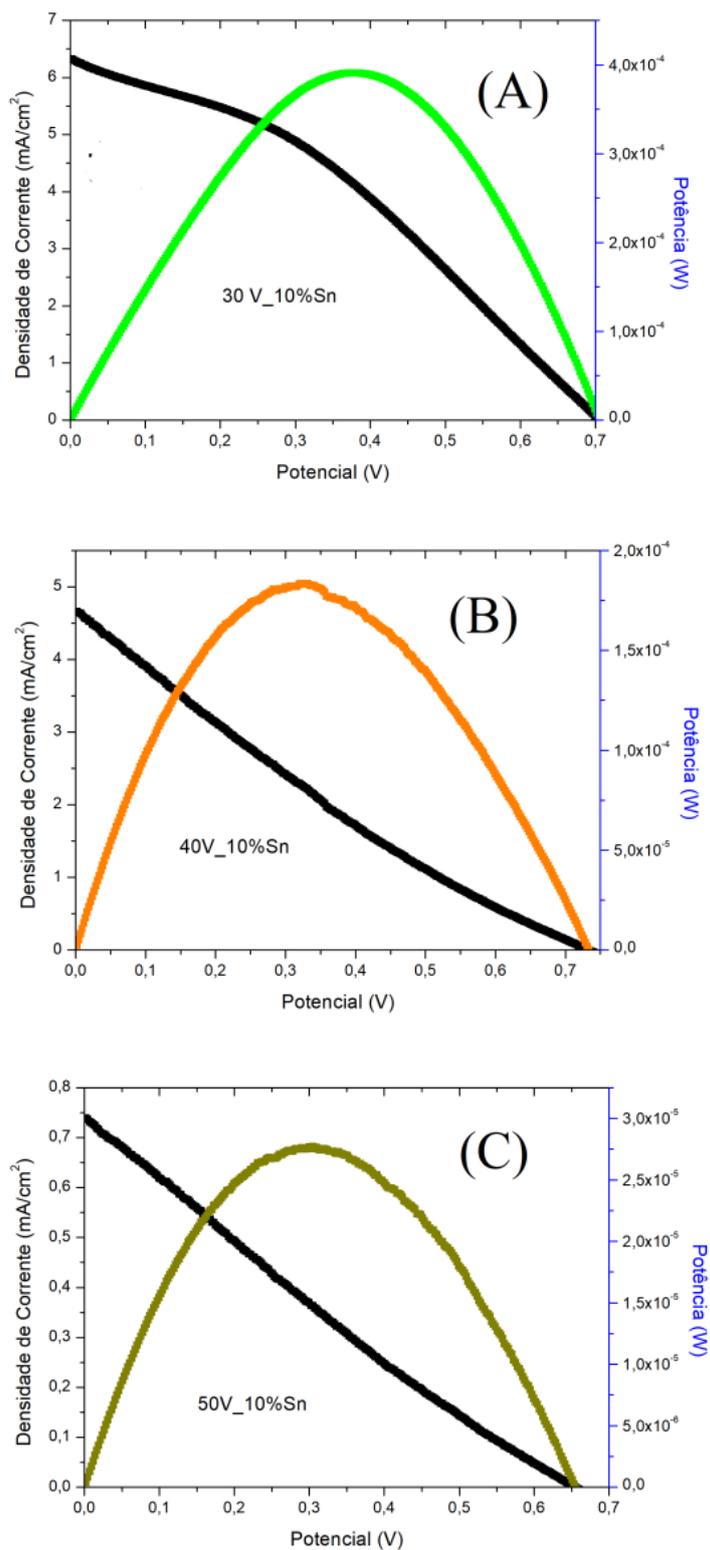
Tabela 14: Espessuras dos filmes eletrodepositados a diferentes porcentagens de cloreto de estanho

Espessura ( $\mu\text{m}$ )		
<b>0% (30 V)</b>	<b>5% (30 V)</b>	<b>10% (30 V)</b>
111,3	46,40	6,12
<b>0% (40 V)</b>	<b>5% (40 V)</b>	<b>10% (40 V)</b>
84,97	54,71	8,975
<b>0% (50 V)</b>	<b>5% (50 V)</b>	<b>10% (50 V)</b>
211,01	58,06	14,78

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 7.2.2.5 Caracterização J-V (10% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

As figuras 74 (A); (B) e (C) e a tabela 15 relatam os resultados dos testes realizados nas células solares sensibilizadas com corante usando como fotoanodo os filmes eletrodepositados por eletroforeses nas voltagens aplicadas de 30 V, 40 V e 50 V por 5 minutos, onde a solução eletrolítica continha 10% em massa de cloreto de estanho dihidratado. A figura 82 mostra com clareza que o fator de forma deteriorou com o aumento da voltagem. Porém, o aumento da porcentagem de cloreto de estanho favoreceu a densidade de corrente nas voltagens de 30 e 40 V, quando comparadas com a porcentagem de 5% de cloreto de estanho II. Para 50 V, o aumento da porcentagem de estanho na estrutura diminuiu a densidade de corrente, conseqüentemente, reduzindo a eficiência fotovoltaica. A redução da densidade de corrente nesse caso pode ser explicada pelo aumento da resistência em série, de  $237,5 \Omega/\text{cm}^2$  para  $1047,6 \Omega/\text{cm}^2$ . Esse aumento significativo da resistência em série pode ter sido causado pela relação entre a espessura do filme e o tempo no corante, no caso do filme a 50 V, o tempo de 24 horas no corante pode ter criado blocos de corante na estrutura, o que ocorre com frequência em células de zinco, o que causa o aumento excessivo da resistência. Para os filmes de 30 V e 40 V, além da densidade de corrente, o aumento da porcentagem de cloreto de estanho também favoreceu o potencial de circuito aberto nestes dois filmes.

Figura 74: Filmes eletrodepositados (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V a 10%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 15: Parâmetros das células solares a 10% SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O

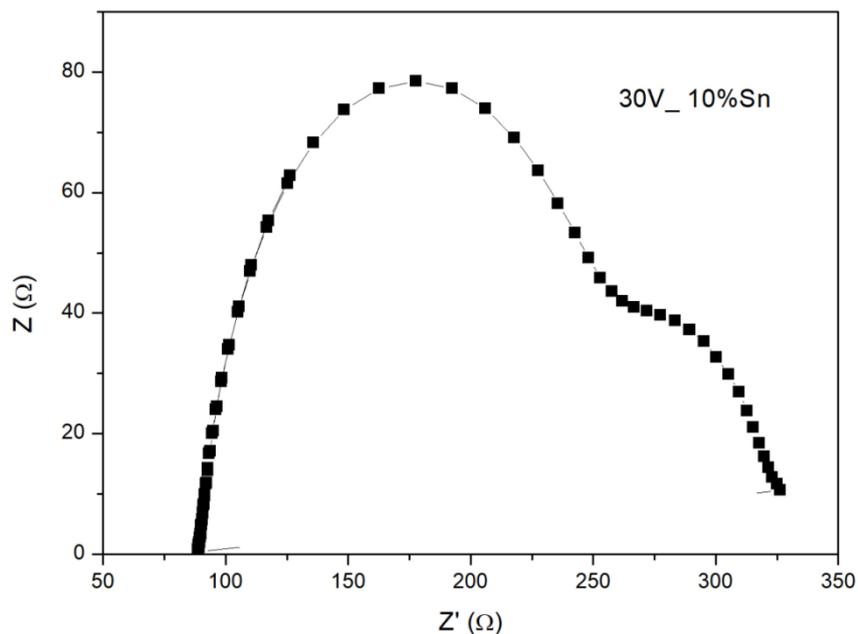
<b>24 h</b>	<b>30 V (10%Sn)</b>	<b>40 V (10%Sn)</b>	<b>50 V (10%Sn)</b>
<b>Vca (V)</b>	0,7	0,73	0,65
<b>FF</b>	0,35	0,21	0,23
<b>Jcc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	6,32	4,7	0,74
<b>Rs</b>	77,5	182,3	1047,6
<b>Rsh</b>	233,7	126,3	795,45
<b>η(%)</b>	1,54	0,72	0,11

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 7.2.2.6 Caracterização por Impedância (10% SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)

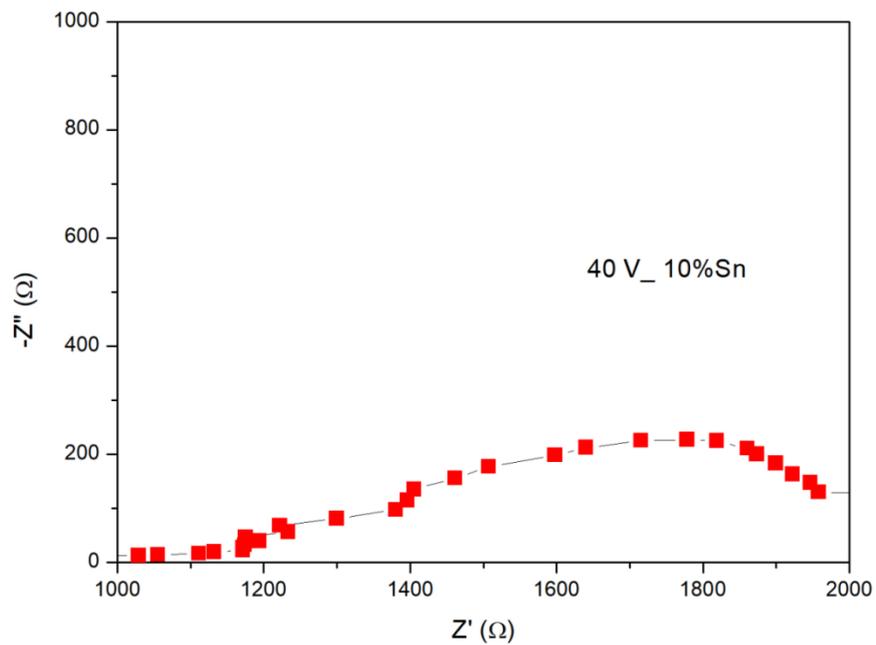
A impedância eletroquímica, medida através do gráfico de Nyquist, fornece medidas relacionadas às resistências às transferências de cargas nas interfaces das DSSCs, como a interface fotoanodo/corante e eletrólito/contra eletrodo (Figura 75, 76 e 77). Com a adição de 10% de cloreto de estanho dihidratado nos filmes eletrodepositados, houve redução de resistência para as células formadas com os filmes finos a 30 V de 40 V ddp (Figura 75 e 76).

Figura 75: EIS a 30 V e 10% de cloreto de estanho



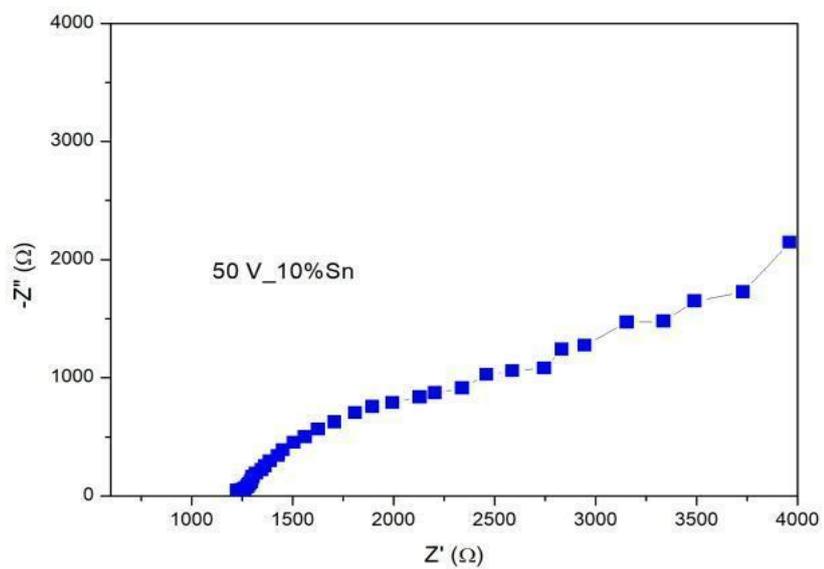
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 76: EIS a 40 V e 10% cloreto de estanho



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 77: EIS a 50 V e 10% cloreto de estanho



Fonte: Elaborado pelo autor

### 7.2.2.7 Efeito do tempo do corante nas células de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}$

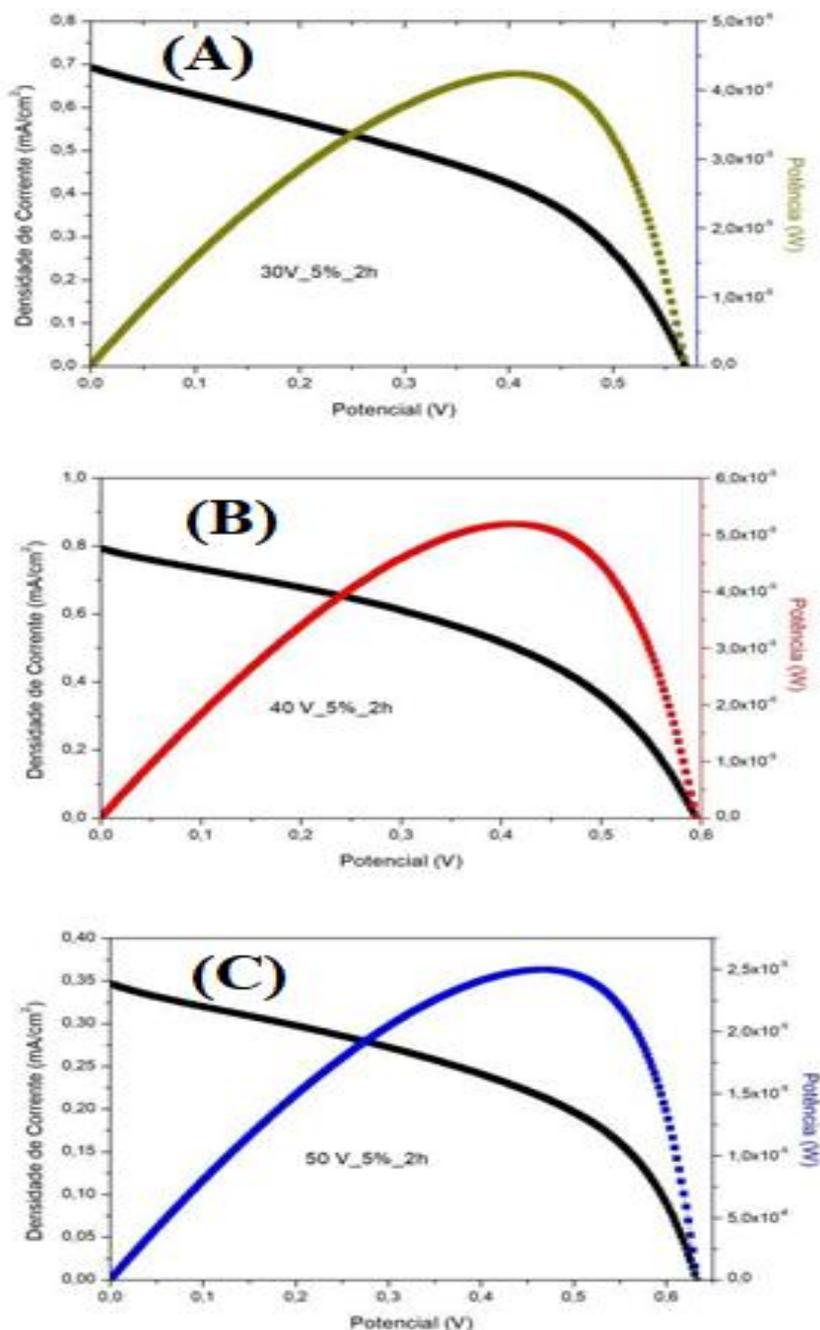
Para testar o efeito do menor tempo de adsorção do corante dos filmes eletrodepositados de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}$ , foram escolhidos os filmes com 5% e 10% de cloreto de estanho nos filmes de óxido de zinco. Esses filmes foram mantidos no N719 por duas horas e, em sequência, esses filmes foram montados nas células. Nas figuras e tabela estão os comportamentos da densidade de corrente *versus* potencial *versus* potência das células testadas a 5% de cloreto de estanho em óxido de zinco por eletroforeses, com 2 horas de filme em adsorção no corante (Tabela 16). O menor tempo de adsorção aumentou a densidade de corrente para as células a 30 V e 40 V a 5% (Figura 78). Isso pode ter ocorrido devido à espessura desses filmes. Para menores espessuras, frequentemente, menores tempos de adsorção reduzem a resistência em série ( $R_s$ ) na célula, favorecendo a passagem de carga através da célula. Na célula a 30 V e 5%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a  $R_s$  diminui de  $444,4 \Omega/\text{cm}^2$ , com 24 h de adsorção de corante, para  $267,95 \Omega/\text{cm}^2$ , a 2 horas no N719. O mesmo ocorreu para 40 V e 5% de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a  $R_s$  diminui de  $307,7 \Omega/\text{cm}^2$ , a 24 h, para  $270,2 \Omega/\text{cm}^2$ , a 2 horas. O oposto ocorreu para a DSSC a 50 V 5%, de  $237,5 \Omega/\text{cm}^2$ , 24 h de sensibilização, para  $503,14 \Omega/\text{cm}^2$ , para 2 horas de sensibilização.

Tabela 16: Parâmetros fotovoltaicos das células montadas com 2 h de adsorção do corante

<b>2 h</b>	<b>30 (5%)</b>	<b>40 (5%)</b>	<b>50 (5%)</b>
<b>Jcc (<math>\text{mA}/\text{cm}^2</math>)</b>	0,69	0,79	0,35
<b>Vca (V)</b>	0,58	0,6	0,64
<b>FF</b>	0,42	0,43	0,45
<b><math>\eta</math> (%)</b>	0,17	0,21	0,1
<b><math>R_s</math> (<math>\Omega/\text{cm}^2</math>)</b>	267,95	270,2	503,14
<b>Rsh (<math>\Omega/\text{cm}^2</math>)</b>	1.626	1.750	3827,8

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 78: Comportamento J-V das DSSCs com 2h de adsorção a 5% de cloreto de estanho (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 17 e a figura 78 representam o comportamento das células J-V a 10% SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/ZnO, onde os filmes de óxido de zinco com cloreto de estanho foram imersos em corante N719 por duas horas para os testes das células. Pelos valores na tabela, é possível concluir que o menor tempo de adsorção dos filmes a 30 e 40 V favoreceu o fluxo

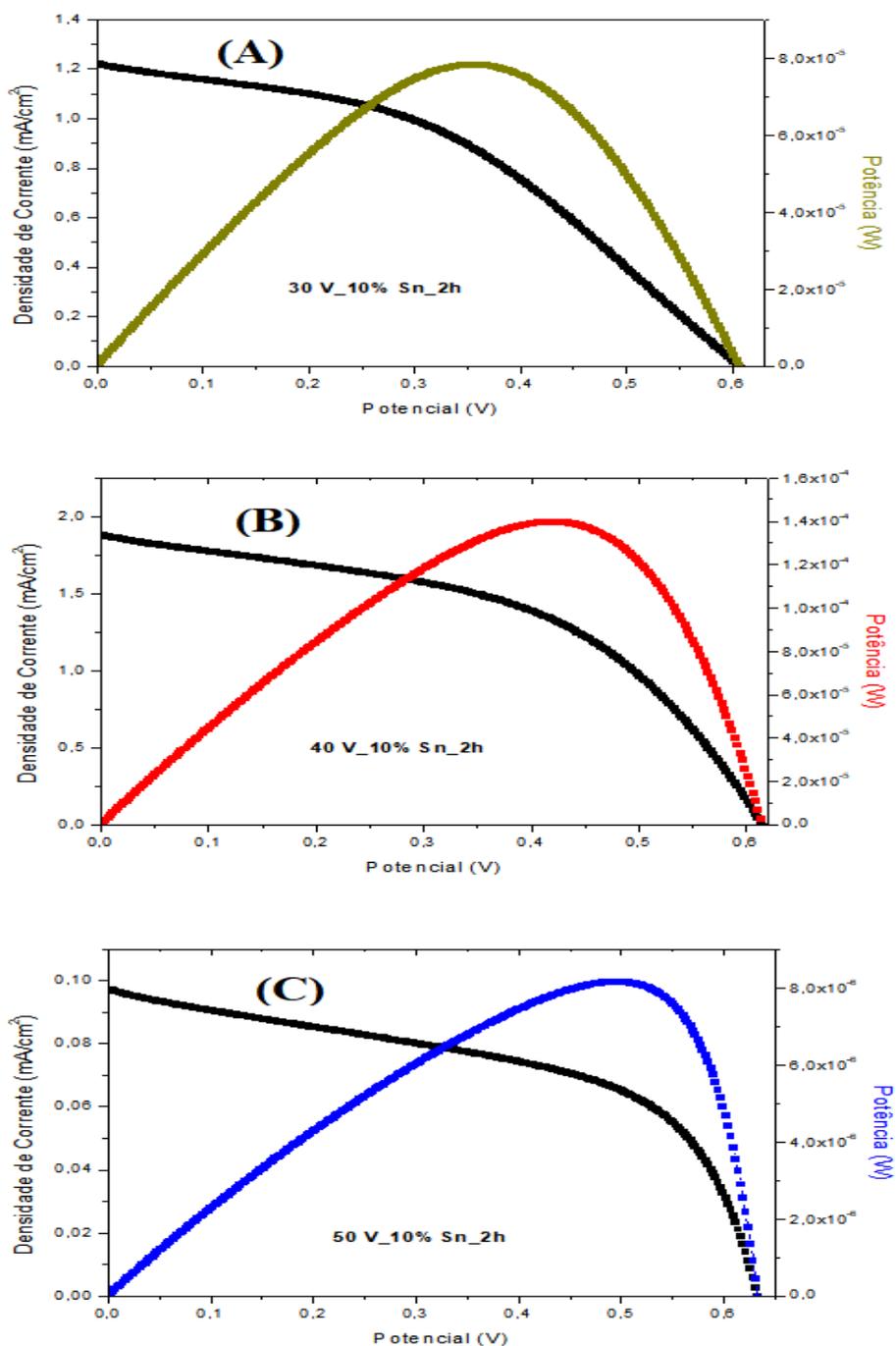
de corrente nestas DSSCs. O menor tempo de adsorção diminui a resistência em série na célula a 40 V para  $122,1 \Omega/\text{cm}^2$ . Em contraste, para o filme a 50 V, as duas horas de adsorção no corante com 10% de cloreto de estanho reduziu a eficiência global da célula, indicando que este tempo de adsorção não foi suficiente para otimizar as ligações entre o N719 corante e o filme fino. Os valores de potencial de circuito aberto para as três voltagens a 10% foram aproximadamente iguais, entre 0,62 e 0,64 V. Esses valores são característicos de células DSSCs de ZnO. Os fatores de forma foram baixos, para as três células, entre 0,42 e 0,52, indicando que o valor médio de corrente e potencial obtidos não são igual ou muito próximo aos valores máximos. Os valores de eficiências de 1,22 % e 1,88% com  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}$  agindo como fotoanodo estão próximos aos valores obtidos da combinação de óxido de zinco com óxido de grafeno como fotoanodo em DSSCs, em torno de 1,63 e 2,27% (KANDASAMY *et al.*, 2022).

Tabela 17: DSSCs montados com 2 horas de adsorção no N719 e fotoanodos de 10% Sn/ZnO

<b>2 h</b>	<b>30 (10%)</b>	<b>40 (10%)</b>	<b>50 (10%)</b>
<b>Jcc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	1,22	1,88	0,096
<b>Vca (V)</b>	0,62	0,62	0,64
<b>FF</b>	0,42	0,48	0,52
<b><math>\eta</math> (%)</b>	0,31	0,56	0,032
<b>Rs (<math>\Omega/\text{cm}^2</math>)</b>	330,57	122,1	1288,7
<b>Rsh (<math>\Omega/\text{cm}^2</math>)</b>	2010,8	991,7	14000

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 79: J-V curvas para os filmes de 10% cloreto de estanho (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V

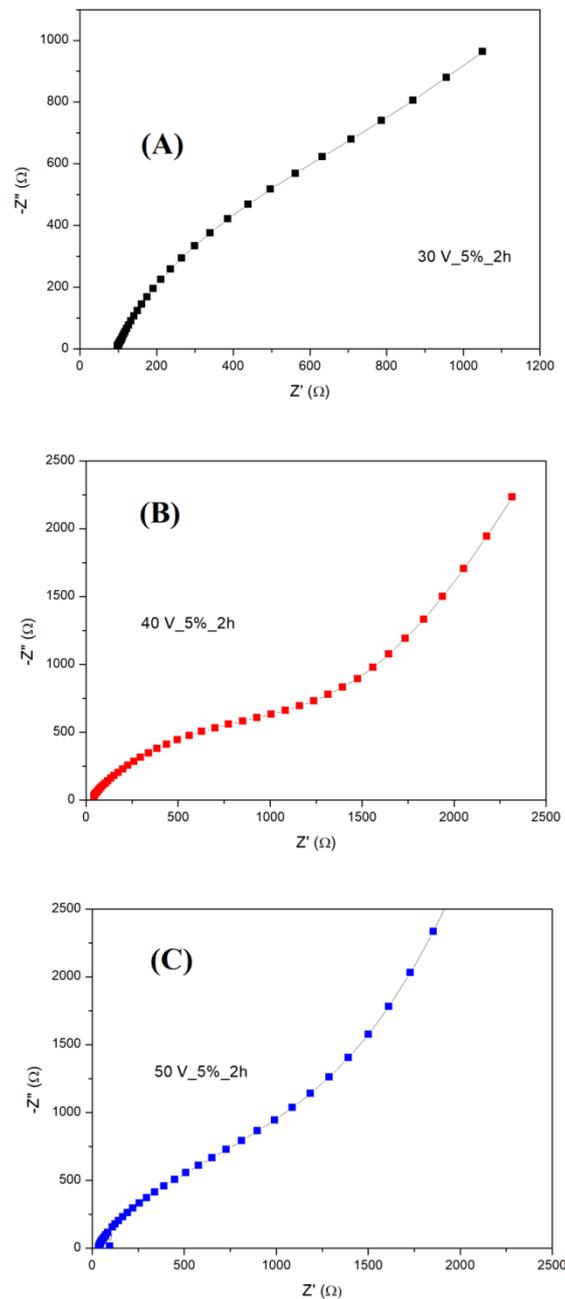


Fonte: Elaborado pelo autor

Nas figuras 79 (A); (B) e (C) e 89 (A); (B) e (C) abaixo estão as espectroscopias de impedância eletroquímica para as células montadas a 5 e 10% de cloreto de estanho combinados com o óxido de zinco por eletroforeses e usados para o funcionamento da célula, com 2 horas de adsorção no corante. O período de 2 horas de corante no fotoanodo

de 50 V reduziu significativamente a densidade de corrente,  $0,096 \text{ mA/cm}^2$ , o que reduziu a eficiência da célula. Em concordância, o gráfico de Nyquist da célula a 50 V (Figura 80 (C)) revelou maior resistência na célula, indicando alta taxa de recombinação nas interfaces da célula, especialmente na interface contraeletrodo/eletrólito.

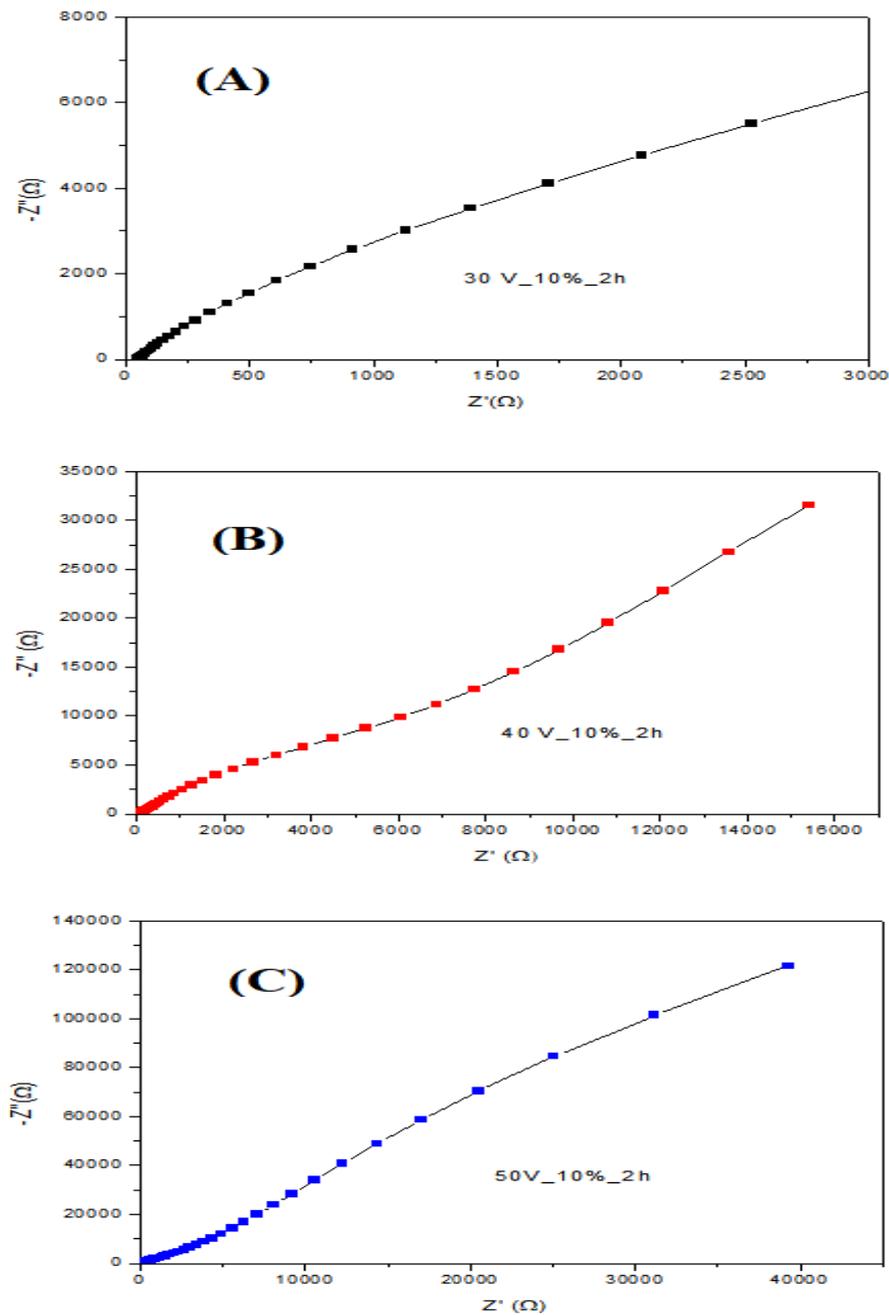
Figura 80: EIS das células a 5% e 2h no corante (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V



Fonte: Elaborado pelo autor

É possível observar, comparando as composições a 5 e 10% de cloreto de estanho, com 2 horas de adsorção no corante, que nos gráficos de Nyquist a 5%, há a formação de um semicírculo à esquerda, enquanto que os gráficos de 10% apresentam um formato mais linear na mesma região, indicando que a resistência de contra eletrodo nos filmes a 5%, após duas horas de imersão, foi maior, conseqüentemente a perda por recombinação também foi maior nessas células (Figura 80) (DAS e NAIR, 2021).

Figura 81: EIS das células a 10% e 2 h no corante (A) 30 V (B) 40 V (C) 50 V



Fonte: Elaborado pelo autor

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, os filmes finos de óxido de zinco foram caracterizados e seu uso como fotoanodo em células solares sensibilizadas por corante. Os dois métodos de síntese foram o método sonoquímico e por eletroforeses. Pelos resultados obtidos nos testes fotovoltaicos das células, é possível observar que, pelo método sonoquímico, o estanho favoreceu a corrente de curto circuito e a eficiência da célula, quando comparado com o ZnO puro sintetizado pelo mesmo método, assim como o TiO<sub>2</sub>. No entanto, o lítio, na forma de perclorato de lítio, aumentou a resistência ao fluxo de corrente pelo fotoanodo. Na eletroforeses, os melhores resultados foram observados com o ZnO puro sem aditivos, sintetizado a 50 V ddp aplicado por 5 minutos, e submerso em corante N719 por 24 horas. No entanto, apesar das baixas eficiências obtidas nos potenciais de 30 e 40V, a adição de cloreto de estanho, nesses potenciais de deposição, ajudou a diminuir a resistência nas interfaces das células, como a resistência de contra eletrodo, e favoreceu a eficiência fotovoltaica, alcançando valores de eficiência alcançados por óxido de zinco combinado com óxido de grafeno, em estudos referenciados.

A fabricação de células solares fotovoltaicas tem por objetivo produzir células com resistência em série próximas de zero e altas resistências em paralelo, para favorecer a passagem de corrente. Este estudo precisa ser aperfeiçoado para obter tais células. O mais próximo a esta situação ideal foi através das células com cloreto de estanho a 5%, que chegaram aos menores valores de resistência em série, porém, nesse caso, a resistência em paralelo esteve baixa, contrário ao desejado, portanto, uma combinação entre um material que aumente a resistência em paralelo, como o lítio, e um que diminua a resistência em série, como o estanho, pode ser testado. As demais células obtiveram altos valores de resistência em série e em paralelo, o que prejudicou a corrente de curto circuito da célula, e, por sua vez, sua eficiência.

O estudo obteve formas simples e eficientes de se obter filmes finos de óxido de zinco, que podem ser aplicados como fotoanodos em célula solar, com boas características morfológicas, como boa transparência no visível. O estudo também conseguiu obter DSSCs com valores de eficiência em torno de 7,56%. Como estudos futuros, podem ser testados: diferentes potenciais de deposição; diferentes tempos de deposição, diferentes combinações, como a combinação ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; diferentes tempos de filme adsorvidos no

corante; diferentes precursores ao lítio, como o perclorato de lítio, já que o perclorato de lítio se mostrou prejudicial à célula; combinações como ZnO/óxido de índio; diferentes percentagens do cloreto de estanho; outros corantes podem ser usados para substituir o corante de N719, assim como um novo tipo de eletrólito. As outras estruturas também podem ser modificadas, substituindo por estruturas como o grafite e o óxido de grafeno.

## REFERÊNCIAS

- ABA-GUEVARA, C.G.; MEDINA-RAMÍREZ, I.E.; HERNÁNDEZ-RAMÍRES, A., *et al.*. **Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO<sub>2</sub> materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible light.** *Ceramics International*, v.43, pp. 5068–5079, 2017.
- AHMOUM, H.; BOUGHRARA, M.; SU'AIT, MS.; KEROUAD, M. **Effect of position and concentration of Li on ZnO physical properties: Density functional investigation.** *Chemical Physics Letters* v. 719, p.45–53, 2019.
- AJILI, M.; CASTAGNÉ, M.; TURKI, N. K. **Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films.** *Superlattices and Microstructures*, v. 53, p. 213-222, 2013.
- AKSOY, S.; GORGUN, K.; CAGLAR, Y.; CAGLAR, M. **Effect of loading and standby time of the organic dye N719 on the photovoltaic performance of ZnO based DSSC.** *Journal of Molecular Structure*, v. 1189 p. 181-186, 2019.
- AKSOY, S.; POLAT, O.; GORGUN, K.; CAGLAR, Y.; CAGLAR, M.; **Li doped ZnO based DSSC: Characterization and preparation of nanopowders and electrical performance of its DSSC.** *Physica E* , v.121, p.114127, 2020.
- ALI, N.; HUSSAIN, A.; AHMED, R.; WANG, M.K.; ZHAO, C.; HAQ, B. U.; FU, Y.Q.; **Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.59, p. 726-737, 2016.
- ALI, N.M.; HAQUE, M.J.; KABIR, M.H.; KAIYUM, M.A.; RAHMAN, M.S. **Nano synthesis of ZnO–TiO<sub>2</sub> composites by sol-gel method and evaluation of their antibacterial, optical and photocatalytic activities.** *Results in Materials*, v.11, p.100199, 2021.
- ANYAEGBUNAM, F.N.C.; AUGUSTINE, C. **A study of optical energy band gap and associated Urbach energy tail of chemically deposited metal oxides binary thin films.** *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v.13, p.847-856, 2018.
- ARKA, G. N.; PRASAD, S. B.; SINGH, S. **Comprehensive study on dye sensitized solar cell in subsystem level to excel performance potential: A review.** *Solar Energy*, v.226, p. 192-213, 2021.
- ATOURKI, L; BOUABID, K; IHALANE, E; ALAHYANE, L; KIROU, H; HAMRI, E.EL; IHLAL, A; ELFANAOU, A; LAANAB, L. **Pulsed Electrodeposition of ZnO for thin absorber solar cells.** *Energy Procedia*, v. 50, p. 376-382, 2014.
- BAYDOGAN, N.; OZDURMUSOGLU, T.; CIMENOGLU, H.; TUGRUL, A.B.; **Refractive Index and Extinction Coefficient of ZnO:Al Thin Films Derived by Sol-Gel Dip Coating Technique.** *Defect and Diffusion Forum* v. 334-335, p. 290-293, 2013.
- BEDIA, A.; BEDIA, F. Z.; AILLERIE, M.; *et al.*. **Influence of the thickness on optical properties of sprayed ZnO hole-blocking layers dedicated to inverted organic solar cells.** *Energy Procedia*, v. 50, p. 603-609, 2014.

BESRA, L.; LIU, M.; **A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)**. Progress in Materials Science , v. 52 , p. 1–61, 2007.

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

BHUSHAN, M.; JHA, R.; BHARDWAJ, R.; SHARMA, R. **Serrated hexagonal ZnO Nanoparticles: Synthesis and its characterization**. Materials Proceedings: Today, v.48, p:629-632, 2022.

BHOGAITA, M.; DEVAPRAKASAM, D. **Hybrid photoanode of TiO<sub>2</sub>-ZnO synthesized by co-precipitation route for dye-sensitized solar cell using phyllanthus reticulatas pigment sensitizer**. Solar Energy, v. 214, p.517–530, 2021.

CANTO-AGUILLAR, Esdras J; RODRÍGUEZ-PÉREZ, Manuel; GARCÍA-RODRÍGUEZ, Rodrigo; LIZAMA-TZEC, Francisco I; DE DENKO Alexandra T; OSTERLOH, Frank E; OSKAM, Gerko. **ZnO-based dye sensitized solar cells: Effects of redox couple and dye aggregation**. Electrochimica Acta, v.258, p. 396-404,2017.

CHAVA, R. K.; KANG, M. **Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping**. Journal of Alloys and Compounds, v. 692, p. 67-76, 2017.

CHONGSRI, K., BANGBAI, C., TECHITDHEERA, W., *et al.*. “**Characterization and Photoresponse Properties of Sn-doped ZnO Thin Films**”, Energy Procedia, v. 34, pp. 721–727, 2013.

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

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

DAS, A.; WARY, R.R.; NAIR, R.G. **Cu modified ZnO nanoflakes: An efficient visible light-driven photocatalyst and a promising photoanode for dye sensitized solar cell (DSSC)**. Solid State Sciences, v. 104, p. 106290, 2020.

DAS, A.; NAIR, R.G. **Fabrication of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> functionalized ZnO based nanoheterojunction photoanode for improved DSSC performance through effective interfacial charge carrier separation**. Optical Materials, v. 122, p. 111784, 2021.

DE SOUZA, Luiz Henrique Vieira; CAVALCANTE, Alina Mikhailovna Gilmanova. **Towards a sociology of energy and globalization: Interconnectedness, capital, and knowledge in the Brazilian solar photovoltaic industry**. Energy Research and Social Science, v.21, p.145-154,2016.

DOS SANTOS, ANANIAS LIMA. **Estudo dos métodos de síntese, sonoquímica e precursores poliméricos, na evolução estrutural e morfológica do ZnWO<sub>4</sub>**. Dissertação. Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, 2021.

DUAN, M.; WANG, J.; LIU, C.; XIE, J.; HAN, J. **Effects of SnO doping on the optical properties of ZnO in glass**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 459, p. 32-35, 2017.

DUAN, Min; WANG, Jing; LIU, Chao; XIE, Jun; HAN, Jianjun. **Effects of SnO doping on the optical properties of ZnO in glass**. Journal of Non-Crystalline Solids, v.459,p.32-35,2017.

EBADI, Mohammad; ZARGHAMI, Zabihullah; MOTEVALLI, Kourosh. **40% Efficiency enhancement in solar cells using ZnO nanorods as shell prepared via novel hydrothermal synthesis**. Physica E, v.87, p. 199-204, 2017.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica**. Maurício Tiomno Tomalsquim (coord.)-EPE: Rio de Janeiro, 2016.

EOM, C.; MURDUCK, J.M. **Synthesis and characterization of superconducting thin films**. Thin Films, v.28, p.227-270, 2001.

ESAKKI, E. S.; DEEPA, G.; VIVEK, P.; DEVI, L.R.; SHEEBA, N.L.; SUNDAR, S. M. **Investigation on electrochemical analysis of ZnO nanoparticles and its performance for dye-sensitized solar cells using various natural dyes**. Journal of the Indian Chemical Society, v. 100, p. 100889, 2023.

ESGIN, H.; CAGLAR, Y.; CAGLAR, M.; **Photovoltaic performance and physical characterization of Cu doped ZnO nanopowders as photoanode for DSSC**. Journal of Alloys and Compounds, v.890, p.161848, 2021.

ETENE, **Caderno Setorial**. Energia Solar, ano 6, n°174, 2021.

FERRARI, B.; MORENO, R.; **EPD kinetics: A review**. Journal of the European Ceramic Society, V. 30 , p. 1069–1078, 2010.

FERREIRA, Agmar; KUNH, Sheila S; FAGNANI, Kátia C; DE SOUZA, Tiago A; TONEZER, Camila; DOS SANTOS, Geocris Rodrigues;COIMBRA-ARAÚJO, Carlos H. **Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in Brazil**. Renewable and Sustainable Energy Rewies, v.81,p.181-191,2018.

FERREIRA, ALDEBARÃ FAUSTO. **Método sonoquímico para preparação de compósito de NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Alginato estabilizado em água e obtenção de carbonatos por ablação a laser em meio líquido**. Dissertação. Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

GALLEGOS, M. V.; PELUSO, M. A.; THOMAS, H.; DAMONTE, L. C.; SAMBETH, J. E.; **Structural and optical properties of ZnO and manganese-doped ZnO**. Journal of Alloys and Compounds, v.689, p. 416-424, 2016.

GANESH, V.; YAHIA, I.S.; ALFAIFY, S.; *et al.* **Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 100, p. 115-125, 2017.

GODAVARTI, Umadevi; MOTE, V.D; DASARI, Madhavaprasad. **Role of cobalt doping on the electrical conductivity of ZnO nanoparticles.** Journal of Asian Ceramic Societies, v. 5, p.391-396, 2017.

GOLSHEIKH, Amir Moradi; KAMALI, Khosro Zangeneh; HUANG, Nay Ming; ZAK, Ali Khorsand. **Effect of calcination temperature on performance of ZnO nanoparticles for dye-sensitized solar cells.** Powder Technology, 2017.

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

HASANPOOR, M.; ALIOFKHAZRAEIN, M.; H, H.D.;**In-situ study of mass and current density for electrophoretic deposition of zinc oxide nanoparticles.** Ceramics International, v. 42, p. 6906–6913, 2016.

HAZEM, M.; ALSUBAIE, M.Q.; ALGARNI, A.; GHAITHAN, H.; LABIS, J.; ALDURAIBI, M. **ZnO Nanosheet-Nanowire morphology tuning for Dye-sensitized solar cell applications.** Chemical Physics Letters, v.780, p.138953, 2021.

HJIRI, M.; Aidaa, MS.; LEMINEB, OM.; *et al.* **Study of defects in Li-doped ZnO thin films.** Materials Science in Semiconductor Processing, v. 89, p. 149-153, 2019.

HOMCHEUNJIT, R.; PLUENGPHON, P.; TUBTIMTAE, A.; TEESETSOPON, P. **Structural, optical, and electrical properties via two simple routes for the synthesis of multi-phase potassium antimony oxide thin films.** Physica B, v. 637, p.413885, 2022.

HOSSEIN-BABAEI, F.; GHALAMBORAN, M.; YOUSEFIAZARI, E.; **Electrophoretic deposition of ZnO on highly oriented pyrolytic graphite substrates.** Materials Letters, v. 209, p. 404-407, 2017.

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

IEA. **World Energy Outlook, 2022.** International Energy Agency, 2022.

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

IWANTONO, I.; SAAD, S.K.M.; YUDA, R., *et al.*, **Structural and properties transformation in ZnO hexagonal nanorod by ruthenium doping and its effect on**

**DSSCs power conversion efficiency.** Superlattices and Microstructures, v. 123, p. 119-128, 2018.

JAVED, A.H.; SHAHZAD, N.; KHAN, M.A.; AYUB, M.; IQBAL, N.; HASSAN, M.; HUSSAIN, N.; RAMEEL, M.I.; SHAHZAD, M.I. **Effect of ZnO nanostructures on the performance of dye sensitized solar cells.** Solar Energy, v. 230, p. 492-500, 2021.

JUNG, Mi-Hee. **High efficiency dye-sensitized solar cells based on the ZnO nanoparticle aggregation sphere.** Materials Chemistry and Physics, v. 202, p. 234-244, 2017.

KANDASAMY, M.; MURUGESAN, S.; SELVARAJ, M.; ALAM, M.M. **Aminosilicate modified zinc oxide Nanorod-GO nanocomposite for DSSC photoanodes.** Ceramics International, v.48, p. 6037-6045, 2022.

KARAKOSE, E.; ÇOLAK, H.; **Effect of substrate temperature on the structural properties of ZnO nanorods.** Energy, v. 141, p. 50-55, 2017.

KATTA, V. S.; Das, A.; K, R. D.; Cilaveni, G.; Pulipaka, S.; Veerappan, G.; Ramasamy, E.; Meduri, P.; Ashtana, S.; Melepurath, D.; Santosh, S.; Raavi, K. **Vacancies induced enhancement in neodymium doped titania photoanodes based sensitized solar cells and photo-electrochemical cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 220, 110843, 2021.

KHADATRE, S.; PATHAN, H.M.; HAN, S.; PARK, J. **Facile synthesis of binder free ZnO and its Indium, Tin doped materials for efficient dye sensitized solar cells.** Journal of Alloys and Compounds, v. 872, 159722, 2021.

KIM, Y.; DESHMUK, P.R.; SHIN, W.G.; **Enhanced photoelectrochemical performance of vertically aligned ZnO nanowires.** Materials Letters, v. 297, p.129871, 2021.

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

KUMAR, M.; SINGH, B.; YADAV, P.; BHATT, V.; KUMAR, M.; SINGH, K.; ABHYANKARA, A.C.; KUMAR, A.; YUN, J. **Effect of structural defects, surface roughness on sensing properties of Al doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique.** Ceramics International, v. 43, p. 3562-3568, 2017.

KUMAR, Sandeep; NEHRA, Monika; DEEP, Akash; KEDIA, Deepak; DILBAGHI, Neeraj; KIM, Ki-Hyun. **Quantum-sized nanomaterials for solar cell applications.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.73, p.821-839, 2017.

JUNG, K., LIM, T., MARTINEZ-MORALES, A.A. **CuO shell as a protective layer to improve the stability of ZnO nanorods-based photoelectrode in DSSCs.** Applied Surface Science, v. 507, pp.144510, 2020.

LAI, F.; YANG, J.; HSU, Y.; KUO, S. **Enhanced omnidirectional light harvesting in dye-sensitized solar cells with periodic ZnO nanoflower photoelectrodes.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 562, p.63-70, 2020.

LOURENÇO, R. R; EXPOSITO, C.C.D.; ANGÉLICA, R. S.; RODRIGUES, J. A. **Ação soquímica e influência das condições de tratamento térmico na preparação de cimentos do sistema binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Cerâmica, v.56, p.28-38, 2010.

LUO, Qiu-Ping; WANG, Bo; CAO, Yuanzhi; **Single-crystalline porous ZnO nanosheet frameworks for efficient fully flexible dye-sensitized solar cells**. Journal of Alloys and Compounds, v. 695, p. 3324-3330, 2017.

MEZIANE, K.; HAMIDI, A.E.; ELMAHBOUD, E.; DILIBERTO, S.; HICHOU, A. E.; ALMAGGOUSI, A.; STEIN, N. **Effect of lithium salt precursors on the physical properties of ZnO-Li thin films**. Thin Solid Films, v. 725, p.138644, 2021.

MOHAMMADI, E.; ALIOFKHAZRAEI, M.; ROUHAGHDAM, A. S.; **In-situ study of electrophoretic deposition of zinc oxide nanosheets and nanorods**. Ceramics International, v. 44, p.1471–1482, 2018.

NAGARAJA, M.; RAGHU, P.; MAHESH, H.M.; PATTAR, J. **Structural, optical and Urbach energy properties of ITO/CdS and ITO/ZnO/CdS bi-layer thin films**. J Mater Sci: Mater Electron, v.32, p. 8976–8982, 2021.

NGUYEN, T.K.; CHOI, S. M.; YUN, J.; KIM, S. W.; PARK, S.; CHO, S.; HAHN, S. H.; KIM, Y. S. **Effect of Annealing Time on the Performance of ZnO Nanoparticles-Assembled Microsphere-Based Dye-Sensitized Solar Cell**. New Physics: Sae Mulli, v. 66, p. 1231-1236, 2016.

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, v. 21 (4), 2018.

NUNES, V.F; LIMA, F.M.; TEIXEIRA, E.S.; JÚNIOR, P.F.M.; ALMEIDA, A.F.L. **Effects of tin on the performance of ZnO photoanode for DSSC**. Revista Matéria, v. 26, (4), 2021.

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

PINTO, Julian T. M; AMARAL, Karen J; JANISSEK Paulo R. **Deployment of photovoltaics in Brazil: Scenarios, perspectives and policies for low-income housing**. Solar Energy, v. 133, p. 73-84, 2016.

POURJAFARI, D.; OSKAM, G. **ZnO-based dye-sensitized solar cells. Nanomaterials for Solar Cell Applications**. Elsevier, cap. 6, p.145-204, 2019.

RAMALHO, ONÉCIMA BIATRIZ DE MEDEIROS. **Estudo da atividade fotocatalítica e antimicrobiana de TiO<sub>2</sub> dopada com Fe<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup> obtidas via método sonoquímico**. Dissertação. Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

RANAMAGAR, B.; ABIYE, I.; ABEBE, F. **Dye-sensitized solar cells on TiO<sub>2</sub> photoelectrodes sensitized with rhodamine**. Materials Letters, v.336, p. 133887, 2023.

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

SALEEM, Muhammad; AHMAD, M. Ashfaq; FANG, L; RAZA, Rizwan; NIAZ AKHTAR, Majid; REHMAN, Saif Ur. **Solution-derived ZnO nanoflowers based photoelectrodes for dye sensitized solar cell**. *Materials Research Bulletin*, v, 96, p. 211-217, 2017.

SALIM, L.O,A.; MUZAKKAR, M. Z.; ZAENI, A.; MAULIDIYAH, M.; NURDIN, M.; SADIKIN, S. N.; RIDWAN, J.; UMAR, A.A. **Improved photoactivity of TiO<sub>2</sub> photoanode of dye-sensitized solar cells by sulfur doping**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v,175, p. 111224, 2023.

SANDOVAL, C.; MARIN, O.; REAL, S.; COMEDI, D.; TIRADO, M. **Electro,phoretic deposition of ZnO nanostructures: Au nanoclusters on Si substrates induce self-assembled nanowire growth**. *Materials Science and Engineering B*, v. 187, p. 21–25, 2014.

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

SEQUEIRA, S.I.H. **Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente). Faculdade de Ciências, Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

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

SHASHANKA, R.; ESGIN, H.; YILMAZ, V. M.; CAGLAR, Y. **Fabrication and characterization of green synthesized ZnO nanoparticle based dye-sensitized solar cells**. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 5, p. 185e191, 2020.

SIOPA, D. A. M. **Fotoânodos 1D-ZnO preparados por métodos híbridos com aplicação em células solares**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica). Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015.

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

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

SUFYAN, M.; MEHMOOD, U.; GILL, Y.Q.; NAZAR, R.; KHAN, A. U. H. **Hydrothermally synthesize zinc oxide (ZnO) nanorods as an effective photoanode**

**material for third-generation Dye-sensitized solar cells (DSSCs).** *Materials Letters* v.297, p.130017, 2021.

THIRUMOORTHY, M.; PRAKASH, J.TJ. **Doping effects on physical properties of (1 0 1) oriented tin zinc oxide thin films prepared by nebulizer spray pyrolysis method.** *Materials Science and Engineering B*, v. 248, p. 114402, 2019.

TOGHAN, A.; MODWI, A.; KHAIRY, M.; TAHA, K.H. **Influence of TiO<sub>2</sub> concentration on the characteristics of ZnO nanoparticles fabricated via sonication assisted with gelatina.** *Chemical Physics*, v. 551 , p.111350, 2021.

UPADHYAYA, G.K.; RAJPUT, J.K.; PATHAK, T.K.; KUMAR, V.; PUROHIT, L.H. **Synthesis of ZnO:TiO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalyst application invisible light.** *Vacuum*, v.160, p.154-163, 2019.

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

VISHWAS, M.; RAO, K. N.; GOWDA, K. V. A.; *et al.* **Influence of Sn doping on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by cost effective sol–gel process.** *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 95, p.423-426, 2012.

WANG, D.; ZHU, X.; FANG, Y.; SUN, J.; ZHANG, C.; ZHANG, X. **Simultaneously composition and interface control for ZnO-based dye-sensitized solar cells with highly enhanced efficiency.** *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 10, p. 1-8, 2017.

WANOTAYAN, T.; PANPRANOT, J.; QIN, J.; Boonyongmaneeratc,Y. **Microstructures and photocatalytic properties of ZnO films fabricated by Zn electrodeposition and heat treatment.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 74, p. 232-237, 2018.

WIDIYANDARI, H.; WIJAYANTI, S.; PRASETIO, A.; *et al.* **Influence of Sn doping on ZnO nanostructures from nanoparticles to spindle shape and their photoelectrochemical properties for dye sensitized solar cells.** *Chemical Engineering Journal*, v. 187, p. 351-356, 2012.

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

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

YE, N., QI, J., QI, Z., *et al.* **Improvement of the performance of dye-sensitized solar cells using Sn-doped ZnO nanoparticles.** *Journal of Power Sources*, v. 195, pp. 5806–5809, 2010.

ZHANG, C.; MAHADEVAN, S.; YUAN, J.; HO, J. K. Y.; GAO, Y.; LIU, W.; ZHONG, H.; YAN, H.; ZOU, Y.; TSANG, S.; SO, S.K. **Unraveling Urbach Tail Effects in High-**

**Performance Organic Photovoltaics: Dynamic vs Static Disorder.** ACS Energy Letters, v. 7, p.1971-1979, 2022.

## ANEXO

Os resultados obtidos foram enviados para publicação em artigo científico. Como produto desta pesquisa:

1. Artigo publicado na revista *Matéria*, ISSN 1517-7076, doi 10.1590/1517-707620210004.1312. Aceito dia 07/06/2021. Intitulado: “Effects of tin on the performance of ZnO photoanode for DSSC”.
2. Artigo publicado pela revista *Cerâmica*, ISSN 0366-6913, <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132022683853219>. Intitulado “Study of electrophoretic deposited ZnO photoanodes on FTO glass for DSSC”.
3. Artigo publicado pela revista *Cerâmica*, ISSN 0366-6913. Intitulado "Synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZnO photoanodes on FTO conductive glass for photovoltaic applications". <https://doi.org/10.1590/0366-69132023693893383>