

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Gabriel Szyszka Haeser

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES PARA APLICAÇÃO COMO
ELETRODOS EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

Porto Alegre

2018

GABRIEL SZYSZKA HAESER

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES PARA APLICAÇÃO COMO
ELETRODOS EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Vânia Caldas de Sousa

Porto Alegre

2018

Haeser, Gabriel Szyszka
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES PARA
APLICAÇÃO COMO ELETRODOS EM CÉLULAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR CORANTES / Gabriel Szyszka
Haeser. -- 2018.
84 f.
Orientador: Vânia Caldas de Sousa.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Células solares sensibilizadas por corante. 2.
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. 3.
Combustão de Solução Aspergida. 4. Óxido de Zinco. I.
de Sousa, Vânia Caldas, orient. II. Título.

There is perhaps no better demonstration of the folly of human conceits than this distant image of our tiny world. To me, it underscores our responsibility to deal more kindly with one another, and to preserve and cherish the pale blue dot, the only home we've ever known.

Carl Sagan

RESUMO

A conhecida necessidade de aumentar continuamente a produção de energia enquanto se reduz o nível de emissões de gases do efeito estufa tem atraído o crescente interesse por fontes renováveis de energia de baixa emissão. A matriz energética dos países desenvolvidos e em desenvolvimento deve passar por uma grande transformação nos próximos anos, diminuindo progressivamente o uso de combustíveis fósseis e outras fontes poluentes. Células fotovoltaicas se apresentam como uma alternativa interessante para geração de energia em larga escala com baixo impacto ambiental associado à sua operação. Células solares sensibilizadas por corante foram construídas pela primeira vez no começo da década de 1990 e se mostraram uma interessante alternativa às células tradicionais, utilizando materiais de baixo custo e técnicas produtivas simples. Desde então, centenas de materiais têm sido estudados para aplicações nestes sistemas. Neste trabalho, duas técnicas de deposição de filmes foram selecionadas para a produção de eletrodos para aplicação em células solares sensibilizadas por corante: *screen printing* e Combustão de Solução Aspergida (CSA). Os materiais escolhidos foram ZnO para o fotoânodo e grafite para o contra eletrodo. Os filmes foram caracterizados quanto à fase obtida e microestrutura. Protótipos de célula foram construídos com algumas amostras produzidas pela técnica de *screen printing*, sendo estes caracterizados eletroquimicamente pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Foi possível obter filmes homogêneos com tamanho de partícula reduzido e porosidade adequada, parâmetros considerados apropriados para a aplicação fotovoltaica, a partir de ambos os processos de deposição. A deposição de filmes de ZnO pela técnica de CSA é registrada pela primeira vez, destacando-se por apresentar espessura reduzida em relação aos filmes obtidos por *screen printing*. Os protótipos de células apresentaram resultados comparáveis aos observados na literatura, indicando uma sinergia satisfatória dos materiais selecionados, embora a resistência total ainda seja elevada devido à grande espessura dos eletrodos. A técnica de CSA para deposição de filmes de ZnO apresentou resultados promissores, logo, a otimização dos parâmetros de deposição para serem utilizados em células semelhantes deve ter continuidade.

Palavras-chave: Células solares sensibilizadas por corante. Espectroscopia de impedância eletroquímica. Combustão de solução aspergida. Óxido de zinco.

ABSTRACT

The widely known need for continually expanding energy production while, at the same time, decreasing the level of greenhouse gases emissions has increased interest for renewable energy sources with lower associated emissions. The energy matrix of both developed and developing nations is bound for a great transformation in the coming years, with a progressive reduction of the use of fossil fuels and other pollutant sources. Photovoltaic cells are presented as an interesting alternative for large scale energy production, having low environmental impact associated with their operation, as well as being proper for distributed generation applications. The sector has seen an expressive growth in the last decades, from both business and technological development points of view. Dye-sensitized solar cells were first built in the 1990's and have proven to be an attracting alternative to the traditional high purity Si-based cells, as they employ lower cost materials and simpler productive processes. Even with lower conversion efficiencies, they present a potentially favorable price-performance ratio. Since their inception, hundreds of materials have been studied for application in such systems. In the present work, two film deposition techniques were selected to produce electrodes for DSSC application: screen printing and Airbrushed Solution Combustion (ASC). ZnO was chosen as the photoanode material while graphite was chosen as the counter electrode material, both identified as low-cost replacements for TiO₂ and platinum, respectively. Films were characterized to identify the obtained phases and their microstructure. Cell prototypes were built with samples obtained via screen printing technique and characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy. The selected deposition methods were successful in obtaining films of the desired materials. Both processes produced homogeneous films with reduced particle size and appreciable porosity, parameters that make them viable for photovoltaic applications. The deposition of ZnO films by the ASC method was recorded for the first time, presenting considerably lower thickness than films obtained by screen printing. The flow rate of the precursor solution was considered the most important factor in the deposition of the monophasic oxide on the conductive glass substrate, coupled with a subsequent thermal treatment. Cell prototypes presented results which were comparable to the ones found in literature, signaling a satisfactory synergy between selected materials, even though the cell total high resistance may be due to relatively

high electrode thickness. The optimization of ASC method parameters for ZnO film deposition should be continued in order to produce electrodes for DSSC.

Keywords: Dye-sensitized solar cells. Electrochemical impedance spectroscopy. Airbrushed solution combustion. Zinc oxide.

PUBLICAÇÕES

HAESER, G. S.; WASSLER, F. R.; JURADO, J. R.; SOUSA, V. C.; Caracterização de impedância de óxidos de zinco nanométricos como material para células fotovoltaicas. *In: Congresso Brasileiro da Cerâmica, 61.*, 2017, Gramado, RS. *Anais [...]*. Gramado, RS: Metallum, 2017. p. 1370-1377

HAESER, G. S.; SOUSA, V. C.; WASSLER F. R.; JURADO, J. R.; Nanometric zinc oxide based dye-sensitized solar cells utilizing simple fabrication methods and easily obtainable materials. Poster apresentado no Congresso “7th *International Congress in Ceramics*” da Associação Brasileira de Cerâmica em Foz do Iguaçu, 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Capacidade fotovoltaica instalada por ano e por país.....	18
Figura 2 – Volume de investimentos nas diversas fontes de energia renovável em 2016.	19
Figura 3 – Custo por W das duas tecnologias mais comuns em função do tempo. ..	19
Figura 4 – Estrutura de bandas de um material semiconductor.	20
Figura 5 – Visão esquemática da junção p-n, mostrando a tendência de difusão de elétrons e vacâncias e o campo elétrico gerado pela diferença de carga das duas regiões.	21
Figura 6 – Esquema mostrando a região de depleção em um material com junção p-n.	22
Figura 7 – Limite de eficiência de Shockley-Queisser em função do <i>bandgap</i> , pontos representando eficiência máxima obtida com determinado material.	23
Figura 8 – Esquema de uma célula de dupla junção.....	24
Figura 9 – Estrutura típica de uma célula CIGS.	25
Figura 10 – Célula de CdTe da empresa First Solar.	26
Figura 11 – Representação do custo de produção x eficiência de conversão estimada para cada geração de células fotovoltaicas.	27
Figura 12 – Diagrama de níveis de energia de uma célula de Grätzel. Os processos de transferência eletrônica são representados por números.	29
Figura 13 – Escala de tempo das reações de transferência de elétrons de uma célula de Grätzel com corante de Ru e eletrólito iodeto/triiodeto.....	30
Figura 14 – Fluxograma detalhando materiais, processos e caracterizações realizados no trabalho.	39
Figura 15 – Representação esquemática do aparato usado no método de Combustão de Solução Aspergida do ZnO.	42
Figura 16 – Representação do funcionamento do aerógrafo empregado no método de Combustão de Solução Aspergida.	43
Figura 17 – Fluxograma do processo de montagem das células fotovoltaicas.	46
Figura 18 – (a) vista superior e lateral da célula montada. (b) desenho esquemático das camadas da célula montada.....	47
Figura 19 – Micrografias obtidas para a amostra SP1. (a) e (b) vistas do topo do filme de ZnO. (c) vista da região transversal do filme de ZnO.	51

Figura 20 – Micrografias obtidas para a amostra SP2. (a) e (b) vistas do topo do filme de grafite. (c) e (d) vistas da região transversal do filme de grafite.	52
Figura 21 – Micrografias obtidas para a amostra SP3. (a), (b) e (c) vistas do topo do filme de ZnO. (d) vista da região transversal do filme de ZnO.	53
Figura 22 – Micrografias obtidas para a amostra SP4. (a), (b) e (c) vistas do topo do filme de grafite. (d) vista da região transversal do filme de grafite.	54
Figura 23 – Micrografias obtidas para a amostra SP5. (a), (b) e (c) vistas do topo do filme de ZnO. (d) vista da região transversal do filme de ZnO.	55
Figura 24 – Micrografias obtidas para a amostra SP6. (a), (b) e (c) vistas do topo do filme de grafite. (d) vista da região transversal do filme de grafite.	56
Figura 25 – Diagrama de Nyquist da célula C1.	57
Figura 26 – Circuito equivalente obtido por meio do <i>fitting</i> da célula C1.	58
Figura 27 – Diagrama de Nyquist da célula C2 (a), seguido do circuito equivalente obtido por meio do <i>fitting</i> do sistema (b).	59
Figura 28 – Diagrama de Nyquist para a célula C2 com polarização de +0,5V.	60
Figura 29 – Gráfico mostrando relação entre resistência de transferência de carga no contra eletrodo e potencial de polarização aplicado na análise de EIS.	61
Figura 30 – Diagrama de Nyquist da célula C3, seguido do circuito equivalente obtido por meio do <i>fitting</i> do sistema.	62
Figura 31 – Diagrama de Nyquist da célula C4, seguido do circuito equivalente obtido por meio do <i>fitting</i> do sistema.	63
Figura 32 – Diagrama de Nyquist da célula C4 com polarização de -0,5V, seguido do circuito equivalente obtido por meio do <i>fitting</i> do sistema.	64
Figura 33 – Padrão difratométrico de uma amostra de ZnO obtida por síntese de combustão. Os picos associados ao ZnO são marcados com asteriscos azuis.	65
Figura 34 – Padrão de difração obtido para amostra de substrado de vidro com ZnO depositado por CSA.	66
Figura 35 – Padrão de difração da amostra CSA1.	67
Figura 36 – Padrão de difração da amostra CSA2 (a) antes da calcinação e (b) depois da calcinação a 650°C.	67
Figura 37 – Padrão de difração da amostra CSA3 (a) antes da calcinação e (b) depois da calcinação a 650°C.	68
Figura 38 – Padrão de difração das amostras calcinadas (a) CSA4 a 500°C (b) CSA5 a 550°C (c) CSA6 a 600°.	69

Figura 39 – Micrografias obtidas para a amostra de vidro não condutor. (a) e (b) vistas de topo do substrato. (c) e (d) vistas da região transversal do filme.	71
Figura 40 – Micrografias obtidas para a amostra CSA3. (a) e (b) vistas da região transversal do filme.	72
Figura 41 – Micrografias obtidas para a amostra CSA5. (a)c (b), (c) e (d) vistas de topo do substrato. (e) e (f) vistas da região transversal do filme.	73
Figura 42 – Micrografias obtidas para a amostra CSA5, com proporção mássica de cada elemento obtida pela análise de EDS.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de reações de transferência de carga de uma célula de Grätzel.	30
Tabela 2 – Parâmetros que podem ser variados no método de CSA.	37
Tabela 3 – Lista de amostras produzidas por <i>screen printing</i> e analisadas por MEV.	41
Tabela 4 – Parâmetros e materiais utilizados na deposição para validar o método de CSA na obtenção ZnO.	44
Tabela 5 – Parâmetros fixos e variados na série de amostras produzidas pelo método CSA.....	45
Tabela 6 – Lista de amostras da série produzida por CSA.	45
Tabela 7 – Lista de amostras de células analisadas neste trabalho, com suas características distintas postas em evidência.....	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	17
3.2	CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PRIMEIRA GERAÇÃO	19
3.3	CÉLULAS SOLARES DE SEGUNDA GERAÇÃO	23
3.3.1	Células de Si amorfo.....	24
3.3.2	Células de CIGS	25
3.3.3	Células solares de CdTe.....	26
3.4	CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO.....	26
3.4.1	Células solares sensibilizadas com corante	27
3.4.2	Funcionamento da célula de Grätzel	28
3.4.3	Eletrodo de óxido metálico.....	31
3.4.4	Contra eletrodos	33
3.4.5	Corantes	35
3.5	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	36
3.5.1	Deposição de filmes pelo método de Combustão de Solução Aspergida.....	36
3.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	39
4.1.1	Deposição de filmes de ZnO e grafite por <i>screen printing</i>	40
4.1.2	Deposição de Filmes de ZnO por Combustão de Solução Aspergida	41
4.2	MONTAGEM DAS CÉLULAS	45
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	47
4.3.1	Determinação das fases obtidas no método de CSA	48
4.3.2	Análise microestrutural de topo e de morfologia dos filmes.....	48
4.3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS FILMES OBTIDOS POR <i>SCREEN PRINTING</i>	50
5.2	ANÁLISE ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS OBTIDAS POR <i>SCREEN PRINTING</i>	57

5.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL E FÍSICA DOS FILMES OBTIDOS POR CSA.....	64
6	CONCLUSÃO.....	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
	BIBLIOGRAFIA.....	78

1 INTRODUÇÃO

A crescente população mundial, combinada com o contínuo aumento dos índices socioeconômicos de países em desenvolvimento, tende a acelerar o aumento da demanda energética constatado com o passar dos anos. A geração de energia por meio de combustíveis fósseis contribui para o lançamento de gases do efeito estufa, sendo uma das principais causas do aquecimento global observado nas últimas décadas. Uma das chaves para a redução desta tendência é a diversificação da matriz energética mundial com a gradual substituição da energia gerada por fontes poluentes por energia gerada por fontes renováveis.

É previsto que a demanda de energia no Brasil atinja o triplo do patamar atual em 2050. A matriz energética brasileira é excepcionalmente renovável, devido ao uso difundido das centrais hidrelétricas. No entanto, o potencial para geração deste tipo de energia já foi bastante explorado, sendo necessário, portanto, a expansão do uso de fontes renováveis. Além disso, o país firmou o compromisso de reduzir em 37% as emissões de gás carbônico na atmosfera em relação às observadas em 2005, com data limite de 2025, pelo Acordo de Paris.

O Sol fornece à terra uma potência de 100.000 TW, o equivalente a quase 10.000 vezes a demanda mundial de energia. Isso significa que toda a necessidade energética do planeta poderia ser suprida se 0,1% da superfície terrestre estivesse coberta com dispositivos capazes de converter esta energia com 10% de eficiência. Uma das formas viáveis para atingir este objetivo é o emprego do efeito fotovoltaico.

Células fotovoltaicas são dispositivos que convertem a energia solar em elétrica. Suas principais vantagens são o baixo custo de manutenção, o funcionamento contínuo e a possibilidade de geração distribuída. Sua aplicação é limitada devido ao investimento inicial relativamente alto para a instalação, causado em parte pelo alto custo dos materiais. As gerações mais recentes das células buscam a redução desse custo por meio da utilização de materiais mais baratos e técnicas de produção mais simples.

Células solares sensibilizadas com corante despontaram nos anos 1990 como uma das alternativas mais promissoras para melhorar a relação custo-benefício de sistemas fotovoltaicos. Elas são formadas por um fotoânodo de óxido mesoporoso, um corante para captação da luz do Sol, um eletrólito contendo um par redox e um

contra eletrodo com potencial catalítico. Desde sua descoberta, diversos materiais e variadas técnicas de fabricação diferentes passaram a ser estudadas para esta aplicação, buscando balancear a eficiência de conversão da célula com o custo de produção.

Este trabalho trata da obtenção de filmes para aplicação em células solares sensibilizadas com corante. Os materiais selecionados para serem depositados são o óxido de zinco (ZnO) como fotoânodo e o grafite como contra eletrodo. Eles são escolhidos por serem materiais de custo inferior aos encontrados nas células tradicionais, mostrando um potencial de aplicação identificado na literatura.

Duas técnicas são empregadas na obtenção dos filmes. Primeiramente, a deposição por *screen printing*, largamente reportada na literatura e identificada como uma das metodologias de mais simples execução. Além de um dispersante comercial, um óleo essencial é utilizado para a formação da pasta precursora, de modo a avaliar seu potencial como substituto de mais baixo impacto ambiental. A segunda técnica empregada é a deposição por Combustão de Solução Aspergida, método desenvolvido recentemente que permite a formação de filmes finos e porosos, com uma grande quantidade de parâmetros operacionais que podem ser variados para alterar as propriedades do filme obtido. Esta técnica também se destaca pelo uso de materiais de baixo custo e pouco nocivos ao meio ambiente.

Os filmes são caracterizados quanto à fase formada e microestrutura. Visa-se obter o ZnO com elevada pureza, com uma baixa espessura do filme uma microestrutura com granulometria fina, poros reduzidos e distribuídos homogeneamente. Protótipos de células são montados e caracterizados eletroquimicamente, esperando obter circuitos equivalentes compatíveis com a literatura disponíveis para células solares, além de sistemas com a menor resistência possível.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é obter eletrodos que possam ser aplicados em células solares sensibilizadas por corante de baixo custo e impacto ambiental por meio dos métodos de deposição de filmes *screen printing* e Combustão de Solução Aspergida.

Objetivos específicos:

- Avaliar a aplicação de um óleo essencial como dispersante na pasta precursora no método de *screen printing*;
- Caracterizar a microestrutura dos filmes depositados;
- Reduzir a espessura dos filmes obtidos ao mais próximo possível dos resultados observados com técnicas tradicionais;
- Correlacionar a microestrutura dos filmes com os resultados eletroquímicos observados;
- Estabelecer o procedimento que leve à maior pureza possível do ZnO obtido por Combustão de Solução Aspergida;
- Identificar os parâmetros operacionais de deposição que mais influenciam na qualidade e na pureza do filme depositado por Combustão de Solução Aspergida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Células fotovoltaicas, também referidas como células solares, são dispositivos que, ao serem expostos a fontes luminosas, convertem parte da energia luminosa incidente em energia elétrica. Esta conversão é denominada *efeito fotovoltaico*, o qual foi descoberto pelo cientista francês Becquerel, em 1839. Becquerel utilizou uma solução de cloreto de prata (AgCl) em contato com eletrodos de platina (Pt) que, quando iluminada, gerava uma tensão.

Em 1883, Charles Fritts demonstra a possibilidade de se produzir um dispositivo sólido que apresente efeito fotovoltaico ao depositar uma fina camada de selênio (Se) sobre um substrato metálico e utilizar uma folha de ouro como contato. O interesse por dispositivos fotovoltaicos foi novamente despertado quase um século depois, quando cientistas do Bell Labs descobriram que diodos com junção p-n geravam tensão quando iluminados. A célula de silício (Si), produzida posteriormente por eles, possuía 6% de eficiência de conversão (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954). A partir desse desenvolvimento, diversos outros materiais passam a ser estudados, buscando um aumento da eficiência das células, bem como a redução dos custos de produção. Com a corrida espacial, durante os anos 1950 e 1960, as células solares encontram um nicho de utilização em satélites (LUQUE; HEGEDUS, 2003).

O progresso da indústria de semicondutores nas décadas seguintes trouxe várias inovações às células fotovoltaicas, incluindo novas configurações geométricas e o uso de placas de circuito impresso. As crises do petróleo dos anos 1970 trazem o interesse de muitas empresas do setor das energias de fontes fósseis para a tecnologia. Elliot Berman, da Exxon, consegue reduzir substancialmente o custo da produção de energia solar ao utilizar o silício policristalino, de menor custo de processamento do que o monocristalino, empregado na indústria eletrônica (PERLIN, 1999).

Nas décadas de 1980 e 1990, muitos países experimentam aplicações em larga escala de painéis fotovoltaicos, construindo fazendas solares na escala de MW de energia, de forma a reduzir o custo do pico da curva de demanda ou como um “gerador distribuído”, reduzindo as perdas de transmissão da rede (SHUGAR; HOFF, 1993). As

células de segunda geração, baseadas nas tecnologias de filmes finos, começam a ganhar espaço no mercado naquela época, assim como o desenvolvimento primeiros modelos de células de terceira geração (LUQUE; HEGEDUS, 2003).

O crescente foco em desenvolvimento de fontes renováveis de energia tem um reflexo bastante positivo no mercado fotovoltaico nos anos 2000. As diversas tecnologias disputam lugar no mercado, sendo o Si o material mais utilizado até hoje, seja em sua forma monocristalina, policristalina ou amorfa (FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS ISE, 2014). A capacidade global instalada cresceu exponencialmente nos últimos anos, sendo os 75 GW instalados em 2016 maiores do que toda a geração do ano de 2011, conforme visto na Figura 1. A China é atualmente o país com mais capacidade instalada, prevendo adicionar mais 100 GW até 2020 (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY, 2017).

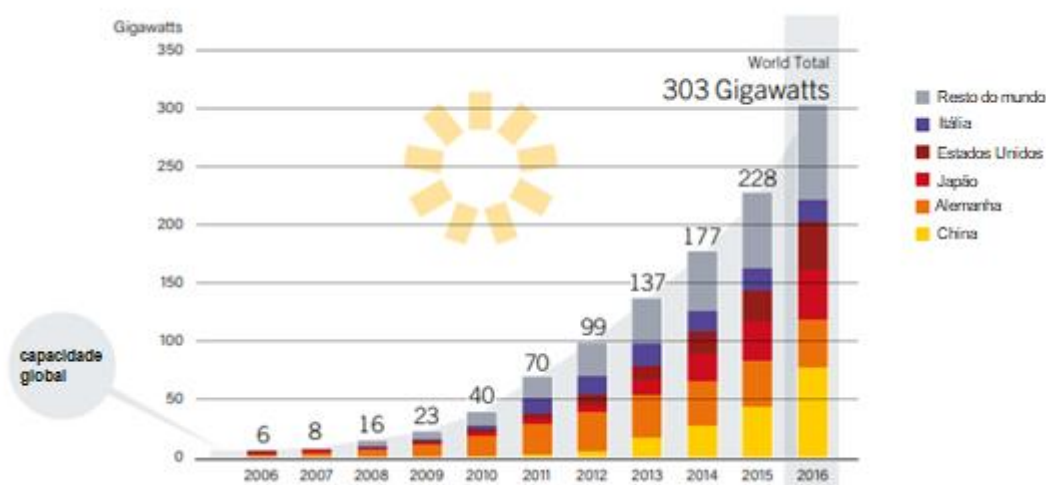


Figura 1 – Capacidade fotovoltaica instalada por ano e por país.

Fonte: (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY, 2017)

Atualmente, 1,5% da eletricidade consumida no mundo provém de fontes fotovoltaicas, correspondendo a aproximadamente 6% do total da energia renovável do planeta. O setor atrai um volume de investimentos similar ao da energia eólica, visto como o outro expoente das fontes renováveis, conforme visto na Figura 2 (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY, 2017). O custo por W gerado de energia tende a continuar diminuindo, de forma a competir com fontes tradicionais de geração de energia, conforme a Figura 3.

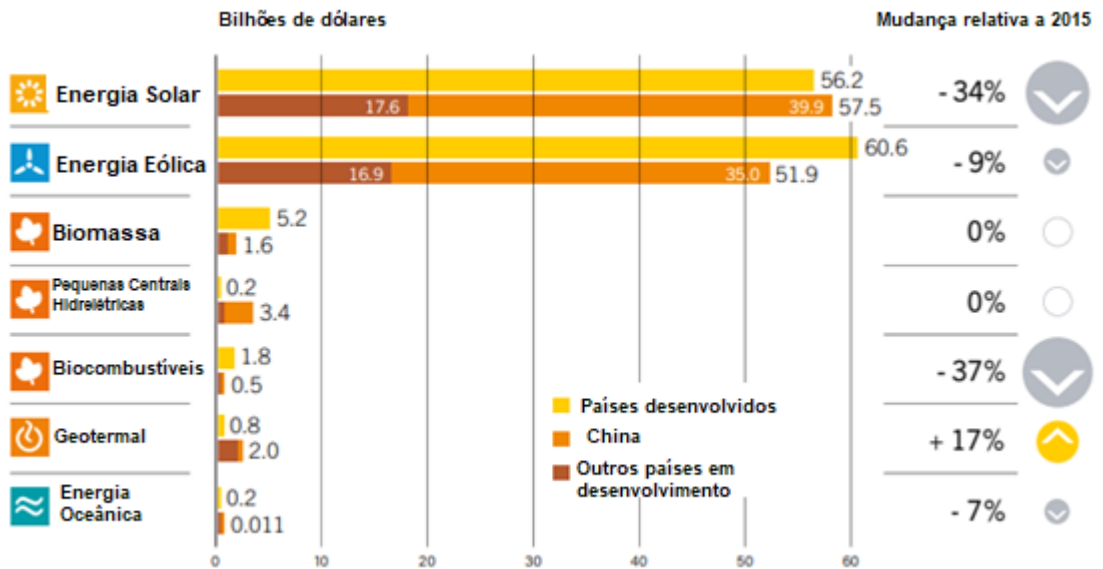


Figura 2 – Volume de investimentos nas diversas fontes de energia renovável em 2016.
 Fonte: (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY, 2017)

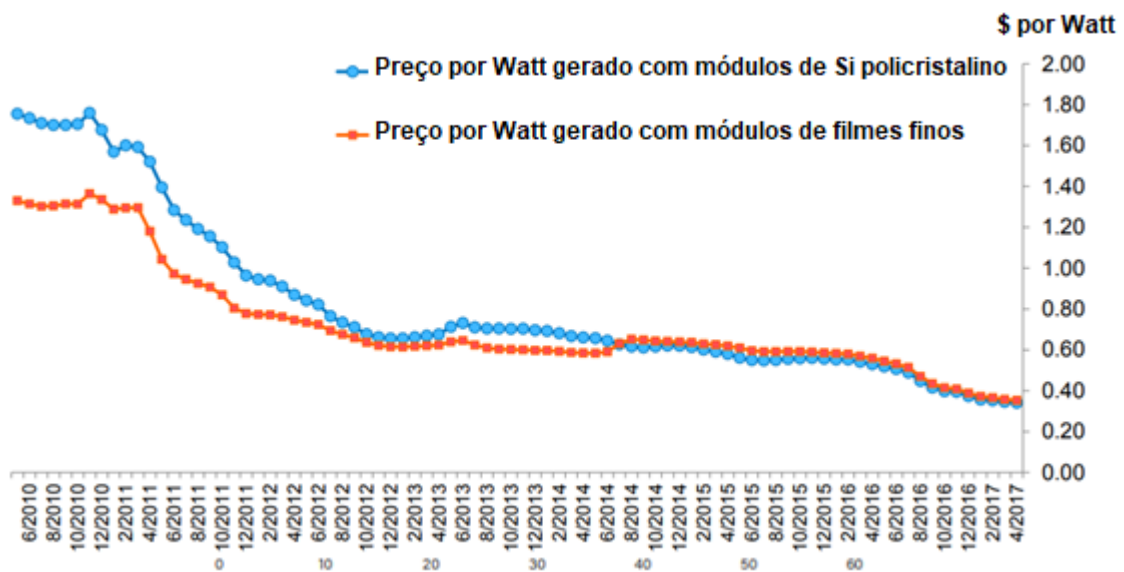


Figura 3 – Custo por W das duas tecnologias mais comuns em função do tempo.
 Fonte: (NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, 2017)

3.2 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PRIMEIRA GERAÇÃO

Os primeiros dispositivos fotovoltaicos desenvolvidos e comercializados são baseados em materiais semicondutores, notadamente o Si. O comportamento semicondutor é o que permite a absorção da luz do sol por estes dispositivos, pela existência da banda proibida entre banda de condução e banda de valência. Quando um fóton com energia igual ou superior ao valor da banda proibida incide sobre o

material, elétrons da banda de valência podem ser excitados até a banda de condução, deixando buracos na banda de valência e gerando os pares elétron-buraco, conforme visto na Figura 4.

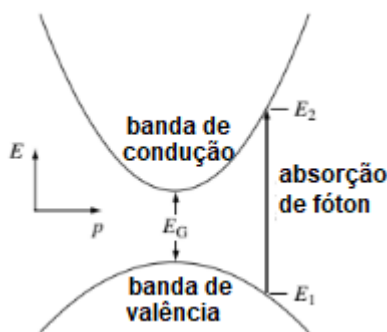


Figura 4 – Estrutura de bandas de um material semiconductor.
Fonte: (LUQUE; HEGEDUS, 2003).

Outro fator importante para o funcionamento dessas células é a chamada junção p-n. O Si é um elemento tetravalente com tendência a formar uma estrutura cristalina cúbica de face centrada semelhante à do diamante, com cada átomo de Si formando ligações covalentes com quatro átomos vizinhos.

Fazendo-se uma dopagem do Si com um elemento que tenha cinco elétrons na camada de valência, como, por exemplo, o fósforo (P), uma mudança no comportamento elétrico do material é desencadeada. Um átomo do dopante formará quatro ligações covalentes com átomos de Si, sobrando, portanto, um elétron que não se liga com nenhum outro átomo. Este elétron é tão fracamente ligado ao átomo de P que mesmo a temperatura ambiente ele tende a comportar-se como um elétron livre na estrutura cristalina. Esse processo é chamado dopagem tipo n por introduzir portadores de carga negativa no material.

Similarmente, quando uma dopagem do Si é feita com um elemento que tenha três elétrons na camada de valência, como por exemplo o boro (B), esta é denominada dopagem tipo p. Neste caso, cada átomo do elemento dopante é capaz de fazer somente três ligações covalentes com átomos vizinhos do Si, existindo, portanto, uma vacância eletrônica. À temperatura ambiente, a energia térmica do material é suficiente para que um elétron próximo se combine com esta vacância. Esta recombinação pode ocorrer sucessivamente, gerando um movimento que pode ser interpretado como cargas negativas preenchendo as vacâncias (ou buracos) ou simplesmente um movimento de uma carga positiva na posição contrária.

Quando uma região com dopagem tipo p está em contato com uma região com dopagem tipo n, observa-se a formação de uma junção p-n. Como existe um desequilíbrio da quantidade de elétrons e vacâncias livres entre as duas regiões, há um movimento de difusão de forma a reestabelecer o equilíbrio químico dentro do material. Os elétrons que fluem do lado com dopagem n para o lado com dopagem p deixam átomos de P com carga negativa na primeira região, assim como as vacâncias que fluem no sentido contrário deixam átomos de B com carga positiva na segunda região (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961).

Os íons da fronteira entre as duas regiões formam um campo elétrico que age nela, de sentido contrário à corrente de difusão. Este processo pode ser visualizado no esquema da Figura 5.

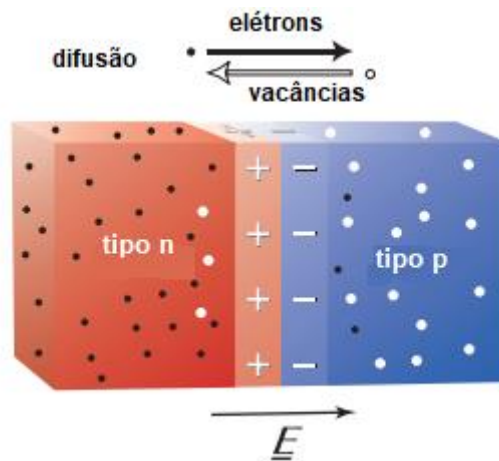


Figura 5 – Visão esquemática da junção p-n mostrando a tendência de difusão de elétrons e vacâncias e o campo elétrico gerado pela diferença de carga das duas regiões.
Fonte: SPROUL, 2016.

Quando o campo elétrico e a difusão entram em equilíbrio, o fluxo de elétrons e vacâncias entre as duas regiões é nulo. Na fronteira entre as duas regiões surge a chamada *região de depleção* (Figura 6), fundamental para o funcionamento tanto das células solares quanto dos diodos e dos transistores. Esta região dispõe de uma quantidade relativamente pequena de portadores de carga livres, sendo altamente resistiva e comportando-se como um material isolante, mas altamente suscetível à influência de correntes externas.

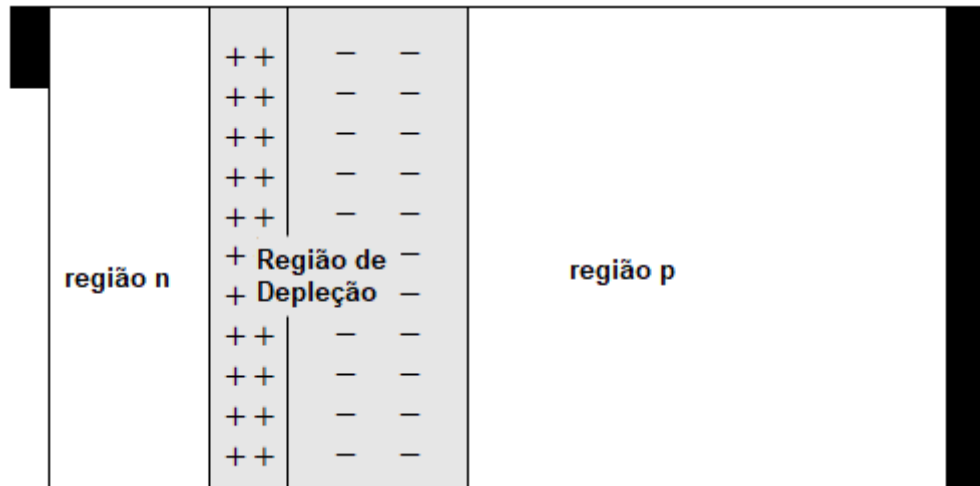


Figura 6 – Esquema mostrando a região de depleção em um material com junção p-n.
 Fonte: SPROUL, 2016.

No caso do Si com uma junção p-n, quando exposto a luz com energia suficiente para arrancar um elétron da sua banda de valência, esta excitação causará também a formação de uma vacância. Este par de portadores de carga é atraído para lados opostos da região de depleção em decorrência do campo elétrico intrínseco a ela, gerando, assim, uma corrente de deriva que pode ser coletada nos contatos elétricos presentes nas superfícies da célula solar.

A susceptibilidade de um material semiconductor de ter um de seus elétrons excitados até a banda de condução pela luz solar é então um fator determinante para avaliar sua aplicabilidade em uma célula solar. Esse fator foi estudado por Shockley e Queisser (1961), que determinaram o limite teórico de eficiência de conversão para cada valor de *band gap* de um semiconductor, conforme visto na Figura 7.

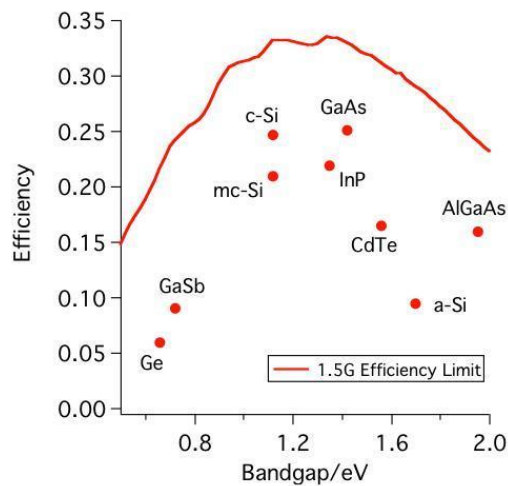


Figura 7 – Limite de eficiência de Shockley-Queisser em função do *bandgap*, pontos representando eficiência máxima obtida com determinado material.
 Fonte: SOLAR ENERGY GROUP - UNIVERSITY OF SYDNEY.

3.3 CÉLULAS SOLARES DE SEGUNDA GERAÇÃO

Os dispositivos denominados células solares de segunda geração se apresentam como uma alternativa às células de primeira geração que utilizam o Si cristalino. Os *wafers* utilizados no processamento destes dispositivos devem ser relativamente espessos, tanto pela fragilidade do material quanto pelo seu *band gap* indireto, que exige uma espessura maior do material para que a absorção da luz incidente seja efetiva. Já os materiais utilizados nas células de segunda geração apresentam *band gap* direto, permitindo que a espessura do dispositivo seja consideravelmente reduzida (SHAH et al., 1999).

As primeiras células de segunda geração foram desenvolvidas na década de 1970, buscando-se uma utilização reduzida dos materiais que constituem o dispositivo por meio das tecnologias de filmes finos desenvolvidas na época, o que faz com que essas células também sejam denominadas *thin film solar cells*. As eficiências de conversão de energia foram aumentando com o passar dos anos e atualmente são comparáveis às das células solares de primeira geração. Os três materiais mais utilizados são o Si amorfo (ou a-Si), o CdTe e o CIGS (TAESOO; ABASIFREKE, 2017).

3.3.1 Células de Si amorfo

A primeira célula utilizando o Si amorfo foi desenvolvida em 1976, apresentando uma eficiência de conversão de apenas 2,4%, mas suscitando interesse pela utilização de pouco material para sua fabricação. (CARLSON; WRONSKI, 1976). As limitações do material se dão pela baixa distância de difusão dos portadores de carga, dada pela inexistência de ordem estrutural do material amorfo, bem como a existência de ligações pendentes, ou *dangling bonds* (SHAH et al., 1999).

A hidrogenação do Si amorfo é apresentada em 1982 por Tawada (TAWADA et al., 1982). Esta reduz a presença de ligações pendentes e aumenta consideravelmente a eficiência do dispositivo. A partir da década de 1990, os trabalhos se focam em multijunções, buscando combater a baixa eficiência de conversão ao utilizar múltiplos materiais “empilhados” para aumentar a faixa de energias absorvida., conforme visto na Figura 8 (TAESOO; ABASIFREKE, 2017).

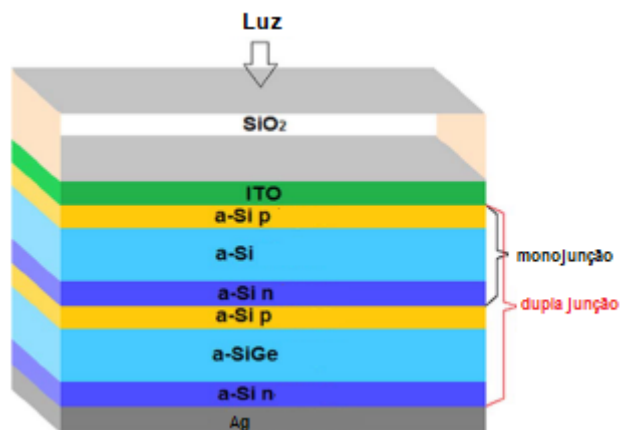


Figura 8 – Esquema de uma célula de dupla junção.
Fonte: TAESOO; ABASIFREKE, 2017.

Estas células não encontraram muito espaço no mercado para geração de energia em grande escala, mas ocupam um nicho como fornecedores de energia para dispositivos que necessitam de baixa densidade de corrente, como calculadoras e relógios (LUQUE; HEGEDUS, 2003).

3.3.2 Células de CIGS

O material principal das CIGS é o $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$. A primeira célula foi desenvolvida por Kazmerski, White e Morgan, em 1976, apresentando eficiência de 5% de conversão fotovoltaica. O material inicialmente utilizado era o CuInSe_2 , sendo depositado por evaporação.

A técnica de coevaporação utilizada pela Boeing (MICKELSEN; CHEN, 1981) em substratos cerâmicos com um eletrodo de molibdênio (Mo) permitiu a fabricação de uma célula com eficiência fotovoltaica de 9,4%. Além do CuInSe_2 , o dispositivo tinha duas camadas de sulfeto de cádmio (CdS), uma delas dopada com índio (In), que servia como o principal disseminador da corrente.

Dentre os principais avanços desses dispositivos, pode-se destacar a introdução de gálio (Ga) na matriz de CuInSe_2 , a qual permitiu o aumento do *band gap* para uma faixa de maior eficiência de conversão (CHEN et al., 1987), assim como a inclusão de uma camada fina de ZnO para condução da corrente (POTTER, 1986).

Estas células atraem bastante interesse atualmente, com várias empresas desenvolvendo produtos com elevadas eficiências de conversão, inclusive com a utilização de substratos flexíveis (TAESOO; ABASIFREKE, 2017). A maior eficiência obtida até hoje é de 22,6%, por uma célula laboratorial do ZSW (OSBORNE, 2016).

Uma célula típica pode ser visualizada na Figura 9.

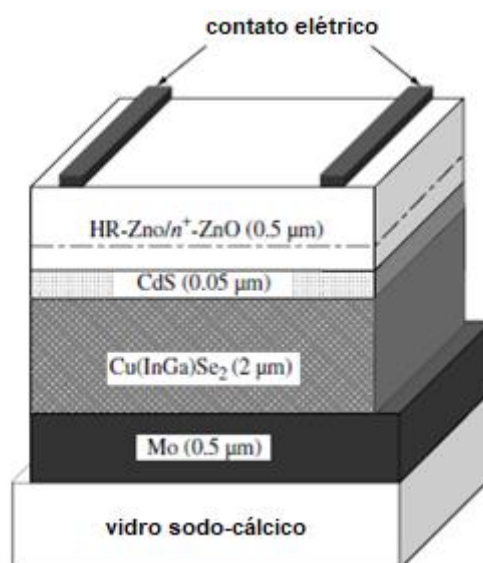


Figura 9 – Estrutura típica de uma célula CIGS.
Fonte: LUQUE; HEGEDUS, 2003.

3.3.3 Células solares de CdTe

O telureto de cádmio (CdTe) foi identificado como um material de potencial para aplicação fotovoltaica ainda na década de 1960 por apresentar um *band gap* direto com um valor próximo ao ideal calculado por Shockley e Queisser (1961). A primeira célula com este material foi desenvolvida por Bonnet e Rabenhorst (1972), apresentando eficiência fotovoltaica de 6%. O processo de fabricação envolvia a deposição física de vapor do CdTe e evaporação de CdS com alto vácuo.

Atualmente, a empresa líder desta tecnologia é a First Solar, que já produz módulos com 21% de eficiência em processo contínuo. A deposição dos elementos é feita por coevaporação, sendo realizada após o processo de *vapor transport deposition* do CdS, que segue sendo utilizado como material de “janela”. Uma célula típica produzida pela First Solar pode ser visualizada na Figura 10. A grande ressalva quanto à produção destes dispositivos é a utilização do Cd, um elemento tóxico.

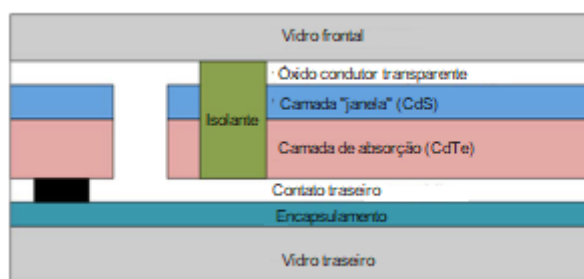


Figura 10 – Célula de CdTe da empresa First Solar.
Fonte: TAESOO; ABASIFREKE, 2017.

3.4 CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO

A terceira geração de células fotovoltaicas é formada por dispositivos que se encontram em desenvolvimento acelerado, mas que ainda não encontraram muito espaço em aplicações industriais. As tecnologias aplicadas são bastante distintas, mas o objetivo comum entre todas é a redução do custo do Watt gerado para valores competitivos com as fontes de geração de energia tradicionais, utilização de técnicas de deposição de filmes finos similares às da segunda geração e emprego de materiais não tóxicos de disponibilidade apropriada para aplicações em grande escala (CONIBEER, 2007).

Algumas dessas tecnologias visam atingir eficiências de conversão superiores àquelas impostas pelo limite de Shockley-Queisser, seja pelo emprego de *quantum dots*, células *tandem* de multijunção, concentradores de luz ou células do estilo *hot carrier*, as quais são capazes de absorver energias bastante superiores ao *band gap* tradicional antes do processo de termalização dos portadores (WÜRFEL, 1997). A Figura 11 demonstra uma comparação entre as três gerações de células fotovoltaicas, mostrando como as células de terceira geração podem ter um custo relativo inferior às outras duas gerações, explorando eficiências próximas ao limite termodinâmico com custos de produção pouco superior ao das células de segunda geração.

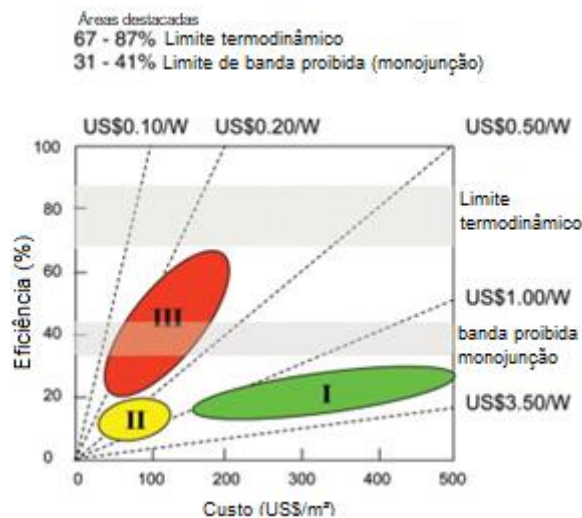


Figura 11 – Representação do custo de produção x eficiência de conversão estimada para cada geração de células fotovoltaicas.
 Fonte: CONIBEER, 2007.

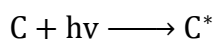
3.4.1 Células solares sensibilizadas com corante

As células solares sensibilizadas com corante, comumente abreviadas como DSSC (do inglês *dye-sensitized solar cells*), são dispositivos de terceira geração fotovoltaica, tendo sido concebidos por Grätzel e O'Regan em 1991, também chamados de células de Grätzel. A concepção dessas células foi revolucionária por permitir a utilização de um filme mesoporoso de material cerâmico de relativo fácil processamento em substituição ao paradigma de materiais semicondutores de altíssima pureza com pouquíssimos defeitos cristalinos e interfaces. O óxido de titânio (TiO₂), material empregado na primeira célula, absorve naturalmente uma porção muito pequena do espectro solar. Ele deve, portanto, ser sensibilizado com o uso de

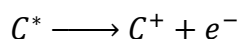
um corante, que é responsável pela captação dos fótons incidentes da luz solar (HAGFELDT et al, 2010). A célula original de Grätzel utiliza um corante complexo com rutênio (Ru), um eletrólito líquido com o par redox I^- e I_3^- e a platina como contra eletrodo. Tanto a Pt como o TiO_2 são depositados em substratos de óxidos condutores transparentes, no caso o ITO (óxido de estanho dopado com índio). (GRÄTZEL; O'REGAN, 1991). Com o passar dos anos, centenas de materiais foram estudados para substituir cada um dos componentes da célula, o que será detalhado mais à frente nesta seção.

3.4.2 Funcionamento da célula de Grätzel

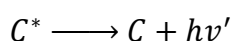
O mecanismo de funcionamento da célula apresentada por Grätzel pode ser decomposto em uma série de reações, inter-relacionando os componentes do dispositivo. A primeira reação é a excitação das moléculas do corante pela energia incidente da luz do sol, passando ao estado excitado C^* .



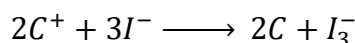
Esta molécula de corante adsorvida no TiO_2 pode, então, injetar um elétron na banda de condução do TiO_2 , ficando no estado oxidado.



Uma reação concorrente à injeção do elétron no TiO_2 é o decaimento da molécula de corante para seu estado fundamental pela emissão de um fóton.



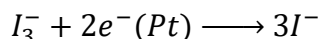
O elétron que é injetado na banda de condução do TiO_2 percola entre as partículas do filme e se difunde até o TCO (óxido transparente condutor), sendo coletado pelo circuito externo. O corante em seu estado oxidado fica suscetível à reação de redução pelo íon I^- do eletrólito, que reduz para I_3^- , regenerando, então, o corante.



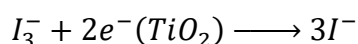
Além disso, existe uma reação concorrente à regeneração do corante. Esta consiste na recombinação do elétron que foi injetado na banda de condução do TiO_2 com a molécula do corante em seu estado excitado. Neste caso, não há coleta de energia pelo circuito externo, reduzindo o rendimento da célula (HAGFELDT et al., 2010).



Completando o ciclo, o I_3^- é regenerado pelos elétrons advindos do circuito externo, que chegam no contra eletrodo de platina (Pt).



Esta reação também possui uma reação de recombinação concorrente, na qual os elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 regeneram o triiodeto. Da mesma forma, caso a cinética se mostre desfavorável, o rendimento da célula fica comprometido.



O ciclo detalhado das reações envolvidas na célula de Grätzel se encontra na Figura 12 (COUTINHO, 2014). Nela pode-se visualizar a relação entre os níveis de energia dos componentes da célula. As reações desejadas estão mostradas com setas verdes (0, 2, 3 e 4), enquanto as reações concorrentes, como o decaimento e as possíveis recombinações das moléculas de corante, são representadas por setas vermelhas (1, 5 e 6).

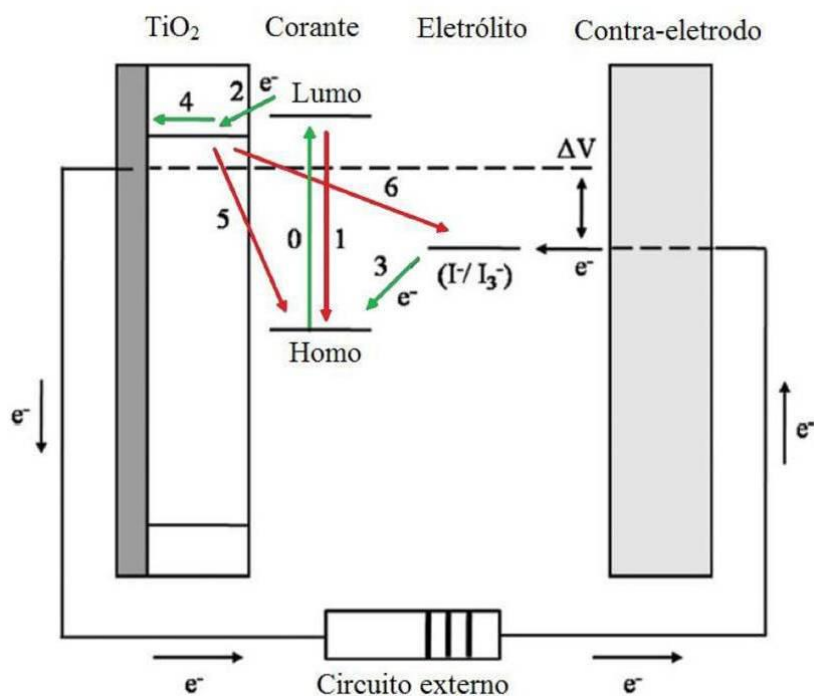


Figura 12 – Diagrama de níveis de energia de uma célula de Grätzel. Os processos de transferência eletrônica são representados por números.

Fonte: COUTINHO, 2014.

A Figura 13 mostra as escalas de tempo típicas para cada uma das reações abordadas anteriormente em DSSC's de ponta. Pode-se observar que, em um sistema equilibrado, as reações desejáveis ocorrem em intervalos de tempo menores do que suas concorrentes, contribuindo para o funcionamento adequado da célula.

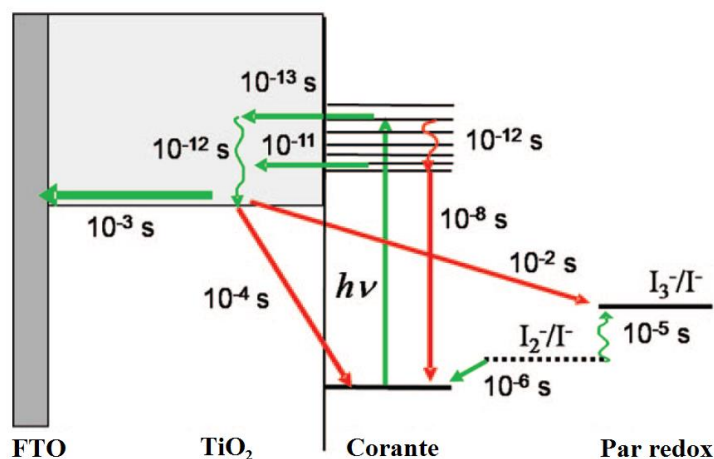


Figura 13 – Escala de tempo das reações de transferência de elétrons de uma célula de Grätzel com corante de Ru e eletrólito iodeto/triiodeto. Fonte: COUTINHO, 2014.

A Tabela 1 mostra um resumo das reações abordadas, bem como a escala de tempo de cada uma delas. Os materiais utilizados em cada um dos componentes da célula são de suma importância para que a cinética esteja em favor das reações desejadas, portanto a seção a seguir tratará deste assunto.

No	Reação	Descrição	Tempo
0	$C + h\nu \longrightarrow C^*$	Excitação do corante	-
1	$C^* \longrightarrow C + h\nu'$	Decaimento do corante	$10^{-8}s$
2	$C^* \longrightarrow C^+ + e^-$	Injeção de carga no TiO_2	$10^{-12}s$
3	$2C + 3I^- \longrightarrow 2C + I_3^-$	Regeneração do corante pelo eletrólito	$10^{-6}s$
4	$I_3^- + 2e^-(Pt) \longrightarrow 3I^-$	Regeneração do eletrólito	$10^{-3}s$
5	$C + e^-(TiO_2) \longrightarrow C$	Recombinação do corante	$10^{-4}s$
6	$I_3^- + 2e^-(TiO_2) \longrightarrow 3I_3^-$	Recombinação do eletrólito	$10^{-2}s$

Tabela 1 – Lista de reações de transferência de carga de uma célula de Grätzel. Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.3 Eletrodo de óxido metálico

Desde quando a primeira célula solar sensibilizada com corante foi mostrada por Grätzel, um dos fatores determinantes para o bom rendimento do dispositivo é o uso de um óxido mesoporoso, o qual apresenta uma área superficial elevada e suporta a monocamada do corante. O TiO_2 foi utilizado por Grätzel e é até hoje o material utilizado nas células que apresentam melhores eficiências de conversão. Outros materiais com resultados expressivos são o ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , SrTiO_3 e Zn_2SnO_4 (HARA et al., 2000).

De forma geral, as propriedades desejadas para esse componente são:

- Elevada área superficial, para otimizar o contato com o corante;
- Tamanho de poro adequado para permitir a difusão do corante e do eletrólito;
- Afinidade para transferência de elétrons do corante para o circuito externo;
- Estabilidade química sob a luz do sol;
- Boa condutividade eletrônica;
- Nível de energia da banda de condução próximo do corante utilizado.

O TiO_2 costuma ser usado na estrutura de anatase devido à maior energia de banda proibida (3,2 eV contra 3,0 eV do rutilo) e nível de Fermi (E_f) mais elevado, que leva a maiores densidades energéticas na célula finalizada. A técnica mais comum de obtenção deste material é o método hidrotermal (PAVASUPREE et al., 2008), o qual consiste da hidrólise de um precursor de Ti, geralmente isopropóxido de titânio, com catálise ácida ou básica, com crescimento e cristalização hidrotermal do TiO_2 nanométrico. A deposição desses pós é feita frequentemente por *screen printing* e técnicas similares.

O eletrodo de TiO_2 usado em células avançadas consiste em diversas camadas do material, de forma a otimizar seu desempenho, aumentando a absorção de luz e o transporte de cargas, enquanto a recombinação de cargas é minimizada. A arquitetura pode consistir de:

- a) Uma camada de “bloqueio” fina (~50 nm) depositada sobre o FTO para prevenir o contato do par redox contido no eletrólito com o FTO. Esta camada é tipicamente obtida por spray pirólise ou *sputtering* (ITO et al., 2005);
- b) Uma camada absorvedora de luz de aproximadamente 10 μm de TiO_2 mesoporoso, com tamanho de partícula nanométrico, tendo, portanto, alta área

superficial para adsorção do corante e um bom transporte de elétrons até o substrato;

- c) Uma camada de espalhamento de luz sobre o filme mesoporoso de aproximadamente 3 μm de TiO_2 com tamanho de partícula de 400 nm;
- d) Uma camada ultrafina (~ 1 nm) de TiO_2 que é formada por meio de um procedimento efetuado com TiCl_4 por deposição de banho químico seguido de tratamento térmico (NAZEERUDDIN et al., 1993). Dessa forma, forma-se uma camada de altíssima pureza que favorece a adsorção do corante devido à elevada rugosidade superficial.

Além dos filmes mesoporosos, nanoestruturas de TiO_2 e outros materiais semicondutores têm sido estudados nos últimos anos como alternativas que apresentam maior condutividade eletrônica e menor susceptibilidade de recombinação do corante. Nanofios e nanotubos são as principais estruturas, com um foco no aumento da área superficial ativa destas por meio da manipulação de sua geometria (AHMAD; PANDEY; RAHIM, 2017).

O ZnO vem sendo largamente estudado como fotoânodo desde os primórdios das células solares sensibilizadas com corante. Comparado ao TiO_2 , esse material apresenta intervalo de banda proibida (3,2 eV para o TiO_2 e 3,3 eV para o ZnO) e limite de banda de condução bastante similares e apresenta maior condutividade eletrônica, o que favorece sua utilização. Além disso, o ZnO é um material de mais baixo custo, geralmente obtido a partir de precursores baratos e de fácil manipulação, contrastando com os precursores tipicamente utilizados para obtenção do TiO_2 . Em contrapartida, o ZnO é um material anfótero, tendo, portanto, estabilidade química bastante inferior à do TiO_2 , sendo dissolvido tanto por ácidos quanto por bases (VITTAL; HO, 2017).

As células com eletrodo de ZnO não atingem eficiências de conversão tão elevadas devido, primariamente, a sua instabilidade química. O ZnO pode ser dissolvido em Zn^{+2} pelos corantes tipicamente ácidos empregados nas células, levando à posterior formação de agregados entre Zn^{+2} e moléculas de corante, os quais acabam bloqueando o processo de injeção de elétrons no semicondutor (HORIUCHI et al., 2003). Uma das soluções para este problema é a utilização do ZnO em estruturas núcleo-casca, com outros materiais cerâmicos como SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 (LAW et al., 2006) servindo como proteção para evitar a formação de tais agregados.

Outras estratégias para aumentar a eficiência das células de ZnO incluem produzir fotoeletrodos com novas arquiteturas, inibir as reações de recombinação entre os elétrons injetados e as espécies redox e desenvolver novos corantes de maior compatibilidade com o óxido escolhido.

A facilidade de síntese do ZnO permite a obtenção de microestruturas bastante variadas que são estudadas para aplicação em células fotovoltaicas. De forma geral, busca-se uma elevada razão área/volume, providenciando uma adsorção alta do corante no eletrodo e, por consequência, aumentando a eficiência de coleta de luz da célula. Filmes mesoporosos apresentam contornos de grão e outros defeitos que favorecem as reações de recombinação. Estruturas como nanobarras facilitam o transporte de elétrons ao fornecer um caminho direto para estes (VITTAL; HO, 2017).

Entre as microestruturas utilizadas para células de ZnO destacam-se as nanobarras, as nanoplacas, as nanoflores, as microesferas e os nanocones. As técnicas de síntese e/ou deposição são igualmente diversas, podendo-se citar o sol-gel, a síntese de estado sólido, a deposição química em fase vapor, a deposição física em fase vapor, a evaporação térmica, o *electrospinning*, o *sputtering*, o *screen printing* e o *doctor blading*, entre outros.

3.4.4 Contra eletrodos

O material que permite atingir o melhor desempenho quando empregado como contra eletrodo nas células sensibilizadas com corante é a platina, usada originalmente por Grätzel e O'Regan (1991). Uma fina camada deste material é suficiente para agir como catalisador do eletrólito (tipicamente de iodo) e reduzir exponencialmente a resistência de transferência de carga do vidro condutor sobre o qual ela é depositada. Técnicas usadas para a obtenção da camada catalítica de platina incluem eletrodeposição, spray pirólise, *sputtering* e deposição em fase vapor. Camadas finas o bastante para manterem a célula transparente são suficientes para reduzir a resistência de transferência de carga para a ordem de $1 \Omega/\text{cm}^2$ (HAGFELDT et al., 2010).

O principal obstáculo para que células utilizando platina sejam fabricadas em massa é o elevado preço do material, que tem reservas bastante concentradas (principalmente na África do Sul) e apresenta um custo de extração até quatro ordens

de magnitude maior do que metais tradicionais como cobre e zinco (ALONSO; FIELD; KIRCHAIN, 2012).

Dessa forma, busca-se substituir a platina por materiais mais baratos que ainda apresentem atividade catalítica razoável e estabilidade química no eletrólito aplicado. As alternativas mais estudadas até hoje são os materiais baseados no carbono. Por serem derivados de um dos materiais mais abundantes da Terra, apresentam o custo reduzido como principal vantagem, além de serem, de forma geral, pouco danosos ao meio ambiente. A substituição da platina por uma mistura de negro de fumo e grafite foi testada por Kay e Grätzel, em 1996, numa tentativa de baratear e simplificar a produção de células sensibilizadas com corante, mostrando uma eficiência de conversão de 6,7%.

Tanto o negro de fumo quanto o carbono mesoporoso são materiais atrativos por apresentarem elevada área superficial relativa a seu volume, alta condutividade e funcionarem como catalisadores do par redox $I^-/I^{\cdot 3}$. A espessura do filme é fator decisivo no desempenho do contra eletrodo, como demonstrado por Murakami (MURAKAMI et al., 2006). A menor resistência de transferência de carga foi observada para camadas da ordem de uma dezena de microns de espessura.

O grafeno também aparece em evidência desde sua descoberta, em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), como um material com potencial para substituir a platina como contra eletrodo, por apresentar altíssima área superficial específica, alta mobilidade de portadores de carga e transparência ótica elevada (THOMAS et al., 2014). Grafeno produzido por meio de esfoliação oxidativa foi usado por ZHANG et al. (2011), obtendo eficiência de conversão de 6,8% com uma resistência de transferência de carga relativamente baixa, o que indica uma boa eficiência catalítica do contra eletrodo.

O grafeno também é empregado como componente de materiais compósitos para esta aplicação. Contra eletrodos de grafeno-polímero (geralmente PANI e PEDOT) (WANG et al., 2009), grafeno-metal (Ni e Co) (DOU et al., 2011) e grafeno-carbono (CHOI et al., 2011) foram desenvolvidos, demonstrando propriedades catalíticas apropriadas para a aplicação.

3.4.5 Corantes

As propriedades desejadas dos corantes a serem empregados em células de Grätzel são:

- a) Espectro de absorção que cubra parte considerável da região visível, bem como o infravermelho-próximo;
- b) Presença de grupos volumosos (-COOH, -H₂PO₃, -SO₃H) que ancorem o corante à superfície do semicondutor;
- c) Níveis energéticos compatíveis com os materiais utilizados nos outros componentes da célula;
- d) Estrutura molecular que impeça que ocorra agregação excessiva de moléculas do corante;
- e) Fotoestabilidade, bem como estabilidade química do eletrólito empregado e estabilidade térmica na temperatura de aplicação.

Os primeiros corantes a serem incorporados com sucesso nas células de Grätzel foram os baseados em complexos metálicos, em particular os que utilizam Ru como metal base. Estes apresentam uma faixa de absorção satisfatória da luz visível e proporcionam um desempenho fotovoltaico adequado. A absorção da luz é regida por um processo de transferência de carga entre o metal central e os ligantes do complexo. Dessa forma, a substituição de um desses grupos tende a alterar as propriedades eletroquímicas do corante, com efeito no desempenho fotovoltaico da célula. Os corantes de rutênio mais comumente empregados são o N3 e o N719 (também conhecido como “corante negro” ou *black dye*) (HAGFELDT et al., 2010). Outros complexos metálicos são estudados como alternativas ao rutênio, baseados em Os, Re, Fe, Pt, Cu, entre outros.

Corantes totalmente orgânicos são vistos como uma alternativa aos complexos metálicos, especialmente aos baseados em rutênio, que é um metal cuja disponibilidade é bastante limitada. Corantes orgânicos baseados em cumarina e indolina demonstram desempenho comparável aos corantes mais tradicionais (KHAN et al., 2017).

Corantes retirados de fontes naturais também são estudados, embora, em geral, apresentem uma eficiência de coleta de luz bastante inferior aos corantes sintetizados. Como contrapartida, a facilidade de obtenção, o baixo custo e a

abundância desses recursos são significativos para a fabricação de células de bom custo-benefício. As classes mais promissoras de corantes naturais são os flavonoides e os carotenoides (SUGATHAN; JOHN; SUDHAKAR, 2015).

As células que utilizam ZnO como fotoânodo geralmente utilizam corantes orgânicos, já que o óxido é relativamente alcalino e os íons Zn^{+2} são atacados pelos metais contidos nos corantes complexos. Dessa forma, corantes menos ácidos tendem a ser empregados nesses dispositivos (VITTAL; HO, 2017).

3.5 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Conforme mencionado nas seções anteriores, diversas técnicas são empregadas na obtenção dos filmes finos que são utilizados como eletrodos nas células de Grätzel. Podem-se destacar como opções de baixo custo e simples o *dip coating*, o *screen printing* e a deposição em fase vapor. Uma alternativa considerada neste trabalho é a técnica de Combustão de Solução Aspergida, detalhada a seguir.

3.5.1 Deposição de filmes pelo método de Combustão de Solução Aspergida

O método de Combustão de Solução Aspergida é uma técnica desenvolvida por Tarragó (2017a) que permite a obtenção de filmes finos de material cerâmico com alta porosidade e área superficial em substratos cerâmicos ou metálicos. O substrato é colocado sobre uma placa aquecida e submetido a um processo de aspensão por meio de um aerógrafo fixado em posição vertical por um aparato. A solução precursora inserida no aerógrafo é baseada no processo de síntese por combustão, contendo, portanto, combustível, reagente redutor e compostos precursores do material cerâmico a ser obtido, reagentes oxidantes.

Durante o trajeto até a superfície do substrato, ocorre a evaporação do solvente das gotículas aspergidas da solução precursora, causando a complexação da solução. Cada gotícula que entra em contato com o substrato pode então ser um sítio reativo para uma reação de combustão local. A liberação de energia desse processo reativo auxilia na aderência dos filmes ao substrato, enquanto a liberação de gases influencia a microestrutura do filme obtido. Um posterior tratamento térmico de calcinação é responsável pela cristalização complementar do filme.

Uma grande quantidade de parâmetros pode ser variada para a otimização do processo. Estes são listados na Tabela 2, categorizados entre parâmetros relacionados à solução precursora e parâmetros relacionados ao aparato de deposição.

Grupo	Parâmetro
<i>Solução precursora</i>	Composição do material depositado
	Tipo de combustível
	Quantidade de combustível
	Diluição da solução
<i>Aparato de deposição</i>	Vazão de solução
	Volume de solução
	Distância do bico do aerógrafo
	Temperatura do substrato
	Pressão de ar

Tabela 2 – Parâmetros que podem ser variados no método de CSA.
 Fonte: TARRAGÓ, 2017b.

O método foi utilizado na fabricação de células a combustível de óxido sólido (SOFC), sendo possível obter todos os componentes da célula por esta técnica (TARRAGÓ, 2017b; CRUZ, 2017). Esta apresenta-se, então, como alternativa para obtenção de filmes finos cerâmicos em substratos metálicos ou cerâmicos.

3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante a realização da presente revisão bibliográfica pôde-se constatar diversas tendências no campo das células solares de terceira geração. Com o objetivo de produção de uma célula de baixo custo empregando materiais de fácil obtenção, a metodologia desenvolvida a seguir foi embasada na busca por técnicas de simples execução que produzam os componentes necessários para a montagem de uma

célula de Grätzel. Busca-se assim um compromisso entre o custo de manufatura da célula e o desempenho apresentado por ela.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada para o desenvolvimento deste trabalho, mostrando os processos empregados para a montagem das células e para a caracterização dos filmes finos e das células produzidas está ilustrada na Figura 14. Dois processos de deposição de filmes finos foram empregados para obtenção dos eletrodos. Os filmes obtidos por ambas as técnicas são caracterizados por MEV, enquanto apenas os filmes obtidos por Combustão de Solução Aspergida são caracterizados por DRX, para verificar a obtenção da fase desejada. Após a montagem das células, estas são caracterizadas por EIS.

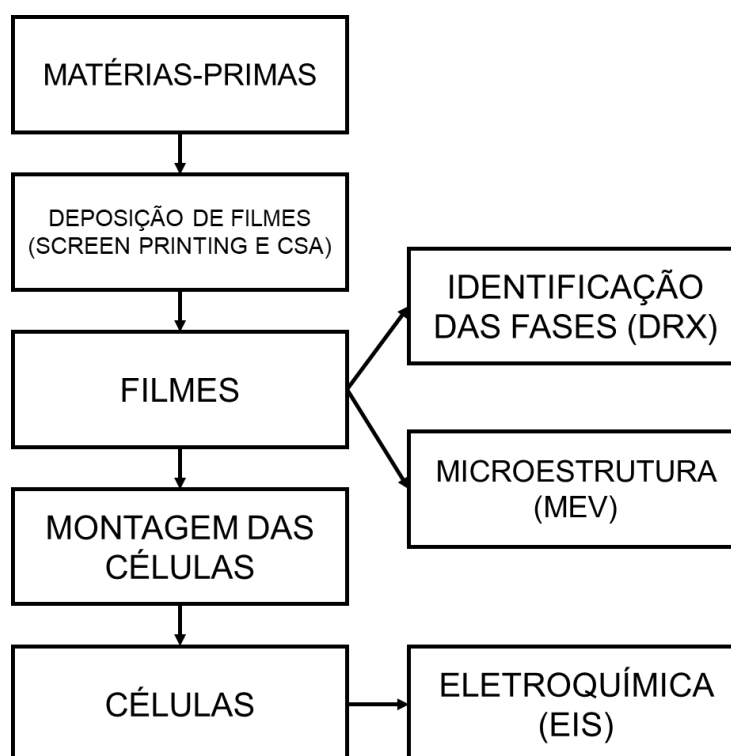


Figura 14 – Fluxograma detalhando materiais, processos e caracterizações realizados no trabalho.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Dois métodos diferentes foram empregados para a deposição dos filmes finos estudados neste trabalho. O método de *screen printing* foi selecionado pela sua relativa simplicidade e por ser largamente empregado na literatura para a confecção tanto do fotoânodo quanto do contra eletrodo de células de Grätzel. Já a Combustão de Solução Aspergida foi selecionada pelo potencial identificado na técnica nos

trabalhos anteriores, permitindo o ajuste das propriedades microestruturais do filme a partir da alteração dos parâmetros operacionais. Os substratos utilizados para a deposição são lâminas de vidro revestidas com óxido condutor FTO (*Fluorine doped Tin Oxide* – óxido de estanho dopado com flúor) da Sigma Aldrich com 2,2mm de espessura.

4.1.1 Deposição de filmes de ZnO e grafite por *screen printing*

A técnica de deposição de filmes por *screen printing* foi empregada na produção tanto do fotoânodo quanto do contra eletrodo das células fotovoltaicas estudadas neste trabalho. Para a confecção dos eletrodos, pós dos materiais selecionados foram diluídos em diferentes dispersantes para formar uma pasta a ser espalhada sobre os substratos.

O ZnO empregado neste trabalho foi obtido por síntese de combustão do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com ureia, conforme descrito por Sousa (2008). O grafite utilizado como contra eletrodo foi lixado com lixa de *mesh* #220 para redução do tamanho de partícula e facilidade de dispersão no processo.

Antes do depósito dos eletrodos, as lâminas de vidro passaram por limpeza com acetona para remoção das impurezas. Elas são fixadas em superfície plana com o auxílio de uma fita adesiva, deixando uma área ativa de 1cm^2 .

Para a produção das pastas espalhadas sobre os vidros condutores, dois tipos de dispersantes foram utilizados. Um comercial DP D 282 da marca Decoflux e um óleo essencial viscoso, visando avaliar a viabilidade deste como uma alternativa ambientalmente correta e barata na deposição dos filmes. Devido à elevada viscosidade, amostras com este óleo diluído em etanol também foram produzidas, de forma a facilitar o espalhamento da pasta sobre o substrato.

As pastas foram depositadas e espalhadas sobre as lâminas de vidro revestido de FTO com a ajuda de um bastão de vidro. Em seguida, elas foram aquecidas a 260°C sobre uma placa de aquecimento, de forma a evaporar os compostos orgânicos e obter o eletrodo finalizado. Amostras destes eletrodos foram separadas para caracterização microestrutural por MEV, conforme descrito no item 4.3.2. As amostras analisadas estão listadas na Tabela 3, detalhando os parâmetros de produção de cada uma.

Amostra	Material	Dispersante
SP1	ZnO	Óleo comercial
SP2	Grafite	Óleo comercial
SP3	ZnO	Óleo essencial
SP4	Grafite	Óleo essencial
SP5	ZnO	Óleo essencial:etanol (1:3)
SP6	Grafite	Óleo Essencial:etanol (1:3)

Tabela 3 – Lista de amostras produzidas por *screen printing* e analisadas por MEV.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Deposição de Filmes de ZnO por Combustão de Solução Aspergida

A deposição de filmes de ZnO com o método de Combustão de Solução Aspergida foi realizada com o equipamento ilustrado na Figura 15. O substrato de FTO passa inicialmente por uma limpeza com acetona para a remoção das impurezas e é posicionado sobre uma placa fina de cobre de 40mm de diâmetro, com a face condutora para cima. Papel alumínio é usado para cobrir a área do substrato onde não se deseja depositar o material cerâmico, deixando uma área ativa de 1cm², conforme visto na Figura 16.

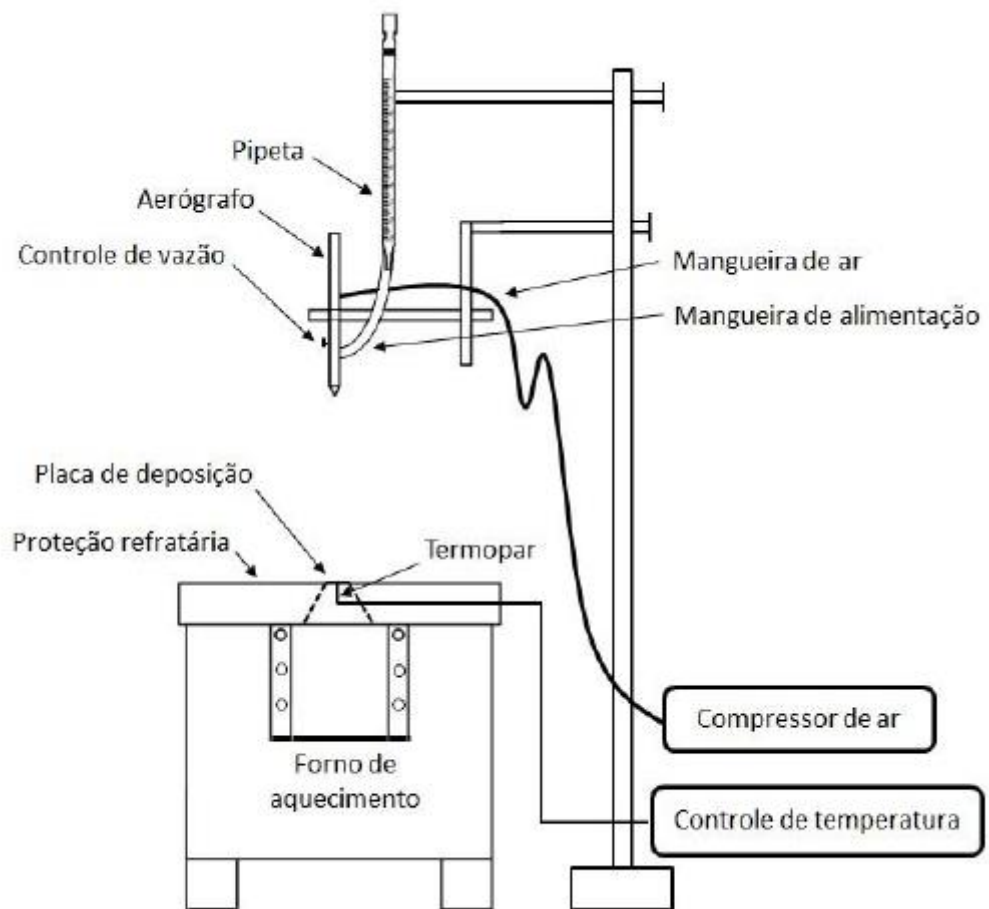


Figura 15 – Representação esquemática do aparato usado no método de Combustão de Solução Aspergida do ZnO.
 Fonte: TARRAGÓ, 2017b.



Figura 16 – Amostra colocada sobre a placa de cobre para processo de Combustão de Solução Aspergida, com máscara de papel alumínio expondo apenas a área a ser depositada.
 Fonte: Elaborado pelo autor.

O aquecimento é realizado por um forno de abertura vertical, com uma placa refratária de perfuração cônica sustentando a placa de cobre onde o substrato é

depositado. O controle de temperatura é feito com um termopar tipo K que atravessa a placa de aquecimento por um orifício e está em contato com a face inferior do substrato, ligado a um controlador Novus N1100.

O aerógrafo empregado é de modelo Arprex Alfa 1 de dupla-ação, tendo, portanto, controles independentes de vazão e de pressão de ar utilizada. Este possui uma entrada para alimentação da solução precursora e outra para a entrada de ar comprimido. Uma pipeta é acoplada à entrada de alimentação para controlar o volume de solução precursora utilizado no processo. A entrada de ar é por meio da ligação de uma mangueira a um compressor de modelo Wimpel COMP-1 de 1/6 hp de potência, que fornece ar com pressão controlada. O pino do aerógrafo controla a abertura e o fechamento da válvula da mangueira de ar, que fornece a pressão lida no compressor quando aberta. A vazão de solução precursora aspergida é determinada pelo deslocamento do pino em relação ao ponto de origem. Conforme visto na Figura 17, a distância do pino é fixada em relação ao parafuso enquanto a válvula de ar é aberta quando o pino é pressionado verticalmente.

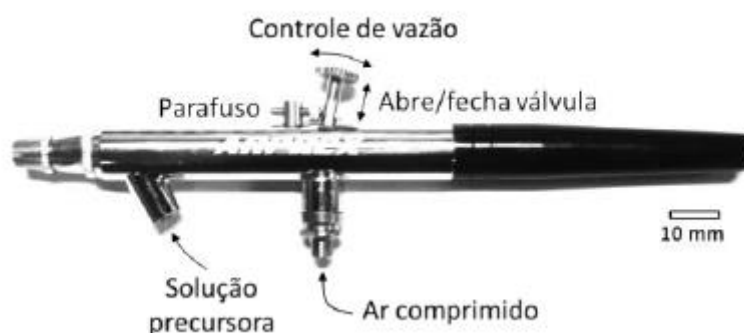


Figura 17 – Representação do funcionamento do aerógrafo empregado no método de Combustão de Solução Aspergida.
Fonte: TARRAGÓ, 2017b.

Para a validação do método de CSA para a produção de filmes finos de ZnO sobre substratos de vidro, uma primeira deposição foi realizada com vidro não condutor como substrato. O precursor escolhido foi o nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), fornecido pela Sigma Aldrich. Os parâmetros e materiais empregados estão listados na Tabela 4. A proporção precursor/combustível foi baseada na usada por Sousa (2008) e os parâmetros operacionais, por Tarragó

(2017b). Foi selecionada uma vazão lenta para garantir a obtenção de filme homogêneo.

Substrato	Vidro não condutor
Sal precursor	(Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O) (Sigma Aldrich, 98% de pureza)
Combustível	Ureia (Vetec, 99,75% de pureza)
Proporção precursor:combustível	1:2 mol
Diluição da solução	5 ml
Volume de solução	1 ml
Distância do bico do aerógrafo	22,5 cm
Temperatura do substrato	650°C
Vazão de solução	0,3 ml/h
Pressão de ar	1 bar

Tabela 4 – Parâmetros e materiais utilizados na deposição para validar o método de CSA na obtenção ZnO.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Baseados nos resultados da validação, que serão discutidos na próxima seção, uma série de amostras com o substrato apropriado para aplicação fotovoltaica foi preparada. Os parâmetros que foram fixados e variados entre todas as amostras podem ser visualizados na Tabela 5. A lista de amostras produzidas pode ser visualizada na Tabela 6, especificando os valores usados para cada parâmetro variado. Optou-se por variar a temperatura do substrato durante a deposição, a vazão da solução e a temperatura do processo de calcinação posterior à deposição, identificados como os mais influentes para a obtenção do filme cerâmico durante a execução deste trabalho.

Parâmetros fixos	
Substrato	Vidro condutor FTO
Combustível	Ureia
Proporção precursor:combustível	1:2 mol
Diluição da solução	5 ml
Volume de solução	1,5 ml
Distância do bico do aerógrafo	22,5 cm
Pressão de ar	1 bar
Parâmetros variados	
Temperatura do substrato	650 / 600 / 550 / 500 °C
Vazão de solução	0,3 – 1,5 ml/h
Temperatura de calcinação	650 / 600 / 550 / 500 °C
Tempo de calcinação	0 / 60 min

Tabela 5 – Parâmetros fixos e variados na série de amostras produzidas pelo método CSA.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostra	Temperatura substrato (°C)	Vazão solução (ml/h)	Calcinação
CSA1	550	0,75	0 min
CSA2	650	1	650°C / 60 min
CSA3	550	0,3	650°C / 60 min
CSA4	650	0,75	500°C / 60 min
CSA5	550	0,3	550°C / 60 min
CSA6	550	1,5	600°C / 60 min

Tabela 6 – Lista de amostras da série produzida por CSA.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 MONTAGEM DAS CÉLULAS

O processo completo de montagem das células fotovoltaicas pode ser descrito conforme o fluxograma mostrado na Figura 18. Já que as etapas de deposição dos eletrodos foram descritas nas seções anteriores, esta seção tratará apenas das etapas remanescentes do processo.

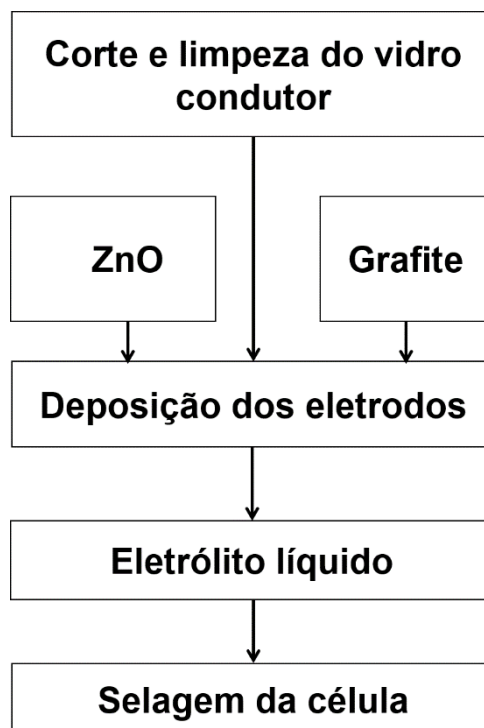


Figura 18 – Fluxograma do processo de montagem das células fotovoltaicas.
 Fonte: Elaborado pelo autor.

Dois soluções aquosas diferentes foram utilizadas como eletrólito líquido nas células detalhadas neste trabalho, ambas contendo compostos iodados. Uma delas contém os compostos I_0 e I_2O_5 , estando, portanto, o iodo presente em dois estados de oxidação distintos. Já a segunda contém I_0 , I_2O_5 e I_{I_1} , ou seja, iodo em três estados de oxidação.

A montagem das células é iniciada com a deposição de uma gota de eletrólito sobre cada um dos dois eletrodos, seguida pela retirada de excesso deste eletrólito e a junção das áreas ativas dos eletrodos. Um prendedor de papel é utilizado para fixar as duas lâminas de vidro na posição correta. Em seguida, a selagem da célula é efetuada com resina epóxi da marca Durepoxi. A Figura 19 mostra fotos de uma célula montada, assim como o desenho esquemático das camadas dela.

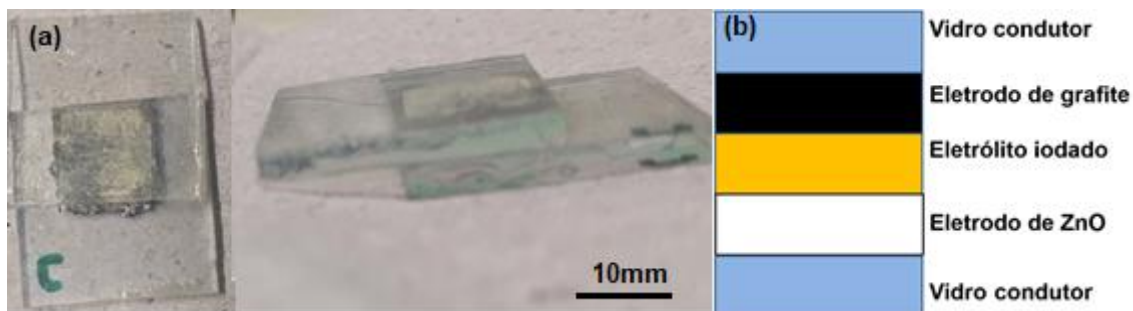


Figura 19 – (a) vista superior e lateral da célula montada. (b) desenho esquemático das camadas da célula montada.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras de células montadas neste trabalho e caracterizadas com as técnicas descritas nas próximas seções estão listadas na Tabela 7. Os eletrólitos líquidos e o dispersante utilizado para a deposição dos eletrodos estão discriminados nela.

Célula	Eletrólito	Dispersante <i>screen printing</i>
C1	I em 2 estados	comercial
C2	I em 3 estados	comercial
C3	I em 3 estados	óleo essencial
C4	I em 3 estados	óleo essencial:etanol (1:3)

Tabela 7 – Lista de amostras de células analisadas neste trabalho, com suas características distintas postas em evidência.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

Esta seção trata das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Os filmes finos obtidos por Combustão de Solução Aspergida são analisados por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura, enquanto os filmes obtidos por *screen printing* são analisados apenas por Microscopia Eletrônica de Varredura. As células montadas com os eletrodos destes filmes são caracterizadas eletroquimicamente por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

4.3.1 Determinação das fases obtidas com o método de CSA

As amostras de filmes finos obtidos por Combustão de Solução Aspergida foram analisadas por difração de raios-X (DRX) para verificar a obtenção de um filme monofásico de ZnO livre de impurezas. Algumas amostras são analisadas antes e depois do tratamento térmico de calcinação para observar o efeito deste sobre a formação de fases.

O equipamento utilizado na caracterização é da marca Phillips, modelo X'Pert MDP, utilizando um tubo de raios-X de Cu K α . Empregou-se uma varredura de 20 a 70° (2 θ), um passo de 0,05° e um tempo de captação de 1s. O tratamento de dados e a análise dos padrões são feitos com o *software X'pert Highscore*, utilizando o banco de dados do *International Center for Diffraction Data (ICDD)*.

4.3.2 Análise microestrutural de topo e de morfologia dos filmes

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é empregada para fazer a análise microestrutural e a determinação da espessura e homogeneidade dos filmes obtidos com as diferentes técnicas de deposição.

Um microscópio eletrônico da marca Jeol, modelo JSM-6060, é utilizado para gerar micrografias da face da amostra onde o filme estava depositado, assim como da seção transversal para observar a espessura dos filmes, com o auxílio de um suporte de amostras que permite posicionar as lâminas de FTO na posição apropriada para esta análise.

Para a determinação mais precisa das interfaces dos filmes, algumas amostras são analisadas em um microscópio eletrônico de bancada Phenom ProX, com uma sonda de microanálise elementar acoplada, a qual permite o mapeamento dos elementos químicos presentes na amostra por meio do espectro de dispersão de energia (EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectrum*).

4.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é empregada na caracterização

eletroquímica das células fotovoltaicas montadas. Um potenciostato da marca Metrohm, modelo PGSTAT302N, é utilizado para as análises. As medições são realizadas com corrente de 1 mA, um intervalo frequências de 0,1 a 10^5 Hz e amplitude de sinal de 10 mV. As células são cobertas por uma manta escura durante as medidas.

Os resultados obtidos são tratados no *software* Nova 2.1, gerando os diagramas de Nyquist e a simulação para obtenção dos circuitos equivalentes apresentados neste trabalho. A interpretação desses resultados é feita em comparação com a literatura da área.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são mostrados os resultados para a caracterização das amostras do trabalho. Primeiramente se discutirá os resultados obtidos para a deposição de filmes por *screen printing*. Em seguida, as respostas eletroquímicas dos protótipos de células produzidos com eletrodos fabricados com esta técnica são expostas e discutidas. Finalmente, o estudo da obtenção de filmes de ZnO a partir do método CSA é apresentado, incluindo comparações entre os dois processos empregados para a deposição deste material.

5.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS FILMES OBTIDOS POR *SCREEN PRINTING*

A Figura 20 mostra as micrografias obtidas para a amostra SP1, na qual o ZnO é depositado, utilizando óleo comercial como dispersante. Observa-se que a superfície do filme apresenta uma grande quantidade de trincas, provavelmente originárias do processo de aquecimento e posterior evaporação do óleo que constituía a pasta precursora do filme. As partes não trincadas do filme são de aparência compacta, agregados observáveis de tamanho relativamente heterogêneo, sendo que os maiores agregados têm diâmetro na ordem das dezenas de microns.

A espessura do filme está na ordem de dezenas de microns, sendo esta relativamente dispersa, com algumas regiões mais elevadas, conforme visível na Figura 20(c). Filmes de espessura similar podem ser utilizados como eletrodos nas células, embora a eficiência de conversão tenda a ser mais elevada para filmes mais finos (VITTAL; HO, 2017).

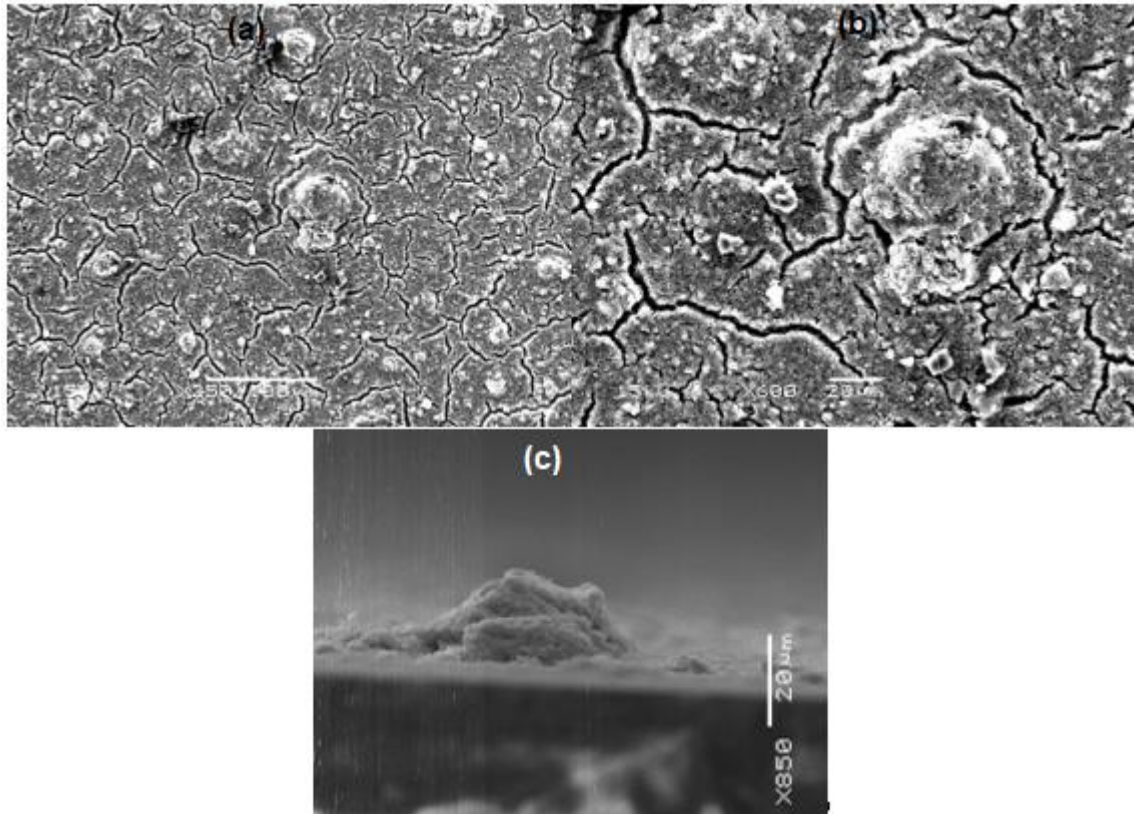


Figura 20 – Micrografias obtidas para a amostra SP1. (a) e (b) vistas do topo do filme de ZnO. (c) vista da região transversal do filme de ZnO.
Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias da amostra SP2 são visíveis na Figura 21, demonstrando o filme de grafite obtido com óleo comercial como dispersante. O filme aparenta ser compacto e é visível o efeito do processo de lixagem para redução de espessura daquele, com os riscos deixados pela lixa sendo flagrantemente visíveis na superfície do filme. A espessura do filme é relativamente heterogênea, na ordem de algumas dezenas de microns. Na micrografia é possível observar duas regiões em distâncias focais diferentes do microscópio em Figura 21(c) e (d), indicando essa heterogeneidade do filme. Na região mais afastada, pode-se observar estruturas com aparência de “agulha” apontadas para cima na superfície do filme, estas são atribuídas ao processo de lixagem da superfície do substrato posterior à deposição do filme.

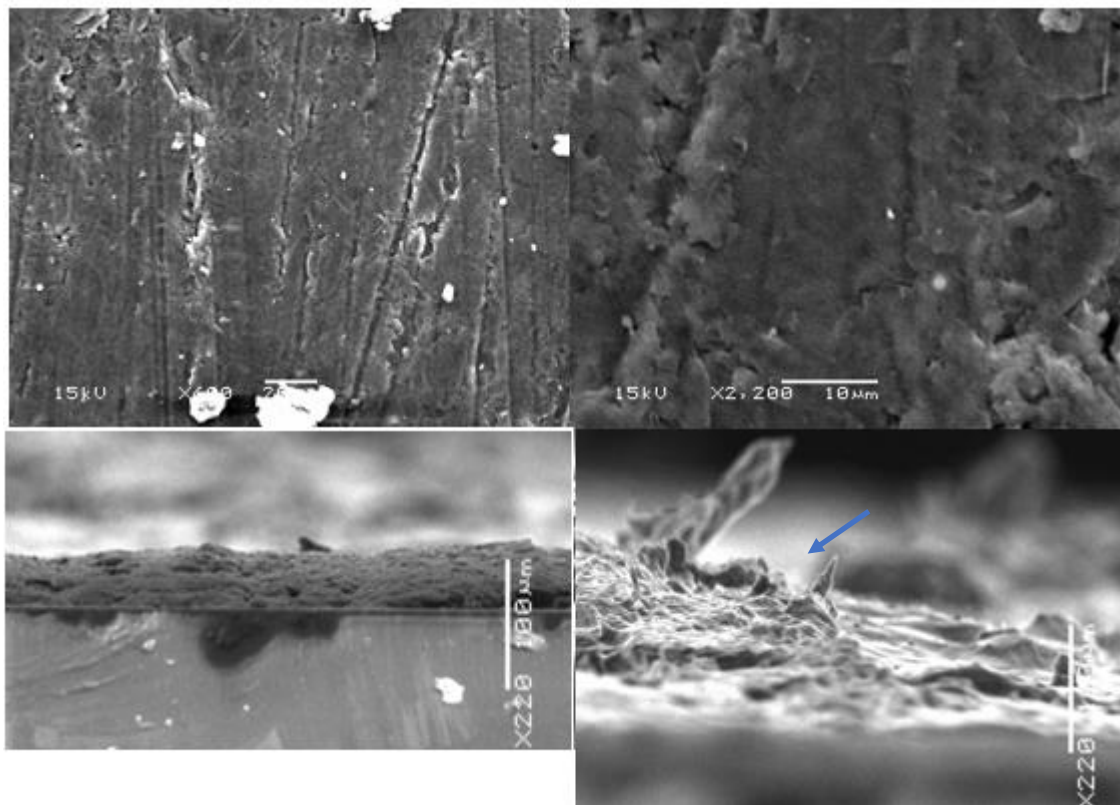


Figura 21 – Micrografias obtidas para a amostra SP2. (a) e (b) vistas do topo do filme de grafite. (c) e (d) vistas da região transversal do filme de grafite.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 22 mostra as micrografias obtidas para a amostra SP3, o filme de ZnO obtido com óleo essencial. O filme é formado por regiões majoritariamente homogêneas, com agregados consistentemente micrométricos. Não se observa a presença de trincas como observado ao utilizar óleo comercial. A microestrutura tem porosidade bastante pronunciada, com uma aparência de “esponja”. A elevada porosidade é indicativa de uma área superficial relativamente alta, a qual poderia favorecer o contato do eletrodo com o eletrólito líquido e o corante. A espessura do filme é de aproximadamente 400 μm , sendo acima da tipicamente utilizada para aplicações fotovoltaicas, apesar da elevada homogeneidade apresentada.

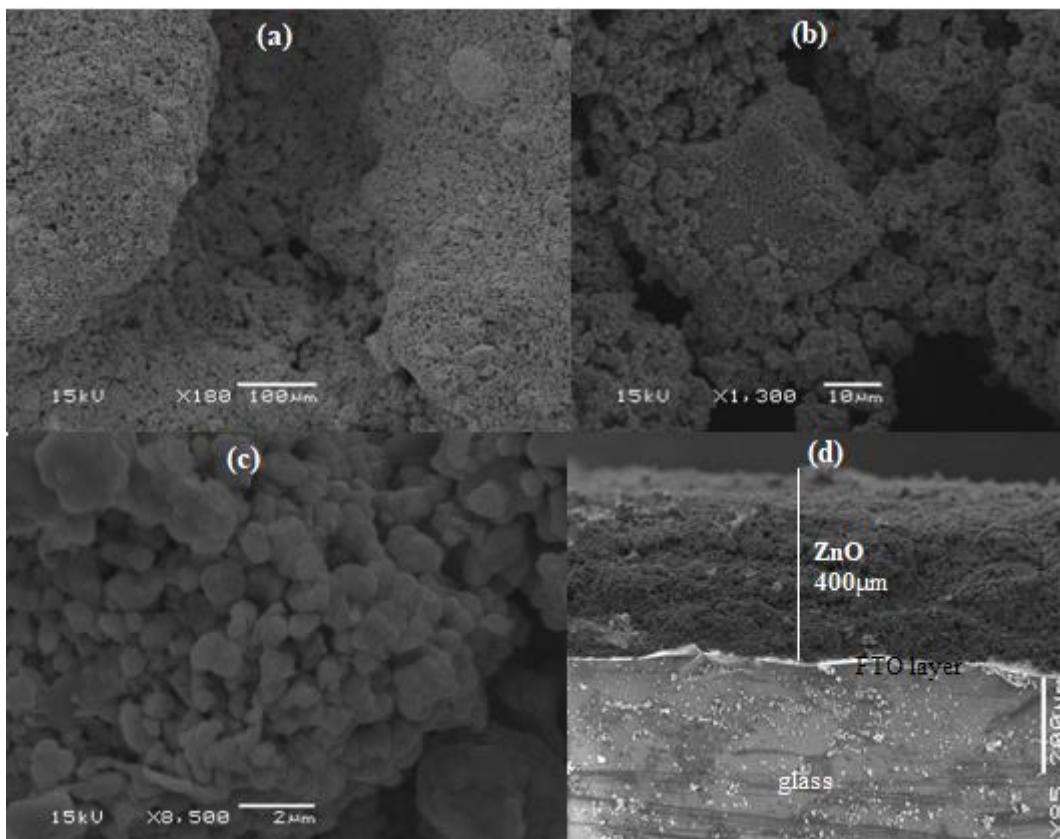


Figura 22 – Micrografias obtidas para a amostra SP3. (a), (b) e (c) vistas do topo do filme de ZnO. (d) vista da região transversal do filme de ZnO.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 23, pode-se visualizar as micrografias da amostra SP4, consistindo no filme de grafite depositado com óleo essencial. Observa-se pelas vistas de topo que o tamanho de partícula é bastante heterogêneo, com alguns grãos maiores de até 20 µm de diâmetro cercados por partículas micrométricas, os quais podem servir para aumentar a área superficial total do eletrodo. A espessura observada na vista lateral é de aproximada 800 µm, mais elevada do que a obtida com o óleo comercial, o que pode ser compensado pela maior homogeneidade do filme que não passa por processo de lixagem para redução da espessura.

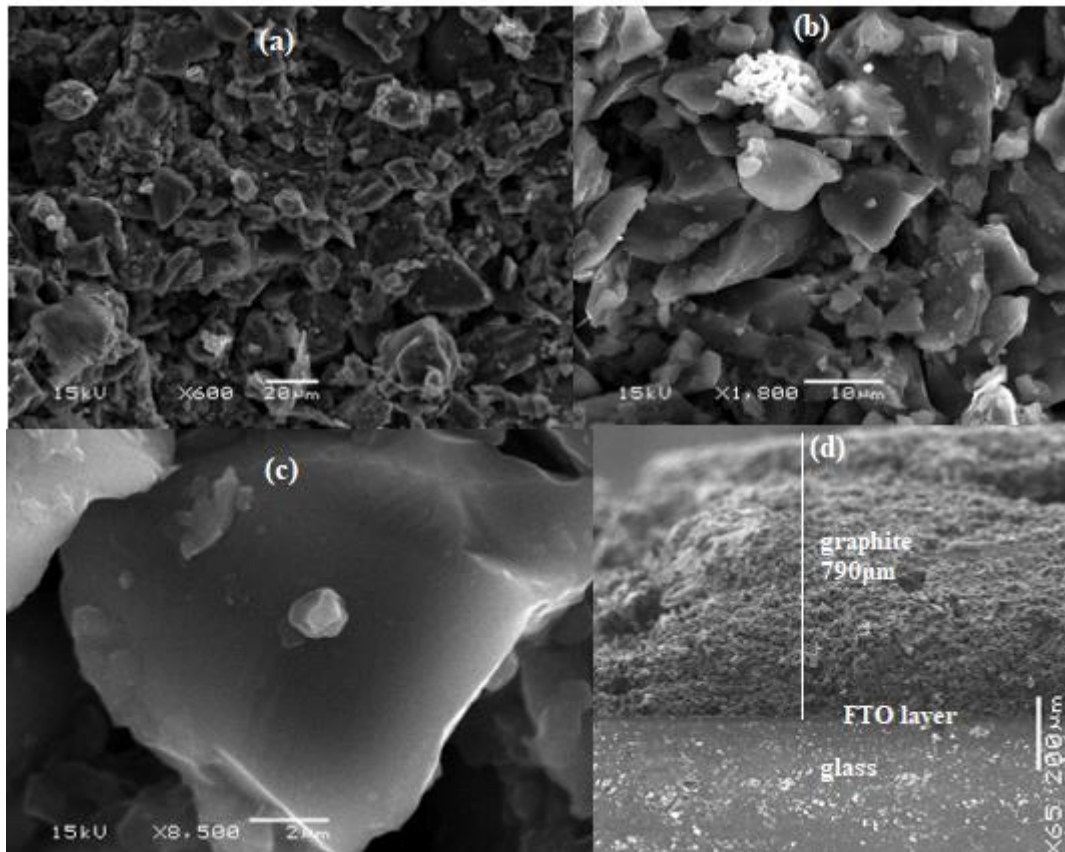


Figura 23 – Micrografias obtidas para a amostra SP4. (a), (b) e (c) vistas do topo do filme de grafite. (d) vista da região transversal do filme de grafite.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 24, correspondente à amostra SP5, demonstra os efeitos da diluição do óleo essencial em etanol na microestrutura do filme de ZnO. O tamanho médio dos agregados é maior do que observado na amostra SP3, com o aspecto “esponjoso” desta também alterado para uma estrutura ligeiramente mais heterogênea, mas ainda porosa. Estas alterações podem ser atribuídas à evaporação diferencial do óleo essencial e do etanol utilizados para formar a pasta precursora do filme. Com o aquecimento da pasta, o etanol evapora antes do óleo, levando à formação dos buracos observados na microestrutura do filme. A diluição do óleo permitiu um melhor espalhamento da pasta sobre o substrato, permitindo a obtenção de uma espessura menor do filme de ZnO, de aproximada 225 μm , reduzida a aproximadamente metade da observada na outra amostra de ZnO com óleo essencial.

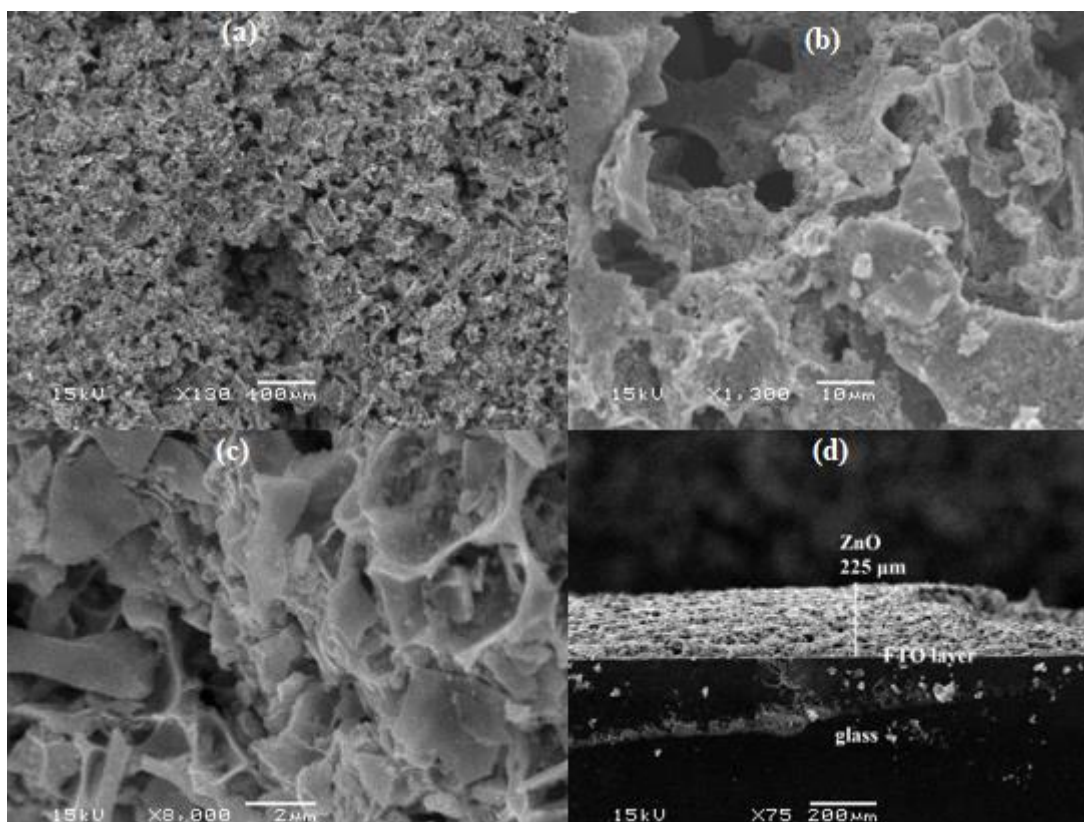


Figura 24 – Micrografias obtidas para a amostra SP5. (a), (b) e (c) vistas do topo do filme de ZnO. (d) vista da região transversal do filme de ZnO.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 25, ficam claros os efeitos da diluição do óleo essencial em etanol sobre o filme de grafite obtido na amostra SP6. Com a maior facilidade de espalhamento da pasta na superfície do FTO foi possível obter um filme de espessura consideravelmente menor do que as das amostras SP2 e SP4. A espessura de aproximadamente 35 μm é mais próxima da tipicamente encontrada na literatura na aplicação de eletrodos baseados em carbono (KHAN et al., 2017). Microestruturalmente, o filme de grafite é bastante similar ao obtido para a amostra SP4, implicando que a diluição do óleo essencial não teve a mesma influência observada para o filme de ZnO. A menor espessura desse filme implicaria em um possível melhor desempenho catalítico, o que será verificado na próxima seção com a caracterização eletroquímica de células produzidas a partir destas técnicas.

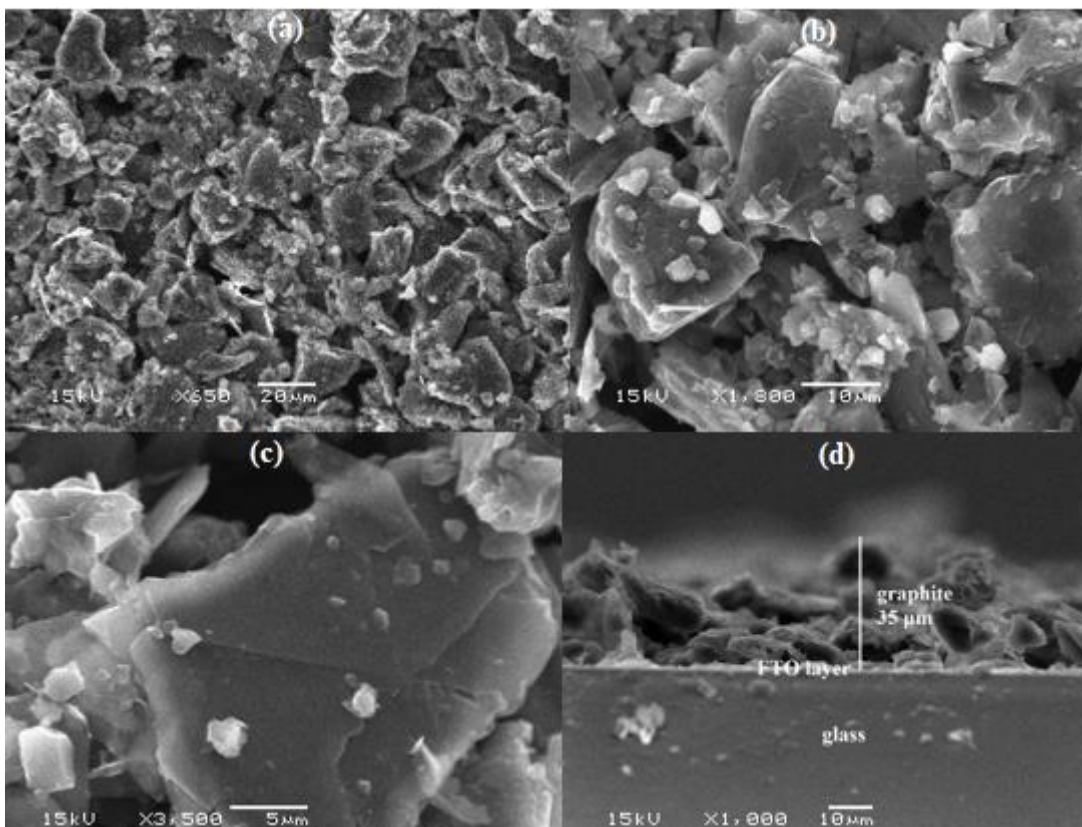


Figura 25 – Micrografias obtidas para a amostra SP6. (a), (b) e (c) vistas do topo do filme de grafite. (d) vista da região transversal do filme de grafite.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 8 elenca as propriedades avaliadas por meio da microscopia eletrônica de varredura para os filmes de ZnO e de grafite obtidos com os diferentes dispersantes, atribuindo valores comparativos para cada uma delas. Observa-se que o uso do óleo essencial permitiu a obtenção de filmes mais homogêneos, contínuos e com menor tamanho dos agregados para o ZnO, enquanto a diluição deste óleo em etanol levou à redução da espessura do filme, considerada essencial para a aplicação fotovoltaica. Desta forma, o óleo essencial diluído foi considerado o dispersante mais apropriado para a formação de filmes de ZnO por *screen printing*.

Similarmente, o emprego do óleo essencial como dispersante para a obtenção de filmes de grafite aumentou a continuidade do filme quando comparado ao filme obtido com óleo comercial. A diluição do óleo essencial facilitou a diminuição da espessura do filme, resultando novamente no melhor sistema dispersante avaliado.

ZnO	Homogeneidade	Tamanho dos agregados	Espessura	Continuidade
Óleo comercial	--	-	++	--
Óleo essencial	++	+	-	++
Óleo essencial:etanol	+	+	+	++

Grafite	Homogeneidade	Tamanho dos agregados	Espessura	Continuidade
Óleo comercial	+	+	-	-
Óleo essencial	+	+	--	++
Óleo essencial:etanol	+	+	++	++

Tabela 8 – Comparativo das propriedades avaliadas por meio de micrografias para os filmes de ZnO e grafite com diferentes dispersantes.
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 ANÁLISE ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS OBTIDAS POR SCREEN PRINTING

O diagrama de Nyquist obtido para a célula C1, que utiliza dispersante comercial e 2 estados de oxidação de lodo, em espectroscopia de impedância eletroquímica no escuro pode ser visto na Figura 26. Dois semicírculos interpolados podem ser identificados no diagrama. Para obter o circuito eletroquímico equivalente ao diagrama apresentado, o *fitting* dele é realizado por meio do *software* Nova.

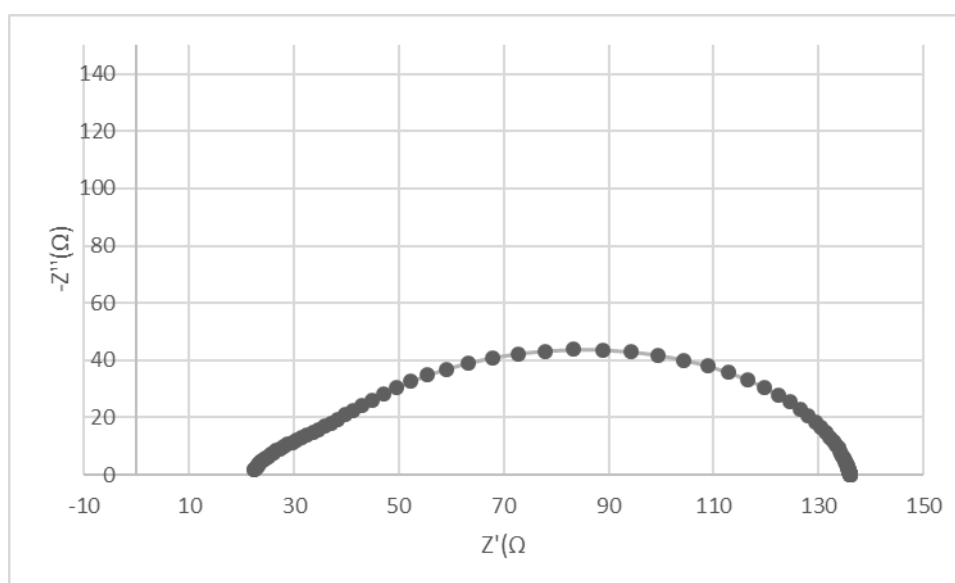


Figura 26 – Diagrama de Nyquist da célula C1. Linha contínua representa o *fitting*.
Fonte: Elaborado pelo autor.

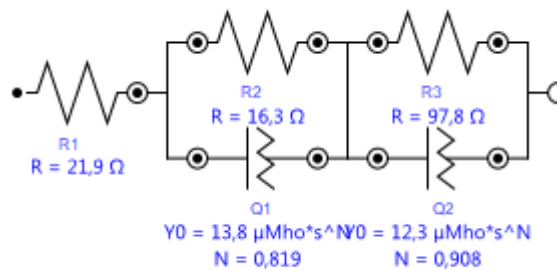


Figura 27 – Circuito equivalente obtido por meio do *fitting* da célula C1.
Fonte: Elaborado pelo autor.

O circuito pode ser interpretado como um circuito de Randles simplificado (RANDLES, 1947). Três elementos são identificados: primeiramente uma resistência simples, que está em série com dois elementos do mesmo tipo: uma resistência em paralelo com um elemento de fase constante (CPE – *constant phase element*), que é considerado um capacitor não-ideal, cujo desvio da idealidade é medido pelo índice N , mostrado na figura. A representação do circuito é, portanto, do tipo $R(RQ)(RQ)$, comumente encontrada na literatura da área (FABREGAT-SANTIAGO, et al., 2005).

A atribuição dos elementos aos fenômenos eletroquímicos contidos na célula segue o seguinte padrão:

- R1: resistência de série associada ao substrato de FTO e conexões elétricas da medida;
- R2(Q1): resistência do processo de recombinação entre o ânodo de ZnO e o eletrólito líquido/capacitância química do filme de ZnO molhado pelo eletrólito;
- R3(Q2): resistência do processo de transferência de carga entre o contra eletrodo de grafite e o eletrólito líquido/capacitância química do filme de grafite.

Como a terceira resistência é a de valor mais elevado, pode-se dizer que o processo de transferência de carga do eletrodo governa o comportamento da célula.

O diagrama de Nyquist da célula C2, que utiliza dispersante comercial e 3 estados de oxidação do Iodo, está na Figura 28, seguido do circuito equivalente calculado para o sistema. O perfil observado no diagrama é igual ao observado para a célula C1. O valor da resistência ôhmica de série (R1) é similar para as duas células, o que é esperado, visto que o mesmo substrato e condições de medição foram usados nelas. Existe uma pequena variação do valor de R2 entre as duas células, a qual é justificada pela utilização de eletrólitos diferentes entre elas. O elemento que destoa

consideravelmente entre elas é a resistência associada ao contra eletrodo de grafite, indicando uma possível diferença na interação deste componente da célula com a mudança do eletrólito líquido empregado em cada célula.

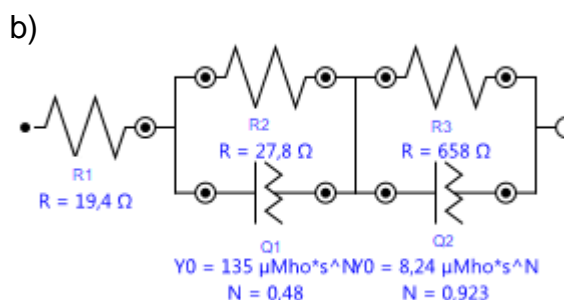
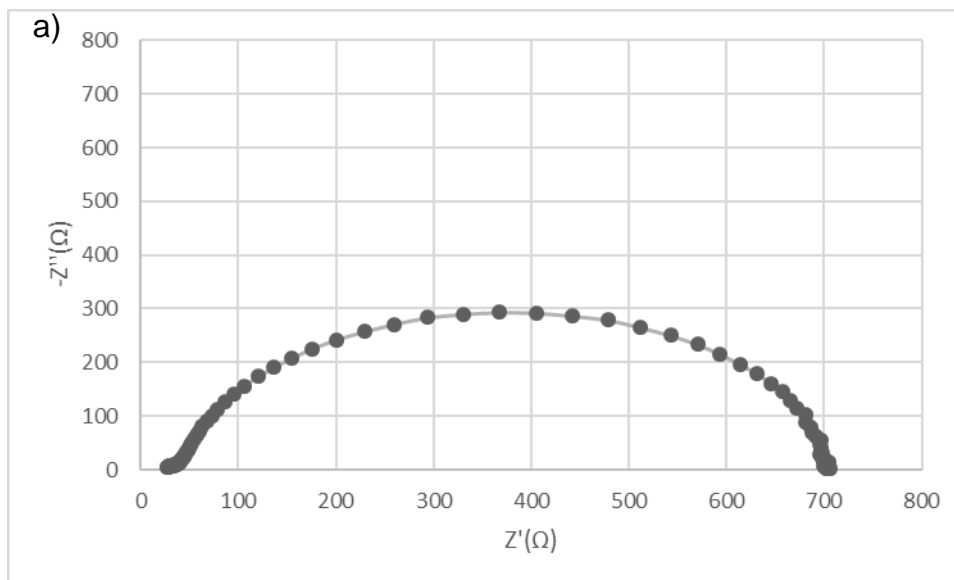


Figura 28 – Diagrama de Nyquist da célula C2 (a), seguido do circuito equivalente obtido por meio do *fitting* do sistema (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A célula C2 foi também analisada com polarização em corrente contínua aplicada, com valores de potencial variando entre -0,5V e +0,5V. Visa-se avaliar a variação do comportamento eletroquímico da célula com a aplicação desta tensão externa. O diagrama obtido para um potencial de +0,5V está na Figura 29. Observa-se que o formato do diagrama segue inalterado, com a presença dos dois semicírculos observados nas figuras anteriores. Houve uma redução considerável na resistência de transferência de carga do contra eletrodo, enquanto os outros elementos apresentam valores semelhantes aos obtidos anteriormente.

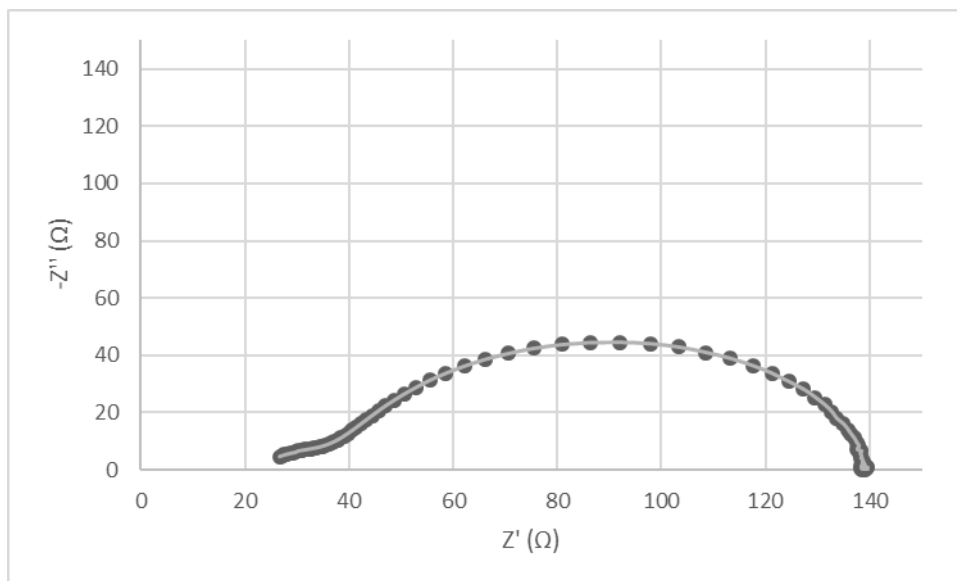


Figura 29 – Diagrama de Nyquist para a célula C2 com polarização de +0,5V.
 Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos dados retirados da polarização em todos os valores de tensão, construiu-se o gráfico mostrado na Figura 30. O perfil observado é de um formato “M”, com o valor medido sem polarização ocupando um valor de mínimo local, seguido de um leve aumento da resistência para valores de polarização ligeiramente negativos ou positivos. Já as duas extremidades de tensão de polarização apresentam os menores valores medidos de resistência de transferência de carga. Esta observação é coerente com o obtido na literatura, indicando que a célula montada tem um comportamento semelhante a outros sistemas fotovoltaicos estudados (FABREGAT-SANTIAGO et al., 2007).

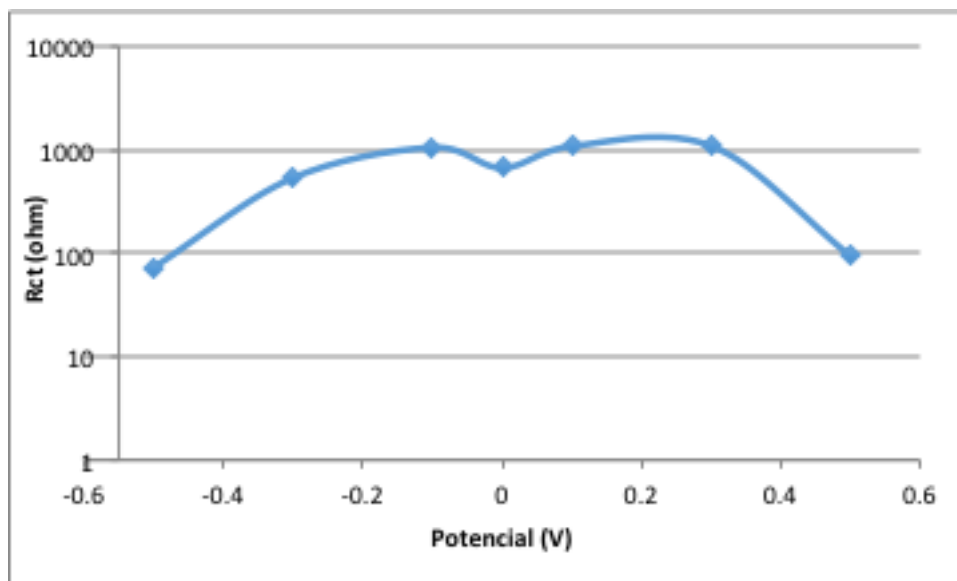


Figura 30 – Gráfico mostrando relação entre resistência de transferência de carga no contra eletrodo e potencial de polarização aplicado na análise de EIS.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As células produzidas com os componentes depositados utilizando óleo essencial foram analisadas a seguir. A Figura 31 mostra o diagrama de Nyquist da célula C3, seguido do circuito equivalente atribuído a ela.

O mesmo perfil observado nas células anteriores está presente, com os dois semicírculos ligeiramente sobrepostos. No entanto, os valores das resistências associadas aos componentes depositados por *screen printing* estão ordens de grandeza acima dos medidos para as outras células. Isto é atribuído à elevada espessura dos filmes de ZnO e de grafite obtidos com o óleo essencial não diluído, devido à dificuldade de espalhamento das pastas precursoras sobre o substrato. Espera-se que a menor espessura obtida com a diluição do óleo com etanol contribua para uma menor resistência na amostra C4.

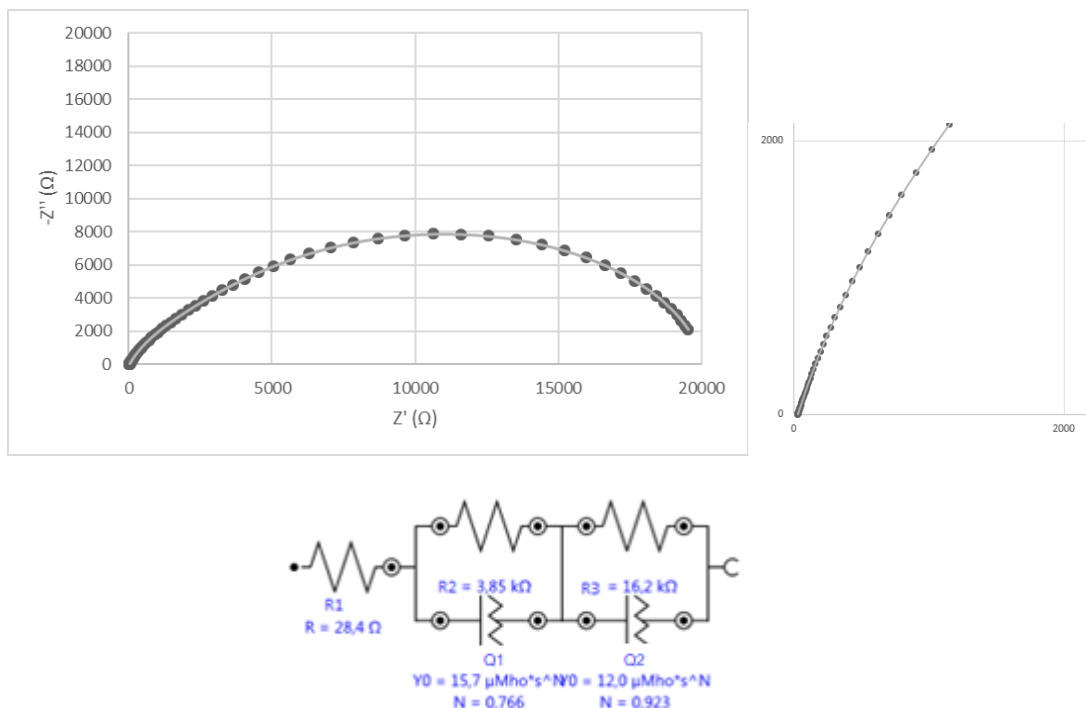


Figura 31 – Diagrama de Nyquist da célula C3, seguido do circuito equivalente obtido por meio do *fitting* do sistema.
 Fonte: Elaborado pelo autor.

O diagrama de Nyquist e o circuito equivalente observados para a amostra C4 são visíveis na Figura 32. A resistência total da célula é bastante menor do que a medida para a amostra C3, indicando um resultado satisfatório quanto à deposição dos filmes que compõem os eletrodos da célula. No entanto, apenas um semicírculo pôde ser distinguido no diagrama, o que reflete também no circuito equivalente mostrado, contendo apenas dois elementos. Isto pode ser explicado pela sobreposição dos dois semicírculos visíveis nas outras amostras, sendo impossível distinguir os dois com os parâmetros de medição utilizados. Esta sobreposição pode ocorrer quando a tensão de polarização aplicada é próxima da tensão de curto-circuito da célula.

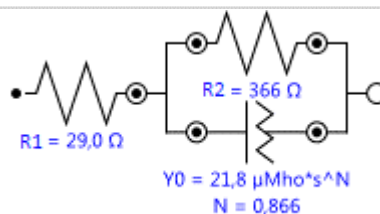
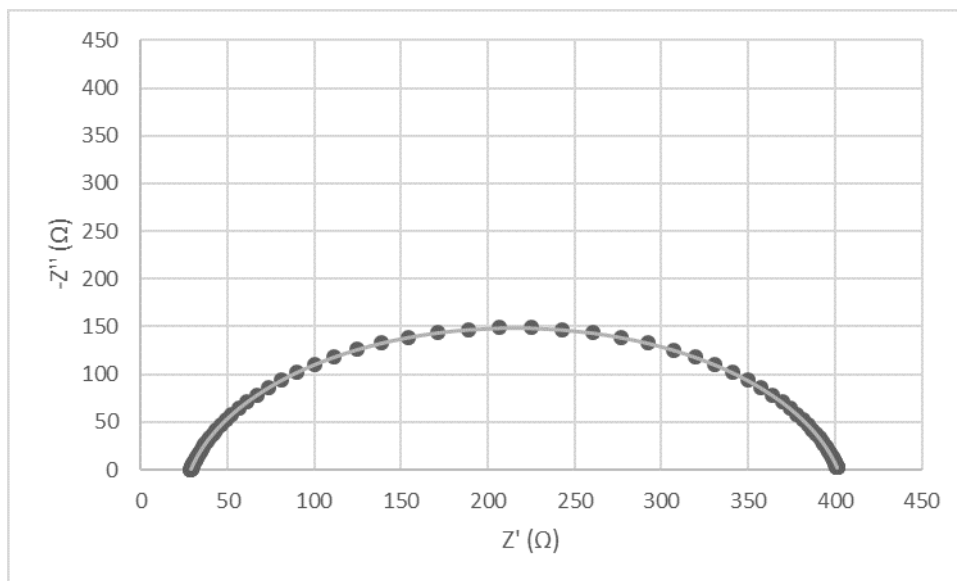


Figura 32 – Diagrama de Nyquist da célula C4, seguido do circuito equivalente obtido por meio do *fitting* do sistema.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Desta forma, escolheu-se aplicar uma tensão de polarização de forma a permitir a distinção dos dois elementos, confirmando a semelhança desta célula com as outras obtidas neste trabalho e na literatura. A Figura 33 expõe o diagrama de Nyquist e o circuito equivalente obtidos para a célula C4 com tensão de polarização de -0,5V. Em ambos é possível observar a presença dos dois semicírculos encontrados anteriormente. Além disso, nas baixas frequências parece haver a aparição de um possível terceiro semicírculo, que seria associado à difusão dos íons I^-/I^{-3} através do eletrólito. De forma geral, a menor espessura dos componentes da célula contribuiu para uma diminuição bastante significativa nos valores de resistência do sistema, credenciando o uso da diluição do óleo essencial para a deposição por *screen printing*.

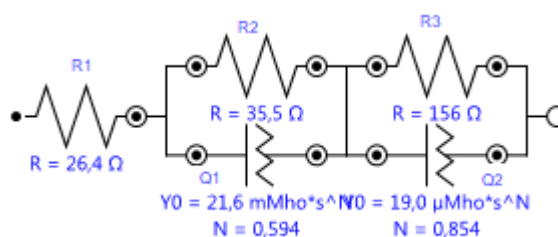
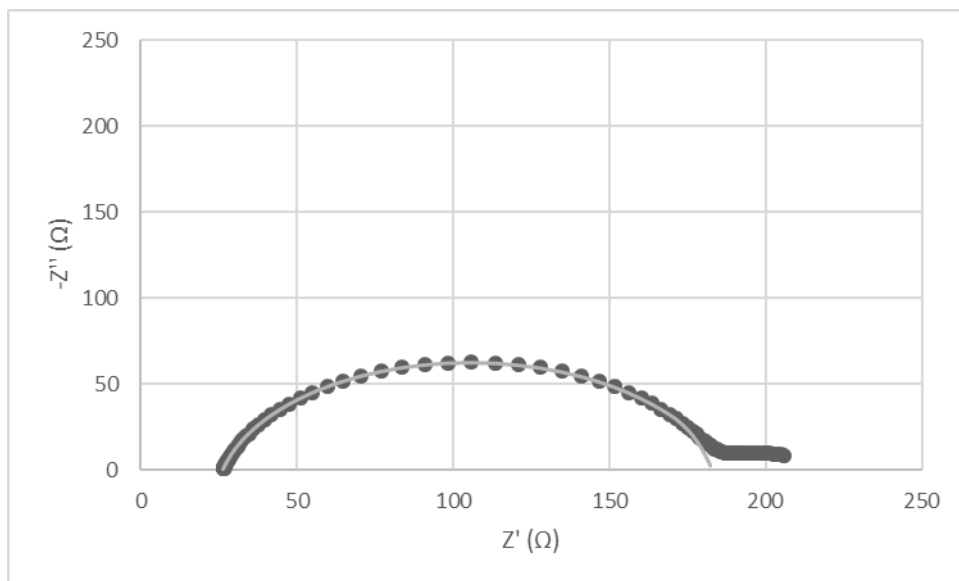


Figura 33 – Diagrama de Nyquist da célula C4 com polarização de -0,5V, seguido do circuito equivalente obtido por meio do *fitting* do sistema.
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL E FÍSICA DOS FILMES OBTIDOS POR CSA

Antes da produção das amostras pelo método de Combustão de Solução Aspergida, uma síntese de combustão do ZnO puro foi realizada, utilizando os mesmos parâmetros reacionais que seriam empregados nesta técnica, de forma a ter uma amostra de referência do óxido que se pretendia depositar sobre os substratos de FTO. O padrão difratométrico dessa amostra-referência pode ser observado na Figura 34, evidenciando que a síntese do ZnO (01-079-0206) pela síntese de combustão com nitrato de zinco e ureia foi efetiva.

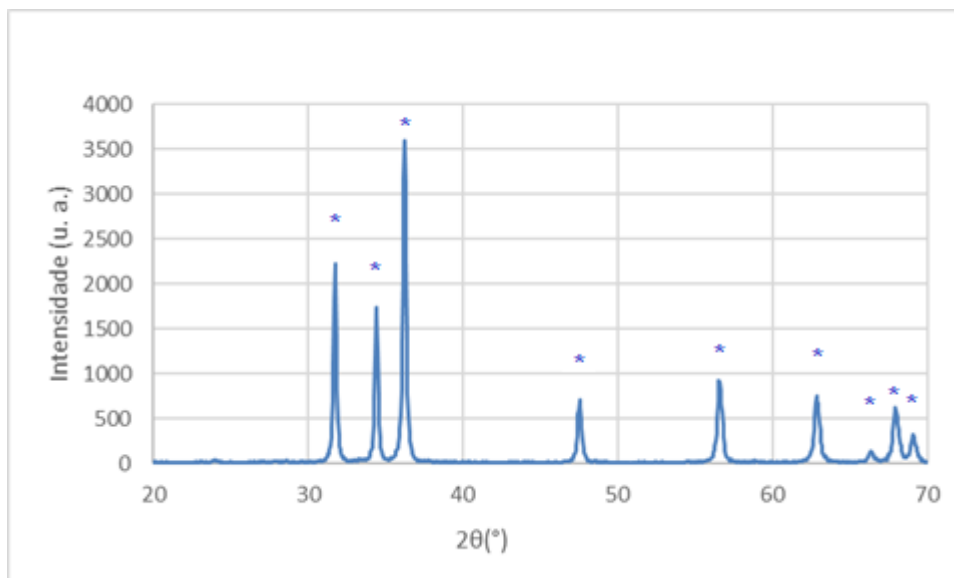


Figura 34 – Padrão difratométrico de uma amostra de ZnO obtida por síntese de combustão. Os picos associados ao ZnO são marcados com asteriscos azuis.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Passou-se, então, a testar a técnica de Combustão de Solução Aspergida para obter o ZnO depositado sobre substratos de vidro. Optou-se por inicialmente utilizar um vidro sem o filme de FTO, avaliando, deste modo, apenas o processo de deposição sobre um substrato genérico. A temperatura do substrato foi de 650°C, considerada o limite para a estabilidade do filme de FTO, conforme visto na literatura (PROSCIA; GORDON, 1992). O padrão de difração obtido para esta amostra preliminar pode ser visualizado na Figura 35. Observa-se um pico de maior intensidade do ZnO, a $2\theta = 34,4^\circ$, em bastante evidência. O perfil amorfo do substrato dificulta a identificação de outros picos, sendo possível determinar a posição de apenas mais três: 31,8°, 36,2° e 47,5°, confirmando a presença do ZnO sobre o substrato de vidro. A largura elevada dos picos identificados indica que as partículas são finas, correspondendo ao esperado da técnica de Combustão de Solução Aspergida.

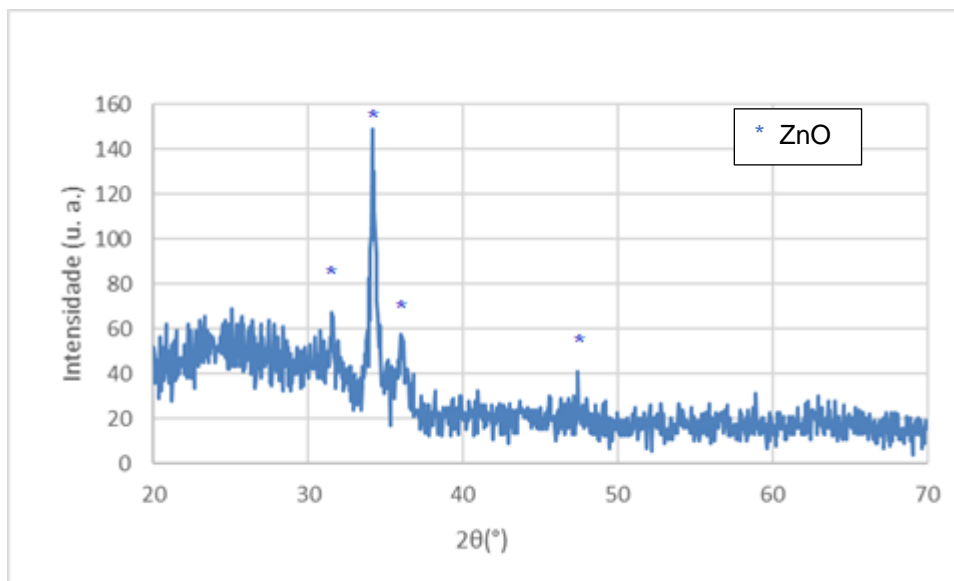


Figura 35 – Padrão de difração obtido para amostra de substrato de vidro com ZnO depositado por CSA.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na sequência, passa-se a realizar deposição em substratos de vidro com FTO, visando obter um eletrodo de ZnO como os obtidos na seção anterior, com uma menor espessura. A Figura 36 mostra o padrão de difração da amostra CSA1 ($T_s = 550^\circ\text{C}$, $v = 0,75 \text{ m/h}$). Observa-se inicialmente que o FTO sobre o qual a solução precursora é depositada foi detectado pela técnica, demonstrando o padrão de difração da cassiterita (SnO_2 , ref 01-077-0452) com estrutura tetragonal de rutilo, conforme visto na literatura (ELANGO VAN; RAMAMURTHI, 2005). Os picos correspondentes a este material são marcados com quadrados vermelhos.

Pode-se observar os três principais picos associados ao ZnO marcados com asteriscos azuis, embora com baixa intensidade. A fase estaria presente em pequena quantidade, indicando uma baixa conversão da síntese por combustão associada ao processo de deposição do filme. Optou-se por empregar um tratamento térmico de calcinação para tentar obter a fase desejada em maior quantidade. Da série de amostras com deposição do filme, passou-se a selecionar as com aspecto macroscópico considerado mais apropriado para serem submetidas a este pós-tratamento. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

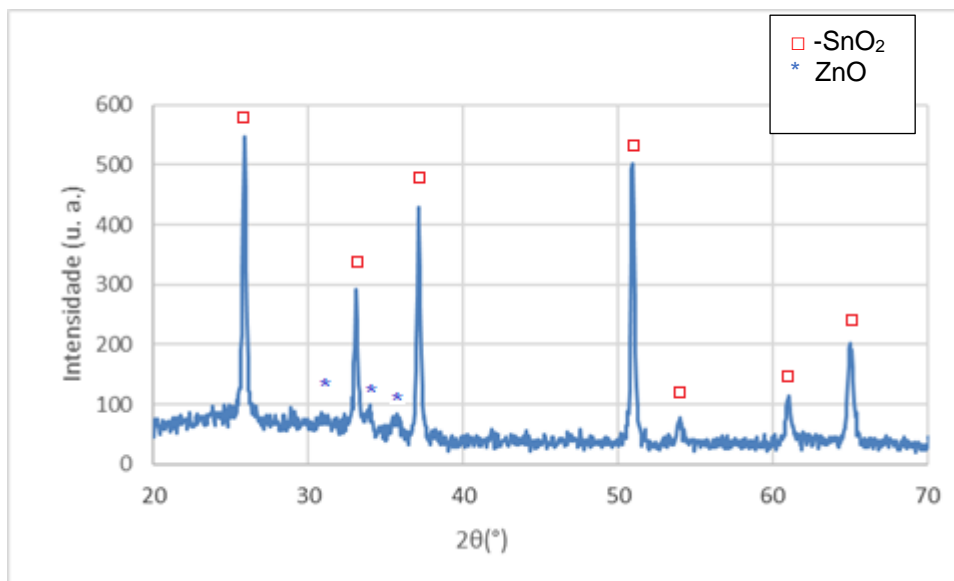


Figura 36 – Padrão de difração da amostra CSA1.
Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figura 37 e Figura 38 mostram os padrões de difração obtidos para as amostras CSA2 ($T_s = 650^\circ\text{C}$, $v = 1 \text{ ml/h}$) e CSA3 ($T_s = 550^\circ\text{C}$, $v = 0,3 \text{ ml/h}$), respectivamente. Ambas foram caracterizadas antes e depois do tratamento térmico de calcinação a 650°C .

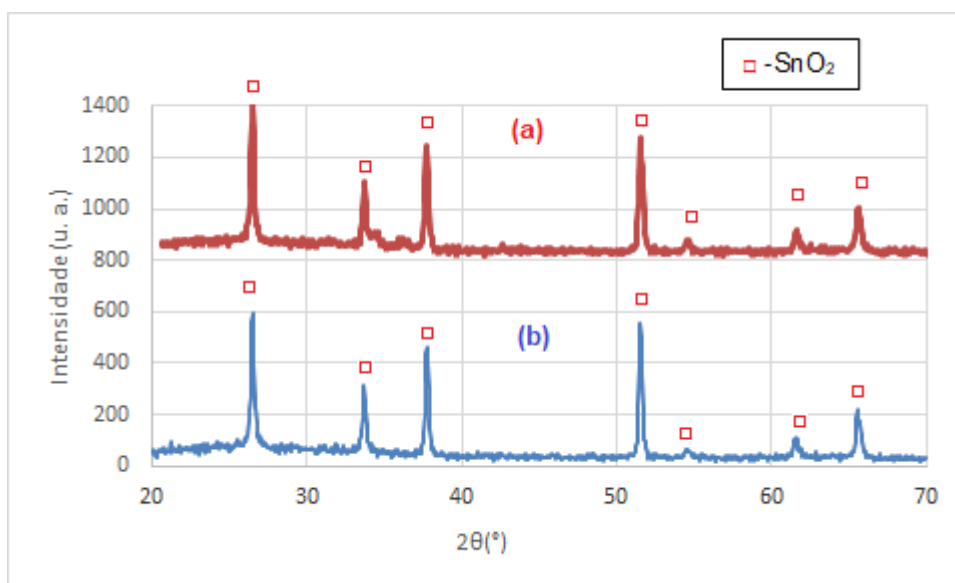


Figura 37 – Padrão de difração da amostra CSA2 (a) antes da calcinação e (b) depois da calcinação a 650°C .
Fonte: Elaborado pelo autor.

O tratamento térmico não foi efetivo na obtenção da fase desejada para a amostra CSA2, constatado pela ausência dos picos característicos do ZnO no padrão

de difração. Apenas os picos correspondentes ao FTO foram detectados para esta amostra, tanto antes quanto depois da calcinação.

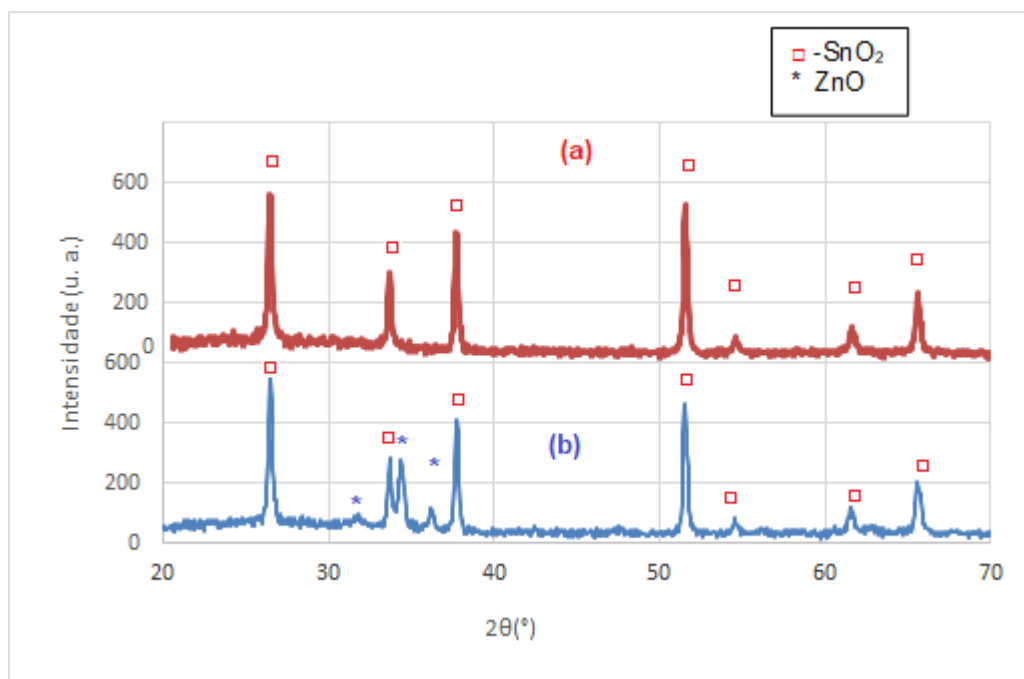


Figura 38 – Padrão de difração da amostra CSA3 (a) antes da calcinação e (b) depois da calcinação a 650°C .

Fonte: Elaborado pelo autor.

O padrão de difração da amostra CSA3 após calcinação revela a presença do ZnO, conforme desejado. Os três picos de maior intensidade desta fase estão presentes, sendo o mais intenso o correspondente ao plano cristalográfico (002), com $2\theta = 34,4^\circ$, assim como observado na amostra preliminar com vidro não-condutor. Pode-se concluir que a calcinação a 650°C foi efetiva para a obtenção do ZnO nessa amostra, mesmo que a intensidade dos picos detectados não seja tão elevada. As amostras CSA3 e CSA2 tiveram as mesmas temperaturas do substrato durante a deposição e a mesma temperatura de calcinação. Dessa forma, o parâmetro operacional que parece ter influenciado na obtenção do ZnO para a primeira amostra foi a vazão utilizada na deposição da solução precursora (1 ml/h para CSA2 e 0,3 ml/h para CSA3). O uso da vazão menor garante um tempo maior para o processo de complexação da solução precursora, levando a uma formação mais efetiva do filme de óxido.

As amostras da série cujos padrões de difração estão ilustrados na Figura 39 foram calcinadas a temperaturas decrescentes, visando avaliar a viabilidade de

obtenção do filme de ZnO com temperaturas menores de tratamento térmico. As amostras CSA4 ($T_s = 650^\circ\text{C}$, $v = 0,75 \text{ ml/h}$), CSA5 ($T_s = 550^\circ\text{C}$, $v = 0,3 \text{ ml/h}$) e CSA6 ($T_s = 550^\circ\text{C}$, $v = 1,5 \text{ ml/h}$) foram submetidas a temperaturas de calcinação de 500°C , 550°C e 600°C , respectivamente.

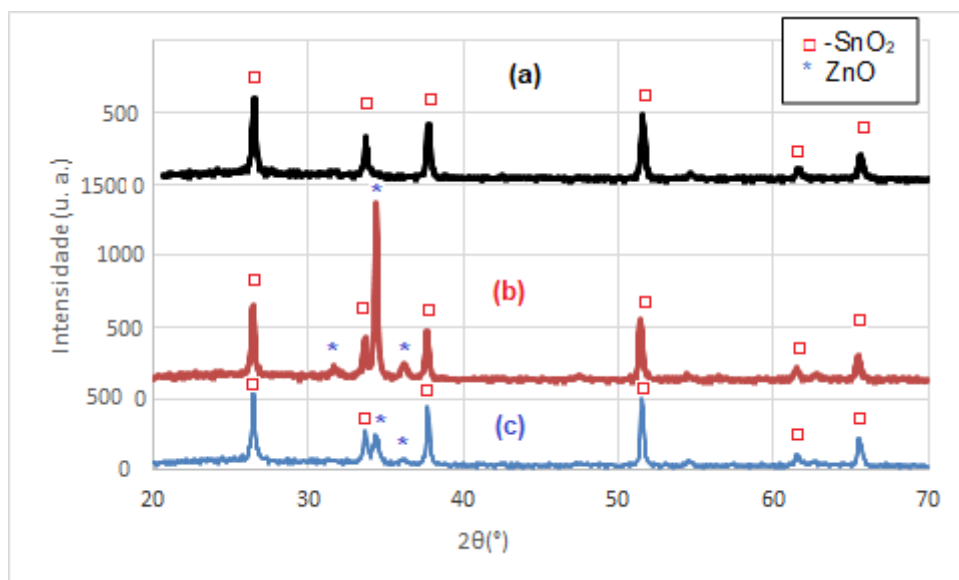


Figura 39 – Padrão de difração das amostras calcinadas (a) CSA4 a 500°C ; (b) CSA5 a 550°C ; e (c) CSA6 a 600°C .

Fonte: Elaborado pelo autor.

É evidente pelo padrão de difração que a amostra CSA5 apresenta o pico associado ao plano cristalográfico (002) do ZnO com bastante intensidade, revelando a obtenção da fase com crescimento preferencial ao longo deste plano, indicando crescimento do filme perpendicular à superfície (MUCHUWENI, SATHIARAJ e NYAKOTYO, 2017). Este crescimento preferencial é observado para filmes de ZnO com diversas técnicas, atribuído a uma minimização da energia superficial (ASLAN et al., 2004). A amostra CSA5 apresenta, portanto, o resultado mais promissor quanto à obtenção do filme de ZnO sobre o substrato de FTO.

A amostra CSA4 não apresenta nenhum pico associado ao ZnO, enquanto a amostra CSA6 apresenta os picos característicos em intensidade relativamente baixa, indicando a obtenção da fase desejada, mas um processo de calcinação que não foi totalmente efetivo no crescimento do filme. No caso da amostra CSA4, o resultado pode ser explicado pela menor temperatura do tratamento térmico, que pode não ter sido suficiente para promover o crescimento do filme de óxido sobre o FTO. Já para a amostra CSA6, a temperatura de calcinação é mais elevada do que a empregada na

amostra CSA5, tendo como parâmetro aparentemente decisivo a vazão utilizada na aspersão da solução precursora sobre o substrato (0,3 ml/h para CSA5 e 0,5ml/h para CSA6), devido à relativa dificuldade de controlar este parâmetro com o aparato utilizado.

A

Amostra	Temperatura substrato (°C)	Vazão solução (ml/h)	Calcinação	Picos ZnO
CSA0	650	0,3	0 min	Baixa intensidade
CSA1	550	0,75	0 min	Baixa intensidade
CSA2	650	1	650°C / 60 min	Não detectados
CSA3	550	0,3	650°C / 60 min	Baixa intensidade
CSA4	650	0,75	500°C / 60 min	Não detectados
CSA5	550	0,3	550°C / 60 min	Alta intensidade
CSA6	550	1,5	600°C / 60 min	Baixa intensidade

Tabela 9 ilustra os parâmetros empregados em toda a série de amostras produzidas por Combustão de Solução Aspergida. Pode-se observar que os melhores resultados são observados nos filmes formados com menor vazão da solução precursora sobre o substrato, sendo que o melhor resultado foi obtido para a amostra CSA5, com um processo de calcinação a 550°C por 1h.

Amostra	Temperatura substrato (°C)	Vazão solução (ml/h)	Calcinação	Picos ZnO
CSA0	650	0,3	0 min	Baixa intensidade
CSA1	550	0,75	0 min	Baixa intensidade
CSA2	650	1	650°C / 60 min	Não detectados
CSA3	550	0,3	650°C / 60 min	Baixa intensidade
CSA4	650	0,75	500°C / 60 min	Não detectados
CSA5	550	0,3	550°C / 60 min	Alta intensidade
CSA6	550	1,5	600°C / 60 min	Baixa intensidade

Tabela 9 – Resumo dos parâmetros utilizados em cada amostra produzida por Combustão de Solução Aspergida.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras que apresentam os picos característicos do ZnO na análise de DRX são analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura para determinar a morfologia e microestrutura dos filmes obtidos.

A Figura 40 mostra as micrografias obtidas para a amostra na qual o ZnO foi depositado sobre um vidro não condutor. Observa-se pela visão de topo que o depósito do material é bastante heterogêneo. Em algumas regiões, como mostrado

na Figura 40(a), diversos cristallitos redondos advindos da aspersão da solução precursora são visíveis. Pode-se concluir que nessas regiões a reação de combustão não foi completa para a formação do filme de ZnO. O tamanho de partícula detectado é de ordem micrométrica, com algumas partículas maiores sendo claramente visíveis.

Na vista transversal, nota-se que a heterogeneidade do material depositado é também refletida na espessura do filme. A espessura observada é da ordem de poucas dezenas de microns, mas percebe-se algumas descontinuidades no filme, com variação considerável do formato e do tamanho dos grãos.

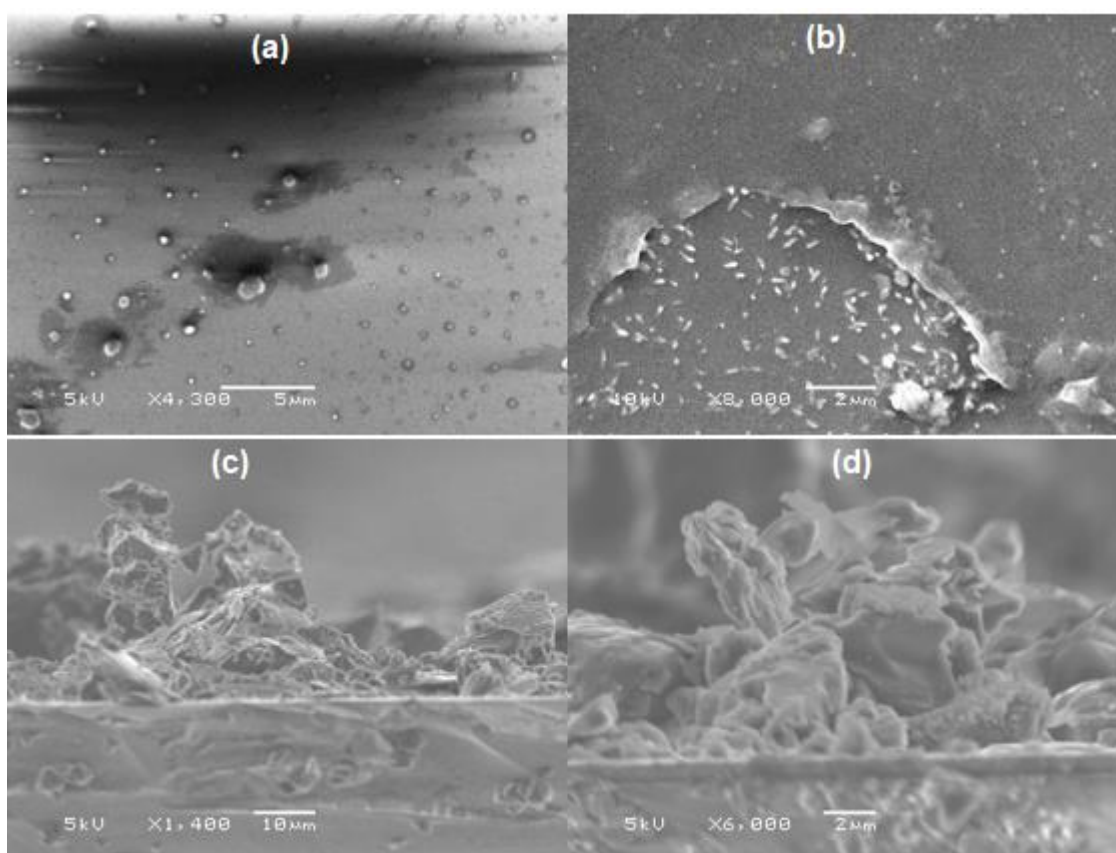


Figura 40 – Micrografias obtidas para a amostra de vidro não condutor. (a) e (b) vistas de topo do substrato. (c) e (d) vistas da região transversal do filme.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 41 mostra a vista transversal da amostra CSA3 após o processo de calcinação ao qual foi submetida. A espessura do filme é menor do que o filme obtido na amostra de vidro não condutor, com algumas poucas descontinuidades ainda perceptíveis. O processo de calcinação parece ter contribuído para aumentar a compactação do filme de ZnO, que se encontra mais contínuo e ainda consideravelmente fino.

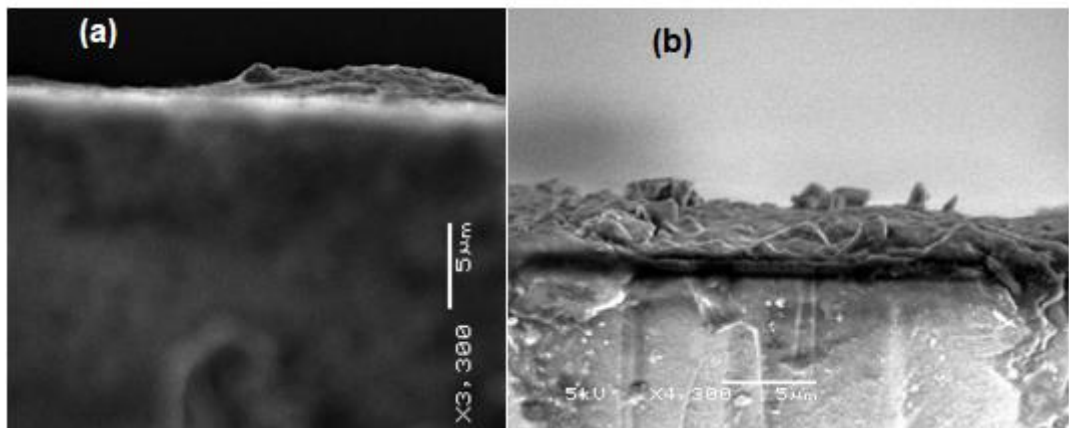


Figura 41 – Micrografias obtidas para a amostra CSA3. (a) e (b) vistas da região transversal do filme.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 42 mostra as micrografias obtidas da amostra CSA5, considerada a mais promissora pelos resultados obtidos por difração de raios-X. Constatase pelas vistas do topo que toda a região ativa da amostra é recoberta pelo filme de ZnO. É possível perceber uma variação considerável de cor das regiões visíveis do filme, indicando regiões distintas do crescimento deste. Com uma maior magnificação, como em Figura 42(c) e Figura 42(d), nota-se que o tamanho de partícula do filme é bastante reduzido, na ordem de 1 μm . A região analisada na Figura 42(c) mostra um perfil “esponjoso” do ZnO, similar ao do filme obtido por *screen printing* no presente trabalho. Já na Figura 42(d), o tamanho de partícula é ainda menor, com o filme apresentando uma porosidade apreciável.

Pela vista transversal, nota-se que o filme tem homogeneidade adequada e pode-se observar o aparente depósito por camadas realizado pela técnica, com o empilhamento de grãos sendo observável na Figura 42(f). A espessura observada é aproximadamente 50 μm , cerca de 4 vezes menor do que a das amostras obtidas por *screen printing*. Junto com a porosidade do filme, este fator indica que a técnica de CSA permite produzir filmes de ZnO apropriados para aplicação fotovoltaica.

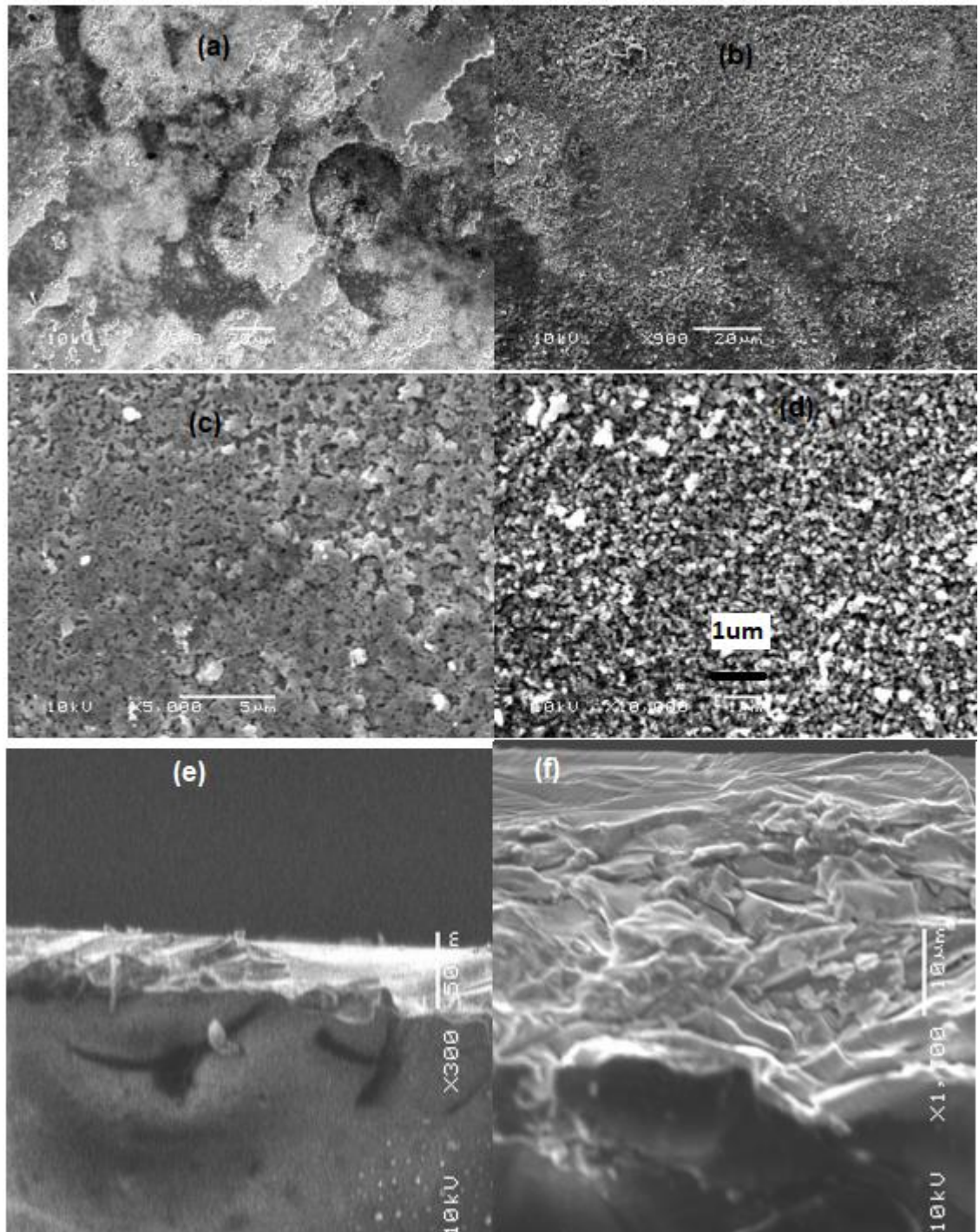


Figura 42 – Micrografias obtidas para a amostra CSA5. (a) (b), (c) e (d) vistas de topo do substrato. (e) e (f) vistas da região transversal do filme.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra CSA5 também foi analisada por MEV com um espectrômetro de EDS acoplado, para avaliar o recobrimento do filme de ZnO sobre a superfície. As micrografias obtidas estão na Figura 43. Procurou-se analisar regiões com aparência superficial bastante diferente para determinar se há uma variação significativa no teor dos elementos que compõem a amostra.

A proporção mássica encontrada para os pontos 1 e 2, contidos na Figura 43(a), é bastante similar. O oxigênio é o elemento majoritário nos dois pontos, estando presente tanto no filme de ZnO quanto no FTO do substrato. O Sn detectado corresponde ao FTO, indicando que o feixe de raios-X penetra a amostra até o substrato, devido à espessura fina do filme de ZnO. Pela semelhança da proporção mássica dos dois pontos, a espessura do filme não parece diferir muito entre os dois, apesar da diferente claridade da região observada por MEV.

O ponto 3, apresentado na Figura 43(b), revela uma proporção mássica de Zn maior do que os outros dois, com redução considerável do teor de Sn. Isto decorreria da maior espessura do filme nesta região, coerente com o fato dela aparecer mais escura na micrografia associada. A análise no geral corrobora a obtenção do filme de ZnO recobrindo toda a amostra de FTO, embora com variação razoável da espessura obtida.

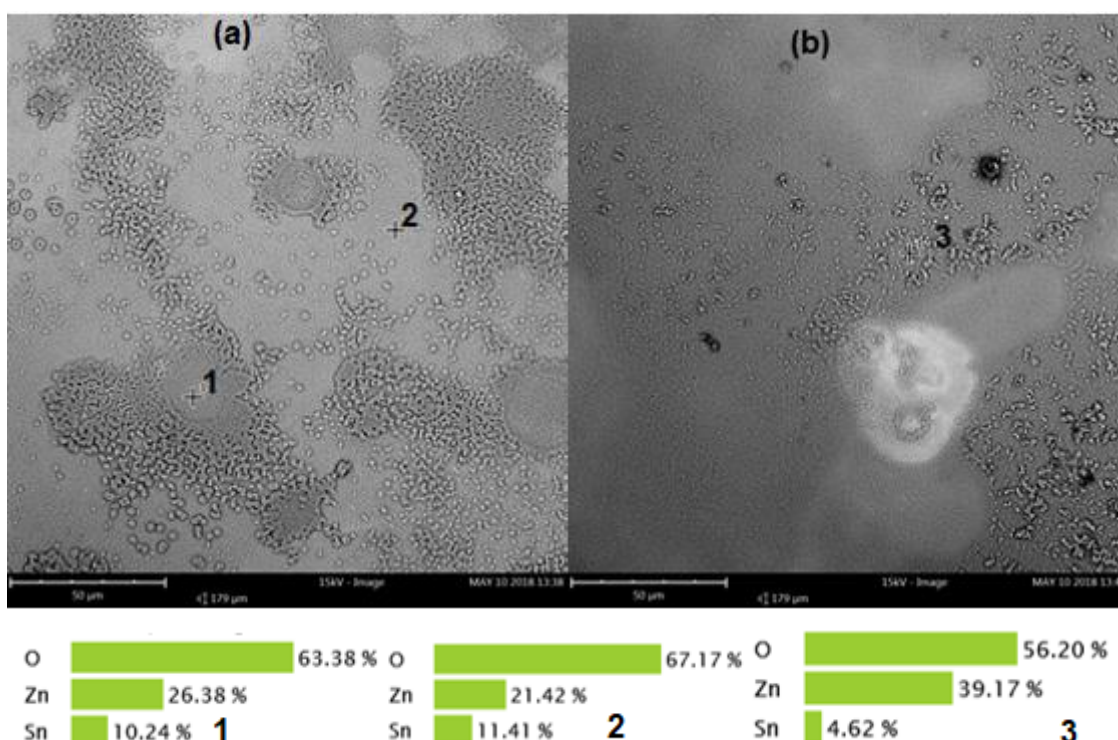


Figura 43 – Micrografias obtidas para a amostra CSA5, com proporção mássica de cada elemento obtida pela análise de EDS.
Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Os métodos de deposição de filmes cerâmicos empregados neste trabalho se mostram efetivos na obtenção dos componentes desejados para aplicações em células de Grätzel de baixo custo e simples manipulação.

Quanto ao método de *screen printing*, a utilização do óleo essencial permite a formação de filmes de espessura razoável para a aplicação desejada, além de apresentar microestrutura considerada adequada para a finalidade. Destaca-se o uso de matérias-primas de baixo custo e ambientalmente corretas, podendo substituir materiais relativamente mais nocivos e caros, como dispersantes comerciais. No entanto, ainda pode-se refinar mais a técnica para garantir a obtenção de filmes mais finos, especialmente para o fotoânodo de ZnO, garantindo um desempenho superior à célula finalizada.

As células montadas com os filmes depositados por *screen printing* demonstram potencial fotovoltaico por meio da análise eletroquímica. Observa-se uma relação bastante pronunciada entre a espessura dos eletrodos e a resistência total das células. Um próximo passo na caracterização desses sistemas seria a realização de medidas com um simulador de luz solar para avaliar a eficiência de conversão energética. A montagem das células se revelou de bastante simples realização, embora a busca por eletrólitos que se mostrem mais compatíveis com o ZnO seja desejada. Um sistema eficiente para a captação da luz solar, como, por exemplo, um corante não agressivo ao óxido empregado, também deve ser desenvolvido para aumentar a eficiência das células.

Este trabalho também demonstra a obtenção de filmes de ZnO com a técnica de Combustão de Solução Aspergida, fato inédito até então. Destaca-se o emprego de materiais baratos e pouco nocivos ao meio ambiente. Os melhores resultados apresentados mostram um filme com tamanho de partícula bastante reduzido e uma porosidade considerável, o que indica que seriam apropriados para aplicação em células de Grätzel. Os filmes de ZnO obtidos têm toda espessura bastante reduzida quando comparados aos produzidos por *screen printing*. O tratamento térmico de calcinação posterior à deposição do filme mostra-se essencial para a obtenção de uma quantidade apreciável dos picos cristalinos associados ao ZnO puro, tendo produzido as amostras identificadas como mais promissoras neste trabalho. O

parâmetro variado que parece ter tido maior influência na síntese bem-sucedida do óxido desejado é a vazão da solução precursora, com deposições mais lentas apresentando melhores resultados, em decorrência do maior tempo disponível para a reação de combustão que deve ocorrer na superfície do substrato. Na sequência, espera-se trabalhar com a variação de outros parâmetros operacionais na técnica, de forma a reduzir o investimento energético necessário para a obtenção do sistema desejado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprimoração da deposição de eletrodos por *screen printing*. Possível utilização de ferramentas como *doctor blade* para maior padronização do processo.

- Realização de testes de eficiência de conversão fotovoltaica de células solares semelhantes às demonstradas neste trabalho.

- Montagem e caracterização de células com diferentes materiais: ZnO obtido por CSA, cátodos de outros materiais baseados em carbono (nanotubos, grafeno, negro de fumo), eletrólitos sólidos, corantes compatíveis com ZnO, etc.

- Variação de outros parâmetros da técnica de CSA para obtenção de filmes de ZnO sobre vidros condutores. Foco em redução da temperatura de substrato e de calcinação.

- Utilização da técnica de CSA para obtenção de outros materiais de aplicação fotovoltaica, como, por exemplo, perovskitas.

BIBLIOGRAFIA

AHMAD, M.; PANDEY, A.; RAHIM, N. Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, p. 83-108, 2017.

ALONSO, E.; FIELD, F.; KIRCHAIN, R. Platinum Availability for Future Automotive Technologies. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 12986-12993, 2012.

ASLAN, M. et al. Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 82, p. 543-552, 2004.

BECQUEREL, A. E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences*, Paris, v. 9, p. 145, 1839.

BONNET, D.; RABENHORST, H. New results on the development of a thin-film p-CdTe-n-CdS heterojunction solar cell. In: IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 9., 1972, Silver Spring, MD. *Proceedings* [...]. Silver Spring, MD: 1972.

CARLSON, D. E.; R., W. C. Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, v. 28, n. 11, p. 671, 1976.

CHAPIN, D.; FULLER, C.; PEARSON, L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, v. 25, p. 676, 1954.

CHEN, W. et al. Development of thin film polycrystalline CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells. In: IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 19., 1987, New Orleans, LA. *Proceedings* [...]. New Orleans, LA: 1987. p. 1445-1447.

CHOI, H. et al. Dye-sensitized solar cells using graphene-based carbon nano composite as counter electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 95, n. 1, p. 323-325, 2011.

CONIBEER, G. Third-generation photovoltaics. *Materials Today*, v. 10, n. 11, p. 42-50, 2007.

COUTINHO, N. *Células Solares Sensibilizadas por Corante*. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

CRUZ, L. *Deposição de LSM em Substrato Metálico pra Aplicação em SOFC pelo Método de Combustão de Solução Aspergida*. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

DOU, Y. et al. Nickel phosphide-embedded graphene as counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, n. 4, 2011.

ELANGOVAN, E.; RAMAMURTHI, K. A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, v. 249, p. 183-196, 2005.

FABREGAT-SANTIAGO, F. et al. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 87, n. 1-4, p. 117-131, 2005.

FABREGAT-SANTIAGO, F. et al. Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, n. 17, p. 6550-6560, 2007.

FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS ISE. *Photovoltaics Report*. Freiburg: Fraunhofer ISE, 2014.

FRITTS, C. E. On a New Form of Selenium Photocell. *American J. of Science*, v. 26, p. 465, 1883.

FU, R. et al. *US Solar Photovoltaic System Cost Benchmark: Q1 2017*. Denver, CO: National Renewable Energy Laboratory, 2017.

GRÄTZEL, M.; O'REGAN, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, v. 353, p. 737, 1991.

HAGFELDT, A. et al. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.

HARA, K. et al. Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 64, n. 2, p. 115-134, 2000.

HORIUCHI, H. et al. Electron Injection Efficiency from Excited N₃ into Nanocrystalline ZnO Films: Effect of (N₃-Zn²⁺) Aggregate Formation. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, n. 11, p. 2570-2574, 2003.

ITO, S. et al. Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I⁻-I₃⁻) and dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, v. 34, p. 4351-4353, 2005.

KAY, A.; GRÄTZEL, M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 44, p. 99-117, 1996.

KAZMERSKI, L.; WHITE, F.; MORGAN, G. Thin-film CuInSe₂/CdS heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett*, v. 29, n. 4, p. 268-270, 1976.

KHAN, M. et al. Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 71, p. 602-617, 2017.

LAW, M. et al. ZnO–Al₂O₃ and ZnO–TiO₂ Core–Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.*, v. 110, n. 45, p. 22652-22663, 2006.

LUQUE, A.; HEGEDUS, S. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2. ed. Chichester: John Willey & Sons Ltd., 2003.

MICKELSEN, R. A.; CHEN, W. S. Development of a 9.4% efficient thin-film CuInSe₂/CdS solar cell. *In: IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 15., 1981, Kissimmee, FL. *Proceedings* [...]. Kissimmee, FL: 1981. p. 800-804.

MUCHUWENI, E.; SATHIARAJ, T.; NYAKOTYO, H. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. *Heliyon*, v. 3, p. e00285, 2017.

MURAKAMI, T. et al. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 153, p. 2255-2261, 2006.

NAZEERUDDIN, M. et al. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, n. 14, p. 6382-6390, 1993.

NOVOSELOV, K. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, p. 666-669, 2004.

OSBORNE, M. ZSW achieves world record CIGS lab cell efficiency of 22.6%. *Portal PV Tech*, 15 jun. 2016. Disponível em: <https://www.pv-tech.org/news/zsw-achieves-world-record-cigs-lab-cell-efficiency-of-22.6>. Acesso em: 10 mai. 2017.

PAVASUPREE, S. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity, and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO₂ nanopowders. *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 1, p. 149-157, 2008.

PERLIN, J. *From Space to Earth: The Story of Solar Electricity*. 1. ed. Cambridge, MA: Harvard University Press, 1999.

POTTER, R. Enhanced photocurrent ZnO/CdS/CuInSe₂ solar cells. *Solar Cells*, v. 16, n. 1, p. 521-527, 1986.

PROSCIA, J.; GORDON, R. Properties of fluorine-doped tin oxide films produced by atmospheric pressure chemical vapor deposition from tetramethyltin, bromotrifluoromethane and oxygen. *Thin Solid Films*, v. 214, p. 175-187, 1992.

RANDLES, J. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society*, v. 1, p. 11-19, 1947.

RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY. *Renewables 2017: Global Status Report*. Paris: 2017.

SHAH, A. et al. Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. *Science*, v. 285, n. 5482, p. 692, 1999.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 3, p. 510, 1961.

SHUGAR, D. S.; HOFF, T. E. Grid-support photovoltaics: Evaluation of criteria and methods to assess empirically the local and system benefits to electric utilities). *Progress in Photovoltaics*, v. 1, n. 3, 1993.

SOLAR ENERGY GROUP. Research @ the Solar Energy Group. University of Sydney. [201-]. Disponível em: <http://www.physics.usyd.edu.au/app/solar/research/pv.html>. Acesso em: mai. 2018.

SOUSA, V. C. *Varistores de ZnO Obtidos por Reação de Combustão*. 1. ed. v. 1. São Paulo: Blucher acadêmico, 2008.

SPROUL, A. *Understanding the p-n junction*. University of New South Wales. [S.l.]. 2016.

SUGATHAN, V.; JOHN, E.; SUDHAKAR, K. Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 54-64, 2015.

TAESOO, D. L.; ABASIFREKE, U. E. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, p. 1286, 2017.

TARRAGÓ, D. Processo De Combustão De Solução Aspergida (CSA) para Obtenção de Eletrodos para SOFC. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

TARRAGÓ, D. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *Processo de obtenção de filme cerâmico sobre substrato por Combustão de Solução Aspergida (CSA)*. BR 10 2017 008343-8, 24 abr. 2017.

TAWADA, Y. et al. Properties and structure of a-SiC:H for high-efficiency a-Si solar cell. *J. Appl. Phys.*, v. 53, p. 5273-5281, 1982.

THOMAS, S. et al. A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 4474-4490, 2014.

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

WANG, M. et al. Surface Design in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Effects of Zwitterionic Co-adsorbents on Photovoltaic Performance. *Advanced Functional Materials*, v. 19, p. 2163-2172, 2009.

WÜRFEL, P. Solar energy conversion with hot electrons from impact ionisation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 46, n. 1, p. 43-52, 1997.

ZHANG, D. et al. Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, v. 49, n. 15, p. 5382-5388, 2011.