

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“CONTRA ELETRODOS DE SULFETOS METÁLICOS  
APLICADOS A CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR  
PONTOS QUÂNTICOS”**

**Leandro Luiz Soares\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: Físico-Química.

**Orientador(a): Lucia Helena Mascaro**

**\* Bolsista CAPES**

**São Carlos - SP**

**2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

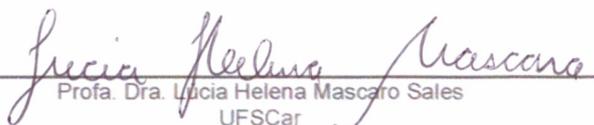
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

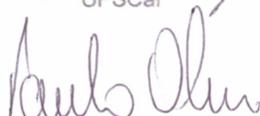
---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Leandro Luiz Soares, realizada em 22/05/2019:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Olivi  
FFCLRP/USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eton Fábio Sitta  
UFSCar

Aos meus pais: Natalino Soares e  
Maria Jose da Conceição Soares ao meu irmão:  
Reinaldo Soares Aos meus sobrinhos: Laura e  
Pedro a minha namorada: Thamires Barbosa de  
Oliveira .

## **AGRADECIMENTOS**

Apesar de uma dissertação de mestrado ser um trabalho em maior parte individual, devido a seu objetivo acadêmico, há inúmeros fatores de natureza variada que contribuíram para o que o mesmo fosse concluído satisfatoriamente. A alguns desses gostaria de deixar aqui meu sincero agradecimento.

À Deus por sempre estar ao meu lado tanto nas horas boas como nas ruins;  
Aos meus pais por me mostrarem os verdadeiros valores da vida. Sou eternamente grato por tudo;

Ao Marcos que se prontificou em me ajudar e ensinar em todos os momentos que precisei. A sua ajuda foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Lucia pela orientação, ensinamentos, amizade e atenção dada a este trabalho. Principalmente pela confiança a mim depositada, pelos auxílios e toda sua disponibilidade. Sou grato por tudo e espero um dia poder retribuir todo o apoio a mim prestado.

Aos professores do grupo de eletroquímica do LIEC, Ernesto e Elton.

A todos os integrantes do grupo nanofael, pelos momentos de discutir ciência e tomar bons cafés

Aos funcionários do PPGQ-UFSCar e técnicos que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP.

A todos o meu muito obrigado.

## Lista de abreviaturas e siglas

CA	Corrente alternada
CBD	Do inglês: <i>chemical bath deposition</i>
CE	Contra eletrodo
CPE	Do inglês: <i>Constant Phase Element</i>
CSSC	Células solares sensibilizadas por corantes
CSSPQ	Células solares sensibilizadas por pontos quânticos
DRX	Difração de raios X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FF	Do inglês: <i>fill factor</i>
FTO	Do inglês: <i>fluorine-doped tin oxide</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PEG	Polietileno glicol
PQ	Pontos quânticos
SILAR	Do inglês: <i>successive ionic layer adsorption and reaction</i>
VC	Voltametria cíclica

## Lista de tabelas

Tabela 3.1: Lista de reagentes utilizados e sua procedência. ....	18
Tabela 3.2: Resumo dos tipos de contra eletrodos produzidos e as técnicas de deposição utilizadas. ....	19
Tabela 4.1: Parâmetros obtidos a partir dos dados de EIE .....	38
Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir dos dados de EIE da Figura 4.7. ....	42
Tabela 4.3: Parâmetros obtidos a partir dos dados de EIE da Figura 4.12. ....	49
Tabela 4.4: Componentes e técnicas utilizadas para produção dos dispositivos .....	49
Tabela 4.5. Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos montados .....	51
Tabela 4.6 Parâmetros fotovoltaicos de alguns dispositivos da literatura. ....	53

## Lista de figuras

Figura 1.1-Índice de desenvolvimento social humano e população mundial ao longo dos anos (Retirado da referência [[2]]) .....	2
Figura 1.2: Representação de estrutura e mecanismo de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos .....	7
Figura 1.3. Ilustração esquemática das células simétricas utilizadas nas medições de EIE. b) Um modelo de circuito equivalente da interface entre o CE e o eletrólito. c) Um gráfico típico de Nyquist obtido a partir das medições do EIS em células simétricas (adaptado da referencia [23]). .....	10
Figura 1.4. Curva de potencial-corrente indicando as principais características fotoeletroquímicas de uma célula solar (adaptado da referência [14]). .....	12
Figura 3.1. Ilustração do procedimento de produção dos filmes de NbS <sub>2</sub> por <i>spray</i> pirólise. ....	20
Figura 3.2. Ilustração da preparação da suspensão de negro de fumo/NbS <sub>2</sub> para uso na deposição por <i>drop</i> .....	21
Figura 3.3. Representação esquemática da célula convencional de três eletrodos utilizadas na eletrodeposição dos filmes. ....	23
Figura 3.4. Esquema de uma célula simétrica utilizada para as medidas eletroquímicas onde M <sub>x</sub> S <sub>y</sub> são Pt, NbS <sub>2</sub> , negro de fumo/NbS <sub>2</sub> , CuS, CuGaS <sub>2</sub> .....	24
Figura 3.5. Esquema ilustrativo dos diferentes dispositivos produzidos.....	26
Figura 3.6. Ilustração do procedimento experimental de deposição do TiO <sub>2</sub> por <i>doctor blading</i> .....	27
Figura 3.7. Fotografias dos filmes de TiO <sub>2</sub> depositados por <i>doctor blading</i> .....	27
Figura 3.8. Fotografia de um dispositivo solar montado.....	29
Figura 3.9. Ilustração do aparato experimental para caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos solares. ....	30
Figura 4.1. Difractogramas de raios X dos filmes de NbS <sub>2</sub> depositados em latão por <i>spray</i> pirólise (—) tratados a 500 °C e (—) tratados a 700 °C. Para comparação são inseridos os padrões de DRX do CuS e NbS <sub>2</sub> da base de dados crystmet.....	32
Figura 4.2. Micrografias de MEV (A) substrato e dos filmes de NbS <sub>2</sub> depositados por <i>spray</i> (B) tratado a 500 °C e 50k de magnificação, (C) tratado a 700 °C e 50k de magnificação,	

(D) tratado a 500 °C e 100k de magnificação e (E) tratado a 700 °C e 100k de magnificação .....	33
Figura 4.3. Voltamogramas cíclicos dos filmes NbS <sub>2</sub> (A) tratados a 500 °C e (B) tratados a 700 °C, em meio de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> S, e 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de S com solvente 70% de H <sub>2</sub> O e 30% de metanol; a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	34
Figura 4.4. Diagramas de Nyquist para os filmes de NbS <sub>2</sub> tratados termicamente a 500 °C e 700°C, com perturbação de ±10 mV sobre o OCP no intervalo de frequência de 10 <sup>-1</sup> -10 <sup>6</sup> Hz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste. ....	36
Figura 4.5. Difrátogramas de raios X dos filmes NbS <sub>2</sub> (—), negro de fumo com NbS <sub>2</sub> (—) e negro de fumo puro (—), todos depositados por <i>drop</i> e o padrão retirado da ficha catalográfica JPDS 41-1445(Retirado do software Crystallographica Search-Match)....	39
Figura 4.6. Micrografias de MEV dos filmes NbS <sub>2</sub> , negro de fumo(Nf) e negro de fumo+ NbS <sub>2</sub> depositados por drop sobre FTO em diferentes ampliações.....	40
Figura 4.7. Voltamogramas cíclicos dos filmes de negro de fumo com NbS <sub>2</sub> e FTO platinizado em meio de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> S, e 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de S com solvente 70% de H <sub>2</sub> O e 30% de metanol; a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	41
Figura 4.8. Diagramas de Nyquist para os filmes de negro de fumo com NbS <sub>2</sub> e Pt com perturbação de ±10 mV sobre o OCP no intervalo de frequência de 10 <sup>-1</sup> -10 <sup>6</sup> Hz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste. Assim como as voltametrias os diagramas de Nyquist são bem diferentes para estes materiais e um comportamento clássico com um semicírculo bem definido é observado para os dois contra eletrodos, de Pt e negro de fumo com NbS <sub>2</sub> indicando um sistema condutor com uma transferência de carga. Estes diagramas foram tratados com um circuito equivalente apresentado na Figura 4.8 e os parâmetros obtidos são dados na Tabela 4.2.....	42
Figura 4.9. Difrátogramas de Raios X dos filmes de CuS e CuGaS <sub>2</sub> eletrodepositados sobre FTO. ....	44
Figura 4.10. Micrografias de MEV dos filmes eletrodepositados sobre FTO, (A) CuS e (B) CuGaS <sub>2</sub> .....	45
Figura 4.11. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de FTO platinizado, de CuS e de CuGaS <sub>2</sub> eletrodepositados em meio de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> S, e 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de S com solvente &0% de H <sub>2</sub> O e 30% de metanol; a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	46

- Figura 4.12. Circuitos elétricos equivalentes utilizados para modelar os processos descritos pelas espectroscopias de impedância eletroquímica, sendo (A) para  $\text{CuGaS}_2$  e (B) para a  $\text{CuS}$  e  $\text{Pt}$ . .....47
- Figura 4.13. Diagramas de Nyquist de espectroscopia de impedância eletroquímica para os filmes  $\text{CuGaS}_2$ (●),  $\text{CuS}$ (▲) e platina(■), com perturbação de  $\pm 10$  mV sobre o OCP no intervalo de frequência de  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste. ....48
- Figura 4.14. Curva J-V dos dispositivos solares de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com  $\text{PbS}$  revestido de  $\text{ZnS}$ , contra eletrodo  $\text{Pt}$  em meio de  $\text{Na}_2\text{S}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{S}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , solvente 70%  $\text{H}_2\text{O}$  e 30% metanol; a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . (A)  $\text{TiO}_2$  depositado por *doctor blading*, (B) linha  $\text{TiO}_2$  Solaronix. ....50
- Figura 4.15. Curva J-V dos dispositivos solares de  $\text{TiO}_2$  comercial, sensibilizado com  $\text{PbS}/\text{CdS}$  revestido de  $\text{ZnS}$  e contra eletrodo de platina e de  $\text{CuGaS}_2$  eletrodepositado. ....51
- Figura 4.16. Diagrama de bandas de energia esquemática e processos de transferência de carga em CSSPQ.(adaptado da referência [81]) .....52

## Resumo

CONTRA ELETRODOS DE SULFETOS METÁLICOS APLICADOS A CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS. As células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQs) são de terceira geração, derivadas das células solares sensibilizadas por corantes (CSSC). Diversos trabalhos relatados na literatura, mostram que a otimização do contra eletrodo (CE) é um importante fator para melhorar o desempenho dos CSSPQs. Neste estudo diferentes tipos de CE e métodos de produção dos mesmos foram avaliados por técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, assim como técnicas físicas como difração de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente foram preparados filmes de  $\text{NbS}_2$  por *spray* pirólise a 500 e 700<sup>o</sup> C depositados sobre latão. O filme tratado a 700<sup>o</sup> C foi mais cristalino e apresentou maior densidade de corrente na voltametria cíclica e menor resistência a transferência de carga. Entretanto, o substrato de latão apresentou problema de vazamento no momento de confecção do dispositivo e este filme não pode ser testado na célula. Para tentar evitar o vazamento, o latão foi substituído pelo substrato de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e foram preparados filmes de  $\text{NbS}_2$  suportados por negro de fumo e depositados por *drop*. A caracterização eletroquímica mostrou que este material apresentou uma resistência a transferência de carga de 164,24 $\Omega$  muito menor do que o FTO/Pt que foi de 3,29k  $\Omega$  e também maior densidade de corrente. Porém, o negro de fumo interferiu na aderência do surlyn<sup>®</sup>, o que dificultou vedar efetivamente o dispositivo, assim ocasionando o vazamento do eletrólito o que também impediu que usássemos este material no dispositivo fotovoltaico. Os outros materiais testados foram o CuS e o  $\text{CuGaS}_2$  eletrodepositados potenciostaticamente sobre FTO. Ambos apresentam propriedades eletroquímicas melhores que o contra eletrodo de FTO/Pt. O eletrodo de  $\text{CuGaS}_2$  teve um valor de densidade de corrente maior que o eletrodo de CuS e Pt. O valor de resistência a transferência de carga foram próximas para os eletrodos, mas o eletrodo de  $\text{CuGaS}_2$  apresentou uma maior densidade de corrente para o processo redox do polissulfetos. Após a caracterização dos contra eletrodos individualmente foram montados quatro dispositivos diferentes do tipo fotoeletrodo/ $\text{TiO}_2$ /PQ/eletrolito polissulfeto/CE. Os estudos dos dispositivos fotovoltaicos mostraram que o ponto quântico de PbS com banho químico de CdS aumentou em 10 vezes a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), se comparado com o dispositivo apenas com PbS. O dispositivo com contra eletrodo de  $\text{CuGaS}_2$  conduziu para uma melhora do fator de preenchimento (FF) dobrando a eficiência da célula solar, se comparado ao dispositivo com mesmo fotoanodo mas com CE de FTO/Pt.

## Abstract

COUNTER ELECTRODE OF METALIC SULPHIDES APPLIED TO QUANTUM DOTS SOLAR CELLS. The quantum dot-sensitized solar cells (CSSPQ) are considered as third generation solar cell, derived from dye-sensitized solar cells (CSSC). Several works in the literature shown that the optimization of counter electrodes (CE) is an important factor to improve the CSSPQs performance. In this study different types of CE and its production methods were evaluated by electrochemical techniques as cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, as well as physic techniques as X-Ray Diffraction (DRX) and scanning electron microscope (SEM). Initially, it prepared  $\text{NbS}_2$  films by spray pyrolysis at 500 and 700 °C deposited over brass. The film treated at 700 °C presented higher crystallinity and current density in cyclic voltammetry and smaller resistance to the charge transfer. However, the brass substrate presented problems of leaking in the moment of the device confection and, this film could not be applied in the cell. In order to avoid the leak, the brass was substituted by glass covered by fluorine-doped tin oxide (FTO) and the  $\text{NbS}_2$  films were supported by carbon-black and deposited by drop. Electrochemical characterization showed that this material presented a resistance of charge transfer of 164,24  $\Omega$  that is smallest than the FTO/Pt resistance that was 3,29 k $\Omega$  and also a higher current density. Even thought, carbon-black interfered in the surlyn® adherence, which made harder to seal effectively the device, occasioning that way a leaking in the supporting electrolyte, making also impossible to apply this material in the solar cell. The materials CuS and  $\text{CuGaS}_2$  electrodeposited potentiostatically over FTO were also tested. Both of them present better electrochemistry properties than FTO/Pt CE. The electrode  $\text{CuGaS}_2$  presented a higher density value than the CuS and Pt. The resistance value of charge transfer was close for both materials, but the  $\text{CuGaS}_2$  electrode presented a higher current density for the polysulfides redox process. After the individual CEs characterization, four different devices were constructed with the structure photoelectrode/ $\text{TiO}_2$ /PQ/polysulfides electrolyte/CE. The photovoltaic device study shown that the PbS quantic point with CdS chemical bath increase 10 times the current density if the short circuit ( $J_{sc}$ ), when compared to the device just with PbS. The device with  $\text{CuGaS}_2$  CE conducted to a improve in the fill factor (FF) doubling the solar cell efficiency if compared to the device with the same photoanode but with the FTO/Pt CE.

## Sumário

1 Introdução .....	1
1.1 Contexto energético .....	1
1.2 Dispositivos fotovoltaicas .....	4
1.3 Células solares sensibilizadas por pontos quânticos .....	6
1.4 Como avaliar um bom material de contra eletrodo .....	9
1.5 Recentes avanços em contra eletrodos para CSSPQ.....	13
2 Objetivos .....	17
2.1 Objetivo geral .....	17
2.2 Etapas utilizadas para alcançar o objetivo proposto .....	17
3 Parte Experimental .....	18
3.1 Materiais .....	18
3.2 Metodologia de preparação dos contra eletrodos .....	19
3.2.1 Deposição por spray pirólise do NbS <sub>2</sub> .....	20
3.2.2 Deposição por <i>drop</i> do Negro de fumo/NbS <sub>2</sub> .....	21
3.2.3 Eletrodeposição de CuS e CuGaS <sub>2</sub> .....	22
3.3. Preparação do eletrólito de polissulfetos para o dispositivo .....	23
3.4 Caracterização eletroquímica dos contra eletrodos .....	24
3.5 Caracterização física dos filmes .....	25
3.6 Preparação das células solares .....	25
3.7 Caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos.....	29
4 Resultados e Discussão .....	31
4.1 Caracterização do contra eletrodo de NbS <sub>2</sub> obtidos por spray pirólise.....	31
4.1.1 Caracterização física .....	31
4.1.2 Caracterização eletroquímica.....	34
4.2 Caracterização do contra eletrodo de NbS <sub>2</sub> suportado com negro de fumo. ....	38
4.2.1 Caracterização física .....	39

4.2.2	Caracterização eletroquímica.....	41
4.3	Caracterização dos contra eletrodos de CuS e CuGaS <sub>2</sub> .....	43
4.3.1	Caracterização física.....	44
4.3.2	Caracterização eletroquímica.....	45
4.4	Característica fotoeletroquímica dos dispositivos produzidos.....	49
5	Conclusões.....	54
6	Referencias.....	56

# 1 Introdução

## 1.1 Contexto energético

A energia transpassa todos os setores da sociedade, economia, trabalho, ambiente, relações internacionais; assim como nossas vidas pessoais, moradia, alimentação e lazer. Tanto a produção industrial quanto a extração de recursos naturais se tornaram muito mais fáceis, seja com o uso de energia elétrica ou combustíveis[1,2]. Um bom exemplo é o alumínio, que em 1825 era considerado um metal precioso como a platina e o ouro, por conta de seu brilho e por ser leve. Apesar de ser o metal mais comum, cerca de 8% da crosta terrestre, o alumínio nunca aparece em sua forma pura nos veios, o que faz sua extração muito difícil e cara. Nessa época o alumínio era o metal mais caro do mundo. Os franceses chegaram a expor junto as joias da coroa barras de alumínio. Napoleão III tinha uma reserva especial de talheres de alumínio para convidados ilustres. Entretanto, o alumínio foi rebaixado de nobre a usual, os responsáveis por isso foram os químicos, Charles Hall e Paul Heroult, que em 1886 descobriram um método eletroquímico de purificação do alumínio. Um método muito mais barato que os convencionais daquela época. Hoje usamos latinhas de alumínio e jogamos fora, coisa que deixaria as pessoas horrorizadas em 1825.[3]

A sociedade moderna usufrui mais bens de consumo de que se poderia imaginar antes da década de 70. O que faz o passado ser tão diferente do presente é a energia. Isso é mostrado no gráfico abaixo, que relaciona a população mundial registrada ao longo do tempo, assim como desenvolvimento social humano, na Figura 1.1.[2] Hoje, estamos cada vez mais dependentes de recursos energéticos que são em sua maioria oriundos de combustíveis fósseis[4].



Figura 1.1-Índice de desenvolvimento social humano e população mundial ao longo dos anos (Retirado da referência [[2]])

Nesse gráfico fica evidente como o passado é tão diferente do presente, onde se observa que algo mudou drasticamente a tendência e a partir de 1775 ambas as linhas crescem exponencialmente. Esse fato coincide com desenvolvimento do motor a vapor por James Watt, o qual foi apontado como um grande marco da revolução industrial e permitiu que a humanidade superasse as limitações da força humana e animal passamos gerar energia útil em grandes quantidades.[2]

Se tomarmos como exemplo a agricultura, antes de 1980, usávamos comida para gerar comida, seja com mais trabalhadores na lavoura ou animais para puxar o arado. Hoje, menos de 1% do trabalho realizado nos países industrializados dependem de força muscular como fonte de energia. No presente, para um agricultor aumentar a produção é preciso mais combustível e um pouco mais de mão de obra.[1,2]

O uso de recursos energéticos libertou a população de muitos trabalhos penosos, conduzindo-nos de uma sociedade rural para uma sociedade urbana, com maior acesso a bens de consumo. Os trabalhadores que antes dominavam as lavouras, migraram para as cidades onde puderam estudar mais, conseqüentemente puderam

inovar e criar mais. Assim, temos o conforto que o avanço da ciência e tecnologia nos proporcionou, além de dar suporte a uma grande densidade populacional.[4]

Para termos todos esses benefícios que a energia nos proporcionou, gastamos muitos recursos. O moinho de vento e a roda d'água, foram umas das primeiras máquinas produzidas para substituir o trabalho do homem, em ambos os casos se tratava do uso de energia solar. Com o tempo, a humanidade foi deixando de fazer uso de energia sustentáveis, tornando-se cada vez mais dependente de combustíveis fósseis[4]. Segundo a rede global de pegada ecológica<sup>1</sup> (World Footprint), para repor a quantidade de energia que a humanidade consome em um ano seria necessário um planeta e meio. As projeções mostram que em 2030 serão necessários dois planetas como a terra para suprir nossas necessidades.

Estamos prejudicando o planeta, e os sinais já são visíveis, as alterações climáticas estão se intensificando. Se observarmos estudos de longa data, o que seria esperado é que para cada recorde de calor teríamos um recorde de frio. Mas não é isso que está ocorrendo na prática, quebramos cada vez mais apenas recordes de calor.[5] Um estudo que analisou dados coletados de várias regiões do continente australiano, no período de 2012-2015, constatou que houveram 12 vezes mais recordes de calor [6], ou seja, o aquecimento global vem se intensificando aos poucos, ocasionando distúrbios fenomenológicos. Um exemplo disso é um estudo de Mayor *et al.*[7], que mostra que a migração das aves da América do Norte foi alterada, em grande parte, devido a alteração climática. No estudo de Albert *et al.*[8], relatou-se que a área exposta de ilhas no continente Australiano tem diminuído ao longo dos anos.

Na 35ª reunião do G8, realizada em L'Aquila, Abruzzo, Itália, uma das questões em pauta foram as mudanças climáticas, tal que, se reconheceu os riscos das mudanças e a necessidade de se tomar as devidas providências. Os custos da falta de ação superam e muito os custos em direção a uma sociedade de baixa emissão de CO<sub>2</sub>. [9]

A atmosfera terrestre possuía em 1970 uma concentração de CO<sub>2</sub> por volta de 300 ppm, depois de 49 anos aumentou, atingindo cerca de 412 ppm em março de 2019.[10] Estima-se que se a atmosfera terrestre atingir uma concentração de 450 ppm

---

<sup>1</sup> [http://www.footprintnetwork.org/en/index.php/GFN/page/world\\_footprint/](http://www.footprintnetwork.org/en/index.php/GFN/page/world_footprint/)

de CO<sub>2</sub>, poderia alcançar um ponto crítico em que o aquecimento exacerbado perturbaria seriamente o clima. Em resposta a essa grave ameaça, os líderes do G8 estipularam uma meta de redução da emissão de gases de efeito estufa, de pelo menos 50% para todos os países, dentre esses, para os países desenvolvidos a meta seria de 80%. Essas metas precisam ser cumpridas até 2050.[9]

Lamentavelmente, resultados de estudos recentes levam a uma perspectiva desanimadora. A agência internacional de energia estimou que 80% do total da emissão de CO<sub>2</sub> seja atingida até 2035.[9] O mundo ainda é muito dependente de fontes de energia finitas, em especial os combustíveis fósseis. Portanto, o investimento no desenvolvimento em fontes limpas e renováveis se faz necessário.

Dentre as diversas fontes de energia alternativa, a radiação solar sobressai-se como a fonte de energia natural mais abundante em nosso planeta. Estima-se que a quantidade de energia emitida pelo Sol para a superfície terrestre por ano é em torno de  $3 \times 10^{24}$  J, sendo este valor cerca de  $10^4$  superior ao que a humanidade necessita[11]. Em razão de seu enorme poder energético e ser uma fonte de energia limpa, renovável e inesgotável, o Sol é um fortíssimo candidato como fonte de energia mais utilizada no futuro. Por este motivo, inúmeros são os esforços em desenvolver tecnologias para captação de energia solar. Uma das estratégias adotadas é a obtenção de materiais semicondutores para ser empregados em dispositivos fotovoltaicos. Tecnologia esta que necessita ainda ser aprimorada, a fim de se obter uma máxima eficiência de conversão e um baixo custo de implementação, sendo este o objetivo de estudo de diferentes grupos de pesquisa. Atualmente, a quantidade de energia elétrica produzida por dispositivos fotovoltaicos atende menos do que 0,1% da necessidade da população mundial [12].

## 1.2 Dispositivos fotovoltaicos

A conversão de energia solar com o uso de um dispositivo fotovoltaico, é um processo que ocorre em uma única etapa, gerando energia elétrica a partir de energia luminosa. Esse fenômeno se baseia nos princípios da teoria quântica, onde a luz é composta por pacotes de energia, denominados fótons, cuja energia depende apenas da frequência. A energia dos fótons é o suficiente para excitar os elétrons do material a níveis

de energia mais elevados, onde podem se mover com maior liberdade.[13] Esse efeito foi observado primeiramente por Becquerel em 1839, o qual observou o surgimento de uma corrente elétrica quando um sistema formado por eletrodos de Pt revestidos com AgCl e AgBr imersos em uma solução ácida era iluminado. Em 1876, William Grylls Adams e seu aluno Richard Evans Day descobriram que uma corrente elétrica era produzida espontaneamente iluminando-se uma junção entre selênio e platina.[13–15] Porém, este fenômeno só foi confirmado em 1887 por Heinrich Hertz quando investigava experimentalmente a teoria eletromagnética da luz de Maxwell, que notou o que mais tarde provou se tratar do efeito fotoelétrico.[14,16,17] Este efeito só foi melhor esclarecido baseado na teoria quântica por Albert Einstein em 1905. Em 1894, Charles Fritts produziu provavelmente a primeira célula solar, que consistia em um filme fino de Se entre ouro e outro metal e o dispositivo em questão apresentou uma eficiência de 1%.[18]

Basicamente os dispositivos fotovoltaicos baseiam-se na existência de uma assimetria interna, dos materiais que o compõem, que conduz os elétrons excitados para o circuito externo antes que possam relaxar. A energia extra dos elétrons excitados gera uma diferença de potencial. Essa força impulsiona os elétrons através de uma carga no circuito externo para realizar trabalho elétrico. A eficácia de um dispositivo fotovoltaico depende da escolha dos materiais absorvedores de luz, a maneira como estão dispostos entre si e como estão conectados ao circuito externo.[13]

Ao longo dos anos foram desenvolvidas diferentes tecnologias para se captar a energia da luz solar, essas tecnologias podem ser divididas em dispositivos de primeira, segunda e terceira geração, cronologicamente e dependendo da tecnologia envolvida. As células solares de primeira geração são dispositivos de silício em duas camadas, uma camada sendo dopado com boro e a outra com fósforo. Essas camadas têm diferentes estruturas, pois o boro inserido na estrutura cristalina do silício gera uma deficiência de elétrons, tornando o silício portador de carga positiva e o fosforo gera um excesso de elétrons tornando o silício portador de carga negativa. Esse grupo de dispositivos fotovoltaicos são os mais comercializados, ocupam cerca de 85% do mercado e atingiram uma eficiência de conversão de energia de mais de 20%, porém demandam alta pureza cristalina do silício e altas temperaturas tornando o processo de fabricação desses dispositivos complexo, o que encarece seu preço final.[15,19]

Os dispositivos fotovoltaicos de segunda geração são produzidos a partir de filmes finos inorgânicos, a camada absorvedora é geralmente da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , depositados sobre um substrato condutor. Essa geração apresenta um custo de produção mais baixo que os dispositivos de primeira geração. Porém, a eficiência ainda é baixa em comparação com a geração anterior e ocupa cerca de 15 % do mercado.[15,19] A camada fina são divididas em 3 diferentes tipos: silício amorfo (a-Si), seleneto de cádmio (CdSe) e cobre-índio-gálio-selênio (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>).[19]

As células solares de terceira geração são apontadas como uma geração promissora, porém ainda não há estudos detalhados para implementação comercial. A maioria dos tipos de células solares de terceira geração são categorizadas da seguinte maneira: células solares sensibilizadas por corantes (CSSC), células solares de pontos quânticos (CSSPQ), células solares orgânicas e células solares de perovskitas.

Dentre todos os tipos de dispositivos as células solares, as de terceira geração são as que possuem melhor proporção custo benefício para produção em larga escala e dentre estas, as células solares sensibilizadas por pontos quânticos são interessantes, pela possibilidade teórica de se alcançar uma eficiência de conversão de 60%. Porém, ainda são necessários desenvolver estratégias para aumentar a durabilidade do dispositivo e desenvolvimento de técnicas de fabricação que possibilitem a produção em escala industrial.[19]

### **1.3 Células solares sensibilizadas por pontos quânticos**

As células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQ) são uma geração de células solares promissoras devido às suas características: alinhamento das bandas de energia que facilitam a injeção de elétrons na banda de condução do anodo, geração de elétron/buraco e, principalmente, procedimentos de fabricação simples.[20–22] As CSSPQ têm tipicamente uma configuração semelhante à das células solares sensibilizadas com corantes (CSSC) nas quais os pontos quânticos (PQs) atuam como sensibilizadores.[23]

As maiores eficiências relatadas para CSSPQ são para as células de CdSeTe [24], CdS/CdSe [25] e PbS/CdS [26] e são de 8,0, 7,1 e 5,7%, respectivamente.

Há avanços recentes para esse tipo de célula solar, como o trabalho de Peng *et al.* que apresentou uma CSPQ de  $\text{TiO}_2/\text{CuInGaSe}$  com eficiência de 11,49% [27]. E ainda mais recente o Professor Lianzhou Wang apresentou uma CSSPQ com eficiência de 16,6%. [28] Portanto, as CSSPQ já superaram as CSSC que apresenta eficiência registrada de 11% [29], mas ainda estão abaixo das células solares de perovskita, que têm eficiência registrada de 27% [30].

A Figura 1.2 ilustra a estrutura da célula solar e o processo de transferência de cargas em células solares sensibilizadas por pontos quânticos. Os pontos quânticos absorvem um fóton e com isso um elétron é excitado e injetado rapidamente na banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . Em seguida elétrons são transportados para a superfície do eletrodo e conduzidos para o circuito externo. O buraco gerado na banda de valência do ponto quântico, oriundo da excitação do elétron, é transferido para a  $\text{S}^{2-}$  oxidando a  $\text{S}_n^{2-}$ . Na sequência, o  $\text{S}_n^{2-}$  é reduzido a  $n\text{S}^{2-}$ , regenerando o par redox no contra eletrodo. [31]

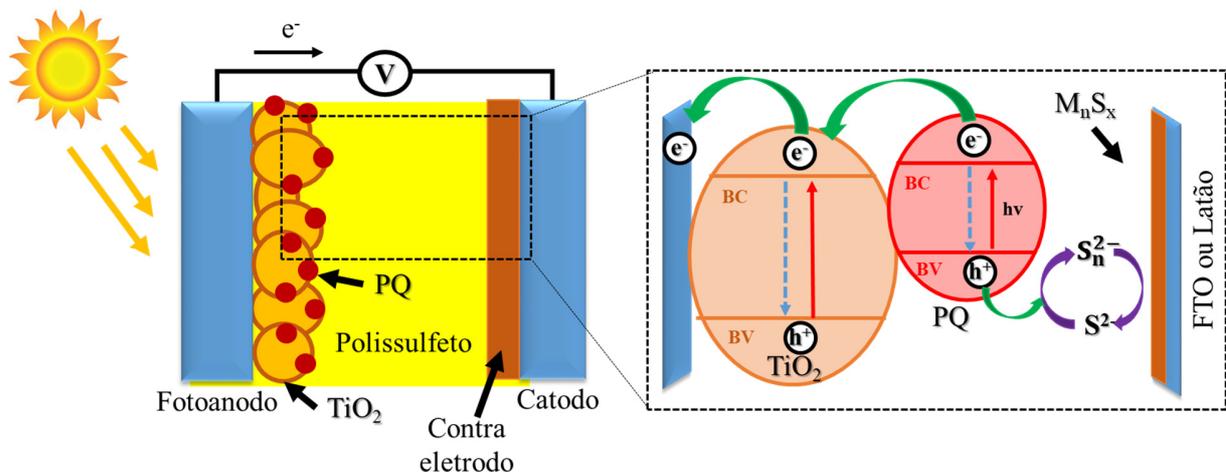


Figura 1.2: Representação de estrutura e mecanismo de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos

As CSSPQs apresentam baixas eficiências se comparado as células solares de silício e células solares de perovskita, esse fato pode ser atribuídas principalmente à perda rápida de elétrons foto gerados devido à recombinação no  $\text{TiO}_2$  e/ou em PQ com eletrólito [24,31,32] e a perda de energia na interface contra eletrodo/eletrólito [34,35]. Portanto, um passo importante para melhorar o desempenho dos CSSPQs, é estudar a

minimização da recombinação de carga na interface do  $\text{TiO}_2$ , bem como minimizar a perda de energia entre o contra eletrodo na interface com o eletrólito.

Diversos trabalhos da literatura mostram que dentre todos os fatores que podem comprometer ou melhorar a eficiência das CSSPQs, a otimização do contra eletrodo é o fator mais importante. Os contra eletrodos como  $\text{CoS/FTO}$  [20,35],  $\text{NiS/FTO}$  [36],  $\text{Cu}_2\text{Se/FTO}$  [38] e  $\text{Ni}_2\text{Se/FTO}$  [38],  $\text{Pt/FTO}$  [39–41],  $\text{Cu}_2\text{S/FTO}$  [20,39,40,42–44],  $\text{PbS/FTO}$  [45],  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  [46] e  $\text{NiS}$  [20,37] foram investigados como possíveis contra eletrodos alternativos para otimizar o desempenho das CSSPQs. Estudos apontam que a perda de energia na interface contra eletrodo/eletrólito é uma das principais razões que contribuem para o baixo fator de preenchimento (*FF-fill factor*) e baixa eficiência de CSSPQs [22,34,35].

Uma alta atividade catalítica no contra eletrodo para a redução de espécies redox do eletrólito é um parâmetro importante para melhorar o desempenho de CSSPQs. No caso de CSSCs, o contra eletrodo de platina exibe atividade catalítica excelente com o par redox  $\text{I}_3^-/\text{I}^{2-}$ . No entanto o par redox  $\text{I}_3^-/\text{I}^{2-}$  é corrosivo para a maioria dos semicondutores fotoativos que ocasionam uma rápida deterioração no desempenho das células solares [22,35]. No contexto de uma CSSPQ o contra eletrodo de Pt mostra propriedades pouco desejáveis com eletrólitos de polissulfeto, devido à forte quimissorção do eletrólito na superfície da platina [22,23,47], resultando na baixa eficiência em células solares sensibilizadas por pontos quânticos. Por outro lado, o eletrólito de polissulfeto com contra eletrodos de sulfetos metálicos exibe propriedades mais desejadas.

Um contra eletrodos em CSSPQs requer algumas propriedades apreciáveis como:

- i) resistência à fotocorrosão,
- ii) baixa resistência à transferência de carga;
- iii) alta atividade catalítica[22,35,37,42,48].

Devido à sua alta condutividade, boa atividade catalítica e, mais importante, devido a menor resistência à transferência de carga,  $\text{CoS}$  e  $\text{Cu}_2\text{S}$  depositados sobre óxido de estanho dopado com flúor (FTO) são considerados como bons contra eletrodos para CSSPQs [22,33,34]. Apesar da alta atividade catalítica na interface contra eletrodo de

CoS e CuS<sub>2</sub>/eletrólito, a estabilidade é a maior preocupação devido à corrosão desses materiais. Portanto, a estabilidade do contra eletrodo é um dos maiores gargalos na pesquisa de CSSPQs.

A descoberta de materiais e substratos alternativos estáveis para a célula solar de ponto quânticos é primordial para uma melhoria adicional na eficiência, bem como, na estabilidade a longo prazo desses dispositivos.

#### **1.4 Como avaliar um bom material de contra eletrodo**

Um método prático e eficiente para se avaliar um CE é a utilização de técnicas eletroquímicas com o uso de uma configuração de célula simétrica que está representada na Figura 1.3 A), formada por dois eletrodos iguais e o eletrólito (CE/eletrólito/CE). Com essa configuração é possível se ter uma noção do comportamento eletroquímico do material em um determinado eletrólito. O sistema se aproxima do dispositivo fotovoltaico final, tanto em distância dos eletrodos e geometria da célula eletroquímica. Esse tipo de configuração de célula eletroquímica possui a vantagem de ser uma montagem fácil, utiliza pouco eletrólito suporte e anula as interferências relacionadas ao fotoânodo. Entretanto, tem a desvantagem de não possuir um eletrodo de referência, portanto a corrente resultante a partir da aplicação de um potencial na célula simétrica é influenciada pelo sobrepotencial nos dois eletrodos e pela queda ôhmica.[23,49]

Medidas de voltametria cíclica (VC) em uma célula simétrica possibilitam a obtenção de diversos parâmetros termodinâmicos e cinéticos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo. O CE é um catalisador do par redox e a partir da voltametria cíclica tem-se uma noção da cinética de oxidação e redução das espécies dos eletrólitos ou eletrodo. Pode-se obter o grau de reversibilidade inferindo a distância entre os picos anódicos e catódicos, que é um indicador da taxa de transferência de carga na interface eletrolítica/CE. Também, quanto maior as intensidades dos picos anódicos/catódicos, pode-se dizer que mais elétrons participam da reação redox e melhor será a atividade eletrocatalítica do contra eletrodo. Pode-se ainda estimar o grau de degradação do CE,

por medidas de envelhecimento acelerado eletroquimicamente, repetindo-se os ciclos da VC.[23]

Em uma célula solar há muitas resistências internas intrínsecas e capacitâncias dos componentes ou nas interfaces, dos elementos que compõem a célula. Essas resistências e capacitâncias são expressas na forma de impedâncias combinada que impedem o fluxo de carga no circuito. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica interessante para auxiliar a entender os fenômenos na interface CE/eletrólito. Uma vantagem de utilizar EIE é a possibilidade de se utilizar uma pequena amplitude de tensão, exercendo uma perturbação mínima no sistema. A EIE opera usando o sistema de tensão de corrente alternada (CA) para medir a impedância. A corrente de saída de resposta é medida enquanto o potencial, que geralmente tem a intensidade do potencial de circuito aberto, é aplicada à célula sob teste. Nestes processos, a frequência da tensão é variada, e assim os valores de impedância em cada frequência são obtidos pela relação entre a tensão aplicada e a corrente de saída. O diagrama de Nyquist, que é amplamente usado para representar os resultados de medição do EIE, para esse tipo de sistema apresenta tipicamente um semicírculo e um componente de difusão.[23,50] Como ilustrado na Figura 1.3 c) abaixo.

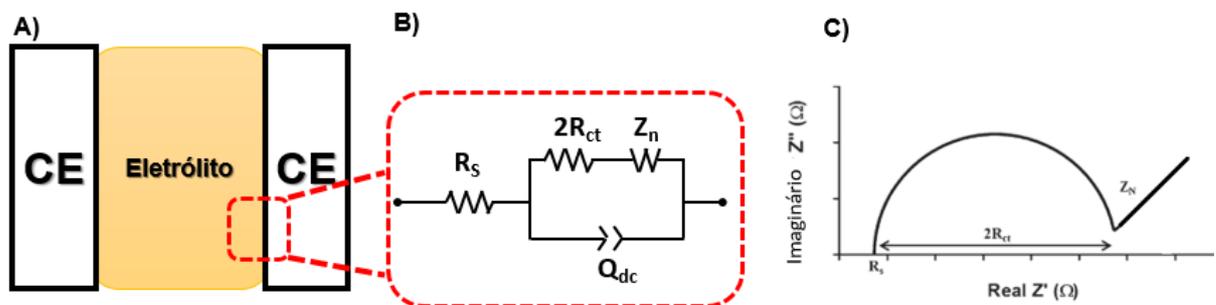


Figura 1.3. Ilustração esquemática das células simétricas utilizadas nas medições de EIE. b) Um modelo de circuito equivalente da interface entre o CE e o eletrólito. c) Um gráfico típico de Nyquist obtido a partir das medições do EIS em células simétricas (adaptado da referência [23]).

Como mostra a Figura 1.3 C, o início do semicírculo está relacionado a distância entre os eletrodos, condutividade do eletrólito e condutividade do material de contra eletrodo, denominada resistência da solução ou resistência em série. O diâmetro do semicírculo está relacionado a resistência a transferência de carga. Por fim, o ultimo componente é o elemento de Warburg, que está relacionado a difusão do eletrólito e deve apresentar um coeficiente angular de  $45^\circ$ , como mostra a Figura 1.3 C, sinalizado  $Z_n$ . Esse elemento se faz mais presente em estudos de eletrólitos gelificados.[14,51]

A técnica mais utilizada para caracterizar o dispositivo fotovoltaicos é a obtenção de curvas de corrente-potencial (J-V). Nesse caso se trata do dispositivo solar de fato, composto por um semicondutor de *band gap* largo, ponto quântico, eletrólito e contra eletrodo. Esse sistema é iluminado e aplicado uma voltametria linear de 0,0 V até o potencial de circuito-aberto. A partir destas curvas é possível extrair informações muito importantes a respeito do funcionamento do dispositivo, como por exemplo, a eficiência geral de uma célula fotovoltaica ( $\eta$ ) é calculada a partir da densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), do potencial de circuito-aberto ( $V_{oc}$ ) e do *fill factor* da curva de potencial-corrente (FF) considerando a intensidade de luz incidente ( $I_s = 100 \text{ mW cm}^{-2}$ ).[23] Temos na Figura 1.4 um exemplo ilustrativo de uma curva potencial-corrente apresentando os principais parâmetros do dispositivo. Por meio da curva de  $J \times V$  (em azul) é possível determinar o potencial máximo ( $V_{max}$ ) e a densidade de corrente máxima ( $J_{max}$ ). A potência (P) do dispositivo é o produto de V por J e está representado em função do potencial pela linha vermelha. No ponto máximo do gráfico temos a potência máxima que o dispositivo pode fornecer.

O FF, que pode ser obtido a partir da equação 1, indica o quanto a potência máxima que pode ser gerada pela célula se aproxima do produto entre a  $J_{sc}$  e o  $V_{oc}$ , ou seja, o quanto a área do retângulo verde presente na Figura 1.4 se aproxima da área do retângulo azul.

$$FF = \frac{\text{Area}(\text{■})}{\text{Area}(\text{■})} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad \text{Equação 1}$$

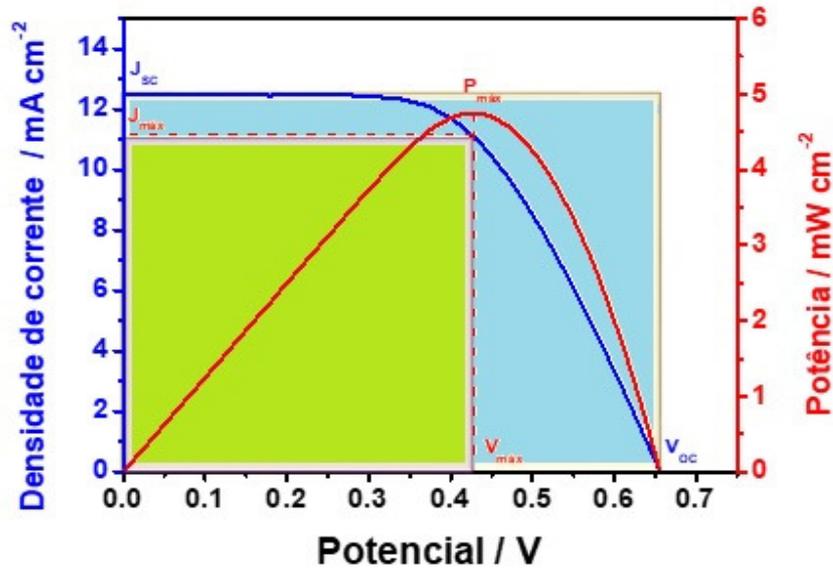


Figura 1.4. Curva de potencial-corrente indicando as principais características fotoeletroquímicas de uma célula solar (adaptado da referência [14]).

Quanto mais próximo o valor de FF aproximar de 1, mais eficiente será o dispositivo fotovoltaico, pois as principais causas de diminuição do valor de FF é o aumento das resistências presentes em uma célula solar. A eficiência de conversão de fótons em elétrons também pode ser obtida a partir de parâmetros contidos na curva de  $J \times V$ , através da razão entre a potência máxima gerada pela célula e a potência de luz incidente obtendo-se a eficiência geral do dispositivo fotovoltaico, como apresentado na equação 2.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{I_s} = \frac{V_{\max} \times J_{\max}}{I_s} \text{ ou } \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{I_s} \quad \text{Equação 2}$$

O CE possui a capacidade de coletar elétrons do circuito externo e promover a catálise da reação de redução do polissulfeto. Portanto qualquer resistência à transferência de carga para espécie redox afetará o FF da célula solar e segundo a equação 2 terá forte influência na eficiência do dispositivo.

## 1.5 Recentes avanços em contra eletrodos para CSSPQ

Tendo em vista a problemática do envenenamento da platina em meio de polissulfeto, um material alternativo para uso como contra eletrodo nas CSSPQs seria o ouro, pela sua alta condutividade e nível de Fermi adequado.[52] O trabalho de Dao *et al.*,[53] traz um estudo em que apresenta uma célula solar usando como contra eletrodo Au depositado por *sputtering* sobre FTO comparando com Au depositado sobre poliestireno com morfologia de favos de mel. Para ambos foi utilizado como camada absorvedora nanotubos de ZnO e PQ de CdS/CdSe em meio de polissulfeto. Para o contra eletrodo de Au sobre FTO a eficiência foi de 4,7% e para o Au sobre poliestireno com morfologia de favo de mel foi de 5,2%. Além do material de contra eletrodo de poliestireno com morfologia de favo de mel apresentar maior eficiência não houve necessidade do uso de FTO, o que sugere a utilização em células solares flexíveis., mas por outro lado, o ouro é um material caro para aplicação em células solares, portanto é necessário estudar materiais que sejam tão eficientes quanto este e apresente melhor relação custo benefício.

Alguns trabalhos da literatura vêm apontado o uso de materiais a base de carbono como contra eletrodos para CSSPQs. Materiais a base de carbono possuem algumas qualidades apreciáveis para essa aplicação, tais como baixo custo, estabilidade química, resistência ao calor e alta condutividade.[52,54] O carbono possui vários alótropos, como o grafite, grafeno, nanotubos, fulerenos e etc. Todos possuem características próprias. Entretanto, para a aplicação desses materiais neste contexto são necessários alguns requisitos, como elevada área superficial para compensar a cinética lenta da reação com eletrólito de polissulfeto e facilitar a infiltração do eletrólito na camada de carbono.[23]

Yang *et al.*[54] apresentaram um contra eletrodo que consiste em um composto de negro de fumo com PbS. A camada absorvedora do dispositivo foi TiO<sub>2</sub>, PQ de CdS/CdSe, com revestimento de ZnS em meio de polissulfeto. O uso desse contra eletrodo aumentou a eficiência do dispositivo para 3,91%, além de ser mais estável por manter a eficiência após 1000 horas de iluminação.

Gopi *et al.*[55] descreveram uma rota fácil de deposição de nanotubos de carbono sobre FTO para aplicação como contra eletrodo de CSSPQs. A composição do dispositivo foi  $\text{TiO}_2$  como camada absorvedora, PQ de CdS/CdSe e revestimento de ZnS. O dispositivo com CE de nanotubo de carbono apresentou eficiência de 4,67%, maior que o com CE de Pt (1,56%) e CE de CuS(3,67%). Além da eficiência maior, o contra eletrodo de nanotubo de carbono apresentou boa estabilidade e manteve a eficiência durante 600 horas de iluminação.

Du *et al.*[56] fizeram uso de um contra eletrodo de carbono mesoporoso sobre uma malha de titânio, uma camada absorvedora de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, PQ de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$ , com revestimento de  $\text{TiO}_2/\text{ZnS}/\text{SiO}_2$  em meio de polissulfeto. O dispositivo em questão apresentou eficiência de 11,16%. O trabalho de Jiao *et al.*[57] relata a incorporação de heteroátomos de nitrogênio na rede de carbono, formando assim carbono mesoporoso dopado com nitrogênio (CM:N). O CM:N foi depositado sobre uma malha de titânio e aplicado como CE de CSSPQ, a camada absorvedora foi  $\text{TiO}_2$ , PQ de Zn-Cu-In-Se, revestimento de ZnS em meio de polissulfeto. O dispositivo atingiu a eficiência 12,07%.

Um material largamente explorado são os calcogenetos de metais de transição, por apresentaram boa estabilidade em meio de polissulfeto e abaixo é abordado alguns dos artigos que referem-se ao uso destes materiais.

Dentre os calcogenetos os mais utilizados são os de cobre pelo excelente desempenho catalítico em polissulfeto. Dentre esses calcogenetos, os melhores são CuS,  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ . [50,52,58] O método de produção mais simples de contra eletrodo de sulfeto de cobre consiste mergulhar o latão em uma solução de polissulfeto, mas quando se utiliza essa técnica, o dispositivo geralmente apresenta uma eficiência baixa, pelo fato do substrato conter Cu metálico. O eletrólito reage continuamente com o substrato, diminuindo a eficiência do dispositivo. [59]

Há diversas formas de depositar filmes de CuS, para a confecção de contra eletrodos. Buatong *et al.*[60] relatam a preparação de um CE de CuS utilizando a técnica *doctor blading* para deposição. A camada absorvedora do dispositivo são esferas de  $\text{TiO}_2$ , PQ CdS/CdSe com revestimento de ZnS. O dispositivo em questão atingiu 3,46% de eficiência de conversão.

No estudo de Deng *et al.*[61] usou-se o método por *screen-print* para depositar  $\text{Cu}_2\text{S}$  sobre FTO. A célula solar com camada absorvedora foi  $\text{TiO}_2$ , PQ de  $\text{CdS}/\text{CdSe}$  com revestimento de  $\text{ZnS}$  e apresentou uma eficiência de conversão de 3,71%.

Outra técnica de deposição muito utilizada é o banho químico, como mostra o trabalho de Sunesh *et al.*[62], que investigaram um contra eletrodo de  $\text{CuS}$  sobre FTO. O dispositivo era composto por  $\text{TiO}_2$  como camada absorvedora, PQ de  $\text{CdS}/\text{CdSe}$  com revestimento de  $\text{ZnS}$ . Este dispositivo atingiu 4,27% de eficiência.

Em um estudo recente utilizando a técnica de *screen-print*, Zhang *et al.*[63] relataram um CE de hidrogel de grafeno com  $\text{CuS}$ , a camada absorvedora foi de  $\text{TiO}_2$  e PQ de  $\text{CdSeTe}$ . A incorporação de  $\text{CuS}$  durante a gelificação do grafeno produziu um material com efeito sinérgico. O dispositivo em questão apresentou uma eficiência de conversão de 10%.

Uma outra técnica de deposição é a SILAR (Do inglês: *successive ionic layer adsorption and reaction*), sendo de fácil implementação e de baixo custo, além de permitir a produção de calcogenetos em condições brandas, em temperaturas de cerca de 20 – 50 °C. Esta técnica ainda permite a produção de CEs em substratos flexíveis. Como exemplo temos o trabalho de Zhang *et al.*[64] que depositaram  $\text{Cu}_x\text{S}$  sobre papel de grafite modificado, com camada absorvedora de  $\text{TiO}_2$  e PQ de  $\text{Zn-Cu-In-Se}$  com revestimento de  $\text{ZnS}$ . Este dispositivo em questão apresentou eficiência de 8,7%.

Lin *et al.*[65] apresentaram um contra eletrodo de  $\text{PbS}$  depositado por SILAR sobre FTO, camada absorvedora de  $\text{TiO}_2$  e PQ de  $\text{CuInS}_2\text{-CdS}$  com revestimento de  $\text{ZnS}$ . O CE é apresentado como um CE fotoativo, sendo um semiconductor do tipo p. O dispositivo em questão apresentou 4,7%, sendo 15% a mais do que o dispositivo com o mesmo fotoanodo, mas com o contra de  $\text{CuS}$ , também depositado por SILAR.

Uma estratégia para conseguir aumentar a eficiência CSSPQs é a produção de um CE com uma superfície reflexiva, assim a luz reincidiria sobre a camada absorvedora. Essa possibilidade é demonstrada no trabalho de Peng *et al.*[66] que apresentaram um contra eletrodo de nanofolhas porosa de  $\text{CoS}$  dopados com  $\text{Cu}$ . O filme de  $\text{CoS}$  foi depositado sobre substrato de FTO pelo método hidrotermal seguido da dopagem de  $\text{Cu}$ . O método de deposição conferiu ao filme uma superfície reflexiva. A

camada absorvedora foi  $\text{TiO}_2$ , PQ de  $\text{CdSe}_{0,45}\text{Te}_{0,55}$  com revestimento de ZnS. O dispositivo em questão apresentou eficiência de 6,1%.

O trabalho de Punnoose, Rao e Kim[67] apresentou um CE de Poli (3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e poliestirenosulfonato (PSS) com NiS dopado com Cu sobre FTO. No estudo evidenciou que houve um efeito sinérgico entre os componentes. A camada absorvedora foi  $\text{TiO}_2$ , PQ de CdS/CdSe com revestimento de ZnS. O dispositivo em questão apresentou 6,1% de eficiência.

Com base no bom desempenho de sulfetos e calcogenetos, neste trabalho buscou-se estudar outros materiais alternativos destas espécies com o contra eletrodos em células de CSSPQs e avaliar se havia melhora do desempenho, e desse modo, foi proposto o  $\text{NbS}_2$ , CuS e o  $\text{CuGaS}_2$  obtidos por diferentes técnicas.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolvimento, caracterização e aplicação de diferentes contra eletrodos, constituídos de sulfetos metálicos afim de melhorar a transferência de carga na interface eletrólito/contra eletrodo em CSSPQ.

### 2.2 Etapas utilizadas para alcançar o objetivo proposto

Os objetivos específicos deste trabalho basearem-se na preparação de contra eletrodos constituídos de diferentes materiais e depositados por diferentes técnicas de deposição. Para avaliar o desempenho destes eletrodos foram utilizados:

- i. Preparação e avaliação de filmes de  $\text{NbS}_2$  por *spray* pirólise, em diferentes temperaturas.
- ii. Preparação e avaliação de filmes de  $\text{NbS}_2$  suportados por negro de fumo, depositados por *drop*
- iii. Preparação e avaliação de filmes de  $\text{CuS}$ , depositados por eletrodeposição.
- iv. Preparação e avaliação de filmes de  $\text{CuGaS}_2$ , depositados por eletrodeposição.
- v. Montagem e otimização dos dispositivos solares referência, utilizando platina como contra eletrodo.
- vi. Montagem dos dispositivos solares, utilizando como contra eletrodo o melhor eletrodo produzido e comparar ao dispositivo referência.

### 3 Parte Experimental

Este capítulo tem por objetivo apresentar os reagentes, a instrumentação e os aparatos utilizados no trabalho, assim como descrever o procedimento experimental da síntese, caracterização do material e montagem dos dispositivos.

#### 3.1 Materiais

Os reagentes usados durante o trabalho eram de grau analítico e foram, na sua maioria, utilizados sem purificação adicional. Os únicos reagentes que foram purificados foram o enxofre e metanol. Todas as soluções foram preparadas a partir de água purificada em um sistema Milli-Q®. A lista dos reagentes está descrita na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Lista de reagentes utilizados e sua procedência.

Reagente	Fórmula Química	Procedência, pureza ou título
Sulfeto de sódio nonahidratado	$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Synth, 98,0%
Enxofre	S	Pro Analysis, 99,5%
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	Dinâmica, 99,5%
Pentacloreto de nióbio	$\text{NbCl}_5$	Sigma Aldrich, 99,9%
Tioureia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Synth, 99,0%
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth, 99,8%
Dissulfeto de nióbio	$\text{NbS}_2$	Vetec, 99,0%
Negro de fumo	C	Carbot, VXC72
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Synth, 99,5%
Nafion® 117	$(\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S}\cdot \text{C}_2\text{F}_4)_x$	Sigma Aldrich, --
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2$	Synth, 30%
Hidróxido de amônia	$\text{NH}_4^+ \text{OH}^-$	Quemis, 30%
Cloreto de cobre(II)	$\text{CuCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich, 99,0%
Sulfato de gálio(III)	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	Sigma Aldrich, 99,0%
Tiosulfato de sódio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Reagen, 99,5%
Hidrogeno ftalato de potássio	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$	Vetec, 99,5%
Cloreto de lítio	LiCl	Mallinckrodt, 99,0%
Nitrato de chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Sigma Aldrich, 98,0%
Sulfato de zinco	$\text{ZnSO}_4$	Sigma Aldrich, 95,0%
Cloreto de cádmio	$\text{CdCl}_2$	Sigma Aldrich, 99,0%
Cloreto de amônia	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Synth Aldrich, 99,5%

Surlyn®	--	Dyesol
---------	----	--------

Os substratos utilizados para preparação dos contra eletrodos foram folha de latão (70% Cu e 30% Zn, fornecido pela Açomix) com 45 mm de espessura e 1,5 X1,5 cm, placas de FTO de 1x1 cm da MTI Corporation (7ohm/cm<sup>2</sup>) e placas de FTO platinizado da Solaronix.

### 3.2 Metodologia de preparação dos contra eletrodos

Como o objetivo principal deste trabalho era a obtenção de um contra eletrodo com baixa resistência a transferência de carga, vários tipos foram estudados e também foram empregadas diferentes técnicas de deposição na preparação dos materiais de contra eletrodo. Na Tabela 3.2 apresenta-se um resumo dos diferentes materiais estudados e as técnicas de deposição empregadas e posteriormente será detalhado o procedimento experimental empregado em cada caso.

Tabela 3.2: Resumo dos tipos de contra eletrodos produzidos e as técnicas de deposição utilizadas.

<b>Contra eletrodos</b>	<b>Substrato</b>	<b>Técnica de deposição</b>	<b>Condições</b>
NbS <sub>2</sub>	latão	<i>Spray</i> pirólise	500 °C e 700 °C
Negro de fumo/NbS <sub>2</sub>	FTO	<i>Drop</i>	Ambiente
CuS	FTO	Eletrodeposição	Ambiente
CuGaS <sub>2</sub>	FTO	Eletrodeposição	Ambiente
Pt	FTO	Filme comercial Solaronix	

O contra eletrodo de Pt mencionado na Tabela acima consistia de um filme de Pt sobre FTO e foi adquirido da adquirido da Solaronix

### 3.2.1 Deposição por spray pirólise do NbS<sub>2</sub>

O substrato utilizado neste caso foi uma folha de latão 70/30, que foi cortada em pedaços (1,5 X1,5 cm). As placas de latão foram primeiramente pressionadas em uma prensa de bancada para que ficasse plano. Posteriormente, as mesmas foram lavadas utilizando um banho de ultrassom (marca: Soni-tech, modelo: soni-top 402A) com água deionizada, etanol, acetona e isopropanol, durante 10 minutos em cada solvente. Após a limpeza foi realizada a deposição como descrito a seguir.

A solução de deposição consistiu em 20 mmol L<sup>-1</sup> de NbCl<sub>5</sub> e 0,2 mol L<sup>-1</sup> de Tiourea em etanol. Os substratos já limpos foram colocados sobre uma chapa de aquecimento a 180 °C. O aerógrafo (marca: SCHULZ, modelo: ação dupla *hobby*) foi posicionado a uma distância de 10 cm e o spray foi acionado com o fluxo regulado a 2 mL min<sup>-1</sup>, durante 2 segundos. Após cada deposição, os filmes eram colocados em um forno tubular (marca: EDG equipamentos, modelo: Edgcon 5p) a uma dada temperatura para tratamento térmico por 1 minuto. O procedimento repetiu-se por 10 vezes e as temperaturas estudadas foram de 500 e 700 °C. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma utilizado na deposição destes filmes.

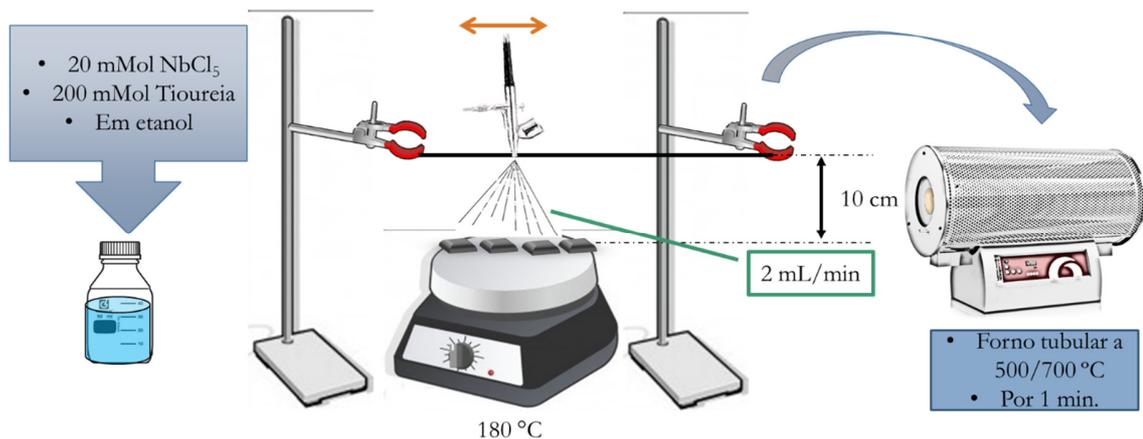


Figura 3.1. Ilustração do procedimento de produção dos filmes de NbS<sub>2</sub> por *spray* pirólise.

### 3.2.2 Deposição por *drop* do Negro de fumo/NbS<sub>2</sub>

Como houve dificuldade na aderência do filme sobre o substrato de latão e também vazamento do eletrólito na montagem da célula decidiu-se mudar o substrato. Neste caso como substrato foram usadas placas de vidro recoberto com SnO<sub>2</sub> dopado com flúor (FTO) (1,5 cm x 1,0 cm). Primeiramente, estas foram lavadas em ultrassom com água deionizada, etanol, acetona e isopropanol durante 10 min em cada solvente. Os substratos foram enxaguados com água deionizada e secados em fluxo de N<sub>2</sub>.

Uma suspensão precursora para deposição foi preparada da seguinte maneira: Em um frasco de vidro, foram adicionados 40 mL de isopropanol, 20 mg de negro de fumo e 2 µL de Nafion® 117. Essa solução foi ultrasonificada em banho de gelo por 50 minutos. Por fim, adicionou-se 2 mg de NbS<sub>2</sub> (Vetec) e a solução foi novamente homogeneizada em um ultrassom de sonda (marca: Eco-sonics, modelo: desruptor 500 W), por 15 minutos. Na Figura 3.2 apresenta-se o fluxograma do procedimento utilizado.

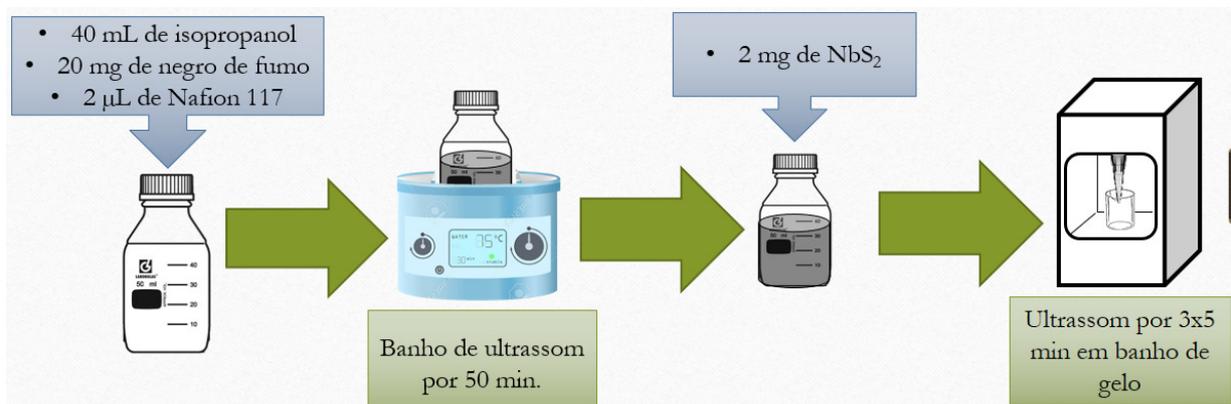


Figura 3.2. Ilustração da preparação da suspensão de negro de fumo/NbS<sub>2</sub> para uso na deposição por *drop*.

Para a deposição, com auxílio de uma micropipeta, duas alíquotas de 20 µL da suspensão foram gotejadas sobre o substrato de FTO. O sistema foi inserido em uma mufla (marca: Fanem, modelo: 315 SE) aquecida a 50 °C por 20 minutos, apenas para garantir que todo isopropanol se evaporasse.

### 3.2.3 Eletrodeposição de CuS e CuGaS<sub>2</sub>

Os substratos de FTO foram cortados em pedaços de 1,5 x 1,5 cm e a área geométrica ativa foi limitada por uma fita de teflon em 1,0 cm<sup>2</sup>. Os substratos foram limpos com etanol, acetona e isopropanol por 10 minutos, respectivamente, em ultrassom.

A hidrofilição da superfície do FTO foi obtida pelo procedimento relatado por Costa et al.[68]. Em um béquer de 100 mL adicionou-se 50 mL de H<sub>2</sub>O deionizada, 10 mL de NH<sub>4</sub>OH concentrado e 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %. Os substratos de FTO foram colocados em uma placa de Petri, com a face condutora voltada para cima. Despejou-se a solução preparada e aqueceu o sistema a 80 °C por 30 minutos. Depois - os substratos foram lavados com água deionizada e secos em fluxo de N<sub>2</sub>.

Os banhos eletrolíticos foram preparados com base no relatado por Xu et al.[69]. Duas soluções foram preparadas como banhos de deposição: banho 1 (CuCl<sub>2</sub> 12,5 mmol L<sup>-1</sup>) e banho 2 (CuCl<sub>2</sub> 12,5 mmol L<sup>-1</sup>, Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>). Em todos os banhos foi utilizado Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 mmol L<sup>-1</sup> como fonte de enxofre, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> 23 mmol L<sup>-1</sup> como complexante e agente tamponante e LiCl 100 mmol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte. O pH das soluções dos banhos foi ajustado para 2,5 com uma solução de HCl diluída.[70].

A eletrodeposição dos filmes de CuS e CuGaS<sub>2</sub> foram realizadas no modo potenciostático em -0,8 V por 120 segundos usando uma célula convencional de três eletrodos. Para isso, um potenciostato/ galvanostato Metrohm-Eco Chemie (Autolab PGSTAT 302N) foi utilizado. Os substratos de FTO previamente limpos (área geométrica de 1 cm<sup>2</sup>) foram utilizados como eletrodo de trabalho (ET), e uma rede de Pt como contra eletrodo (CE). O eletrodo de referência (ER) foi o Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>(KCl sat.) e todos os potenciais neste trabalho estarão relacionados a esta referência. A representação esquemática desta célula é apresentada na Figura 3.3.

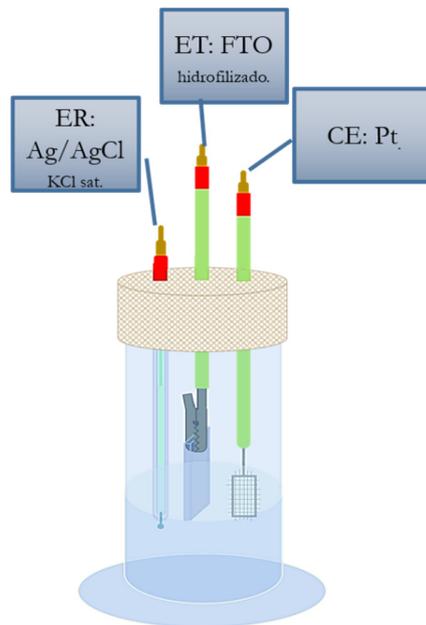


Figura 3.3. Representação esquemática da célula convencional de três eletrodos utilizadas na eletrodeposição dos filmes.

### 3.3. Preparação do eletrólito de polissulfetos para o dispositivo

Para a avaliação dos contra eletrodos preparados é necessário montar um dispositivo contendo dois eletrodos e o eletrólito entre eles. Neste trabalho foi preparado um eletrólito de polissulfeto de sódio, como utilizado em outros trabalhos descritos na literatura e a metodologia empregada é descrita a seguir.[71]

O eletrólito foi preparado baseando-se no trabalho de Tian *et al*[71] onde se empregou uma mistura de metanol e água como solvente. Neste trabalho os autores mostraram a importância da composição do solvente ser 30% metanol e 70% H<sub>2</sub>O.

Em nosso trabalho realizou-se inicialmente o processo de secagem do metanol utilizando peneira molecular 3A. Colocou-se a peneira molecular 3A no forno a 320 °C por 12 horas, aguardou-se atingir a temperatura de 70 °C, em seguida retirou-se do forno e foi inserida em um dessecador, onde aguardou-se atingir temperatura ambiente e por fim adicionou-se a peneira no frasco contendo metanol.

O enxofre elementar, empregado como fonte de sulfeto, foi previamente purificado antes da preparação do eletrólito, por meio da recristalização em xileno. A recristalização do enxofre elementar (S) foi feita da seguinte maneira. Com um béquer

de 200 mL adicionou-se 100 mL de xileno e colocou-se sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética. Adicionaram-se 15 g de S e a solução foi aquecida até 110 °C, sob agitação magnética, até que todo o enxofre fosse dissolvido. Em seguida deixou-se resfriar até a temperatura ambiente para ocorrer a recristalização do enxofre. A solução foi filtrada utilizando um funil de vidro e papel filtro. O sólido obtido foi deixado em uma placa de Petri em uma capela de exaustão de gases até evaporar todo o xileno residual. Em seguida, o eletrólito de polissulfeto foi preparado pela adição de  $\text{Na}_2\text{S}$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e S 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  ao solvente com 30% metano e 70%  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada.

### 3.4 Caracterização eletroquímica dos contra eletrodos

Os diversos tipos de contra eletrodos preparados pelas diferentes técnicas de deposição foram avaliados quanto a sua resposta eletroquímica. Com o objetivo de estudar os processos de transferência de carga na interface eletrólito/contra eletrodo e para tanto foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e de voltametria cíclica.

Como o intuito era estudar apenas o comportamento do contra eletrodo, fez-se uso de uma célula simétrica (contra eletrodo/contra eletrodo, CE/CE) formada pelos substratos (latão ou FTO) recobertos com os filmes produzidos. Entre os eletrodos foi colocado um espaçador de filme polimérico (Surlyn) de 50  $\mu\text{m}$  de espessura e preenchida com o eletrólito de polissulfeto, como esquematizado na Figura 3.4. Neste caso a área ativa foi de 0,25  $\text{cm}^2$ .

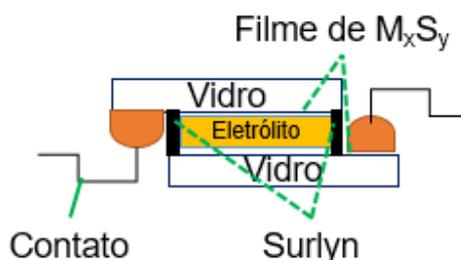


Figura 3.4. Esquema de uma célula simétrica utilizada para as medidas eletroquímicas onde  $\text{M}_x\text{S}_y$  são Pt,  $\text{NbS}_2$ , negro de fumo/ $\text{NbS}_2$ , CuS,  $\text{CuGaS}_2$ .

A voltametria cíclica foi realizada na faixa de potencial de -1,0 a 1,0 V com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Os espectros de impedância eletroquímica foram medidos na faixa de frequência de 10<sup>-1</sup>-10<sup>6</sup> Hz com amplitude de 10 mV no potencial de circuito aberto. Foi utilizado um potenciostato/ galvanostato Metrohm-Eco Chemie (Autolab PGSTAT 302N) com modulo de impedância.

### 3.5 Caracterização física dos filmes

A caracterização física dos filmes quanto à sua morfologia e dados estruturais foi realizada por medida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de campo de alta resolução (FE-SEM, Zeiss Supra 35) e por difração de raios X (DRX) (Rigaku DMax2500PC) com radiação CuK $\alpha$  e velocidade de varredura 0,2°/min.

### 3.6 Preparação das células solares

O objetivo desse estudo foi o desenvolvimento do dispositivo fotovoltaico de fato, que é composto por quatro componentes importantes: um semicondutor de *band gap* largo depositado sobre um substrato condutor (FTO), partículas sensibilizadoras (pontos quânticos), um eletrólito líquido e um material catalisador para ser utilizados como conta eletrodo.[15] No caso deste trabalho o semicondutor de *band gap* largo utilizado foi o TiO<sub>2</sub>, por ser o mais utilizado para esta aplicação, devido a suas excelentes propriedades químicas e físicas.[72,73] Os pontos quânticos estudados foram PbS e PbS/CdS, ambos com revestimento de ZnS para evitar a fotodegradação e diminuir a taxa de recombinação dos portadores de cargas foto gerados.[62] Como eletrólito manteve-se o utilizado para caracterização eletroquímica Na<sub>2</sub>S 1,0 mol L<sup>-1</sup> e S 1,0 mol L<sup>-1</sup> ao solvente com 30% metanol e 70% H<sub>2</sub>O deionizada.

Na Figura 3.5 apresenta-se o esquema dos 4 dispositivos utilizados para o estudo dos contra eletrodos deste trabalho, para posteriormente se descrever como foi executada a montagem de cada um deles.

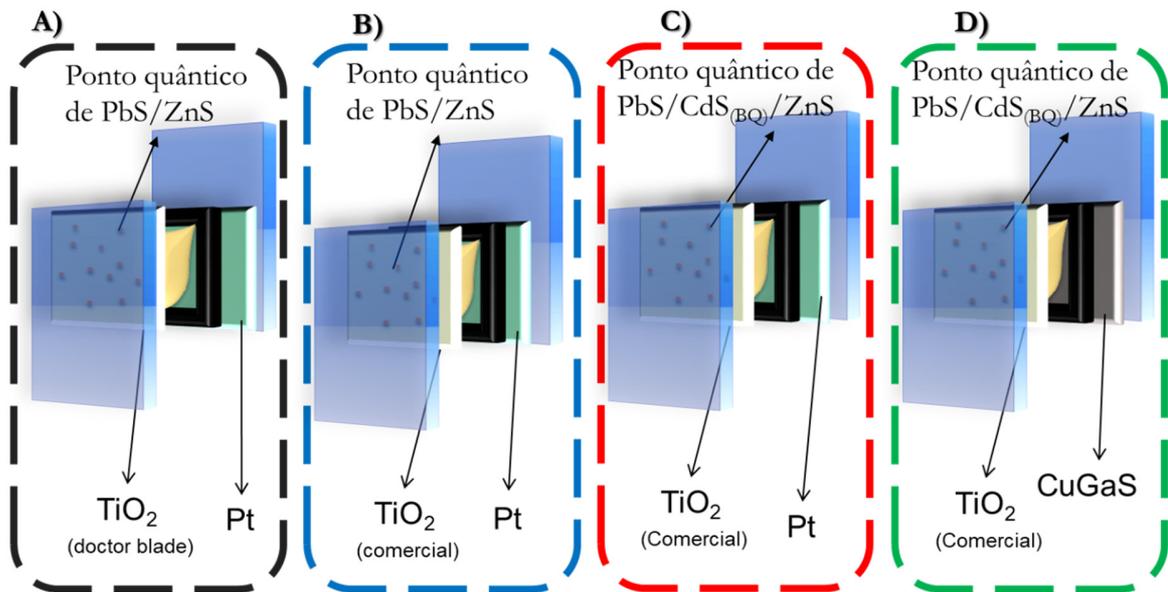


Figura 3.5. Esquema ilustrativo dos diferentes dispositivos produzidos

Os substratos de FTO foram cortados em pedaços de 1,5 cm x 1,5 cm, foram lavados em água deionizada com detergente, acetona, álcool etílico, álcool isopropanol e água deionizada por 5 min, respectivamente, em ultrassom.

Primeiro, uma camada compacta de  $\text{TiO}_2$ , denominada *blocking layer*, foi depositada sobre o substrato. A deposição desta camada foi realizada utilizando-se uma solução aquosa de  $40 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{TiCl}_4$  que foi despejada sobre os substratos de FTO, com a face condutora voltada para cima, esse sistema foi aquecido a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. A deposição da pasta por *doctor blading* foi realizada de acordo com a Figura 3.6, onde a fita mágica foi colada nas duas bordas do FTO de maneira que o centro ficasse exposto. Gotejou-se uma pequena fração da pasta no canto do FTO exposto e com um bastão de vidro puxou-se a gota de modo a preencher todo o caminho entre as fitas e colocou-se sobre uma chapa aquecida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 minuto.

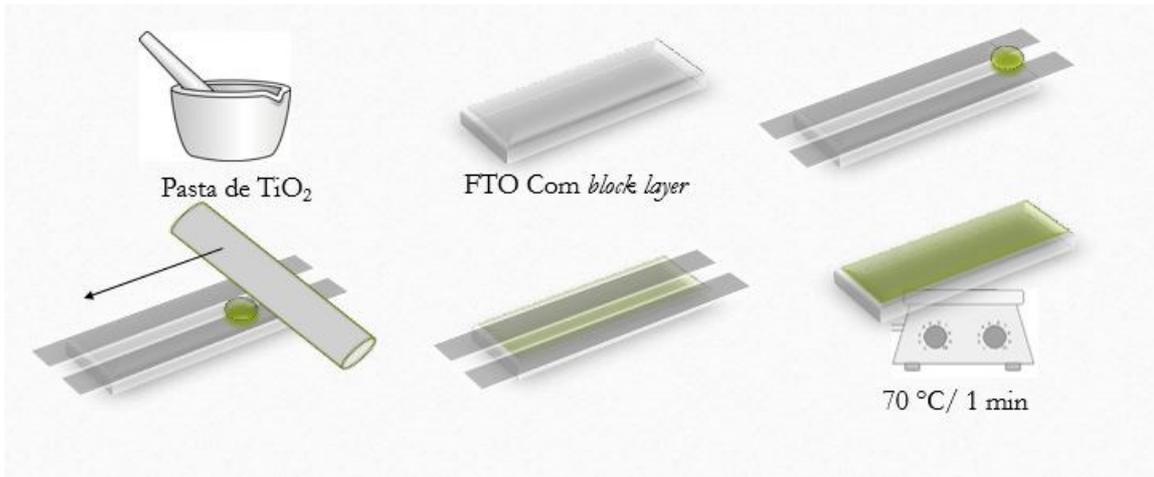


Figura 3.6. Ilustração do procedimento experimental de deposição do  $\text{TiO}_2$  por *doctor blading*.

Após a deposição o filme foi tratado termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Em seguida, os fotoeletrodos foram resfriados e receberam um novo tratamento com o  $\text{TiCl}_4$  como descrito acima e foram sinterizados novamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Segue abaixo a Figura 3.7 onde se apresenta fotografias dos filmes prontos.

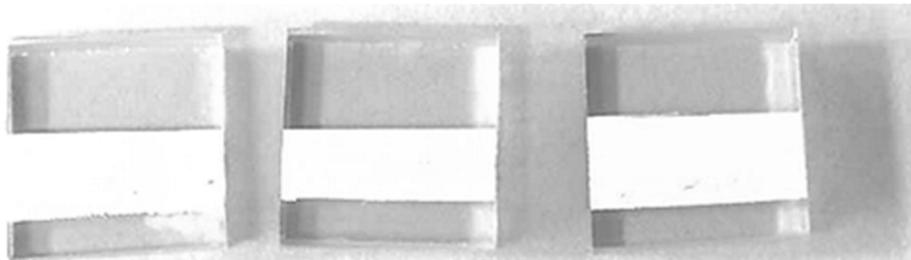


Figura 3.7. Fotografias dos filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por *doctor blading*

Apesar dos filmes produzidos para confecção dos dispositivos A) apresentarem boa estabilidade física, como será visto posteriormente, o dispositivo em questão apresentou baixa eficiência. Como o foco do trabalho é o estudo do contra eletrodo e a baixa eficiência do filme de  $\text{TiO}_2$  poderia afetar a resposta do contra eletrodo, decidiu-se não mais sintetizar o fotoeletrodo de  $\text{TiO}_2$ , mas usar um filme comercial. Portanto a partir do dispositivo B) mostrado na Figura 3.5 passou-se a utilizar um kit teste da Solaronix® constituído de: eletrodos de vidro condutor de óxido de estanho dopado

com flúor (FTO) contendo um filme de  $\text{TiO}_2$  (tamanho de partícula 20 nm, 12  $\mu\text{m}$  de espessura). Assim excluimos as variáveis oriundas da produção dos filmes de  $\text{TiO}_2$ . Com esse kit só foi necessário depositar a camada *blocking layer*, e realizar a sensibilização do filme.

A sensibilização dos filmes de  $\text{TiO}_2$  foi feita pelo método SILAR do inglês *successive ionic layer adsorption and reaction*. Duas soluções são usadas para a deposição dos pontos quânticos de PbS. Foram preparadas, solução de 0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e solução de 0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Ambas as soluções foram preparadas em meio 1:1 v/v metanol/ $\text{H}_2\text{O}$ . A sensibilização do filme então se deu primeiro mergulhando o substrato na solução de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  por 1 minuto, em um banho de lavagem (solução 1:1 Metanol: $\text{H}_2\text{O}$ ) por 1 minuto, em seguida na solução de  $\text{Na}_2\text{S}$  por 1 minuto, formando o PbS, e por fim lavando na solução de lavagem (solução 1:1 Metanol: $\text{H}_2\text{O}$ ) por mais 1 minuto, fechando o ciclo SILAR. Para depositar o PbS foram utilizados 3 ciclos SILAR.

Um revestimento de ZnS foi feito também pela técnica SILAR. Para isso, duas soluções aquosas foram preparadas: solução de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4$  e outra solução de 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Neste caso, a deposição do sulfeto de zinco foi realizada em 2 ciclos SILAR.

A partir do dispositivo C) mostrado na Figura 3.5 adicionou-se uma etapa na sensibilização dos filmes, afim de melhorar a eficiência da célula solar. Usando a técnica de banho químico (CBD), depositou-se CdS, depois da deposição de PbS por SILAR. O banho químico foi realizado da seguinte maneira: preparou-se a solução do banho contendo 20 mmol  $\text{L}^{-1}$   $\text{CdCl}_2$ , 33 mmol  $\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 140 mmol  $\text{L}^{-1}$  de Tiourea e 230 mmol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; mergulhou-se o substrato com o filme de  $\text{TiO}_2$ , já sensibilizado com PbS, na solução de banho a 10 °C por 30 minutos. Em seguida a camada de ZnS foi depositada em 2 ciclos SILAR, como descrito anteriormente.

Para a montagem da célula solar, os eletrodos (fotoeletrodo e contra eletrodo) foram separados pelo filme polimérico de 20  $\mu\text{m}$  de espessura e selados sobre uma chapa de aquecimento a 80°C. O eletrólito foi injetado por orifícios no contra eletrodo e estes foram selados com uma camada de *Surllyn* seguido de uma lamínula de vidro e com o auxílio de um ferro de solda. Os contatos externos das células solares foram feitos com fitas de alumínio e uma tinta de prata foi espalhada sobre a interface fita de

alumínio/substrato a fim de aumentar a condutividade. Segue abaixo a Figura 3.8, uma fotografia de um dispositivo solar montado.

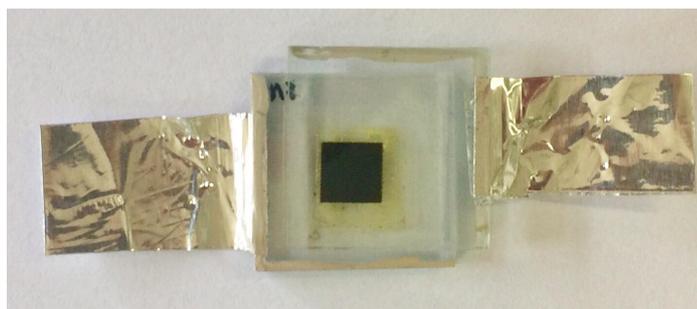


Figura 3.8. Fotografia de um dispositivo solar montado.

Cabe salientar que o dispositivo A, com o contra eletrodo o FTO platinizado, foi utilizado como referência e os estudos iniciais foram realizados com este dispositivo até se atingir um valor de eficiência de conversão aceitável, para então se alterar o contra eletrodo (CE) para o melhor material produzido.

### 3.7 Caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos

As medidas fotovoltaicas das células solares foram conduzidas sob irradiação de fonte de luz ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) utilizando simulador solar Newport modelo LCS-100. As curvas de potencial corrente foram registradas com o auxílio de um Potenciostato/ Galvanostato Autolab PGSTAT302N.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada utilizando um Potenciostato/ Galvanostato Autolab PGSTAT302N, equipado com modulo FRA. As células foram medidas em condições de circuito-aberto usando um simulador solar. As células também foram medidas no escuro na faixa de voltagem de 0 a 0,8 V com intervalos de 0,1 V. Em ambos os casos, a faixa de frequência foi de 100 mHz a 4 MHz e amplitude de 10 mV. Na Figura 3.9 está representada a montagem esquemática para o procedimento de caracterização fotoeletroquímica das células solares.

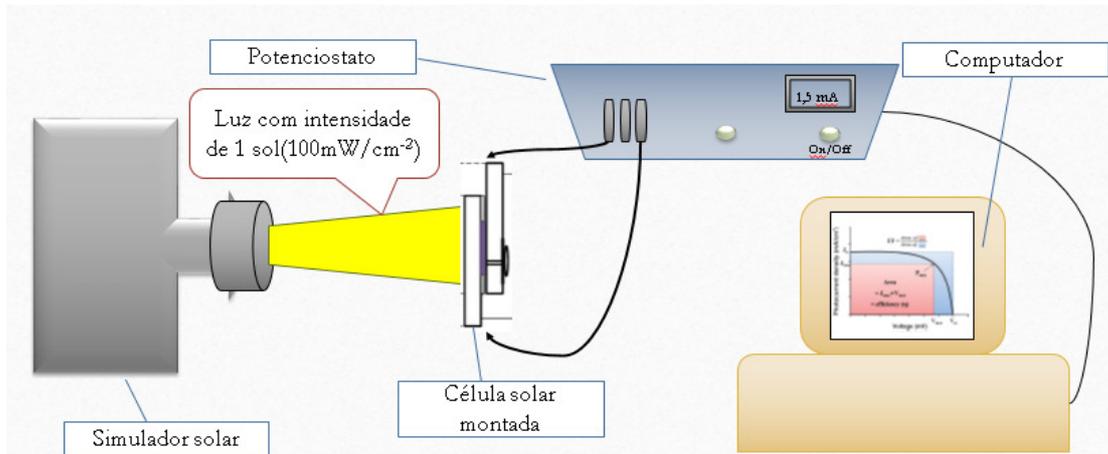


Figura 3.9. Ilustração do aparato experimental para caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos solares.

## **4 Resultados e Discussão**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos a partir dos estudos de caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica dos materiais e dispositivos produzidos.

### **4.1 Caracterização do contra eletrodo de NbS<sub>2</sub> obtidos por spray pirólise.**

Nesse estudo verificou-se a potencialidade do NbS<sub>2</sub> depositado por spray pirólise em diferentes temperaturas em substrato de latão. O latão é um substrato de baixo custo e muito utilizado para esta finalidade.[59,74] Portanto buscou-se avaliar as potencialidades deste substrato como contra eletrodos de CSSPQ.

#### **4.1.1 Caracterização física**

Com o objetivo de identificar as fases cristalinas dos filmes obteve-se os difratogramas de Raios X dos filmes de NbS<sub>2</sub> depositados sobre latão e tratados nas temperaturas de 500 e 700<sup>o</sup> C, os quais estão apresentados na Figura 4.1 abaixo.

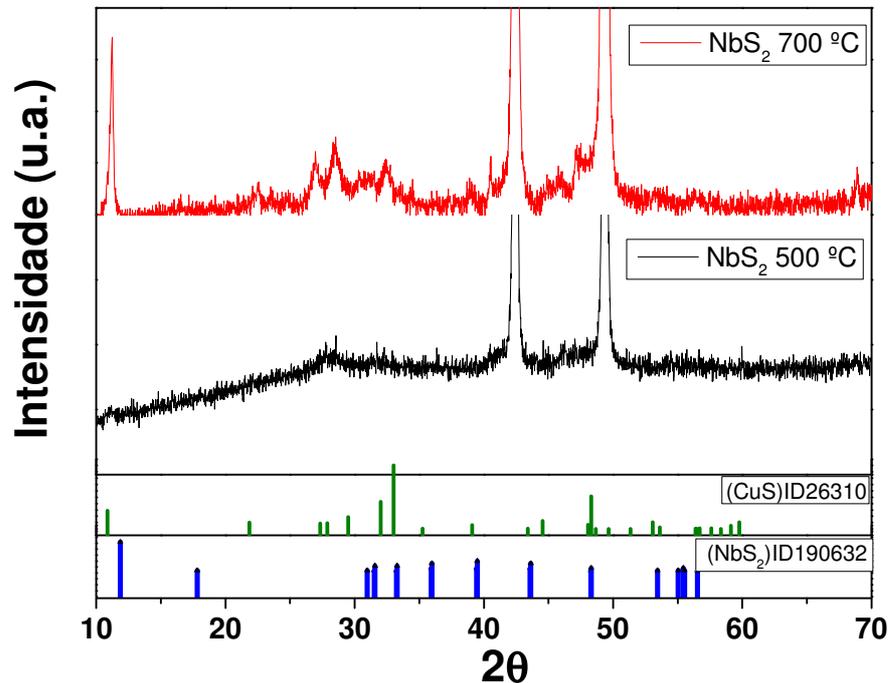


Figura 4.1. Difrátogramas de raios X dos filmes de  $\text{NbS}_2$  depositados em latão por *spray* pirólise (—) tratados a 500 °C e (—) tratados a 700 °C. Para comparação são inseridos os padrões de DRX do CuS e  $\text{NbS}_2$  da base de dados *crystmet*.

Pode-se observar na Figura 4.1 que o filme tratado a 500° C apresenta apenas dois picos intensos que provavelmente são referentes ao substrato de latão e também são observados para o filme tratado a 700° C. Como nenhum outro pico característico é observado para esta amostra a indicação que o filme formado é amorfo. Para a amostra tratada a 700° C além dos picos do substrato vários outros de menor intensidade são observados. Entretanto, a atribuição destes picos fica dificultada quando se observa os padrões de CuS e  $\text{NbS}_2$  pois a maioria dos picos ocorrem em valores próximos de  $2\theta$ . O CuS é formado no tratamento térmico visto que o substrato é de latão. Entre os diversos picos, destaca-se um mais intenso em  $11,2^\circ$  que pode ser atribuído ao  $\text{NbS}_2$ , segundo a ficha catalográfica ID: 190632 da base *crystmet*. Porém esse pico está muito próximo do pico em  $10,88^\circ$  para CuS. Os demais picos de menor intensidade entre 30 e  $40^\circ$  poderiam atribuídos ao  $\text{NbS}_2$  mas também ao CuS, exceto um pequeno dubleto em  $31,1^\circ$  característico do  $\text{NbS}_2$ , mas de difícil visualização devido ao ruído. Apesar

destes resultados não permitirem inferir com exatidão a formação de  $\text{NbS}_2$  ele é indicativo da presença desta espécie na forma cristalina para os filmes tratados a  $700^\circ\text{C}$ .

Um análise da morfologia dos diferentes filmes foi realizada por MEV e as imagens dos filmes de  $\text{NbS}_2$  tratados termicamente em diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 4.2.

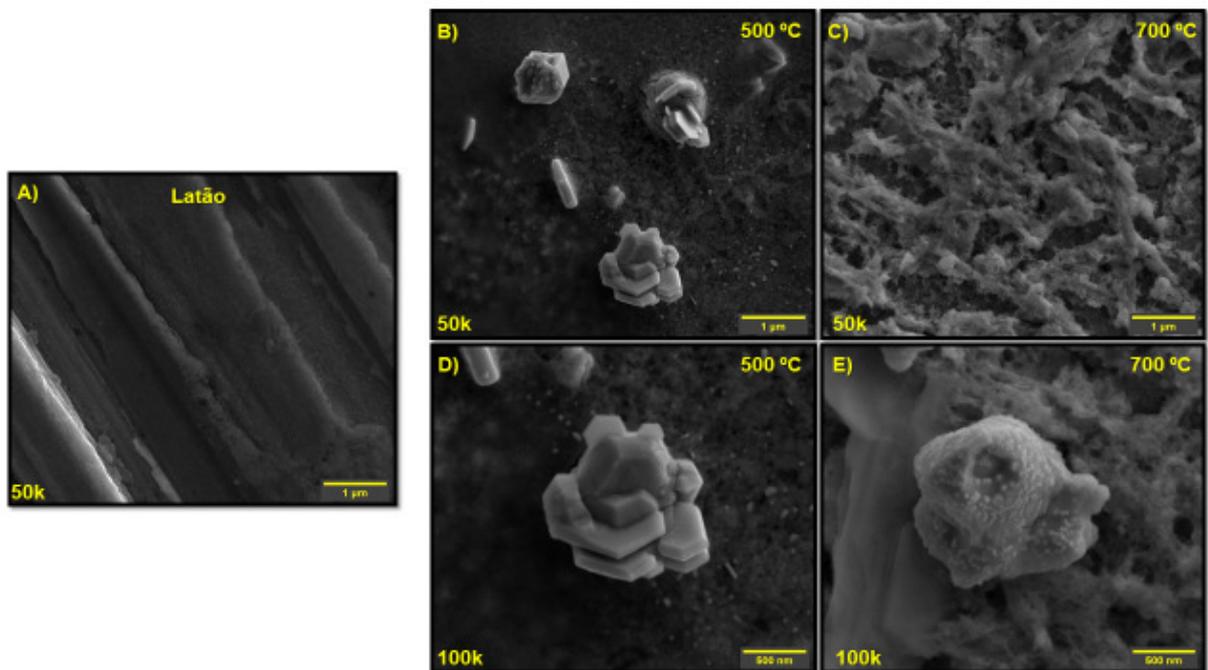


Figura 4.2. Micrografias de MEV (A) substrato e dos filmes de  $\text{NbS}_2$  depositados por spray (B) tratado a  $500^\circ\text{C}$  e 50k de magnificação, (C) tratado a  $700^\circ\text{C}$  e 50k de magnificação, (D) tratado a  $500^\circ\text{C}$  e 100k de magnificação e (E) tratado a  $700^\circ\text{C}$  e 100k de magnificação

Na Figura 4.2 B e D observa-se duas diferentes morfologias, uma sem estrutura definida que recobre todo o substrato, a qual é diferente da Figura 4.2 A, referente ao substrato. Esta morfologia pode ser do filme amorfo de  $\text{NbS}_2$  e de  $\text{CuS}$ . Uma segunda morfologia com cristais com estrutura na forma de uma rosácea espalhados por todo o filme é observada para o material tratado a  $500^\circ\text{C}$ , que pode ser devido a cristais de  $\text{NbS}_2$ . Apesar de que no difratograma apresentado na Figura 4.1, não se observou um

padrão de um filme cristalino. Isto se deve provavelmente a pouca quantidade de material cristalino formado.

Já os filmes tratados a 700 °C, apresentado na Figura 4.2 C e E, parecem apresentar uma maior quantidade de filme formado na camada inferior e com uma morfologia irregular e não definida. Na região analisada apenas um cristal do tipo rosácea foi observado, mas agora o mesmo parece ter uma maior rugosidade com pequenos grãos crescidos sobre este cristal, o que deve ter ocorrido pela maior temperatura levando a um outro processo de recristalização.

#### 4.1.2 Caracterização eletroquímica

O comportamento eletroquímico do par redox sulfeto-polissulfeto na superfície do filme de NbS<sub>2</sub> foi avaliado por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Na Figura 4.3 temos os gráficos de voltametria cíclica dos filmes de NbS<sub>2</sub> depositados sobre latão e tratados a diferentes temperaturas fazendo uso da técnica de spray pirólise.

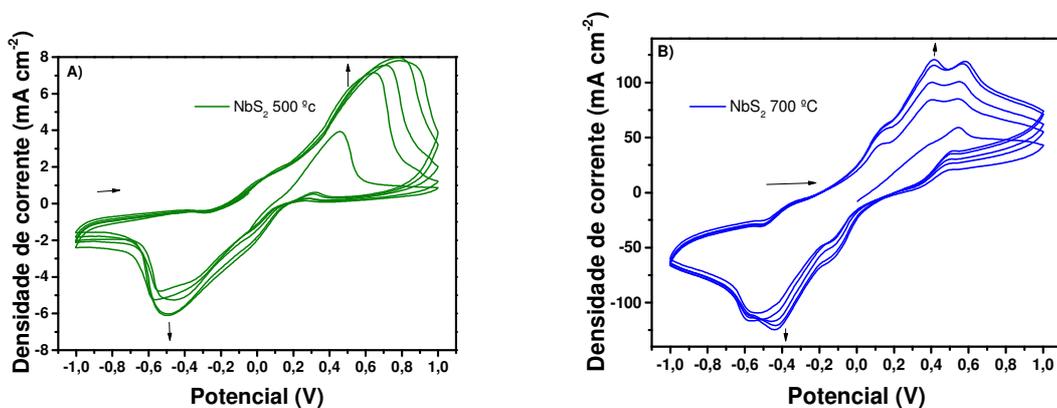


Figura 4.3. Voltamogramas cíclicos dos filmes NbS<sub>2</sub> (A) tratados a 500 °C e (B) tratados a 700 °C, em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>S, e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de S com solvente 70% de H<sub>2</sub>O e 30% de metanol; a 50 mV s<sup>-1</sup>.

Nos voltamogramas acima claramente se observa uma variação entre as respostas dos dois filmes. Os filmes tratados a 500° C (Figura 4.3 A) apresentam um par

redox principal que pode ser atribuído a oxidação e redução do sulfeto, como dados nas reações abaixo.



Entretanto, para o filme tratado a 700 °C, Figura 4.3 B, aparecem diversos picos de oxi-redução que são atribuídos aos diferentes processos de oxidação e redução dos polissulfetos que podem ocorrer em série catalisadas pelo NbS<sub>2</sub> cristalino formado na superfície do contra eletrodo. Também este eletrodo apresentou uma densidade de corrente muito maior que o tratado a 500° C, chegando a ser mais de 10 vezes superior. Este resultado mostra que o filme obtido a 700 °C é mais sensível e catalítico para as reações de oxi-redução dos sulfetos, combinado com um efeito de área eletroativa.

Em uma célula solar há muitas resistências internas intrínsecas, capacitâncias nos componentes ou nas interfaces, dos diversos elementos que compõem a célula. Essas resistências e capacitâncias são expressas na forma de impedâncias combinadas que impedem o fluxo de carga no circuito. Portanto, a espectroscopia de impedância eletroquímica é de fundamental importância para o entendimento da interface CE/eletrólito, pois os fenômenos de interface podem ser inferidos com circuitos equivalentes. Para tanto foram realizadas as medidas de EIE dos filmes de NbS<sub>2</sub> tratados a 500 e 700° C nas condições especificadas na parte experimental e os diagramas de Nyquist obtidos com os circuitos propostos em cada filme são dados na Figura 4.4.

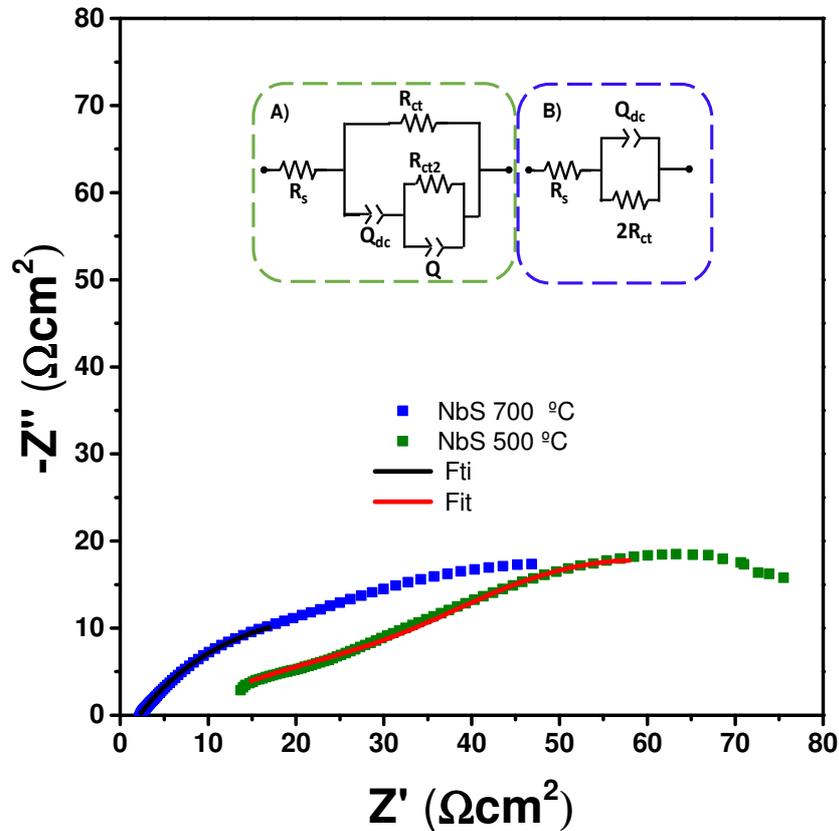


Figura 4.4. Diagramas de Nyquist para os filmes de NbS<sub>2</sub> tratados termicamente a 500 °C e 700°C, com perturbação de  $\pm 10$  mV sobre o OCP no intervalo de frequência de  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste.

Como pode ser visto na Figura 4.4 os diagramas para os dois filmes são um pouco diferentes e em nenhum caso se define os semi-círculos característicos das capacitâncias e resistências. Foram testados diferentes circuitos para os dois filmes, entretanto, não foi possível tratar todo o espectro de impedância com um circuito que faça sentido físico, portanto optamos por tratar apenas uma parte do espectro de impedância, para obtermos a resistência em série ( $R_s$ ) e a resistência a transferência de carga ( $R_{ct}$ ) para efeito de comparação. Os circuitos que deram melhor resultados para o ajuste foi o circuito  $R_s((Q_{dc}R_{ct})(QR_{ct2}))$  para 500°C, e o circuito  $R_s(Q_{dc}2R_{ct})$ , para os filmes tratados a 700 °C. Foi escolhido o circuito  $R_s((Q_{dc}R_{ct})(QR_{ct2}))$  para os filmes tratados a

500<sup>o</sup> C, pois como é observado no micrografias de MEV na Figura 4.2 D a presença dos cristais em forma de uma rosácea, ocasiona em regiões de constantes de tempo próximas mas levemente diferentes. Sendo a reatividade acima do cristal com uma  $R_{ct}$  e uma capacitância  $Q_{dc}$  relacionada e o restante do filme, abaixo do cristal também com uma  $R_{ct2}$  e outra capacitância  $Q$  relacionada. Já no caso dos filmes tratados a 700 °C não se observa a formação dos cristais, a maior parcela do filme é composta pela morfologia apresentada na Figura 4.2 C, portanto utilizou-se o circuito equivalente com apenas uma constante de tempo. Neste caso,  $Q_{dc}$  é a capacitância da dupla camada elétrica que foi modelada usando um elemento de fase constante (CPE do inglês *Constant Phase Element*) que corrige o comportamento anômalo da impedância, uma vez que as capacitâncias medidas para esses materiais desviam do comportamento ideal devido as irregularidades e/ou rugosidades da superfície do eletrodo. A representação como impedância do CPE é definida como:

$$Z_{CPE} = [Q \times (i \times \omega)^n]^{-1} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $Q$  é uma constante de unidade  $F \text{ s}^{n-1}$  e  $n$  está relacionado ao ângulo de rotação,  $\omega$  é a frequência angular (em  $\text{rad s}^{-1}$ ) e  $i$  é um número imaginário. Temos que  $R_s$  é a resistência da solução, que está relacionada com o eletrólito utilizado, distância entre os eletrodos e a resistência do material de eletrodo. Por fim,  $2R_{ct}$  que representa o dobro da resistência a transferência de carga, pois neste contexto tanto o eletrodo de trabalho quanto o eletrodo auxiliar são constituídos do mesmo material. A partir dos circuitos equivalentes apresentados na Figura 4.4 foi possível obter valores para as resistências, esses valores estão apresentados na Tabela 4.1.

Os resultados dos parâmetros obtidos mostraram que a  $R_s$  para os filmes tratados termicamente a 700 °C foi menor indicando que o eletrólito de polissulfeto se comporta melhor em termos de condutividade para o sistema de dois eletrodos montados com estes filmes, o que está de acordo com o resultado das voltametrias cíclicas onde se observa múltiplos processo de oxi-redução. Além disso, o valor da resistência a transferência de carga é menor se comparado ao filme tratado termicamente a 500 °C. Fato esse que também está de acordo com os resultados obtidos a partir da voltametria cíclica onde o filme com menor resistência apresentou maior densidade de corrente.

Pode-se dizer que a maior cristalinidade do material tratado a 700 °C, como foi evidenciado na Figura 4.1, lhe confere uma maior organização atômica a longas distancias, o que facilita a transferência eletrônica. Nesse estudo podemos concluir que o melhor candidato a contra eletrodo de CSSPQ é o filme tratado a 700 °C. Apesar de apresentar resultados excelentes em relação a corrente e a baixa resistência, não foi possível finalizar o dispositivo com este material. O fato do substrato de latão não ser perfeitamente plano dificultou o processo de montagem do dispositivo e houve vazamento do eletrólito. Ainda seria preciso aprimorar a montagem do dispositivo para utilização destes materiais e optou-se por usar um substrato mais plano como o FTO.

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos a partir dos dados de EIE

	<b>NbS<sub>2</sub> 500 °C</b>	<b>NbS<sub>2</sub> 700 °C</b>
<b>R<sub>s</sub>(Ω)</b>	5,38	2,16
<b>R<sub>ct</sub>(Ω)</b>	56,57	21,80
<b>[Y<sub>0</sub>]<sub>Qdc</sub>(F s<sup>1-n</sup>)</b>	1,70E <sup>-3</sup>	1,80E <sup>-3</sup>
<b>[N]<sub>Qdc</sub></b>	0,30	0,59
<b>R<sub>ct2</sub>(Ω)</b>	33,14	--
<b>[Y<sub>0</sub>]<sub>Q</sub>(F s<sup>1-n</sup>)</b>	1,70E <sup>-4</sup>	--
<b>[N]<sub>Q</sub></b>	0,79	--

## 4.2 Caracterização do contra eletrodo de NbS<sub>2</sub> suportado com negro de fumo.

Neste estudo verificou-se a potencialidade do NbS<sub>2</sub> suportado com negro de fumo, como contra eletrodo em CSSPQ. O negro de fumo foi empregado como suporte para melhorar a aderência e facilitar a mobilidade dos portadores do NbS<sub>2</sub>. A utilização do negro de fumo como material de suporte em contra eletrodos de CSSPQ mostra-se pouco explorado, mas já apresentou-se estudos promissores em células solares sensibilizados por pontos quânticos.[51,75,76] .A partir desse estudo passou-se a utilizar como substrato FTO, por se tratar de um substrato mais prático para esta aplicação.

#### 4.2.1 Caracterização física

Para este sistema os resultados da difração de Raio X, mostraram-se inconclusivos, pois devido à baixa concentração de  $\text{NbS}_2$  na mistura com negro de fumo, somente os picos referentes ao substrato (FTO) foram observados nos difratogramas, conforme apresentado na Figura 4.5.

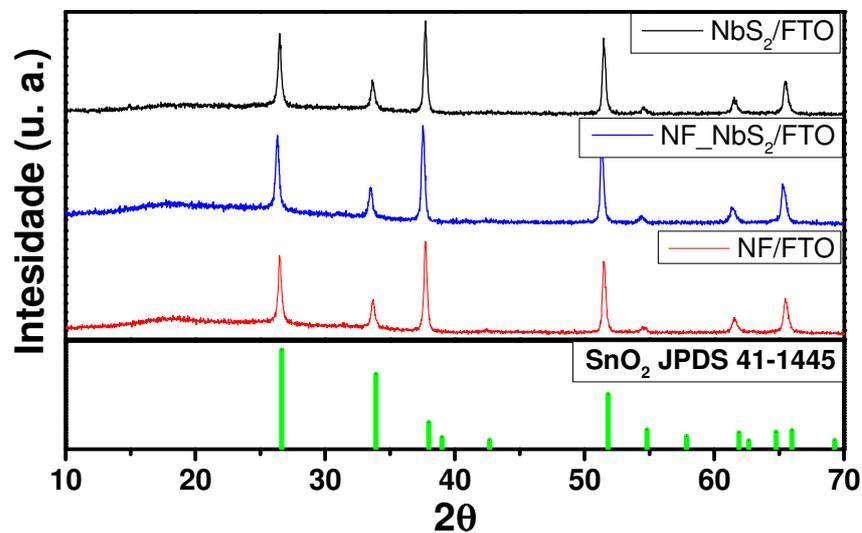


Figura 4.5. Difratogramas de Raio-x dos filmes  $\text{NbS}_2$  (—), negro de fumo com  $\text{NbS}_2$  (—) e negro de fumo puro (—), todos depositados por *drop* e o padrão retirado da ficha catalográfica JPDS 41-1445(Retirado do software Crystallographica Search-Match).

As micrografias de MEV obtidas para os filmes de  $\text{NbS}_2$ , para o negro de fumo e negro de fumo/ $\text{NbS}_2$  depositados por gotejamento sobre FTO em diferentes aumentos são apresentadas na Figura 4.6.

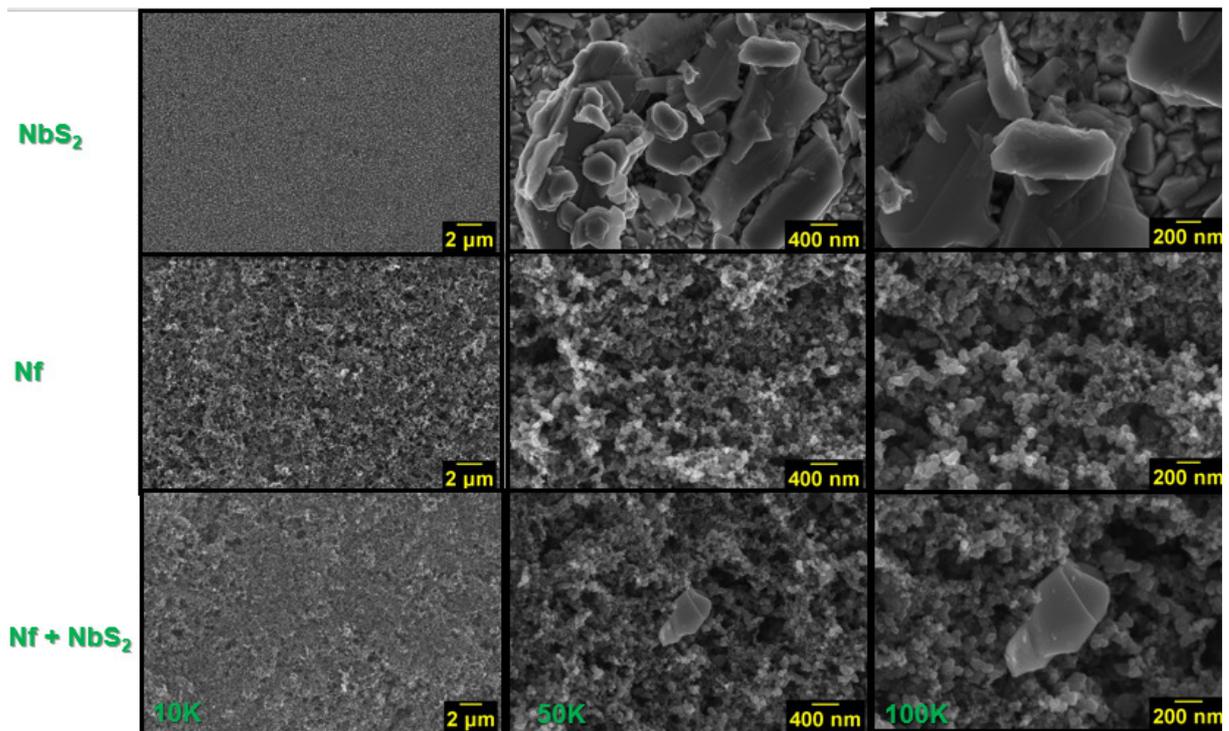


Figura 4.6. Micrografias de MEV dos filmes  $\text{NbS}_2$ , negro de fumo(Nf) e negro de fumo+  $\text{NbS}_2$  depositados por drop sobre FTO em diferentes ampliações.

Pode-se observar na Figura 4.6 que para os filmes apenas com  $\text{NbS}_2$  o material não está distribuído homogeneamente e ainda se verificam muitas áreas expostas do substrato FTO. O filme formado é liso e sem forma de grãos definidos. Também visualmente se observou uma baixa aderência do filme no substrato. Já ao utilizar apenas o negro de fumo o material está distribuído homogeneamente por todo substrato e com uma morfologia com grãos pequenos e arredondados característica deste material. A combinação do negro de fumo com o  $\text{NbS}_2$ , pode ser observada na última linha, temos um recobrimento do substrato com morfologia do negro de fumo e uma camada superior com morfologia similar ao  $\text{NbS}_2$  puro, o que mostra melhor acomodação das partículas de  $\text{NbS}_2$ . Com esta morfologia espera-se melhorar o contato elétrico do filme de  $\text{NbS}_2$  com o substrato.

#### 4.2.2 Caracterização eletroquímica

O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Na Figura 4.7 apresenta o gráfico da voltametria cíclica dos filmes de negro de fumo com  $\text{NbS}_2$  depositados por *drop* sobre FTO, comparando com eletrodo de FTO platinizado comercial.

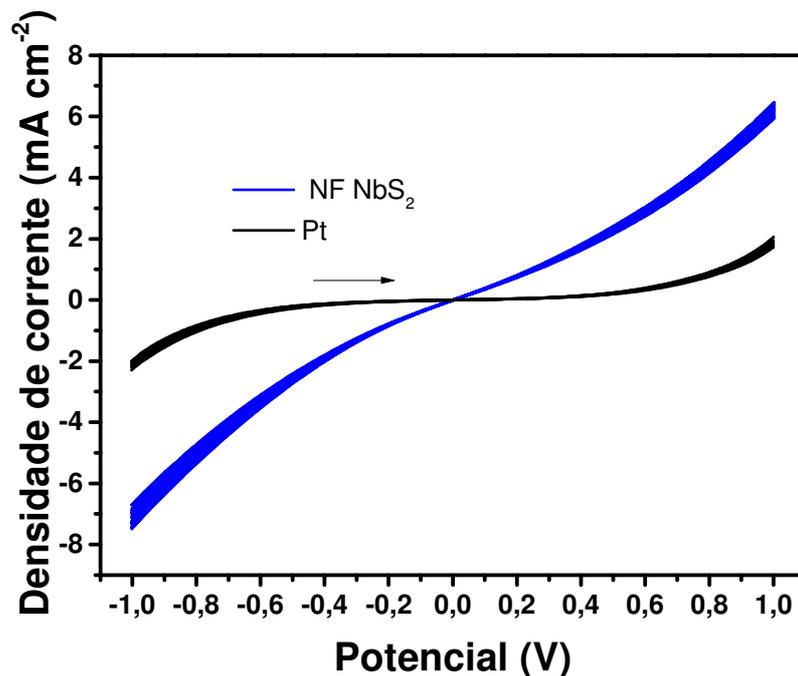


Figura 4.7. Voltamogramas cíclicos dos filmes de negro de fumo com  $\text{NbS}_2$  e FTO platinizado em meio de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{S}$ , e  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de S com solvente 70% de  $\text{H}_2\text{O}$  e 30% de metanol; a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para este material onde se tem a mistura do negro de fumo com o  $\text{NbS}_2$  o comportamento eletroquímico é muito distinto do observado na Figura 4.3, onde se observava picos de oxi-redução. A presença do negro de fumo altera a resposta, a qual fica muito similar à do filme de Pt e se tem apenas as correntes anódicas e catódicas aumentando de forma exponencial, provavelmente referentes aos processos de oxidação e redução da água. Como a quantidade de negro de fumo é alta, isto mascara a resposta do  $\text{NbS}_2$ .

O contra eletrodo é um catalisador do par redox e a voltametria cíclica pode indicar a cinética de oxidação e redução e como Figura 4.7 que a corrente é maior para os filmes de negro de fumo com  $\text{NbS}_2$  se comparado aos eletrodos de FTO platinizado, isto indica que este eletrodo pode ter um melhor desempenho.

Novamente, a espectroscopia de impedância eletroquímica é de fundamental importância para o entendimento da interface CE/eletrólito e estes filmes foram caracterizados por EIE e os espectros obtidos para a mistura negro de fumo e  $\text{NbS}_2$  comparado a FTO platinizado são apresentados na Figura 4.8.

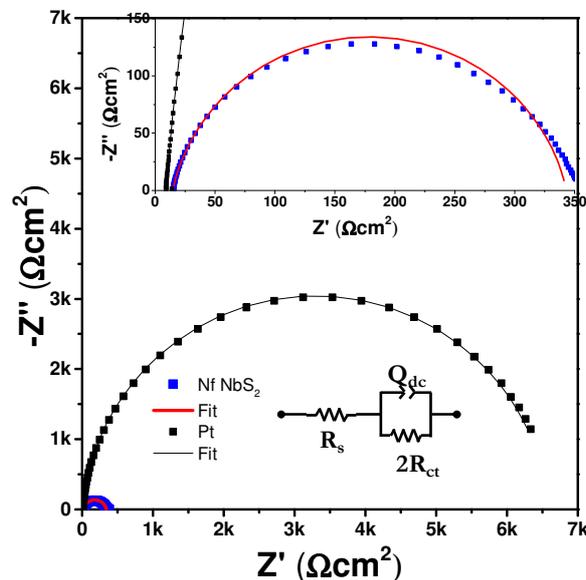


Figura 4.8. Diagramas de Nyquist para os filmes de negro de fumo com  $\text{NbS}_2$  e Pt com perturbação de  $\pm 10$  mV sobre o OCP no intervalo de frequência de  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste.

Assim como as voltametrias os diagramas de Nyquist são bem diferentes para estes materiais e um comportamento clássico com um semicírculo bem definido é observado para os dois contra eletrodos, de Pt e negro de fumo com  $\text{NbS}_2$  indicando um sistema condutor com uma transferência de carga. Estes diagramas foram tratados com um circuito equivalente apresentado na Figura 4.8 e os parâmetros obtidos são dados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir dos dados de EIE da Figura 4.7.

	<b>Pt</b>	<b>NF com NbS<sub>2</sub></b>
<b>R<sub>s</sub>(Ω)</b>	8,95	14,60
<b>R<sub>ct</sub>(Ω)</b>	3,29k	164,24
<b>Y<sub>0</sub>(F s<sup>1-n</sup>)</b>	4,75E <sup>-6</sup>	8,07E <sup>-6</sup>
<b>N</b>	0,95	0,87

Comparando os parâmetros obtidos na Tabela 4.2, pode-se verificar que o eletrodo de FTO platinizado possui uma elevada resistência a transferência de carga neste sistema de dois eletrodos e eletrólito de polissulfeto. Este resultado mostra que o filme de Pt não é um contra eletrodo apreciável para reação de redução do polissulfeto. Já o compósito negro de fumo com NbS<sub>2</sub>, apresentou resistência a transferência de carga muito mais baixa que a Pt. O compósito negro de fumo com NbS<sub>2</sub> mostrou qualidades apreciáveis para sua aplicação como contra eletrodo de CSSPQ, tanto pelo valor da corrente na voltametria ser elevada quanto pela baixa resistência a transferência de carga. Porém, deve-se ter cuidado na confecção do dispositivo fotovoltaico, pois o negro de fumo contém partículas muito finas de carbono que interferem na aderência do surlyn®, o que dificulta vedar efetivamente o dispositivo, assim ocasionando o vazamento do eletrólito que impediu que este material fosse usado no dispositivo fotovoltaico.

### 4.3 Caracterização dos contra eletrodos de CuS e CuGaS<sub>2</sub>.

Nesse estudo verificou-se a potencialidades do CuS e CuGaS<sub>2</sub>, produzidos por eletrodeposição. O CuS já está amplamente explorado como material de contra eletrodo para CSSPQ[35,41,77,78], já o CuGaS<sub>2</sub> ainda é pouco explorado para essa aplicação. A eletrodeposição é uma técnica de baixo custo, versátil e escalável. Tanto a utilização destes materiais quanto o aprimoramento da técnica, são interessantes do ponto de vista tecnológico.

### 4.3.1 Caracterização física

Com o objetivo de identificar a fase cristalina dos filmes eletrodepositados realizou-se as análises de DRX dos filmes e os difratogramas são apresentados na Figura 4.9 juntamente com seus padrões, CuS retirado da ficha cristalográfica PDF 06-0464 e CuGaS<sub>2</sub> retirado da ficha cristalográfica JCPDS: 75-0103 ambos retirados da base de dados do software Crystallographica Search-Match.

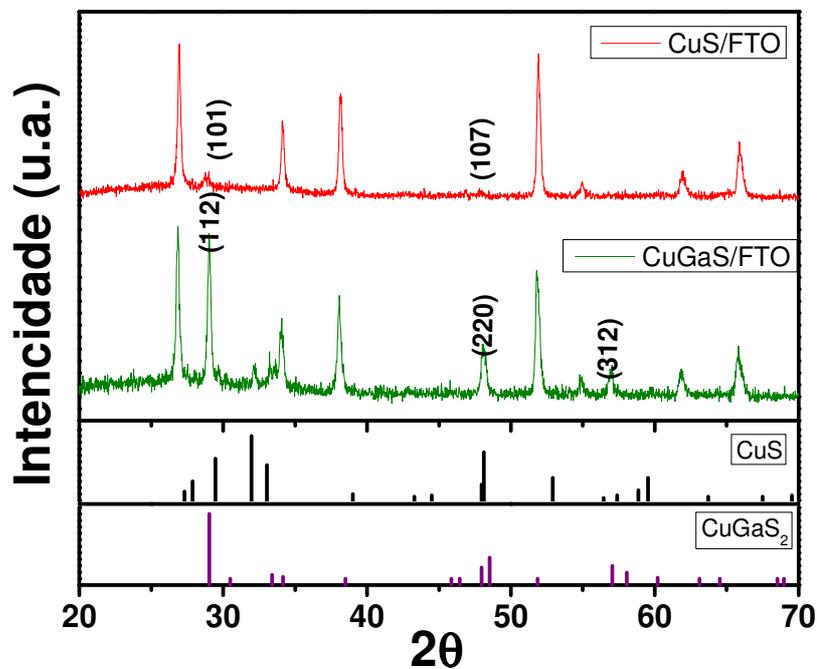


Figura 4.9. Difratogramas de Raios X dos filmes de CuS e CuGaS<sub>2</sub> eletrodepositados sobre FTO.

Comparando o resultado experimental com o padrão de CuS observa-se dois principais picos característicos das fases (101) e (107) em aproximadamente 28,4 e 47 °, respectivamente, que correspondem a estrutura da corvelita hexagonal relatada para o CuS (PDF 06-0464). Para o filme de CuGaS<sub>2</sub> foi observado três principais picos referentes as fases (112), (220) e (312) em aproximadamente 29, 48 e 57°,

respectivamente, que correspondem a estrutura de calcopirita tetragonal relatada para  $\text{CuGaS}_2$  (JCPDS: 75-0103).

A morfologia dos filmes foi avaliada por MEV e na Figura 4.10 são apresentadas as micrografias obtidas para o  $\text{CuS}$  e  $\text{CuGaS}_2$ .

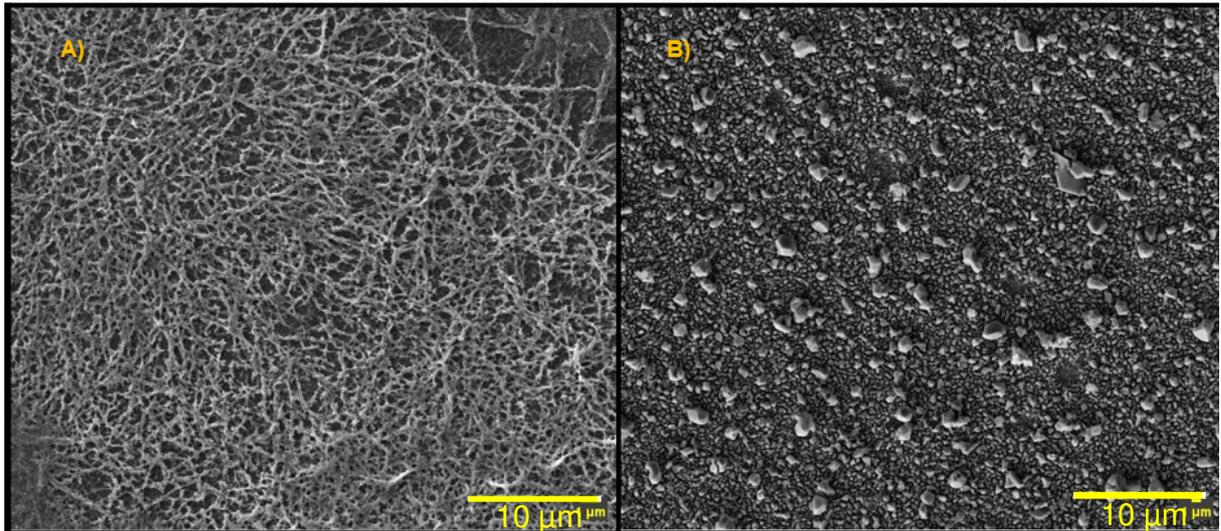


Figura 4.10. Micrografias de MEV dos filmes eletrodepositados sobre FTO, (A)  $\text{CuS}$  e (B)  $\text{CuGaS}_2$

Na Figura 4.10 A pode-se observar que o  $\text{CuS}$  cresceu como nanofibras que se entrelaçam aleatoriamente e crescerem uniformemente pelo substrato. Já para o  $\text{CuGaS}_2$ , apresentado na Figura 4.10 B, observa-se uma morfologia de partículas cristalinas de tamanhos e formas não homogêneas espalhadas pelo substrato.

#### 4.3.2 Caracterização eletroquímica

O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Na Figura 4.11 apresenta-se os voltamogramas cíclicos dos filmes de  $\text{CuS}$  e  $\text{CuGaS}_2$  depositados por eletrodeposição sobre FTO, comparados com eletrodo de FTO platinizado comercial.

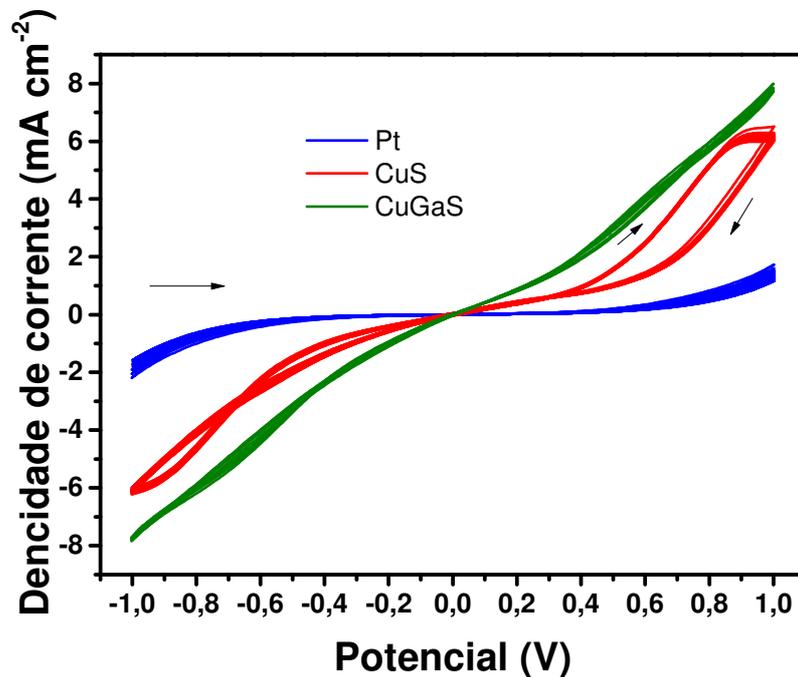


Figura 4.11. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de FTO platinizado, de CuS e de CuGaS<sub>2</sub> eletrodepositados em meio de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>S, e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de S com solvente 70% de H<sub>2</sub>O e 30% de metanol; a 50 mV s<sup>-1</sup>.

Na Figura 4.11 pode-se observar que os voltamogramas para os contra eletrodos de CuS e CuGaS<sub>2</sub> apresentam densidade de corrente maior que o eletrodo comercial de platina e tem comportamento similar ao negro de fumo com NbS<sub>2</sub> sem o aparecimento de picos de oxi-redução. Portanto, ambos podem ser aplicados como contra eletrodo de CSSPQ.

O voltamograma do CuS exibe certa histerese tanto para potenciais positivos quanto para negativo, o que pode ser um indicativo de que há reações secundárias. Uma possível reação pode ser algum resíduo de cobre depositados se convertendo a sulfeto de cobre em contato com eletrólito de polissulfeto. Já para os filmes de CuGaS<sub>2</sub>, aparentemente não há histerese e além disso estes filmes possuem um valor de corrente maior que todos os outros materiais, e pode-se dizer que este seria um bom contra eletrodo para reação de redução do polissulfeto.

Para esses filmes também foi realizado o estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica, para um melhor entendimento da interface CE/eletrólito e nas

Figuras 4.12 e 4.13 os circuitos equivalentes usados para modelar os resultados obtidos e o diagrama de Nyquist para os filmes de Pt, CuS e CuGaS<sub>2</sub>, respectivamente.

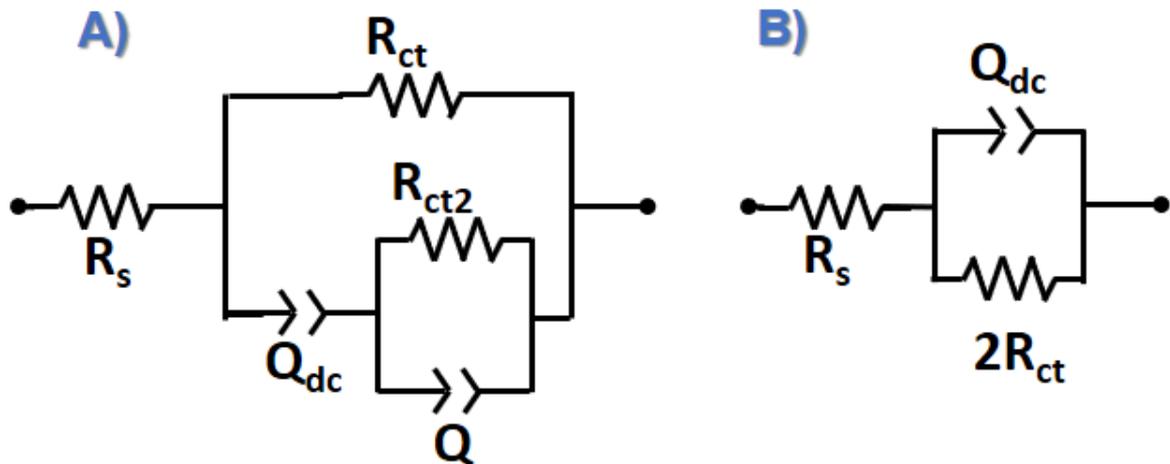


Figura 4.12. Circuitos elétricos equivalentes utilizados para modelar os processos descritos pelas espectroscopias de impedância eletroquímica, sendo (A) para CuGaS<sub>2</sub> e (B) para a CuS e Pt.

Em todos os circuitos foi utilizado CPE como capacitor, representado como Q nos circuitos apresentados na Figura 4.12, pelo mesmo motivo descrito na secção 4.2.2, pois no sistema real o filme não se comporta como um capacitor perfeito, portanto é necessário realizar um ajuste. Para os filmes de CuS e Pt foi utilizado o circuito apresentado na Figura 4.12 B, que é um circuito semelhante ao de Randles, porém sem o componente de Warburg. O componente de Warburg está ausente nos dois circuitos pelo fato do espectro de impedância não apresentar evidências da componente de difusão, embora muitos trabalhos incluem sem apresentar evidências no espectro de impedância.[79,80] Para os filmes de CuGaS<sub>2</sub> o circuito que melhor descreve é o apresentado na Figura 4.12 A, que é um circuito de duas constantes de tempo. Foi necessário utilizar o de duas constate de tempo possivelmente por causa dos diferentes tamanhos de partículas como pode ser observado na Figura 4.10 B das micrografias de MEV dos filmes dos filmes de CuGaS<sub>2</sub>. As duas constantes de tempo são muito próximas.

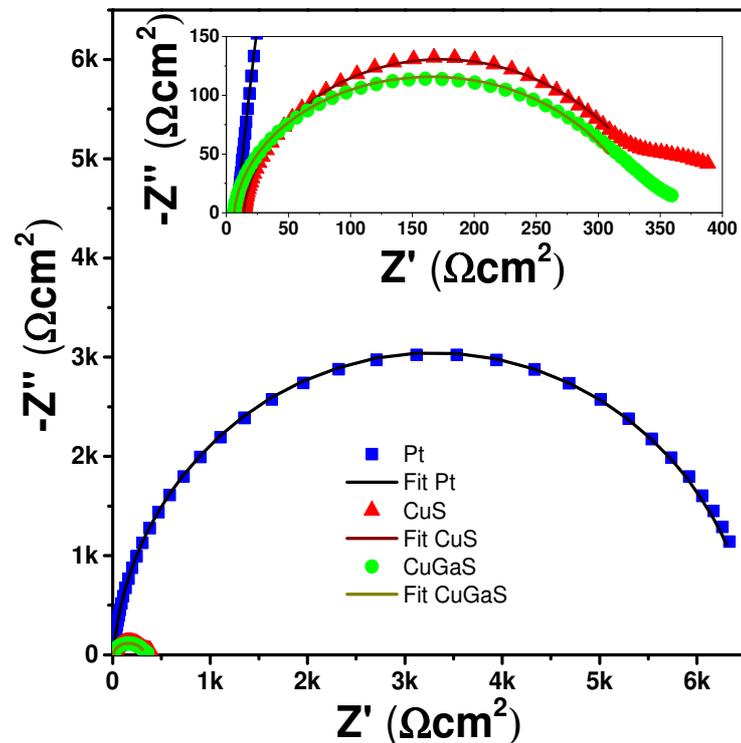


Figura 4.13. Diagramas de Nyquist de espectroscopia de impedância eletroquímica para os filmes CuGaS<sub>2</sub>(●), CuS(▲) e platina(■), com perturbação de  $\pm 10$  mV sobre o OCP no intervalo de frequência de  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz. Os símbolos são os dados experimentais e as linhas cheias mostram o ajuste.

A partir do ajuste utilizando os circuitos equivalentes apresentados na Figura 4.12, foi possível obter os parâmetros para cada componente elétrico do circuito proposto utilizando os resultados experimentais da Figura 4.13. Os parâmetros são apresentados na Tabela 4.3.

A partir dos parâmetros obtidos pode-se verificar que a resistência a transferência de carga para ambos os eletrodos eletrodepositados (CuS e CuGaS<sub>2</sub>) são menores que o eletrodo de platina, indicando estes eletrodos são melhores para reação de redução do polissulfeto a sulfeto, o que está de acordo com os resultados de obtidos na voltametria cíclica apresentados na Figura 4.11.

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos a partir dos dados de EIE da Figura 4.12.

	Pt	CuS	CuGaS <sub>2</sub>
$R_s(\Omega)$	8,95	13,76	6,25
$R_{ct}(\Omega)$	3,29k	156,72	185,48
$[Y_0]_{Qdc}(F s^{1-n})$	4,75E <sup>-6</sup>	9,70E <sup>-6</sup>	5,86E <sup>-6</sup>
$[N]_{Qdc}$	0,95	0,90	0,94
$R_{ct2}(\Omega)$	--	--	126,99
$[Y_0]_Q(F s^{1-n})$	--	--	1,80E <sup>-4</sup>
$[N]_Q$	--	--	0,60

#### 4.4 Característica fotoeletroquímica dos dispositivos produzidos

Para este estudo foram preparados 4 dispositivos fotovoltaicos como esquematizado na Figura 3.5 e entre os filmes estudados de NbS<sub>2</sub>, negro de fumo com NbS<sub>2</sub>, CuS e CuGaS<sub>2</sub>, somente este último foi avaliado no dispositivo porque apresentou as maiores correntes e é um sistema muito pouco estudado. Os filmes de NbS<sub>2</sub> que também parecem ser promissores poderão ser estudados num trabalho futuro. Segue na Tabela 4.4 a descrição dos diferentes dispositivos produzidos neste trabalho.

Tabela 4.4: Componentes e técnicas utilizadas para produção dos dispositivos .

Componentes	A	B	C	D
TiO <sub>2</sub>	Doctor blading	Comercial	Comercial	Comercial
PQ	PbS/ZnS	PbS/ZnS	PbS/CdS/ZnS	PbS/CdS/ZnS
CE	Pt	Pt	Pt	CuGaS <sub>2</sub>

Como dado na introdução desta dissertação a forma de avaliar um dispositivo é por meio do diagrama de corrente vs potencial denominado J-V. Foram produzidos 3 dispositivos de cada tipo apresentado na Tabela 4.4, mas será apresentado apenas um gráfico J-V representativo de cada sistema, os quais são dados nas Figuras 4.14 e 4.15. As medidas fotovoltaicas das células solares foram conduzidas sob

irradiação de fonte de luz ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) utilizando simulador solar Newport modelo LCS-100. As curvas de potencial corrente foram registradas com o auxílio de um Potenciostato/ Galvanostato.

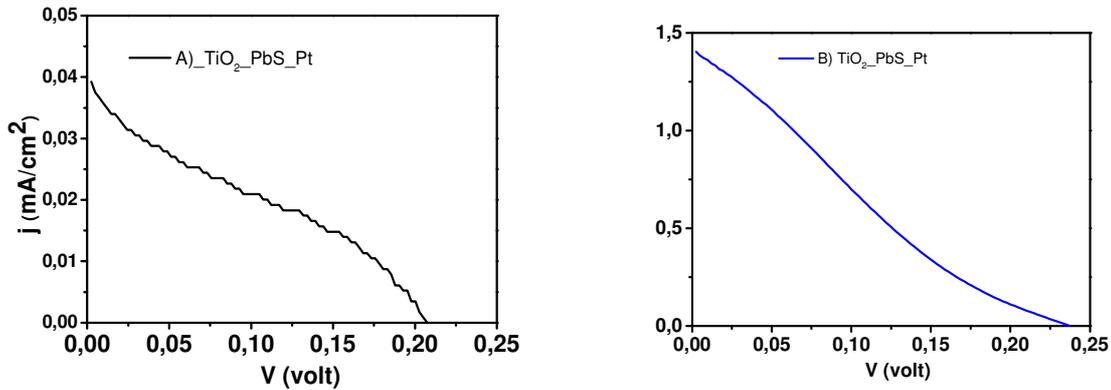


Figura 4.14. Curva J-V dos dispositivos solares de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com PbS revestido de ZnS, contra eletrodo Pt em meio de  $\text{Na}_2\text{S } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{S } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , solvente 70%  $\text{H}_2\text{O}$  e 30% metanol; a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . (A)  $\text{TiO}_2$  depositado por *doctor blading*, (B) linha  $\text{TiO}_2$  Solaronix.

Na Figura 4.14 tem-se as curvas de corrente potencial para os fotoanodos com  $\text{TiO}_2$  depositado por *doctor blading* e o comercial da Solaronix. A densidade de corrente ( $J_{\text{SC}}$ ) está relacionada com boas condições dos fotoanodos e a adequação dos mesmos e pode-se verificar que o valor de densidade de corrente para o fotoanodo comercial é muito maior. Possivelmente a menor corrente para o eletrodo obtido por deposição por *doctor blading* produziu um filme com espessura inadequada para essa aplicação. A eficiência de conversão das células solares pode diminuir com a espessura do filme de  $\text{TiO}_2$ , devido ao fato da maior quantidade de PQ adsorvido aumentar a quantidade de armadilhas existentes, aumentando assim a recombinação.[73] Portanto, para evitar as variáveis relacionadas com a produção dos fotoanodos decidimos por utilizar os fotoanodos comercial do kit teste da Solaronix.

Desse modo, para os outros sistemas foi utilizado o fotoanodo de  $\text{TiO}_2$  comercial e os contra eletrodos de  $\text{CuGaS}_2$  eletrodepositado e FTO platinizado como referência. Segue abaixo, representado na Figura 4.15, as curvas J-V para os demais

dispositivos produzidos e na sequência a Tabela 4.5 com os parâmetros fotovoltaicos obtidos.

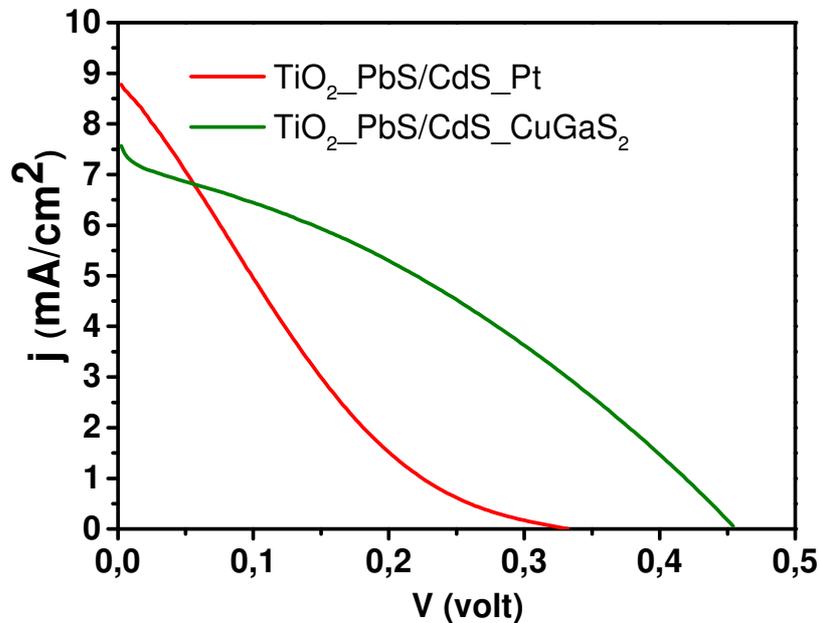


Figura 4.15. Curva J-V dos dispositivos solares de  $\text{TiO}_2$  comercial, sensibilizado com  $\text{PbS/CdS}$  revestido de  $\text{ZnS}$  e contra eletrodo de platina e de  $\text{CuGaS}_2$  eletrodepositado.

Tabela 4.5. Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos montados

Dispositivo	$V_{oc}$ (volt)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF	Eficiência (%)
A	0,31	0,036	0,22	0,0024
B	0,22	0,75	0,23	0,040
C	0,33	8,77	0,17	0,50
D	0,45	7,54	0,32	1,13

Como pode ser observado na Tabela 4.5 entre os dispositivos B e C houve um aumento significativo do valor de densidade de corrente ( $J_{sc}$ ), que geralmente está relacionada com as boas condições do fotoanodo, mas como se trata da mesma camada absorvedora, podemos atribuir esse aumento a adição por banho químico de  $\text{CdS}$ , que elevou também a eficiência do dispositivo. O dispositivo C apresenta um baixo valor FF

que é um indicativo de uma certa resistência a transferência de carga, apesar de todos os outros parâmetros serem maiores que os dispositivos A e B. Ao comparar os dispositivos C e D fica evidente a melhora do dispositivo ao alterar o contra de platina para o contra eletrodo de  $\text{CuGaS}_2$ . A eficiência dobrou do dispositivo C para o D, o  $V_{oc}$  aumentou indicando que a regeneração do par redox foi melhorada, além disso, o valor de FF quase que dobrou demonstrando que a resistência a transferência de carga foi diminuída.[13] O aumento do  $V_{oc}$  com a troca do contra está relacionado com a diferença da estrutura de bandas entre o CE e o fotoanodo. O diagrama ilustrativo está representado na Figura 4.16.

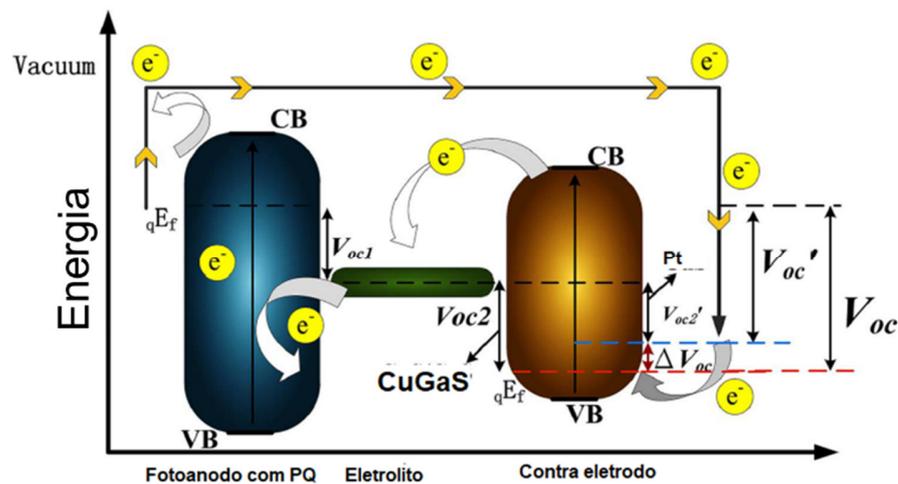


Figura 4.16. Diagrama de bandas de energia esquemática e processos de transferência de carga em CSSPQ.(adaptado da referência [81])

O  $V_{oc}$  total da CSSPQ é igual a soma  $V_{oc1}$  com  $V_{oc2}$ , portanto, como o fotoanodo manteve-se o mesmo entre os dispositivos C e D, o aumento é devido a estrutura de bandas de energia do CE de  $\text{CuGaS}_2$ . [65,81]

Diante desses resultados podemos observar que o material proposto  $\text{CuGaS}_2$  poderia ser um bom material como contra eletrodo para CSSPQ, pois apresenta uma baixa resistência a transferência de carga para redução do polissulfeto, como mostrado nos resultados de EIE. Todos os parâmetros analisados para os dispositivos, como  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e eficiência estão abaixo de alguns sistemas da literatura, como pode ser observado na Tabela 4.6. Entretanto, analisando a evolução dos dispositivos, do

primeiro dispositivo A da Tabela 4.5 até o dispositivo C, o aumento na eficiência foi de 208 vezes e entre o dispositivo C e D, alterando apenas o contra eletrodo, a eficiência dobrou. Isso mostra que ainda é preciso aprimorar a confecção do dispositivo e que o  $\text{CuGaS}_2$  poderia ser um material alternativo para a CSSPQs.

Tabela 4.6 Parâmetros fotovoltaicos de alguns dispositivos da literatura.

<b>Dispositivo</b>	<b>CE</b>	<b>V<sub>oc</sub></b> <b>(volt)</b>	<b>J<sub>sc</sub></b> <b>(mA/c</b> <b>m<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>Eficiência(%)</b>	<b>Referência</b>
TiO <sub>2</sub> /PbS/CdS/ZnS	C/Cu <sub>2</sub> S	0,44	18,8	0,45	3,82	[82]
TiO <sub>2</sub> /PbS/CdS/ZnS	Cu <sub>2</sub> S	0,43	10,09	0,48	2,1	[83]
TiO <sub>2</sub> /PbS/CdS/ZnS	Cu <sub>2</sub> S	0,41	22,28	0,45	4,2	[84]
TiO <sub>2</sub> /CdS/CdSe/ZnS	NF/PbS	0,50	13,33	0,58	3,91	[54]
TiO <sub>2</sub> /CdS/CdSe/ZnS	Cu <sub>2</sub> S	0,45	9,52	0,51	2,02	[85]
TiO <sub>2</sub> /CdS/CdSe/ZnS	CuS	0,55	13,87	0,51	4,01	[86]
TiO <sub>2</sub> /CdS/ZnS	C/WO <sub>3-x</sub>	0,95	8,86	0,51	4,45	[87]

## 5 Conclusões

Os contra eletrodos (CE) de NbS<sub>2</sub> produzidos por spray pirólise sobre substrato de latão, demonstram que possuem boa atividade catalítica para a reação de redução  $S_n^{2-}/S^{2-}$ . Porém a utilização destes para confecção do dispositivo solar de fato, implica em um problema ainda não solucionado, o substrato de latão não é perfeitamente plano, o que ocasiona em vazamento do eletrólito durante o processo de montagem do dispositivo. As caracterizações eletroquímicas mostraram que o do contra eletrodo de NbS<sub>2</sub> sobre latão tratados termicamente a 700 °C apresentam uma maior atividade catalítica para redução do polissulfeto, por apresentar uma baixa resistência em série (2,16 Ω), baixa resistência a transferência de carga (21,80 Ω) e uma densidade de corrente elevada (110 mA/cm<sup>2</sup>).

Tendo em vista a problemática do substrato de latão, optamos por utilizar o substrato de FTO, por ser plano e transparente e foi avaliado o filme de negro de fumo com NbS<sub>2</sub> depositado por *drop*. A caracterização eletroquímica mostrou que este material apresentou uma resistência a transferência de carga muito inferior a resistência do contra eletrodo comercial de FTO platinizado, sendo 164,24 Ω para C/NbS<sub>2</sub> e 3,29 kΩ para FTO platinizado. Além disso, a densidade de corrente para os filmes com C/NbS<sub>2</sub> é maior que o FTO platinizado. Assim, considerou-se que os CEs de FTO com filme de negro de fumo com NbS<sub>2</sub> depositado por *drop* poderiam ser aplicados as CSSPQ. Porém, quando da confecção do dispositivo fotovoltaico o negro de fumo interferiu na aderência do surlyn<sup>®</sup>, dificultando a vedação do dispositivo, assim ocasionando o vazamento do eletrólito o que impediu que usássemos este material no dispositivo fotovoltaico.

A técnica de eletrodeposição é muito versátil para esse tipo de aplicação, e pode ser facilmente aplicável para produção em larga escala. Os contra eletrodos de CuS e CuGaS<sub>2</sub> eletrodepositados sobre FTO, ambos apresentam propriedades eletroquímicas melhores que o contra eletrodo de FTO platinizado. O eletrodo de CuGaS<sub>2</sub> apresentou um valor de densidade de corrente maior que o eletrodo de CuS e Pt. Apesar do eletrodo de CuS e CuGaS<sub>2</sub> terem valores de resistência a transferência de carga próximos, possivelmente o eletrodo de CuGaS<sub>2</sub> é o um material com propriedades eletroquímicas

superiores ao CuS para reação de redução do polissulfeto, pois o primeiro apresentou maior densidade de corrente na VC.

Os estudos dos dispositivos fotovoltaicos mostraram que o ponto quântico de PbS com banho químico de CdS aumentou em 10 vezes a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), se comparado com o dispositivo apenas com PbS. O dispositivo com contra eletrodo de CuGaS<sub>2</sub> conduziu para uma melhora do FF dobrando a eficiência da célula solar, se comparado ao dispositivo com mesmo fotoanodo mas com CE de FTO platinizado. Assim reforçando os resultados da caracterização eletroquímica com a célula simétrica dos CE.

Os valores obtidos de eficiência para o dispositivo desenvolvido neste trabalho que foi de FTO/TiO<sub>2</sub>/ PbS/CdS/ZnS/ CuGaS<sub>2</sub>/FTO foi menor do que os dados para outros tipos de CSSPQs relatados na literatura. Entretanto, a eficiência aumentou em 470X entre o primeiro e o ultimo dispositivo, acreditamos que um melhor controle na confecção do dispositivo possa levar a resultados de eficiência similares ou melhores que os de outros materiais de contra eletrodos. A vantagem aqui seria o método de deposição do filme do CE, que foi a eletrodeposição, e o tipo de material, que seria uma outra alternativa aos diversos materiais em estudo o que amplia as possibilidades de tipos de CSSPQs.

## 6 Referencias

1. HINRICHS , R. A.; KLEINBACH , M. Energia E Meio Ambiente. 3º ed. Pioneira Thomson Learning; 2003.
2. BRYNJOLFSSON , E.; MCAFEE , A. A Segunda Era Das Máquinas. 1ª.; 2015.
3. KEAN , S. A Colher Que Desaparece. 1º ed. ZAHAR; 2011.
4. RIDLEY , M. O Otimista Racional - Por Que O Mundo Melhora. 1º ed. Record; 2014.
5. MEEHL , G. A.; TEBALDI , C.; WALTON , G.; et al. Relative Increase Of Record High Maximum Temperatures Compared To Record Low Minimum Temperatures In The U . S . 2009; 36(December):1–5. doi:10.1029/2009GL040736.
6. LEWIS , S. C.; KING , A. D. Dramatically Increased Rate Of Observed Hot Record Breaking In Recent Australian Temperatures. 2015:7776–7784. doi:10.1002/2015GL065793.Received.
7. OTEGUI , J.; ELMENDORF , S. C.; PEARSE , I. S.; et al. Increasing Phenological Asynchrony Between Spring Green-Up And Arrival Of Migratory Birds. Sci. Rep. 2017; 7(1):1–10. doi:10.1038/s41598-017-02045-z.
8. SIMON , A.; JAVIER , X. L.; ALISTAIR , R. G.; et al. Interactions Between Sea-Level Rise And Wave Exposure On Reef Island Dynamics In The Solomon Islands. Environ. Res. Lett. 2016; 11(5):54011.
9. GANDÍA , L. M.; ARZAMENDI , G.; DIÉGUEZ , P. M. Renewable Hydrogen Energy: An Overview. Renew. Hydrog. Technol. Prod. Purification, Storage, Appl. Saf. 2013:1–17. doi:10.1016/B978-0-444-56352-1.00001-5.
10. co2.earth. ProOxygen 2019. <https://www.co2.earth>. Acessado 26 de abril de 2019.
11. KHAN , M. A.; AHMED , A.; ALI , N.; et al. Improved Optical Properties Of Tin Antimony Sulphide Thin Films For Photovoltaics. Am. J. Mater. Sci. Eng. 2016; 4(1):1–6. doi:10.12691/ajmse-4-1-1.
12. MITZI , D. B.; GUNAWAN , O.; TODOROV , T. K.; et al. The Path Towards A High-Performance Solution-Processed Kesterite Solar Cell. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2011; 95(6):1421–1436. doi:10.1016/j.solmat.2010.11.028.
13. NELSON , J. The Physics Of Solar Cells. 1º ed. Londres: Imperial college press; 2004.
14. ANDRADE , M. A. A. Polieletrólitos lamelares sólidos e em gel para aplicação em

- células solares de corante. Campinas, UNICAMP, 2016.
15. TARTUCI , L. G. Preparação De Novos Contraeletrodos Contendo Polianilina Para Utilização Em Células Solares Sensibilizadas Por Pontos Quânticos De CdS / ZnS Introdução. São Joao del Rei, UFSJ, *Dissertação de Mestrado* 2017.
  16. HERTZ , H. Ueber Einen Einfluss Des Ultravioletten Lichtes Auf Die Electriche Entladung. *Ann. Phys.* 1887; 267(8):983–1000. doi:10.1002/andp.18872670827.
  17. LINFORD , L. B. Recent Developments In The Study Of The External Photoelectric Effect. *Rev. Mod. Phys.* 1933; 983(1932):34–58.
  18. VITORETI , A. B. F.; CORRÊA , L. B.; RAPHAEL , E.; et al. Células Solares Sensibilizadas Por Pontos Quânticos. *Quim. Nova* 2016; 40(4):436–446. doi:10.21577/0100-4042.20160192.
  19. RAUT , K. H.; CHOPDE , H. N.; DESHMUKH , D. W. A Review On Comparative Studies Of Diverse Generation In Solar Cell. *International J. Electr. Eng. Ethics* 2018; 1(3):1–9.
  20. YANG , Z.; CHEN , C.-Y.; LIU , C.-W.; et al. Electrocatalytic Sulfur Electrodes For CdS/CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* 2010; 46(30):5485. doi:10.1039/c0cc00642d.
  21. MENG , K.; CHEN , G.; THAMPI , K. R. Metal Chalcogenides As Counter Electrode Materials In Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Perspective. *J. Mater. Chem. a* 2015; 3(46):23074–23089. doi:10.1039/c5ta05071e.
  22. MANJCEEVAN , A.; BANDARA , J. Optimization Of Performance And Stability Of Quantum Dot Sensitized Solar Cells By Manipulating The Electrical Properties Of Different Metal Sulfide Counter Electrodes. *Electrochim. Acta* 2017; 235:390–398. doi:10.1016/j.electacta.2017.03.089.
  23. HWANG , I.; YONG , K. Counter Electrodes For Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ChemElectroChem* 2015; 2(5):634–653. doi:10.1002/celec.201402405.
  24. ZHAO , K.; PAN , Z.; MORA-SERA , I.; et al. Boosting Power Conversion Efficiencies Of Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells Beyond 8% By Recombination Control. *J. Am. Chem. Soc.* 2015; 137(16):5602–5609. doi:10.1021/jacs.5b01946.
  25. BAI , Y.; HAN , C.; CHEN , X.; et al. Boosting The Efficiency Of Quantum Dot Sensitized Solar Cells Up To 7.11% Through Simultaneous Engineering Of Photocathode And Photoanode. *Nano Energy* 2015; 13:609–619.

- doi:10.1016/j.nanoen.2015.04.002.
26. MANJCEEVAN , A.; BANDARA , J. Robust Surface Passivation Of Trap Sites In PbS Q-Dots By Controlling The Thickness Of CdS Layers In PbS/CdS Quantum Dot Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2016; 147:157–163. doi:10.1016/j.solmat.2015.12.014.
  27. PENG , W.; DU , J.; PAN , Z.; et al. Alloying Strategy In Cu–In–Ga–Se Quantum Dots For High Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017:acsami.6b14649. doi:10.1021/acsami.6b14649.
  28. WANG , L. A New World Record For Wang Group In Efficiency For Quantum Dot Solar Cells. The University Of Queensland Nanomaterials Centre 2019. <https://nanomaterials.centre.uq.edu.au/article/2019/01/new-world-record-wang-group-efficiency-quantum-dot-solar-cells>. Acessado 2 de maio de 2019.
  29. CAO , Y.; SAYGILI , Y.; UMMADISINGU , A.; et al. 11% Efficiency Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells With Copper(II/I) Hole Transport Materials. *Nat. Commun.* 2017; 8:1–8. doi:10.1038/ncomms15390.
  30. New Efficiency Record for Perovskite Solar—Can Oxford PV Hit 30% by 2020? <https://www.greentechmedia.com/articles/read/a-new-efficiency-world-record-for-a-perovskite-solar-cell-can-oxford-pv-hit#gs.iE6PLeDI>. Acessado 23 de janeiro de 2019.
  31. RAUF , I. A.; REZAI , P. A Review Of Materials Selection For Optimized Efficiency In Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Simplified Approach To Reviewing Literature Data. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017; 73(June 2016):408–422. doi:10.1016/j.rser.2017.01.137.
  32. MORA-SERÓ , I.; GIMÉNEZ , S.; FABREGAT-SANTIAGO , F.; et al. Recombination In Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* 2009; 42(11):1848–1857. doi:10.1021/ar900134d.
  33. RUHLE , S.; YAHAV , S.; GREENWALD , S.; et al. The Importance Of Recombination At The TCO / Electrolyte Interface For High Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 2012; (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.):Ahead of Print. doi:10.1021/jp306782q.
  34. CHEN , H.; ZHU , L.; LIU , H.; et al. ITO Porous Film-Supported Metal Sulfides

- Counter Electrodes For High Performance Quantum Dots-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 2013; 117:3739–3746. doi:10.1021/jp309967w.
35. YANG , Z.; CHEN , C. Y.; LIU , C. W.; et al. Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Featuring CuS/CoS Electrodes Provide 4.1% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* 2011; 1(2):259–264. doi:10.1002/aenm.201000029.
  36. QUE , M.; GUO , W.; ZHANG , X.; et al. Flexible Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Employing CoS Nanorod Arrays/Graphite Paper As Effective Counter Electrodes. *J. Mater. Chem. A* 2014; 2(33):13661. doi:10.1039/C4TA02052A.
  37. KIM , H. J.; KIM , S. W.; GOPI , C. V. V. M.; et al. Improved Performance Of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Adopting A Highly Efficient Cobalt Sulfide/Nickel Sulfide Composite Thin Film Counter Electrode. *J. Power Sources* 2014; 268:163–170. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.06.007.
  38. CHOI , H. M.; JI , I. A.; BANG , J. H. Metal Selenides As A New Class Of Electrocatalysts For Quantum Dot- Sensitized Solar Cells : A Tale Of Cu<sub>1.8</sub>Se And PbSe. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014; 6:2335–2343.
  39. HA THANH , T.; HUYNH THANH , D.; QUANG LAM , V. The CdS/CdSe/ZnS Photoanode Cosensitized Solar Cells Based on Pt, CuS, Cu<sub>2</sub>S, And PbS Counter Electrodes. *Adv. Optoelectron.* 2014; 2014(3). doi:10.1155/2014/397681.
  40. XIAO , J.; ZENG , X.; CHEN , W.; et al. High Electrocatalytic Activity Of Self-Standing Hollow NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Single Crystalline Nanorod Arrays Towards Sulfide Redox Shuttles In Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* 2013; 49(207890):11734–11736. doi:10.1039/c3cc44242j.
  41. JUSTIN RAJ , C.; PRABAKAR , K.; DENNYSON SAVARIRAJ , A.; et al. Surface Reinforced Platinum Counter Electrode For Quantum Dots Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* 2013; 103:231–236. doi:10.1016/j.electacta.2013.04.016.
  42. ZHAO , K.; YU , H.; ZHANG , H.; et al. Electroplating Cuprous Sulfide Counter Electrode For High-Efficiency Long-Term Stability Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 2014; 118:5683–5690.
  43. BALIS , N.; DRACOPOULOS , V.; BOURIKAS , K.; et al. Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based On An Optimized Combination Of ZnS, CdS And CdSe With CoS And CuS Counter Electrodes. *Electrochim. Acta* 2013; 91:246–252. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.004.

44. YANG , Y. Y.; ZHANG , Q. X.; WANG , T. Z.; et al. Novel Tandem Structure Employing Mesh-Structured Cu<sub>2</sub>S Counter Electrode For Enhanced Performance Of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* 2013; 88:44–50. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.094.
45. ABBAS , M. A.; BASIT , M. A.; PARK , T. J.; et al. Enhanced Performance Of PbS-Sensitized Solar Cells Via Controlled Successive Ionic-Layer Adsorption And Reaction. *Phys Chem Chem Phys* 2015; 17(15):9752–9760. doi:10.1039/c5cp00941c.
46. ZENG , X.; ZHANG , W.; XIE , Y.; et al. Low-Cost Porous Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Film Remarkably Superior To Noble Pt As Counter Electrode In Quantum Dot-Sensitized Solar Cell System. *J. Power Sources* 2013; 226:359–362. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.023.
47. SOO KANG , J.; PARK , M.-A.; KIM , J. J.-Y.; et al. Reactively Sputtered Nickel Nitride As Electrocatalytic Counter Electrode For Dye- And Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.* 2015; 5(April):10450. doi:10.1038/srep10450.
48. SWAMI , S. K.; CHATURVEDI , N.; KUMAR , A.; et al. Investigation Of Electrodeposited Cobalt Sulphide Counter Electrodes And Their Application In Next-Generation Dye Sensitized Solar Cells Featuring Organic Dyes And Cobalt-Based Redox Electrolytes. *J. Power Sources* 2015; 275:80–89. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.11.003.
49. HAUCH , A.; GEORG , A. Diffusion In The Electrolyte And Charge-Transfer Reaction At The Platinum Electrode In Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* 2001; 46(22):3457–3466. doi:10.1016/S0013-4686(01)00540-0.
50. WANG , S.; TIAN , J. Recent Advances In Counter Electrodes Of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* 2016; 6(93):90082–90099. doi:10.1039/c6ra19226b.
51. LI , P.; WU , J.; LIN , J.; et al. High-Performance And Low Platinum Loading Pt / Carbon Black Counter Electrode For Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy* 2009; 83(6):845–849. doi:10.1016/j.solener.2008.11.012.
52. SHEN , C. Recent Developments In Counter Electrode Materials For Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018; 19(1):1–11. doi:10.1166/jnn.2019.16432.

53. YONG , K.; DAO , V.-D.; PHAN , T.-L.; et al. Au-Coated Honeycomb Structure As An Efficient TCO-Free Counter-Electrode For Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *Chem. - A Eur. J.* 2017; 24(3):561–566. doi:10.1002/chem.201704374.
54. YANG , Y.; ZHU , L.; SUN , H.; et al. Composite Counter Electrode Based On Nanoparticulate PbS And Carbon Black : Towards Quantum Dot-Sensitized Solar Cells With Both High Efficiency And Stability. 2012:6162–6168. doi:10.1021/am301787q.
55. GOPI , C. V. V. M.; VENKATA-HARITHA , M.; KIM , S. K.; et al. Facile Fabrication Of Highly Efficient Carbon Nanotube Thin Film Replacing CuS Counter Electrode With Enhanced Photovoltaic Performance In Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* 2016; 311:111–120. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.02.039.
56. DU , Z.; PAN , Z.; FABREGAT-SANTIAGO , F.; et al. Carbon Counter-Electrode-Based Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells With Certified Efficiency Exceeding 11%. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016; 7(16):3103–3111. doi:10.1021/acs.jpcclett.6b01356.
57. JIAO , S.; DU , J.; DU , Z.; et al. Nitrogen-Doped Mesoporous Carbons As Counter Electrodes In Quantum Dot Sensitized Solar Cells With A Conversion Efficiency Exceeding 12%. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017; 8(3):559–564. doi:10.1021/acs.jpcclett.6b02864.
58. HODES , G. Electrocatalytic Electrodes For The Polysulfide Redox System. *J. Electrochem. Soc.* 2006; 127(3):544. doi:10.1149/1.2129709.
59. XU , T.; WEI , P.; REN , X.; et al. Superior Cu<sub>2</sub>S / Brass-Mesh Electrode In CdS Quantum Dot Sensitized Solar Cells For Dual-Side Illumination. *Mater. Lett.* 2017; 195:100–103. doi:10.1016/j.matlet.2017.02.083.
60. BUATONG , N.; TANG , I. M.; PON-ON , W. The Study Of Metal Sulfide As Efficient Counter Electrodes On The Performances Of CdS/CdSe/ZnS-Co-Sensitized Hierarchical TiO<sub>2</sub> Sphere Quantum Dot Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* 2017; 12(1). doi:10.1186/s11671-017-1926-y.
61. DENG , M.; HUANG , S.; ZHANG , Q.; et al. Screen-Printed Cu<sub>2</sub>S-Based Counter Electrode For Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell . *Chem. Lett.* 2010; 39(11):1168–1170. doi:10.1246/cl.2010.1168.
62. SUNESH , C. D.; GOPI , C. V. V. M.; MUTHALIF , M. P. A.; et al. Improving The

- Efficiency Of Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells By Optimizing The Growth Time Of The CuS Counter Electrode. *Appl. Surf. Sci.* 2017; 416:446–453. doi:10.1016/j.apsusc.2017.04.200.
63. ZHANG , H.; YANG , C.; DU , Z.; et al. Graphene Hydrogel-Based Counter Electrode For High Efficiency Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* 2017; 5(4):1614–1622. doi:10.1039/c6ta08443e.
  64. ZHANG , H.; TONG , J.; FANG , W.; et al. Efficient Flexible Counter Electrode Based On Modified Graphite Paper And In Situ Grown Copper Sulfide For Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2018; 1(3):1355–1363. doi:10.1021/acsaem.8b00075.
  65. LIN , C. Y.; TENG , C. Y.; LI , T. L.; et al. Photoactive P-Type PbS As A Counter Electrode For Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* 2013; 1(4):1155–1162. doi:10.1039/c2ta00251e.
  66. PENG , S.; ZHANG , T.; LI , L.; et al. 3D Cu-Doped CoS Porous Nanosheet Films As Superior Counterelectrodes For Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Nano Energy* 2015; 16:163–172. doi:10.1016/j.nanoen.2015.06.019.
  67. PUNNOOSE , D.; RAO , S. S.; KIM , H. J. Solution Processed Metal-Doped NiS/PEDOT:PSS Composite Thin Films As An Efficient Electrode For Quantum-Dot Sensitized Solar Cells. *Mater. Res. Bull.* 2018; 102:369–378. doi:10.1016/j.materresbull.2018.03.005.
  68. COSTA , M. B.; DE SOUZA LUCAS , F. W.; MASCARO , L. H. Electrodeposition Of Fe-Doped Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin Films For Photoelectrochemical Applications And Study Of The Doping Effects On Their Properties. *J. Solid State Electrochem.* 2018; 22(5):1557–1562. doi:10.1007/s10008-017-3768-z.
  69. XU , X. H.; WANG , F.; LIU , J. J.; et al. A Novel One-Step Electrodeposition To Prepare Single-Phase CuInS<sub>2</sub> thin Films For Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2011; 95(2):791–796. doi:10.1016/j.solmat.2010.10.025.
  70. ANDRADE , M. A. S.; GROMBONI , M. F.; SOARES , L. L.; et al. Double-Pulse Electrodeposition Of CuGaS<sub>2</sub> Photovoltaic Thin Film. *ChemElectroChem* 2019:celc.201900316. doi:10.1002/celc.201900316.
  71. TIAN , J.; SHEN , T.; LIU , X.; et al. Enhanced Performance Of PbS-Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells Via Optimizing Precursor Solution And Electrolytes. *Sci. Rep.*

- 2016; 6(February):1–9. doi:10.1038/srep23094.
72. CHEN , X.; MAO , S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications And Applications. *Chem. Rev.* 2007; 107(7):2891–2959. doi:10.1021/cr0500535.
  73. VITORETI , A. B. F.; VAZ , R.; PENA , A. D. L.; et al. Aplicação De Dióxido De Titânio Em Células Solares Aplicação De Dióxido De Titânio Em Células Solares. *Rev. Virtual Química* 2017; 9(4).
  74. LIANG , W.; ZHU , L.; LIU , H.; et al. Electrochimica Acta CuS / Brass Based Counter Electrode In Quantum Dot-Sensitized Solar Cells ( QDSCs ) With Considerable Efficiency And Good Stability. *Electrochim. Acta* 2015; 184:285–294. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.075.
  75. High-performance and low platinum loading Pt/Carbon black counter electrode for dye-sensitized solar cells. 2008. doi:https://doi.org/10.1016/j.solener.2008.11.012.
  76. MURAKAMI , T. N.; ITO , S.; WANG , Q.; et al. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based On Carbon Black Counter Electrodes Service Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based On Carbon Black Counter Electrodes. 2006; 153(12). doi:10.1149/1.2358087.
  77. KALANUR , S. S.; CHAE , S. Y.; JOO , O. S. Transparent Cu<sub>1.8</sub>S And CuS Thin Films On FTO As Efficient Counter Electrode For Quantum Dot Solar Cells. *Electrochim. Acta* 2013; 103:91–95. doi:10.1016/j.electacta.2013.04.041.
  78. KOYASU , S.; ATARASHI , D.; SAKAI , E.; et al. Copper Sulfide Catalyzed Porous Fluorine-Doped Tin Oxide Counter Electrode For Quantum Dot-Sensitized Solar Cells With High Fill Factor. *Int. J. Photoenergy* 2017; 2017:1–9. doi:10.1155/2017/5461030.
  79. SAVARIRAJ , A. D.; VISWANATHAN , K. K.; PRABAKAR , K. CuS Nano Flakes And Nano Platelets As Counter Electrode For Quantum Dots Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* 2014; 149(22):364–369. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.141.
  80. DEVARAPALLI , R. R.; DEBGUPTA , J.; SHELKE , M. V.; et al. Synthesis Of Novel Cu<sub>2</sub>S Nanohusks As High Performance Counter Electrode For CdS/CdSe Sensitized Solar Cell. *J. Power Sources* 2016; 315:277–283. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.03.027.
  81. YUAN , B.; DUAN , L.; GAO , Q.; et al. Investigation Of Metal Sulfide Composites

- As Counter Electrodes For Improved Performance Of Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Mater. Res. Bull.* 2018; 100(December 2017):198–205. doi:10.1016/j.materresbull.2017.12.021.
82. ZHOU , N.; CHEN , G.; ZHANG , X.; et al. Highly Efficient PbS/CdS Co-Sensitized Solar Cells Based On Photoanodes With Hierarchical Pore Distribution. *Electrochem. commun.* 2012; 20(1):97–100. doi:10.1016/j.elecom.2012.03.032.
  83. SAMADPOUR , M.; BOIX , P. P.; GIMÉNEZ , S.; et al. Fluorine Treatment Of TiO<sub>2</sub> For Enhancing Quantum Dot Sensitized Solar Cell Performance. *J. Phys. Chem. C* 2011; 115(29):14400–14407. doi:10.1021/jp202819y.
  84. GONZÁLEZ-PEDRO , V.; SIMA , C.; MARZARI , G.; et al. High Performance PbS Quantum Dot Sensitized Solar Cells Exceeding 4% Efficiency: The Role Of Metal Precursors In The Electron Injection And Charge Separation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013; 15(33):13835. doi:10.1039/c3cp51651b.
  85. CHEN , H.; ZHU , L.; LIU , H.; et al. Efficient Iron Sulfide Counter Electrode For Quantum Dots-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* 2014; 245:406–410. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.004 Short communication.
  86. KIM , H. J.; KIM , J. H.; PAVAN KUMAR , C. H. S. S.; et al. Facile Chemical Bath Deposition Of CuS Nano Peas Like Structure As A High Efficient Counter Electrode For Quantum-Dot Sensitized Solar Cells. *J. Electroanal. Chem.* 2015; 739:20–27. doi:10.1016/j.jelechem.2014.12.016.
  87. KUMAR , P. N.; KOLAY , A.; KUMAR , S. K.; et al. Counter Electrode Impact On Quantum Dot Solar Cell Efficiencies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016; 8(41):27688–27700. doi:10.1021/acsami.6b08921.