

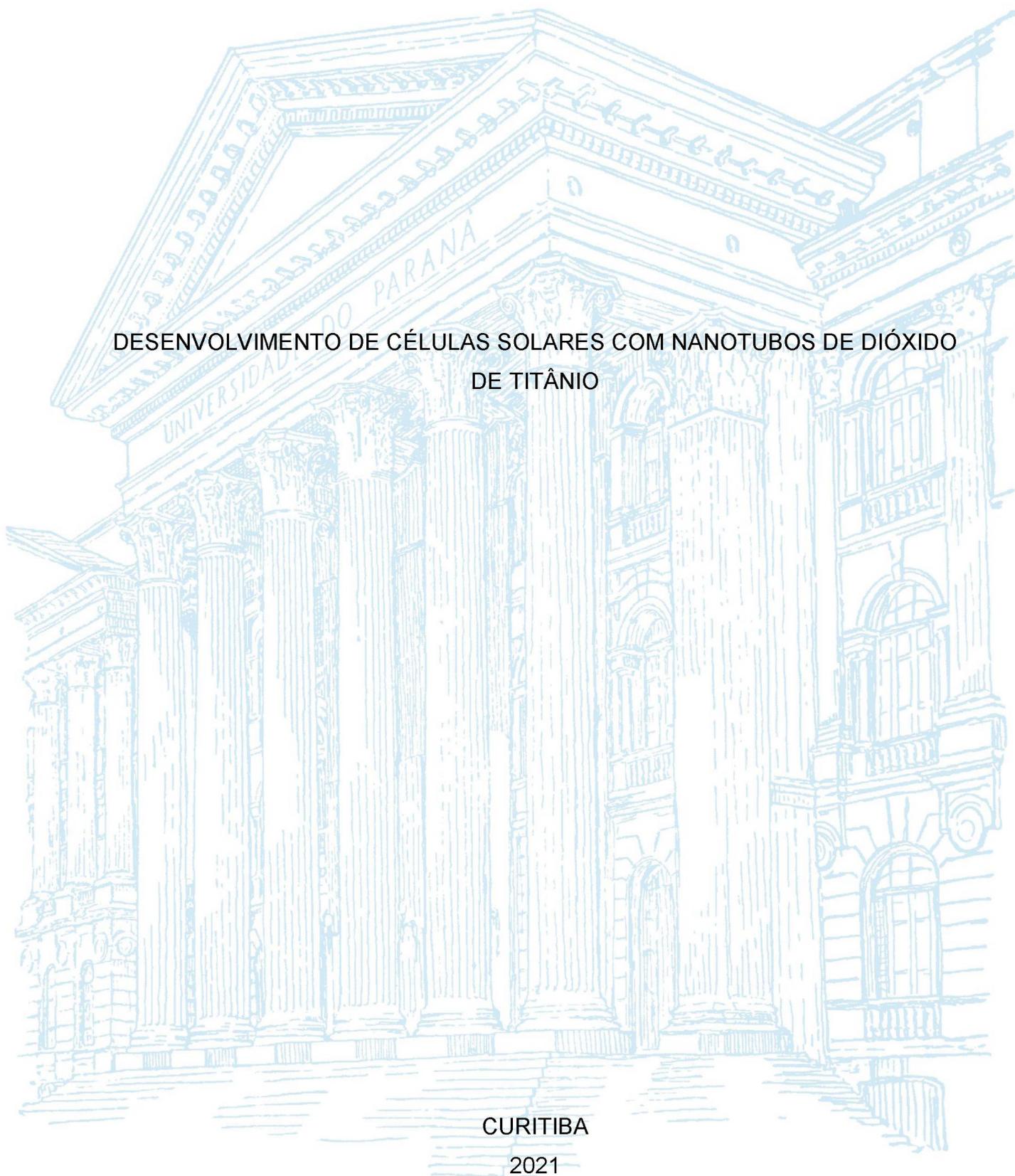
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIOGO RIKIO MIYAZAKI

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES COM NANOTUBOS DE DIÓXIDO
DE TITÂNIO

CURITIBA

2021



DIOGO RIKIO MIYAZAKI

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES COM NANOTUBOS DE DIÓXIDO
DE TITÂNIO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador(a): Prof. Dr. Cesar Augusto Dartora

Coorientador(a): Prof. Dr. Fabiano Thomazi

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M679d

Miyazaki, Diogo Rikio

Desenvolvimento de células solares com nanotubos de dióxido de titânio [recurso eletrônico] / Diogo Rikio Miyazaki. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2021.

Orientador: Cesar Augusto Dartora – Coorientador: Fabiano Thomazi.

1. Células solares. 2. Nanotubos. 3. Poliestireno. I. Universidade Federal do Paraná. II. Dartora, Cesar Augusto. III. Thomazi, Fabiano. IV. Título.

CDD: 620.192

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
ELÉTRICA - 40001016043P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA ELÉTRICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **DIOGO RIKIO MIYAZAKI** intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES COM NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**, sob orientação do Prof. Dr. CÉSAR AUGUSTO DARTORA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 07 de Dezembro de 2021.

Assinatura Eletrônica

08/12/2021 13:34:46.0

CÉSAR AUGUSTO DARTORA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

08/12/2021 08:22:55.0

EDUARDO GONÇALVES DE LIMA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

08/12/2021 08:24:02.0

JEAN CARLOS CARDOZO DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. César Augusto Dartora e ao meu Co-orientador Prof. Dr. Fabiano Thomazi pela orientação, pelo seus ensinamentos e principalmente apoio ao meu trabalho, aos meus familiares por terem acreditado em mim, por serem meu porto seguro durante esse período e serem a razão para mim continuar sempre buscando meu aperfeiçoamento e, aos meus colegas meus sinceros agradecimentos por auxiliar meu trabalho. Agradeço também aos professores Dr; Cryo K. Saul, Prof Dr. Eduardo Parente Ribeiro, Prof. Dr. Marlio J. do C. Bonfim por cederem espaço e material para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, ao Laboratório de Magnetismo, Medidas e Instrumentação da UFPR e ao Laboratório de Inovação Tecnologia em Sensores da UFPR.

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

RESUMO

O presente trabalho relata o desenvolvimento de células solares orgânicas, em uma estrutura multicamada, utilizando nanoestruturas de TiO₂, sobre as quais são depositados filmes finos de P3HT e de PEDOT:PSS nestas camadas. Como objetivo principal de investigar um processo viável para sintetizar nanotubos de TiO₂, utilizou-se uma síntese eletroquímica à base de etilenoglicol. Foram escolhidos diferentes tempos de síntese eletroquímica para estudar o efeito do tempo na estrutura dos nanotubos e na eficiência das células solares orgânicas. Para a camada de P3HT foi aplicada a técnica de deposição *casting* e *spin coating* sobre os nanotubos de TiO₂, realizando um tratamento térmico após a deposição e para a camada de PEDOT:PSS foi aplicado a técnica de deposição *aerospray* sobre a camada de P3HT e realizando outro tratamento térmico após a deposição. O conjunto dos nanotubos, P3HT e PEDOT:PSS atuam como camada ativa para o efeito fotoelétrico das células solares orgânicas. Foram usados o titânio que não sofreu ação da síntese eletroquímica e o eletrodo transparente de FTO como os eletrodos da célula solar orgânica. Foram utilizadas as imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura de cada tempo obtido na síntese eletroquímica para analisar a estrutura dos nanotubos e foram realizadas medidas elétricas de tensão e corrente para analisar a eficiência, levantando curvas de IxV para obter parâmetros elétricos das células solares. Por fim, foram comparadas cada célula de tempo diferente de síntese eletroquímica a fim de determinar quais desses parâmetros elétricos são afetados pelo tempo de síntese.

Palavras-chave: células solares orgânicas de multicamada; nanotubos de TiO₂; P3HT. PEDOT:PSS.

ABSTRACT

The present work reports on the development of organic solar cells, in a multilayer structure, using TiO₂ nanostructures, thin layers of P3HT and PEDOT:PSS in these layers. As main objective to investigate a viable process to synthesize TiO₂ nanotubes, ethylene glycol was used as an electrochemical synthesis based. Different times of electrochemical synthesis were chosen to study the effect of time on the structure of nanotubes and on the efficiency of organic solar cells. For the P3HT layer, it was applied the technique of casting and spincoating deposition on the TiO₂ nanotubes, performing a heat treatment after the deposition and for the PEDOT:PSS layer, it was applied the technique of aerospray deposition on the P3HT layer and performing another heat treatment after the deposition. The Layers of nanotubes, P3HT and PEDOT:PSS act as active layer for the photoelectric effect of organic solar cells. The titanium that did not suffer the action of electrochemical synthesis and the transparent FTO electrode were used as electrodes. The images obtained via Scanning Electron Microscopy of each time obtained from electrochemical synthesis were used to analyze the structure of the nanotubes, and electrical measurements of voltage and current were performed to analyze the efficiency, raising IxV curves to obtain electrical parameters of the solar cells. Finally, each different time cell was compared in order to determine which of these electrical parameters are affected by the electrochemical system time

Keywords: Multilayer Organic Solar Cells. TiO₂ nanotubes. P3HT. PEDOT:PSS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Produção Global de Energia solar em TWh durante 2000 ate 2019 com previsões para 2025 e 2030	14
FIGURA 2 – Valor do preço de dólar por watt ao longo dos anos	15
FIGURA 3 – Célula Solar Flexível de CIGS	16
FIGURA 4 – Célula de Grätzel	17
FIGURA 5 – Nanotubos de TiO_2 , imagens obtidas usando MEV a - Imagem da morfologia da amostra, b - Imagem do topo da amostra e c - Imagem de um corte transversal da amostra	18
FIGURA 6 – Resultados do <i>Google Acadêmico</i> sobre Nanotubos de TiO_2	19
FIGURA 7 – Resultados do <i>Google Acadêmico</i> sobre Nanotubos de TiO_2 e Células Solares	20
FIGURA 8 – Ressonância do Anel de Benzeno	22
FIGURA 9 – Orbitais ligantes e antiligantes	23
FIGURA 10 – Distribuição de HOMO e LUMO para um polímero conjugado e entre eles encontrasse estados intermediários	24
FIGURA 11 – Representação de segmentos conjugados de uma cadeia polimérica.	24
FIGURA 12 – Efeito <i>hopping</i> , na qual elétron realiza o tunelamento ao absorver a energia do fônon	25
FIGURA 13 – Esquemático de formação de um éxciton e um éxciton deslocalizado	26
FIGURA 14 – Efeito da relaxação no Polímero Conjugado	27
FIGURA 15 – Espectro energéticos dos fótons absorvidos e emitidos do polímero conjugado.	28
FIGURA 16 – Estrutura básica de um Célula Fotovoltaica Orgânica.	29
FIGURA 17 – Esquemático da formação dos éxcitons e dissociação desse e coleta das cargas pelos eletrodos	30
FIGURA 18 – Estrutura básica de uma Célula Fotovoltaica Orgânica de Bicamadas	31
FIGURA 19 – Esquemático da formação dos éxcitons e dissociação desse e coleta das cargas pelos eletrodos no modelo de bicamada	31
FIGURA 20 – Estrutura básica de uma Célula Fotovoltaica Orgânica usando heterojunção	32
FIGURA 21 – Notação de Lewis do P3HT	33
FIGURA 22 – Notação de Lewis do PEDOT:PSS	34
FIGURA 23 – As 3 fases da estrutura cristalina que do TiO_2	35
FIGURA 24 – Diagrama esquemático, em corte transversal, da estrutura a ser projetada.	36

FIGURA 25 – Processo de <i>Spin Coating</i>	38
FIGURA 26 – Processo de <i>Spray Coating</i>	39
FIGURA 27 – Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU	40
FIGURA 28 – Curva típica IxV de uma célula solar, com e sem a presença de luz sobre este.	41
FIGURA 29 – Circuito Equivalente das Células Solares	42
FIGURA 30 – Fluxograma do processo de obtenção e análise das nanoestruturas	43
FIGURA 31 – Esquemático da síntese eletroquímica do Ti metálico em um eletrólito	44
FIGURA 32 – Síntese eletroquímica do Ti metálico em eletrólito aquoso com a fonte de tensão	45
FIGURA 33 – Síntese eletroquímica do Ti metálico em eletrólito aquoso, aproximada mostrando a célula eletrolítica e os eletrodos anodo e catodo	45
FIGURA 34 – Placas de Titânio após as sínteses eletroquímicas	46
FIGURA 35 – Placa de Titânio após a síntese eletroquímica, usando eletrólito a base de etilenoglicol com duração de duas horas	46
FIGURA 36 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de aquoso com 1 hora	48
FIGURA 37 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de aquoso com 2 hora	48
FIGURA 38 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX vezes e 100kX da placa de etilenoglicol com 2 hora	49
FIGURA 39 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de etilenoglicol com 4 hora	50
FIGURA 40 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de etilenoglicol com 6 hora	50
FIGURA 41 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de etilenoglicol com 8 hora	51
FIGURA 42 – EDS da placa de aquoso com duração de 1 hora	52
FIGURA 43 – EDS da placa de aquoso com duração de 2 hora	53
FIGURA 44 – EDS da amostra não aquosa com duração de 2 hora	53
FIGURA 45 – EDS da amostra não aquosa com duração de 8 hora	54
FIGURA 46 – Fluxograma das etapas da manufatura das células solares	55
FIGURA 47 – Célula solar obtida ao final do processo, imagem com uma moeda para efeito de comparação	56
FIGURA 48 – Esquemático do Experimento para levantar as curvas I x V	58
FIGURA 49 – Curva I x V do dispositivo Aquoso com duração de 2 hora	59

FIGURA 50 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 2 horas	60
FIGURA 51 – Curva I x V do dispositivo Aquoso com duração de 1 hora	73
FIGURA 52 – Curva I x V do dispositivo Aquoso com duração de 2 hora	74
FIGURA 53 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 2 horas	75
FIGURA 54 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 4 horas	76
FIGURA 55 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 6 horas	77
FIGURA 56 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 8 horas	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Tabelas dos parâmetros escolhidos do TiO_2	44
TABELA 2 – Tabela dos parâmetros das células solares orgânicas	56
TABELA 3 – Tabela Resumo das Medidas e dos Parâmetros de cada Célula Solar Orgânica	62
TABELA 4 – Tabela das médias e desvios padrões dos permeâmetros das células solares orgânicas	63

GLOSSÁRIO

A_e Área Efetiva iluminada da Célula Solar.

E_g Energia do *bandgap* ou banda proibida.

HCl Ácido Clorídrico.

HF Ácido Fluorídrico.

H_2SO_4 Ácido Sulfúrico.

H_3PO_4 Ácido Fosfórico.

I_0 Potência Luminosa Incidente.

I_{sc} Corrente de Curto Circuito.

NH_4F Fluoreto de Amônio.

R_p Resistência em Paralelo da Célula Solar.

R_s Resistência em Serie da Célula Solar.

TiO_2 Dióxido de Titânio.

V_{oc} Tensão de Circuito Aberto.

η Eficiência da Célula Solar.

π Orbital ligante.

π^* Orbital antiligante.

σ Orbital ligante.

σ^* Orbital antiligante.

a-Si:H Células Solares de Sílcio Amorfo.

ALD do inglês *Atomic Layer Deposition*.

AQ Eletrolito Aquoso.

CdTe Células Solares de Telureto de cádmio.

CIGS Células Solares de Cobre Índio Gálio e Selênio.

CME Centro de Microscopia Eletrônica.

DSSC Células Solares Sensibilizadas por Corante .

EDS Espectroscopia por Energia Dispersiva.

EG Eletrolito de Etilenoglicol.

FF do inglês *Fill Factor*.

FTO Estanho Dopado com Flúor.

GLAD do inglês *Glancing Angle Deposition*.

HOMO do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*.

hopping Transporte de Carga por Tunelamento.

IEA do inglês *The International Energy Agency*.

ITO Óxido de Estanho Dopado com Iodo.

LAMMI Laboratório de Magnetismo, Medidas e Instrumentação.

LITS Laboratório de Inovação Tecnológica em Sensores.

LUMO do inglês *highest occupied molecular orbital*.

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura.

nm Nanômetro.

p Orbital Atômico p.

P3HT Poli(3-hexiltiofeno).

PCE do inglês *Power Conversion efficiency*.

PEDOT:PSS Poliestireno Sulfonato de Poliestireno.

PET Politereftalato de etileno.

ppm Parte por Milhão.

PSI Libra-Força por Polegada Quadrada.

rpm Rotações por Minuto.

TGA do ingles *Thermogravimetical analysis*.

Ti Titânio.

TWh Terawatt-hora.

UFPR Universidade Federal do Paraná.

UV Ultra-violeta.

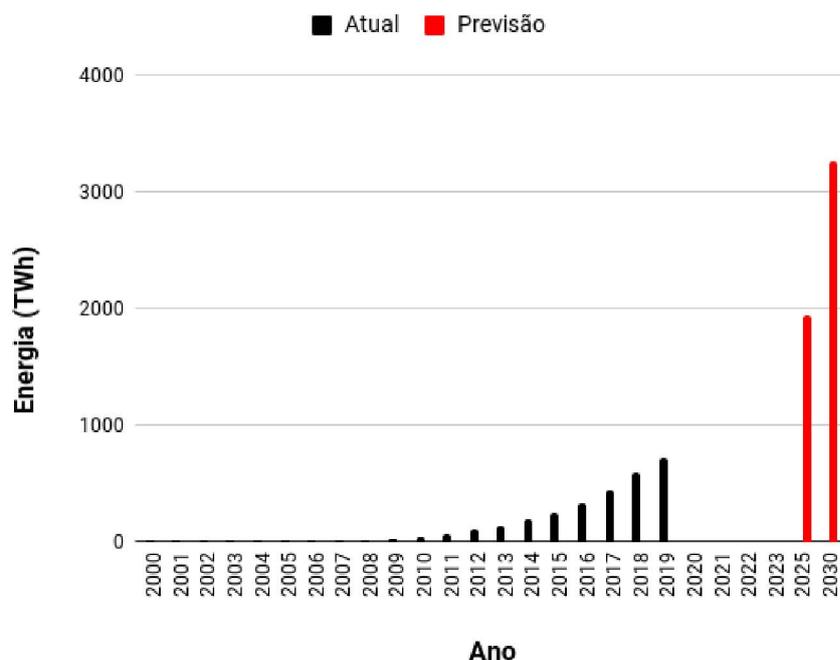
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Células Solares Flexíveis	16
1.2	Células de Grätzel e Titânio	16
1.3	Nanotubos de TiO_2	18
1.4	Justificativa e Objetivos	21
1.5	Estrutura da Dissertação	21
2	MATÉRIAS E MÉTODOS	22
2.1	Fundamentos dos Polímeros	22
2.1.1	Polímeros Conjugados	22
2.1.2	Condutividade em Polímeros	25
2.1.3	Absorção, fotoluminescência e Fotocondutividade	26
2.2	Estrutura e funcionamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos	28
2.3	Camadas da célula solar orgânica	32
2.3.1	P3HT	32
2.3.2	PEDOT:PSS	33
2.3.3	FTO	34
2.3.4	Titânio e Dióxido de Titânio	35
2.4	Sínteses das Camadas das Células Solares Orgânicas	35
2.4.1	Síntese da Camada de TiO_2	36
2.4.2	Síntese da Camada de P3HT	37
2.4.3	Síntese da Camada de PEDOT:PSS	38
2.4.4	Síntese da Camada de FTO e Vidro	39
2.5	Técnicas de Análise	39
2.5.1	MEV	39
2.5.2	EDS	40
2.5.3	Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos	40
2.5.4	Circuito Equivalente das Células Solares	42
3	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	43
3.1	Síntese Eletroquímica de Dióxido de Titânio	43
3.2	Análise MEV	47
3.3	EDS	52
4	CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS	55
4.1	Análise das Curvas Corrente <i>versus</i> Tensão	57
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS	67
	APÊNDICE 1 - CURVAS IXV DAS CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS	72

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o uso de células fotovoltaicas para a conversão da energia solar em elétrica vem crescendo exponencialmente. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA do inglês *International Energy Agency*), em 2019 a produção global foi de 720 TWh e prevê que essa capacidade em 2025 será de 1940 TWh e em 2030 será de 3268 TWh. A FIGURA 1 ilustra a produção de energia elétrica, em TWh, durante 2000 até 2019 e as previsões para 2025 e 2030 (IEA, s.d.).

FIGURA 1 – Produção Global de Energia solar em TWh durante 2000 até 2019 com previsões para 2025 e 2030

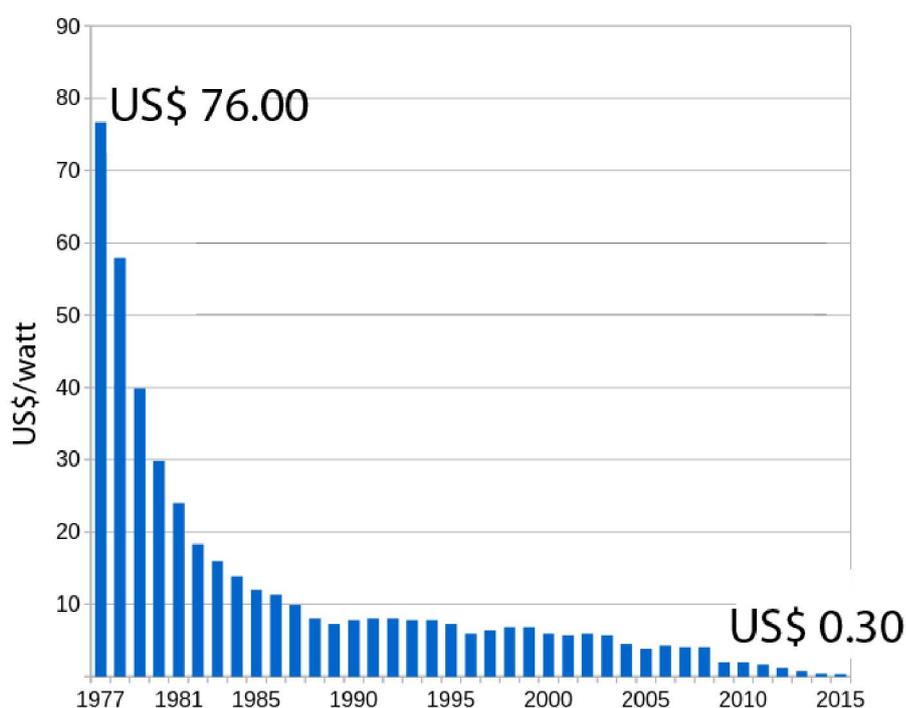


FONTE: (IEA, s.d.)

As células solares usam a tecnologia do silício em sua forma cristalina, na qual vem sendo estudado desde do século 19. O primeiro estudo do efeito fotoelétrico foi observado por Alexandre Edmond Becquerel em 1839 (WILLIAMS, 1960) e em 1954 os cientistas Daryl Chapin, Calvin Fuller e Gerald Pearson desenvolveram a primeira célula solar de silício cristalino, usada para alimentar eletricamente um trem de brinquedo e um radio de transmissão. Essa célula tinha eficiência de conversão de energia solar para energia elétrica de 6% (CHODOS, 2009). Atualmente o recorde de eficiência, entre as células de silício cristalino, é de 26.63%, alcançada pela *Kaneka Corporation*. Essa célula utiliza os contatos de anodo e catodo em baixo da célula solar, usando um formato interdigitado, diferente do usual, em que usa-se contatos tanto em cima quanto em baixo da célula solar (RIBEYRON, 2017).

Devido ao seu custo de produção barato, o silício cristalino é o material mais usado na industrial elétrica perante as outras tecnologias de painéis solares. Desde o surgimento das primeiras células solares comerciais, o custo caiu exponencialmente ao longo dos anos. As primeiras células custavam 96 dólares (US\$) por watt em 1976 e em 2018 o custo era de apenas 30 centavos de US\$ por watt, uma redução do preço de 99%. Esses preços seguem a Lei de Swanson, muito semelhante a lei de Moore da microeletrônica sobre a redução do tamanho dos transistores, na qual Richard Swanson descreve uma tendência dos preços caírem 20% a cada vez que a produção dos módulos dobra (ECONOMIST, s.d.). A FIGURA 2 ilustra a evolução histórica dos preços das células solares de silício cristalino, medidos em dólares por watt.

FIGURA 2 – Valor do preço de dólar por watt ao longo dos anos



FONTE: Modificado de (RFASSBIND, 2015)

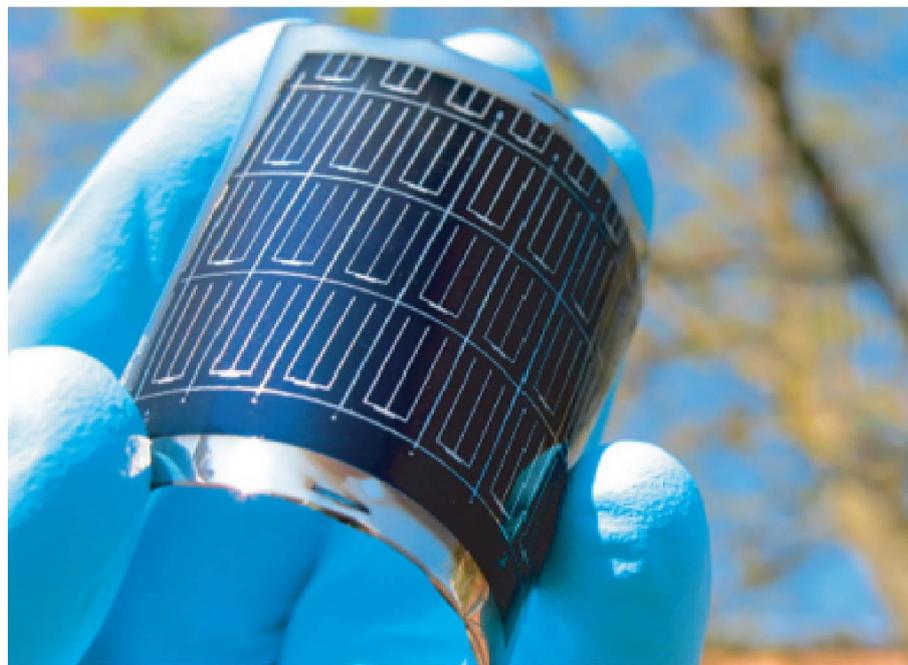
Esse gráfico da FIGURA 2 ilustra essa tendência do barateamento das células solares. Assim como ocorreu uma queda, ela foi acompanhada por um crescimento da produção de energia elétrica usando a energia solar como fonte.

A FIGURA 1 e a FIGURA 2 apontam para uma correlação entre a adoção do silício cristalino como principal tecnologia na produção de energia solar e o barateamento da produção do silício cristalino.

1.1 CÉLULAS SOLARES FLEXÍVEIS

Outros tipos células solares, que não usam o silício cristalino, são desenvolvidas através da obtenção de filmes finos ou flexíveis. Essas células usam materiais que não são semicondutores em seu estado natural de volume (*bulk*), mas quando rearranjados em uma estrutura de filme fino (na escala nanométrica), obtém uma característica fotoelétrica. Exemplos de células solares flexíveis são as células de cobre, índio, gálio e selênio (CIGS), as de Telureto de cádmio (CdTe) e as de silício amorfo (a-Si:H). A principal característica, se comparado ao silício cristalino, é a sua flexibilidade. Esta permite aplicações em diversas geometrias diferentes das geometrias planares. Um exemplo é o uso células flexíveis em superfícies com curvaturas côncavas e convexas. Atualmente, em laboratório, são obtidas células flexíveis com eficiência chegando a 20% e essas células já possuíam uma parcela do mercado de energias solares, aproximadamente em torno de 8% do total, conforme o trabalho de revisão sobre filme finos em (EDOFF, 2012) e (RAMANUJAM et al., 2020). A FIGURA 3 ilustra uma célula solar flexível que usa CIGS como material para região fotossensível.

FIGURA 3 – Célula Solar Flexível de CIGS



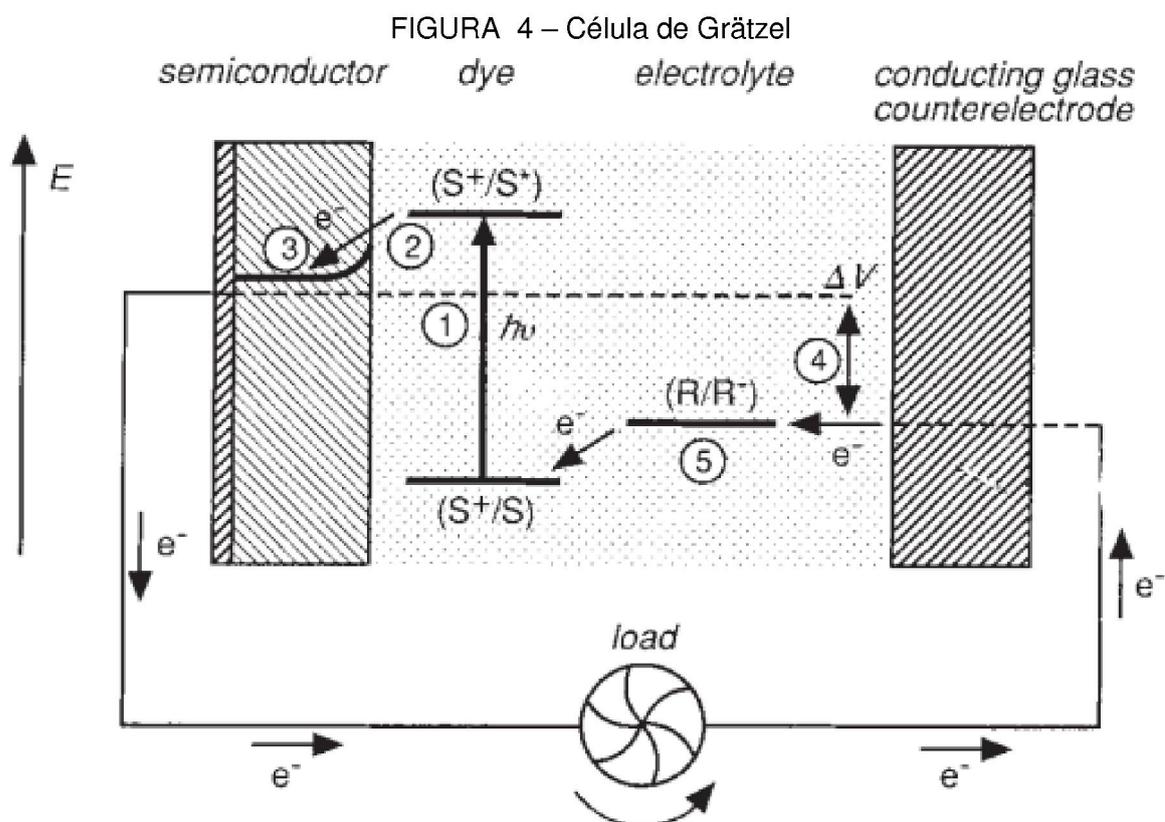
FONTE: (RAMANUJAM et al., 2020)

1.2 CÉLULAS DE GRÄTZEL E TITÂNIO

A primeira célula solar orgânica foi observada em 1906 por Pochettino, usando uma célula a base de cristal de antraceno, nas quais foram detectados os primeiros indícios do efeito fotoelétrico em polímeros. Todavia, somente a partir da década de 1960 que começou um interesse por parte da comunidade científica de explorar essa

tecnologia. Um dos trabalhos mais importantes é dos pesquisadores Ian J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, quando em 1977 obtiveram um efeito de fotocondutividade em poliacetileno dopado com iodo (SHIRAKAWA et al., 1977).

Em 1991, os pesquisadores Brian O'Regan e Michael Grätzel desenvolveram a primeira células solares sensibilizadas por corante (DSSC), também conhecida por célula de Grätzel. Essas são formadas por um conjunto de um material inorgânico, geralmente uma camada porosa de um óxido metálico, e um orgânico, geralmente usando um eletrólito. A primeira DSSC desenvolvida por O'Regan e Grätzel utiliza um vidro com um eletrodo de estanho dopado com flúor (FTO), um filme de dióxido de titânio (TiO_2), um eletrólito que usa um corante de Piridina-Rutênio e por fim mais uma camada de vidro com o eletrodo de FTO. A FIGURA 4 ilustra o esquemático da célula proposta por Grätzel e O'Regan (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991).



FONTE: (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991)

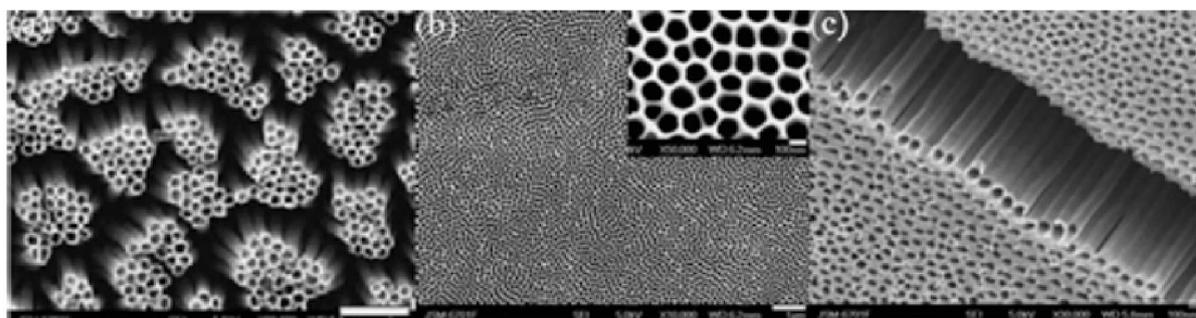
Pode-se usar nas células de Grätzel um polímero com características semicondutoras no lugar de um eletrólito. Um exemplo é o uso de P3HT, um polímero bastante utilizado em células solares orgânicas (TOURILLON; GARNIER, 1982).

Uma das camadas inorgânicas das células de Grätzel bastante utilizada é o TiO_2 . O dióxido de titânio, também conhecido por titânia, possui características semicondutoras na região do espectro do ultravioleta (UV), na qual permite uma compatibilidade com diferentes tipos de corantes, eletrólitos e polímeros. Pode formar nanoestruturas de diferentes tipos de geometrias e essas morfologias proporcionam características elétricas e ópticas distintas. Entre as estruturas possíveis de sintetizar são, nanotubos (ZWILLING; AUCOUTURIER; DARQUE-CERETTI, 1999), nanofios (KASUGA et al., 1998), nanobastões (LIU; AYDIL, 2009), nanopartículas (BURDA et al., 2003) e nanocubos (IN; VAUGHN; SCHAACK, 2012).

1.3 NANOTUBOS DE TiO_2

Em relação as nanoestruturas, em especial aos nanotubos, são formas geométricas que aumentam a área superficial, considerando-se o mesmo volume. Com essa área superficial permite o uso de corantes e polímeros com maior área de contato com os nanotubos de TiO_2 , o que acarreta numa melhor conversão de energia elétrica devido a essa superfície maior (YAN; ZHOU, 2011). Um dos processos de se obter nanotubos de TiO_2 é uma eletrolise usando etilenoglicol e fluoreto de amônio (NH_4F) (HWANG et al., 2011) (SERIKOV et al., 2017). A FIGURA 5 ilustra 3 imagens obtidas por - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de nanotubos de TiO_2 .

FIGURA 5 – Nanotubos de TiO_2 , imagens obtidas usando MEV a - Imagem da morfologia da amostra, b - Imagem do topo da amostra e c - Imagem de um corte transversal da amostra

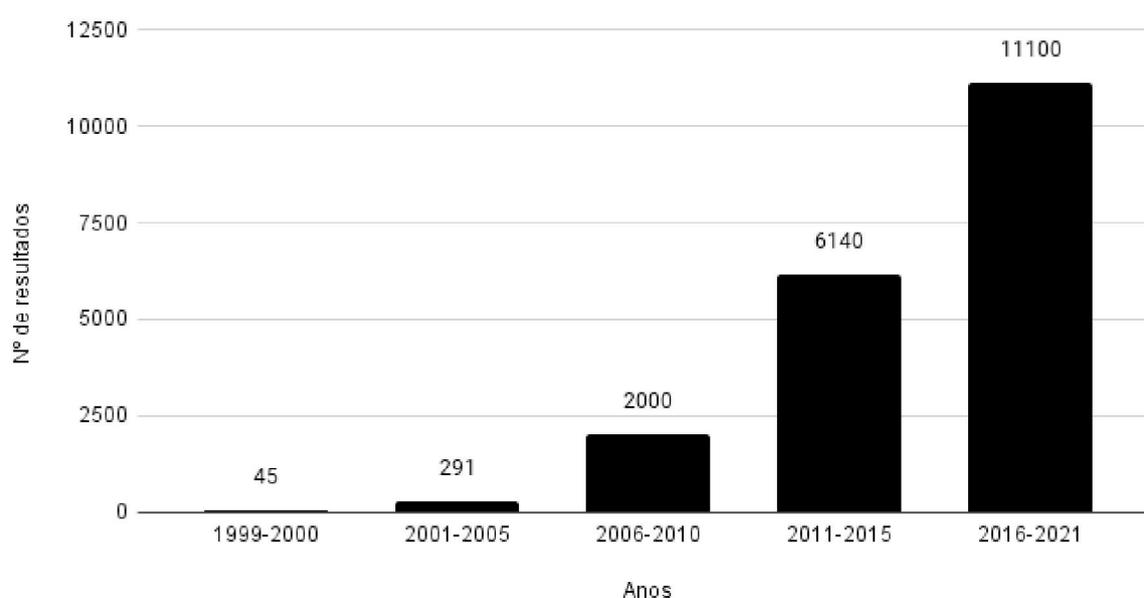


FONTE: (YAN; ZHOU, 2011)

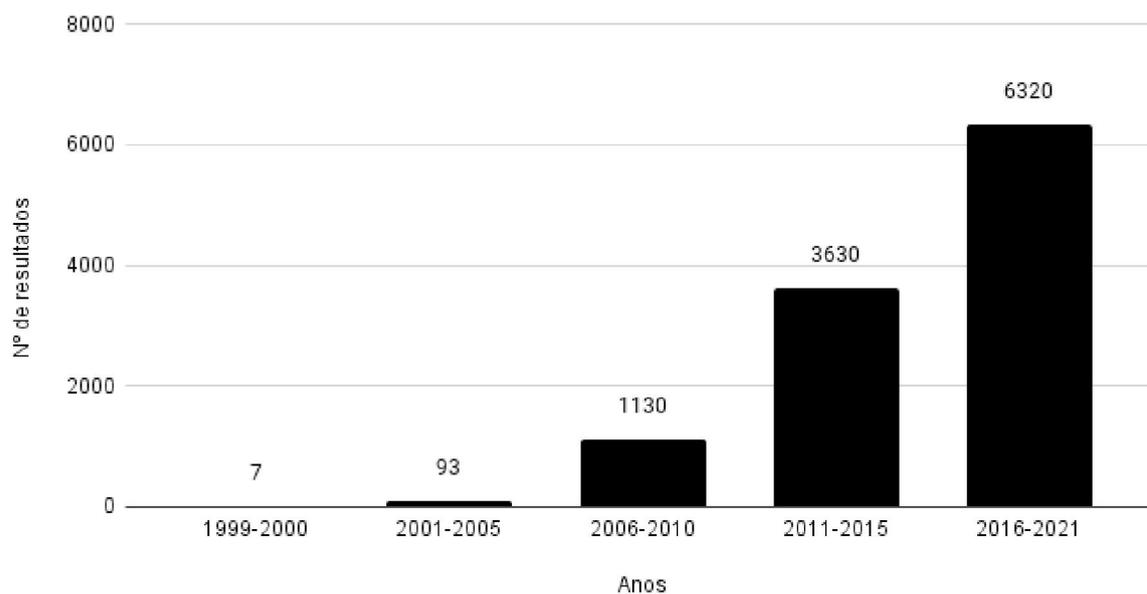
Uma aplicação de nanotubos de TiO_2 , não sendo a de células solares orgânicas, são de sensores. Um dos mais comuns usos de sensores usando o TiO_2 é sensores de gases, principalmente sensores de gases de hidrogênio, oxigênio e monóxido de carbono (CHAUHAN; BHATTACHARYA, 2019) (ŞENNIK et al., 2010). Uma das vanta-

gens desses sensores é a capacidade de auto limpeza. Como sensores químicos vão se contaminando e se deteriorando com o uso, é possível recuperar esses sensores com o uso de luz UV (MOR et al., 2003). Além de exercer o papel de sensor, pode-se utilizar o TiO_2 para produzir gases de hidrogênio, através da decomposição de água usando protocolizadores (LI et al., 2010). Outro tipo de sensores usando TiO_2 são sensores de material biológico. Como o elemento titânio possui uma biocompatibilidade, ou seja possui baixa toxicidade, o torna um candidato ótimo para aplicações de biosensoriamento. Um dos maiores usos na literatura é o uso em sensoriamento de glucose (PANG et al., 2009) (BAI; ZHOU, 2014). As FIGURA 6 e FIGURA 7 mostram a quantidade de pesquisas encontradas usando o *Google Acadêmico*.

FIGURA 6 – Resultados do *Google Acadêmico* sobre Nanotubos de TiO_2



FONTE: O Autor(2021).

FIGURA 7 – Resultados do *Google Acadêmico* sobre Nanotubos de TiO_2 e Células Solares

FONTE: O Autor(2021).

Conforme a FIGURA 6 observa-se que durante o período entre 2016 há 2021, um aumento de trabalhos acadêmicos que usam os nanotubos de TiO_2 . O mesmo pode ser observado na FIGURA 7, um aumento de trabalhos acadêmicos usando nanotubos em células solares. As palavras chaves usadas para a pesquisa foram "*nanotubes TiO_2* " e para a segunda pesquisa "*nanotubes TiO_2* " e "*solar cell*" no *Google acadêmico*.

1.4 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Diante do exposto até aqui, a busca por nanoestruturas e técnicas de fabricação simples que permitam a conversão fotovoltaica de maneira eficaz justifica o estudo e o desenvolvimento de células solares baseadas em nanoestruturas de TiO_2 em combinação com polímeros orgânicos.

O objetivo geral da dissertação é desenvolver e caracterizar células solares orgânicas utilizando estruturas nanométricas de TiO_2 . Como objetivos específicos da dissertação destaca-se:

- Estudar um método de produção TiO_2 e suas nanoestruturas;
- Analisar o TiO_2 , observando as características da nanoestrutura;
- Desenvolver células solares orgânicas;
- Analisar a respostas dos dispositivos obtidos, usando diferentes tipos de nanoestruturas.

1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 1, uma introdução e um estado da arte do tema a ser abordado pela dissertação. No Capítulo 2, uma fundamentação teórica das células solares orgânicas e assim como os métodos de fabricações a serem usados. No Capítulo 3, um detalhamento do processo de obtenção das nanoestruturas e as análises usando MEV e EDS. No Capítulo 4, uma análise das eficiências das células solares usando as curvas $I \times V$. No Capítulo 5 as conclusões dos resultados obtidos e perspectivas de trabalhos futuros.

2 MATÉRIAS E MÉTODOS

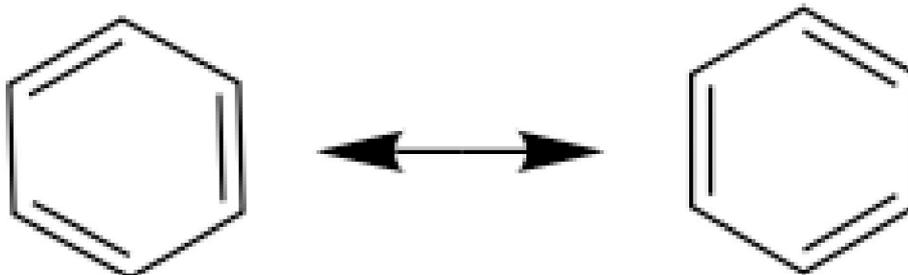
Neste capítulo serão discutidos os principais materiais e métodos utilizados na realização das células solares orgânicas de nanotubos de TiO_2 , assim como explicar o funcionamento dessas células solares e como levantar as principais características elétricas, para serem utilizados nos Capítulos 3 e seção 4.1

2.1 FUNDAMENTOS DOS POLÍMEROS

2.1.1 Polímeros Conjugados

Polímeros Conjugados ou Sistemas Conjugados são cadeias de carbonos, cujo os elétrons das ligações do orbital p estão deslocalizados. Essa deslocalização acontece por conta da ressonância, uma relação entre a fórmula da estrutura molecular para a descrição da estrutura molecular e a distribuição de elétrons. Um exemplo é o anel de benzeno, no qual tem duas representações da Notação de Lewis e ambas são igualmente verdadeiras, criando uma relação de ressonância e elétrons deslocalizados (CAREY; SUNDBERG, 2007). A FIGURA 8 ilustra essa relação de ressonância.

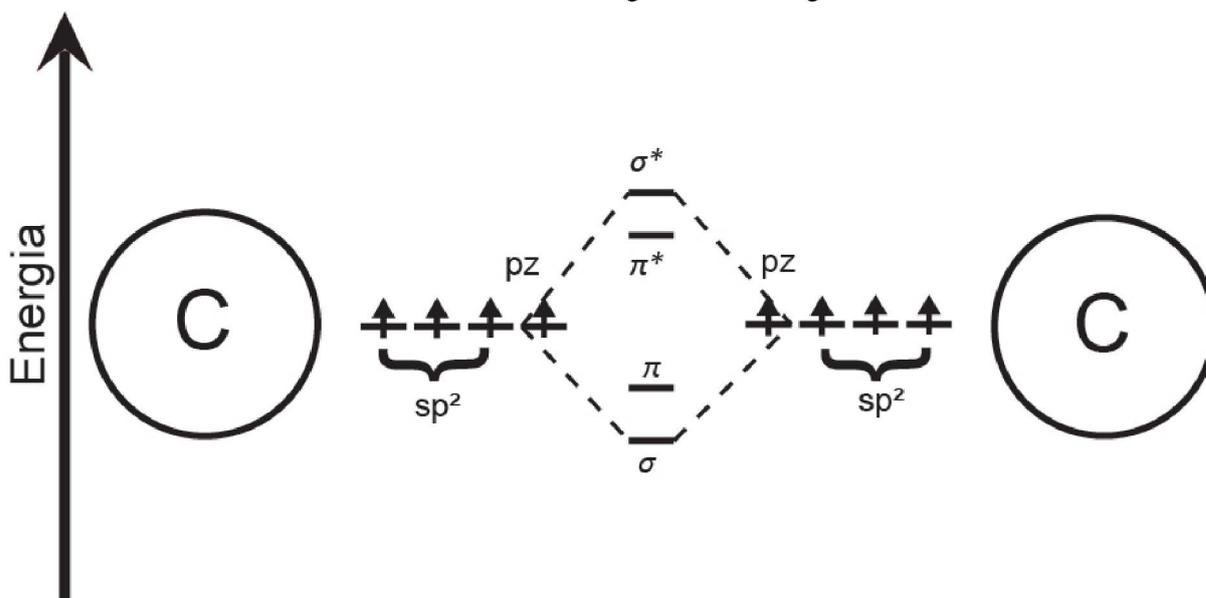
FIGURA 8 – Ressonância do Anel de Benzeno



Fonte: (CAREY; SUNDBERG, 2007).

Na FIGURA 8 ambos os anéis de benzeno são equivalentes e suas ligações de elétrons podem assumir tanto a estrutura da direita quanto da esquerda da imagem e a seta dupla indica essa relação. Essa ressonância permite uma sobreposição entre os orbitais p e as ligações adjacentes de π , causando que um elétron da ligação π não pertença a uma ligação e sim ao grupo de átomos (CAREY; SUNDBERG, 2007). Por conta dessa sobreposição, novos orbitais surgiram no polímero, sendo eles os orbitais antiligantes σ^* e π^* . A FIGURA 9 ilustra a criação desses orbitais.

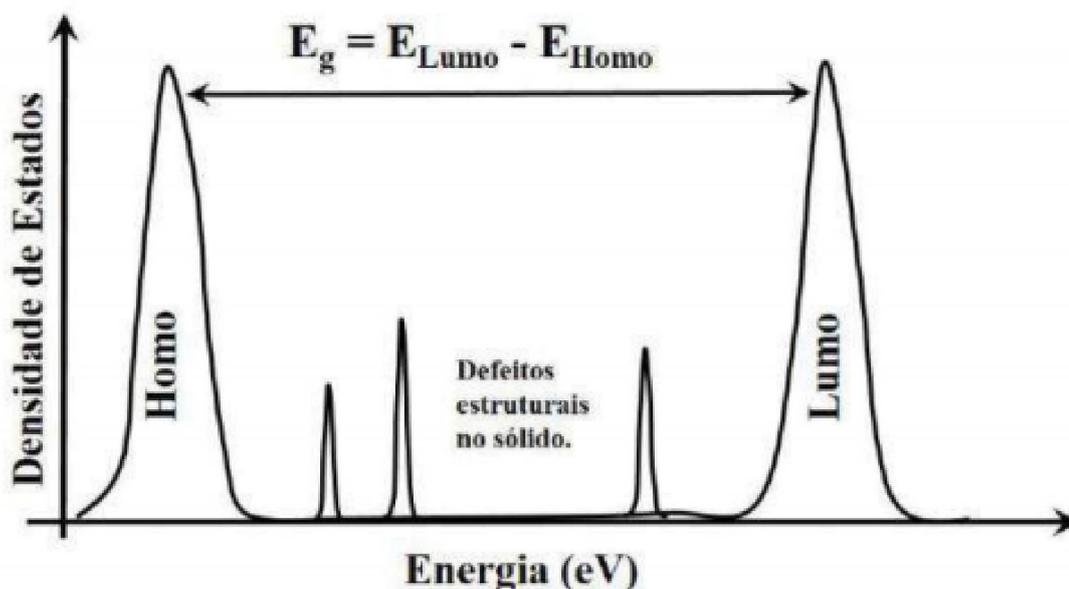
FIGURA 9 – Orbitais ligantes e antiligantes



Fonte: O Autor(2021).

Na FIGURA 9 ilustra esquematicamente a hierarquia dos níveis de energia dos orbitais ligantes (σ e π) e dos antiligantes (σ^* e π^*), na qual serão responsáveis pela criação de dois níveis de energia no polímero conjugado. São esses o nível do maior orbital molecular ocupado (HOMO) e do menor orbital molecular não ocupado (LUMO) (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 1997) (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998). Na FIGURA 10 observa-se a construção dessa região de armadilha a partir do HOMO e LUMO.

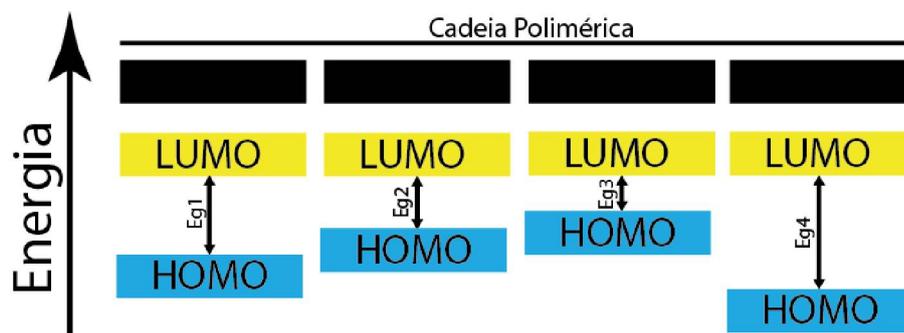
FIGURA 10 – Distribuição de HOMO e LUMO para um polímero conjugado e entre eles encontram-se estados intermediários



FONTE: (THOAZI, 2016).

Conforme a FIGURA 10 os níveis HOMO e LUMO são representados como gaussianas. Isso acontece porque durante a construção das longas cadeias poliméricas, surgem defeitos em suas estruturas e aleatoriedades, causando diferentes níveis de HOMO e LUMO. Entre os níveis de energia HOMO e LUMO, está localizado a fronteira proibida, uma região com características semelhante ao E_g (E_g) de semicondutores inorgânicos. Essa região faz com que o polímero conjugado obtenha propriedade opto-eletrônicas, sendo capaz de absorver e emitir fótons. Esses defeitos também geram picos de densidade de energia ao longo da fronteira proibida (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 1997) (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998). A FIGURA 11 ilustra diferentes níveis de HOMO e LUMO, originados pelos defeitos e aleatoriedades na cadeia polimérica.

FIGURA 11 – Representação de segmentos conjugados de uma cadeia polimérica.

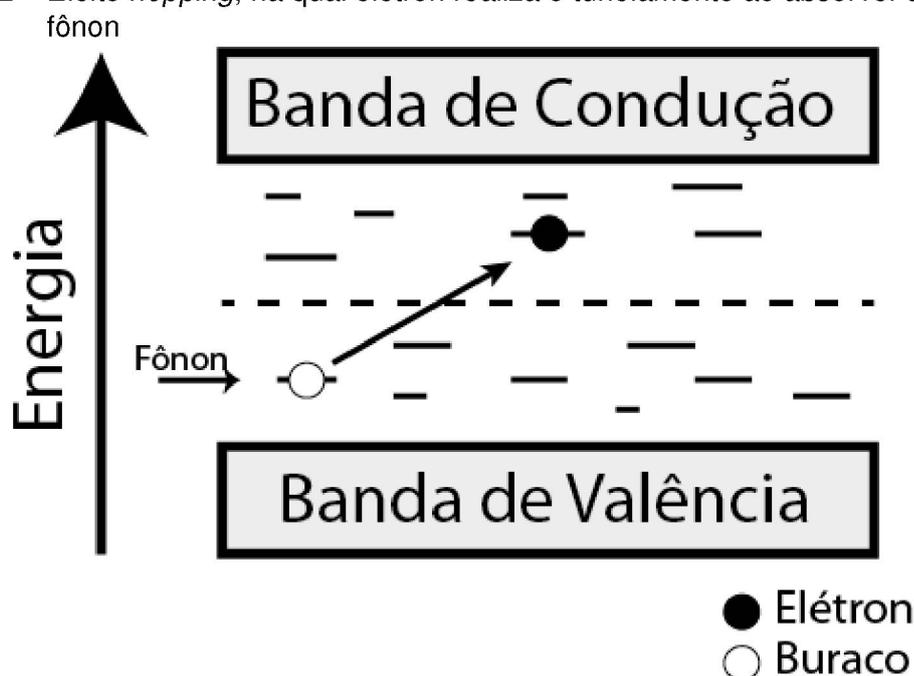


FONTE: Modificado de (THOAZI, 2016).

2.1.2 Condutividade em Polímeros

A condução elétrica em materiais é a movimentação de cargas elétricas livres nestes, na qual submetidas a um campo elétrico, ocorre um movimento ordenado dessas cargas conforme o campo. Logo a condutividade elétrica em materiais é densidade de cargas livres presente neste material. Em polímeros, a condutividade funciona através de relações covalentes entre átomos vizinhos, usando o tunelamento do elétron denominada de hopping. Como as cargas não tem energia suficiente para serem promovidas do nível HOMO até o nível LUMO, elas necessitam de absorver energia vibracional, além de utilizar as regiões aleatórias localizadas no E_g . Essa energia vibracional é chamada de fônon. Essa condutividade elétrica ocorre em polímeros condutores intrínsecos, sem adição de qualquer agente dopante (PRESSELT et al., 2012) (FAEZ et al., 2000) (THOMAZI, 2016). A FIGURA 12 ilustra um hopping de um elétron localizado nas regiões intermediárias entre o E_g de um polímero conjugado.

FIGURA 12 – Efeito *hopping*, na qual elétron realiza o tunelamento ao absorver a energia do fônon



FONTE: Modificado de (THOMAZI, 2016).

Na figura FIGURA 12 ilustra um exemplo de condução por tunelamento, na qual um elétron em uma região intermediária próxima da banda de valência, absorve a energia de um fônon e tunela para uma região intermediária próxima a banda de condução, deixando um buraco onde estava momentos antes de absorver o fônon. Isso faz com que a condutividade e mobilidade de cargas seja função da temperatura, assim com um aumento do calor, aumenta a quantidade de fônons presentes no polímero (PRESSELT et al., 2012).

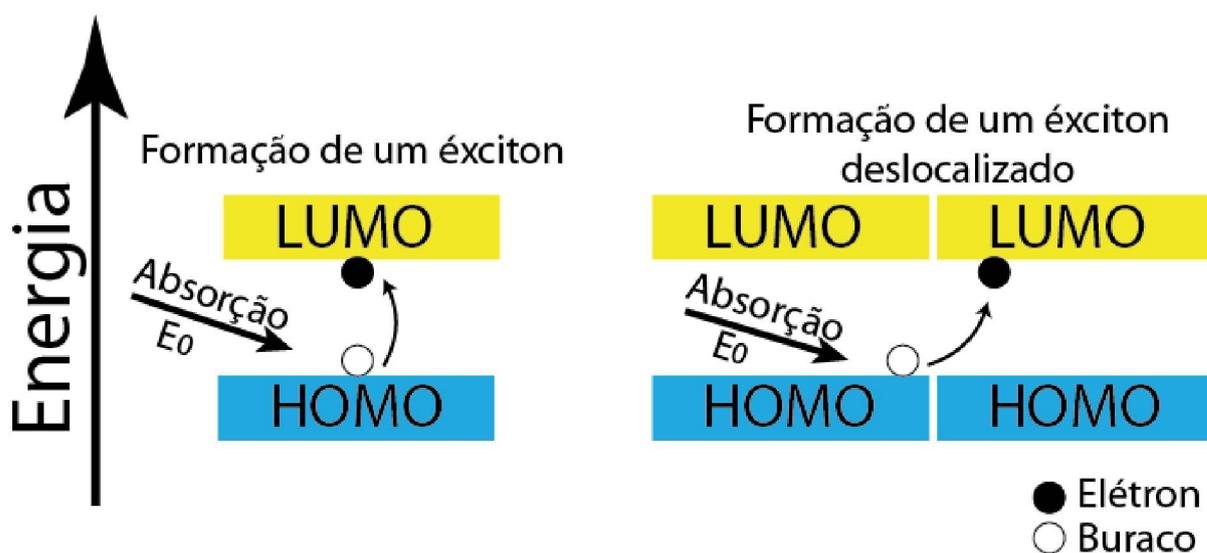
Para que ocorra uma condutividade de fato no polímero é necessário uma interface orgânico/inorgânico, na qual exerce o papel de drenagem das cargas geradas

no polímero conjugado. Dois tipos principais de contato são usados, o contato ôhmico e o de Schottky. O contato ôhmico ocorre quando a função trabalho do material orgânico é menor que do material inorgânico em contato com este, criando um movimento de cargas do polímero para o metal. Próximo a interface, é acumulada carga positiva no polímero, sendo chamada de região de acumulação. O contato de Schottky ocorre quando a função trabalho do material orgânico é maior do que material inorgânico em contato com este, criando um movimento de cargas do metal para o polímero. Essas cargas negativas injetadas no polímero, criam próximo do metal uma região de depleção chamada de barreira de Schottky, atuando como um bloqueador de cargas (SIMMONS, 1971) (SIMMONS, 1967).

2.1.3 Absorção, fotoluminescência e Fotocondutividade

A partir da criação do E_g do polímero conjugado, pode-se observar 3 efeitos ópticos, sendo eles absorção, fotoluminescência e a fotocondutividade. A absorção é o efeito do polímero absorver fótons. Dois tipos de efeitos podem acontecer no polímero. O primeiro efeito e mais comum de ocorrer é criação de um éxciton, um elétron promovido do HOMO para o LUMO deixando um buraco no HOMO, de um mesmo segmento polimérico. O segundo efeito é a criação de um éxciton deslocalizado, um elétron que foi promovido do HOMO de um segmento polimérico para o LUMO de um segmento vizinho a este. Esse pode ser interpretado como dois polarons, um positivo e um negativo (THOMAZI, 2016) (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998). A FIGURA 13 ilustra a formação desses dois éxcitons.

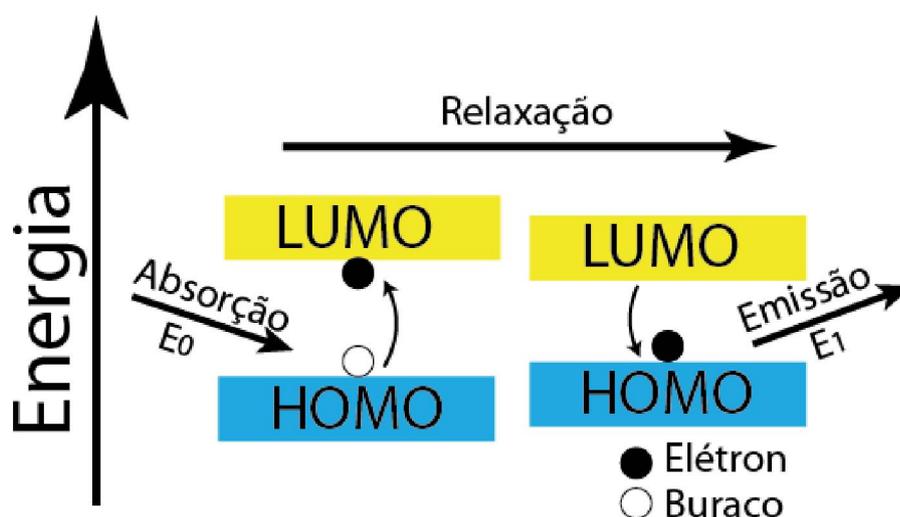
FIGURA 13 – Esquemático de formação de um éxciton e um éxciton deslocalizado



FONTE: O Autor(2021).

Após a criação dos éxciton, ocorre a recombinação desses na forma de fotoluminescência. Para que possam se recombinar, os éxciton emitem parte da energia de excitação. Porém as cadeias poliméricas modificam sua estrutura por meio da relaxação, modificando os níveis HOMO e LUMO, por consequência modificando o E_g e a energia do fóton emitido (THOMAZI, 2016) (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998). A FIGURA 14 ilustra o efeito de relaxação no polímero conjugado.

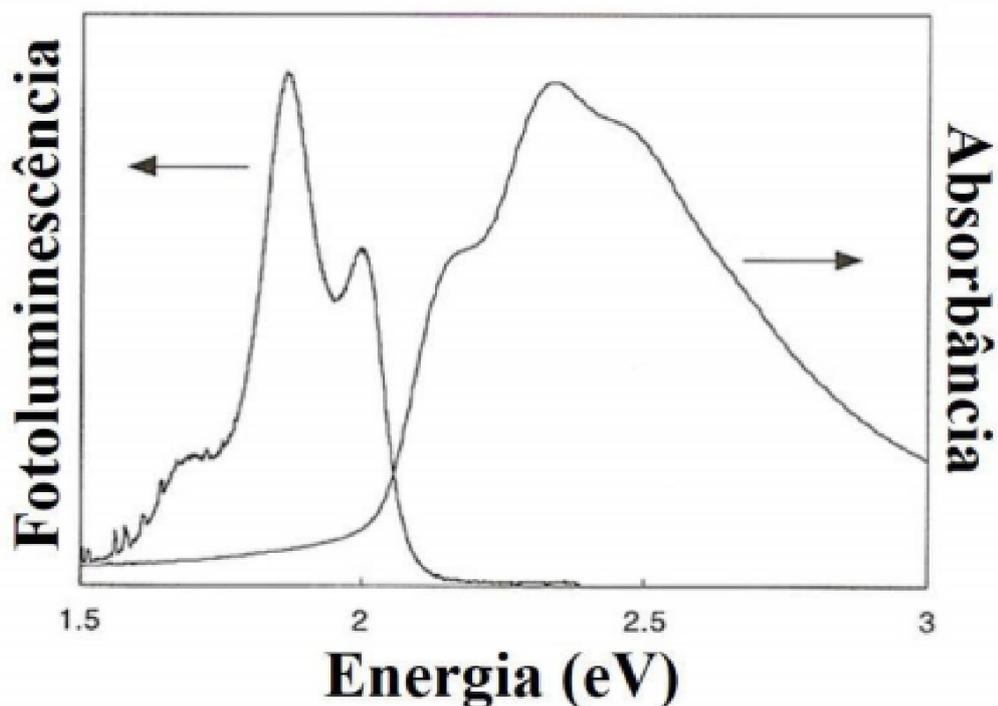
FIGURA 14 – Efeito da relaxação no Polímero Conjugado



FONTE: O Autor(2021).

A FIGURA 14 o polímero conjugado absorve um fóton de energia E_0 , criando o éxciton e causando a relaxação das cadeias poliméricas, mudando os níveis de energia. O éxciton então se recombina e emite um fóton de energia E_1 , diferente da energia que o originou. Essa relaxação faz com que o polímero possua dois espectros de energia distintos entre si, um para absorbância e um para fotoluminescência (THOMAZI, 2016) (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998). A FIGURA 15 ilustra esses dois espectros do polímero.

FIGURA 15 – Espectro energético dos fótons absorvidos e emitidos do polímero conjugado.



FONTE: (THOMAZI, 2016).

Ao invés de uma recombinação do éxciton, pode ocorrer a fotocondutividade, onde o éxciton deixa de ser um par elétron-buraco e passar a atuar como dois polarons que são conduzidos pela cadeia polimérica através do tunelamento discutido anteriormente. Essa condução ocorre quando o número de polarons e bipolarons supera o número de portadores presentes no polímero antes da absorção de fótons (GELINCK; WARMAN; STARING, 1996) (NALWA, 1997).

2.2 ESTRUTURA E FUNCIONAMENTO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

Dispositivos fotovoltaicos são aqueles que convertem energia solar para energia elétrica, sendo separados em duas categorias. A primeira são os fotodetectores, cuja função é detectar uma faixa estreita do espectro de luz, um exemplo seria um detector de UV usando nanocristais de TiO_2 (HAN et al., 2010). A segunda são as células solares, capazes de transformar a energia luminosa em energia elétrica, através dos efeitos mencionados anteriormente de absorção e fotocondutividade. As células solares orgânicas mais simples são constituídas de 3 camadas, uma camada da região ativa, onde ocorrem na região ativa dessa camada os processos de absorver os fótons

e converter em cargas na forma de polarons e bipolarons; e duas camadas de eletrodos de coleta, usando os contatos ôhmicos e de Schottky. Sobre os eletrodos, um deles é composto por um eletrodo transparente, permitindo a passagem de luz até a região ativa do dispositivo. Um exemplo é o FTO e o óxido de estanho dopado com iodo (ITO). O outro eletrodo é geralmente composto de condutores com baixa função de trabalho. Na FIGURA 16 ilustra essa estrutura mencionada.

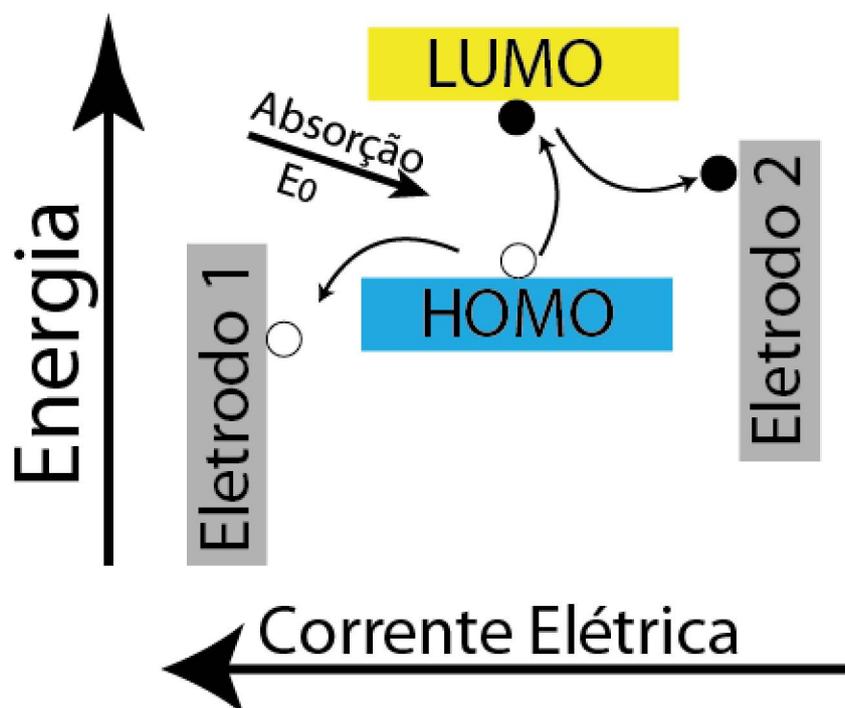
FIGURA 16 – Estrutura básica de um Célula Fotovoltaica Orgânica.



FONTE: O Autor(2021).

A FIGURA 16 ilustra a estrutura de uma camada única. Um detalhe é o vidro em que se deposita o eletrodo transparente, na face que entra em contato com a região ativa, permitindo a passagem de luz até a região ativa. O vidro pode ser substituído por matérias flexíveis, como o exemplo do PET (FORMICA et al., 2012). Na FIGURA 17 ilustra o funcionamento de um célula solar orgânica de camada única.

FIGURA 17 – Esquemático da formação dos éxcitons e dissociação desse e coleta das cargas pelos eletrodos



FONTE: O Autor(2021).

A FIGURA 17 ilustra a absorção de um fóton de energia E_0 pela camada ativa e então a formação do éxciton e a dissociação deste, gerando polarons que serão coletados pelos eletrodos 1 e 2. Esse processo pode ser detectado através de uma corrente elétrica que passa pelo dispositivo. Um problema das células solares de camada única é o comprimento do polímero em relação ao dos éxcitons. Essa disparidade de tamanhos, na qual o comprimento do polímero é maior que o éxcitons, causa que o número de dissociações seja reduzido e os éxcitons se recombinem ao invés de serem coletados pelos eletrodos (THOMAZI, 2016). Uma solução para esse problema é a utilização de uma célula composta de duas camadas ativas, uma camada do tipo p que irá receber elétrons e uma camada do tipo n que irá doar elétrons (TANG, 1986) (THOMAZI, 2016). Esse modelo é chamado de bicamada. A FIGURA 18 ilustra essa estrutura.

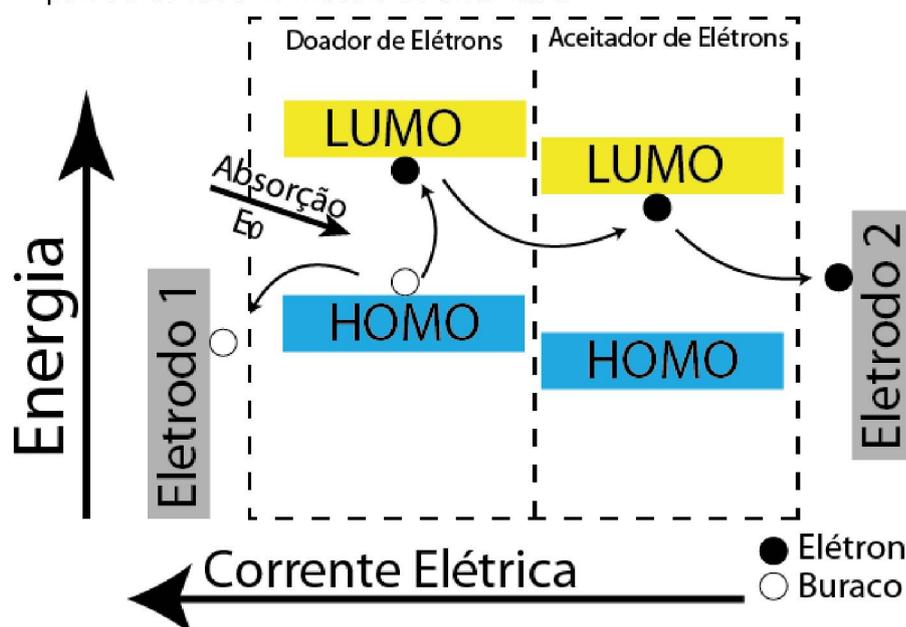
FIGURA 18 – Estrutura básica de uma Célula Fotovoltaica Orgânica de Bicamadas



FONTE: O Autor(2021).

Conforme ilustrado na FIGURA 18 tem-se a adição de duas camadas, uma responsável por doar elétrons e a outra por receber esses elétrons para serem coletados pelo eletrodo. A bicamada facilita na dissociação dos éxcitons formados na camada doadora de eletrons, na qual a camada aceitadora ajuda nessa dissociação facilitada. A FIGURA 19 ilustra esse processo.

FIGURA 19 – Esquemático da formação dos éxcitons e dissociação desse e coleta das cargas pelos eletrodos no modelo de bicamada



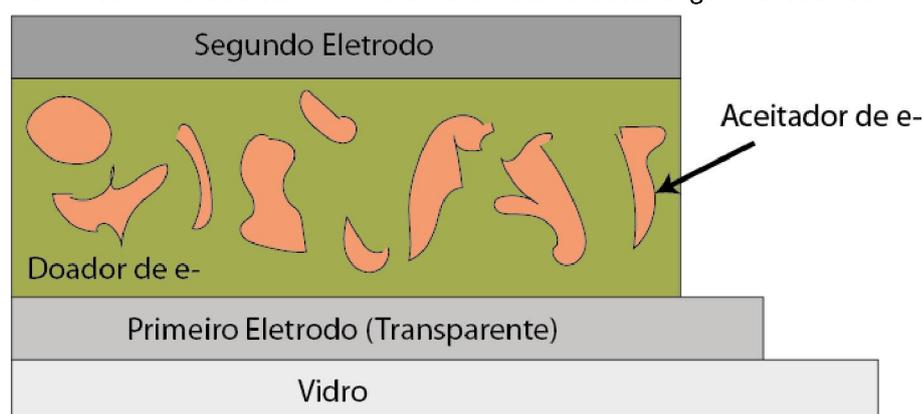
FONTE: O Autor(2021).

A FIGURA 19 ilustra um processo similar na FIGURA 17, porém na forma de bicamadas. O éxciton é formado pela absorção do fóton de energia E_0 pelo material doador. A dissociação deste é realizada próximo a camada aceitadora e a coleta desses polarons pelos eletrodos 1 e 2, igual a de camada única. No modelo de bicamada, dois pontos são importantes de ser levados em consideração. O primeiro ponto são as espessuras das camadas. Como mencionado anteriormente, o comprimento das camadas interfere na formação e dissociação dos éxciton. O segundo ponto são os solventes usados para depositar essas camadas. O motivo é que cada camada

deve possuir um solvente específico, sem que um solvente de uma camada destrua a estrutura da outra, ou então técnicas mais específicas devem ser adotadas para realizar a aplicação adequada de cada camada (THOMAZI, 2016).

Outra configuração é do tipo de heterojunção de volume, na qual ao invés de usar duas camadas, utiliza-se uma camada única na qual se mistura tanto o doador e aceitador de elétrons. Essa configuração facilita na dissociação em todo o volume, pois a área de contato entre o doador e aceitador é maior (YU et al., 1995). A FIGURA 20 ilustra essa configuração.

FIGURA 20 – Estrutura básica de uma Célula Fotovoltaica Orgânica usando heterojunção



FONTE: O Autor(2021).

A FIGURA 20 ilustra a heterojunção, na qual dentro da camada doadora de elétrons estão localizadas regiões de aceptores de elétrons. Neste projeto será usada a configuração de bicamadas, na qual a próxima seção explicará cada material usado.

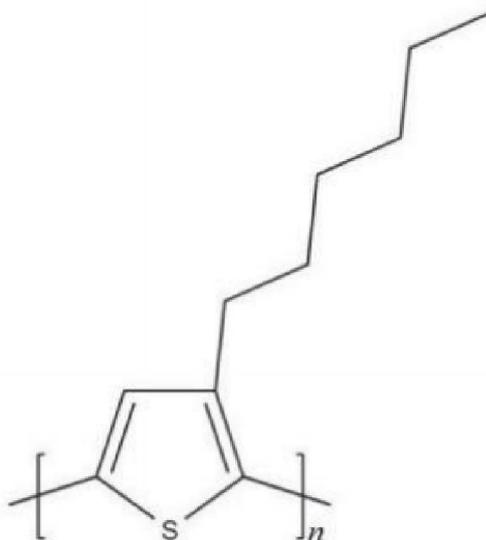
2.3 CAMADAS DA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA

Nessa seção, será apresentado e explicado cada material e método utilizado nas camadas das células solares orgânicas.

2.3.1 P3HT

O Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) é um dos polímeros mais usados, tanto em aplicações de células solares quanto em dispositivos eletrônicos. Uma das vantagens do P3HT é sua solubilidade em diversos solventes, um deles sendo o clorofórmio, sendo possível utilizar o método de *spin coating* para depositar uma camada desse. O P3HT é composto de um anel aromático de tiofeno com alternância de ligações simples e duplas, o qual é anexado a uma cadeia lateral de alquila. (TOURILLON; GARNIER, 1982) (MENEZES, 2018) (NAWAZ, s.d.). A FIGURA 21 ilustra a Notação de Lewis do P3HT.

FIGURA 21 – Notação de Lewis do P3HT



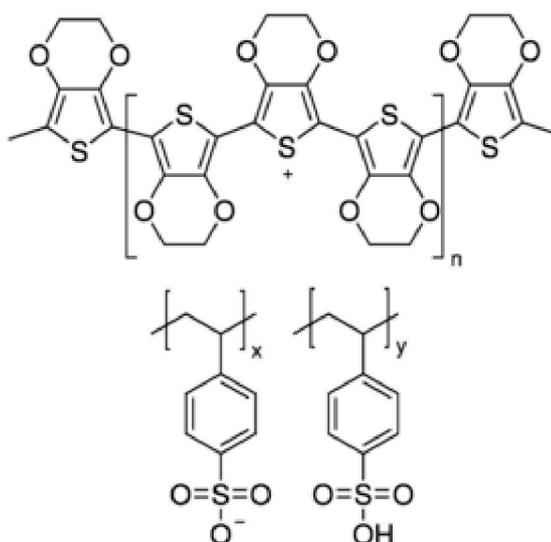
FONTE: (NAWAZ; KUMAR; HÜMMELGEN, 2017).

Entre suas propriedades elétricas, esta sua mobilidade de cargas de $\mu = 10^{-3} 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e E_g de 2.2 eV (ESENTURK; MELINGER; HEILWEIL, 2008). O P3HT atuará como doador de elétrons, um material do tipo p, na célula solar orgânica, como usado nas células solares de (THOMAZI, 2016) (YANG et al., 2020) e (YUE et al., 2011), e nos sensores de gases de (MUN et al., 2017) (HOU et al., 2019). Será utilizado o P3HT e aplica-se a técnica de *spin coating* para depositar e criar uma camada fina deste.

2.3.2 PEDOT:PSS

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno fulfonado (PEDOT:PSS) é um polímero condutor com bastante grau de sucesso na eletrônica orgânica, devido sua dispersão em meio aquoso, sendo possível utilizar em diversas técnicas industriais de dispersão, como por exemplo o método de *spray coating* ou *spin coating*. A FIGURA 22 ilustra a notação de Lewis PEDOT:PSS

FIGURA 22 – Notação de Lewis do PEDOT:PSS



FONTE: (KARBOVNYK et al., 2016).

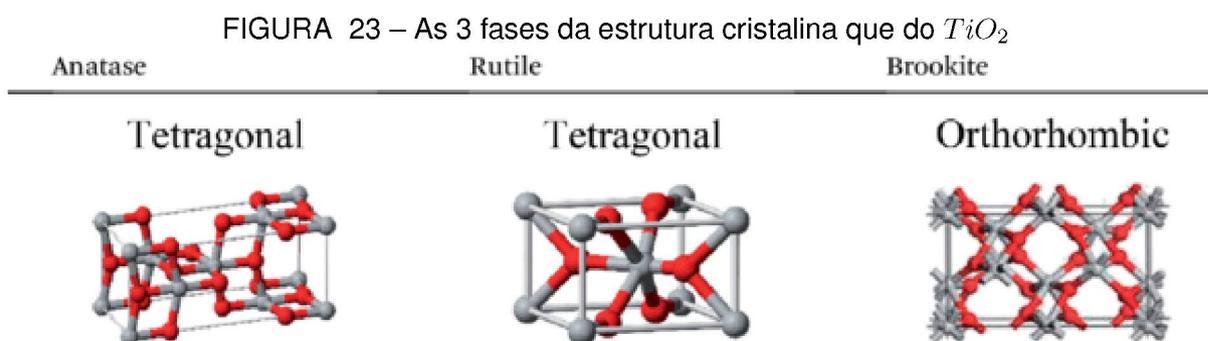
Na FIGURA 22 ilustra a notação de Lewis do PEDOT:PSS, sendo a notação de cima o PEDOT e a notação abaixo desta a do ácido poliestireno sulfonado (PSS), responsável por auxiliar a dissolução do PEDOT em meio aquoso a base de H_2O . O PEDOT:PSS tem alta estabilidade térmica, cuja análises de Termogravimetria (TGA do ingles *Thermogravimetric analysis*) indicam a perda de massa acentuada apenas para temperatura acima de $T = 200^\circ C$ (BAYER, 2006). Outra propriedade é a sua alta flexibilidade, dependendo da umidade relativa presente em sua estrutura, com módulos de elasticidade 0,9 GPa com 55% de umidade até 2,8GPa com 22% de umidade. Apesar disso, o PEDOT:PSS tem desvantagens em relação a degradação na presença de ambientes com umidade relativa alta e degradação por iluminação no espectro do UV (LANG; NAUJOKS; DUAL, 2009). O PEDOT:PSS atuará como uma camada de *buffer* com a camada de P3HT, com objetivo de melhorar a eficiência na conversão de energia (PCE) da célula solar orgânica (YAMANARI et al., 2010).

2.3.3 FTO

O estanho dopado com flúor (FTO) é um filme fino condutor transparente, bastante utilizado em células solares orgânicas. O FTO é depositado em substratos transparentes, geralmente vidro, o que permite a passagem de luz até a região ativa da célula solar orgânica. Suas principais características elétricas são um *bandgap* de $E_g = 3 - 4eV$ dependendo da dopagem de flúor, resistividade de $\rho = 4 \times 10^{-4} \Omega cm$ e transmissão óptica de aproximadamente de 80% (SWALLOW et al., 2018)

2.3.4 Titânio e Dióxido de Titânio

O titânio (Ti) é um metal do tipo válvula, denominação dada àqueles metais que formam uma camada óxida ao serem expostos ao ar. O titânio é o nono metal da tabela periódica mais abundante do globo, tendo 820 partes por milhão (ppm) (MORGAN; ANDERS, 1980). O titânio forma 3 estruturas cristalinas na sua forma de dióxido de titânio: anatase, bruquita e rutilo. Cada fase possui suas características distintas. A FIGURA 23 ilustra as 3 fases cristalinas.



FONTE: (OI et al., 2016).

A fase Rutilo é a de maior estabilidade, sendo uma fase irreversível, não podendo mudar sua fase para anatase e bruquita. Pode ser obtidas por meio de processos térmicos com temperaturas de $T = 500^{\circ}C$. As fases Anatase e Rutilo, ambas são facilmente obtidas por processos sintéticos, diferente da bruquita que é extremamente difícil de se sintetizar (GLASSFORD; CHELIKOWSKY, 1992). O TiO_2 pode formar nanoestruturas, sendo obtidos em diferentes métodos. Síntese eletroquímica (FU; MO, 2018) (THOMAZI, 2016), por precipitação homogênea (KIM et al., 1999), por GLAD (WANG et al., 2007) e por ALD (SHIN et al., 2004). Das principais características elétricas do TiO_2 é seu *bandgap* de $E_g = 3eV$, $3.2eV$ e $3.25eV$ para o rutilo, anatase e bruquita respectivamente, atuando como um material semicondutor do tipo n (SÖNMEZOĞLU et al., 2013).

2.4 SÍNTESES DAS CAMADAS DAS CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Nesta seção será discutida cada processo adotado para criação das camadas das células solares, conforme a FIGURA 24.

Na FIGURA 24 observa-se as camadas das células solares orgânicas projetadas. De baixo para cima, a primeira camada de titânio (Primeiro eletrodo), na qual em cima dela é feita a eletrolise eletroquímica para sintetizar a segunda camada de TiO_2 (Camada aceitadora de elétrons), a terceira camada de P3HT depositada por *spin coating* (Camada doadora de elétrons), a quarta camada de PEDOT:PSS depositada por

FIGURA 24 – Diagrama esquemático, em corte transversal, da estrutura a ser projetada.

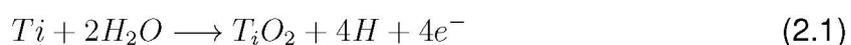


Fonte: O Autor(2021).

spray coating (Camada de *buffer*) e a quinta camada junto do vidro o FTO (Segundo eletrodo e eletrodo transparente).

2.4.1 Síntese da Camada de TiO₂

A obtenção da camada de TiO_2 pode ser feita por diversas sínteses em laboratório. Uma das mencionadas na subseção 2.3.4 é a síntese eletroquímica. Como o Titânio naturalmente oxida a superfície, pode-se utilizar uma anodização em um eletrólito como Ácido sulfúrico H_2SO_4 , Ácido clorídrico HCl , Ácido fluorídrico HF , Ácido fosfórico H_3PO_4 entre outros, para acelerar e controlar a camada do TiO_2 . O processo de anodização é representado por EQUAÇÃO 2.1

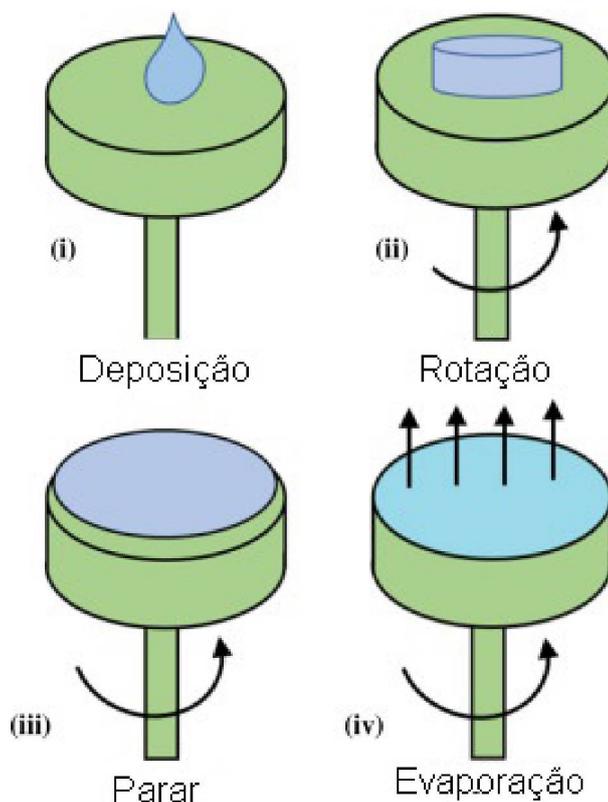


Essa anodização ocorre em uma célula eletrolítica. Essa célula é um sistema na qual utiliza-se dois eletrodos, anodo e catodo, submersos em um eletrólito, na qual aplica-se entre esses eletrodos uma fonte diferença de potencial e de corrente. Os eletrodos são separados a uma distância específica (THOMAZI, 2016).

Existe 3 tipos de processos que podem ser aplicados em sínteses eletroquímicas, o processo de potenciostático, o galvanostático e o potenciodinâmico. No processo de galvanostático é aplicado uma corrente constante ao sistema de oxidação em um tempo específico. No processo de potenciostático é aplicado um diferencial de potência ou tensão constante em um tempo específico. No processo de potenciodinâmico um diferencial de potência ou tensão que varia durante o processo.

2.4.2 Síntese da Camada de P3HT

Para construir a camada de P3HT, antes deve ser feita a solubilidade do polímero em clorofórmio, usando agitação magnética em duas etapas, a primeira em 20 minutos de agitação com temperatura ambiente e a segunda também a 20 minutos de agitação aquecido a $T = 70^{\circ}C$. A proporção dessa solução usada será de 5mg/ml. Usa-se o processo de *casting*, uma aplicação direta e controlada usando pipetas de precisão de $100\mu L$. Após o *casting* é feito um *spin coating* para espalhar a solução para cobrir toda a camada de nanotubos de TiO_2 e controlar a espessura da camada. A FIGURA 25 ilustra todo o processo.

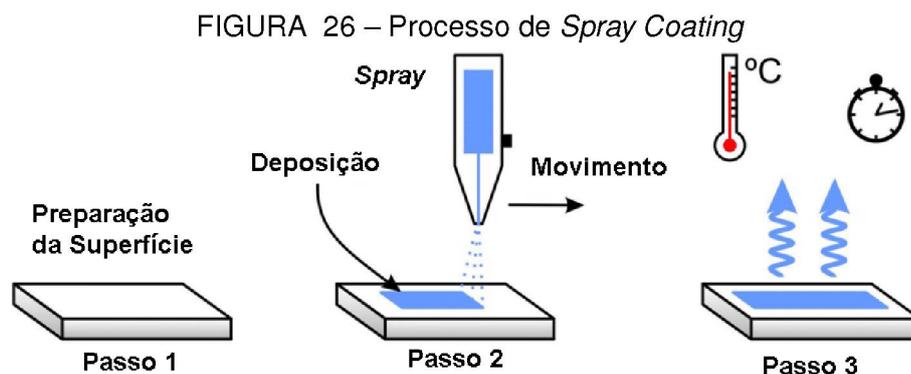
FIGURA 25 – Processo de *Spin Coating*

Fonte: Modificada de (ORAVA; KOHOUTEK; WAGNER, 2014).

Na FIGURA 25 ilustra por etapas o processo do *spin coating*. Em I é feita a deposição da solução através de *casting*, em II é feita a rotação na qual ocorre o espalhamento da camada, em III ocorre o desligamento da rotação e em IV a evaporação do solvente restando somente o polímero. Deposita-se $50\mu L$, usando uma velocidade de rotação de 1000 rotações por minuto (rpm). A evaporação deve ser feita numa temperatura de $T = 180^{\circ}C$ com duração de 30 minutos, temperatura e tempo suficiente para evaporar o clorofórmio e criar um estruturas cristalinas na camada, que auxilia na mobilidade de cargas (THOMAZI, 2016).

2.4.3 Síntese da Camada de PEDOT:PSS

A camada de PEDOT:PSS é aplicada por meio da técnica de *spray coating*, usando o ar como propelente por meio de um aerógrafo. A FIGURA 26 ilustra a técnica.



Fonte: Modificada de (FREDERICHI; SCALIANTE; BERGAMASCO, 2021).

Conforme a FIGURA 26 o primeiro passo é a preparação das células solares para receber o PEDOT:PSS. Essa preparação é feita posicionando as células solares num substrato que é aquecido a $T = 100^{\circ}C$ e regulando a pressão do aerógrafo para 20 PSI (libra-força por polegada quadrada). O segundo passo é aplicar o PEDOT:PSS usando o aerógrafo, aplicando por 20 segundos em um distância de 15cm. O terceiro e ultimo passo é realizar o tratamento térmico a uma temperatura de $T = 120^{\circ}C$ por 30 minutos, para que aconteça a evaporação da água presente no PEDOT:PSS.

2.4.4 Síntese da Camada de FTO e Vidro

Pode-se obter FTO depositado em um substrato de vidro comercialmente, sem a necessidade de síntese. Para completar a célula solar, realiza-se um contato mecânico com o FTO sobre à camada de PEDOT:PSS. Para que esse contante perdure, utiliza-se cola à base de acrílico nas laterais. Essa cola também protege contra à umidade do ar, que pode degradar à camada de PEDOT:PSS.

2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Nesta secção será explicados as principais técnicas de análises dos materiais usados e obtidos.

2.5.1 MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica capaz de obter imagens de alta resolução, na ordem de nm. O MEV utiliza feixes de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas para varrer, de forma síncrona, a superfície da amostra e obter uma imagem de varredura da topologia desta. A FIGURA 27 ilustra um MEV localizado na Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

FIGURA 27 – Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU



Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Como o MEV utiliza uma interação entre a amostra e o feixe de elétrons, se essa amostra tem baixa condutividade comparado aos metais, deve ser preparada a amostra. Um método de preparação é realizar uma metalização, usando ouro, platina ou grafite. Essa metalização deposita uma fina camada de um desses materiais, que irá cobrir somente a topologia da amostra. O MEV é largamente utilizado em eletrônica orgânica, por ser uma ferramenta de análise de nanoestruturas capaz de determinar o tipo de geometria formada e as dimensões das estruturas (WILLIAMS; CARTER, 1996)

2.5.2 EDS

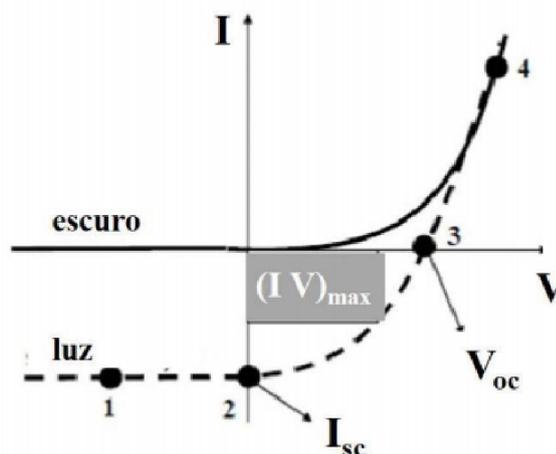
A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) é uma técnica de medição da composição química da amostra a ser analisada. Utiliza-se os feixes de elétrons do MEV porém no espectro do raio-X e usa a interação nesse espectro para detectar os elementos químicos presentes na amostra. Os MEV atuais possuem a função EDS. Essa análise é utilizada para detectar se houve formação de óxidos, usando o espectro do O_2 e detectar impurezas presentes na amostra (WILLIAMS; CARTER, 1996).

2.5.3 Caracterização dos Dispositivos Fotovoltaicos

Para analisar a performance das células solares orgânicas, é utilizado a análise das curvas de corrente versus tensão. Bastante usada em células solares de silício cristalino, avaliação dessas curvas retornam as principais características das células solares. A FIGURA 28

Na FIGURA 28, duas curvas são levantadas, a curva de corrente no escuro (linha contínua) e com a presença de luz (linha pontilhada). A curva no escuro está

FIGURA 28 – Curva típica IxV de uma célula solar, com e sem a presença de luz sobre este.



FONTE: (THOMAZI, 2016).

conectada a efeitos de depleção do semicondutor e a curva na luz esta conectada as propriedades da célula solar. A partir da curva de luz, 3 valores são obtidos. O primeiro é a Corrente de curto-circuito (I_{sc}), máxima corrente obtida quando a tensão é igual zero, Tensão de Circuito aberto (V_{oc}) máxima tensão obtida quando a corrente é igual zero e terceiro o valor da máxima potência [$(IV)_{max}$] obtida pela célula solar. A partir desses 3 valores obtidos, uma característica das células solares pode ser calculada, o fator de preenchimento (FF do inglês *Fill Factor*), uma razão entre a máxima potência obtida sobre a potência nominal. O FF é um fator de qualidade das células solares e sua expressão matemática é dada pela EQUAÇÃO 2.2 a seguir.

$$FF = \frac{(IV)_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (2.2)$$

Outro ponto que pode-se obter é a eficiência (η) da célula solar, na qual é uma razão entre a potência máxima obtida sobre a potência de entrada (P_{in}), na qual é a potência da fonte luminosa usada na obtenção da curva de IxV. Essa potência é descrita como a potência luminosa incidente (I_0) e área efetiva da região ativa iluminada da célula solar (A_e). A expressão matemática da eficiência é dada pela EQUAÇÃO 2.3 a seguir.

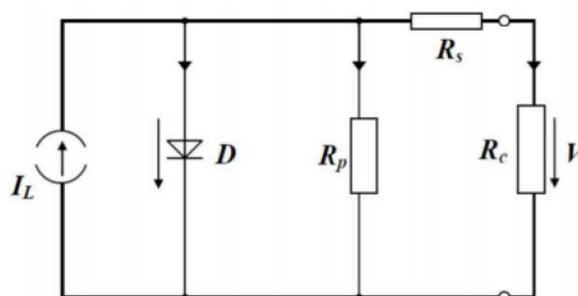
$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(IV)_{max}}{I_0 A_e} = FF \frac{I_{sc}V_{oc}}{I_0 A_e} \quad (2.3)$$

Analisando EQUAÇÃO 2.3, pode-se relacionar o FF com a eficiência, sendo o caso de $FF = 1$ como o caso ideal da máxima eficiência obtida da célula solar (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

2.5.4 Circuito Equivalente das Células Solares

O circuito equivalente representa uma simplificação do comportamento elétrico assim como os efeitos que afeta a eficiência das células solares. O diagrama pode ser usado tanto para sistemas inorgânicos como sistemas orgânicos de células solares. A FIGURA 29 representa o circuito equivalente.

FIGURA 29 – Circuito Equivalente das Células Solares



FONTE: (CANESTRARO, 2010).

Do circuito da FIGURA 29 tem-se:

- Corrente I_L , que representa o numero de cargas após a geração dos éxcitons, sem esses serem recombinados;
- A resistência em paralelo (R_p) está associado às perdas devido à recombinação das cargas em centros de dissociação;
- A resistência em série (R_s) esta associada a mobilidade dos portadores de cargas presente no semiconductor, sendo afetada pelas armadilhas de carga do polímero, a espessura da camada polimérica, de efeitos de perdas térmicas por Joule;
- O diodo (D) que está associado com as não linearidades da curva $I \times V$, para quando as resistências serie e paralelo são $R_s \rightarrow 0$ e $R_p \rightarrow \infty$;
- Resistência de carga (R_c) associado ao valores de tensão que a célula solar consegue fornecer, indo de 0 até V_{oc} , dependendo do valor de R_c .

Para calcular as Resistências R_s e R_p usa-se as expressões EQUAÇÃO 2.5 e EQUAÇÃO 2.4.

$$R_p = \frac{dV}{dI} | I = 0 \quad (2.4)$$

$$R_s = \frac{dI}{dV} | V = 0 \quad (2.5)$$

Para calcular as R_s e R_p usa-se a derivada das EQUAÇÃO 2.5 e EQUAÇÃO 2.4 nas regiões próxima da V_{oc} e I_{sc} respectivamente.

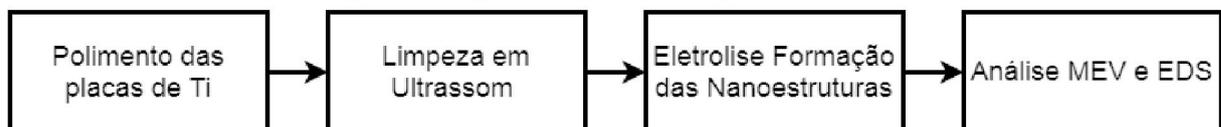
3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Neste capítulo será descrito o processo de preparo do titânio e obtenção das nanoestruturas de TiO_2 , assim como uma análise das imagens de MEV e do EDS. Esses processos foram realizados no Laboratório de Inovação Tecnológica em Sensores (LITS) e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), ambos localizados na Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Para obter as nanoestruturas de TiO_2 é utilizada a síntese eletroquímica descrita em subseção 2.4.1. Escolheu-se dois eletrólitos: primeiro eletrólito aquoso (AQ), uma mistura de 1 mol/L de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 0.3wt% ácido fosfórico (HF), garantindo a presença de íons flúor no eletrólito (THOMAZI, 2016); segundo eletrólito a base de etilenoglicol (EG), com uma mistura de 0.5wt% fluoreto de amônio (NH_4F) e 3wt% água (H_2O) (SERIKOV et al., 2017) (MENEZES, 2018). O primeiro eletrólito aquoso forma nanoesponjas e quanto o segundo eletrólito a base de etilenoglicol forma nanotubos. Utiliza-se placas de titânio de dimensões 10 mm x 20 mm x 1mm para ser realizar síntese de nanoestruturas de TiO_2 em uma das suas superfície. O restante da placa de Ti que não foi oxidada será utilizada como um dos eletrodos da célula solar. A FIGURA 30 mostra um fluxograma que resume os passos do processo de obter as nanoestruturas.

FIGURA 30 – Fluxograma do processo de obtenção e análise das nanoestruturas

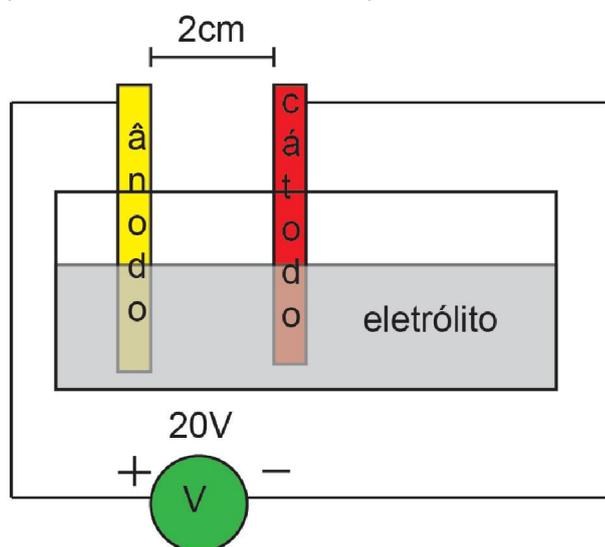


FONTE: O Autor(2021).

O primeiro passo é preparar as placas para a síntese eletroquímica passando por um processo de polimento usando 3 lixas de granulometrias de 280, 600 e 1000 cm^2 . Utiliza-se as lixas na ordem apresentada e mudando o ângulo de polimento em 90° quando se alterna de lixa. Após o polimento, o segundo passo é preparar as placas polidas para banhos de ultrassom para remover qualquer resíduo presente na superfície polida, banhos em soluções de acetona, álcool isopropílico e água bidestilada, durante 15 minutos para cada uma das soluções e seguindo essa ordem. Ao fim do banho as placas são armazenadas em compartimentos com sílica gel presente até o momento da oxidação (THOMAZI, 2016).

O terceiro passo é preparar os parâmetros da síntese eletroquímica, na qual será usado o processo potenciostático, conforme descrito na subseção 2.4.1. Escolheu-se uma tensão de 20 *Volts* constante e uma distância de 2 cm entre os eletrodos anodo e o catodo. Nesse caso o Anodo é a placa de titânio e o catodo é uma lamina de aço inoxidável. A FIGURA 31 ilustra o esquemático a ser montado.

FIGURA 31 – Esquemático da síntese eletroquímica do Ti metálico em um eletrólito



FONTE: O Autor(2021).

É escolhido tempos diferentes, de 1 e 2 horas de duração para o eletrólito aquoso (AQ) e de 2, 4, 6 e 8 horas de duração para o eletrólito a base de etilenoglicol (EG), conforme a TABELA 1.

TABELA 1 – Tabelas dos parâmetros escolhidos do TiO_2

eletrólito	Tempo	distância	Tensão
AQ	1 Hora		
AQ	2 Horas		
EG	2 Horas	2 cm	20 V
EG	4 Horas		
EG	6 Horas		
EG	8 Horas		

FONTE: O Autor(2021).

Os parâmetros foram escolhidos como proposta de estudo da influência do tempo de duração das sínteses eletroquímica, analisando os efeitos que os tempos causam na geometria dos nanotubos, nas características elétricas e eficiência da células solares.

São feitas 4 placas para cada tempo de duração, tanto para AQ quanto para EG. As FIGURA 32 e FIGURA 33 ilustram os sistema montado em laboratório.

FIGURA 32 – Síntese eletroquímica do Ti metálico em eletrólito aquoso com a fonte de tensão

FONTE: O Autor(2021).

FIGURA 33 – Síntese eletroquímica do Ti metálico em eletrólito aquoso, aproximada mostrando a célula eletrolítica e os eletrodos anodo e catodo

FONTE: O Autor(2021).

Após as sínteses eletroquímicas, as placas com a camada de oxido são armazenadas em um compartimento com sílica gel, para preservar a camada contra ação da umidade do ar. Os resultados das sínteses eletroquímicas estão ilustrados na FIGURA 34 e na FIGURA 35 .

FIGURA 34 – Placas de Titânio após as sínteses eletroquímicas

FONTE: O Autor(2021).

FIGURA 35 – Placa de Titânio após a síntese eletroquímica, usando eletrólito a base de etilenoglicol com duração de duas horas

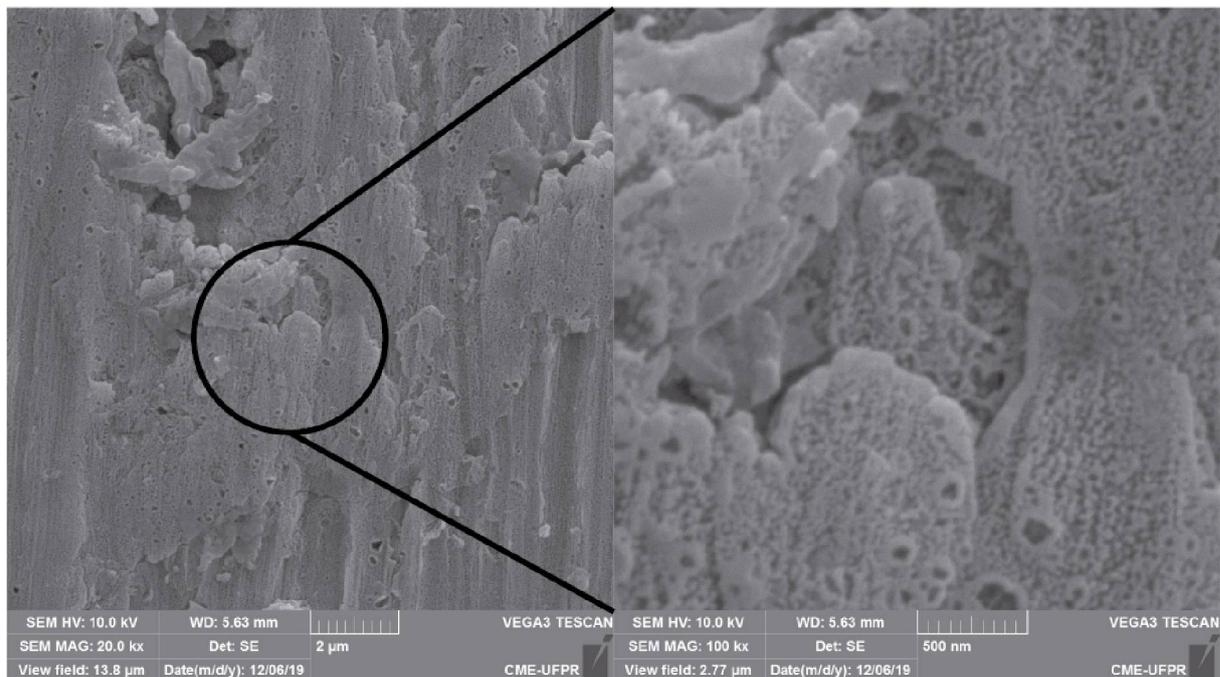
FONTE: O Autor(2021).

Na FIGURA 34 ilustra o resultado das placas obtidas. A primeira placa é de titânio sem oxidação, usada como referência visual das demais. Na FIGURA 35 observa-se a presença da nanoestrutura pela coloração marrom. Parte da placa não é oxidada pois este não fica totalmente submerso no eletrólito, na qual em média é uma área de 5mm x 10mm. São selecionadas uma placa de cada tempo para ser analisada no MEV e EDS.

3.2 ANÁLISE MEV

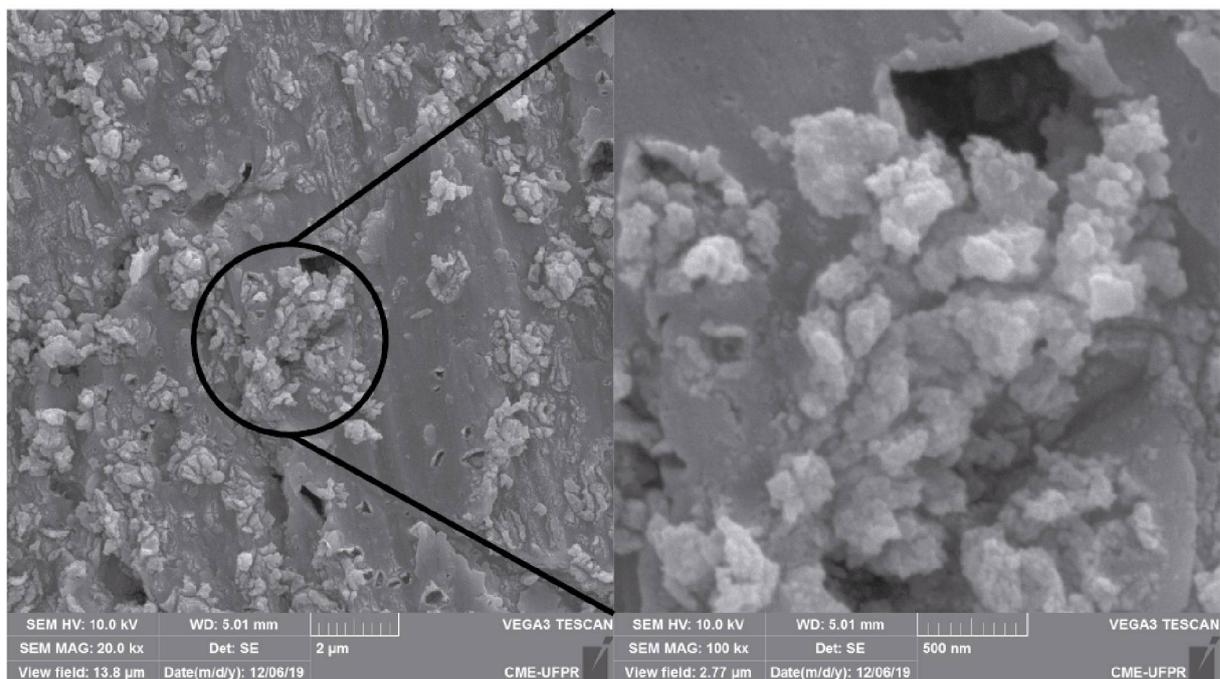
As imagens MEV são obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura TES-CAN VEGA3 LMU, encontrado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. É usado magnificações de 20 mil vezes (20kX) e 100 mil vezes (100kX). As imagens são apresentadas lado a lado, no esquerdo a imagem de 20kX e o direito a imagem de 100kX. O resultado da imagem de 20kX (esquerda) demonstra a distribuição da nanoestrutura e a 100kX (direita) o tipo de nanoestrutura e a detalhes dessas. Pode-se realizar uma metalização usando uma camada de ouro com $10 \mu m$, porém somente utilizou-se para as placas de AQ, visto que é um processo redundante. A FIGURA 36 e FIGURA 37 ilustra os resultados de MEV das placas de AQ de 1 e 2 horas.

FIGURA 36 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de aquoso com 1 hora



FONTE: O Autor(2021).

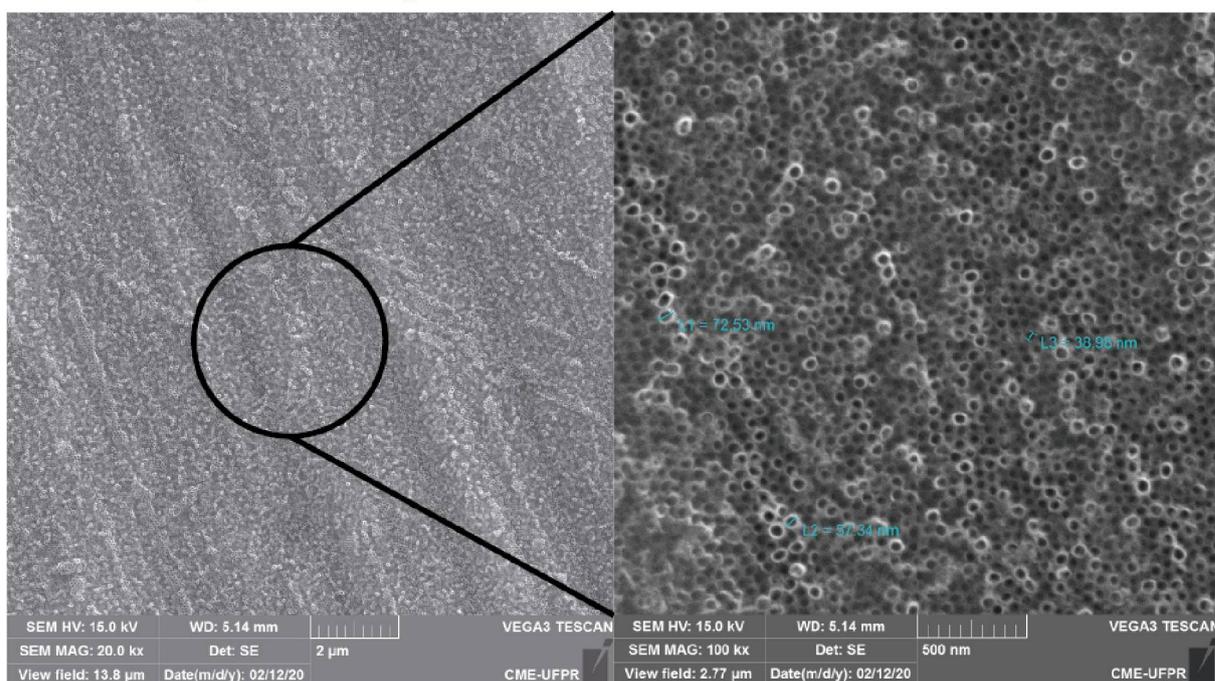
FIGURA 37 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de aquoso com 2 hora



FONTE: O Autor(2021).

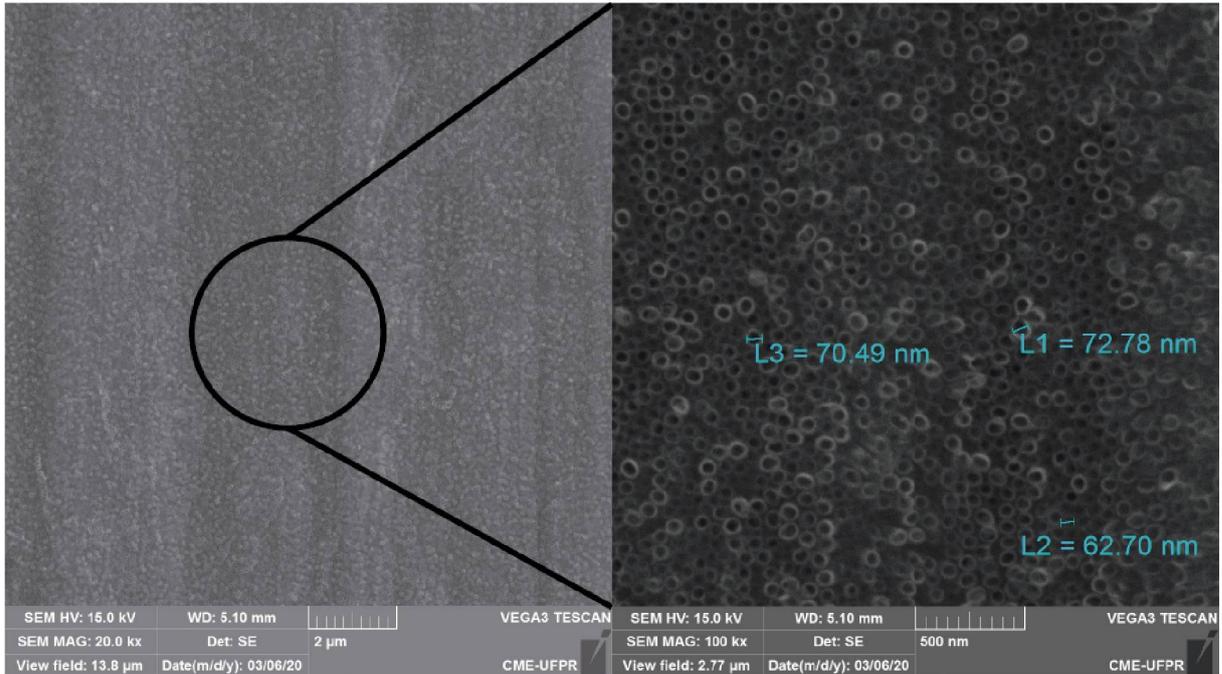
Nas FIGURA 36 e FIGURA 37 observa-se os resultados das sínteses eletroquímicas para o eletrólito aquoso (AQ). As imagens de 100kX (direita) demonstram 2 tipos de nanoestruturas diferentes. A FIGURA 36 ilustra uma nanoesponja, por conta dos poros encontrados no TiO_2 e a FIGURA 37 uma nanoestrutura de nanogrãos. A síntese com o eletrólito aquoso, usada por tempos maiores que 1 hora, compromete a obtenção de nanoesponjas. Analisando as imagens 20kX observa-se que as nanoestruturas na placa de 1 hora estão distribuídas ao longo da superfície da placa. Todavia na placa de 2 horas, essa distribuição não é observável, sendo localizadas em regiões específicas na superfície. As nanoesponjas da FIGURA 36 são parecidas do trabalho (THOMAZI, 2016), porém foram usadas tempos de 15 minutos e 30 minutos, com tensões de 20V e 25V respectivamente. As FIGURA 38, FIGURA 39, FIGURA 40 e FIGURA 41 ilustram os resultados de MEV das placas de EG de 2, 4, 6 e 8 horas.

FIGURA 38 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX vezes e 100kX da placa de etilenoglicol com 2 hora



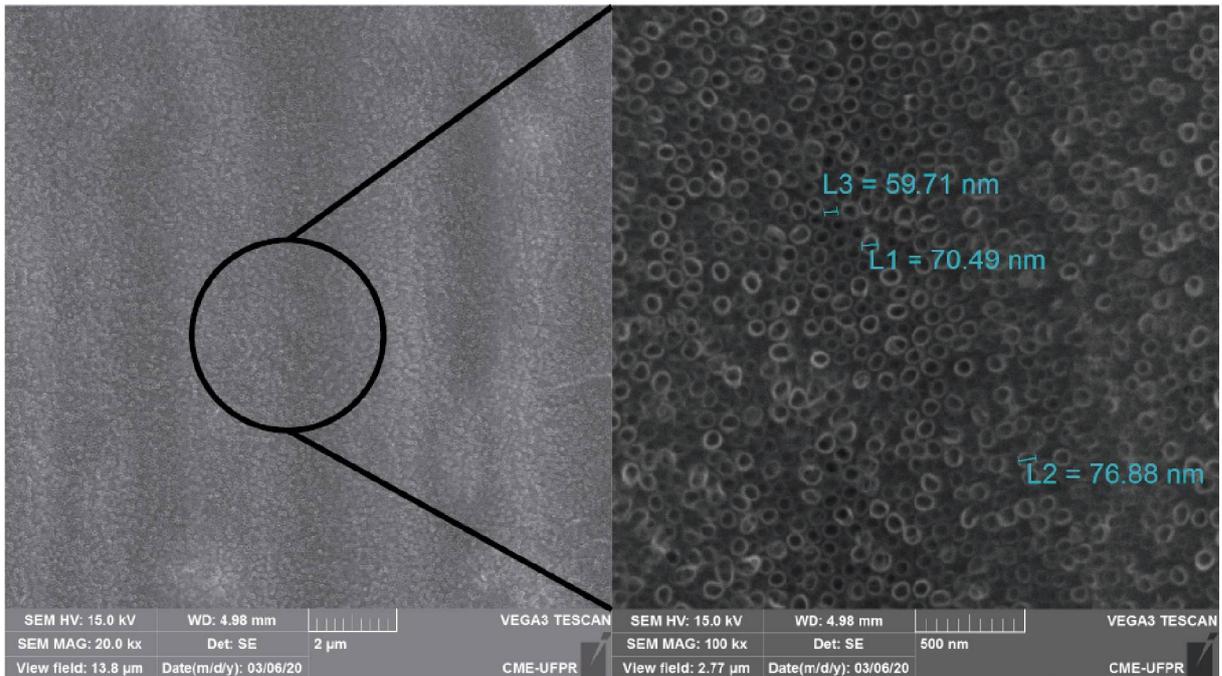
FONTE: O Autor(2021).

FIGURA 39 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de etilenoglicol com 4 hora



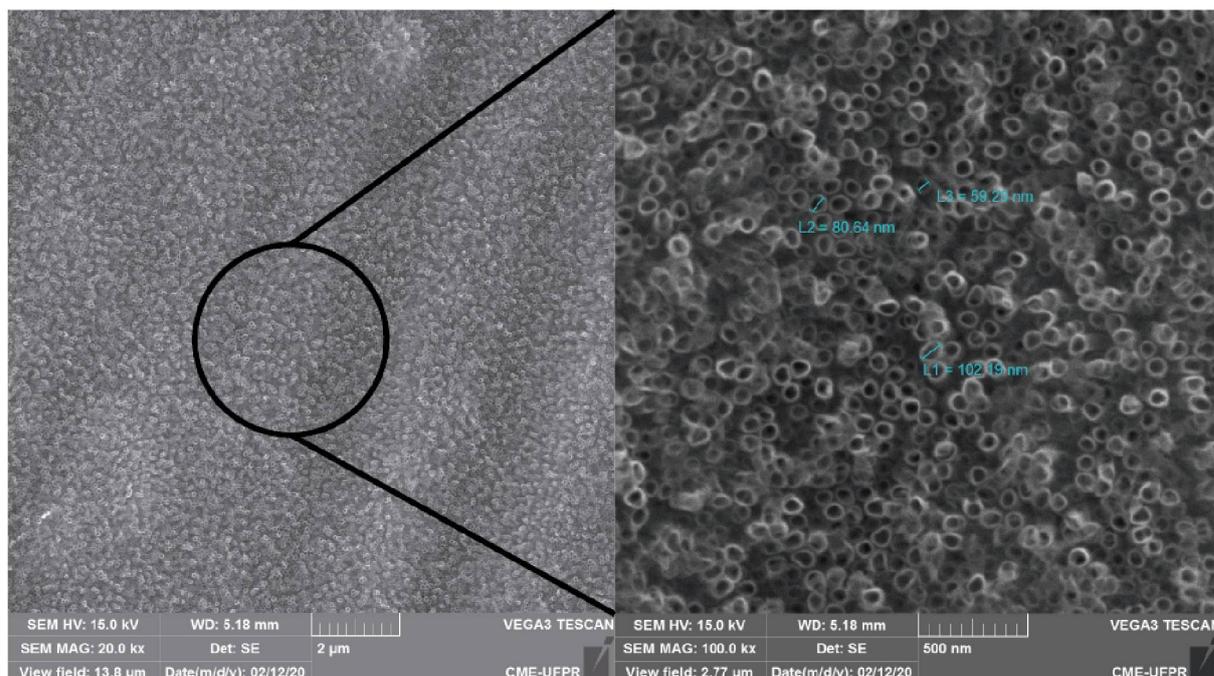
FONTE: O Autor(2021).

FIGURA 40 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de etilenoglicol com 6 hora



FONTE: O Autor(2021).

FIGURA 41 – Imagem MEV, comparação entre a magnificação de 20kX e 100kX da placa de etilenoglicol com 8 hora



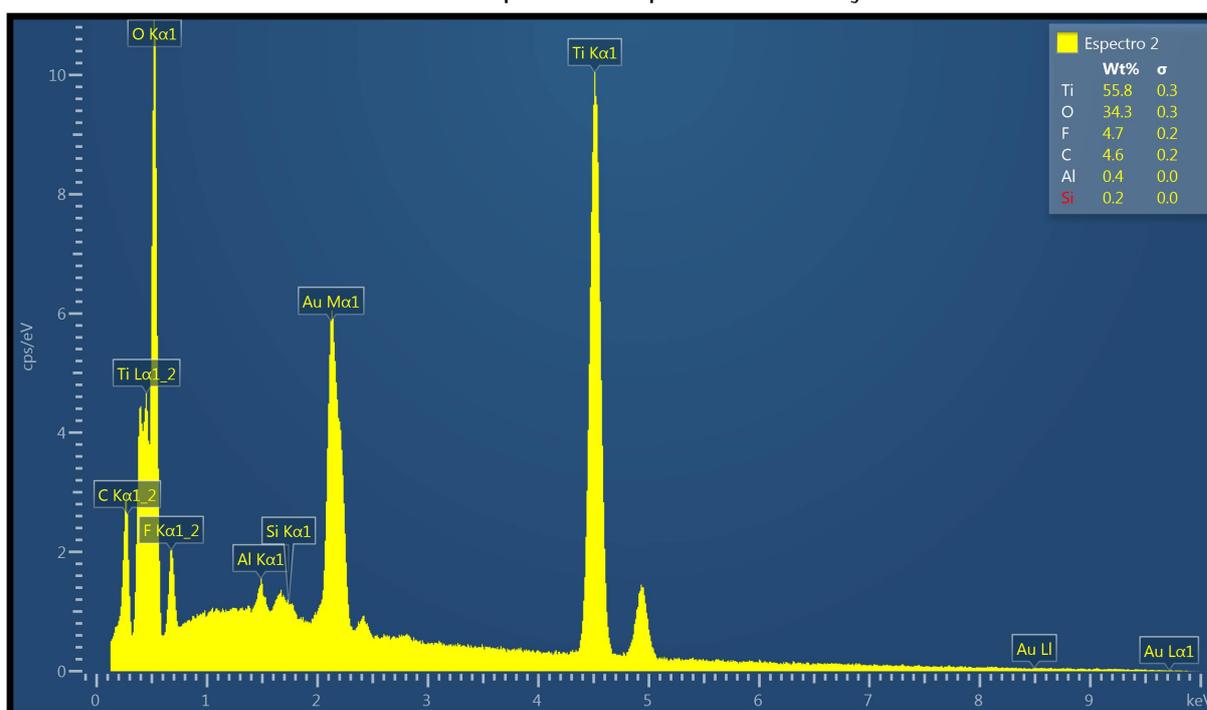
FONTE: O Autor(2021).

As imagens de MEV ilustram os resultados dos nanotubos formados usando a síntese eletroquímica a base de etilenoglicol (EG. Na magnificação de 100kX, observa-se nos resultados de todas as imagens a formação dos nanotubos. Para o tempo de 2 horas, obtém-se os menores diâmetro dos nanotubos, com geometria mais circular entre todos. Para tempos maiores como 4, 6 e 8 horas, o diâmetros dos nanotubos aumenta e ocorre deformações na geometria, tornando-os mais elípticos. Os valores dos diâmetros é obtido pela imagem obtida. Na magnificação de 20kX, em todos os casos, são detectados uma distribuição ao longo da superfície. Os nanotubos obtidos usam o processo baseado no trabalho (SERIKOV et al., 2017) e (MENEZES, 2018), porém a diferença esta na duração do processo, sendo que SERIKOV usa duas etapas de anodização, uma de 2 horas e outra de 24 horas e MENEZES utiliza somente um único tempo de anodização de 4 horas.

3.3 EDS

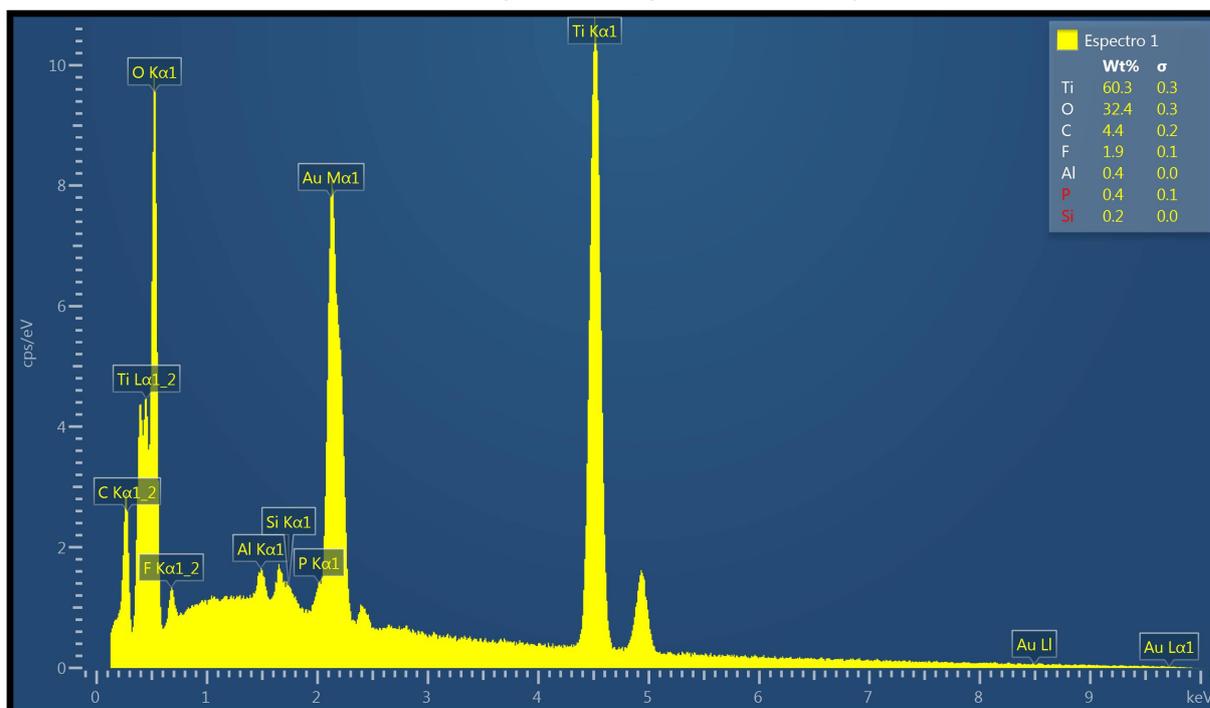
As análises em EDS são realizadas para detectar os elementos químicos que compõem as placas de titânio oxidadas, análise descrita na subseção 2.5.2. O principal elemento químico que se deseja detectar é a presença de átomos de oxigênio (O), uma vez que esse determina que a oxidação ocorreu na superfície da placa. Outros elementos a serem detectados são resíduos dos processos anteriores, polimento e síntese eletroquímica. O mesmo equipamento que obtém as imagens MEV também tem função de obter EDS. As FIGURA 42 e FIGURA 43 são os resultados dos espectros das placas de AQ de 1 e 2 horas.

FIGURA 42 – EDS da placa de aquoso com duração de 1 hora



FONTE: O Autor(2021).

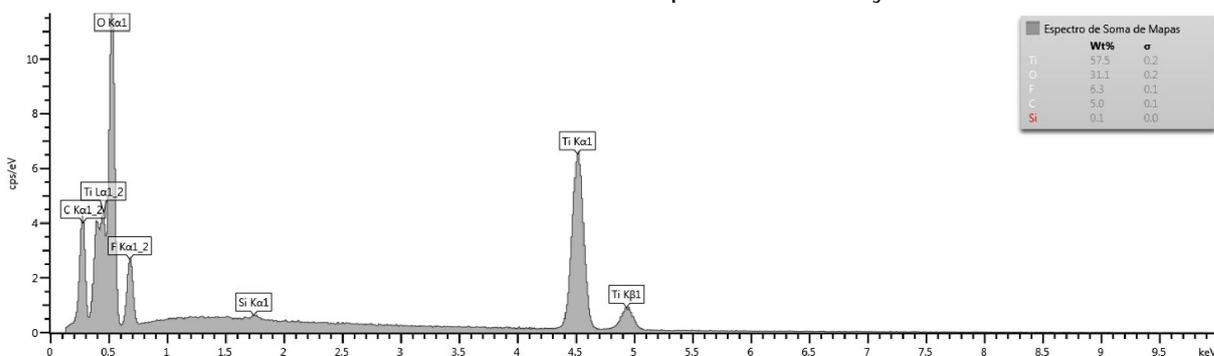
FIGURA 43 – EDS da placa de aquoso com duração de 2 hora



FONTE: O Autor(2021).

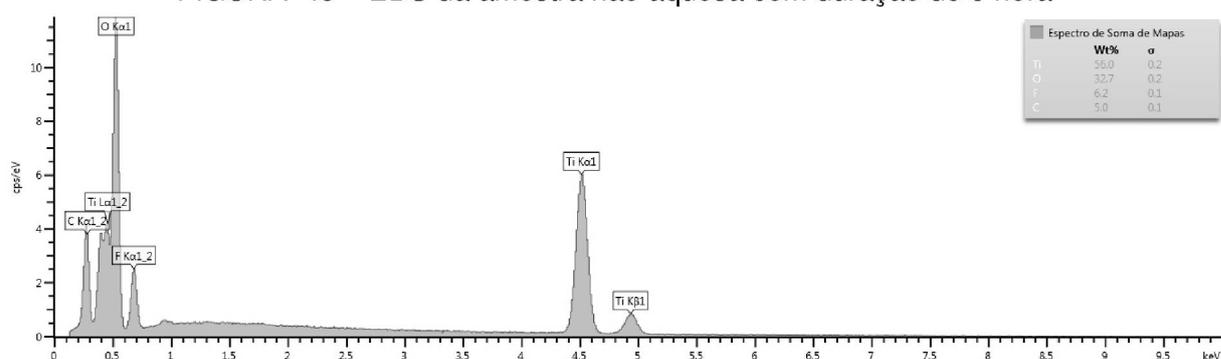
Com as FIGURA 42 e FIGURA 43 são detectados valores esperados de oxigênio e titânio, sendo uma prova da oxidação. Também são detectados resíduos de silício e carbono, na qual sua origem é explicada pelo processo de polimento, e são detectados átomos de flúor, na sua origem se dá pelo eletrólito aquoso composto de ácido fluorídrico. Átomos de ouro são detectados devido a metalização das placas, usada para facilitar a detecção das imagens de MEV. As FIGURA 42 e FIGURA 43 são os resultados dos espectros das placas de EG de 2 e 8 horas.

FIGURA 44 – EDS da amostra não aquosa com duração de 2 hora



FONTE: O Autor(2021).

FIGURA 45 – EDS da amostra não aquosa com duração de 8 hora



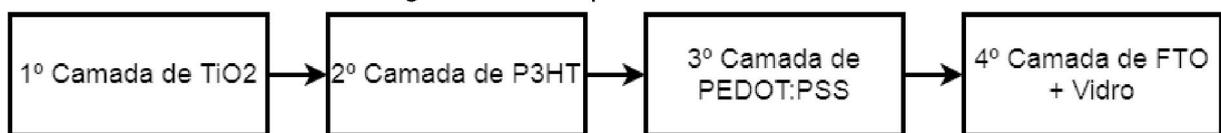
FONTE: O Autor(2021).

Com as FIGURA 42 e FIGURA 43 obteve-se um espectro similar das placas de AQ, com ressalva ao ouro que dispensou-se devido a redundância de um processo de metalização. Detecta-se átomos de oxigênio e titânio das nanoestruturas de TiO_2 e átomos de silício, carbono e flúor dos resíduos do polimento e do eletrólito a base de etilenoglicol, na qual o flúor tem origem ao fluoreto de amônio NH_4F .

4 CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

Nesta capítulo, serão analisadas as curvas de corrente *versus* tensão (IxV), das células solares construídas. Essa construção das células segue os processos descritos na seção 2.4, resumidos no fluxograma da FIGURA 46. Esses processos foram realizados no Laboratório de Inovação Tecnológica em Sensores (LITS) e no Laboratório de Magnetismo, Medidas e Instrumentação (LAMMI), ambos localizados na Universidade Federal do Paraná (UFPR).

FIGURA 46 – Fluxograma das etapas da manufatura das células solares



Fonte: O Autor(2021).

O fluxograma da FIGURA 46 demonstra as etapas da construção de cada camada da célula solar orgânica, seguindo a ordem ilustrada neste. A primeira etapa é descrita no Capítulo 3. Obtém-se 4 placas de cada tipo de síntese eletroquímica e tempo de duração, totalizando 24 placas.

A segunda etapa é aplicação de P3HT, usando *casting* e *spin coating*, em uma concentração de 5mg/ml com velocidade de rotação de 1000rpm e 15 segundos de duração da rotação. Esses valores são escolhidos conforme (THOMAZI, 2016). Realiza-se o tratamento térmico do P3HT em forno com uma temperatura de $T = 180^{\circ}C$, durante 30 minutos.

A terceira etapa é a camada de PEDOT:PSS, usando *spray coating*, em uma concentração de 1,3 wt % disperso em H_2O , aplicado a uma distância de 15 cm com pressão de aplicação de 20PSI. Após aplicação, realiza-se tratamento térmico em forno com uma temperatura de $T = 120^{\circ}C$, durante 30 minutos. (THOMAZI, 2016).

A quarta etapa é a camada de FTO e o vidro, utilizando contato mecânico e sendo selado usando cola a base de acrílico. A TABELA 2 demonstra todas os parâmetros usados nas células solares e a FIGURA 47 ilustra uma célula solar obtida ao final do processo de manufatura.

TABELA 2 – Tabela dos parâmetros das células solares orgânicas

Eletrolito	N celulas	Tempo	Distancia	Tensão	P3HT	PEDOT
AQ	4	1 Hora				
AQ	4	2 Horas				
EG	4	2 Horas	2 cm	20V	5mg/ml	15cm
EG	4	4 Horas			1000rpm	20PSI
EG	4	6 Horas				
EG	4	8 Horas				

FONTE: O Autor(2021).

FIGURA 47 – Célula solar obtida ao final do processo, imagem com uma moeda para efeito de comparação

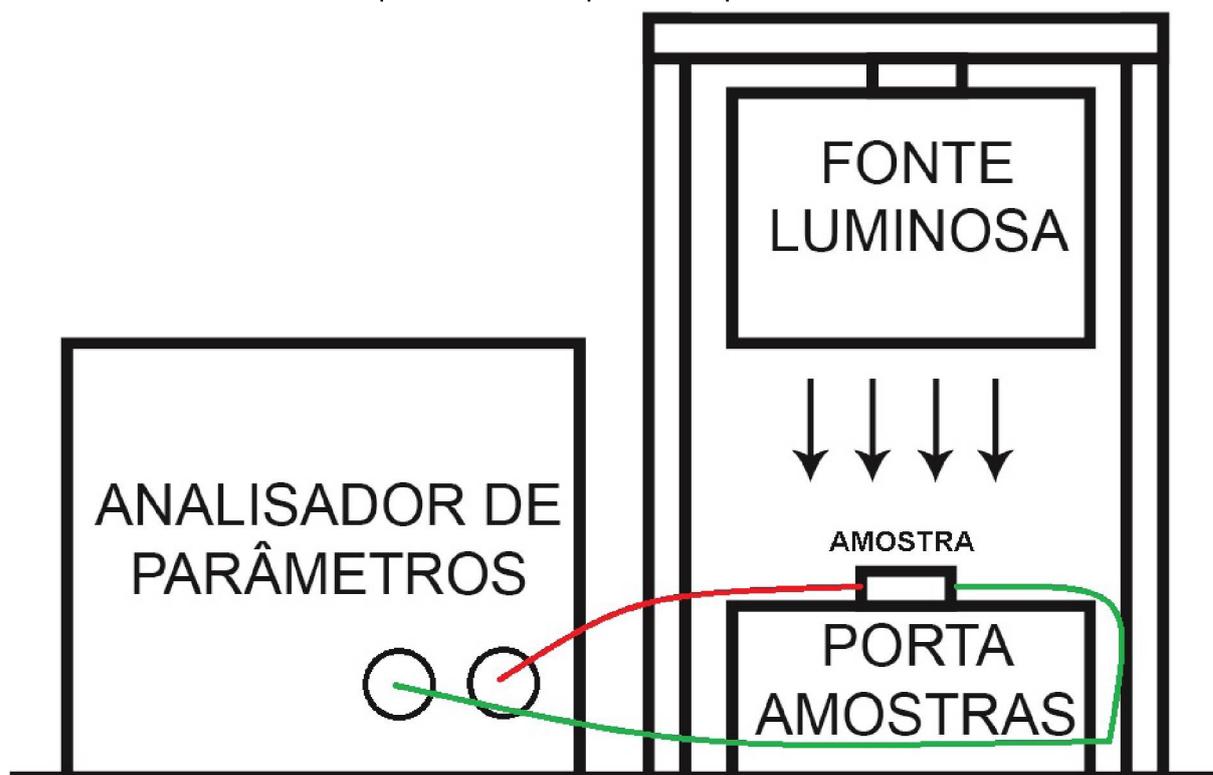


Fonte: O Autor(2021).

4.1 ANÁLISE DAS CURVAS CORRENTE *VERSUS* TENSÃO

Para analisar as células solares, são usadas as curvas de $I \times V$ descritas no subseção 2.5.3. Utiliza-se o equipamento de analisador de parâmetros de semicondutores *Agilent* 4115C, para obter as curvas $I \times V$ desejadas. Realiza-se o procedimento de aplicar uma fonte de tensão controlada e fornecida pelo próprio equipamento nos eletrodos da célula solar, no eletrodo de titânio e de FTO. Essa tensão aplicada varia entre -2V ate 2V, em um passo de varredura de 50mV. Dois testes são realizados, um em condições no escuro e outro sobre efeito de iluminação, através de uma fonte luminosa de $100mW/cm^2$, na qual tal fonte obedece o padrão AM 1.5. A FIGURA 48 ilustra o esquemático do experimento de medidas.

FIGURA 48 – Esquemático do Experimento para levantar as curvas I x V

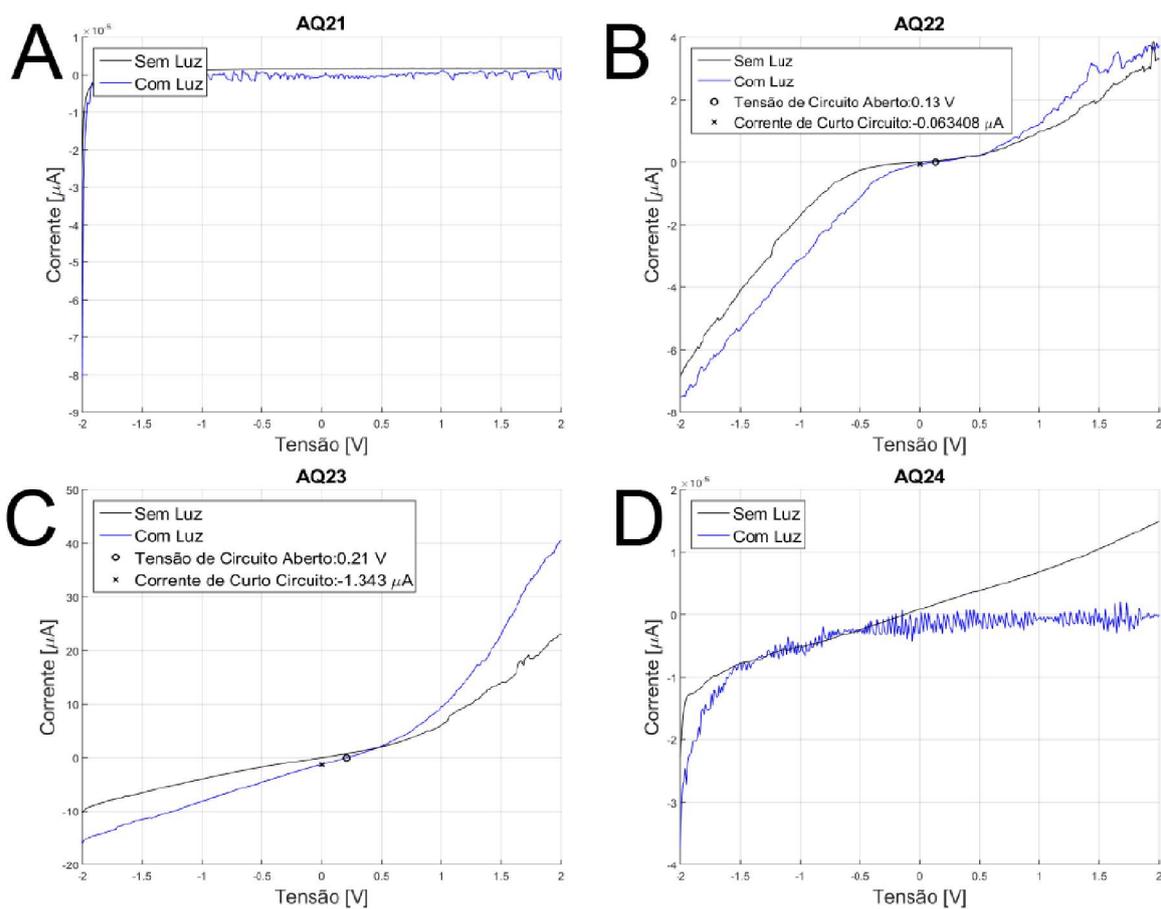


Fonte: O Autor(2021).

Prepara-se o experimento conforme a FIGURA 48. O porta amostras do *Agilent 4115C* contém uma proteção usada para criar um ambiente totalmente escuro, permitindo que medidas sem interferências de luzes externas possam ocorrer. Monta-se o experimento e prepara-se as placas para medir os valores de corrente e tensão. Deseja-se obter curvas semelhantes a curva IxV ideal da FIGURA 28.

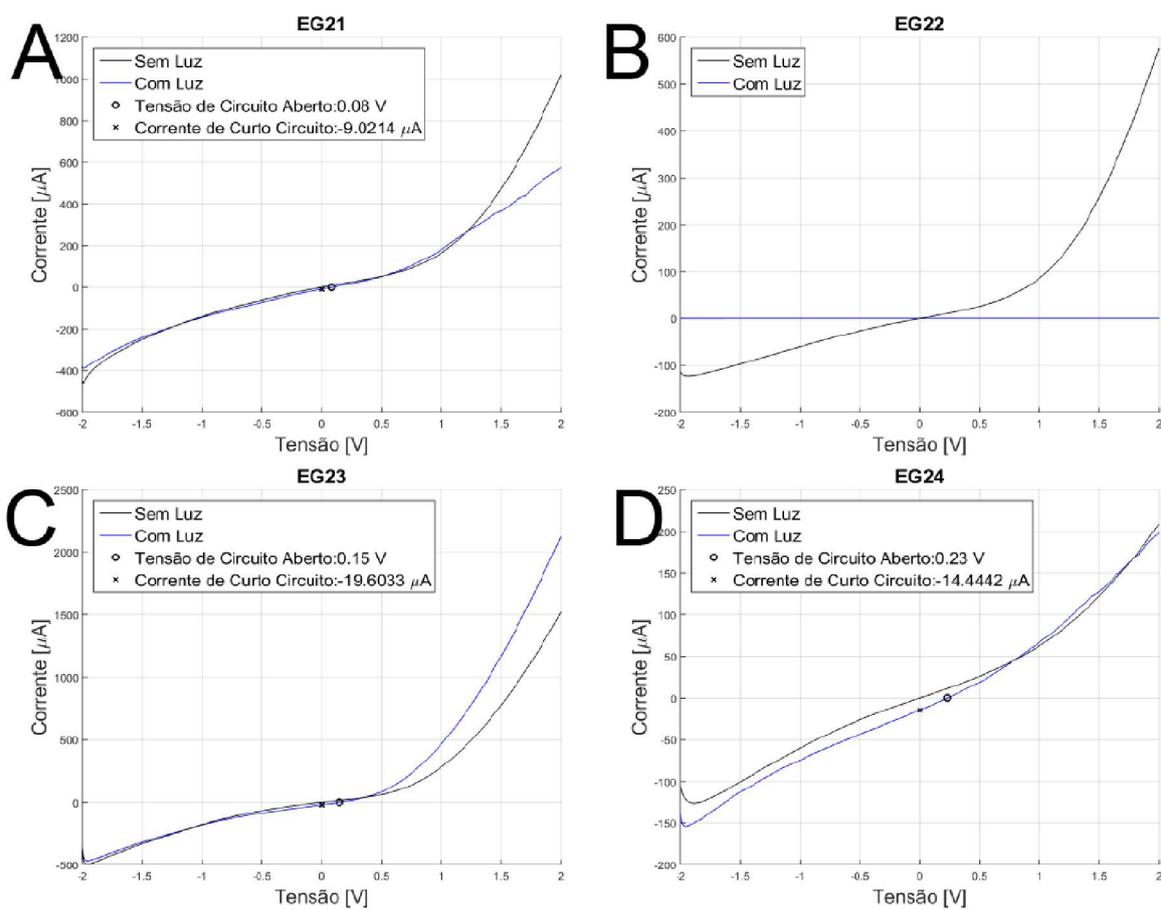
Curvas que não apresentam o padrão são consideradas células defeituosas. Também utiliza-se a comparação da curva em condições em escuro com a curva com presença de iluminação, na qual para a curva em escuro desloca-se negativamente em relação ao eixo da corrente. Essa comparação detecta o efeito fotoelétrico. No primeiro momento observa-se o padrão das curvas para logo em seguida coletar os valores de V_{oc} , I_{sc} e (IV_{max}) . A FIGURA 49 e a FIGURA 50 são as curvas IxV das células solares que usam eletrolito aquosos de 2 horas e uma que usa eletrolito a base de etilenoglicol de 2 horas de duração respectivamente.

FIGURA 49 – Curva I x V do dispositivo Aquoso com duração de 2 hora



Fonte: O Autor(2021).

FIGURA 50 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 2 horas



Fonte: O Autor(2021).

A FIGURA 49 ilustra 4 curvas obtidas das células aquosas de 2 horas. É feita uma análise de identificação do funcionamento das células. No caso das curvas IxV de A e D, obteve-se células solares defeituosas. Pois estas não apresentam a curva típica de uma célula solar funcional. Em contrapartida, nas curvas IxV de B e C, obteve-se células funcionais por apresentar a curva típica mencionada anteriormente. É detectado um efeito fotoelétrico nessas células funcionais, pois sobre efeito de uma iluminação, observa-se o deslocamento da curva do escuro. Nesta condição de iluminação, são extraídos os valores V_{oc} , I_{sc} e (IV_{max}) de cada uma dessas células funcionais, valores usados para determinar parâmetros de eficiência dessas.

A FIGURA 50 ilustra 4 curvas obtidas das células que usam eletrólito a base de etilenoglicol (EG) de 2 horas de duração. São identificados células solares funcionais A, C e D, seguindo os requisitos anteriores. A curva em escuro da célula solar B segue o padrão típico das células solares. Todavia, sobre efeito de iluminação, identifica-se um circuito aberto, indicando um dano causado na célula após exposição a iluminação. As demais curvas estão disponíveis no APÊNDICE 1.

Feita a análise das células solares, são usados os valores de V_{oc} , I_{sc} e (IV_{max}) obtido das curvas das células funcionais, calcula-se os valores de *Fill Factor* (FF), da eficiência energética, da resistência paralela (R_p) e Resistência em série (R_s), usando as (2.2), (2.3), (2.4) e (2.5). Na TABELA 3 são apresentados todos os valores obtidos e calculados das células solares orgânicas.

TABELA 3 – Tabela Resumo das Medidas e dos Parâmetros de cada Célula Solar Orgânica

Célula	t(h)	Sigla	$R_s(k\Omega)$	$R_p(k\Omega)$	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$	FF (%)	$\eta(\%)$
AQ	1	A	0	0	0	0	0	0
		B	123,3	129,6	0,22	1,65	26,6	0,0064
		C	293,4	316,7	0,17	0,53	25,7	0,0015
		D	69,1	90,8	0,14	1,81	27,8	0,0047
AQ	2	A	0	0	0	0	0	0
		B	2367,2	2810,6	0,13	0,06	22,7	0,0001
		C	158,7	401,6	0,21	1,34	23,0	0,0043
		D	0	0	0	0	0	0
EQ	2	A	11,2	8,9	0,08	9,02	25,7	0,0123
		B	0	0	0	0	0	0
		C	7,8	7,8	0,15	19,6	25,3	0,0497
		D	15,1	18,3	0,23	14,44	25,8	0,0570
EQ	4	A	129,1	60,4	0,2	1,78	24,0	0,0057
		B	92,6	81,3	0,5	5,81	24,4	0,0473
		C	50,2	49,5	0,35	7,14	24,6	0,0410
		D	3,1	3,1	0,01	4,58	30,3	0,0009
EQ	6	A	42,2	39,8	0,3	7,92	25,7	0,0407
		B	11,0	12,8	0,37	30,69	26,1	0,1973
		C	60,9	56,1	0,34	5,94	24,2	0,0325
		D	0	0	0	0	0	0
EQ	8	A	186,8	83,1	0,33	1,80	25,0	0,0099
		B	633,5	773,9	0,3	0,51	23,0	0,0023
		C	272,0	230,8	0,33	1,14	24,8	0,0062
		D	94,0	82,4	0,32	3,71	23,7	0,0188

FONTE: O Autor(2021).

São calculadas as médias e desvios padrões dos valores apresentados da TABELA 3, considerando apenas das amostras funcionais. Na TABELA 4 são apresentados as médias e desvios padrões calculados dos parâmetros das células solares.

TABELA 4 – Tabela das médias e desvios padrões dos parâmetros das células solares orgânicas

Célula	t (h)		$R_s(k\Omega)$	$R_p(k\Omega)$	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(\mu A)$	FF (%)	$\eta(\%)$
AQ	1	Média	123,30	129,60	0,17	1,65	26,60	0,0047
		Des. Padrão	117,03	120,79	0,04	0,70	1,05	0,0025
AQ	2	Média	1262,95	1606,10	0,17	0,70	22,85	0,0022
		Des. Padrão	1561,65	1703,42	0,06	0,91	0,21	0,0030
EQ	2	Média	11,20	8,90	0,15	14,44	25,70	0,0497
		Des. Padrão	3,65	5,77	0,08	5,29	0,26	0,0240
EQ	4	Média	71,40	54,95	0,28	5,20	24,50	0,0234
		Des. Padrão	54,36	33,06	0,21	2,28	2,99	0,0238
EQ	6	Média	42,20	39,80	0,34	7,92	25,70	0,0407
		Des. Padrão	25,21	21,87	0,04	13,75	1,00	0,0929
EQ	8	Média	229,40	156,95	0,33	1,47	24,25	0,0081
		Des. Padrão	236,09	328,40	0,01	1,38	0,94	0,0071

FONTE: O Autor(2021).

Usando os valores da TABELA 4 analisa-se os parâmetros obtidos. Os parâmetros das resistências em série e paralelo são analisados primeiro. Para as células de AQ identifica-se um aumento de 10 vezes das resistências em função do tempo de síntese eletroquímica. Todavia obteve-se um aumento do desvio padrão de 10 vezes, por conta que na TABELA 3 a célula B de AQ de duas horas possui valores de resistências elevados, tornando uma análise das resistências imprecisa para AQ.

Para as células EG observa-se um aumento da média e do desvio padrão em função do aumento do tempo de síntese eletroquímica. Com tudo ocorreu uma queda das resistências nas células EG de 6 horas.

Os próximos parâmetros são as tensões V_{oc} e correntes I_{sc} . Para AQ a tensão se mantém constante, enquanto a corrente em média diminui 10 vezes em função do tempo. Para EG, enquanto a tensão aumenta em função do tempo, ocorre o inverso para a corrente que diminui. Todavia em EG de 6 horas a corrente aumenta, contudo o desvio padrão nesse ponto é o maior entre todas as células EG, tornando incerto esse aumento.

O próximo parâmetro a ser analisado é o FF. Para a célula AQ de 1 hora em relação a de 2 horas o valor de FF diminui em média de 3,75%. Para as células de EG, os FF mantiveram uma média de 25,1% com desvio padrão de 1,66% entre todas as células EG, observando pouca influencia do tempo nesse parâmetro.

O ultimo parâmetro é a eficiência das células solares. Para AQ a uma queda da eficiência de 53,19% em função do tempo da síntese. Para EG também observasse uma queda da eficiência em função do tempo de síntese, sendo uma queda de 52,92% de EG de 2 horas para EG de 4 horas e uma queda 80.10% de EG de 6 horas para EG de 8 horas . No caso de EG de 6 horas, ocorre um aumento de 73,93% e EG de 4 horas para EG de 6 horas. Esse aumento é acompanhado de um desvio padrão alto em relação a todas as células, tornando esse aumento incerto.

Correlaciona-se as imagens MEV do Capítulo 3 com a TABELA 4 com o objetivo de analisar a influência da nanoestrutura sobre os parâmetros obtidos. Em AQ, observou-se que a não formação de nanoesponjas em AQ de duas horas contribui para a queda da eficiência e do FF.

No caso dos nanotubos de EG, tanto o diâmetro e a geometria dos nanotubos influenciaram na eficiência das células solares. No caso quanto menor diâmetro e mais circular a sua forma, melhor a eficiência se comparada as demais. Porém ocorreram desvios padrões elevados para as células EG de 6 horas, gerando inconsistências nos parâmetros, que tem possíveis origens nos processos de aplicação de P3HT e de PEDOT:PSS, que podem adicionar impurezas pelo carácter de manufatura que esses processos possuem.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A presente dissertação em questão, alcançou o objetivo principal de obter células funcionais, sendo observado o efeito fotoelétrico nelas. Também teve-se êxito em desenvolver um processo viável de produção de nanotubos de titânio para células solares orgânicas, através do método de síntese eletroquímica de EG. O trabalho desta dissertação resultou no artigo com o nome de Modelos de polímeros utilizando o Hamiltoniano de tight-binding, publicado na Revista Brasileira de Ensino de Física (MIYAZAKI et al., 2022).

Conforme o aumento da duração do tempo da síntese eletroquímica, tanto para as nanoespojas quanto para os nanotubos, conclui-se uma diminuição da eficiência energética, através dos parâmetros extraído dos gráficos IxV. No caso das nanoesponjas essa diminuição ocorreu devido a não síntese de nanoesponjas para processos mais demorados do que 1 hora de síntese eletroquímica, usando as imagens MEV como evidência deste fato. No caso dos nanotubos, a eficiência diminuiu considerando os seguintes fatores: A uniformização da geometria das nanoestruturas ao longo das células e a geometria da nanoestrutura, como tamanho do diâmetro e deformidades. Esses fatores são observados na análise MEV dos nanotubos.

Porém, um ponto de divergência ocorreu nas células que usam eletrólito a base de etilenoglicol de duração de 6 horas, cuja a média de eficiência não apresentou um comportamento linear em relação das demais.

Os motivos disso ter ocorrido só podem ser explicados pelo carácter de manufatura do processo. Como os resíduos das lixas presentes na célula solar, afetando a eficiência das células solares. As aplicações do P3HT e do PEDOT:PSS na qual impurezas presentes no ambiente poderiam contaminar a célula solar durante a aplicação, devido ao fato de não ter disponível um ambiente a vácuo. E imprecisões dos equipamentos e imprecisões humanas, como por exemplo, a aplicação do PEDOT:PSS é realizada em uma distância de 15 cm, todavia durante a aplicação o operador não conseguiria manter uma estabilidade perfeita devido aos limites humanos. Para trabalhos futuros, na qual avançam na investigação do problema, seria necessário realizar mais testes entre os tempos de quinze minutos até duas horas de duração do processo a base de EG. Esses testes identificariam as eficiências nessa faixa, assim como a geometria dos nanotubos. Uma segunda investigação seria refazer células EG de 6 horas, para melhorar os parâmetros da media e do desvio padrão das características dessas células.

A No decorrer da dissertação, outras linhas de investigação paralelas foram ob-

servadas. Uma seria utilizar outros polímeros como camada ativa, usando os nanotubos obtidos nessa dissertação, para determinar a resposta das células solares orgânicas, como por exemplo utilizar o PVA disponível no LITS. Esse estudo iria determinar como a eficácia iria se comportar nos nanotubos, usando a mesma análise de tempos diferentes de síntese eletroquímica. Outra linha é estudar o uso de nanoestruturas de nióbio, outro metal disponível no grupo LITS, aplicando a mesma metodologia de análise e verificando se ocorre mudanças de eficiência para uma síntese de diferentes tempos de duração.

REFERÊNCIAS

- BAI, Jing; ZHOU, Baoxue. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 114, n. 19, p. 10131–10176, 2014. Citado 1 vez na página 19.
- BAYER, Leverkusen. **A análise de TGA foi conduzida pelo serviço de tecnologia da Bayer, Leverkusen**. [S.l.: s.n.], 2006. Citado 1 vez na página 34.
- BURDA, Clemens et al. Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles. **Nano letters**, ACS Publications, v. 3, n. 8, p. 1049–1051, 2003. Citado 1 vez na página 18.
- CAMPBELL, AJ; BRADLEY, DDC; LIDZEY, DG. Space-charge limited conduction with traps in poly (phenylene vinylene) light emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 82, n. 12, p. 6326–6342, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 23, 24.
- CANESTRARO, CD. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. **Universidade Federal do Paraná**, 2010. Citado 0 vez na página 42.
- CAREY, Francis A; SUNDBERG, Richard J. **Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado 2 vez na página 22.
- CHAUHAN, Pankaj Singh; BHATTACHARYA, Shantanu. Hydrogen gas sensing methods, materials, and approach to achieve parts per billion level detection: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 47, p. 26076–26099, 2019. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.052>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919330034>. Citado 1 vez na página 18.
- CHODOS, Allen. April 25, 1954: Bell labs demonstrates the first practical silicon solar cell. **APS News-This month in Physics history**, 2009. Citado 1 vez na página 14.
- ECONOMIST, The. **Sunny uplands: Alternative energy will no longer be alternative**. [S.l.]: The Economist Newspaper. <https://www.economist.com/news/2012/11/21/sunny-uplands>. Online; accessed 16-07-21. Citado 1 vez na página 15.
- EDOFF, Marika. Thin film solar cells: research in an industrial perspective. **Ambio**, Springer, v. 41, n. 2, p. 112–118, 2012. Citado 1 vez na página 16.
- ESENTURK, Okan; MELINGER, Joseph S; HEILWEIL, Edwin J. Terahertz mobility measurements on poly-3-hexylthiophene films: Device comparison, molecular weight, and film processing effects. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 103, n. 2, p. 023102, 2008. Citado 1 vez na página 33.

FAEZ, Roselena et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros**, SciELO Brasil, v. 10, p. 130–137, 2000. Citado 1 vez na página 25.

FORMICA, Nadia et al. Highly stable Ag–Ni based transparent electrodes on PET substrates for flexible organic solar cells. **Solar energy materials and solar cells**, Elsevier, v. 107, p. 63–68, 2012. Citado 1 vez na página 29.

FREDERICHI, Diogenes; SCALIANTE, Mara Heloisa Neves Olsen; BERGAMASCO, Rosangela. Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants—a short review. **Environmental Science and Pollution Research**, Springer, v. 28, n. 19, p. 23610–23633, 2021. Citado 0 vez na página 39.

FU, Yu; MO, Anchun. A review on the electrochemically self-organized titania nanotube arrays: synthesis, modifications, and biomedical applications. **Nanoscale research letters**, SpringerOpen, v. 13, n. 1, p. 1–21, 2018. Citado 1 vez na página 35.

GELINCK, Gerwin H; WARMAN, John M; STARING, Emiel GJ. Polaron pair formation, migration, and decay on photoexcited poly (phenylenevinylene) chains. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 100, n. 13, p. 5485–5491, 1996. Citado 1 vez na página 28.

GLASSFORD, Keith M; CHELIKOWSKY, James R. Structural and electronic properties of titanium dioxide. **Physical Review B**, APS, v. 46, n. 3, p. 1284, 1992. Citado 1 vez na página 35.

HAN, Yangang et al. Highly efficient ultraviolet photodetectors based on TiO₂ nanocrystal–polymer composites via wet processing. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 21, n. 18, p. 185708, 2010. Citado 1 vez na página 28.

HOU, Sihui et al. Phase separation of P3HT/PMMA blend film for forming semiconducting and dielectric layers in organic thin-film transistors for high-sensitivity NO₂ detection. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 11, n. 47, p. 44521–44527, 2019. Citado 1 vez na página 33.

HÜMMELGEN, Ivo A; ROMAN, Lucimara S; LIMA, Joaquim R de. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, SciELO Brasil, v. 8, p. 55–63, 1998. Citado 5 vezes nas páginas 23, 24, 26, 27.

HWANG, Hee Yeon et al. Influence of the organic electrolyte and anodization conditions on the preparation of well-aligned TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, Elsevier, v. 85, n. 7, p. 1551–1559, 2011. Citado 1 vez na página 18.

IEA. **Solar - Fuels & Technologies**. [S.l.: s.n.].

<https://www.iea.org/fuels-and-technologies/solar>. Citado 1 vez na página 14.

- IN, Su-II; VAUGHN, Dimitri D; SCHAAK, Raymond E. Hybrid CuO-TiO₂- xNx hollow nanocubes for photocatalytic conversion of CO₂ into methane under solar irradiation. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 51, n. 16, p. 3915–3918, 2012. Citado 1 vez na página 18.
- KARBOVNYK, Ivan et al. Effect of radiation on the electrical properties of PEDOT-based nanocomposites. **Nanoscale research letters**, Springer, v. 11, n. 1, p. 1–5, 2016. Citado 0 vez na página 34.
- KASUGA, Tomoko et al. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, ACS Publications, v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998. Citado 1 vez na página 18.
- KIM, Sun-Jae et al. Homogeneous precipitation of TiO₂ ultrafine powders from aqueous TiOCl₂ solution. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 82, n. 4, p. 927–932, 1999. Citado 1 vez na página 35.
- LANG, Udo; NAUJOKS, Nicola; DUAL, Jurg. Mechanical characterization of PEDOT: PSS thin films. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 159, n. 5-6, p. 473–479, 2009. Citado 1 vez na página 34.
- LI, Caolong et al. TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation. **International journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 35, n. 13, p. 7073–7079, 2010. Citado 1 vez na página 19.
- LIU, Bin; AYDIL, Eray S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 131, n. 11, p. 3985–3990, 2009. Citado 1 vez na página 18.
- LUQUE, Antonio; HEGEDUS, Steven. **Handbook of photovoltaic science and engineering**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado 1 vez na página 41.
- MENEZES, Natalia Pereira. Estudo e caracterização de dispositivos orgânicos em multicamada utilizando dióxido de titânio nanoestruturado, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 32, 43, 51.
- MIYAZAKI, Diogo Rikio et al. Modelos de polímeros utilizando o Hamiltoniano de tight-binding. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 44, 2022. Citado 1 vez na página 65.
- MOR, GK et al. A self-cleaning, room-temperature titania-nanotube hydrogen gas sensor. **Sensor Letters**, American Scientific Publishers, v. 1, n. 1, p. 42–46, 2003. Citado 1 vez na página 19.
- MORGAN, John W; ANDERS, Edward. Chemical composition of earth, Venus, and Mercury. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 77, n. 12, p. 6973–6977, 1980. Citado 1 vez na página 35.

MUN, Seohyun et al. Highly sensitive ammonia gas sensor based on single-crystal poly (3-hexylthiophene)(P3HT) organic field effect transistor. **Langmuir**, ACS Publications, v. 33, n. 47, p. 13554–13560, 2017. Citado 1 vez na página 33.

NALWA, Hari Singh. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. [S.l.]: Wiley, 1997. Citado 1 vez na página 28.

NAWAZ, Ali. Modification of charge transport properties in defect-free poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) field-effect transistors. Citado 1 vez na página 32.

NAWAZ, Ali; KUMAR, Anil; HÜMMELGEN, Ivo A. Ultra-high mobility in defect-free poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) field-effect transistors through supra-molecular alignment. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 51, p. 94–102, 2017. Citado 0 vez na página 33.

O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **nature**, Nature Publishing Group, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991. Citado 1 vez na página 17.

Ol, Lee Eng et al. Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. **RSC Advances**, v. 6, p. 108741–108754, nov. 2016. DOI: 10.1039/C6RA22894A. Citado 0 vez na página 35.

ORAVA, J.; KOHOUTEK, T.; WAGNER, T. 9 - Deposition techniques for chalcogenide thin films. In: ADAM, Jean-Luc; ZHANG, Xianghua (Ed.). **Chalcogenide Glasses**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2014. p. 265–309. ISBN 978-0-85709-345-5. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.265>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978085709345550009X>. Citado 0 vez na página 38.

PANG, Xinyu et al. An amperometric glucose biosensor fabricated with Pt nanoparticle-decorated carbon nanotubes/TiO₂ nanotube arrays composite. **Sensors and Actuators B: chemical**, Elsevier, v. 137, n. 1, p. 134–138, 2009. Citado 1 vez na página 19.

PRESSELT, Martin et al. Influence of Phonon Scattering on Exciton and Charge Diffusion in Polymer-Fullerene Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 2, n. 8, p. 999–1003, 2012. Citado 2 vez na página 25.

RAMANUJAM, Jeyakumar et al. Flexible CIGS, CdTe and a-Si: H based thin film solar cells: A review. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 110, p. 100619, 2020. Citado 1 vez na página 16.

RFASSBIND. **Price history chart of crystalline silicon solar cells in US\$ per watt since 1977**. Online; accessed 16-07-21. 2015. Citado 0 vez na página 15.

RIBEYRON, Pierre-Jean. Crystalline silicon solar cells: Better than ever. **Nature Energy**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 5, p. 1–2, 2017. Citado 1 vez na página 14.

- ŞENNIK, Erdem et al. Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 35, n. 9, p. 4420–4427, 2010. Citado 1 vez na página 18.
- SERIKOV, TM et al. Influence of surface properties of the titanium dioxide porous films on the characteristics of solar cells. **Russian Chemical Bulletin**, Springer, v. 66, n. 4, p. 614–621, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 18, 43, 51.
- SHIN, Hyunjung et al. Formation of TiO₂ and ZrO₂ nanotubes using atomic layer deposition with ultraprecise control of the wall thickness. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 16, n. 14, p. 1197–1200, 2004. Citado 1 vez na página 35.
- SHIRAKAWA, Hideki et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, n. 16, p. 578–580, 1977. Citado 1 vez na página 17.
- SIMMONS, JG. Conduction in thin dielectric films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 4, n. 5, p. 613, 1971. Citado 1 vez na página 26.
- SIMMONS, JG. Incorporation of electric-field penetration of the electrodes in the theory of electron tunnelling through a dielectric layer. **British Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 18, n. 3, p. 269, 1967. Citado 1 vez na página 26.
- SÖNMEZOĞLU, Savaş et al. Synthesis and characterization of tellurium-doped CdO nanoparticles thin films by sol–gel method. **Journal of sol-gel science and technology**, Springer, v. 67, n. 1, p. 97–104, 2013. Citado 1 vez na página 35.
- SWALLOW, Jack EN et al. Self-compensation in transparent conducting F-doped SnO₂. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 4, p. 1701900, 2018. Citado 1 vez na página 34.
- TANG, Ching W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 48, n. 2, p. 183–185, 1986. Citado 1 vez na página 30.
- THOMAZI, Fabiano. Fabricação e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizando dióxido de titânio nanoestruturado, 2016. Citado 16 vezes nas páginas 24–28, 30, 32, 33, 35, 36, 38, 41, 43, 49, 55.
- TOURILLON, Getal; GARNIER, F. New electrochemically generated organic conducting polymers. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Elsevier, v. 135, n. 1, p. 173–178, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 18, 32.
- WANG, Sumei et al. Structural and optical properties of nanostructured TiO₂ thin films fabricated by glancing angle deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 431, n. 1-2, p. 287–291, 2007. Citado 1 vez na página 35.

WILLIAMS, David B; CARTER, C Barry. The transmission electron microscope. In: TRANSMISSION electron microscopy. [S.l.]: Springer, 1996. p. 3–17. Citado 2 vez na página 40.

WILLIAMS, Richard. Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. **The journal of Chemical physics**, American Institute of Physics, v. 32, n. 5, p. 1505–1514, 1960. Citado 1 vez na página 14.

YAMANARI, Toshihiro et al. Effect of buffer layers on stability of polymer-based organic solar cells. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 49, 1S, 01ac02, 2010. Citado 1 vez na página 34.

YAN, Junfeng; ZHOU, Feng. TiO₂ nanotubes: Structure optimization for solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 26, p. 9406–9418, 2011. Citado 1 vez na página 18.

YANG, Chenyi et al. Molecular design of a non-fullerene acceptor enables a P3HT-based organic solar cell with 9.46% efficiency. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 9, p. 2864–2869, 2020. Citado 1 vez na página 33.

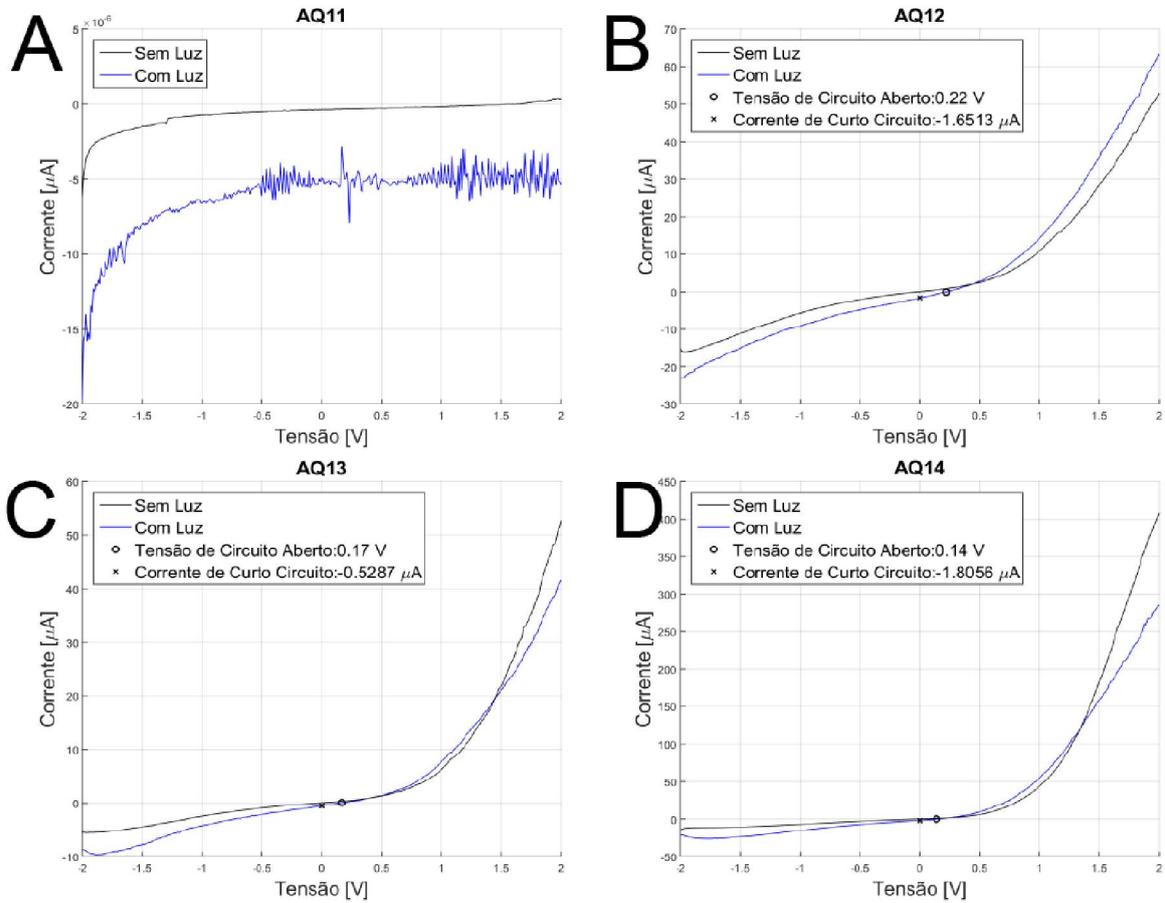
YU, Gang et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 270, n. 5243, p. 1789–1791, 1995. Citado 1 vez na página 32.

YUE, GenTian et al. Flexible dye-sensitized solar cell based on PCBM/P3HT heterojunction. **Chinese Science Bulletin**, Springer, v. 56, n. 3, p. 325–330, 2011. Citado 1 vez na página 33.

ZWILLING, Valérie; AUCOUTURIER, Marc; DARQUE-CERETTI, Evelyne. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 45, n. 6, p. 921–929, 1999. Citado 1 vez na página 18.

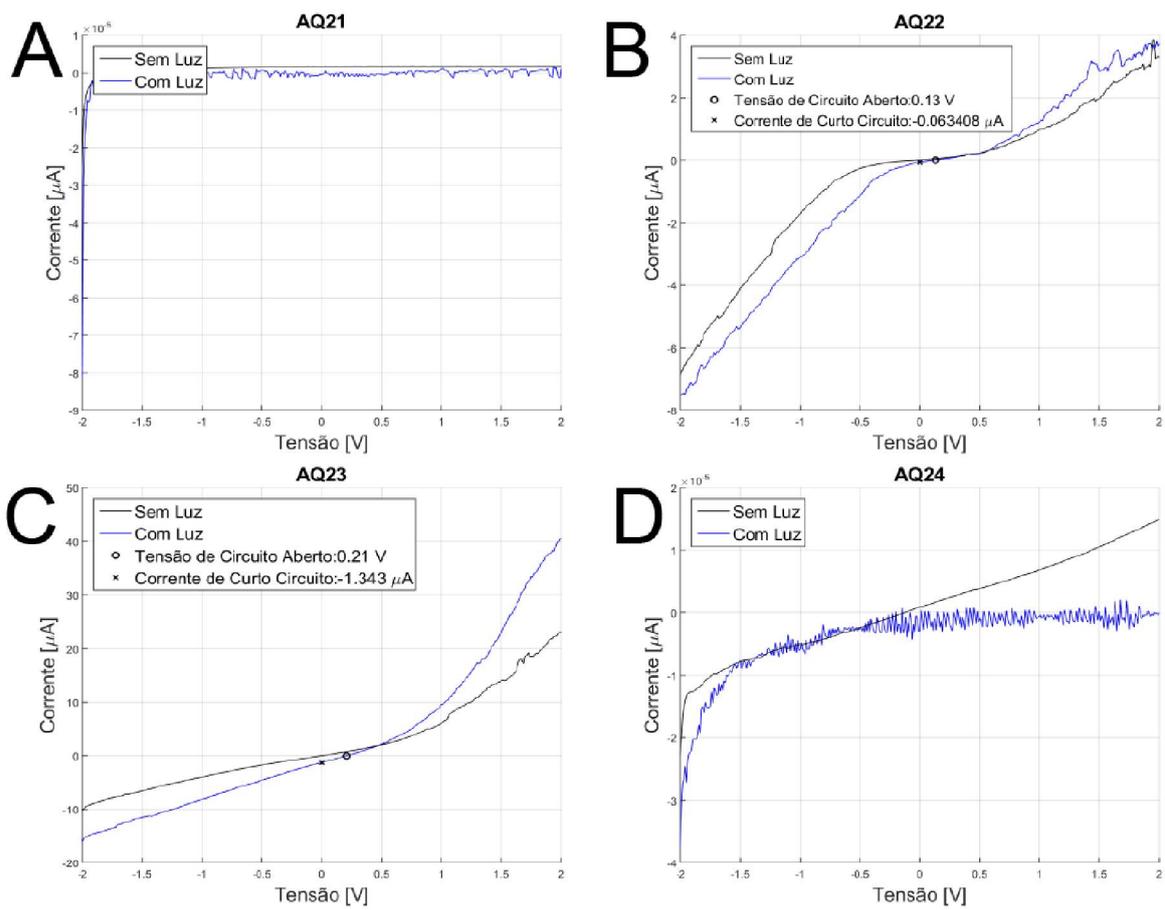
APÊNDICE 1

FIGURA 51 – Curva I x V do dispositivo Aquoso com duração de 1 hora



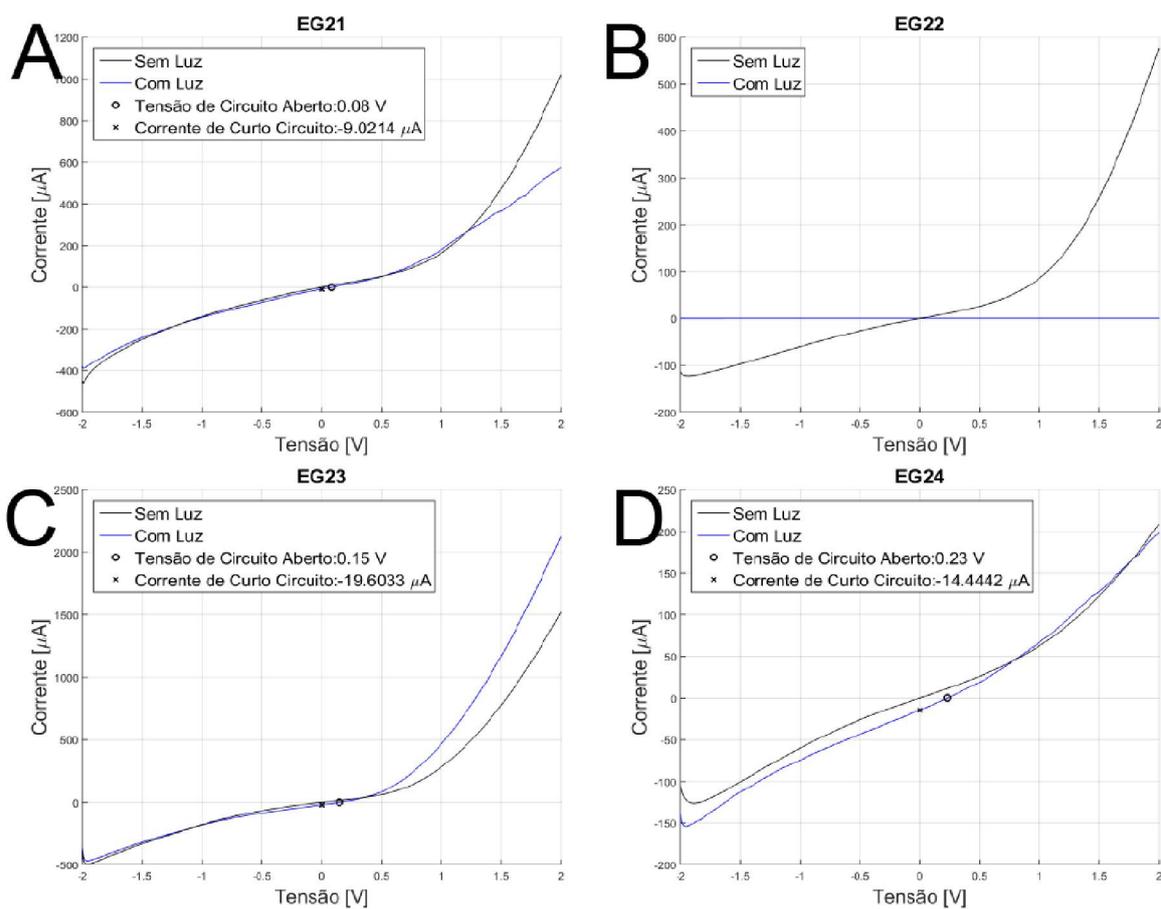
Fonte: O Autor(2021).

FIGURA 52 – Curva I x V do dispositivo Aquoso com duração de 2 hora



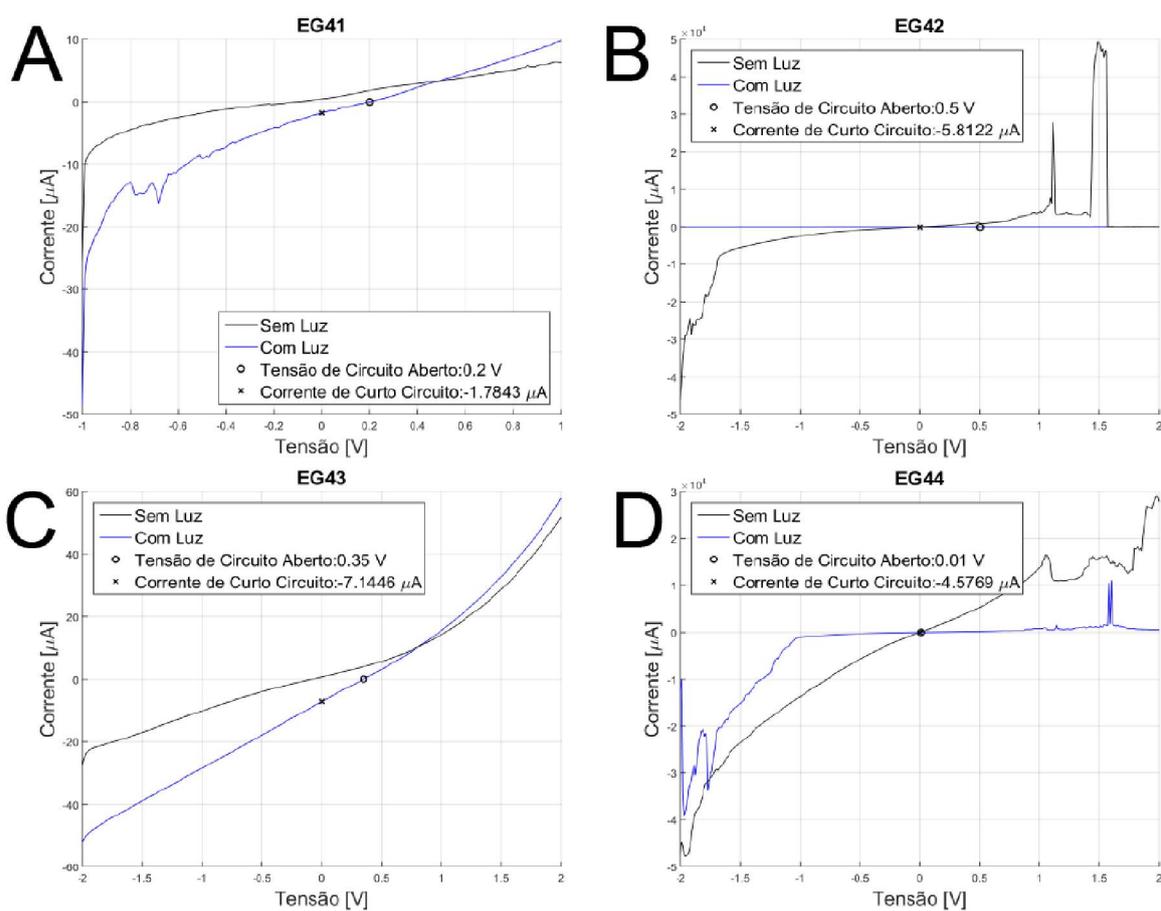
Fonte: O Autor(2021).

FIGURA 53 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 2 horas



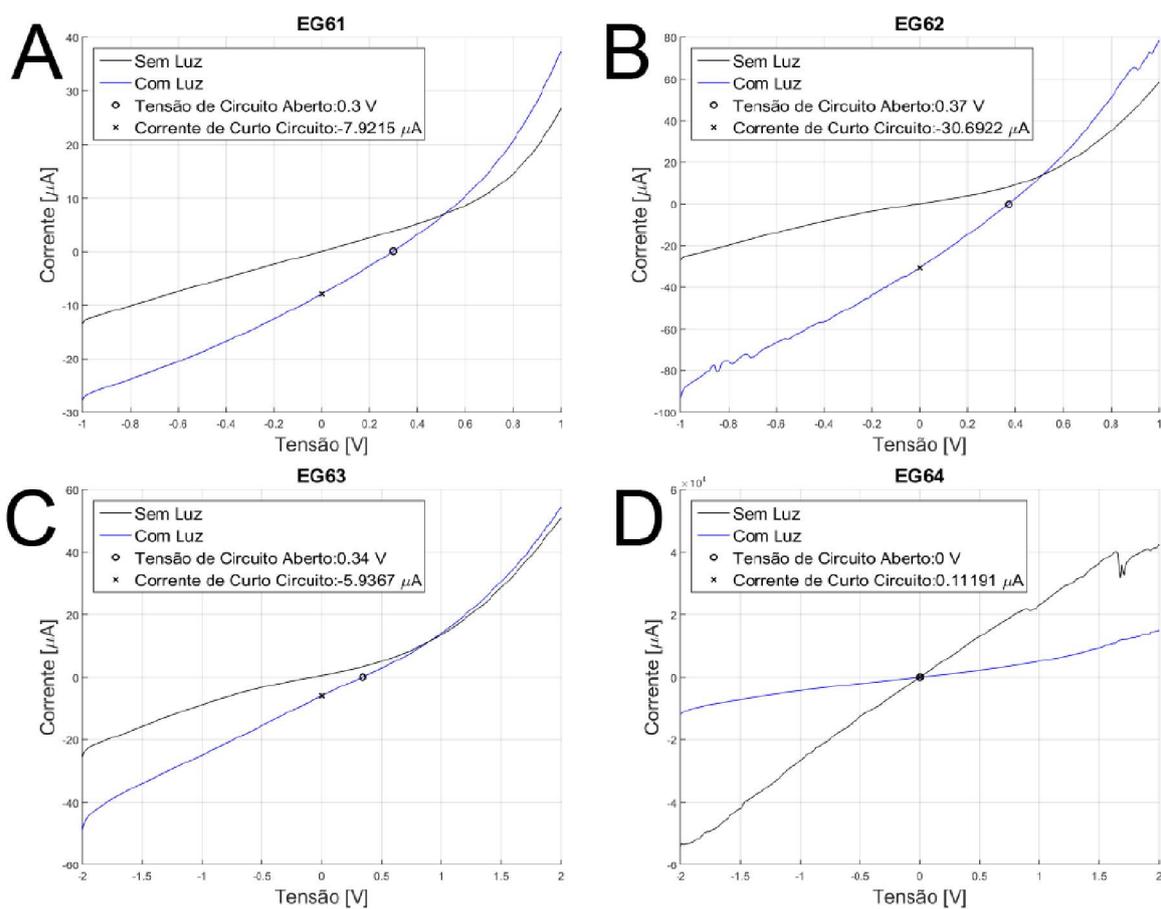
Fonte: O Autor(2021).

FIGURA 54 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 4 horas



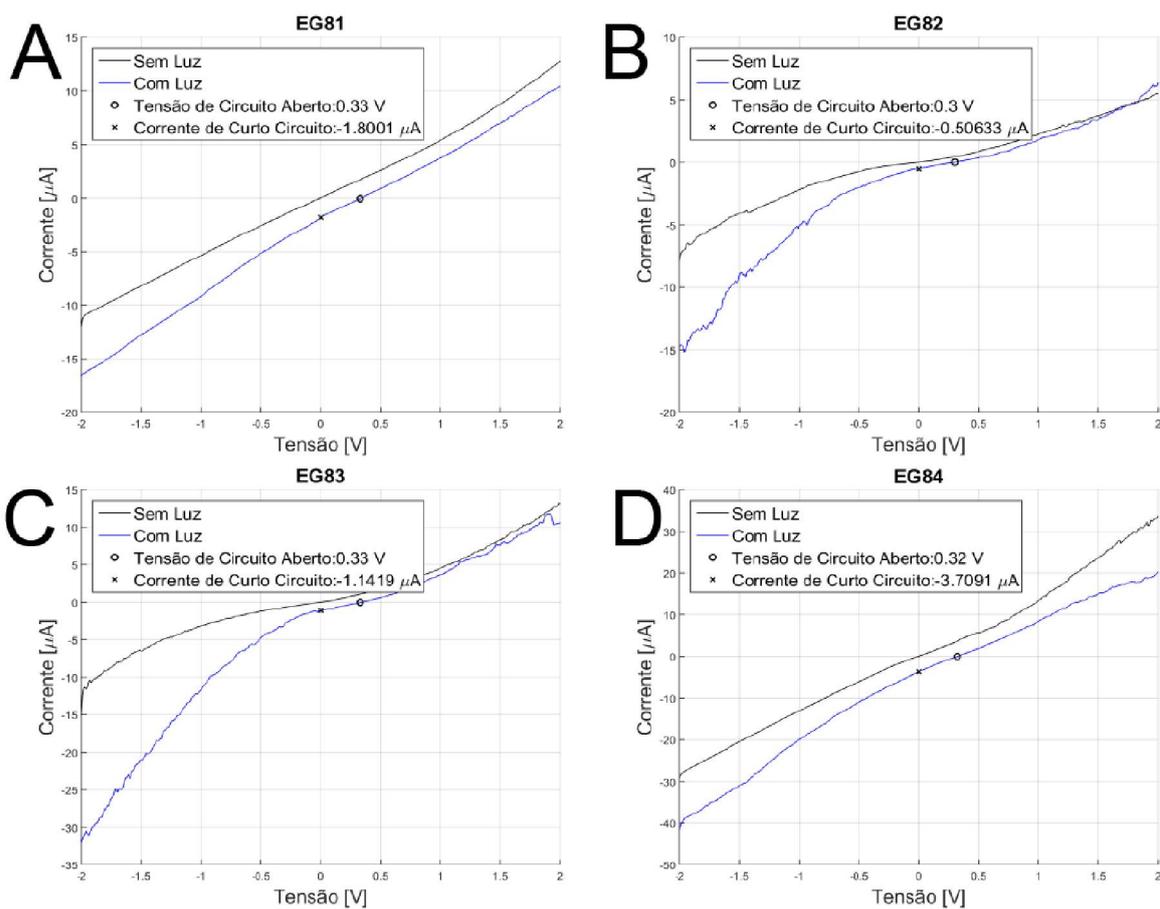
Fonte: O Autor(2021).

FIGURA 55 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 6 horas



Fonte: O Autor(2021).

FIGURA 56 – Curva I x V do dispositivo Eletrolito não Aquoso com duração de 8 horas



Fonte: O Autor(2021).